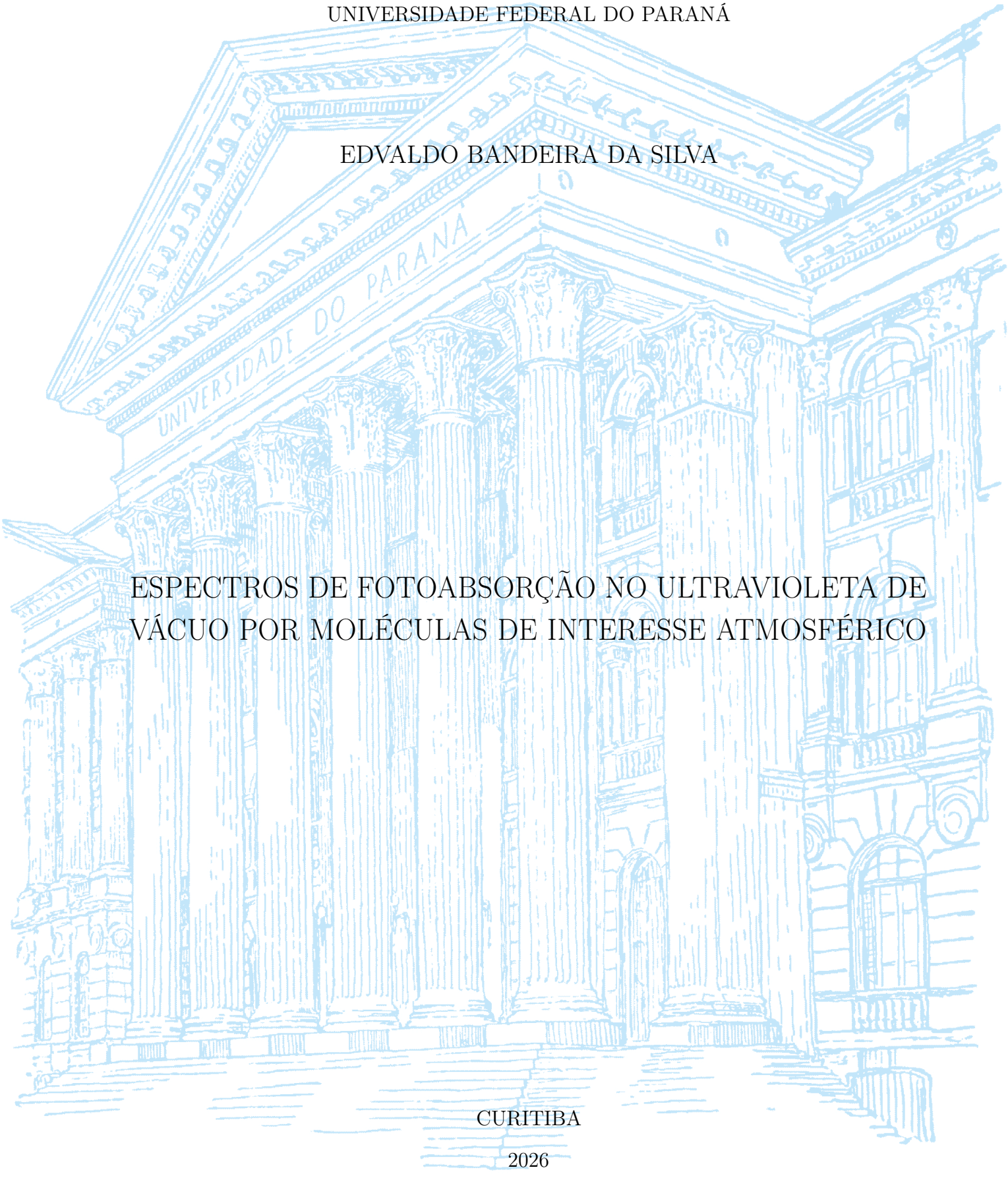
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDVALDO BANDEIRA DA SILVA



ESPECTROS DE FOTOABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO POR MOLÉCULAS DE INTERESSE ATMOSFÉRICO

CURITIBA

2026

EDVALDO BANDEIRA DA SILVA

ESPECTROS DE FOTOABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO POR MOLÉCULAS DE INTERESSE ATMOSFÉRICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção título de Doutor em Física.

Orientador: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega.

CURITIBA

2026

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Edvaldo Bandeira da
Espectros de fotoabsorção no ultravioleta de vácuo por moléculas de interesse atmosférico / Edvaldo Bandeira da Silva. – Curitiba, 2026.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Marcio Henrique Franco Bettega

1. Espectro ultravioleta. 2. Fotoquímica. 3. Química quântica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Bettega, Marcio Henrique Franco. IV. Título.

Bibliotecário: Douglas Lenon da Silva CRB-9/1892

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EDVALDO BANDEIRA DA SILVA**, intitulada: **Espectros de Fotoabsorção no Ultravioleta de Vácuo por Moléculas de Interesse Atmosférico**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Julho de 2026.

Assinatura Eletrônica
10/07/2026 20:00:20.0
MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
12/07/2026 07:53:00.0
WANIA WOLFF
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

Assinatura Eletrônica
13/07/2026 10:35:27.0
LUANA SUCUPIRA PEDROZA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Assinatura Eletrônica
10/07/2026 17:34:58.0
MILTON MASSUMI FUJIMOTO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 553408
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 553408

"Se a minha mente pode conceber e o meu coração pode acreditar, então eu posso alcançar."
–Muhammad Ali-Haj

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador, professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega, pelo desenvolvimento da presente tese ao longo dos quatro anos de doutorado. Agradeço também a orientação desde o início do ano de 2020, quando enfrentamos dois anos muito difíceis pela pandemia de COVID-19. Além de orientador, o professor foi uma inspiração para o ato de educar e ser cientista. Para além do âmbito acadêmico, demonstrou compreensão e gentileza para o ser humano que enfrenta as diversidades dentro deste mundo acadêmico. O maior e mais profundo respeito e admiração por chamá-lo de meu professor e orientador.

- Ao professor doutor Paulo Manuel Limão-Vieira, essencial para o desenvolvimento desta tese. O senhor ensinou-me as sutilizes da espectroscopia e todo rigor técnico necessário para atuar em Física Atômica e Molecular. Além disso, sempre tratou com cordialidade e respeito qualquer pessoa que fosse, independente de qualquer diferença, sempre demonstrando interesse e motivando para que os alunos se enxergassem como cientistas.

- A professora doutora Alessandra de Souza Barbosa, pela discussões e desenvolvimento da presente tese. Sua presença foi extremamente importante para meu envolvimento com a Espectroscopia de Fotoabsorção. Agradeço também por ouvir e ajudar durante o período de doutoramento.

- Aos colaboradores externos Paulo Manuel Limão-Vieira, Sarvesh Kumar, Ana Isabel Lozano, Søren Vrønning Vrønning Hoffmann e Nykola C. Jones, pelo desenvolvimento e conclusão dos resultados apresentados nesta tese.

- Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Giseli Maria Moreira, Profa. Dra. Luana Sucupira Pedrosa, Prof. Dr. Milton Massumi Fujimoto, Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez e Profa. Dra. Wania Wolff, por avaliarem a presente tese.

- Aos membros da banca examinadora da primeira e segunda parte do exame de qualificação do doutorado, os professores Cristiano Francisco Woellner, Guinther Kellermann, Marlus Koehler, Milton Massumi Fujimoto e Sergio d'Almeida Sanchez por colaborarem na construção da presente tese.

- Às professoras e aos professores que trilharam comigo os caminhos do saber e iluminaram minha jornada em busca do conhecimento, que não apenas transformou radicalmente minha realidade, mas também tornou possível a realização do sonho de ingressar em uma universidade pública e de cursar curso de Física Bacharelado, assim como a obtenção do grau de mestre e o doutor em Física. Em especial, expresso minha profunda gratidão àqueles que, com dedicação e mestria, me auxiliaram na construção do conhecimento e alicerçaram a presente tese: Professor Doutor Márcio Henrique Franco Bettega (CF-373: Mecânica Quântica II, FISC-7018: Física Quântica II, FISC–7048: Estrutura eletrônica de moléculas, FISC–7048: Códigos computacionais em Física Atômica e Molecular e FISC–7048: Teoria de Grupos Aplicada à Física Molecular), professor doutor

Paulo Manuel Limão-Vieira (FISC-7027: Spectroscopic Aspects of Polyatomic Molecules Probed by Electron and Photon Interactions e FISC-7027: Course on Negative Ion Formation), professora doutora Alessandra de Souza Barbosa (FISC-7018: Espectroscopia Eletrônica de Moléculas), professor doutor Giovani Lopes Vasconcelos (FISC-7017: Física Quântica I) e professor doutor Sergio d'Almeida Sanchez (CF–352: Fundamentos de Física Atômica e Molecular).

- À minha mãe, Maria Celina Rodrigues da Silva, e ao meu pai, Florisvaldo Bandeira da Silva, por me concederem a vida e por me oferecerem o alicerce necessário para que eu pudesse alçar voos cada vez mais altos por meio do conhecimento e do trabalho árduo. Obrigado por cada centavo poupado, investido na minha formação durante o ensino médio, por cada sacrifício silencioso que me permitiu atravessar a graduação e alcançar a universidade, e até mesmo pelas coisas mais singelas, como despertar às 4h45 para preparar o café nos dias em que eu partia de casa às 5h30. A minha eterna gratidão. Se hoje estou aqui, é porque vocês, com amor e determinação, começaram a trilhar este caminho antes de mim.

- Aos meus irmãos, Marcos Henrique Bandeira da Silva e Guilherme Bandeira da Silva, pelo amor e pela admiração que sempre me dedicaram. Ainda que silenciosamente, vocês ajudaram na construção do homem que hoje sou, seja ele o irmão mais novo, seja o irmão mais velho. O filho do meio, que aprendeu, no caminho, como a palavra de carinho pode se manifestar nos gestos mais singelos: seja por um bilhete afetuoso no meio da madrugada, seja pelo empréstimo do notebook para que esta tese fosse escrita.

- À minha companheira, Ana Vitória Canedo da Silva. Meu mais profundo agradecimento por tanta dedicação, carinho, cuidado, suporte e amor ao longo destes anos. Foram anos verdadeiramente intensos, repletos de vitórias, mas também de desafios. E justamente essa travessia compartilhada só fez avivar em meu peito a admiração que sinto por você. É com todo o meu amor que lhe dedico esta tese.

- Ao meu amigo, Doutor em Física, Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol. Foi você quem me inspirou a adentrar o universo da Física Atômica e Molecular, e por isso lhe sou eternamente grato pelas incontáveis horas de diálogo sobre os mais diversos assuntos. Obrigado por nunca deixar de me motivar e aconselhar ao longo de todos estes anos, desde os tempos de graduação. Agradeço também pelas discussões que estruturaram meu conhecimento em Física e pela generosidade em ceder alguns dos códigos Ti*k*Z e o script para obtenção das seções de choque por convolução de funções gaussianas feito em colaboração com Pedro Alfieri Schadeck Randi, utilizados na elaboração das figuras desta tese. Meu profundo respeito e admiração por você.

- Aos meus amigos de sala de Pós-graduação, a 'Gangue da 113": Barbara Miglioretto Monaro, Francisco Fernandes Frighetto, Jhenifer Martins Hummel Fofano, João Pedro Lass Kaminski, Luiz Vitorino dos Santos Dalagnol, Pedro Alfieri Schadeck Randi, Sidnei Fabris Junior e Yohan Szuszko. Obrigado pelas intensas discussões, companherismo e aprendizados.

- A todos os membros do Grupo de Física Atômica e Molecular. Em especial, aos Dr. Alan Guilherme Falkowski, Prof. Dr. Francisco Fernandes Frighetto, Profa. Dra.

Giseli Maria Moreira, Dr. Murilo de Oliveira Silva e Dr. Rafael de Oliveira Lima, que, como "irmãos" mais velhos do grupo, foram fontes de inspiração, parceiros de discussão e colaboradores essenciais ao longo da minha formação acadêmica.

- Aos meus sogros, Nelsina da Silva Baltazar e Claudemir Baltazar. Agradeço-lhes por me receberem de braços abertos em sua família com tamanha generosidade e por todo o afeto que me dedicaram desde o primeiro momento em que tive a honra de conhecê-los.

- À Universidade Federal do Paraná (UFPR), que proporcionou muito mais do que uma profissão, a instituição pública transformou da minha vida.

- Ao departamento de Física da Universidade Federal do Paraná, às suas secretarias, à coordenação dos cursos de Física Bacharelado e Licenciatura e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela manutenção e fortalecimento da nossa instituição.

- Ao Leandro Camilo Florentino e a Milena Stroparo, respectivamente, secretário do PPGF e secretária do curso de graduação de Física da UFPR, por ajudarem e facilitarem nesta longa caminhada.

- Ao professor Doutor Carlos Alberto Martins de Carvalho, pelo suporte computacional no Laboratório de Física Teórica Computacional do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (LFTC-DFIS-UFPR) e no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Paraná (LCPAD-UFPR).

- À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante o período de doutoramento. Assim como, estendo este agradecimento as instituições de financiamento Programa Apoio Políticas de Permanência Estudantil (P4E) durante a graduação e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) em um ano de Iniciação Científica e ao longo do Mestrado.

RESUMO

Nesta tese, investigamos a espectroscopia eletrônica, na região do ultravioleta de vácuo (VUV), de quatro moléculas orgânicas de relevância atmosférica e industrial: ciclohexeno (C_6H_{10}), ciclohexano (C_6H_{12}), clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) e 3-fluortolueno (C_7H_7F). Por meio dos cálculos de estrutura eletrônica, foi possível interpretar os dados experimentais utilizando os métodos DFT, TD-DFT e EOM-CCSD, que forneceram as energias de excitação vertical, as forças de oscilador e a identificação dos modos vibracionais ativos em cada espectro. As séries de Rydberg foram analisadas por meio da Teoria do Defeito Quântico. Para o ciclohexeno, as excitações eletrônicas foram atribuídas na faixa de 4,0 a 10,8 eV, com acoplamento vibrônico dos modos *stretching* do C=C ($\nu'_6(a)$), *ring stretching* ($\nu'_{17}(a)$) e *ring deformation* ($\nu'_{22}(a)$), e as séries de Rydberg convergindo para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$, $(12a)^{-1}$, $(11a)^{-1}$ e $(9b)^{-1}$. Para o ciclohexano, as excitações eletrônicas foram atribuídas na faixa de 6,8 a 10,8 eV, com acoplamento vibrônico dos modos *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), *stretching* da ligação C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$). As séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos $(4e_u)^{-1}$ e $(3e_u)^{-1}$. As curvas de energia potencial revelaram um relevante caráter de troca entre estados de Rydberg e a presença do efeito Jahn-Teller. Para o clorociclohexano, as excitações eletrônicas foram atribuídas na faixa de 5,0 a 10,8 eV, , com acoplamento vibrônico dos modos *stretching* do $(C–H_2)_4$/ *stretching* do C-H ($\nu'_7(a')$), *wagging* do $(C–H_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e *ring puckering*/*stretching* do C–Cl ($\nu'_{23}(a')$). As séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos $(11a'')^{-1}$, $(20a')^{-1}$ e $(10a'')^{-1}$. As curvas de energia potencial revelaram um relevante caráter pré-dissociativo. Para o 3-fluortolueno, as excitações eletrônicas foram atribuídas na faixa de 4,4 a 10,8 eV, com acoplamento vibrônico dos modos *bending* C–H no plano ($\nu'_{18}(a')$), *stretching* C–CH_3 ($\nu'_{22}(a')$), *bending* C–F ($\nu'_{24}(a')$) e *bending* C–CH_3 ($\nu'_{26}(a')$). As séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos $(5a'')^{-1}$, $(4a'')^{-1}$, $(24a')^{-1}$, $(3a'')^{-1}$ e $(23a')^{-1}$, com destaque para os membros $3s \leftarrow 4a''$ em 6,08(1) eV e $3p \leftarrow 4a''$ em 6,839 eV. A geometria do estado excitado revelou uma hiperconjugação entre o orbital π^* do anel aromático e o orbital σ^* da ligação C–H do grupo metil. Os dados experimentais foram coletados pelo grupo do professor Doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira da Universidade NOVA de Lisboa e foram medidos no síncrotron ASTRID2 da Universidade de Århus. Portanto, os resultados obtidos nesta tese contribuem para o avanço do conhecimento espectroscópico dessas quatro moléculas, fornecendo interpretações teóricas detalhadas que permitem compreender os mecanismos fotoquímicos que governam seus processos de fotodegradação na atmosfera terrestre.

Palavras-chave: Fotoabsorção VUV; seção de choque; ciclohexeno; ciclohexano; clorociclohexano; 3-fluortolueno.

ABSTRACT

In this thesis, we investigate the electronic spectroscopy in the vacuum ultraviolet (VUV) region of four organic molecules of atmospheric and industrial relevance: Cyclohexene (C_6H_{12}), Cyclohexane (C_6H_{12}), Chlorocyclohexane ($C_6H_{11}Cl$), and 3-Fluorotoluene (C_7H_7F). Using electronic structure calculations, we assigned the experimental data based on vertical excitation energies, oscillator strengths, and active vibrational modes obtained from DFT, TD-DFT, and EOM-CCSD. The Rydberg series were analyzed using Quantum Defect Theory. For Cyclohexene, the electronic excitations were assigned in the energy range of 4.0 to 10.8 eV, with the vibronic coupling involving C=C stretching ($\nu'_6(a)$), ring stretching ($\nu'_{17}(a)$), and ring deformation ($\nu'_{22}(a)$) modes, and the Rydberg series converge to the $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$, $(12a)^{-1}$, and $(11a)^{-1}$ ionic states. For Cyclohexane, the electronic excitations were assigned in the energy range of 6.8 to 10.8 eV, with the vibronic coupling involving CH_2 scissoring ($\nu'_3(a_{1g})$), CH_2 rocking ($\nu'_4(a_{1g})$), C–C stretching ($\nu'_5(a_{1g})$), and CCC bending/CC torsion ($\nu'_{24}(e_g)$) modes. The Rydberg series converge to the $(4e_u)^{-1}$ and $(3e_u)^{-1}$ ionic states. The potential energy curves revealed a relevant interchange character between Rydberg states and the presence of the Jahn-Teller effect. For Chlorocyclohexane, the electronic excitations were assigned in the energy range of 5.0 to 10.8 eV, with the vibronic coupling involving the $(C–H_2)_4$ symmetric stretching/ C–H stretching ($\nu'_7(a')$), $(C–H_2)_4$ wagging ($\nu'_{11}(a')$), and ring puckering/C–Cl stretching ($\nu'_{23}(a')$) modes. The Rydberg series converge to the $(11a'')^{-1}$, $(20a')^{-1}$, and $(10a'')^{-1}$ ionic states. The potential energy curves revealed a relevant pre-dissociative character. For 3-Fluorotoluene, the electronic excitations were assigned in the energy range of 4.4 to 10.8 eV, with the vibronic coupling involving the in-plane C–H bending ($\nu'_{18}(a')$), $C–CH_3$ stretching ($\nu'_{22}(a')$), C–F bending ($\nu'_{24}(a')$), and in-plane $C–CH_3$ bending ($\nu'_{26}(a')$) modes. The Rydberg series converge to the $(5a'')^{-1}$, $(4a'')^{-1}$, $(24a')^{-1}$, $(3a'')^{-1}$, and $(23a')^{-1}$ ionic states, with an emphasis on the $3s \leftarrow 4a''$ member at 6.08(1) eV and the $3p \leftarrow 4a''$ member at 6.839 eV. The excited state geometry revealed a hyperconjugation between the π^* orbital of the aromatic ring and the σ^* orbital of the C–H bond of the methyl group. The experimental data were collected by professor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira's group at Universidade NOVA de Lisboa and were measured at the ASTRID2 synchrotron at Århus Universitet. Therefore, the results obtained in this thesis contribute to the advancement of spectroscopic knowledge of these four molecules, providing detailed theoretical interpretations that allow for an understanding of the photochemical mechanisms governing their photodegradation processes in the Earth's atmosphere.

Keywords: VUV photoabsorption; cross-section; cyclohexene; cyclohexane; chlorocyclohexane; 3-fluorotoluene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – (1.1a) Gráfico do rendimento de diferentes lesões no DNA em função da energia, produzindo dímeros de de pirimidina de ciclobutano (∘, × e ◊) e os produtos de decomposição [timina (△), 3'- (•) e 5'-dTMPs (□)] reportado por Hieda [24] e (1.1b) representação esquemática do dano ao DNA causado pela radiação UV (figura adaptada de [25]). 1

Figura 1.2 – Representação da interação da radiação UV de estrelas e gelo interestelar composto por moléculas de água, metanol e hidrocarbonetos. A partir desta interação pode ocorrer a quebra de ligações químicas e a recombinação em sistemas complexos como, por exemplo, a quinona. Imagem adaptada de [7]. 2

Figura 1.3 – (1.3a) Seção de choque de fotoabsorção da molécula CCl_2F_2 e (1.3b) a taxa de fotólise e tempo de vida como funções da altitude reportadas por Limão-Vieira *et al.* [15]. 3

Figura 1.4 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável proposto pela ONU. Esta tese impacta diretamente nas ODS 7 (Energia limpa e acessível), ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima). Figura adaptada de [37]. 3

Figura 1.5 – Espectro de radiação eletromagnético delimitado pela radiação infravermelha e os raios-X. A região de interesse desta tese, Ultravioleta de Vácuo, definida no intervalo entre 4,4 e 10,8 eV (282–115 nm). Figura elaborada pelo autor através do pacote Ti*k*z [42]. 4

Figura 1.6 – Profundidade de penetração da atmosfera terrestre em função do comprimento de onda. As linhas horizontais indicam as bandas das moléculas responsáveis pela absorção. Imagem adaptada de [41]. 5

Figura 1.7 – Representação esquemática do princípio de Franck-Condon. A transição eletrônica vertical (seta) ocorre a partir do estado fundamental ($\nu = 0$, curva azul) para o estado excitado (curva vermelha), favorecendo o nível vibracional cuja função de onda mais se sobrepõe à inicial (no caso, $\nu = 2$) dentro da região de Franck-Condon (ciano). As posições de equilíbrio são indicadas por R_{E} e R'_{E}. Figura adaptada de [53]. 6

Figura 1.8 – Representações gráficas da estrutura geométrica do ciclohexeno. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 8

Figura 1.9 – Representações gráficas da estrutura geométrica do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 8

Figura 1.10 – Representações gráficas da estrutura geométrica do clorociclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 9

Figura 1.11 – Representações gráficas das estruturas geométricas dos dois confôrmeros do 3-fluortolueno, nas conformações estrelada (1.11a) e eclipsada (1.11b). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 9

Figura 2.1 – (2.1a) Emissão: O sistema cede um quanta de energia $\hbar\omega$ ao potencial $V(t)$ (só é possível se o estado inicial do sistema é um estado excitado). (2.1b) Absorção: O sistema recebe um quanta de energia $\hbar\omega$ do potencial $V(t)$ e termina em algum estado excitado. Figura adaptada de [53]. 14

Figura 2.2 – Gráfico de $4\,\mathrm{sen}^2[(\omega_{in}-\omega)t/2]/(\omega_{ni}-\omega)$ em função de $\omega_{ni}-\omega$ com t fixo, onde $\omega_{ni}=(E_n-E_i)/\hbar$ consideramos E_n como contínuo. Note o máximo da função, de largura $\frac{2\pi}{t}$ e magnitude t^2, quando $\omega=\omega_{if}$. Típica característica de uma função admissível que gera uma sequência delta. Figura adaptada de [107]. . 15

Figura 2.3 – Representação das transições eletrônicas para um estado de valência (curva verde) e para um estado de Rydberg (curva vermelha) a partir do estado fundamental (curva preta) dentro da região de Franck-Condon (região em azul sombreado). Estados de valência são mais estáveis do que estados de Rydberg e, consequentemente, a banda de absorção de um estado de valência é mais larga do que a banda de absorção de um estado de Rydberg. Figura retirada de [53]. . . . 27

Figura 2.4 – Representação da progressão vibracional a partir do estado fundamental (curva preta) para um estado eletronicamente excitado (curva em bordô) na região de Franck-Condon (região em azul). A progressão vibracional se apresenta na seção de choque como a sobreposição (curva tracejada em azul) das seções de choque do estados excitados eletrônico (curva pontilhada em verde) e vibracional (curva em bordô). Imagem retirada de [53]. 27

Figura 2.5 – Superfície de energia potencial ilustrando o Efeito Jahn-Teller de primeira ordem (problema $E\otimes e$). No ponto de alta simetria ($Q=0$), os estados são degenerados, porém instáveis. Ao se distorcer, a degenerescência é removida: o ramo inferior desce, formando dois mínimos em $Q=\pm Q_0$, enquanto o ramo superior sobe. A energia E_{JT} indica o ganho energético com a distorção. Adaptado de [147]. 30

Figura 2.6 – Superfície de energia potencial $U(Q)$ ilustrando o Pseudo Efeito Jahn-Teller (PJTE). A curva azul tracejada representa a previsão de Born-Oppenheimer para o estado de menor energia, com mínimo em $Q=0$. A curva vermelha mostra o efeito do acoplamento vibrônico, que gera dois mínimos equivalentes em $Q=\pm Q_0$, separados por um máximo local em $Q=0$. A energia de estabilização (E_{pJT}) e a barreira de reorientação (Δ) estão indicadas. Figura adaptada de [147, 148]. . . . 31

Figura 3.1 – Energias de excitação vertical dos quatro sistemas moleculares investigados, obtidas por TD-DFT, comparando os funcionais PBE0 (linhas pretas), B3LYP (linhas em vermelhas) e CAM-B3LYP (linhas verdes). Nos casos do ciclohexeno e ciclohexano, foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pVTZ. Nos casos do clorociclohexano e 3-fluortolueno, foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pVDZ. Em todas as figuras, a linha horizontal preta em 10,8 eV indica o limite superior do espectro VUV experimental. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 38

Figura 3.2 – Energias de excitação vertical dos quatro sistemas moleculares investigados, obtidas por TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP, comparando os conjuntos de base aug-cc-pVDZ (linhas laranjas) e aug-cc-pVTZ (linhas azuis). Em todas as figuras, a linha horizontal preta em 10,8 eV indica o limite superior do espectro VUV experimental. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 39

Figura 4.1 – Estruturas geométricas das quatro possíveis conformações do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 43

Figura 4.2 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexeno (C_6H_{10}) entre 4,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de quatrocentos na região entre 4,0 e 5,8 eV (azul anil). A curva teórica (vermelho) foi obtida por convolução gaussiana das energias de excitação verticais e as forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em vermelho. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. . . 44

Figura 4.3 – Possível transição eletrônica com assinatura $1\,^3B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 4,498 eV obtida pelo método EOM-CCSD. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 47

Figura 4.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,10(2) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 48

Figura 4.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,644 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 49

Figura 4.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $3\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,884 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 49

Figura 4.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $6\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 7,380 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 50

Figura 4.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $13\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 8,40(0) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 51

Figura 4.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $16\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 8,913 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 51

Figura 4.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $28\,^1A \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 9,801 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 52

Figura 4.11 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $32\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 10,383 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 52

Figura 4.12 – Representações dos modos vibracionais ativos do ciclohexano na faixa de energia entre 4,0 e 10,8 eV: (a) *stretching* do C=C($\nu'_6(a)$), (b) *ring stretching* ($\nu'_{17}(a)$) e (c) *ring deformation* ($\nu'_{22}(a)$). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 53

Figura 4.13 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 5,6 e 6,5 eV. A banda de fundamental 0_0^0 está indicada em 6,10(2) eV, a partir da qual foram identificadas as bandas de combinação entre os modos $\nu'_6(a)$ e $\nu'_{17}(a)$. Também é possível identificar a progressão do modo $\nu'_{17}(a)$ a partir da estrutura em 5,918 eV. Na parte inferior da figura está representado os dois primeiros termos das séries de Rydberg para o estado catiônico $(11b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. . . 54

Figura 4.14 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 6,3 e 7,1 eV. É possível indicar a presença dos modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ nessa faixa de energia, assim como os termos das séries de Rydberg do estado catiônico $(11b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 55

Figura 4.15 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 7,2 e 8,1 eV. É possível indicar a presença dos modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ nessa faixa de energia. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$ e $(12a)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 57

Figura 4.16 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 7,97 e 8,77 eV. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$ e $(12a)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 58

Figura 4.17 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 8,7 e 9,6 eV. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$, $(12a)^{-1}$ e $(9b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 60

Figura 5.1 – Estruturas geométricas das quatro possíveis conformações do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 67

Figura 5.2 – Diagrama de energia total do estado fundamental com correção de energia de ponto zero para as geometrias estáveis do C_6H_{12}: *chair*, *twist* e *boat* catiônico. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237]. 68

Figura 5.3 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexano (C_6H_{12}) entre 6,8 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 6,8 e 7,5 eV (verde). A curva teórica (azul cobalto) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em azul cobalto. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 69

Figura 5.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 7,46(9) eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado, sendo, neste caso, uma única transição predominante. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 71

Figura 5.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,02(0) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 72

Figura 5.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,07(7) eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 73

Figura 5.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,486 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 73

Figura 5.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $5\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 9,429 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 74

Figura 5.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $8\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 9,92(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 75

Figura 5.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $10\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 10,393 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42]. 75

Figura 5.11 – Representações dos modos vibracionais ativos do ciclohexano na faixa de energia entre 6,8 e 10,8 eV: (a) *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), (b) *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), (c) *stretching* da ligação C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e (d) *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 76

Figura 5.12 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 6,9 e 7,9 eV. A banda de fundamental 0^0_0 está indicada em 7,085 eV, a partir da qual foram identificadas cinco progressões vibracionais do modo $\nu'_4(a_{1g})$. Também estão indicadas as contribuições desse modo na segunda banda de absorção e a série de Rydberg $3s$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 77

Figura 5.13 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 7,8 e 8,8 eV. As bandas de origem 0^0_0 estão indicadas em 7,80(8) eV e 8,22(7) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu'_4(a_{1g})$, $\nu'_5(a_{1g})$ e $\nu'_{24}(e_g)$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 79

Figura 5.14 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 8,8 e 10,8 eV. As bandas de origem 0_0^0 estão indicadas em 8,952, 9,45(7) e 9,73(2) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu_3'(a_{1g})$, $\nu_4'(a_{1g})$, $\nu_5'(a_{1g})$ e $\nu_{24}'(e_g)$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 82

Figura 5.15 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *rocking* do CH_2 $[\nu_4'(a_{1g}))]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 84

Figura 5.16 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *bending* de C-C-C/*torsão* de C-C $[\nu_{24}'(e_g))]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 85

Figura 6.1 – Estruturas geométricas das oito possíveis conformações do clorociclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 89

Figura 6.2 – Diagrama de energia total do estado fundamental com correção de energia de ponto zero para as geometrias estáveis do $C_6H_{11}Cl$: *chair* equatorial, *chair* axial, *twist* equatorial e *twist* axial. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237]. 90

Figura 6.3 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) entre 5,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de cinquenta na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). A curva teórica (vermelha) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 91

Figura 6.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 6,36(1) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 93

Figura 6.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $(2\,^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$ para a banda centrada em 6,927 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 94

Figura 6.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $4\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 8,00(9) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 95

Figura 6.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $11\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 8,78(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 95

Figura 6.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $19\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 9,273 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 96

Figura 6.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $38\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 10,16(3) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 96

Figura 6.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $51\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 10,688 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].. 97

Figura 6.11 – Representações dos modos vibracionais ativos do clorociclohexano na faixa de energia entre 5,0 e 10,8 eV: (a) *stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH ($\nu'_7(a')$), (b) *wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e (c) *ring puckering*/*stretching* do C–Cl (ν'_{23}). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 98

Figura 6.12 – Primeira região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 5,5 a 7,5 eV. A banda de origem 0^0_0 está indicada em 5,82(1) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu'_7(a')$ e $\nu'_{11}(a')$. Também está representada na figura o início da série de Rydberg de mais baixa energia (4s) que converge para o estado $(11a")^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 100

Figura 6.13 – Segunda região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 7,5 a 8,5 eV. As bandas de origem 0^0_0 estão indicadas em 8,00(9) eV e 8,78(7) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas ao modo $\nu'_{23}(a')$. Também estão representadas na figura as série de Rydberg que convergem para os estados $(20a')^{-1}$ e $(11a")^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 100

Figura 6.14 – Terceira região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 8,5 a 10,5 eV. As bandas de origem 0^0_0 estão indicadas em 9,100 eV e 9,59(3) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas ao modo $\nu'_{23}(a')$. Além disso, as série de Rydberg que convergem para os estados $(10a")^{-1}$, $(11a")^{-1}$ e $(20a')^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 101

Figura 6.15 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do clorociclohexano através deslocamento da ligação C–Cl, utilizando o nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo de simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 104

Figura 6.16 – Dissociação da ligação C–Cl do clorociclohexano durante a otimização de geometria do primeiro estado excitado no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237]. 105

Figura 6.17 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros nove estados excitados do $C_6H_{11}Cl$ seguindo o modo normal de vibração *ring puckering/stretching* da ligação C–Cl [$\nu'_{23}(a')$]. Os cálculos foram realizados à nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 106

Figura 7.1 – Representações gráficas das estruturas geométricas dos dois confôrmeros do 3-Fluortolueno, nas conformações estrelada (7.1a) e eclipsada (7.1b). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].. 108

Figura 7.2 – Superfície de energia potencial de torção do grupo metil para o 3-fluortolueno calculadas ao nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237]. 110

Figura 7.3 – Seção de choque de fotoabsorção VUV de alta resolução do 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8. A medida experimental está representada pela curva azul, com a seção de choque ampliada em dez vezes entre 4,4 e 5,6 eV mostrada em vermelho. As seções de choque teórica, calculada usando a aproximação vertical com um perfil gaussiano normalizado, são representadas pela curva verde para conformação estrelada e pela curva magenta para conformação eclipsada. Elas foram obtidas a partir das forças de oscilador calculada no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verdes e magentas respectivamente para cada conformação. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 112

Figura 7.4 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8 eV. A curva experimental (azul) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 4,4 e 5,6 eV (vermelho). A curva teórica (verde), obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, é representada pelas barras verticais verdes. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 112

Figura 7.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 4,636 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 114

Figura 7.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $3\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 6,08(1) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 115

Figura 7.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 6,839 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 116

Figura 7.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $5\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 6,839 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 117

Figura 7.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $7\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 7,744 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 118

Figura 7.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $11\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 8,146 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 119

Figura 7.11 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $25\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,08 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 119

Figura 7.12 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $20\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,47(2) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 120

Figura 7.13 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $26\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,96(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42]. 121

Figura 7.14 – Orbitais moleculares obtidos no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pela interface gráfica MacMolPlt [60]. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 122

Figura 7.15 – Primeira banda do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 4,4 a 5,5 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 123

Figura 7.16 – Principais modos vibracionais do 3-fluortolueno no estado fundamental, obtidos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 125

Figura 7.17 – Principais modos vibracionais do 3-fluortolueno no primeiro estado excitado, obtidos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 125

Figura 7.18 – Segunda região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 5,5 a 6,5 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 127

Figura 7.19 – Terceira região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 6,4 a 7,6 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 127

Figura 7.20 – Quarta região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 6,4 a 8,9 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 128

Figura 7.21 – Quinta região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 8,9 a 10,8 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218]. 129

Figura A.1 – Representação pictórica de um sistema molecular arbitrário, onde i e j são as coordenadas dos elétrons e A e B são as coordenadas dos núcleos. Imagem retirada de [260]. 165

Figura A.2 – Representação esquemática de uma curva de energia potencial produzido pelos elétrons, por onde se movimentam os núcleos. Imagem elaborada pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42]. 169

Figura A.3 – Representações de sistemas moleculares e sua respectiva densidade eletrônica onde: [A.3a] elétrons interagentes resultam em uma solução exata, [A.3b] elétrons não-interagentes resulta em uma solução aproximada e [A.3c] o sistema referencial de elétrons não-interagentes, que através de um sistema auxiliar tem a mesma densidade eletrônica da solução exata. Imagem retirada de [300]. 184

Figura A.4 – Fluxograma que representa o processo de campo auto-consistência da Teoria do Funcional da Densidade. Na Figura, Δ representa o critério de convergência. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42]. 187

Figura A.5 – Fluxograma que representa o processo de campo auto-consistência da Combinação Linear de Orbitais do Tipo Gauussianas - Kohn Sham - Teoria do Funcional da Densidade. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*kz* [42]. 192

Figura C.1 – Fluxograma que representa o processo de campo autoconsistência da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Na figura, Δ representa o critério de convergência. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*kz* [42].. 211

Figura D.1 – Funções radiais do átomo hidrogenoide $R_{n\ell}(r)$ para $n = 1, 2, 3$. As funções estão normalizadas: $\int_0^\infty [R_{n\ell}(r)]^2 r^2 dr = 1$. Figura adaptada de [56]. 222

Figura D.2 – Representação dos orbitais s, p, d e f, soluções da parte angular da equação de Schrödinger (harmônicos esféricos). Imagem retirada de [367]. . 224

Figura D.3 – Representação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes como combinação linear de orbitais atômicos s e p. Imagem retirada de [368]. . . 225

Figura E.1 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV do ciclohexeno (C_6H_0) entre 4,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de quatrocentos na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). A curva teórica está representada em vermelho obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas. Além disso, os nossos resultados foram com os dados experimentais de L. W. Pickett *et al.* [185], L. C. Jones e L. W. Taylor [187] e A. C. Doner *et al.* [188]. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 226

Figura E.2 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexeno para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 227

Figura E.3 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexeno para o estado fundamental catiônico (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 228

Figura E.4 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexano (C_6H_{12}) entre 6,8 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 6,8 e 7,5 eV (verde). A curva teórica (laranja) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em laranja. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].. 234

Figura E.5 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexano para o estado fundamental neutro (*chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 235

Figura E.6 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexano para o estado fundamental catiônico (*boat*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 236

Figura E.7 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *scissoring* do CH_2 $[\nu_3'(a_{1g})]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 242

Figura E.8 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *stretching* da C-C $[\nu_5'(a_{1g})]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 242

Figura E.9 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para as conformações clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) entre 5,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de cinquenta na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). As curvas teóricas para conformações *chair* equatorial (vermelha) e *chair* axial (amarelo) foram obtidas por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas e amarelo. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 243

Figura E.10 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado fundamental neutro (*chair* equatorial) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 245

Figura E.11 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado fundamental neutro (*chair* axial) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 246

Figura E.12 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado catiônico (*boat* axial) obtida no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 248

Figura E.13 – Seção de choque de fotoabsorção VUV de alta resolução do 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8. A medida experimental está representada pela curva azul, com a seção de choque ampliada em dez vezes entre 4,4 e 5,6 eV mostrada em vermelho. A seção de choque teórica, calculada usando a aproximação vertical com um perfil gaussiano normalizado, é representada pela curva amarela, e foi obtida a partir da força de oscilador calculada no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras amarelas. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174]. 257

Figura E.14 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação estrelada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 259
Figura E.15 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 260
Figura E.16 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 261
Figura E.17 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60]. 262
Figura G.1 – Diagrama esquemático de Franck-Condon para os processos de ionização do ciclohexeno. Imagem elaborada pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42]. 285

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores do Defeito Quântico das séries de Rydberg s, p e d para os elementos do Hélio até o Neônio [142].. 24

Tabela 2.2 – Valores do Defeito Quântico das séries de Rydberg s, p e d para os elementos do Sódio até o Argônio [142].. 24

Tabela 3.1 – Tabela de correspondência entre os grupos pontuais D_{3d} e C_{2h} [47]. . . 40

Tabela 3.2 – Tabela de produtos diretos do grupo pontual D_{3d}. A representação irredutível do operador de dipolo é $A_{2u} + E_u$. As transições proibidas por dipolo estão indicadas pelas células vermelhas e as transições permitidas por dipolo estão indicadas pelas célula verdes [47].. 41

Tabela 4.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em eV (o intervalo em relação a conformação *half-chair*), das conformações estáveis do ciclohexeno calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.. 43

Tabela 4.2 – As energias de excitação vertical calculadas dominantes e as forças do oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexeno comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV). 45

Tabela 4.3 – Tabela de energias de excitação (em eV) dos primeiros cinco estados excitados singletos e tripletos das representações irredutíveis A e B do grupo pontual C_2 para diferentes métodos de estrutura eletrônica e a comparação com a medida de Frueholz *et al.* [214]. 47

Tabela 4.4 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 5,6 e 6,5 eV.. 54

Tabela 4.5 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 6,3 e 7,2 eV.. 55

Tabela 4.6 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 7,2 e 8,1 eV.. 57

Tabela 4.7 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 8,0 e 8,9 eV.. 59

Tabela 4.8 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 8,7 e 10,8 eV. 60

Tabela 4.9 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos iônicos $(11b)^{-1}$ ($\widetilde{X}^2B$), $(10b)^{-1}$ ($\widetilde{A}^2B$), $(12a)^{-1}$ ($\widetilde{B}^2A$), $(11a)^{-1}$ ($\widetilde{C}^2A$) e $(9b)^{-1}$ ($\widetilde{D}^2B$) do ciclohexeno. 63

Tabela 5.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em eV (o intervalo em relação a conformação *chair*), das conformações estáveis do ciclohexano calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.. 69

Tabela 5.2 – As energias de excitação vertical calculadas dominantes e as forças do oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexano comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV). 70

Tabela 5.3 – Atribuições vibracionais propostas para as bandas de absorção do ciclohexano na faixa de energia de fótons 6,9-8,0 eV. Energias em eV. 77

Tabela 5.4 – Atribuições vibracionais propostas das bandas de absorção do ciclohexeno na faixa de energia de fótons 7,8-8,8 eV[a]. Energias em eV. 79

Tabela 5.5 – Atribuições vibracionais propostas e progressão das bandas de absorção do ciclohexano na faixa de energia de fótons $8.8 - 10.8$ eV[a]. Energias em eV. 80

Tabela 5.6 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos iônicos $(4e_u)^{-1}\ \widetilde{B}^2E_u$ e $(3e_u)^{-1}\ \widetilde{D}^2E_u$ do ciclohexano.. 82

Tabela 6.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero, em hartree e em eV, das quatro conformações estáveis do clorociclohexano calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.. . . . 90

Tabela 6.2 – Energias de excitação vertical (em eV) e forças de oscilador para os principais estados eletrônicos do clorociclohexano na conformação *chair* equatorial, calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.. . . . 92

Tabela 6.3 – Atribuições vibracionais propostas para as bandas de absorção do clorociclohexano na faixa de energia de 5,5 a 10,8 eV. Energias em eV. . . . 98

Tabela 6.4 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições tentativas para as séries de Rydberg do clorociclohexano na conformação *chair* equatorial. 102

Tabela 7.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em meV (o intervalo em relação a conformação de menor energia), das conformações estáveis do 3-fluortolueno calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.. . . . 111

Tabela 7.2 – Energias de excitação vertical (em eV) e forças de oscilador para os principais estados eletrônicos do 3-fluortolueno na conformação estrelada, calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, comparadas com dados experimentais deste trabalho e da literatura [91]. 113

Tabela 7.3 – Modos vibracionais da primeira banda de absorção do 3-fluortolueno. ΔE (E. F.) refere-se à energia no estado fundamental, ΔE (1° E. E.) refere-se à energia no primeiro estado excitado, ΔE (Exp.) refere-se ao espaçamento identificado no espectro experimental, e "Origem" refere-se à energia onde a estrutura foi identificada. Todos os valores estão em eV. 124

Tabela 7.4 – Atribuições vibracionais do 3-fluortolueno na banda de absorção entre 5,6 - 7,0 eV.. 126
Tabela 7.5 – Atribuições vibracionais do 3-fluortolueno na banda de 7,4 - 10,3 eV. . 128
Tabela 7.6 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos do 3-fluortolueno, 3-C_7H_7F. 130

Tabela A.1 – Tipo de função gaussiana-cartesiana. 174
Tabela B.1 – Parâmetros da equação (B.6) correspondentes as densidades de energias de correlações paramagnética e ferromagnética, além da constante de *spin stiffness* [305, 307]. 195
Tabela D.1 – Funções radiais $R_{n\ell}(r)$ para átomos hidrogenoides com número atômico Z [56, 107]. 222
Tabela D.2 – Harmônicos esféricos reais para átomos hidrogenoides, organizados por número quântico azimutal ℓ, número quântico magnético m e notação orbital correspondente [56, 107]. 224
Tabela E.1 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. 227
Tabela E.2 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. 228
Tabela E.3 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental catiônico obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.. 228
Tabela E.4 – Comprimentos de ligação e ângulos para o estado fundamental catiônico229
Tabela E.5 – Valores calculados das energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexeno. 230
Tabela E.6 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental neutro do ciclohexeno $\widetilde{X}\ ^1A$, detalhando todas as referências da literatura. 232
Tabela E.7 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental catiônico do ciclohexeno $\widetilde{X}\ ^2A$, comparadas com dados de referência.. 232
Tabela E.8 – As energias de excitação vertical dominantes e as forças de oscilador calculadas com TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ e EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ do Ciclohexano comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV).. 234
Tabela E.9 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. 235
Tabela E.10 – Comprimentos de ligação e ângulos para a conformação *chair* (Figura E.5).. 236
Tabela E.11 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental catiônico (*boat*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. 236
Tabela E.12 – Comprimentos de ligação e ângulos para a conformação *boat* (Figura E.6).. 237

Tabela E.13 – Energias de excitação vertical calculadas e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexano em conformação *chair* (energias em eV).. 238

Tabela E.14 – Frequências harmônicas calculada no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental neutro do ciclohexano na conformação *chair*, comparadas com dados experimentais [372]. 240

Tabela E.15 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado catiônico do ciclohexano na conformação *boat*. 240

Tabela E.16 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do e-clorociclohexano e a-clorociclohexano comparadas com dados experimentais (Energias em eV). 244

Tabela E.17 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o e-clorociclohexano (*chair* equatorial) no estado fundamental neutro (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ). 245

Tabela E.18 – Parâmetros geométricos para o e-clorociclohexano (Figura E.10), comparando os resultados deste trabalho com a Referência [243]. 245

Tabela E.19 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o a-clorociclohexano (*chair* axial) no estado fundamental neutro (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ). . 246

Tabela E.20 – Parâmetros geométricos para o a-clorociclohexano (Figura E.11), comparando os resultados deste trabalho com a Referência [243]. 247

Tabela E.21 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o cátion do a-clorociclohexano (*boat* axial) no estado fundamental (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ). 247

Tabela E.22 – Parâmetros geométricos para o cátion *boat* axial (Figura E.12). . . . 248

Tabela E.23 – Energias de excitação vertical (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do e-clorociclohexano (energias em eV). 249

Tabela E.24 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do a-clorociclohexano (energias em eV).. . . 250

Tabela E.25 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o estado fundamental neutro do e-clorociclohexano comparadas com dados experimentais [243]. 253

Tabela E.26 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o estado fundamental neutro do a-clorociclohexano. 254

Tabela E.27 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o cátion do clorociclohexano. 255

Tabela E.28 – Energias de excitação verticais a nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ (em eV) e as forças de oscilador (estados singletos) dos principais estados eletrônicos do 3-fluortolueno na conformação estrelada comparadas com os dados experimentais deste e outros trabalhos (em eV). 258

Tabela E.29 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro do 3-fluortolueno na conformação estrelada obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.. 259
Tabela E.30 – Geometria do estado fundamental do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 259
Tabela E.31 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro do 3-fluortolueno na conformação eclipsada obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.. 260
Tabela E.32 – Geometria do estado fundamental do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 261
Tabela E.33 – Coordenadas cartesianas dos átomos do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 261
Tabela E.34 – Geometria do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 262
Tabela E.35 – Coordenadas cartesianas dos átomos do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 262
Tabela E.36 – Geometria do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipdasa a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. 263
Tabela E.37 – Assinatura vibracional experimental relacionada ao modo ν'_{20} com energia 0,127 eV para o estado fundamental e 0,123 eV para o primeiro estado excitado. 264
Tabela E.38 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do 3-Fluorotolueno (conformação estrelada). 265
Tabela E.39 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do 3-fluorotolueno (eclipsada) - Integral. 266
Tabela E.40 – Modos vibracionais calculados (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado fundamental do 3-Fluorotolueno comparados com dados experimentais.. 269
Tabela E.41 – Modos vibracionais calculados para o primeiro estado excitado e estado catiônico do 3-Fluorotolueno.. 270

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CC	*Coupled-Cluster*
CCOC	Conjunto Completo de Observáveis que Comutam
CEPs	Curvas de Energia Potencial
CI	*Configuration Interation* ou Interação de Configuração
DFA	*Density-Functional Approximation* ou Aproximação Densidade-Funcional
DFT	*Densinty Functional Theory* ou Teoria do Funcional da Densidade
EOM-CC	*Equation-Of-Motion Coupled Cluster* ou Equação de Movimento do *Coupled-Cluster*
EOM-CCSD	*Equation-Of-Motion Coupled Cluster Single and Double* ou Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com Simples e Duplas
HF	*Hartree-Fock*
IVR	*Intermolecular Vibrational Redistribution* ou Redistribuição Vibracional de Energia
JTE	*Jahn-Teller Effect* ou Efeito Jahn-Teller
PJTE	*Pseudo-Jahn-Teller Effect* ou Pseudo Efeito Jahn-Teller
QDT	*Quantum Defect Theory* ou Teoria do Defeito Quântico
TD-DFT	*Time-Dependent Densinty Functional Theory* ou Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
KS	*Kohn-Sham*
UV	*Ultravioleta*
VOCs	*Volatic Organic Compound* ou Compostos Orgânicos Voláteis
VUV	*Vacuum Ultravioleta* ou Ultravioleta de Vácuo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 MÉTODOS TEÓRICOS 11

2.1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO E SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOABSORÇÃO 11

2.2 TEORIAS PARA A DESCRIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS E PROCESSOS DE IONIZAÇÃO 19

2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo 19

2.2.2 Teoria do Defeito Quântico 21

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO DE FOTOABSORÇÃO 25

2.3.1 Distinção Espectral entre Estados de Valência e de Rydberg 26

2.3.2 Regras de Seleção e o Efeito Jahn-Teller 28

3 ANÁLISES PRELIMINARES E DETALHES COMPUTACIONAIS 33

4 CICLOHEXENO 42

4.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL 42

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES 44

4.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV 46

4.2.2 Acoplamento Vibrônico 52

4.2.3 Séries de Rydberg 61

4.3 CONCLUSÕES 64

5 CICLOHEXANO 66

5.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL 67

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES 69

5.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT 71

5.2.2 Acoplamento Vibrônico 76

5.2.3 Séries de Rydberg 81

5.2.4 Curvas de Energia Potencial 84

5.3 CONCLUSÕES 86

6 CLOROCICLOHEXANO 88

6.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL 88

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES 91

6.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT 93

6.2.2 Acoplamento Vibrônico 97

6.2.3 Séries de Rydberg . . . 101
6.2.4 Curvas de Energia Potencial . . . 103
6.3 CONCLUSÕES . . . 106
7 3-FLUORTOLUENO . . . 108
7.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL . . . 109
7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . 111
7.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT . . . 114
7.2.2 Acoplamento Vibrônico . . . 122
7.2.3 Séries de Rydberg . . . 129
7.3 CONCLUSÕES . . . 131
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS. . . . 133
9 PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS . . . 135
REFERÊNCIAS . . . 136
APÊNDICE A – MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL . . . 164
A.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . 164
A.1.1 Teoria de Born-Huang . . . 164
A.1.2 Aproximação Adiabática . . . 167
A.1.3 Aproximação de Núcleos Fixos . . . 168
A.2 MÉTODO HARTREE-FOCK . . . 169
A.2.1 Aproximação de Hartree-Fock . . . 169
A.2.2 Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall . . . 172
A.3 TEORIA *COUPLED-CLUSTER* . . . 177
A.3.1 O Formalismo *Coupled-Cluster* . . . 177
A.3.2 Aproximações CCD e CCSD . . . 179
A.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE. . . . 180
A.4.1 Formalismo . . . 180
A.4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 183
A.4.3 Equações de Kohn-Sham . . . 184
A.4.4 Combinação Linear de Orbitais do Tipo Gaussianas - Kohn Sham - DFT . . . 189
APÊNDICE B – MODELOS DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO. . . . 193
B.1 APROXIMAÇÕES DAS DENSIDADES LOCAL E SPIN LOCAL . . . 193
B.2 BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO . . . 195
B.3 APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO . . . 197
B.4 FUNCIONAIS HÍBRIDOS . . . 199

APÊNDICE C – MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS 202
C.1 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DO *COUPLED-CLUSTER* COM EXCITAÇÕES SIMPLES E DUPLAS 202
C.1.1 Formalismo Básico 202
C.1.2 Equação de Movimento 204
C.1.3 Aproximação EOM-CCSD 205
C.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO. 206
C.2.1 Formalismo Básico 207
C.2.2 Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo 209
C.2.3 Resposta Linear 212
C.2.4 Formulação Matricial da Equação de Resposta 214
C.3 TEORIA DO DEFEITO QUÂNTICO MULTICANAL 217
APÊNDICE D – ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES . 221
APÊNDICE E – MATERIAL SUPLEMENTAR DOS SISTEMAS ESTUDADOS 226
E.1 CICLOHEXENO 226
E.1.1 Seção de Choque 226
E.1.2 Estrutura molecular 227
E.1.3 Resultados TD-DFT. 230
E.1.4 Frequências Harmônicas. 232
E.2 CICLOHEXANO 234
E.2.1 EOM-CCSD 234
E.2.2 Estrutura Molecular 235
E.2.3 Resultados TD-DFT. 238
E.2.4 Frequências Harmônicas. 240
E.2.5 Curvas de Energia Potencial 242
E.3 CLOROCICLOHEXANO. 243
E.3.1 Seção de Choque 243
E.3.2 Estrutura Molecular 245
E.3.3 Resultados TD-DFT. 249
E.3.4 Frequência Harmônica. 253
E.4 3-FLUORTOLUENO 256
E.4.1 EOM-CCSD 256
E.4.2 Estrutura Molecular 259
E.4.3 Acoplamento Vibrônico 264
E.4.4 Resultados TD-DFT. 265

E.4.5 Frequência Harmônica 269
APÊNDICE F – DETALHES COMPUTACIONAIS 271
F.1 CICLOHEXENO 271
F.2 CICLOHEXANO 274
F.3 CLOROCICLOHEXANO 278
F.4 3-FLUORTOLUENO 281
APÊNDICE G – DETERMINAÇÃO DAS SÉRIES DE RYDBERG DO C_6H_{10} 285

1 INTRODUÇÃO

A absorção de fótons do ultravioleta (UV) por moléculas é um fenômeno importante em áreas que vão da astroquímica à biologia molecular e as ciências ambientais. No contexto biológico, a radiação UV pode induzir mutações genéticas causadoras do câncer de pele, que representa o quinto tipo de câncer mais comum no mundo e cerca de 30% dos tumores malignos registrados no Brasil [1]. No meio interestelar, a fotoabsorção pode contribuir para a formação e a destruição de moléculas orgânicas complexas, incluindo as prebióticas, oferecendo pistas sobre as origens da vida [2–8]. E na atmosfera terrestre, a fotodegradação de compostos governa a produção de poluentes com potencial de aquecimento global [9–11]. Em todos esses domínios, a compreensão quantitativa expressa por meio das seções de choque de fotoabsorção da interação entre fóton e molécula é uma condição crucial para modelar processos como fotodissociação, fotoionização, taxa de fotólise e tempos de vida molecular [12–15].

No meio biológico, a radiação pode desencadear processos que danificam o DNA [16–23]. Conforme demonstrado nos experimentos de Cleaver *et al.* [19], a exposição à radiação UV pode levar à formação de dímeros de pirimidina, uma ligação covalente entre duas bases adjacentes na mesma fita de DNA, o que resulta em erros durante a replicação e a transcrição. Segundo Hieda [24], esses efeitos são predominantes nas regiões de ultravioleta de vácuo e ultravioleta extremo. Como pode ser visto na Figura 1.1, em aproximadamente 5 eV, as lesões no material genético devem-se principalmente a formação de dímeros de pirimidina de ciclobutano. À medida que a energia aumenta, ocorre um aumento drástico nos produtos de decomposição, como timina e dois nucleotídeos fragmentados. Deste modo, as lesões estruturais simples são substituídas por danos semelhantes aos dos raios-X, como alterações na base e a quebra de fitas simples de DNA. Além disso, acima da energia de ionização, o mecanismo de reação predominante é a destruição da desoxirribose, levando à fragmentação da cadeia de DNA através de suas ligações químicas [24, 25]. Dada a complexidade envolvendo todo o código genético, o estudo de suas subunidades torna-se uma abordagem prática e fundamental para desvendar, em nível molecular, os mecanismos fotoquímicos que podem levar a mutações ou à morte celular [26, 27].

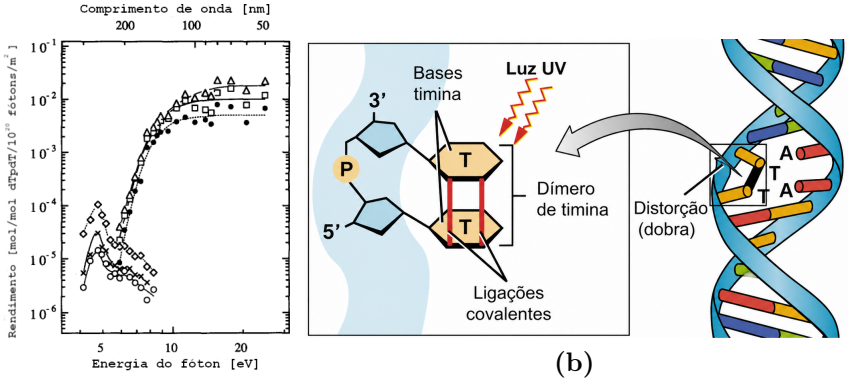


Figura 1.1 – (1.1a) Gráfico do rendimento de diferentes lesões no DNA em função da energia, produzindo dímeros de de pirimidina de ciclobutano (○, × e ◊) e os produtos de decomposição [timina (△), 3'- (•) e 5'-dTMPs (□)] reportado por Hieda [24] e (1.1b) representação esquemática do dano ao DNA causado pela radiação UV (figura adaptada de [25]).

Para além do contexto biológico, a interação da radiação ultravioleta com moléculas orgânicas também desempenha um papel fundamental na astroquímica [7, 8, 28, 29]. No meio interestelar, a radiação UV pode induzir reações químicas em sistemas moleculares simples que levam à formação complexa sob diferentes condições [2–6], seja na forma gasosa ou em gelo interestelar, como representado na Figura 1.2. Para Green *et al.* [4], a radiação UV representa a principal fonte de energia para sistemas precursores de açúcares, aminoácidos e lipídios, além de desempenhar um papel na estabilidade fotoquímica em um ambiente rico em condições extremas, como a Terra Pré-Biótica. Dessa forma, unir estudos baseados em emulação laboratorial [3, 5, 30] ou observações astronômicas [6] com dados precisos na descrição do espectro UV colabora para desvendar as origens da matéria orgânica e pode ter contribuído para o desenvolvimento da vida na Terra.

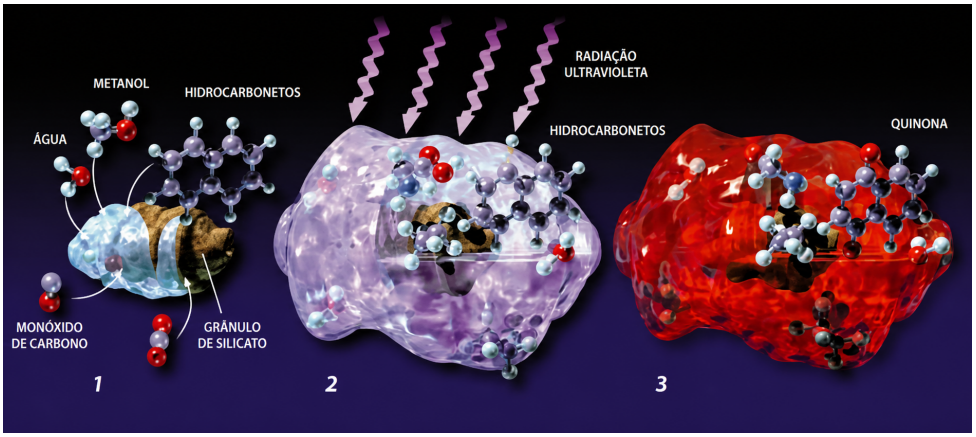
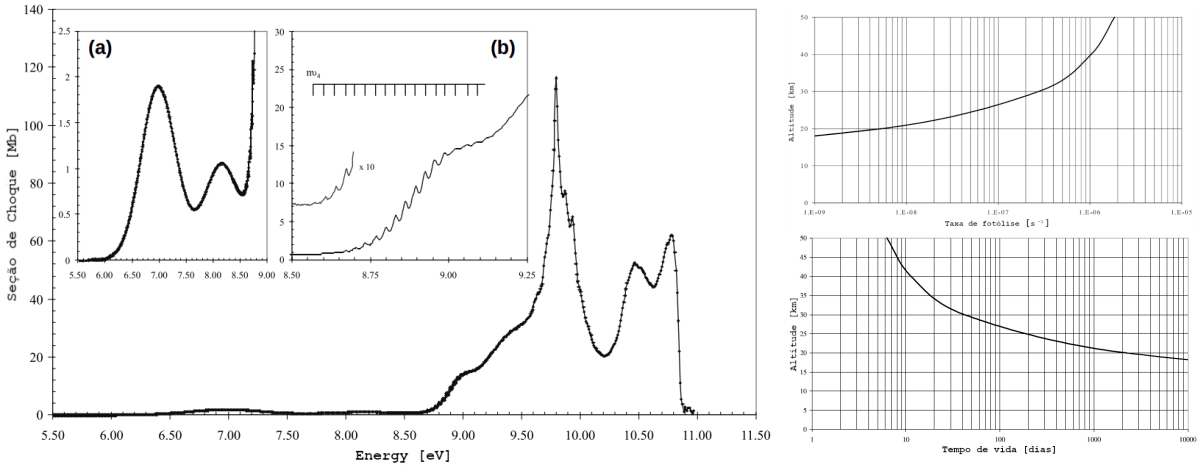


Figura 1.2 – Representação da interação da radiação UV de estrelas e gelo interestelar composto por moléculas de água, metanol e hidrocarbonetos. A partir desta interação pode ocorrer a quebra de ligações químicas e a recombinação em sistemas complexos como, por exemplo, a quinona. Imagem adaptada de [7].

O foco principal desta tese reside no contexto ambiental. Os processos, como a fotodegradação de poluentes orgânicos na atmosfera terrestre, são governados pelas mesmas interações fundamentais entre fótons e moléculas. Compreender essas interações em nível microscópico é essencial para modelar e mitigar problemas ambientais críticos, como a formação de *smog* fotoquímico (popularmente conhecido como nuvem de poluição) e o acúmulo de compostos tóxicos na atmosfera [31]. Neste contexto, compostos orgânicos voláteis desempenham um papel central, pois são precursores de agentes oxidantes que afetam diretamente os níveis de poluição atmosférica e têm potenciais efeitos sobre o aquecimento global [32–36]. Através das seções de choque de absorção, é possível calcular grandezas para a química da atmosfera, como a taxa de fotólise e o tempo de vida em diferentes altitudes, desde o nível do mar até o limite da estratospausa (aproximadamente 50 km da superfície da Terra) [15], como pode ser visto na Figura 1.3.

Nesse sentido, torna-se relevante a caracterização espectral experimental e teórica de moléculas como metano, hidrofluorcarbonetos (HFCs) e outros compostos orgânicos voláteis (VOCs, sigla do inglês *Volatile Organic Compounds*), muitos deles listados pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC)[1]. Isto é, sem dados absolutos precisos, os modelos climáticos podem subestimar ou superestimar a persistência desses gases, comprometendo as estratégias de sustentabilidade. Desse modo, essa lacuna

[1]UNFCCC, **Information on Global Warming Potentials**, 2004. <https://unfccc.int/resource/docs/tp/tp0403.pdf>.



(a) (b)

Figura 1.3 – (1.3a) Seção de choque de fotoabsorção da molécula CCl_2F_2 e (1.3b) a taxa de fotólise e tempo de vida como funções da altitude reportadas por Limão-Vieira *et al.* [15].

de conhecimento torna esta investigação diretamente relevante a três Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, como pode ser visto na Figura 1.4, que são ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima), ODS 7 (Energia limpa e acessível) e ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura). Com efeito, a caracterização precisa de espectros de fotoabsorção no VUV contribui não apenas para modelos climáticos mais confiáveis (ODS 13), mas também para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fotoabsorção destinadas à remoção de poluentes climáticos de curta duração (ODS 7 e 9).



Figura 1.4 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável proposto pela ONU. Esta tese impacta diretamente nas ODS 7 (Energia limpa e acessível), ODS 9 (Indústria, inovação e infraestrutura) e ODS 13 (Ação contra a mudança global do clima). Figura adaptada de [37].

Experimentalmente, espectros de alta resolução na faixa do ultravioleta para muitas dessas moléculas de relevância ambiental constituem um número não desprezível, porém ainda são restritos. Teoricamente, a descrição de estados excitados apresenta desafios particulares. Os métodos *ab-initio* baseados na função de onda, como Hartree-Fock, MP2,

Coupled-Cluster e *Configuration Interaction*, fornecem grande acurácia, contudo, são computacionalmente caros e, por esse motivo, restritos a moléculas pequenas, uma vez que o custo escala rapidamente com o número de elétrons e funções de base. Uma abordagem mais acessível, como a que será principalmente utilizada nesta tese, depende criticamente da escolha em relação a descrição das energias de troca e correlação eletrônica e pode falhar para estados distantes do centro molecular ou para transferência de carga, comuns nessa faixa espectral. Diante desse cenário, o principal objetivo desta tese é o estudo da absorção de fótons por moléculas na região do Ultravioleta de Vácuo (VUV, sigla do inglês *Vacuum Ultraviolet*), por meio de cálculos de estrutura eletrônica e da determinação de seções de choque de fotoabsorção [38, 39]. A caracterização desse fenômeno é realizada fundamentalmente a partir do comportamento da estrutura molecular, que determina a natureza da interação fóton-molécula, podendo resultar em excitações eletrônicas, vibracionais, ionização, entre outros processos [12–14, 40].

A radiação ultravioleta corresponde ao intervalo do espectro eletromagnético compreendido entre a luz visível (aproximadamente 3,0 eV ou 400 nm) e a região de raios-X (cerca de 124 eV ou 10 nm), conforme ilustrado na Figura 1.5. Destaque especial nesta tese recai sobre o ultravioleta de vácuo, definido no intervalo entre 4,4 e 10,8 eV (282 e 115 nm). Essa denominação decorre do fato de que a radiação nessa faixa espectral é fortemente absorvida pelo oxigênio molecular, exigindo que experimentos sejam conduzidos em vácuo [13, 40]. Isto é, se os experimentos não fossem realizados em uma câmara de vácuo, o detector mediria predominantemente as bandas de absorção das moléculas presentes na atmosfera terrestre. A Figura 1.6 representa a profundidade de penetração em diferentes altitudes da atmosfera terrestre para diferentes comprimentos de onda, assim como as linhas horizontais indicam as bandas das moléculas responsáveis pela absorção [41]. O VUV é particularmente relevante porque suas energias são suficientes para ionizar a maioria das moléculas orgânicas e quebrar as ligações químicas, induzindo processos de fotodissociação e fotoionização que estão no cerne dos fenômenos de interesse astroquímico, biológico e ambiental.

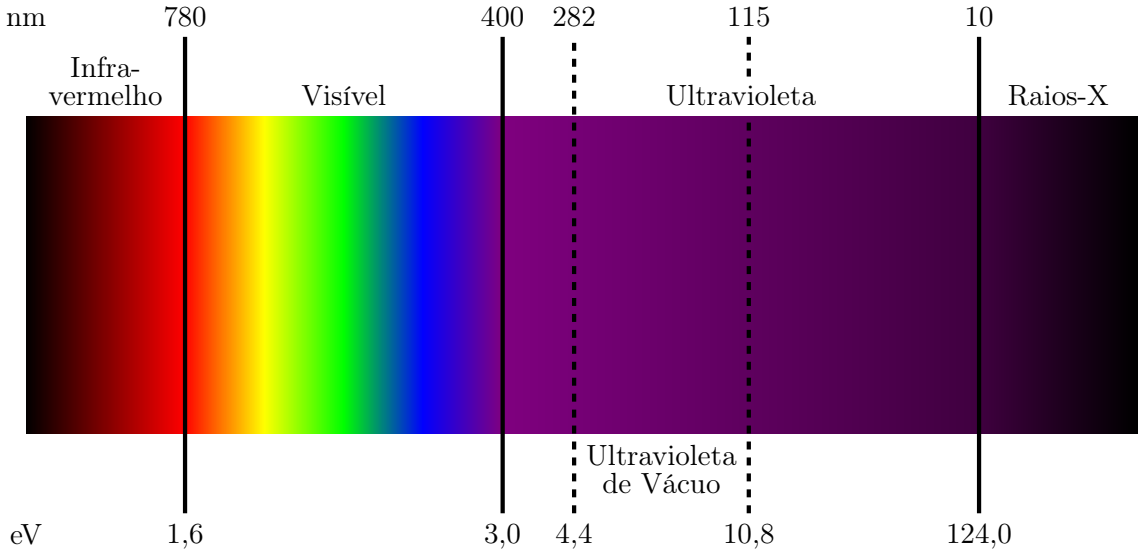


Figura 1.5 – Espectro de radiação eletromagnético delimitado pela radiação infravermelha e os raios-X. A região de interesse desta tese, Ultravioleta de Vácuo, definida no intervalo entre 4,4 e 10,8 eV (282–115 nm). Figura elaborada pelo autor através do pacote Ti*k*z [42].

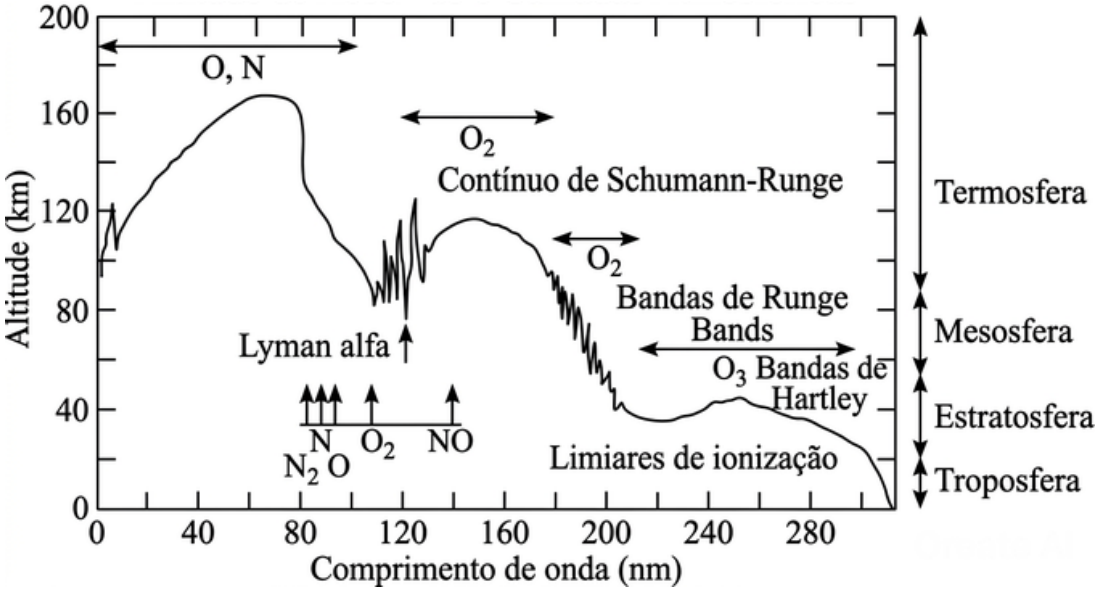


Figura 1.6 – Profundidade de penetração da atmosfera terrestre em função do comprimento de onda. As linhas horizontais indicam as bandas das moléculas responsáveis pela absorção. Imagem adaptada de [41].

Para compreender os mecanismos por trás dessas aplicações, é essencial introduzir os processos físicos e químicos da interação entre fótons e sistemas moleculares. No regime do VUV, a fotoabsorção ocorre quando o sistema absorve um fóton, desencadeando uma transição entre estados eletrônicos. A probabilidade dessa transição é diretamente proporcional à amplitude da matriz de transição de dipolo. Teoricamente, sob uma visão semiclássica, a transição eletrônica ocorre tão rapidamente que as posições dos núcleos permanecem as mesmas durante a excitação do elétron. Apesar de que, atualmente, essa premissa teórica seja amplamente validada por experimentos na escala de femto e attossegundos [43, 44]. Como a superfície de energia potencial do estado excitado difere daquela do estado fundamental, o sistema ocupa, imediatamente após a absorção, uma nova configuração.

O elo fundamental entre estados eletrônicos baseia-se no princípio de Franck-Condon [45–47]. Ele complementa a aproximação de Born-Oppenheimer [48–52] ao tratar da dinâmica da transição de um elétron entre dois estados eletrônicos. Isto é, como os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons, esses movimentos ocorrem em escalas de tempo diferentes. Enquanto uma excitação eletrônica induzida pela absorção do fóton ocorre entre 10^{-18} s e 10^{-15} s, os movimentos nucleares ocorrem em escalas de tempo muito mais lentas, tipicamente entre 10^{-14} s e 10^{-13} s para vibrações. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser tratados separadamente, o que permite escrever a função de onda total como um produto de uma parte eletrônica e uma parte nuclear. Matematicamente, a probabilidade da transição eletrônica é proporcional ao quadrado da integral de sobreposição entre as funções de onda vibracionais dos dois estados eletrônicos, denominada fator de Franck-Condon.

A Figura 1.7 representa as curvas de energias potenciais de um sistema molecular nos estados fundamental e excitado, com as geometrias de equilíbrio R_E e R'_E, respectivamente. Por hipótese, a molécula encontra-se também no estado fundamental vibracional ($\nu = 0$, curva azul). Há, portanto, uma distribuição de probabilidade em torno da geometria de equilíbrio, de modo que a transição entre os estados eletrônicos fica

delimitada a uma região denominada região de Franck-Condon (retângulo em ciano). Após absorver um fóton, a distribuição eletrônica se altera rapidamente, enquanto os núcleos não sentem essa mudança repentina. A probabilidade de o elétron ocupar um determinado estado final será maior quanto maior for a sobreposição da função de onda vibracional do estado excitado (no caso, $\nu' = 2$) com a função de onda do estado inicial. No gráfico, a transição eletrônica é representada por uma seta vertical[2] (reta em laranja). Após a excitação, os núcleos passam a vibrar em torno da nova posição de equilíbrio, R'_{E}, podendo então relaxar por processos radiativos ou não radiativos.

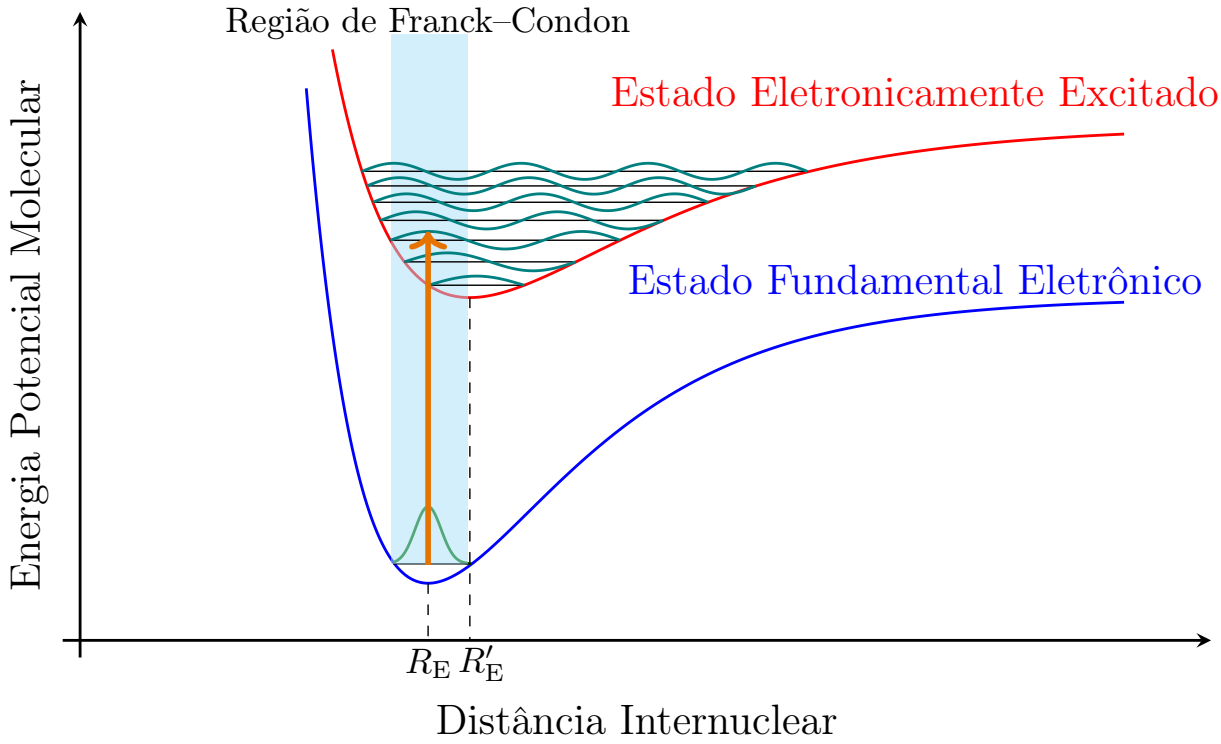


Figura 1.7 – Representação esquemática do princípio de Franck-Condon. A transição eletrônica vertical (seta) ocorre a partir do estado fundamental ($\nu = 0$, curva azul) para o estado excitado (curva vermelha), favorecendo o nível vibracional cuja função de onda mais se sobrepõe à inicial (no caso, $\nu = 2$) dentro da região de Franck-Condon (ciano). As posições de equilíbrio são indicadas por R_{E} e R'_{E}. Figura adaptada de [53].

Uma vez no estado excitado, a molécula pode dissipar a energia absorvida por diferentes vias. Se a molécula decair de algum estado excitado, seja ele de valência ou de Rydberg, ela pode simplesmente redistribuir o excesso de energia pelos seus modos normais de vibração ou para o ambiente [54, 55]. O primeiro processo é conhecido como redistribuição vibracional intramolecular (IVR, sigla do inglês *Intramolecular Vibrational Redistribution*), o qual leva à equipartição da energia entre os diversos graus de liberdade vibracionais da molécula. No segundo processo, também conhecido como relaxamento colisional, a interação com uma molécula vizinha transfere energia na forma de energia cinética. A eficiência desses processos depende da natureza do estado eletrônico. Os estados de valência correspondem a excitações eletrônicas dentro da camada de valência, com orbitais relativamente compactos e energias tipicamente abaixo de 10 eV, com tempos de vida da ordem de 10^{-15} a 10^{-11} s [13, 45, 56], devido ao forte acoplamento com modos

[2] É daí que se origina o termo "energia de excitação vertical", que será retomado adiante.

vibracionais. Por outro lado, os estados de Rydberg caracterizam-se por elétrons excitados para orbitais de alto número quântico principal, os quais orbitam a grandes distâncias do centro iônico. Esses estados apresentam comportamento quase-hidrogenoide, seguem a fórmula de Rydberg, convergindo para o limite de ionização e possuem tempos de vida entre 10^{-11} e 10^{-9} s devido à fraca interação com o centro iônico [13, 45, 56].

A excitação vibracional e o acoplamento vibrônico influenciam a probabilidade de absorção e os caminhos de relaxação subsequentes, sendo particularmente importantes na mistura entre estados de valência e Rydberg de energias similares. Os processos radiativos incluem a fluorescência, caracterizada pela emissão rápida de fótons (escala de nanossegundos) entre estados de mesma multiplicidade, e a fosforescência, uma emissão mais lenta (milissegundos a segundos) envolvendo emissões entre estados de multiplicidades diferentes [47, 56]. Processos não-radiativos, como a conversão interna (entre estados de mesma multiplicidade de spin) e o cruzamento intersistema (entre estados de diferente multiplicidade), convertem a energia eletrônica em energia vibracional, dissipando-a na forma de calor [13, 14]. A competição entre esses processos radiativos e não-radiativos determina o tempo de vida efetivo do estado excitado.

Em determinadas condições, a molécula excitada pode sofrer pré-dissociação, fenômeno no qual ocorre uma transição não-radiativa para um estado repulsivo ou dissociativo, levando à quebra de ligações químicas, mesmo quando a energia total está abaixo do limite de dissociação do estado inicial [47]. Este processo manifesta-se no espectro como um alargamento ou desaparecimento das linhas discretas. Paralelamente, quando o estado excitado encontra-se acima da primeira energia de ionização, a molécula pode sofrer autoionização. Esse processo indireto, no qual a molécula é promovida a um estado neutro (geralmente um estado de Rydberg) imerso no espectro contínuo, pode decair espontaneamente para um estado iônico com ejeção de elétron [14]. Esse processo é extremamente rápido (10^{-14} a 10^{-12} s), sendo, assim, predominante em relação a outros processos mais lentos, como a fluorescência. Quando a energia do fóton é suficientemente alta para ionizar diretamente, ocorre a fotoionização direta, ou seja, a absorção de um fóton e a ejeção de um elétron simultaneamente [13]. Portanto, os processos pré-dissociativos e de ionização podem gerar fragmentos reativos, íons ou elétrons secundários, sendo relevantes na química da atmosfera, em processos no meio-interestelar e em danos em sistemas biológicos.

Nesta tese, estudamos a interação da radiação VUV com quatro compostos orgânicos cíclicos: ciclohexeno, ciclohexano, clorociclohexano e 3-fluortolueno. Os resultados teóricos foram comparados com os dados experimentais de alta resolução para a seção de choque de fotoabsorção absoluta no regime do ultravioleta de vácuo, obtidos pelo professor doutor Paulo Manuel Assis Loureiro Limão-Vieira, da Universidade NOVA de Lisboa, em colaboração com a cientista responsável pela linha de luz, doutora Nykola Claire Jones, e com o pesquisador sênior do Departamento de Física e Astronomia da Universidade de Århus, doutor Søren Vrønning Hoffmann. As medidas foram realizadas na linha de luz AU-UV (acrônimo de *Århus University Ultraviolet*) do síncrotron ASTRID2 (acrônimo de *Aarhus Storage Ring in Denmark 2*), localizado no ISA (*Centre for Storage Ring Facilities*) da Universidade de Århus, Dinamarca. A linha de luz AU-UV tem uma faixa espectral entre 1,5 a 12 eV com dois feixes, tendo suas principais aplicações em fotobiologia, espectroscopia de dicroísmo circular e Espectroscopia UV[3]. A seção de choque de fotoabsorção absoluta foi obtida pela lei de Beer-Lambert-Bouguer, com resolução de 0,075 nm. As condições experimentais incluem concentração na ordem de 10^{18} partículas

[3]Informações disponíveis em: <https://www.isa.au.dk/facilities/astrid2/beamlines/AU-uv/AU-UV.asp>

por micrômetro cúbico, pressão entre 0,02 e 1,31 mbar e temperatura próxima ao ambiente (∼298 K). Por fim, os dados obtidos são inéditos e constituem a base experimental desta tese.

O ciclohexeno (C_6H_{10}), ilustrado na figura 1.8, é um hidrocarboneto cíclico insaturado produzido a partir da hidrogenação parcial do benzeno, utilizado como intermediário na produção de náilon [57, 58]. Presente na atmosfera devido a emissões petroquímicas e veiculares, sua reatividade é significativamente maior do que a dos cicloalcanos saturados, decorrente da presença da dupla ligação, que o torna suscetível a reações com radicais $^{\bullet}OH$, O_3 e NO_3 [59]. A reação com o radical $^{\bullet}OH$ é seu principal mecanismo de remoção atmosférica [33, 59]. Questões em aberto sobre sua espectroscopia eletrônica no ultravioleta de vácuo motivam este estudo, fundamental para a compreensão de seu destino atmosférico e para a modelagem de processos fotoquímicos.

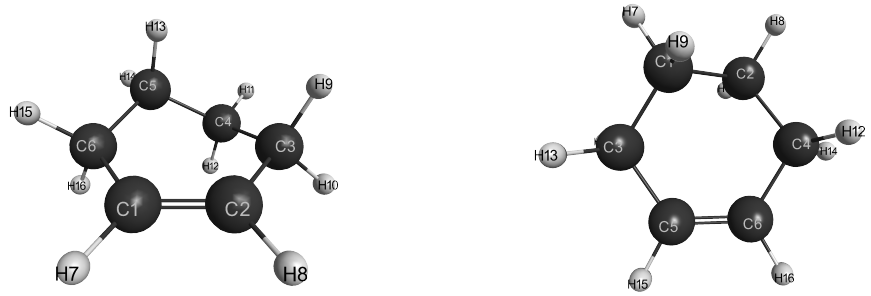


Figura 1.8 – Representações gráficas da estrutura geométrica do ciclohexeno. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

O ciclohexano (C_6H_{12}), ilustrado na figura 1.9, é um composto orgânico produzido a partir da saturação completa do benzeno, amplamente utilizado como constituinte de combustíveis e como solvente na indústria de polímeros, o que resulta em emissões significativas para o ambiente, incluindo aquelas provenientes de derramamentos de produtos petrolíferos [32, 33, 61, 62]. Na atmosfera, o ciclohexano contribui para a química local principalmente por meio de reações com radicais $^{\bullet}OH$, atuando como removedor dessas espécies e influenciando a concentração de outros oxidantes atmosféricos, como Cl e O_3 [33, 63, 64]. Dada sua relevância ambiental, o estudo da espectroscopia de estados eletrônicos do ciclohexano torna-se fundamental para a compreensão de seu destino atmosférico e para a modelagem de concentrações de compostos orgânicos voláteis [32].

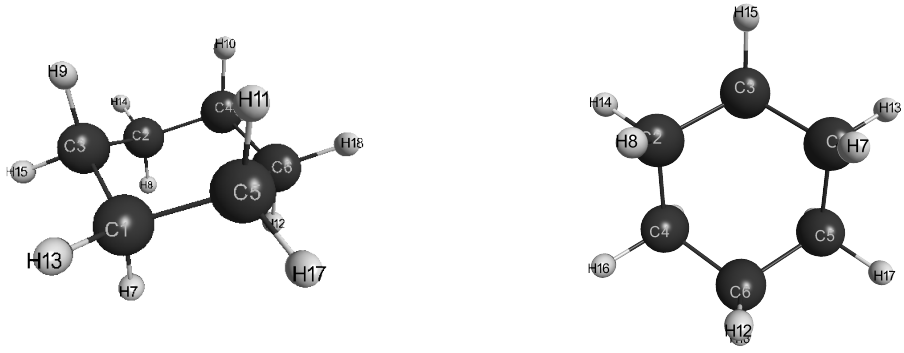


Figura 1.9 – Representações gráficas da estrutura geométrica do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

O clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) é uma molécula orgânica halogenada formada pela substituição de um átomo de hidrogênio do ciclohexano (C_6H_{12}) por um átomo de cloro. O clorociclohexano é amplamente utilizado nas indústrias química, farmacêutica e de agroquímicos [65–67], e suas implicações ambientais, quando descartado no meio ambiente, têm sido objeto de atenção internacional por décadas [66]. Devido à sua alta toxicidade, este composto está associado a diversas doenças [68–70].

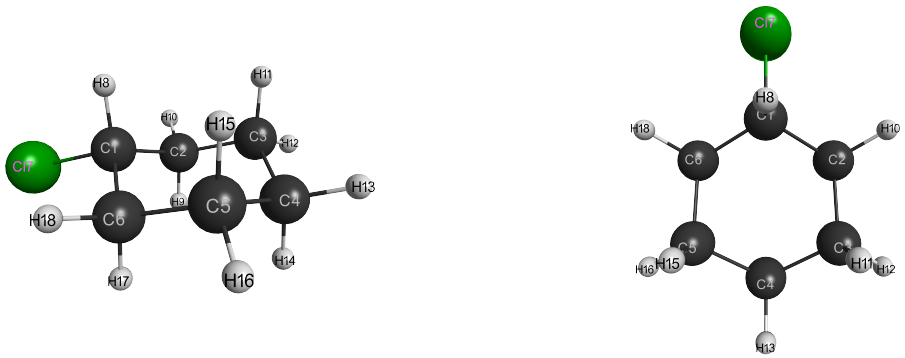
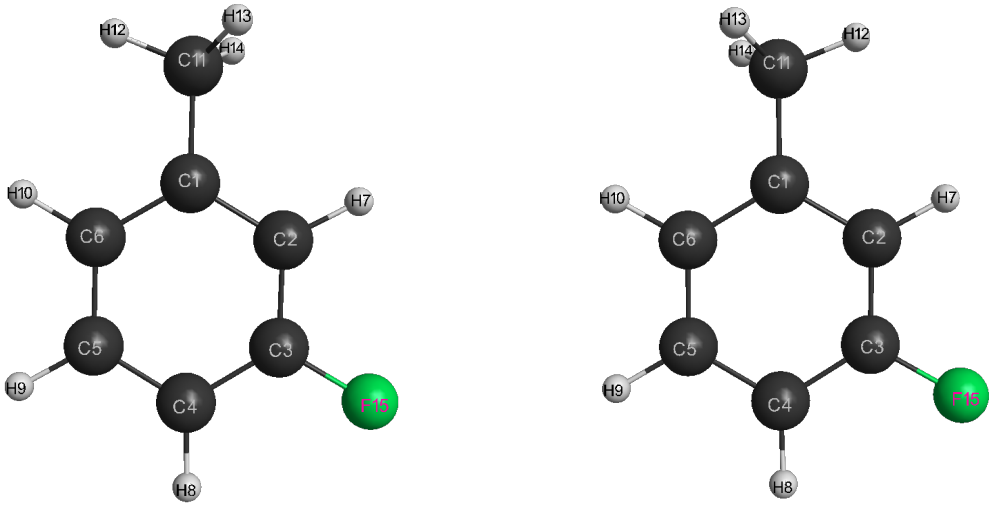


Figura 1.10 – Representações gráficas da estrutura geométrica do clorociclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

O 3-fluortolueno (C_7H_7F), ilustrado na Figura 1.11, é um composto orgânico formado pela metilação de um fluorbenzeno e possui duas estruturas isoméricas: 2- e 4-fluortolueno [71, 72]. C_7H_7F é utilizado na síntese orgânica em processos industriais e, assim, possui relevância atmosférica. Diversos estudos teóricos e experimentais de fotoabsorção foram realizados com os fluortoluenos [30, 73–99], mas este é o único trabalho, até onde sabemos, que apresenta medições experimentais de fotoabsorção do 3-fluortolueno no espectro ultravioleta.



(a) Estrelada **(b)** Eclipsada

Figura 1.11 – Representações gráficas das estruturas geométricas dos dois confôrmeros do 3-fluortolueno, nas conformações estrelada (1.11a) e eclipsada (1.11b). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

O texto foi organizado em nove capítulos. No próximo capítulo, Métodos Teóricos, deduzimos inicialmente a expressão da seção de choque de fotoabsorção à luz da Teoria Quântica. Em seguida, abordamos as duas principais metodologias utilizadas para a descrição dos espectros. A primeira é a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, cujas soluções são obtidas pelas equações de Kohn-Sham dependentes do tempo, e a teoria de Resposta Linear, utilizada para formular as equações de Casida e obter as grandezas espectroscópicas de interesse. A segunda é a Teoria do Defeito Quântico para a descrição das séries de Rydberg, a partir da qual obtemos a fórmula de Rydberg generalizada para descrever séries que convergem para estados catiônicos. A última seção deste capítulo contém uma breve discussão sobre as principais características do espectro de fotoabsorção no regime do ultravioleta.

O Capítulo 3 expõe e analisa os procedimentos computacionais empregados nos sistemas estudados. Os Capítulos 4, 5, 6 e 7 apresentam os resultados para o ciclohexeno, ciclohexano, clorociclohexano e 3-fluortolueno, respectivamente. Os dois últimos capítulos referem-se às Considerações Finais sobre o desenvolvimento teórico do presente trabalho para diferentes sistemas e às Publicações Científicas realizadas durante o período de doutoramento.

Adicionalmente, o Apêndice A apresenta as metodologias para descrever o estado fundamental de um sistema molecular. No Apêndice B estão detalhados os modelos de funcionais de troca-correlação essenciais para a Teoria do Funcional da Densidade. O Apêndice C discorre sobre o método da Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas, utilizado como ferramenta auxiliar para a análise dos espectros, e aborda com maior profundidade a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, assim como a teoria geral do Defeito Quântico (*Multichannel Quantum Defect Theory*). O Apêndice D expõe as bases para a caracterização dos orbitais moleculares de valência e de Rydberg. Os Apêndices E e F contêm, respectivamente, material suplementar e as linhas de comandos dos inputs (cálculo da otimização de geometria, matriz hessiana e estados eletrônicamente excitados) para cada um dos sistemas. Por fim, no Apêndice G está demonstrado detalhadamente como obter os estados de Rydberg para as séries ns, np, np' e nd, convergindo para o estado catiônico $(11b)^{-1}$ do ciclohexeno.

2 MÉTODOS TEÓRICOS

Neste capítulo, abordaremos os fundamentos teóricos para o estudo da fotoabsorção no ultravioleta de vácuo por moléculas. Inicialmente, obteremos a expressão para a seção de choque em termos da energia de excitação vertical e da força de oscilador. Em seguida, para obter essas grandezas, abordaremos sucintamente a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Do mesmo modo, discutiremos a base para o estudo das séries de Rydberg por meio da Teoria do Defeito Quântico. Esses tópicos são discutidos com maior profundidade no Apêndice C, onde também abordamos o método Equação de Movimento do *Coupled-Cluster* com Excitações Simples e Duplas, utilizado como ferramenta auxiliar nos cálculos de estados excitados. Por fim, encerramos o presente capítulo com aspectos importantes na caracterização do espectro de fotoabsorção, bem como as regras de seleção e o efeito Jahn-Teller.

2.1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO E SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOABSORÇÃO

O espectro ultravioleta está situado entre os espectros visível e dos raios-X. Enquanto a radiação visível pode excitar os elétrons de valência de uma molécula, os raios-X excitam elétrons internos fortemente ligados aos núcleos. O espectro UV compreende a faixa de 3,1 a 124 eV (400-10 nm). Nesta tese, a região de interesse é o Ultravioleta de Vácuo, a qual, na literatura de física atômica e molecular, abrange a faixa de aproximadamente 4,4 até 10,8 eV [51, 100–102]. Essa região é caracterizada pela forte absorção pelo oxigênio molecular, devido às bandas de Schumann-Runge[1] e ao contínuo de Herzberg[2], que se estendem até a ionização de camadas mais internas da molécula de oxigênio.

A partir do ponto de vista experimental, introduzido no final do Capítulo 1, a seção de choque absoluta de fotoabsorção [39, 103] é obtida através da lei de Beer-Lambert-Bouguer [104–106]. Essa lei empírica consiste em relacionar a seção de choque com a taxa de transição da intensidade de radiação que interage com a matéria por um caminho óptico e é dada pela expressão:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{1}{N\ell} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right), \tag{2.1}$$

onde N é a densidade do número de moléculas na amostra, ℓ é o comprimento do caminho óptico (15,5 cm na linha de luz AU-UV [103]), I_0 é a intensidade de radiação da câmara vazia e I_t é a intensidade transmitida pela amostra.

Por outro lado, o desenvolvimento teórico da seção de choque de fotoabsorção está fundamentado nos métodos de aproximação no contexto da Mecânica Quântica [107–112]. Considere a interação entre um elétron atômico de massa m_e, carga q_e e um fóton monocromático com vetor de onda $\vec{k}$, tal que $k = 2\pi/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda e

[1] Aproximadamente entre 6,5 e 10,8 eV (190-115 nm). Essa banda descreve as transições eletrônicas do estado fundamental $X^3\Sigma_g^-$ para os estados excitados do O_2,

[2] Aproximadamente entre 4,4 e 6,5 eV (280-190 nm). Essa banda descreve as transições proibidas por regras de seleção de spin.

a frequência $\omega = ck$, sendo c a velocidade da luz no vácuo. A interação entre o elétron atômico e o campo eletromagnético dentro do Calibre da Radiação [113]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0, \tag{2.2}$$

$$\phi(\vec{r}, t) = 0, \tag{2.3}$$

onde $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e $\phi(\vec{r}, t)$ são os potenciais vetor magnético e escalar, respectivamente. O Hamiltoniano do sistema em questão é dado por:

$$H = \frac{1}{2m_e}\left[\vec{P} - q_e\vec{A}(\vec{r}, t)\right] + V(\vec{R}) = \frac{\left|\vec{P}\right|^2}{2m_e} + V(\vec{R}) - \frac{q_e}{m_e}\vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)\frac{q_e}{2m_e}\left|\vec{A}(\vec{r}, t)\right|^2 \ , \tag{2.4}$$

onde $\vec{P}$ é o operador momento linear, $\vec{R}$ é o operador posição e $V(\vec{R})$ é o operador de energia potencial independente do tempo. Os dois primeiros termos no lado direito da última igualdade definem o Hamiltoniano independente, H_0, e o termo $|\vec{A}(\vec{r}, t)|^2$ pode ser desprezado em virtude da magnitude do produto $\vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t)$. A radiação eletromagnética monocromática obedece à equação da onda:

$$\nabla^2\vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \tag{2.5}$$

cuja solução:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0\hat{\epsilon}\left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}+i\omega t} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}-i\omega t}\right), \tag{2.6}$$

onde A_0 é uma grandeza adimensional que pertence ao conjunto dos números Reais e $\hat{\epsilon}$ é o versor de propagação da onda.

Assim, o Hamiltoniano na equação 2.4 pode ser reescrito como:

$$H = H_0 + V(t). \tag{2.7}$$

onde o potencial dependente do tempo $V(t)$ é representado por:

$$V(t) = -\frac{q_e A_0}{m_e}\vec{P} \cdot \hat{\epsilon}\left(e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}+i\omega t} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}-i\omega t}\right). \tag{2.8}$$

Se $V(t) = 0$, a solução da equação de Schrödinger é resolvida com os autokets $|\Phi_n\rangle$ e os autovalores E_n:

$$H_0|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle. \tag{2.9}$$

Agora, estamos interessados na evolução temporal do sistema físico quando $V(t) \neq 0$. Seja $|\Psi_n\rangle$ também um estado do Hamiltoniano H_0. Podemos expandi-los em termos dos autoestados $|\Phi_n\rangle$ na representação de interação:

$$|\Psi_n(t)\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n(t)|\Phi_n\rangle. \tag{2.10}$$

Aplicando a teoria de perturbação em primeira ordem, os coeficientes da expansão $c_n(t)$ resultam em:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'}\langle\Phi_n|V(t')|\Phi_i\rangle, \tag{2.11}$$

e substituindo a equação (2.8) na equação (2.11):

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' e^{i\omega_{ni}t'} \left\langle \Phi_n \left| -\frac{q_e A_0}{m_e}\vec{P}\cdot\hat{\epsilon}\left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}-i\omega t'} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}+i\omega t'}\right)\right| \Phi_i \right\rangle . \tag{2.12}$$

Na expressão, podemos definir:

$$V_{ni} \equiv -\frac{q_e A_0}{m_e}\hat{\epsilon}\cdot\left\langle \Phi_n \left| e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\vec{P}\right| \Phi_i \right\rangle , \tag{2.13}$$

assim, a equação (2.12), após algumas manipulações algébricas, torna-se:

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \left(V_{ni}e^{i(\omega_{ni}+\omega)t'} + V_{ni}^{\dagger}e^{i(\omega_{ni}-\omega)t'}\right), \tag{2.14}$$

e, integrando a equação, resulta na expressão:

$$c_n^{(1)}(t) = V_{ni}\frac{1-e^{i(\omega_{ni}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{ni}+\omega)} + V_{ni}^{\dagger}\frac{1-e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{ni}-\omega)}. \tag{2.15}$$

Se $t \to \infty$, então $c_n^{(1)}(t)$ é apreciável se e somente se:

$$\omega_{ni} + \omega \approx 0 \Rightarrow E_n \approx E_i - \hbar\omega, \tag{2.16}$$

e,

$$\omega_{ni} - \omega \approx 0 \Rightarrow E_n \approx E_i + \hbar\omega, \tag{2.17}$$

claramente, quando o primeiro termo da equação (2.15) é importante, o segundo termo é desprezível e vice-versa. Além disso, o sistema quanto-mecânico não garante a conservação da energia por si só. No entanto, a energia incorporada ou cedida pelo sistema é compensada pelo potencial dependente do tempo $V(t)$. Esse processo está representado pictoricamente pela Figura 2.1. Deste modo, quando o primeiro termo da equação (2.15) prevalece, ocorre a perda de energia $\hbar\omega$ do sistema, e esse processo chama-se emissão. Por outro lado, quando o segundo termo da equação (2.15) prevalece, ocorre o ganho de energia $\hbar\omega$ do sistema, e esse processo chama-se absorção. A absorção é o fenômeno de interesse desta tese e, por esse motivo, a partir deste momento, desprezaremos o primeiro termo da equação (2.15).

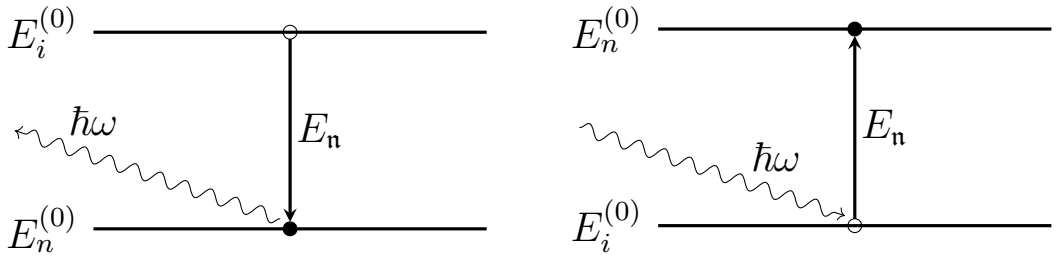
A probabilidade de transição entre os estados inicial e final, dentro da aproximação em primeira ordem da teoria de perturbação, é definida como o módulo quadrado dos coeficientes da expansão:

$$\mathcal{P}(i \to n) = |c_n^{(1)}|^2 = \left| V_{ni}^{\dagger}\frac{1-e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{ni}-\omega)}\right|^2 , \tag{2.18}$$

após algumas manipulações algébricas, a equação (2.18) resulta em:

$$\mathcal{P}(i \to n) = \left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 \frac{4\,\mathrm{sen}^2\left[(\omega_{ni}-\omega)t/2\right]}{\hbar^2(\omega_{ni}-\omega)^2}. \tag{2.19}$$

A probabilidade de ocorrer a transição do estado $|\Psi_i\rangle$ para o estado $|\Psi_n\rangle$ depende tanto de $|V_{ni}|^2$ quanto da diferença entre as energias $E_n - E_i$. Na prática, estamos



(a) Emissão **(b)** Absorção

Figura 2.1 – (2.1a) Emissão: O sistema cede um quanta de energia $\hbar\omega$ ao potencial $V(t)$ (só é possível se o estado inicial do sistema é um estado excitado). (2.1b) Absorção: O sistema recebe um quanta de energia $\hbar\omega$ do potencial $V(t)$ e termina em algum estado excitado. Figura adaptada de [53].

interessados em situações em que há muitos estados próximos da energia do estado final, permitindo considerar um contínuo de estados finais. A Figura 2.2 representa o gráfico da fração na equação (2.19) em função de $(\omega_{ni} - \omega)$ com o tempo fixo. O pico em torno da origem tem altura t^2 e largura proporcional a $2\pi/t$. Note que essa relação reflete a incerteza de Heisenberg entre tempo e energia, expressa como $\Delta E \Delta t \sim \hbar$, que surge da análise de Fourier entre as variáveis tempo e frequência. Assim, se o intervalo de tempo disponível para a transição for curto, a incerteza na energia é grande, resultando em um pico largo na probabilidade de transição. Por outro lado, se o intervalo de tempo for muito longo, o pico se torna muito estreito (no limite, uma função delta de Dirac), de modo que a transição com probabilidade apreciável ocorre apenas quando a condição de ressonância $\hbar\omega \approx E_n - E_i$ é satisfeita com alta precisão.

Neste regime de tempos longos e na presença de um contínuo de estados finais, a probabilidade total de transição passa a crescer linearmente com o tempo, o que torna conveniente definir uma taxa de transição (probabilidade por unidade de tempo), independente do instante considerado:

$$w_{i\to n} = \frac{d}{dt}\left[\sum_n \left|c_n^{(1)}\right|^2\right]. \tag{2.20}$$

Quando $E_n \approx E_i + \hbar\omega$, transformamos o espaço discreto em contínuo. Assim, introduzimos a densidade de estados finais como sendo o número de estados dentro do intervalo de energia $(E, E + dE)$. Isto é, a equação (2.20) transforma-se em:

$$\sum_{n,E_n\approx E_i+\hbar\omega} \left|c_n^{(1)}\right|^2 \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dE\rho(E)\left|c_n^{(1)}(t)\right|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dE_n\rho(E_n)4\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 \frac{\operatorname{sen}^2\left[(\omega_{ni}-\omega)t/2\right]}{\hbar^2(\omega_{ni}-\omega)^2}, \tag{2.21}$$

como argumentado anteriormente, consideraremos uma apreciável densidade de probabilidade. Isto é, tomando o limite de tempo ao infinito, temos da equação (2.21):

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\operatorname{sen}^2\left[(\omega_{ni}-\omega)t/2\right]}{\hbar^2(\omega_{ni}-\omega)^2} = \lim_{t\to\infty} \frac{\operatorname{sen}^2\left[(E_{ni}-E)t/2\hbar\right]}{(E_{ni}-E)^2} = \frac{\pi t}{2\hbar}\delta(E_{ni}-E), \tag{2.22}$$

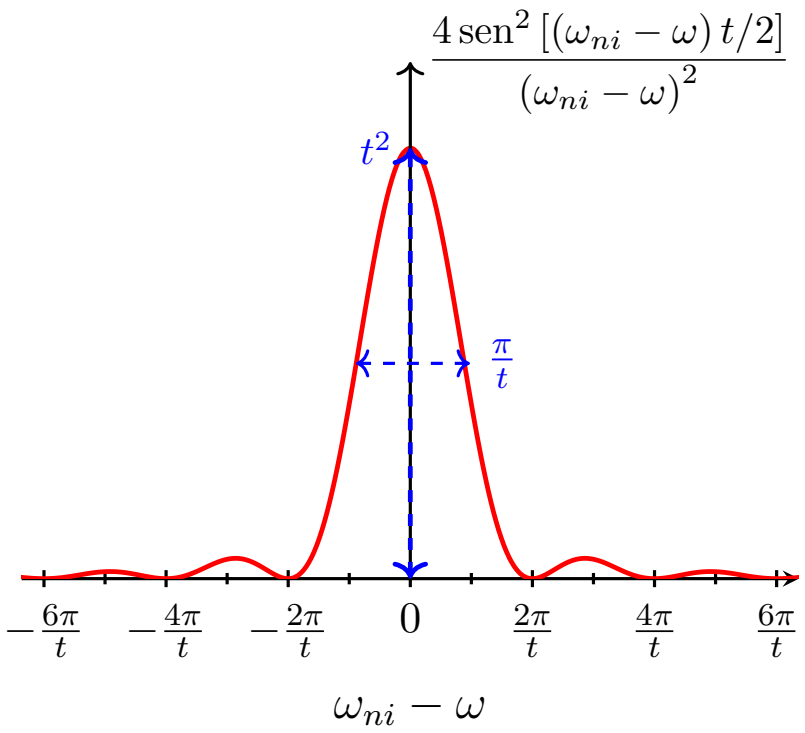


Figura 2.2 – Gráfico de $4\,\mathrm{sen}^2[(\omega_{in}-\omega)t/2]/(\omega_{ni}-\omega)$ em função de $\omega_{ni}-\omega$ com t fixo, onde $\omega_{ni}=(E_n-E_i)/\hbar$ consideramos E_n como contínuo. Note o máximo da função, de largura $\frac{2\pi}{t}$ e magnitude t^2, quando $\omega=\omega_{if}$. Típica característica de uma função admissível que gera uma sequência delta. Figura adaptada de [107].

logo, a partir da equação (2.20), obtemos:

$$w_{i\to n}=\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{\infty}dE\rho(E)4\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2\frac{\pi t}{2\hbar}\delta(E_{ni}-E)=\frac{2\pi}{\hbar}\overline{\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2}\rho(E_n)_{E_n\approx E_i+\hbar\omega}, \tag{2.23}$$

a conhecida regra de ouro de Fermi. Note que $\overline{\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2}$ é a média em torno de $E_n\approx E_i+\hbar\omega$ ou podemos simplesmente escrevê-la na forma:

$$w_{i\to n}=\frac{2\pi}{\hbar}\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2\delta(E_{ni}-E). \tag{2.24}$$

Ainda falta determinar o valor de $\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2$ e, para isso, usaremos a aproximação do dipolo elétrico. Ela é baseada no fato de que o comprimento de onda do campo de radiação é muito maior do que as dimensões atômicas. Isto é, a radiação incidente está na ordem de 10^3 Å, enquanto o raio atômico é da ordem de 10 Å. Deste modo, expandindo em séries de Taylor o termo exponencial da equação 2.13:

$$e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}=\sum_{m=0}^{+\infty}\frac{1}{m!}\left(i\vec{k}\cdot\vec{R}\right)^m=\mathbb{I}+i\vec{k}\cdot\vec{R}+\cdots, \tag{2.25}$$

onde consideramos apenas o termo de primeira ordem. Assim, o módulo quadrado do hermitiano conjugado do operador potencial da equação (2.13) torna-se:

$$\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 = -\frac{q_e^2 A_0^2}{m_e^2}\left|\left\langle \Phi_n \left| \hat{\epsilon}\cdot\vec{P}\right| \Phi_i\right\rangle\right|^2. \tag{2.26}$$

Seja a relação de comutação:

$$\left[\vec{R}, H_0\right] = \frac{i\hbar}{m_e}\vec{P} \Rightarrow \vec{P} = \frac{m_e}{i\hbar}\left(\vec{R}H_0 - H_0\vec{R}\right), \tag{2.27}$$

usando a equação (2.9) e substituindo na equação (2.26), obtemos:

$$\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 = \frac{q_e^2 A_0^2}{\hbar^2}\left(E_n - E_i\right)^2\left|\left\langle \Phi_n \left| \hat{\epsilon}\cdot\vec{R}\right| \Phi_i\right\rangle\right|^2. \tag{2.28}$$

Definimos os elementos da matriz do operador momento de dipolo de transição:

$$\vec{D}_{ni} \equiv \langle\Phi_n|\vec{D}|\Phi_i\rangle = \langle\Phi_n|q_e\vec{R}|\Phi_i\rangle. \tag{2.29}$$

Note que o produto interno entre o versor $\hat{\epsilon}$ e o vetor momento de dipolo $\vec{D}$ é a componente do momento de dipolo entre os estados inicial e final. Portanto, a equação (2.28) pode ser reescrita como:

$$\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 = \frac{A_0^2}{\hbar^2}\left(E_n - E_i\right)^2\left|\langle\Phi_n\left|D\cos\theta\right|\Phi_i\rangle\right|^2, \tag{2.30}$$

onde D é o módulo do momento de dipolo elétrico e θ é o ângulo formado entre $\hat{\epsilon}$ e $\vec{D}$. Considere que a radiação se propaga isotropicamente e é não-polarizada, então a função cosseno é uma média zenital de uma simetria esférica. Isto é:

$$\langle cos^2\theta\rangle = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} d\theta\,\mathrm{sen}\,\theta\cos^2\theta = \frac{1}{3}, \tag{2.31}$$

e, portanto, a equação (2.30) pode ser escrita como:

$$\left|V_{ni}^{\dagger}\right|^2 = \frac{A_0^2}{3\hbar^2}\left(E_n - E_i\right)^2\left|\langle\Phi_n|D|\Phi_i\rangle\right|^2. \tag{2.32}$$

Neste momento, podemos definir a força de oscilador no calibre de comprimento como sendo:

$$f_L^{i\to n} \equiv \frac{2m_e}{3\hbar^2 q_e^2}\left(E_n - E_i\right)|\langle\Phi_n|D|\Phi_i\rangle|^2, \tag{2.33}$$

uma grandeza adimensional que quantifica a probabilidade ou a intensidade de uma transição eletrônica ocorrer. Então, a equação (2.24) pode ser reescrita em termos da força de oscilador:

$$w_{i\to n} = \frac{\pi\omega_{ni}q_e^2A_0^2}{m_e}f_L^{i\to n}\delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \tag{2.34}$$

As próximas quantidades físicas de interesse são os fluxos absorvido e incidente. O primeiro é determinado pelo número de fótons absorvidos por segundo ou, simplesmente, pela potência absorvida:

$$\mathscr{P}_{\text{abs}} \equiv \hbar\omega w_{i\to n} = \frac{\pi\hbar\omega\omega_{ni}q_e^2A_0^2}{m_e} f_L^{i\to n}\delta(E_n - E_i - \hbar\omega), \tag{2.35}$$

que é o fluxo de energia transmitido para o sistema durante a transição eletrônica entre os estados $|\Phi_i\rangle$ e $|\Phi_n\rangle$. Já o fluxo incidente é dado por:

$$\mathscr{P}_{\text{inc}} = \langle c\ \mathcal{U}\rangle_t = 2\epsilon_0 c\omega^2 A_0^2, \tag{2.36}$$

onde c é a velocidade da luz e $\mathcal{U}$ é a densidade de estado do campo eletromagnético, dada pela expressão [113]:

$$\mathcal{U} = \frac{\epsilon_0}{2}\left(\left|\vec{E}\right|^2 + c^2\left|\vec{B}\right|^2\right), \tag{2.37}$$

utilizando as definições dos campos elétrico e magnético:

$$\vec{E} = -\frac{\partial\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t}, \tag{2.38}$$

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t). \tag{2.39}$$

Enfim, podemos obter a seção de choque de absorção. Ela é definida como a razão entre a quantidade de energia absorvida pelo sistema em relação ao tempo e ao fluxo de energia do campo de radiação, ou seja:

$$\sigma_{abs} \equiv \frac{\text{Potência Absorvida}}{\text{Fluxo de Energia da Radiação Incidente}} = \frac{\mathscr{P}_{\text{abs}}}{\mathscr{P}_{\text{inc}}}, \tag{2.40}$$

substituindo as equações (2.35) e (2.36) na equação (2.40), obtemos:

$$\sigma_{abs} = \frac{\dfrac{\pi\hbar\omega\omega_{ni}q_e^2A_0^2}{m_e} f_L^{i\to n}\delta(E_n - E_i - \hbar\omega)}{2\epsilon_0 c\omega^2 A_0^2} = \frac{\pi\hbar q_e^2}{2m_e\epsilon_0 c} f_L^{i\to n}\delta(E_n - E_i - \hbar\omega), \tag{2.41}$$

a seção de choque de absorção de um fóton por um elétron atômico, dentro das aproximações da teoria de perturbação de primeira ordem e de dipolo elétrico. Observe que a expressão (2.41), a seção de choque é uma função da energia e exibe um pico (delta de Dirac) sempre que $\hbar\omega$ corresponde ao espaçamento do nível de energia $\hbar\omega \approx E_n - E_i$. Além disso, note que a seção de choque têm dimensão L^2 e, neste trabalho, a unidade utilizada é em Mega Barns (Mb, onde 1 Barn é 10^{-24} cm^2).

Outro aspecto interessante da seção de choque de absorção deve-se à regra da soma de Thomas-Reiche-Kuhn. Isto é, se somarmos todos os possíveis estados disponíveis em uma faixa de frequência, a área total sob o gráfico da seção de choque deve ser constante,

pois a soma das forças de oscilador de todas as transições eletrônicas é igual ao número total de elétrons do sistema. Assim, integrando a equação (2.41), temos que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \sigma_{abs} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} f_L^{i\to n} \delta[(\omega_{ni} - \omega)\hbar] = \frac{\pi q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i\to n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \delta(\omega_{ni} - \omega), \tag{2.42}$$

onde, na última igualdade, o somatório reflete sobre todos os possíveis estados finais e utilizamos as propriedades da delta de Dirac, $\delta[(\omega_{ni} - \omega)\hbar] = \delta(\omega_{ni} - \omega)/\hbar$, e a integração sobre todo o espaço é igual a 1. Agora considere a seguinte relação de comutação:

$$\left[\vec{R}, \left[\vec{R}, H_0\right]\right] = -\frac{\hbar^2}{m_e}, \tag{2.43}$$

tomando o valor esperado em relação ao estado $|\Phi_i\rangle$, pode-se obter:

$$\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2(E_i - E_n)}{3q_e^2} |\langle \Phi_n | D | \Phi_i \rangle|^2 = -\frac{\hbar^2}{m_e} \Rightarrow \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2m_e(E_n - E_i)}{3\hbar^2 q_e^2} |\langle \Phi_n | D | \Phi_i \rangle|^2 = 1, \tag{2.44}$$

ou, simplesmente,

$$\sum_n f_L^{i\to n} = 1, \tag{2.45}$$

conhecida como a regra da soma de Thomas-Reiche-Kuhn. Portanto, a equação (2.42), toma a seguinte forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dE \sigma_{abs} = \frac{\pi q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c}, \tag{2.46}$$

que é a regra da soma de oscilação conhecida na Eletrodinâmica Clássica [113]. Esse é um dos primeiros resultados que demonstram a equivalência da Teoria Clássica Eletromagnética com a Mecânica Quântica.

Podemos reescrever a seção de choque em termos da densidade de estados finais $\rho_n(E)$. De acordo com a regra de ouro de Fermi, a taxa de transição para um contínuo de estados é dada pela equação (2.24). Comparando essa expressão com a definição de seção de choque, obtemos:

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi \hbar q_e^2}{2m_e \epsilon_0 c} \sum_{n=1}^{+\infty} f_L^{i\to n} \rho_n(E). \tag{2.47}$$

A seção de choque obtida pela expressão (2.41) é um caso ideal, onde impomos um limite de tempo extremamente grande, levando assim a densidade de probabilidade a uma delta de Dirac. De fato, em cálculos práticos, a quantidade de estados finais é finita e frequentemente aproximamos distribuições singulares, como a densidade de estados ou potenciais de curto alcance, por funções suaves do tipo gaussiana. Essa estratégia de regularização encontra paralelo no trabalho de Samuel F. Boys [114,115], que introduziu funções gaussianas como bases para integrais de repulsão eletrônica, viabilizando computacionalmente os métodos HF e pós-HF. Embora a regularização da densidade de estados e a expansão de orbitais em bases gaussianas tenham contextos distintos, ambas as abordagens compartilham a mesma ideia central, ou seja, substituir formas matematicamente complicadas por funções gaussianas tratáveis. Portanto, essa função

suave, em primeira aproximação, pode ser considerada como a função gaussiana centrada na energia do estado excitado $E_{\mathfrak{n}}$ e largura Γ:

$$\rho_{\mathfrak{n}}(E) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E-E_{\mathfrak{n}})^2}{2\Gamma^2}\right], \tag{2.48}$$

tal que, no limite de Γ tendendo a zero, retornamos ao caso de uma delta de Dirac [116]:

$$\delta(E-E_{\mathfrak{n}}) = \lim_{\Gamma\to 0} \frac{1}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E-E_{\mathfrak{n}})^2}{2\Gamma^2}\right]. \tag{2.49}$$

Portanto, consideramos que a distribuição de estados excitados de um sistema molecular apresenta um perfil gaussiano. As transições eletrônicas têm como estado inicial o estado fundamental $|\Phi_0\rangle$ e como estados finais um número finito (N_{ext}) de estados eletronicamente excitados, ocorrendo dentro do princípio de Franck-Condon, conforme discutido no Capítulo 1. Assim, substituindo a equação (2.48) na equação (2.47), obtemos:

$$\sigma_{abs} = \frac{\hbar q_e^2}{2m_e\epsilon_0 c} \frac{\pi}{\Gamma\sqrt{2\pi}} \sum_{n=1}^{N_{\text{ext}}} f_L^{0\to\mathfrak{n}} \exp\left[-\frac{(E-E_{\mathfrak{n}})^2}{2\Gamma^2}\right]. \tag{2.50}$$

A seção de choque de fotoabsorção teórica é descrita por um perfil gaussiano normalizado dentro da aproximação vertical. A equação (2.50) apresenta um parâmetro ajustável e duas grandezas a serem calculadas. O parâmetro Γ é definido com base no erro sistemático entre o experimento e a teoria, sendo 1,0 eV o limite máximo aceitável de acordo com a literatura em [103, 117–120]. As duas grandezas fundamentais são a energia de excitação vertical, $E - E_{\mathfrak{n}}$, e a força de oscilador, $f_L^{0\to\mathfrak{n}}$. O termo "vertical" refere-se ao fato de que a transição eletrônica ocorre dentro da região de Franck-Condon (para mais detalhes, veja a discussão que precede a Figura 1.7 no Capítulo 1). Ambas as grandezas são determinadas por métodos de estrutura eletrônica implementados computacionalmente, com destaque para a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, que será abordada na próxima seção.

2.2 TEORIAS PARA A DESCRIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS E PROCESSOS DE IONIZAÇÃO

2.2.1 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo estende os conceitos da DFT para problemas que envolvem potenciais dependentes do tempo. Seu fundamento teórico foi estabelecido por Runge e Gross em 1984 [121], que demonstraram o teorema análogo ao de Hohenberg-Kohn para o regime dependente do tempo, provando que a densidade eletrônica determina unicamente o potencial externo, a menos de uma função puramente dependente do tempo. Posteriormente, o teorema de Van Leeuwen [122] garantiu a existência de um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que reproduz exatamente a densidade do sistema interagente, estendendo o formalismo de Kohn-Sham para o domínio temporal. Nesta subseção, iremos analisar os principais aspectos da teoria. Não obstante, no Apêndice C encontram-se os detalhes sobre a formulação completa

da TD-DFT, incluindo a dedução detalhada das equações de Casida e as aproximações utilizadas.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano de N elétrons interagentes sob a ação de um potencial escalar dependente do tempo é dado por:

$$H(t) = T + U + V_{\text{ext}}(t), \tag{2.51}$$

onde T é o operador de energia cinética, U descreve a interação coulombiana entre elétrons e núcleos, e $V_{\text{ext}}(t)$ é o potencial externo dependente do tempo. Nosso objetivo é resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H(t)\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N, t), \tag{2.52}$$

que evolui um estado inicial $\Psi(t_0) = \Psi_0$ no intervalo $[t_0, t_1]$.

Assim como na DFT, a formulação de Kohn-Sham para o regime dependente do tempo introduz um sistema auxiliar de elétrons não interagentes, cuja densidade eletrônica é, por construção, idêntica à do sistema interagente real. As equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (TDKS, sigla em inglês para *Time Dependent Kohn-Sham*) são dadas por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t)\right]\psi_i(\vec{r}, t) = i\frac{\partial\psi_i(\vec{r}, t)}{\partial t}, \tag{2.53}$$

com a condição inicial $\psi_i(\vec{r}, t_0) = \psi_i^{(0)}(\vec{r})$, onde $\psi_i^{(0)}(\vec{r})$ são os orbitais de Kohn-Sham do estado fundamental. O potencial de Kohn-Sham dependente do tempo é definido como:

$$v_{\text{KS}}[\rho](\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}',\ t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{\text{xc}}[\rho](\vec{r}, t), \tag{2.54}$$

onde os termos à direita representam, respectivamente, o potencial externo de cada uma das contribuições dos N-elétrons ($V_{\text{ext}}(t) = \sum v_{\text{ext}}(\vec{r}_i, t)$), o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação. Este último incorpora todos os efeitos de muitos corpos não incluídos nos termos anteriores, e discutimos suas principais formulações dentro do contexto desta tese no Apêndice B.

A resolução completa das equações TDKS nem sempre é necessária. Quando a perturbação externa é suficientemente fraca e o sistema permanece próximo ao estado fundamental, a teoria da resposta linear [123,124] se destaca como uma ferramenta poderosa para extrair informações sobre o espectro de absorção. Neste regime, a densidade eletrônica é expandida em série de potências da perturbação:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}) + \rho_1(\vec{r}, t) + \cdots, \tag{2.55}$$

onde ρ_0 é a densidade do sistema não perturbado (obtida pela DFT) e ρ_1 é a contribuição linear (primeira ordem). A densidade de resposta linear é expressa em termos da função de resposta densidade-densidade, χ:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int dt' \int d^3r'\, \chi(\vec{r}, t|\vec{r}', t')\, \delta v_{\text{ext}}(\vec{r}', t'). \tag{2.56}$$

Aqui, $\chi(\vec{r}, t|\vec{r}', t')$ descreve a variação da densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$ e no tempo t em resposta a uma perturbação infinitesimal δv_{ext} aplicada no ponto $\vec{r}'$ e no tempo t'.

Fisicamente, χ é a função que conecta a causa ao efeito, ou seja, a perturbação à variação da densidade e, desse modo, incorpora toda a dinâmica do sistema interagente. Além disso, a integração dupla demonstra o princípio da causalidade nas equações. Isto é, a densidade em t depende da perturbação em todos os tempos anteriores $t' \leq t$.

Aplicando a regra da cadeia e utilizando as definições da função resposta de Kohn-Sham, χ_{KS}, e do núcleo de troca-correlação, K_{xc}, obtém-se a equação de Dyson para a função resposta:

$$\chi(\omega) = \chi_{\mathrm{KS}}(\omega) + \chi_{\mathrm{KS}}(\omega)\, f_{\mathrm{Hxc}}(\omega)\, \chi(\omega), \tag{2.57}$$

onde $f_{\mathrm{Hxc}} = f_{\mathrm{H}} + f_{\mathrm{xc}}$ é o núcleo Hartree-troca-correlação. O primeiro termo dessa equação, $\chi_{\mathrm{KS}}(\omega)$, representa a resposta do sistema de Kohn-Sham não interagente, ou seja, como os elétrons independentes responderiam à perturbação. O segundo termo corrige essa resposta aproximada por meio do núcleo (kernel) f_{Hxc}, que incorpora os efeitos de interação entre elétrons. Assim, o termo de Hartree (f_{H}) descreve a resposta do potencial coulombiano clássico à variação da densidade, enquanto o termo de troca-correlação (f_{xc}) contém os efeitos quânticos de troca e correlação eletrônica. Portanto, a equação de Dyson é uma equação integral que acopla a resposta não interagente (χ_{KS}) com as interações efetivas (f_{Hxc}), permitindo reproduzir a função resposta do sistema interagente à perturbação externa. Os pólos de $\chi(\omega)$ correspondem às energias de excitação do sistema interagente, ou seja, as frequências ressonantes nas quais a densidade eletrônica oscila, mesmo na ausência de uma perturbação externa.

Para obter os pólos, recorre-se à formulação matricial desenvolvida por Casida [125]. Escrevendo a função resposta de Kohn-Sham na representação de Lehmann [125, 126] em termos dos orbitais ocupados e virtuais e substituindo na equação (2.57), obtém-se uma equação de autovalores generalizada:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A}(\omega) & \mathbb{B}(\omega) \\ \mathbb{B}^*(\omega) & \mathbb{A}^*(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{I} & 0 \\ 0 & \mathbb{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix}, \tag{2.58}$$

onde as matrizes $\mathbb{A}$ e $\mathbb{B}$ contêm informações sobre as energias de Kohn-Sham e o núcleo de Hartree-troca-correlação, e os vetores $\boldsymbol{X}$ e $\boldsymbol{Y}$ representam as amplitudes das transições buraco-partícula (excitações) e partícula-buraco (desexcitações), respectivamente. Os autovalores generalizados ω desta equação fornecem as energias de excitação vertical do sistema, enquanto os autovetores generalizados permitem calcular as forças do oscilador.

2.2.2 Teoria do Defeito Quântico

A Teoria do Defeito Quântico (QDT, sigla do inglês *Quantum Defect Theory*) estabelece o formalismo teórico para descrever estados ligados e contínuos de ionização em átomos e moléculas. Os estados ligados se organizam em séries de Rydberg, sequências de estados excitados cujas energias convergem assintoticamente para um limite de ionização à medida que o número quântico principal aumenta. No espectro de energia, essas séries se manifestam como estruturas que convergem para o limiar de ionização.

As séries de Rydberg remontam ao final do século XIX, quando Johann Balmer [127], Johannes Rydberg [128] e Walther Ritz [129] descreveram as linhas espectrais do hidrogênio e de outros átomos que seguem relações matemáticas. Essas relações tiveram como primeira fundamentação teórica o modelo atômico de Bohr, que associa cada série a transições eletrônicas entre níveis de energias quantizados. No entanto, para átomos multieletrônicos, essas relações empíricas perdem a generalidade, pois a energia dos estados

excitados passa a depender também do momento angular ℓ. Em outras palavras, os elétrons internos blindam parcialmente a carga nuclear para os elétrons externos. Dessa forma, elétrons externos em orbitais de baixo ℓ penetram a região do caroço de maneira mais eficiente do que aqueles de alto ℓ, experimentando uma carga nuclear efetiva maior. Essa penetração desigual modifica os níveis de energia em relação ao modelo hidrogenoide.

Neste contexto, surge a Teoria do Defeito Quântico, desenvolvida por Douglas R. Hartree [130], Michael J. Seaton [131–134], Frank S. Ham [135], Ugo Fano [136] e Kao-Tsai Lu [137]. Ela sistematiza a complexidade da espectroscopia atômica e molecular, descrevendo o desvio dos níveis de energia de Rydberg em relação à fórmula do átomo de hidrogênio por meio de um único parâmetro: o Defeito Quântico. Nesta subseção, faremos uma breve descrição teórica da formulação da Teoria do Defeito Quântico, restrita a um único canal de excitação. A formulação mais geral (Teoria do Defeito Quântico Multicanal) encontra-se no Apêndice C. Por fim, apresentaremos os parâmetros de defeito quântico utilizados nesta tese e o protocolo experimental para sua determinação.

Em um sistema atômico ou molecular neutro descrito por um elétron de Rydberg e o centro iônico, tal que contem um único limite de ionização E_I, para um dado momento angular ℓ, a equação radial acoplada (veja mais detalhes a na euqação C.90) pode ser escrita, em unidades atômicas de Hartree[3], como sendo [138]:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - E\right] F(r) = 0, \tag{2.59}$$

onde $E = E_{n,\ell} - E_I$ é a energia do elétron em relação ao limite de ionização e $V(r)$ é o potencial efetivo de curto alcance. A equação (2.59) descreve a função radial reduzida de um elétron de Rydberg movendo-se em um potencial efetivo. Note que o potencial efetivo depende de ℓ, introduzindo a barreira centrífuga $\ell(\ell+1)/2r^2$. Essa barreira é mais intensa para pequenos valores de r e decai rapidamente com o aumento da distância, de modo que a probabilidade de encontrar o elétron próximo à origem é pequena para $\ell \neq 0$, exceto para estados com $\ell = 0$.

Para grandes distâncias ($r \to \infty$), o potencial de curto alcance $V(r)$ se anula, e o potencial efetivo reduz-se ao potencial Coulombiano:

$$V_{\text{eff}}(r) \approx -\frac{Z}{r}, \tag{2.60}$$

onde Z é a carga nuclear efetiva vista pelo elétron de Rydberg, tal que $Z \approx 1$ para átomos neutros. Nessa região, a equação (2.59):

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \left(2E + \frac{2Z}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right) F = 0, \tag{2.61}$$

tal que, para átomos neutros, esta é a equação de Coulomb padrão. As soluções linearmente independentes da equação de Coulomb são as funções regulares $f_\ell(\eta, \rho)$ e as funções irregulares $g_\ell(\eta, \rho)$. Seu comportamento assintótico é:

$$f_\ell(\eta, \rho) \sim \text{sen}\left(\rho - \eta\ln(2\rho) - \frac{\ell\pi}{2} + \sigma_\ell\right), \tag{2.62}$$

[3]A saber: $q_e = m_e = \hbar = k_B = 4\pi\epsilon_0 = \frac{\mu_0 c^2}{4\pi} = \frac{\alpha c}{2} = 1$

$$g_\ell(\eta,\rho) \sim \cos\left(\rho - \eta\ln(2\rho) - \frac{\ell\pi}{2} + \sigma_\ell\right), \tag{2.63}$$

onde $\rho = kr$, $k = \sqrt{2E}$, $\eta = -Z/k$ é parâmetro de Sommerfeld [138] e $\sigma_\ell = \arg\Gamma(\ell+1+i\eta)$ é a fase de Coulomb.

A solução geral na região assintótica é uma combinação linear das soluções regular e irregular:

$$F_\ell(r) \sim f_\ell(\eta,\rho)\cos(\beta_\ell) - g_\ell(\eta,\rho)\,\mathrm{sen}(\beta_\ell), \quad r\to\infty, \tag{2.64}$$

e substituindo as formas assintóticas (2.62) e (2.63), obtemos:

$$F_\ell(r) \sim \mathrm{sen}\left(\rho - \eta\ln(2\rho) - \frac{\ell\pi}{2} + \sigma_\ell - \beta_\ell\right), \tag{2.65}$$

onde β_ℓ se reduz apenas como deslocamento de fase causado pelo potencial de curto alcance $V(r)$.

O defeito quântico δ_ℓ é definido em termos do deslocamento de fase:

$$\pi\delta_\ell = \beta_\ell \pmod{\pi}, \tag{2.66}$$

onde $\pmod{\pi}$ indica que a igualdade é válida a menos de um múltiplo inteiro de π, ou seja, $\pi\delta_\ell = \beta_\ell + k\pi$, tal que $k \in \mathbb{Z}$.

Para estados ligados ($E < 0$), definimos o número de onda imaginário $\kappa = \sqrt{-2E} > 0$. A condição de que a função de onda seja regular na origem e decaia exponencialmente em $r \to \infty$ leva à relação:

$$\cot(\pi\nu) = \cot(\pi\delta_\ell), \tag{2.67}$$

onde ν é o número quântico efetivo. Esta igualdade implica que ν e δ_ℓ diferem por um inteiro:

$$\nu = n - \delta_\ell, \tag{2.68}$$

onde n é um número inteiro que identifica o nível de energia na série de Rydberg.

O número quântico efetivo está relacionado à energia através da expressão:

$$E = -\frac{1}{2\nu^2}. \tag{2.69}$$

Retornando às unidades do SI e introduzindo a constante de Rydberg:

$$\mathcal{R}_\mathrm{H} = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \approx 13{,}61 \text{ eV}, \tag{2.70}$$

e o potencial de ionização E_I, no limite para $n \to \infty$, obtemos a fórmula de Rydberg generalizada:

$$E_{n,\ell} = E_\mathrm{I} - \frac{\mathcal{R}_\mathrm{H}}{(n-\delta_\ell)^2}, \tag{2.71}$$

que é a equação fundamental da Teoria do Defeito Quântico [130, 131].

Na prática experimental, os defeitos quânticos são determinados ajustando os níveis observados à equação (2.71). Para maior precisão, utiliza-se a fórmula de Ritz estendida [100]:

$$\delta_\ell(n) = \delta_\ell^{(0)} + \frac{a}{(n-\delta_\ell^{(0)})^2} + \frac{b}{(n-\delta_\ell^{(0)})^4} + \cdots , \tag{2.72}$$

onde $\delta_\ell^{(0)}$ é o defeito quântico limite para $n \to \infty$. A sistematização da análise dos dados espectroscópicos, através de gráficos e ajustes de extrapolação, também é conhecida como método de Edlén [139, 140].

A determinação das séries de Rydberg em sistemas moleculares depende de três informações essenciais: a identificação do átomo mais pesado, a energia de ionização do sistema e o valor do defeito quântico. Átomos mais pesados contribuem mais para os estados de Rydberg. Já a energia de ionização, seja adiabática ou vertical, é o limite superior da série. Os valores de defeito quântico foram organizados de acordo com o período de cada átomo na Tabela Periódica [141]. Os intervalos para os valores de defeito quântico das séries de Rydberg $\ell = 0, 1$ e 2 (s, p e d, respectivamente) para os elementos do Hélio até o Neônio estão na Tabela 2.1 e para os elementos do Sódio até o Argônio estão na Tabela 2.2 [142].

Tabela 2.1 – Valores do Defeito Quântico das séries de Rydberg s, p e d para os elementos do Hélio até o Neônio [142].

Valores do Defeito Quântico	Caráter da Série de Rydberg
$0{,}70 < \delta_0 \leq 1{,}00$	s
$0{,}50 < \delta_1 \leq 0{,}70$	p
$0{,}35 < \delta_1 \leq 0{,}50$	p'
$0{,}20 < \delta_1 \leq 0{,}35$	p''
$0{,}10 < \delta_2 \leq 0{,}20$	d
$0{,}05 < \delta_2 \leq 0{,}10$	d'
$0{,}00 < \delta_2 \leq 0{,}05$	d''

Tabela 2.2 – Valores do Defeito Quântico das séries de Rydberg s, p e d para os elementos do Sódio até o Argônio [142].

Valores do Defeito Quântico	Caráter da Série de Rydberg
$1{,}70 < \delta_0 \leq 2{,}00$	s
$1{,}50 < \delta_1 \leq 1{,}70$	p
$1{,}35 < \delta_1 \leq 1{,}50$	p'
$1{,}20 < \delta_1 \leq 1{,}35$	p''
$0{,}60 < \delta_2 \leq 0{,}70$	d
$0{,}20 < \delta_2 \leq 0{,}60$	d'
$0{,}00 < \delta_2 \leq 0{,}20$	d''

Note que os apóstrofos designam a orientação espacial das componentes dos orbitais moleculares e estão diretamente relacionados aos valores do número quântico magnético. Em átomos, a simetria esférica garante que as três componentes de um orbital p ($m_\ell = -1, 0, +1$) sejam degeneradas, podendo ser representadas pelos orbitais p_x, p_y e p_z. Em moléculas, entretanto, a simetria esférica é quebrada. Os estados de caráter p passam a

pertencer a diferentes representações irredutíveis do grupo pontual da molécula, originando séries de Rydberg distintas, frequentemente denominadas p, p' e p'' (não necessariamente nesta ordem), cada uma caracterizada por um defeito quântico específico.

Para $\ell = 2$, existem cinco componentes de um orbital d. Em átomos, essas componentes ($m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$) se agrupam em três conjuntos com diferentes valores de $|m_\ell|$: $|m_\ell| = 0$ (uma componente), $|m_\ell| = 1$ (duas componentes) e $|m_\ell| = 2$ (duas componentes). Dependendo da simetria molecular, algumas dessas componentes podem permanecer degeneradas, originando, em geral, três séries de Rydberg distintas, denotadas por d, d' e d''. Cada uma dessas séries é caracterizada por um defeito quântico específico, cujo valor reflete a penetração do elétron de Rydberg no caroço molecular e a quebra da degenerescência causada pelo potencial molecular não-esférico.

Por fim, a análise espectral das séries de Rydberg nesta tese segue o seguinte protocolo:

- Identificamos a energia de ionização experimental do sistema e, a partir da distribuição eletrônica do átomo mais pesado, determinamos o n inicial da série. Por exemplo, em um sistema cujo átomo mais pesado é o flúor, a sua distribuição eletrônica é $[^9\mathrm{F}] = 1s^2 2s^2 2p^5$. Logo, a camada de valência têm $n = 2$ e a série de Rydberg inicia-se em $n = 3$.

- Aplicamos as informações na equação (2.71) e obtemos o valor da energia da série.

- Identificamos o pico ou ombro correspondente no espectro experimental.

- Com a energia obtida no item anterior, substituímos em $E_{n,\ell}$ para obter δ_ℓ:

$$\delta_\ell = n - \sqrt{\frac{\mathcal{R}_\mathrm{H}}{E_I - E_{n,\ell}}}. \tag{2.73}$$

- A partir do parâmetro de defeito quântico, determinamos qual é a série de Rydberg.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO DE FOTOABSORÇÃO

Para interpretar os espectros de fotoabsorção das moléculas estudadas nesta tese, é necessário distinguir os estados de valência e os estados de Rydberg. Os primeiros envolvem elétrons em orbitais moleculares compactos, típicos da camada de valência, enquanto os segundos descrevem elétrons excitados para orbitais difusos de alto número quântico principal, comportando-se de maneira semelhante a um átomo hidrogenoide. A descrição detalhada dos orbitais atômicos e moleculares, incluindo a solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio e a teoria do orbital molecular, encontra-se no Apêndice D. Nesta seção, analisaremos as assinaturas espectrais características desses dois tipos de estados excitados e os fenômenos que emergem quando simetrias são quebradas.

2.3.1 Distinção Espectral entre Estados de Valência e de Rydberg

Os estados de valência resultam de transições eletrônicas a partir da camada de valência, envolvendo orbitais moleculares relativamente compactos. Dependendo da simetria e da orientação espacial, esses orbitais podem ser classificados com caráter σ, π e par isolado. No caso de um orbital do tipo σ, ele contém simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear, formado por combinações frontais de orbitais atômicos. No caso de um orbital do tipo π, ele contém simetria, cuja fase da função de onda se inverte sob rotação de 180°, formado por combinações laterais de orbitais p. Ainda existe uma terceira categoria denominada orbitais não-ligantes, frequentemente associada a pares isolados (*lone pairs*) de elétrons, como os orbitais n_{F} em moléculas fluoradas ou n_{Cl} em moléculas cloradas.

Por outro lado, os estados de Rydberg descrevem elétrons excitados em orbitais de alto número quântico principal n, que estão localizados a uma grande distância do caroço molecular (ou centro iônico). Esses orbitais são classificados pelo número quântico azimutal ℓ, dando origem às séries s ($\ell = 0$), p ($\ell = 1$), d ($\ell = 2$), f ($\ell = 3$), e assim sucessivamente. Para orbitais com alto ℓ (baixa penetração), o elétron de Rydberg interage com o centro iônico como se fosse uma carga puntiforme aproximadamente esférica, comportando-se como um sistema quase-hidrogenoide. Quanto menor o valor de ℓ, maior a penetração do orbital de Rydberg na região do caroço, o que influencia diretamente o valor do defeito quântico δ_ℓ e, consequentemente, a energia do estado, afastando o sistema da idealização hidrogenoide.

A Figura 2.3 ilustra as diferenças entre os estados excitados de valência e de Rydberg em termos de curvas de energia potencial e perfis das bandas de absorção na seção de choque. Primeiro, em relação à profundidade do poço de potencial, observamos que o estado de valência, representado pela curva verde, apresenta um poço de potencial significativamente mais profundo do que o estado de Rydberg, representado pela curva vermelha. Isso ocorre porque o elétron de valência interage fortemente com o centro molecular, enquanto o elétron de Rydberg, por estar distante, sente apenas um potencial Coulombiano efetivo fraco. Segundo, em relação à largura da banda de absorção na seção de choque, observamos que a banda do estado de valência é visivelmente mais larga do que a do estado de Rydberg. Esta diferença é consequência direta do princípio da incerteza energia-tempo, ou seja, $\Delta E \Delta t \sim \hbar$. Os estados de valência têm tempos de vida da ordem de 10^{-15} s a 10^{-11} s, resultando no alargamento da banda de absorção, enquanto os estados de Rydberg têm tempos de vida mais longos, da ordem de 10^{-11} s e 10^{-9} s. Consequentemente, a banda de absorção se apresenta mais fina no espectro [13, 100].

Além da distinção entre os estados de valência e de Rydberg, os espectros de fotoabsorção frequentemente exibem progressões vibracionais. Uma progressão vibracional consiste em uma sequência de picos quase-periódicos espaçados que correspondem a transições do mesmo estado eletrônico para diferentes níveis vibracionais do estado excitado, cujas intensidades relativas são determinadas pelos fatores de Franck-Condon. Deste modo, é importante não confundir uma progressão vibracional com uma série de Rydberg. Enquanto a primeira apresenta picos com espaçamento aproximadamente constante e converge para o limite de dissociação do estado excitado, a segunda exibe picos cujo espaçamento diminui progressivamente com o aumento do número quântico principal n, convergindo assintoticamente para o limite de ionização. No entanto, as estruturas estreitas que aparecem no espectro podem não ser originadas apenas de estados de Rydberg. Se a resolução do aparato experimental for suficientemente alta, podem surgir estruturas finas e

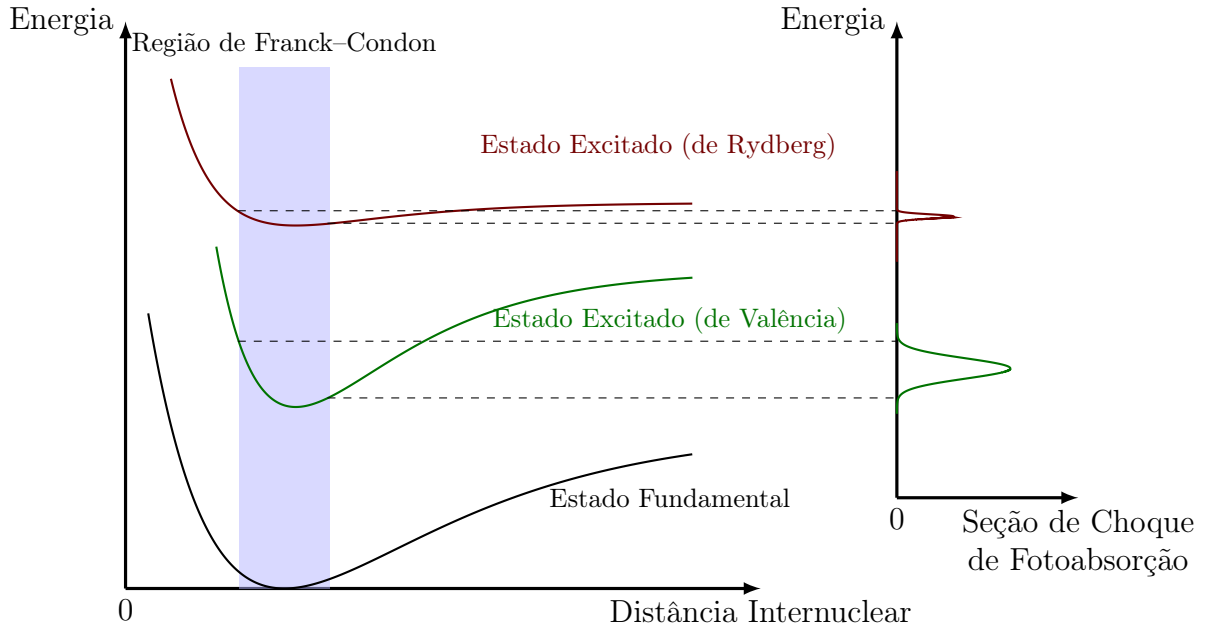


Figura 2.3 – Representação das transições eletrônicas para um estado de valência (curva verde) e para um estado de Rydberg (curva vermelha) a partir do estado fundamental (curva preta) dentro da região de Franck-Condon (região em azul sombreado). Estados de valência são mais estáveis do que estados de Rydberg e, consequentemente, a banda de absorção de um estado de valência é mais larga do que a banda de absorção de um estado de Rydberg. Figura retirada de [53].

quase-periódicas relacionadas ao acoplamento vibrônico de um estado eletrônico específico. A Figura 2.4 ilustra esse fenômeno.

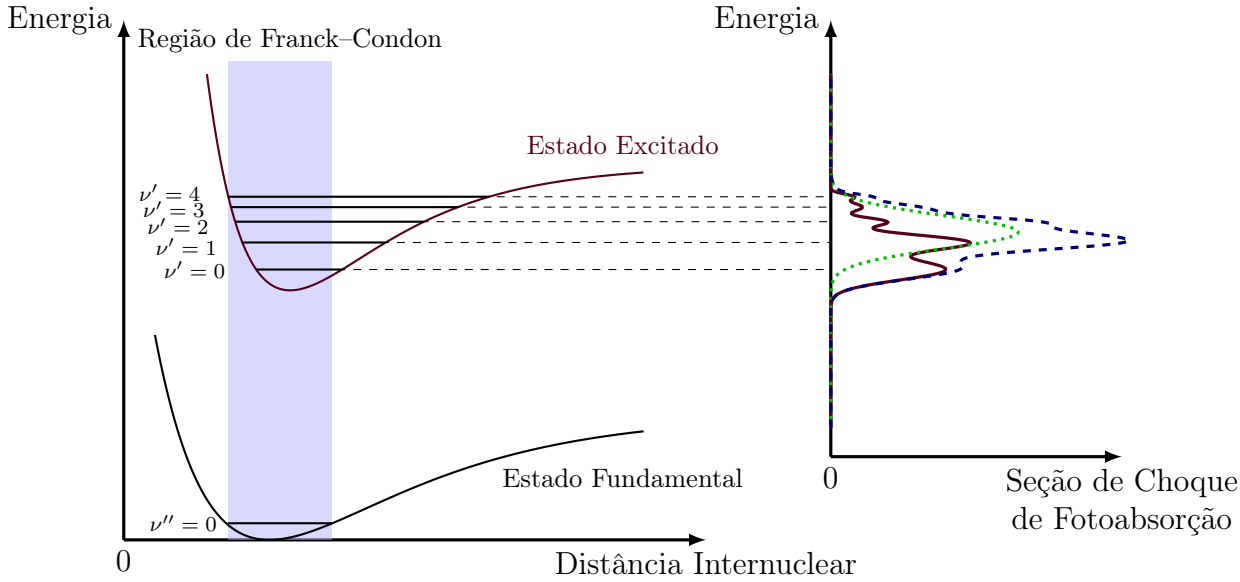


Figura 2.4 – Representação da progressão vibracional a partir do estado fundamental (curva preta) para um estado eletronicamente excitado (curva em bordô) na região de Franck-Condon (região em azul). A progressão vibracional se apresenta na seção de choque como a sobreposição (curva tracejada em azul) das seções de choque do estados excitados eletrônico (curva pontilhada em verde) e vibracional (curva em bordô). Imagem retirada de [53].

A Figura 2.4 demonstra que o espectro de absorção é o resultado da convolução de dois componentes distintos advindos do estado fundamental, representado pela curva preta, dentro da região de Franck-Condon, representada pelo retângulo azul. A transição eletrônica pura, representada pelo envelope pontilhado verde, determina a posição central da banda e sua intensidade global. As transições vibrônicas, representadas pelos picos individuais na curva sólida bordô, correspondem a diferentes números quânticos vibracionais ν' do estado excitado. A componente eletrônica é responsável por aumentar a magnitude na seção de choque de cada uma das estruturas vibrônicas, mas não por gerar as próprias estruturas, pois a origem das estruturas individuais está na sobreposição das funções de onda vibracionais.

A intensidade relativa de cada pico vibrônico é governada pelo princípio de Franck-Condon. Este princípio estabelece que a probabilidade de uma transição vibracional é proporcional ao grau de sobreposição entre as funções de onda vibracionais do estado fundamental e do estado excitado. Quanto maior a sobreposição entre essas funções de onda, mais intensa é a transição vibrônica correspondente.

A extensão da progressão vibracional está diretamente relacionada à diferença entre as geometrias de equilíbrio (ponto mínimo no eixo da distância internuclear) dos estados fundamental e excitado. Em estados de Rydberg, o elétron excitado encontra-se distante do centro molecular, de modo que a geometria de equilíbrio é próxima à do estado fundamental (poço raso). Consequentemente, a sobreposição das funções de onda vibracionais concentra-se nos níveis mais baixos, resultando em progressões vibracionais curtas e, geralmente, observam-se apenas as transições para $\nu' = 0$ e $\nu' = 1$. Em contraste, estados de valência envolvem uma reorganização significativa da densidade eletrônica na região do centro iônico, deslocando a geometria de equilíbrio do estado excitado em relação ao estado fundamental. Isso produz uma maior distribuição da sobreposição das funções de onda vibracionais, resultando em progressões vibracionais longas, que se estendem por vários números quânticos.

2.3.2 Regras de Seleção e o Efeito Jahn-Teller

As transições eletrônicas são governadas por regras de seleção que determinam as probabilidades dos possíveis estados finais a partir do estado fundamental. As principais regras de seleção são as de spin e de simetria [47, 56, 100, 143, 144] e são consequências diretas da equação (2.29). Assim, sejam os estados inicial e final decompostos em funções spin-orbital representadas, respectivamente, por $|\Phi_i\rangle = |\psi_i\rangle \otimes |\sigma_i\rangle$ e $|\Phi_f\rangle = |\psi_f\rangle \otimes |\sigma_f\rangle$, onde $|\psi\rangle$ é a função orbital e $|\sigma\rangle$ é a função de spin. Logo, na aproximação de dipolo elétrico, o operador dipolo elétrico pode ser escrito como:

$$\vec{D}_{fi} = \langle \psi_f \sigma_f | q_e \vec{R} | \psi_i \sigma_i \rangle = \langle \psi_f | q_e \vec{R} | \psi_i \rangle \langle \sigma_f | \sigma_i \rangle. \tag{2.74}$$

Se o elemento de matriz $\vec{D}_{fi}$ for igual a zero, a transição é proibida. Por outro lado, se for diferente de zero, a transição é permitida.

As regras de seleção por spin estabelecem que transições entre estados de mesma multiplicidade de spin são favorecidas. Assim, se os estados de spin inicial e final são ortogonais, então o produto $\langle \sigma_f | \sigma_i \rangle$ é zero. Isso é representado matematicamente por:

$$\Delta S = 0, \tag{2.75}$$

ou seja, quando o estado fundamental do sistema molecular é singleto, então um estado eletronicamente excitado tripleto é proibido por regras de seleção de spin.

Já as regras de seleção por simetria decorrem do termo $\langle\psi_f|q_e\vec{R}|\psi_i\rangle$ da expressão (2.74) e a transição será permitida se for diferente de zero ou proibida se for igual a zero. Uma outra maneira elegante de determinar essa regra de seleção é pela Teoria de Grupos [144]. Os estados fundamental e excitado, assim como o operador de dipolo, podem ser caracterizados por representações irredutíveis dentro de um grupo pontual. Logo, se o produto das representações irredutíveis contiver a representação irredutível totalmente simétrica, a transição é permitida. Essa regra de seleção pode ser expressa por:

$$\Gamma_{\mathrm{EF}} \otimes \Gamma_{\mathrm{D}} \otimes \Gamma_{\mathrm{EE}} \supset \Gamma_{\mathrm{Sim}}, \tag{2.76}$$

onde Γ_{EF} é a representação irredutível do estado fundamental, Γ_{D} é a representação irredutível do operador momento de dipolo, Γ_{EE} é a representação irredutível do estado excitado e Γ_{Sim} é a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual. Analogamente, quando ocorre um acoplamento vibrônico, esta regra pode ser generalizada e é descrita como:

$$\Gamma_{\mathrm{EF}} \otimes \Gamma_{\mathrm{D}} \otimes \Gamma_{\mathrm{EE}} \otimes \Gamma_{\mathrm{V}} \supset \Gamma_{\mathrm{Sim}}, \tag{2.77}$$

onde Γ_{V} é a representação irredutível do modo vibracional do acoplamento vibrônico. Portanto, quando as equações (2.76) ou (2.77) não são respeitadas, uma transição é proibida pela regra de seleção de simetria.

As regras de seleção nem sempre são cumpridas. As transições formalmente proibidas podem se tornar permitidas por meio do acoplamento vibrônico, no qual vibrações assimétricas da molécula quebram temporariamente a simetria, resultando na violação da aproximação de Born-Oppenheimer (veja mais detalhes dessa aproximação no Apêndice A.1) e levando ao aparecimento de bandas no espectro de absorção. Um dos fenômenos mais relevantes nesse contexto é o Efeito Jahn-Teller (JTE, sigla do inglês *Jahn-Teller Effect*). Descrito pela primeira vez em 1937 por Hermann A. Jahn e Edward Teller [145, 146], o teorema que leva seus nomes estabelece que qualquer molécula poliatômica não-linear em estado eletrônico degenerado é intrinsecamente instável e sofrerá uma quebra espontânea de simetria, resultando, consequentemente, em maior estabilidade (menor energia) do sistema. O teorema é enunciado da seguinte maneira [47]:

Teorema 1 (Teorema de Jahn-Teller) *Uma configuração de uma molécula poliatômica para um estado eletrônico que apresenta degenerescência orbital não pode ser estável em relação a todos os deslocamentos dos núcleos, a menos que, na configuração original, os núcleos estejam todos alinhados em linha reta.*

A formulação deste teorema pode ser feita através da Teoria de Grupos. Seja Γ_{ele} a representação irredutível do estado eletrônico degenerado no grupo pontual $\mathbb{F}$. Para que uma distorção nuclear espontânea ocorra, deve existir pelo menos um modo vibracional cuja representação irredutível Γ_{V} satisfaça:

$$[\Gamma_{\mathrm{ele}} \otimes \Gamma_{\mathrm{ele}}]_{\mathrm{Sim}} \supset \Gamma_{\mathrm{V}}, \tag{2.78}$$

tal que, $[\Gamma_{\mathrm{ele}} \otimes \Gamma_{\mathrm{ele}}]_{\mathrm{Sim}}$ é uma representação irredutível totalmente simétrica do produto direto. A equação (2.78) traduz que a distorção nuclear pode misturar as componentes do estado degenerado, o que resulta na remoção da degenerescência.

A demonstração deste teorema [145, 146] revela que, para todo e qualquer grupo pontual de moléculas não-lineares, quando Γ_{ele} é degenerado, sempre existe um modo

vibracional que satisfaz a condição expressa pela equação (2.78). Logo, a configuração altamente simétrica é um ponto crítico instável (um máximo ou ponto de sela) na superfície de energia potencial.

No caso particular do problema $E \otimes e$, em que um estado eletrônico duplamente degenerado (E) se acopla a um modo vibracional também duplamente degenerado (e), a Figura 2.5 ilustra esquematicamente o Efeito Jahn-Teller. O ponto central do gráfico ($Q = 0$) representa a configuração de referência de alta simetria, onde o estado eletrônico é duplamente degenerado. Neste ponto, não há um mínimo de energia. Pelo contrário, as correções de energia induzidas pelo deslocamento nuclear são lineares em Q, removendo a degenerescência à medida que os núcleos se afastam da posição de alta simetria. Assim, o estado eletrônico se divide em dois ramos, um ramo superior sobe em energia, enquanto o ramo inferior desce. Ao incluir a energia elástica do sistema (que resiste à deformação), a curva resultante apresenta dois mínimos equivalentes em $Q = \pm Q_0$, que representam as novas configurações estáveis de simetria reduzida. A energia de estabilização de Jahn-Teller (E_{JT}) representa o ganho energético obtido com a distorção espontânea [147]. Como consequência, a transição eletrônica vertical ocorre com energia menor do que a transição prevista a partir da configuração de alta simetria, contribuindo para o deslocamento da banda de absorção para regiões de mais baixa energia no espectro de fotoabsorção [47].

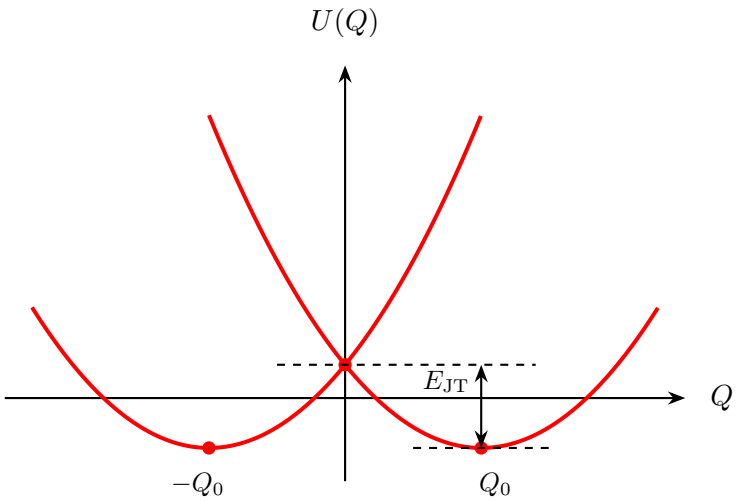


Figura 2.5 – Superfície de energia potencial ilustrando o Efeito Jahn-Teller de primeira ordem (problema $E \otimes e$). No ponto de alta simetria ($Q = 0$), os estados são degenerados, porém instáveis. Ao se distorcer, a degenerescência é removida: o ramo inferior desce, formando dois mínimos em $Q = \pm Q_0$, enquanto o ramo superior sobe. A energia E_{JT} indica o ganho energético com a distorção. Adaptado de [147].

O efeito Jahn-Teller descrito anteriormente é também denominado na literatura como Efeito Jahn-Teller de primeira ordem. Isto é, existe o efeito Jahn-Teller de segunda ordem ou Pseudo-Efeito Jahn-Teller (PJTE, sigla do inglês *Pseudo-Jahn-Teller Effect*) [47, 147, 148]. Ele generaliza o teorema de Jahn-Teller para sistemas em que o estado eletrônico fundamental não é originalmente degenerado, mas apresenta um estado excitado de energia suficientemente próximo, ou seja, uma quase-degenerescência. Neste caso, o acoplamento vibrônico entre o estado fundamental e este estado excitado pode gerar uma instabilidade na configuração de alta simetria, levando a uma distorção espontânea da geometria molecular.

A superfície de energia potencial característica do Pseudo Efeito Jahn-Teller (PJTE) está representada na Figura 2.6. Diferentemente do JTE de primeira ordem,

onde as superfícies dos estados se cruzam em uma interseção cônica, no PJTE ocorre um cruzamento evitado (*avoided crossing*), resultando na repulsão entre os níveis de energia. A curva azul tracejada representa a previsão da aproximação de Born-Oppenheimer para o estado de menor energia na configuração de alta simetria, com um mínimo em $Q = 0$. A curva vermelha mostra o efeito do acoplamento vibrônico com um estado de energia próximo, que remove a pseudo-degenerescência e gera dois mínimos equivalentes em $Q = \pm Q_0$, separados por um máximo local em $Q = 0$.

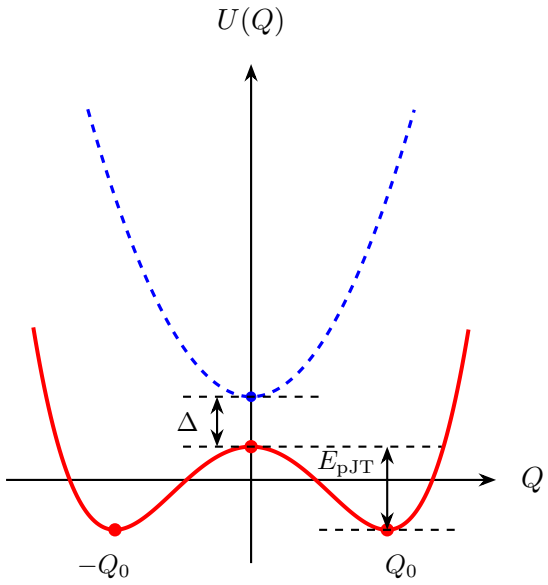


Figura 2.6 – Superfície de energia potencial $U(Q)$ ilustrando o Pseudo Efeito Jahn-Teller (PJTE). A curva azul tracejada representa a previsão de Born-Oppenheimer para o estado de menor energia, com mínimo em $Q = 0$. A curva vermelha mostra o efeito do acoplamento vibrônico, que gera dois mínimos equivalentes em $Q = \pm Q_0$, separados por um máximo local em $Q = 0$. A energia de estabilização (E_{pJT}) e a barreira de reorientação (Δ) estão indicadas. Figura adaptada de [147, 148].

No PJTE, dois estados eletrônicos não degenerados são acoplados por uma coordenada de distorção nuclear Q. Na configuração de referência de alta simetria ($Q = 0$), esses estados possuem energias diferentes, separadas por uma diferença de energia Δ (barreira de reorientação). O acoplamento vibrônico entre eles reduz a curvatura do estado de menor energia e aumenta a curvatura do estado de maior energia. Esse efeito é mais pronunciado quanto menor for o Δ e quanto mais forte for o acoplamento entre os estados.

O critério para instabilidade estrutural em $Q = 0$ ocorre quando o acoplamento vibrônico é suficientemente forte em relação à diferença de energia entre os estados e à rigidez elástica primária do sistema. Quando essa condição é satisfeita, a curvatura do estado de menor energia torna-se negativa, resultando em um máximo local em $Q = 0$ e no surgimento de dois novos mínimos equivalentes em $Q = \pm Q_0$. Diferentemente do JTE de primeira ordem (Figura 2.5), onde a força de distorção é linear e imediata, no PJTE a força no ponto de alta simetria ($Q = 0$) é inicialmente nula e a distorção é quadrática [147].

Duas grandezas fundamentais caracterizam o PJTE. A barreira de reorientação (Δ) é a diferença entre o mínimo da curva de Born-Oppenheimer em $Q = 0$ (curva azul tracejada) e os mínimos em $Q = \pm Q_0$ (curva vermelha), representando o ganho energético obtido com a distorção espontânea. A energia de estabilização (E_{pJT}) é a diferença entre o

máximo em $Q = 0$ e os mínimos em $Q = \pm Q_0$, correspondendo à energia necessária para o sistema transitar entre as duas geometrias distorcidas equivalentes.

A magnitude da barreira em relação à energia térmica disponível determina o comportamento observado. Quando a barreira é muito maior que $k_B T$, o sistema exibe o efeito Jahn-Teller estático, com a molécula fixa em um dos mínimos. Quando a barreira é comparável ou menor que $k_B T$, ocorre efeito dinâmico, com oscilação rápida entre os mínimos. Em temperaturas suficientemente baixas, pode ocorrer tunelamento quântico através da barreira, levando a desdobramentos nos níveis vibracionais observáveis espectroscopicamente.

Por fim, o PJTE manifesta-se em um espectro de fotoabsorção de várias maneiras. Ela pode ser descrita pela redução da energia de transição em relação às previsões dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, uma vez que o estado de menor energia é estabilizado pela distorção. Outra maneira se dá pelo aparecimento de estruturas vibracionais complexas, devido ao acoplamento com modos vibracionais específicos. Ou então pelo alargamento ou desdobramento de bandas, resultante da coexistência de conformações distorcidas equivalentes. A presença de bandas em energias inferiores às previstas teoricamente é uma assinatura característica da estabilização do estado fundamental via acoplamento PJTE.

3 ANÁLISES PRELIMINARES E DETALHES COMPUTACIONAIS

Neste capítulo, descreveremos a metodologia empregada em comum para as moléculas de ciclohexeno, ciclohexano, clorociclohexano e 3-fluortolueno. A Teoria do Funcional da Densidade é utilizada para determinar as geometrias otimizadas, as energias dos estados fundamentais com energia de correção de ponto zero, os modos vibracionais e outras grandezas essenciais para os cálculos dos estados excitados. Nos próximos capítulos, os principais resultados de cada sistema baseiam-se na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, que fornece as energias de excitação vertical e a força de oscilador. Em todos os casos, a descrição do fenômeno de fotoabsorção é guiada pelas medidas experimentais.

A pedra fundamental da DFT reside na descrição das energias cinéticas e de troca de um sistema multi-eletrônico através do funcional denominado "troca-correlação". A estrutura matemática baseia-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn [149], que estabelecem o princípio variacional da teoria. Em sua formulação original, contudo, esses teoremas supõem estados fundamentais não degenerados e não garantem que uma densidade eletrônica obtida pela minimização da energia corresponda a um potencial externo único. As restrições foram suavizadas posteriormente, com a demonstração da existência de um funcional universal [150, 151].

Walter Kohn e Lu J. Sham [152] propuseram uma maneira de escrever o funcional universal para a energia cinética, baseando-se na estrutura de um sistema de referência de elétrons não-interagentes que reproduz exatamente a densidade eletrônica de um sistema de elétrons interagentes por meio de um sistema auxiliar. Daí surgem "os orbitais de Kohn-Sham", um artifício matemático e não um objeto real, o que tornou a teoria computacionalmente viável. Deste modo, é possível obter exatamente a mesma densidade eletrônica de um sistema real de elétrons interagentes através de um potencial efetivo descrito pela interação dos elétrons com seus núcleos, pela interação coulombiana e pela interação puramente quântica. Essa última interação é descrita pelo funcional de troca-correlação e constitui o ponto de partida para qualquer cálculo em química quântica (o desenvolvimento detalhado da teoria encontra-se no Apêndice A). Ao longo dos anos, a DFT consolidou-se como uma teoria robusta, impulsionada pelo avanço computacional e pela capacidade de prever propriedades de moléculas e processos químicos. Essa evolução rendeu a Walter Kohn e John A. Pople o Prêmio Nobel de Química em 1998.

Apesar de seu avanço, a DFT não escapa a críticas que vão desde sua fundamentação até sua aplicação. Como já mencionado, a escolha do funcional de troca-correlação para um dado sistema é guiada e frequentemente validada por medidas experimentais. No caso da presente tese, a seção de choque de fotoabsorção VUV. As propriedades físico-químicas do sistema orientam a aproximação densidade-funcional (DFA, do inglês *Density-Functional Approximation*) a ser empregada.[1] É justamente essa escolha não unívoca que leva a comunidade científica a receber com ceticismo a classificação da DFT como teoria *ab-initio* ou cálculo de primeiros princípios. Por exemplo, os funcionais híbridos, como o B3LYP [153] e os da família Minnesota [154–163], contêm parâmetros ajustados e comportam-se como

[1] Veja no Apêndice B a fundamentação teórica das principais classes de funcionais: LDA/LSDA, GGA e funcionais híbridos.

métodos semi-empíricos. Entretanto, essa limitação deve-se à aproximação matemática escolhida (DFA) e não a DFT, que é uma teoria exata [150, 164].

Justamente por depender de aproximações, a DFT carece de uma hierarquia sistemática que permita convergir para a solução exata de forma controlada. É nesse contexto que surgem as críticas de K. P. Zois e D. Tzeli [165], os quais destacaram a ausência de um caminho claro de melhoria sistemática da teoria, em contraste com os métodos baseados em função de onda (Hartree-Fock e pós-HF), que permitem ganhos de precisão ao se expandir a base ou o nível de correlação. Por outro lado, a DFT depende de funcionais aproximados e, com frequência, altamente parametrizados. Na mesma direção, E. V. Ludeña [166] argumenta que a característica semi-empírica decorre de um problema ainda aberto conhecido na literatura como a N-representabilidade da matriz densidade reduzida de ordem dois. Isto é, a forma exata do funcional universal permanece desconhecida e os funcionais dependem explicitamente do número de partículas. Dessa maneira, a construção de funcionais modernos ignora essa dependência ou a aproxima parcialmente por meio de dados experimentais. Consequentemente, certos funcionais, como o Becke88 [167], chegam a violar o princípio variacional, pois descrevem a correlação não dinâmica como efeito de troca Hartree-Fock.

Sob o aspecto prático, Medvedev *et al.* [168] criticam a criação exacerbada de funcionais flexíveis com parâmetros semi-empíricos a partir dos anos 2000, em detrimento de restrições físicas exatas. Esse excesso de parametrização compromete a qualidade e a confiabilidade dos resultados, como apontaram K. P. Zois e D. Tzeli [165]. Para esses autores, o problema é agravado, por um lado, pela facilidade de uso dos softwares de química quântica e pela falta de análise crítica dos dados fornecidos no *output* do cálculo, fatores que reduzem o programa a uma "caixa preta". Consequentemente, aumenta a possibilidade de se compensarem os erros teóricos devido à DFA utilizada ou de mascarar medidas experimentais ambíguas com a escolha conveniente do funcional.

Nessa perspectiva, torna-se essencial compreender a DFT como um recurso útil na química quântica. Contudo, essa compreensão deve vir acompanhada de uma avaliação crítica de seus processos e resultados, bem como de uma comparação sistemática com outros métodos, garantindo a qualidade da descrição dos fenômenos. Os cálculos apresentados nesta tese foram realizados no pacote computacional GAMESS-US [169]. Ele é um software aberto e exige do usuário certo domínio sobre as linhas de comando. Não obstante, empregamos outras metodologias baseadas em funções de onda, a fim de investigar os dados obtidos. Em particular, os cálculos EOM-CCSD foram realizados no pacote computacional PSI4 [170], pois, nesse software, o código está implementado de maneira a dividir o processamento em vários núcleos, o que reduz drasticamente o tempo de cálculo. Além disso, todos os dados de entrada dos cálculos realizados encontram-se no Apêndice F e as geometrias utilizadas estão tabeladas no Apêndice E.

Em geral, investigamos moléculas orgânicas relativamente pequenas que apresentam efeitos de troca não-locais significativos, orbitais difusos de alta energia e processos de transferência de carga. Nesse contexto, a DFA mais apropriada é a classe dos funcionais híbridos. Ela mistura a troca exata de Hartree-Fock (não-local) com a troca-correlação semi-local dos funcionais GGA ou LSDA. Essa abordagem foi proposta por Axel Becke [153] para corrigir a tendência de sobreligação dos funcionais puramente semi-locais, que descrevem o buraco de troca-correlação de forma excessivamente compacta. Ao incorporar a troca exata, os funcionais híbridos introduzem não-localidade no potencial, melhorando a descrição de propriedades como potenciais de ionização e energias de excitação.

Existe uma quantidade extensa de funcionais híbridos disponíveis na literatura, entretanto, no texto, serão expostos os resultados dos funcionais PBE0 [171], B3LYP [153] e CAM-B3LYP [172], implementados no pacote computacional GAMESS-US. O funcional PBE0 é composto por 25% de troca exata de Hartree-Fock, 75% de troca PBE e correlação PBE e contém apenas três parâmetros derivados de maneira exata. O funcional B3LYP também foi formulado para depender apenas de três parâmetros, porém são obtidos de forma semi-empírica, e é composto por 20% de troca exata de Hartree-Fock, 8% de troca SVWN, 72% de troca B88 (correção de gradiente), 19% de correlação SVWN e 81% de correlação LYP. O funcional CAM-B3LYP incorpora uma correção de longo alcance que divide a interação coulombiana em uma parte de curto alcance e outra de longo alcance, utilizando a função erro de Gauss. Além dos três parâmetros semi-empíricos do B3LYP, também há três parâmetros que foram otimizados (α = 0,19, β = 0,45 e γ = 0,33). Este funcional melhora significativamente a descrição de energias atômicas, energias de atomização, potenciais de ionização e, particularmente, excitações eletrônicas e estados de Rydberg, sendo especialmente útil para cálculos de TD-DFT em sistemas com orbitais difusos e interações de longo alcance.

Naturalmente, outros funcionais híbridos e de outras classes foram testados e, quando oportuno, nomearemos quais foram utilizados. Entretanto, em sua grande maioria, as energias de excitação vertical e a seção de choque desviaram excessivamente das medidas. Além disso, os funcionais PBE0, B3LYP e CAM-B3LYP destacam-se em virtude do baixo número de parâmetros e, durante nossa investigação, os parâmetros semi-empíricos não foram alterados.

Inicialmente, faremos a análise conformacional dos sistemas estudados para determinar as estabilidades das geometrias, os estados iônicos e os modos vibracionais. Essa análise é feita em quatro passos. O ponto de partida é investigar na literatura quais conformações foram observadas, sejam elas estáveis ou instáveis. No próximo passo, estruturamos as geometrias das moléculas e otimizamos para o estado fundamental neutro dentro do grupo pontual da conformação molecular. Caso seja possível obter a geometria molecular otimizada, o terceiro passo é o cálculo hessiano, onde operamos as derivadas de segunda ordem da energia de um sistema em relação às coordenadas nucleares. Esse cálculo é feito de maneira semi-analítica ($ FORCE METHOD = SEMINUM$ $END), ou seja, os gradientes de energia são calculados de forma analítica e as derivadas de segunda ordem são obtidas por diferenciação numérica. Como resultado, se os modos de vibração forem puramente reais, a conformação é estável. Dito de outra maneira, se houver pelo menos um modo imaginário de vibração, então a conformação é instável. Note que, mesmo que a literatura apresente uma conformação como instável, é relevante obter esse resultado, pois faremos os mesmos processos para o estado catiônico da molécula e para os primeiros estados excitados, quando for possível, tendo em vista que são cálculos computacionalmente custosos. Por fim, caso a molécula apresente mais de uma conformação estável, utilizamos a distribuição de Boltzmann para estimar a população das conformações em fase gasosa à temperatura ambiente (298,15 K), dada pela equação:

$$n_1 = n_2 \exp\left[-\frac{(E_1 - E_2)}{k_{\mathrm{B}} T}\right], \tag{3.1}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, n_i é a população de um gás e E_i é a energia, tal que $i = 1$ ou 2 referem-se a conformação que está sendo comparada. Observe que a energia que está no argumento da exponencial é a energia total do estado

fundamental, com a energia de correção de ponto zero obtida no cálculo Hessiano. Além disso, é imposta a seguinte condição:

$$n_1 + n_2 = 1, \tag{3.2}$$

ou seja, a população total de gás de moléculas deve ser composta apenas pelas conformações (estáveis) presentes no cálculo.

Para todos os sistemas moleculares investigados (ciclohexeno, ciclohexano, clorociclohexano e 3-fluortolueno) adotamos o mesmo protocolo computacional básico. Os funcionais de troca-correlação testados foram PBE0 [171], B3LYP [153] e CAM-B3LYP [172], combinados com conjuntos de base da família aug-cc-pVnZ (n=D,T). Conforme discutido anteriormente, o PBE0 incorpora 25% de troca exata de Hartree-Fock com parâmetros derivados teoricamente, enquanto o B3LYP utiliza 20% de troca exata com parâmetros semi-empíricos ajustados ao conjunto G2/97 [173]. O CAM-B3LYP, por sua vez, introduz uma correção de longo alcance que aumenta a fração de troca exata em função da distância intereletrônica, característica essencial para descrever estados excitados de Rydberg e moléculas com momento de dipolo permanente. Outros funcionais, como B3PW91, CAM-QTP-00, CAM-QTP-01, ωB97, ωB97-X, ωB97-XD, B1LIP, LC-ωPBE, X3LYP, M05-2X e M06, foram igualmente testados, mas não reproduziram satisfatoriamente os espectros de fotoabsorção experimentais, sendo excluídos das análises principais.

Em todos os sistemas, observou-se que os funcionais PBE0 e B3LYP produzem erros aceitáveis para o primeiro estado excitado, porém deslocam sistematicamente o restante do espectro para energias mais baixas em relação às medidas experimentais. Essa subestimação decorre da descrição inadequada da interação de longo alcance e do erro de auto-interação presente nesses funcionais. O CAM-B3LYP, ao contrário, destacou-se consistentemente como o mais adequado para reproduzir tanto as posições das bandas quanto as intensidades relativas ao longo de toda a faixa espectral investigada.[2] A seguir, apresentamos as particularidades de cada sistema.

Na Figura 3.1a, apresentamos as energias de excitação vertical para os primeiros 140 estados excitados do ciclohexeno, obtidas com os três funcionais combinados ao conjunto de base aug-cc-pVTZ. O primeiro estado excitado aparece em 5,528 eV (B3LYP) e 5,789 eV (PBE0), valores que representam erros aceitáveis em relação ao valor experimental. Contudo, todo o restante do espectro está deslocado para energias mais baixas em cada um desses dois funcionais. A molécula de ciclohexeno possui um momento de dipolo de 0,33 Debye, exigindo que o funcional descreva adequadamente a interação de longo alcance. Essa exigência torna o CAM-B3LYP a escolha mais apropriada para reproduzir o espectro experimental.

Na Figura 3.1b, apresentamos as energias de excitação vertical para os primeiros 60 estados excitados do ciclohexano ópticamente vísiveis, também com o conjunto de base aug-cc-pVTZ. O primeiro estado excitado do C_6H_{12} possui degenerescência com simetria ^1E_g e apresenta energias de 7,32 eV (PBE0), 7,07 eV (B3LYP) e 7,68 eV (CAM-B3LYP), enquanto o valor experimental é de 7,46(9) eV. Essa transição está destacada em roxo e, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, é proibida por regras de seleção de simetria. Embora o ciclohexano seja uma molécula apolar, a princípio, o CAM-B3LYP não seja o mais indicado entre os funcionais utilizados para moléculas orgânicas. Não obstante, esse

[2]Na realidade, esta análise é realizada com base na comparação com o espectro experimental. Não obstante, os gráficos mostram como os funcionais PBE0 e B3LYP subestimam as energias de excitação vertical em relação ao funcional CAM-B3LYP.

foi o que melhor descreveu o espectro experimental. A razão é a forte presença de átomos de hidrogênio, que resulta em uma grande quantidade de orbitais de Rydberg situados em regiões distantes da molécula. Novamente, a descrição adequada da interação de longo alcance faz do CAM-B3LYP a escolha mais adequada.

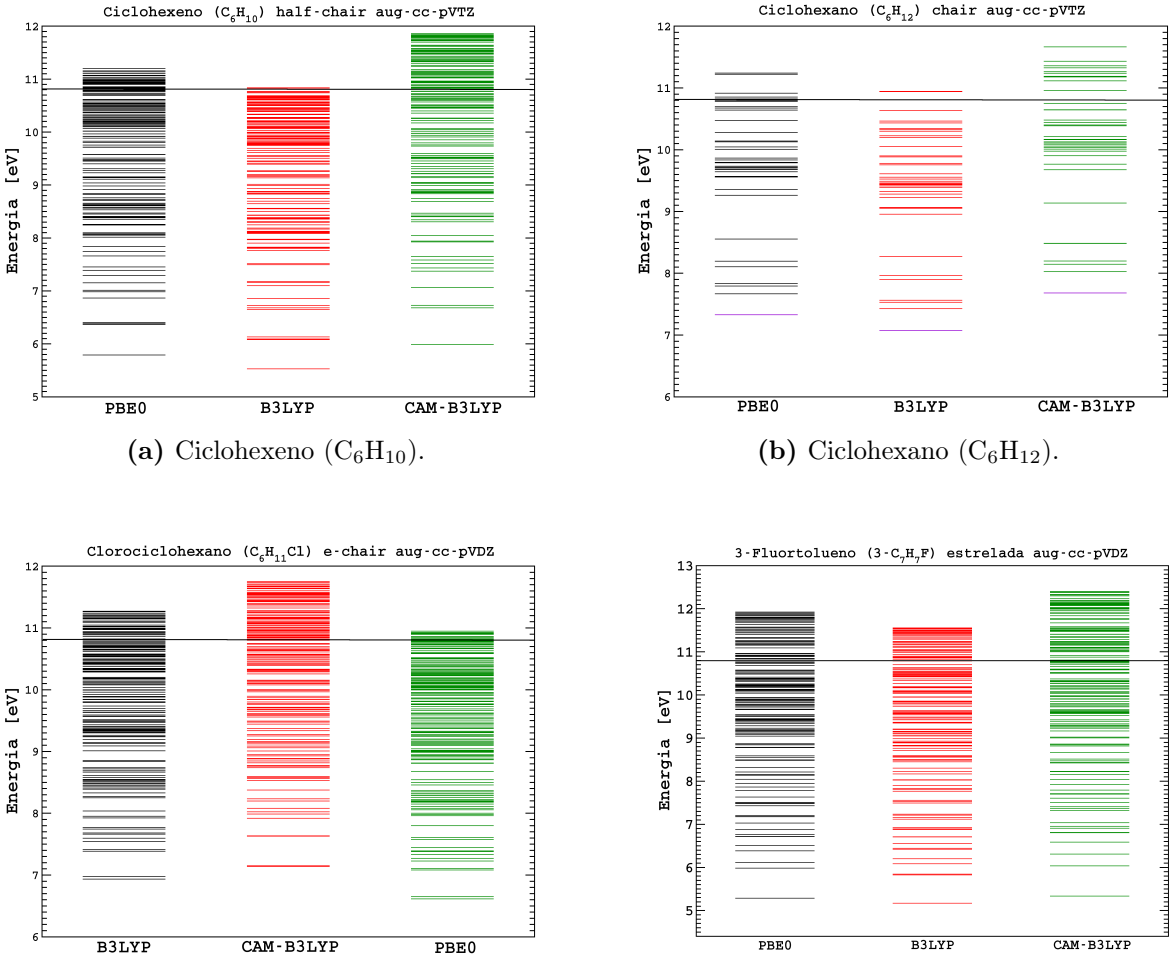
Na Figura 3.1c, apresentamos as energias de excitação vertical para os primeiros 160 estados excitados do clorociclohexano, obtidas com três funcionais combinados ao conjunto de base aug-cc-pVDZ. Os primeiros estados excitados aparecem em 6,9 eV (PBE0), 6,6 eV (B3LYP) e 7,1 eV (CAM-B3LYP). Embora os três funcionais apresentem desempenho razoável para o primeiro estado excitado, o CAM-B3LYP destacou-se por descrever com maior fidelidade as bandas mais intensas do espectro experimental. Essa vantagem é especialmente relevante para moléculas com momento de dipolo permanente significativo, como o clorociclohexano, além de ser essencial para a correta descrição de estados excitados com caráter de Rydberg.

Na Figura 3.1d, apresentamos os resultados dos cálculos das energias de excitação verticais para os primeiros 150 estados excitados da conformação estrelada do 3-fluortolueno, utilizando os funcionais PBE0, B3LYP e CAM-B3LYP com o conjunto de base aug-cc-pVDZ. Observa-se que os primeiros estados excitados são particularmente sensíveis à descrição do potencial de troca-correlação, uma vez que diferentes funcionais produzem diferentes posições e intensidades para a primeira banda de absorção. Entre os funcionais testados, o CAM-B3LYP foi o que melhor descreveu a seção de choque de fotoabsorção experimental, devido à sua correção de longo alcance, que ajusta a fração de troca exata em função da distância intereletrônica. Essa característica é essencial para descrever corretamente estados excitados com caráter de Rydberg e evitar o erro de auto-interação.

Para todos os sistemas moleculares investigados, avaliamos a escolha do conjunto de bases comparando os resultados obtidos com os conjuntos aug-cc-pVnZ (n = D, T) em combinação com o funcional CAM-B3LYP, conforme ilustrado nas Figuras 3.2a, 3.2b, 3.2c e 3.2d. A família de bases *correlation-consistent*, cc-pVnZ, é caracterizada pela convergência sistemática dos cálculos com o aumento da cardinalidade n, ou seja, o acréscimo de pequenos expoentes nas funções não introduz grandes diferenças nos resultados. As funções adicionais indicadas por "aug-" (de *augmented*) permitem uma boa descrição dos orbitais de Rydberg, além de aumentar a precisão no cálculo de propriedades moleculares, como o momento de dipolo elétrico. Portanto, a família de conjuntos de bases aug-cc-pVnZ fornece resultados eficientes e de bom custo-benefício para as propriedades de moléculas orgânicas.

Em todos os sistemas, observamos que a expansão da base (de aug-cc-pVDZ para aug-cc-pVTZ) afeta principalmente as energias de excitação vertical em regiões de maior energia. Para energias mais baixas, associadas a transições de valência, os dois conjuntos de base produzem resultados semelhantes. A seguir, apresentamos as particularidades de cada sistema, incluindo a decisão final sobre qual base oferece a melhor relação entre precisão e custo computacional.

Para o ciclohexeno, observamos que a expansão da base afeta principalmente as energias de excitação vertical na região próxima a 8,5 eV. Apesar de a molécula conter 16 átomos, o número de orbitais ocupados é relativamente baixo (21 orbitais), o que não eleva excessivamente o custo computacional quando utilizamos a base aug-cc-pVTZ. Deste modo, concluímos que a combinação do funcional CAM-B3LYP com o conjunto de base aug-cc-pVTZ oferece a melhor relação entre precisão e custo computacional, sendo adequada para descrever o espectro de fotoabsorção do ciclohexeno na faixa de energia investigada.



(a) Ciclohexeno (C_6H_{10}).

(b) Ciclohexano (C_6H_{12}).

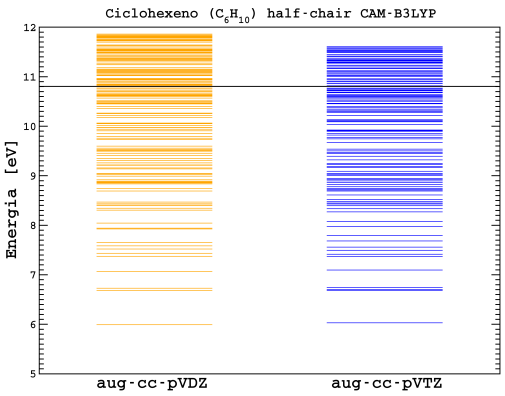
(c) Clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$).

(d) 3-fluortolueno (C_7H_7F).

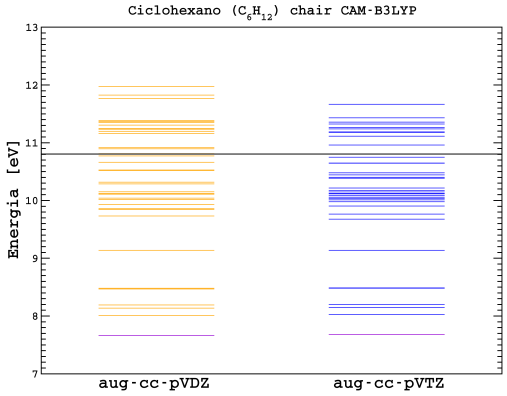
Figura 3.1 – Energias de excitação vertical dos quatro sistemas moleculares investigados, obtidas por TD-DFT, comparando os funcionais PBE0 (linhas pretas), B3LYP (linhas em vermelhas) e CAM-B3LYP (linhas verdes). Nos casos do ciclohexeno e ciclohexano, foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pVTZ. Nos casos do clorociclohexano e 3-fluortolueno, foi utilizado o conjunto de base aug-cc-pVDZ. Em todas as figuras, a linha horizontal preta em 10,8 eV indica o limite superior do espectro VUV experimental. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Para o ciclohexano, observamos que a expansão da base afeta principalmente as energias de excitação vertical na região próxima a 9,5 eV, aglutinando os estados excitados até o final do espectro VUV. Apesar de a molécula conter 18 átomos, o número de orbitais ocupados é relativamente baixo (22 orbitais), o que não eleva excessivamente o custo computacional. Ressaltamos que uma base maior (por exemplo, aug-cc-pVQZ), embora possível para o cálculo TD-DFT, inviabilizaria cálculos complementares necessários para a análise dos resultados. Portanto, concluímos que a combinação do funcional CAM-B3LYP com o conjunto de base aug-cc-pVTZ oferece a melhor relação entre precisão e custo computacional, sendo adequada para descrever o espectro de fotoabsorção do ciclohexano na faixa de energia investigada.

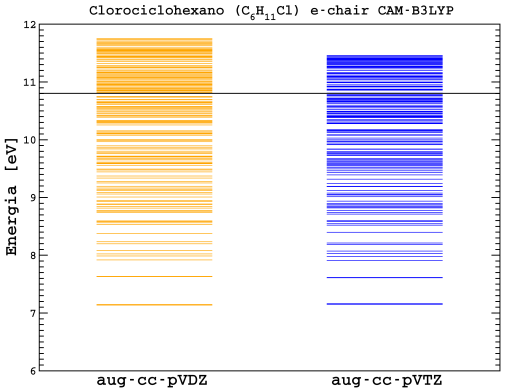
Para o clorociclohexano, observamos que o aumento da cardinalidade do conjunto de base (de aug-cc-pVDZ para aug-cc-pVTZ) afeta principalmente as energias de excitação vertical na região próxima a 10 eV, onde predominam os estados de Rydberg. Considerando que o espectro experimental na região do VUV se estende até 10,8 eV, a descrição precisa



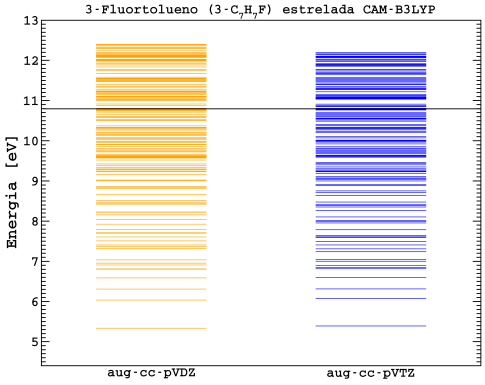
(a) Ciclohexeno (C_6H_{10}).



(b) Ciclohexano (C_6H_{12}).



(c) Clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$).



(d) 3-fluortolueno (C_7H_7F).

Figura 3.2 – Energias de excitação vertical dos quatro sistemas moleculares investigados, obtidas por TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP, comparando os conjuntos de base aug-cc-pVDZ (linhas laranjas) e aug-cc-pVTZ (linhas azuis). Em todas as figuras, a linha horizontal preta em 10,8 eV indica o limite superior do espectro VUV experimental. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

desses estados torna-se crucial. No entanto, o aumento do custo computacional associado ao uso da base aug-cc-pVTZ não se justifica plenamente, uma vez que as diferenças observadas são sutis e a base aug-cc-pVDZ já captura adequadamente as características essenciais do espectro. Dessa forma, concluímos que a combinação do funcional CAM-B3LYP com o conjunto de base aug-cc-pVDZ oferece a melhor relação entre precisão e custo computacional, sendo adequada para descrever o espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de energia investigada.

Para o 3-fluortolueno, a escolha do conjunto de base também desempenha um papel fundamental na precisão dos cálculos, uma vez que bases mais extensas são necessárias para descrever adequadamente os orbitais de Rydberg. No entanto, a inclusão de efeitos não-locais por meio da energia exata de troca Hartree-Fock, característica dos funcionais híbridos como o CAM-B3LYP, aumenta consideravelmente o custo computacional [125, 175, 176], exigindo um equilíbrio cuidadoso entre precisão e viabilidade. Desta maneira, observamos que a escolha do conjunto de base afeta principalmente as energias de excitação vertical acima de 9 eV, região onde predominam estados de Rydberg. Uma vez que é computacionalmente impraticável calcular todos os possíveis estados de Rydberg com conjuntos de base mais extensos, e que a descrição dos estados de valência não é

significativamente afetada pela expansão da base, concluímos que a combinação do funcional CAM-B3LYP com o conjunto de base aug-cc-pVDZ oferece a melhor relação entre custo computacional e precisão, sendo adequada para descrever o espectro de fotoabsorção experimental.

Em todos os casos, realizamos o cálculo EOM-CCSD para efeitos de comparação entre os espectros, utilizando o mesmo conjunto base. Inicialmente, determinamos a geometria otimizada por meio do cálculo HF e, em sequência, efetuamos o cálculo EOM-CCSD. Devido ao alto custo computacional, em todos os sistemas, não foi possível calcular acima de 10 estados excitados. Para C_6H_{10}, C_6H_{12} e $C_6H_{11}Cl$, os desvios em relação a medida foram maiores do que os resultados obtidos via TD-DFT e, por esse motivo, encontram-se no Apêndice E. Entretanto, sistematicamente, encontramos dificuldades em descrever a primeira banda de fotoabsorção do C_7H_7F por meio dos cálculos TD-DFT, e o método EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ foi capaz de determinar com maior precisão a energia de excitação vertical. Além disso, em todos os casos, também foram analisados os orbitais envolvidos em cada transição eletrônica, utilizando a interface gráfica MacMolPlt [60].

Os cálculos TD-DFT do ciclohexano foram realizados no grupo pontual C_{2h}, que é o sub-grupo do D_{3d}. Embora D_{3d} possua 6 representações irredutíveis, ao reduzirmos a simetria para C_{2h}, as representações irredutíveis do D_{3d} se correlacionam com as do C_{2h}. Este último grupo é frequentemente utilizado por apresentar um número suficiente de representações, conforme a tabela de correlação entre os dois grupos exibida na Tabela 3.1, para descrever as transições eletrônicas sem excessiva degenerescência. O estado fundamental da molécula é $\widetilde{X}\,^1A_g$, correspondendo a simetria $\widetilde{X}\,^1A_{1g}$ do D_{3d} e, pelas regras de seleção por simetria do grupo pontual do D_{3d}, apenas os estados finais com simetrias $A_u \oplus B_u \leftrightarrow E_u$ e $B_u \leftrightarrow A_{2u}$ são possíveis. A tabela completa está representada na Tabela 3.2, onde os resultados em células escuras são proibidos por regras de seleção por simetria e as células claras são permitidas.

Tabela 3.1 – Tabela de correspondência entre os grupos pontuais D_{3d} e C_{2h} [47].

D_{3d}	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
C_{2h}	A_g	B_g	$A_g \oplus B_g$	A_u	B_u	$A_u \oplus B_u$

Para C_6H_{12} e $C_6H_{11}Cl$, calculamos as curvas de energia potencial (CEPs) para o estado fundamental, e os dez primeiros estados excitados foram obtidos com TD-DFT. Essas CEPs foram obtidas seguindo os modos normais de vibração ativos no espectro experimental, descritos nas subseções de acoplamento vibrônico, onde relaxamos a restrição de simetria. Isto é, os cálculos foram realizados no grupo pontual C_1. E, para o clorociclohexano, também obtivemos a CEP a fim de investigar o comportamento da quebra da ligação C-Cl, de modo que deslocamos esse comprimento de ligação rigidamente, enquanto as outras ligações químicas se mantiveram constantes.

Por fim, também analisamos os estados de Rydberg por meio da Teoria do Defeito Quântico, seguindo o protocolo descrito no capítulo anterior. A TD-DFT, embora amplamente utilizada, apresenta dificuldades na descrição de estados de Rydberg, mesmo com o uso de funcionais híbridos. Essa limitação pode ser parcialmente contornada com a utilização de funções de base difusas (como as da família aug-cc-pVnZ). No entanto, para uma descrição mais sistemática e precisa das séries de Rydberg, empregamos a Teoria do Defeito Quântico, que fornece um método simples e eficaz para a atribuição desses estados, complementando os resultados obtidos por TD-DFT.

Tabela 3.2 – Tabela de produtos diretos do grupo pontual D_{3d}. A representação irredutível do operador de dipolo é $A_{2u} + E_u$. As transições proibidas por dipolo estão indicadas pelas células vermelhas e as transições permitidas por dipolo estão indicadas pelas célula verdes [47].

$\otimes(A_{2u} + E_u)\otimes$	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
A_{1g}	$A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$
A_{2g}	$A_{1u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$	$A_{1g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$
E_g	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g$
A_{1u}	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$	$A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$
A_{2u}	$A_{1g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g$	$A_{1u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$
E_u	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u$

4 CICLOHEXENO

O ciclohexeno (C_6H_{10}) é um hidrocarboneto cíclico insaturado pertencente à classe dos cicloalquenos, caracterizado por uma dupla ligação entre dois átomos de carbono no anel de seis membros. Este composto pode ser obtido a partir da hidrogenação parcial do benzeno [57] e constitui uma matéria-prima indispensável para a produção de ciclohexanol e ciclohexanona, precursores diretos na fabricação de náilon [58]. Devido à sua volatilidade e às emissões associadas a processos petroquímicos e de combustão, o C_6H_{10} está presente na atmosfera terrestre, onde contribui para a química fotoquímica da camada limite planetária [177–183]. Sua reatividade é significativamente maior do que a dos cicloalcanos saturados, onde a constante de velocidade para a reação com o radical $^{\bullet}$OH é cerca de nove vezes superior à do ciclohexano [59]. Essa elevada reatividade decorre principalmente da presença da dupla ligação, que o torna suscetível a reações com radicais $^{\bullet}$OH, O_3 e NO_3, bem como a processos de foto-oxidação. Estudos cinéticos em fase gasosa indicam que a reação com o radical $^{\bullet}$OH é o principal mecanismo de remoção atmosférica do ciclohexeno [33, 59]. Neste capítulo, apresentamos os resultados sobre as transições eletrônicas do C_6H_{10}.

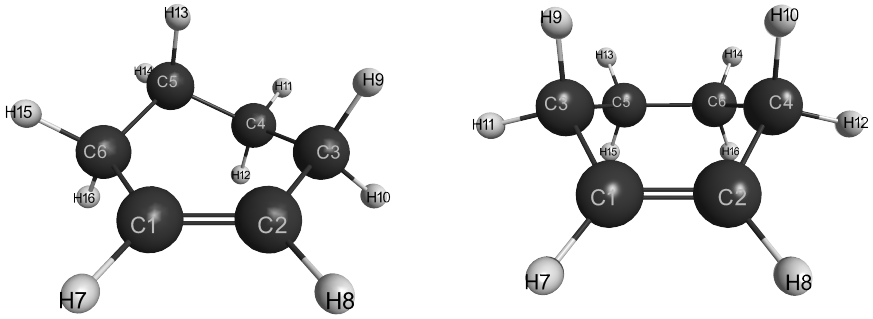
A literatura de espectroscopia de fotoabsorção do ciclohexeno em fase gasosa apresenta alguns dados experimentais. O primeiro trabalho remonta a década de 1930, obtido por Snow e Allshop [184] no intervalo entre 4,13 e 6,89 eV. L. W. Pickett *et al.* [185] reportaram a seção de choque VUV na faixa de 5,64 a 7,75 eV à temperatura ambiente (298 K), com incerteza experimental estimada entre 3% e 5%. Enquanto Potts [186] apresentou os dados de absorção UV entre 4,959 e 5,951 eV. Posteriormente, L. C. Jones e L. W. Taylor [187] mostraram a seção de choque UV na faixa de 5,39 a 7,29 eV, à temperatura ambiente e com incerteza experimental entre 1 e 2%. Recentemente, A. C. Doner *et al.* [188] investigaram a faixa espectral VUV a partir de 5,17 eV até o limite da primeira energia de ionização vertical (9,92 eV). O experimento foi conduzido a 323,15 K e pressão de 800 Torr, e o feixe de luz teve resolução de ≤ 4 meV e incerteza de até 5% para as seções de choque medidas.

As energias de ionização dos estados catiônicos foram determinadas por diversas técnicas experimentais, incluindo fotoionização [189, 190], espectroscopia fotoeletrônica [191–195], impacto de elétrons [196–200] e espectrometria de massa de alta afinidade eletrônica em fase gasosa [201]. Além disso, o ciclohexeno também foi estudado por meio das técnicas de espectroscopia infravermelha e Raman [202–207].

4.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL

O ciclohexeno apresenta as conformações *half-chair* e *boat* como estáveis. Esse resultado está bem estabelecido na literatura [207–210], como pode ser visto no trabalho de Jensen e Bushweller [208] por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de temperatura variável. As conformações estão ilustradas na Figura 4.1.

Esse comportamento difere do ciclohexano, assunto do próximo capítulo. Neste anel saturado, as conformações *chair* e *twist* são estáveis, sendo a primeira a que representa o mínimo global de energia, livre de tensões angulares e diédricas, enquanto as conformações *boat* e *half-chair* são instáveis, invertendo a ordem de estabilidade observada no alcano



(a) *Half-chair.* **(b)** *Boat.*

Figura 4.1 – Estruturas geométricas das quatro possíveis conformações do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

correspondente. No ciclohexeno, a presença da dupla ligação impõe geometria planar a hibridização sp^2 dos carbonos e modifica as tensões no anel, tornando a conformação *half-chair* o mínimo global. Desse modo, de forma distinta do ciclohexano, a conformação *boat* do ciclohexeno funciona como o estado de transição, com uma barreira de interconversão de aproximadamente 5,4 kcal/mol [208] entre as duas formas de *half-chair*, sendo substancialmente inferior à barreira de 10 kcal/mol observada para o ciclohexano [211].

Assim, para a análise conformacional do ciclohexeno, realizamos cálculos de otimização e análise da matriz hessiana no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. As energias do estado fundamental, com energia de correção de ponto zero, estão listadas na Tabela 4.1 e revelaram uma diferença de aproximadamente 0,24 eV para a conformação *boat* em relação a conformação *half-chair*. Dessa maneira, para estimar a população das conformações em fase gasosa à temperatura ambiente, utilizamos a distribuição de Boltzmann dada pela equação (3.1) e a condição dada pela expressão (3.2). Verificamos que a população da conformação *boat* em um gás de ciclohexeno é aproximadamente 0,008% e, portanto, desprezível. Logo, os cálculos para obter o espectro de fotoabsorção foram realizados com a conformação *half-chair*.

Tabela 4.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em eV (o intervalo em relação a conformação *half-chair*), das conformações estáveis do ciclohexeno calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Conformação	Simetria	Energia total (hartree)	Energia relativa (eV)
half-chair	$\widetilde{X}\ ^1A_{1g}$	-234,44067	–
boat	$\widetilde{X}\ ^1A'$	-234,43198	0,24

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

O ciclohexano possui 46 elétrons, distribuídos em 23 orbitais ocupados, sendo 6 orbitais de caroço e 17 orbitais de valência. A configuração eletrônica dos orbitais de valência no estado fundamental da conformação *half-chair* do ciclohexeno ($\widetilde{X}\ ^1A$) é descrita da seguinte forma:

$$[\text{caroço}]\cdots(4a)^2(5a)2(4b)^2(6a)^2(5b)^2(6b)^2(7a)^2(7b)^2(8a)^2$$
$$(9a)^2(10a)^2(8b)^2(9b)^2(11a)^2(12a)^2(10b)^2(11b)^2.$$

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4.2 apresenta a seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexeno. O espectro experimental (curva preta) é comparado com o espectro teórico obtido para a conformação *half-chair* (curva vermelha), bem como as respectivas forças de oscilador, representadas por barras verticais em vermelho. Os cálculos foram realizados com TD-DFT, em que os estados excitados foram representados por meio da convolução de funções gaussianas com largura $\Gamma = 0{,}50$ eV, conforme a equação (2.50). A Tabela 4.2 contém as principais transições eletrônicas, comparando os dados teóricos (energia de excitação vertical e força de oscilador) com os dados experimentais (energia de excitação e magnitude da seção de choque).

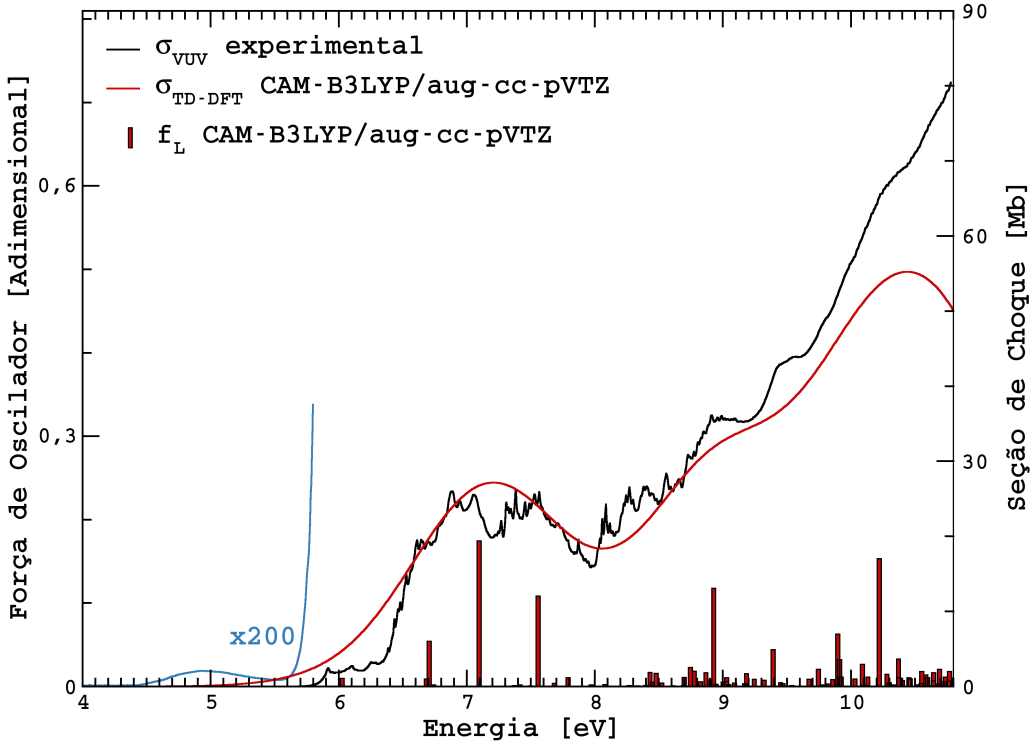


Figura 4.2 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexeno (C_6H_{10}) entre 4,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de quatrocentos na região entre 4,0 e 5,8 eV (azul anil). A curva teórica (vermelho) foi obtida por convolução gaussiana das energias de excitação verticais e as forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em vermelho. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

As energias de excitação vertical obtidas por meio do TD-DFT divergem em no máximo 4,1% das energias experimentais. O espectro pode ser dividido em quatro regiões. A primeira é uma banda lisa com fraquíssima intensidade e que não foi prevista pelo método TD-DFT. A região entre 5,8 e 8,0 eV contém as transições de valência e um forte acoplamento vibracional. A terceira, região entre 8,0 e 9,2 eV, também é caracterizada por forte acoplamento vibracional e pela assinatura dos estados de Rydberg. No trecho final do espectro, no intervalo de 9,2 a 10,8 eV, há estruturas muito fracas, o que se deve ao limiar de ionização.

Tabela 4.2 – As energias de excitação vertical calculadas dominantes e as forças do oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexeno comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV).

Estado	$E\ (eV)$	f_{L}	Transições dominantes[a]	$E\ (eV)$ Exp.[b]	Seção de choque (Mb)
$\widetilde{X}\,^1A$					
$1\,^1B$	6.028	0.009785	$3p'(14a)(13\%) + 3s(13a)(77\%) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$	6.10(2)	2.72
$2\,^1B$	6.707	0.054029	$\pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)(10\%) + 3p'(14a)(59\%) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$	6.644	19.55
$3\,^1B$	7.096	0.174506	$3d'(15a)(21\%)+3d(18a)(12\%)+\pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)(46\%) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$	6.88(4)	25.99
$6\,^1B$	7.558	0.108318	$\pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)(26\%) + 3d(18a)(52\%) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$	7.38(0)	26.03
$13\,^1B$	8.747	0.022777	$3p''(13b)(23\%) + 3p(12b)(59\%) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(12a)$	8.40(0)	26.51
$16\,^1B$	8.928	0.117818	$3p''(13b)(78\%) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(11a)$	8.91(3)	36.13
$28\,^1A$	9.897	0.062677	$nf(18b)(64\%) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(10b) + nf(24b)(23\%) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$	9.56(7)	43.95
$32\,^1B$	10.221	0.153149	$3s(13a)(19\%) + \pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)(28\%) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(9b)$	10.384	68.60

[a] Não é possível fornecer um número quântico principal para os membros de Rydberg atribuídos com n;
[b] O último dígito decimal do valor de energia é dado entre parênteses para as características menos resolvidas;
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Os dados experimentais obtidos estão em boa concordância com os resultados reportados por L. W. Pickett *et al.* [185], L. C. Jones e L. W. Taylor [187] e A. C. Doner *et al.* [188] (veja a Figura E.1 no Apêndice E). As pequenas diferenças observadas devem-se principalmente às diferentes condições experimentais e à precisão dos equipamentos utilizados em cada estudo.

Os autores supracitados descreveram a banda entre 6 e 8 eV como uma transição $\pi^* \leftarrow \pi$, embora sem nenhum recurso teórico que sustentasse tal afirmação. Como veremos adiante, essa atribuição não é precisa. Nos trabalhos de L. W. Pickett *et al.* e A. C. Doner *et al.*, os picos finos são descritos como provenientes do acoplamento vibrônico do *stretching* da ligação dupla C=C, *ring stretching* e *ring deformation*. Além disso, A. C. Doner *et al.* sugeriram que as estruturas acima de 7,0 eV decorrem de uma mistura de estados de valência e Rydberg, porém sem especificar quais séries de Rydberg estariam envolvidas.

4.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV

A primeira banda de absorção está centrada em 4,930 eV e apresenta seção de choque de 0,01 Mb. A curva experimental, ampliada por um fator de quatrocentos, estende-se de 4,4 a 5,172 eV. O cálculo TD-DFT para singletos não previu nenhuma excitação nessa região. Como verificação adicional, efetuamos o cálculo EOM-CCSD com o mesmo conjunto de base (aug-cc-pVTZ), que também não revelou nenhuma excitação singleto entre 4 e 6 eV. Para garantir a consistência dos resultados, realizamos dois cálculos adicionais com o método *Full-Single Configuration Interaction*, um com todos os elétrons e outro com pseudopotenciais, bem como um cálculo MRCI (*Multireference Configuration Interaction*) usando um espaço ativo CAS(12,12) como referência e excitações simples a partir da referência. Consistentemente, os resultados teóricos não apresentaram nenhuma excitação singleto nesta região. Além disso, os dados do síncrotron ASTRID2 confirmaram que não houve contaminação cruzada por outras amostras ou reagentes durante a medição, reforçando a confiabilidade do espectro experimental.

O ciclohexeno é uma molécula orgânica simples pertencente ao grupo pontual C_2, o que, a princípio, excluíria qualquer fenômeno que excitasse para o estado tripleto, como o efeito Herzberg-Teller. Ainda assim, investigamos na literatura se havia alguma menção à excitação por tripleto. Snow e Allshop [184] e Plotts [186] observaram uma estrutura em 4,959 eV e 5,455 eV, respectivamente, as quais foram designadas como uma excitação singleto para tripleto devido as magnitudes das seções de choque (0,001 Mb [184] e 0,002 Mb [186]). Entretanto, a relação entre a magnitudes da seção de choque singleto $\rightarrow$ tripleto é da ordem de 10^{-4} em relação a magnitude máxima da seção de choque singleto $\rightarrow$ singleto [212, 213].

Frueholz *et al.* [214] reportaram um estudo sobre o impacto de elétrons em quatro hidrocarbonetos cíclicos, incluindo o ciclohexeno. Os resultados revelaram que as seções de choque diferenciais das transições permitidas por spin diminuem drasticamente com o aumento do ângulo de espalhamento, enquanto um envelope na região de 3,4 a 5,3 eV se mostrou independente do ângulo de espalhamento, um comportamento característico de transições proibidas por spin (singleto para tripleto) em espectros de impacto de elétrons, ocorrendo pelo mecanismo de troca devido à presença do elétron incidente. Nessas condições, quando o elétron incide com baixo ângulo e alta energia, a interação com a molécula-alvo é pequena, aproximando-se de uma interação por fóton virtual. Cabe, então, à nossa investigação identificar qual mecanismo de excitação por fóton no regime VUV pode promover o sistema molecular ao estado tripleto. O estado foi atribuído a uma excitação de valência do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$, e o valor de 4,24 eV dessa banda é muito próximo aos máximos de intensidade das transições singleto para tripleto em etilenos substituídos por metila, que ocorrem entre 4,10 e 4,32 eV.

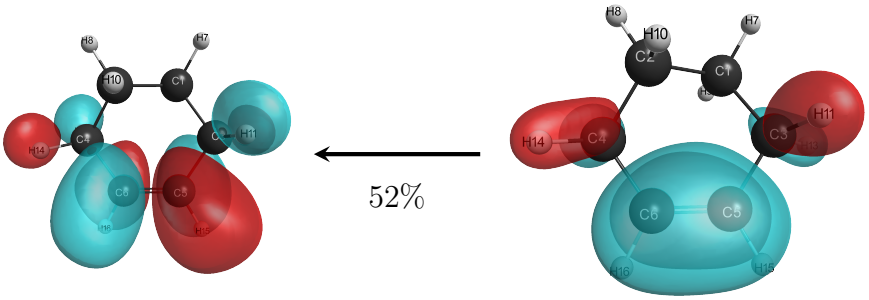
Diante do exposto, efetuamos cálculos para estados tripletos com os métodos supracitados. Exceto pelo cálculo TD-DFT, os demais métodos indicaram um estado tripleto na região da primeira banda. Os resultados dos cinco primeiros estados singletos e tripletos para cada simetria, juntamente com os resultados obtidos por Frueholz *et al.* [214], estão listados na Tabela 4.3. A análise do cálculo EOM-CCSD mostrou que a transição com energia de excitação de 4,498 eV tem como principal contribuição (cerca de 52%) a transição HOMO $\rightarrow$ LUMO+29, conforme ilustrado na Figura 4.3, caracterizando uma transição $\pi^*_{CC} \leftarrow \pi_{CC}$, como também reportado por Frueholz.

É importante mencionar que o cálculo TD-DFT foi obtido com o pacote computacional GAMESS-US [169]. Realizamos o mesmo cálculo com o pacote ORCA [215], que

Tabela 4.3 – Tabela de energias de excitação (em eV) dos primeiros cinco estados excitados singletos e tripletos das representações irredutíveis A e B do grupo pontual C_2 para diferentes métodos de estrutura eletrônica e a comparação com a medida de Frueholz *et al.* [214].

Estado	TD-DFT	EOM-CCSD	FSCI-PP	FSCI	MRCI	Exp. [214]
$1\,^3B$	-	4,498	3,490	3,696	4,822	$4.24[3.4-5.3]^a$
$1\,^1B$	6,028	6,368	6,388	6,410	6,506	-
$2\,^3B$	6,084	6,295	6,238	6,247	6,505	6.22(6.10)
$1\,^1A$	6,685	7,019	7,139	7,139	7,336	-
$2\,^1B$	6,707	7,094	7,315	7,246	7,191	-
$1\,^3A$	6,726	6,955	7,085	6,975	7,377	6.85(6.79)
$2\,^1A$	6,740	7,090	7,313	7,225	7,345	-
$3\,^3B$	6,745	7,131	7,305	7,264	7,345	7,4
$2\,^3A$	6,771	7,055	7,223	7,166	7,501	-
$3\,^1B$	7,096	7,502	7,605	7,542	7,352	-
$4\,^3B$	7,173	-	7,877	7,767	7,548	-
$3\,^1A$	7,371	7,715	7,826	7,92	7,788	-
$3\,^3A$	7,390	7,669	7,771	7,846	7,687	-
$4\,^1B$	7,416	-	7,954	7,929	8,052	8,1
$5\,^3B$	7,439	-	8,416	7,926	7,905	8,4
$5\,^1B$	7,495	-	8,645	8,006	8,393	-
$4\,^1A$	7,792	8,148	8,988	8,271	8,235	-
$4\,^3A$	7,835	-	8,856	8,142	8,496	-
$5\,^3A$	8,102	-	8,955	8,793	8,398	8,93
$5\,^1A$	8,269	-	9,363	8,828	8,706	9,5

[a]Região de Franck-Condon.
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).



LUMO+29 (28a): π^*_{CC} HOMO (11b): σ_{CC}

Figura 4.3 – Possível transição eletrônica com assinatura $1\,^3B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 4,498 eV obtida pelo método EOM-CCSD. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

revelou que os três primeiros estados excitados são $1\,^3B$ em 4,048 eV, $2\,^3B$ em 5,985 eV e $1\,^1B$ em 6,026 eV. Em geral, os espectros obtidos via GAMESS-US e ORCA diferem muito pouco, o que se deve à quadratura empregada em cada pacote computacional.

Não obstante, estudamos a interação molécula-fóton e, portanto, não há efeito de troca. Como a molécula tem como átomo mais pesado o carbono, o efeito spin-órbita

é desprezível. Além disso, a possibilidade de contaminação na câmara de absorção foi excluída. Diante disso, os resultados experimentais e teóricos sugerem a presença de um estado tripleto na região da primeira banda, embora essa questão ainda permaneça em aberto.

A segunda banda de absorção do ciclohexeno está centrada experimentalmente em 6,10(2) eV, com uma magnitude da seção de choque de 2,72 Mb. O primeiro estado excitado calculado encontra-se em 6,028 eV, com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}00979$. Essa transição é caracterizada como Rydberg, com duas contribuições provenientes do mesmo orbital ocupado. Isto é, $3s(13a) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$ com 77% e $3p'(14a) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$ com 13%, sendo designada como $1\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$, conforme ilustrado na Figura 4.4.

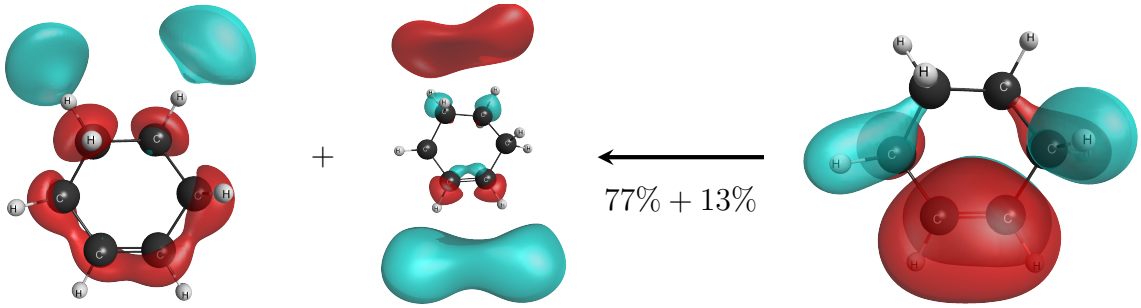
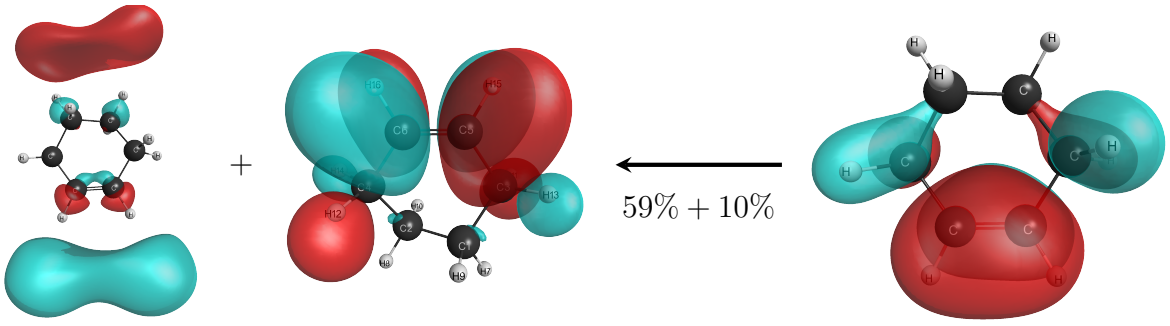


Figura 4.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,10(2) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

O orbital molecular ocupado de maior energia é o HOMO, com notação espectroscópica $(11b)$ (omitindo o índice superior 2 para simplificar), e apresenta caráter π ao longo da ligação dupla entre os carbonos. O estado excitado é composto por duas excitações principais de um elétron. A primeira é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO, orbital desocupado de menor energia com notação $(13a)$ e caráter Rydberg $3s$ próximo aos átomos de hidrogênio na parte superior da figura, que contribui com 77%. A segunda é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+2, notação $(14a)$ e caráter Rydberg $3p'$, representada pelo lóbulo com fases opostas verticalmente na imagem, que contribui com 13%. Entre as transições dominantes do espectro, esta apresenta a menor força de oscilador, o que se justifica pela pequena sobreposição entre o orbital de origem HOMO (π_{CC}) e os orbitais de destino, que estão espacialmente distantes.

A terceira banda de absorção do ciclohexeno está centrada experimentalmente em 6,644 eV, com magnitude da seção de choque de 19,55 Mb, e corresponde ao estado excitado calculado em 6,707 eV, com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}05403$. Esta transição é caracterizada como uma mistura valência-Rydberg, sendo designada como $2\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$. Sua composição é determinada por duas principais excitações, ambas partindo do mesmo orbital ocupado HOMO $(11b)$ para diferentes orbitais virtuais. A principal composição é do orbital de Rydberg com função do tipo $3p'(14a)$ com contribuição de 59% e a segunda é o orbital de valência $\pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)$ com contribuição de 10%. Os orbitais envolvidos nessas excitações estão ilustrados na Figura 4.5.

Os estados excitados são compostos por duas principais excitações de um elétron. A primeira é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+2, $(14a)$, caracterizada na transição anterior,

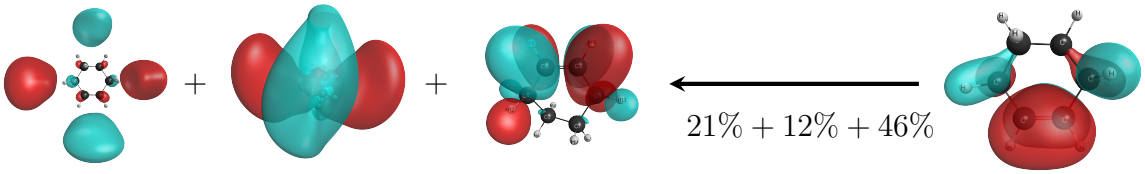


LUMO+2 (14a): $3p'$ LUMO+9 (19a): π^*_{CC} HOMO (11b): π_{CC}

Figura 4.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,644 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

que contribui com 59%. A segunda é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+9, $(19a)$, e caráter de valência π^*_{CC}, que contribui com 10%. A contribuição majoritária do orbital Rydberg $3p'$ confere à transição seu caráter predominantemente Rydberg, enquanto a presença da componente de valência π^* (10%) justifica a força de oscilador moderada ($f_L = 0{,}05403$), que é cerca de cinco vezes maior que a da segunda banda.

A quarta banda de absorção do ciclohexeno está centrada experimentalmente em 6,88(4) eV, com magnitude da seção de choque de 25,99 Mb, e corresponde ao estado excitado calculado em 7,096 eV, com força de oscilador $f_L = 0{,}17451$. Esta transição é caracterizada como uma mistura valência-Rydberg, sendo designada como $3\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$. Sua composição é determinada por três principais excitações, todas partindo do mesmo orbital ocupado HOMO $(11b)$ para diferentes orbitais virtuais, sendo elas $3d'$ $(15a)$ com contribuição de 21%, $4d$ $(18a)$ com contribuição de 12% e $\pi^*_{CC}(19a)$ com contribuição de 46%. Os orbitais envolvidos nessas excitações estão ilustrados na Figura 4.6.



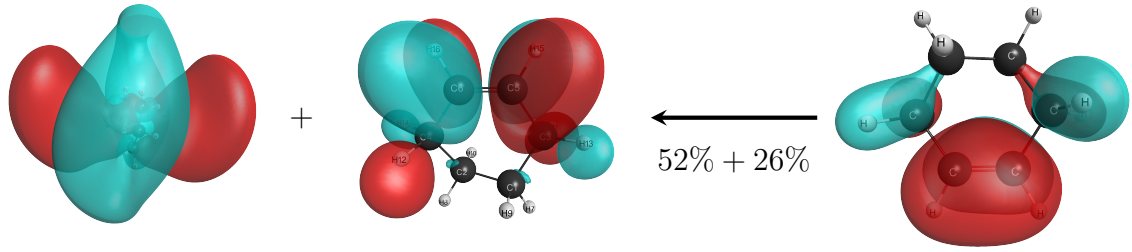
LUMO+5 (15a): $3d'$ LUMO+7 (18a): $4d$ LUMO+9 (19a): π^*_{CC} HOMO (11b): π_{CC}

Figura 4.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $3\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 6,884 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

Os orbitais LUMO+5 $(3d')$ e LUMO+7 (nd) correspondem a duas componentes do orbital d com diferentes números quânticos magnéticos ($m_\ell = 0$ e $m_\ell \neq 0$). Esta transição apresenta a maior força de oscilador entre as bandas do ciclohexeno, o que se justifica pela contribuição majoritária do orbital de valência π^* (46%), cuja sobreposição com o orbital

de origem HOMO (π) é significativamente maior do que a sobreposição com os orbitais de Rydberg.

A quinta banda de absorção do ciclohexeno está centrada experimentalmente em 7,38(0) eV, com magnitude da seção de choque de 26,03 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 7,558 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}10832$. Esta transição é caracterizada como uma mistura valência-Rydberg, sendo designada como $6\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$, conforme ilustrado na Figura 4.7. Sua composição é determinada por duas principais excitações, ambas partindo do HOMO ($11b$): $4d(18a)$ com 52% e $\pi^*_{\mathrm{CC}}(19a)$ com 26%. A transição ocorre a partir do HOMO, com contribuição do orbital de valência π^*_{CC} (LUMO+9) e do orbital de Rydberg nd (LUMO+7), o que inverte os papeis desses orbitais em relação a transição anterior e, consequentemente, revela uma força de oscilador sensivelmente menor ($\sim 0{,}067$).



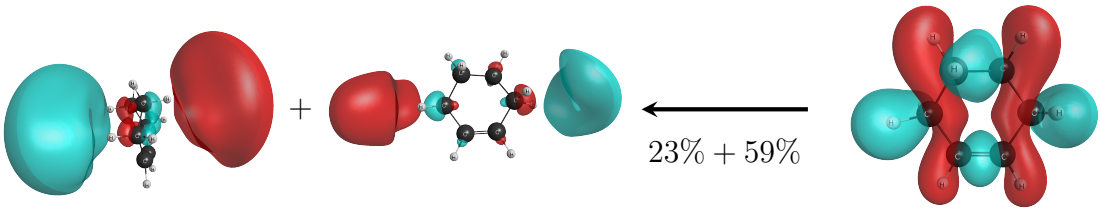
LUMO+7 (18a): $4d$ LUMO+9 (19a): π^*_{CC} HOMO (11b): π_{CC}

Figura 4.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $6\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 7,380 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

As próximas três transições são caracterizadas como excitações para orbitais de Rydberg. A primeira delas está centrada em 8,40(0) eV, com uma magnitude da seção de choque de 26,51 Mb e corresponde à transição calculada em 8,747 eV ($f_{\mathrm{L}} = 0{,}022777$) composta por $3p''(13b) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(12a)$, que contribui com 29%, e $3p(12b) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(12a)$, que contribui com 59%, designada como $13\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$, conforme ilustrado na Figura 4.8. A segunda está centrada em 8,91(3) eV, com uma magnitude da seção de choque de 36,13 Mb, correspondendo à transição dominante calculada em 8,928 eV ($f_{\mathrm{L}} = 0{,}117878$) e com a assinatura $3p''(13b) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(11a)$, designada como $16\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ (Figura 4.9). A terceira está centrada em 9,56(7) eV, com uma magnitude da seção de choque de 43,95 Mb, correspondendo à transição calculada em 9,897 eV ($f_{\mathrm{L}} = 0{,}062677$) composta por $nf(18b) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(10b)$, que contribui com 64%, e $nf(24b) \leftarrow \pi_{\mathrm{CC}}(11b)$, que contribui com 28%, designada como $28\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ (Figura 4.10).

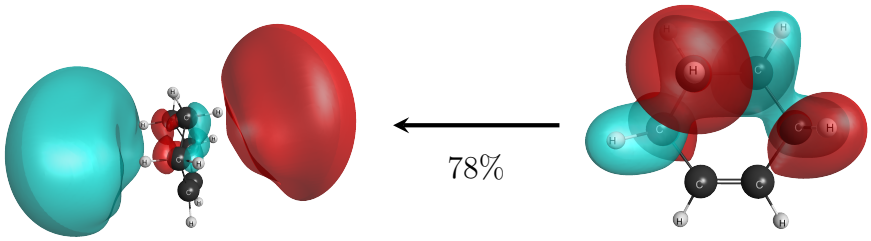
As transições envolvem orbitais mais internos, sendo eles HOMO-1 ($10b$), com caráter σ_{CC} ao longo das ligações simples entre carbonos, HOMO-2 ($12a$), com caráter σ_{CC} nas ligações C–C, e HOMO-3 ($11a$), com caráter σ_{CH} nas ligações C–H. Os orbitais virtuais de destino são orbitais de Rydberg de baixa energia, do tipo p (LUMO+2 e LUMO+3), e do tipo f (LUMO+10 e LUMO+25). Quanto mais interno o elétron, maior a energia necessária para excitá-lo, como é esperado na espectroscopia UV/Vis.

Nesta região do espectro experimental, ainda ocorre forte acoplamento vibrônico e contribuições das séries de Rydberg até a primeira energia de ionização (8,94 eV) [216]. Acima desta energia, verifica-se a predominância do contínuo de ionização, com aumento



LUMO+3 (13b): $3p''$ LUMO+1 (12b): $3p$ HOMO-2 (12b): σ_{CC}

Figura 4.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $13\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 8,40(0) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].



LUMO+3 (13a): $3p''$ HOMO-3 (11a): σ_{CH}

Figura 4.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $16\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$ para a banda centrada em 8,913 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

da seção de choque proporcional à energia. As estruturas finas aparecem apenas como pequenos ombros, dificultando a atribuição das séries de Rydberg e seus defeitos quânticos.

A nona banda de absorção do ciclohexeno está centrada experimentalmente em 10,384 eV, com magnitude da seção de choque de 68,60 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 10,221 eV e força de oscilador $f_L = 0{,}153149$. Esta transição é caracterizada como uma mistura valência-Rydberg, com assinatura $\{3s(13a) \leftarrow \sigma_{CH}(9b)\} + \{\pi^*_{CC}(13a) \leftarrow \sigma_{CH}(9b)\}$, sendo designada como $32\,^1B \leftarrow \widetilde{X}\,^1A$, conforme ilustrado na Figura 4.11.

Este resultado é relevante do ponto de vista teórico, pois demonstra que o cálculo TD-DFT na aproximação de resposta linear não é variacional. Consequentemente, a energia de excitação vertical calculada pode ser inferior à energia real da transição eletrônica. As contribuições principais para esta transição são do orbital de Rydberg LUMO ($13a$), com 28%, e do orbital de valência LUMO+9 ($19a$), com 19%, ambos originados a partir do elétron do HOMO-4 ($9b$), que tem caráter σ nas ligações C–H. Embora o orbital de Rydberg LUMO se assemelhe a um orbital σ^*_{CH} à primeira vista, uma análise mais detalhada revela sua natureza difusa e quase-esférica, característica de orbitais de Rydberg.

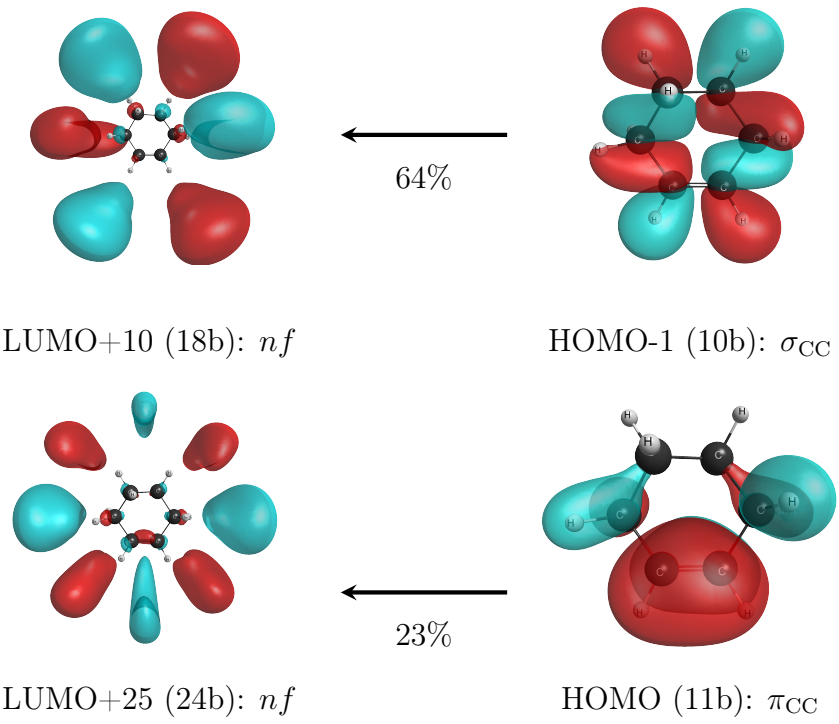


Figura 4.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $28\,{}^1A \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A$ para a banda centrada em 9,801 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

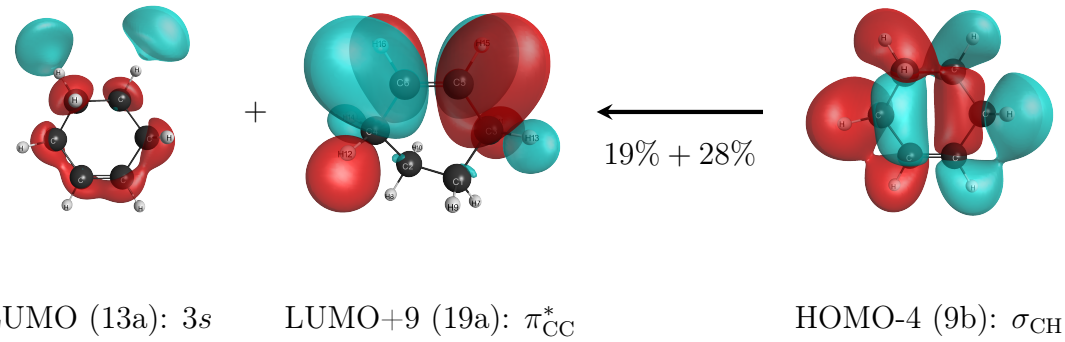


Figura 4.11 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $32\,{}^1B \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A$ para a banda centrada em 10,383 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

4.2.2 Acoplamento Vibrônico

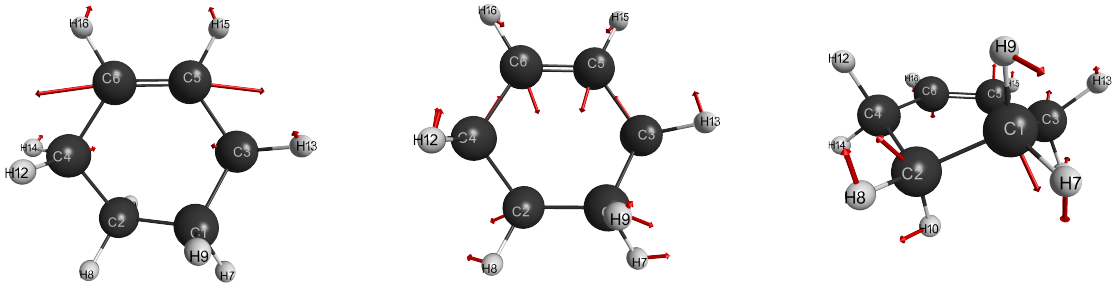
O acoplamento vibrônico se manifesta na seção de choque de fotoabsorção por meio das estruturas finas observadas no espectro. No regime do VUV, quando ocorre uma excitação eletrônica, o princípio de Franck-Condon permite que a molécula também seja excitada vibracionalmente, originando uma progressão vibracional associada aos modos ativos.

Conforme descrito na subseção Caracterização do Espectro de Fotoabsorção no Capítulo 2, a seção de choque de fotoabsorção para uma dada transição eletrônica é modulada pelas transições vibracionais associadas aos modos ativos do estado excitado.

Em outras palavras, a intensidade e a posição das estruturas finas observadas em uma banda de absorção dependem da excitação eletrônica específica, uma vez que a geometria do estado excitado e os modos vibracionais ativos podem variar de acordo com a transição eletrônica considerada.

Uma vez identificada a excitação eletrônica, o primeiro passo é determinar a energia da transição entre o estado fundamental vibracional e eletrônico ($\nu'' = 0$) e o estado fundamental vibracional do estado eletrônico excitado ($\nu' = 0$). Essa transição é denominada banda fundamental[1] e é representada como 0_0^0. A partir dela, medimos a diferença de energia entre as sucessivas estruturas para determinar a energia do modo vibracional ativo no espectro. A identificação do modo correspondente é feita por meio de cálculos de estrutura eletrônica, que fornecem as energias teóricas dos modos normais de vibração.

Para o ciclohexeno, identificamos três modos de vibração ativos no regime VUV, sendo eles, o *stretching* da ligação dupla C=C ($\nu_6'(a)$), *ring stretching* ($\nu_{17}'(a)$) e *ring deformation* ($\nu_{22}'(a)$)[2]. As energias dos modos vibracionais dentro da aproximação harmônica, obtidas ao nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ foram $\nu_6'(a) = 0{,}209$ eV, $\nu_{17}'(a) = 0{,}110$ eV e $\nu_{22}'(a) = 0{,}033$ eV e estão representadas na Figura 4.12. Todos os valores calculados, comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura, estão listados na Tabela E.6 no Apêndice E.



(a) $\nu_7'(a')$ **(b)** $\nu_{11}'(a')$ **(c)** $\nu_{23}'(a')$

Figura 4.12 – Representações dos modos vibracionais ativos do ciclohexano na faixa de energia entre 4,0 e 10,8 eV: (a) *stretching* do C=C($\nu_6'(a)$), (b) *ring stretching* ($\nu_{17}'(a)$) e (c) *ring deformation* ($\nu_{22}'(a)$). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

A Figura 4.13 apresenta o espectro de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 5,6 e 6,5 eV. A excitação eletrônica devido a uma transição de Rydberg $3s$ está centrada em 6,10(2) e a banda de origem 0_0^0 foi atribuída a 5,82(1) eV, em boa concordância com o valor de 5,879 eV observado por Carr e Stücklen [217]. Essa banda apresenta a combinação de três quanta do modo de *stretching* do C=C ($\nu_6'(a)$) com o modo *ring stretching* ($\nu_{17}'(a)$), assim como foi possível identificar quatro quanta do modo *ring deformation* ($\nu_{22}'(a)$) a partir do pico em 5,918 eV. Esses valores estão listados na Tabela 4.4, de tal forma que os espaçamentos médios dos modos $\nu_6'(a)$, $\nu_{17}'(a)$ e $\nu_{22}'(a)$ são 0,183, 0,112 e 0,032 eV, respectivamente.

[1] A banda fundamental é representada pelo símbolo 0_0^0, onde o índice 0 à esquerda representa a diferença de número quântico vibracional e também é denominada na literatura espectroscópica como banda de origem ou banda 0-0. O sub-índice indica o número quântico vibracional do estado eletrônico fundamental, e o super-índice, o número quântico vibracional do estado eletrônico excitado.

[2] Correspondem, respectivamente, em português, ao estiramento do C=C ($\nu_6'(a)$), estiramento do anel ($\nu_{17}'(a)$) e distorção do anel ($\nu_{22}'(a)$). Nesta tese, utilizaremos os termos já bem estabelecidos em inglês.

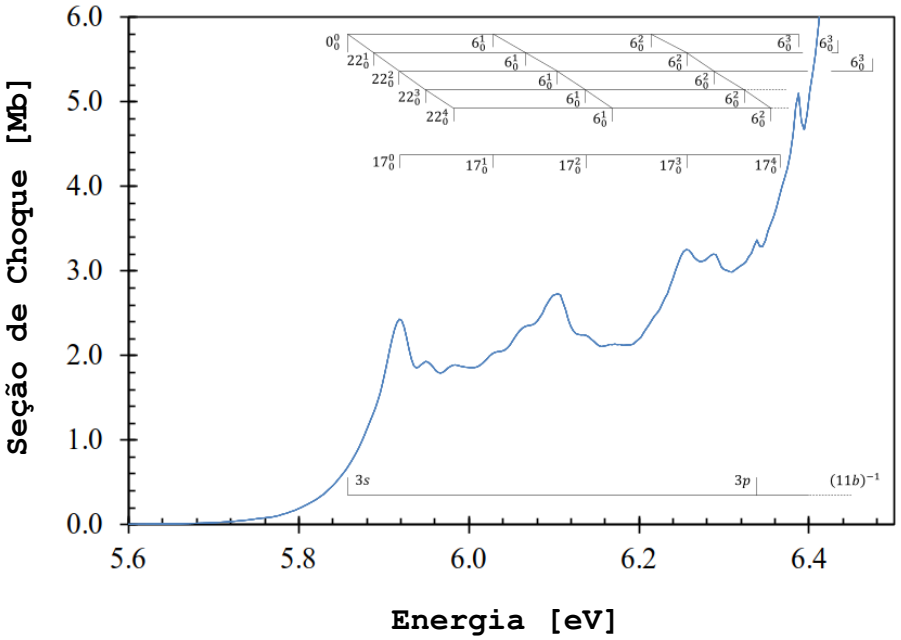


Figura 4.13 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 5,6 e 6,5 eV. A banda de fundamental 0_0^0 está indicada em 6,10(2) eV, a partir da qual foram identificadas as bandas de combinação entre os modos $\nu_6'(a)$ e $\nu_{17}'(a)$. Também é possível identificar a progressão do modo $\nu_{17}'(a)$ a partir da estrutura em 5,918 eV. Na parte inferior da figura está representado os dois primeiros termos das séries de Rydberg para o estado catiônico $(11b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 4.4 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 5,6 e 6,5 eV.

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu_6')$	$\Delta E(\nu_{17}')$	$\Delta E(\nu_{22}')$
	$3p'(14a) + 3s(13a) \leftarrow \pi_{CC}(11b)$			
0_0^0	5,85(7) (o,f)	–	–	–
22_0^1	5,89(0) (o,f)	–	–	0,033
$22_0^2/17_0^0$	5,918	–	–	0,028
22_0^3	5,952	–	–	0,034
22_0^4	5,98(4) (l)	–	–	0,032
$6_0^1/17_0^1$	6,03(0) (l)	0,179	0,112	–
$22_0^1 + 6_0^1$	6,06(9) (o)	0,179	–	–
$22_0^2 + 6_0^1$	6,10(2) (l)	0,184	–	–
$22_0^3 + 6_0^1/17_0^2$	6,13(8) (o,f)	0,186	0,108	–
$22_0^4 + 6_0^1$	6,17(1) (l,f)	0,187	–	–
6_0^2	6,21(5) (o)	0,185	–	–
$22_0^1 + 6_0^2/17_0^3$	6,254	0,185	0,116	–
$22_0^2 + 6_0^2$	6,29(0) (l)	0,188	–	–
$22_0^3 + 6_0^2$	6,32(6) (o)	0,188	–	–
$22_0^4 + 6_0^2$	6,35(5) (o)	0,184	–	–
17_0^4	6,36(8) (o)	–	0,114	–
6_0^3	6,388	0,173	–	–
$22_0^1 + 6_0^3$	6,434	0,180	–	–
$22_0^2 + 6_0^3$	6,47(4) (o)	0,184	–	–
	$\Delta E'$	0,183	0,112	0,032

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Na parte superior da Figura 4.13 está descrita a posição de cada estrutura vibrônica através das barrinhas verticais. A partir da 0_0^0 é possível identificar as diferentes progressões. Isto é, a barra diagonal identifica a progressão do modo $\nu'_{22}(a)$ e, a partir de cada uma dessas estruturas, observamos a progressão do modo $\nu'_6(a)$, a qual se denomina bandas de combinação. Além disso, três quanta da progressão do modo $\nu'_6(a)$ a partir da banda fundamental também foram identificados e estão descritos pela barra horizontal. Por fim, ainda verificamos a progressão de quatro quanta do modo $\nu'_{17}(a)$ a partir do pico em 5,918 eV.

A figura 4.14 apresenta a região do espectro em que ocorrem duas transições eletrônicas. A primeira banda está centrada em 6,644 eV e foi caracterizada como uma transição mista entre valência e Rydberg ($3p'$). A banda de origem está em 6,399 eV, em bom acordo com o valor medido por Carr e Stücklen [217] (6,336 eV) e por Potts [186] (6,788 eV). A segunda transição eletrônica está centrada em 6,88(4) eV e também foi caracterizada como a mistura de valência e Rydberg ($3d'$ e $3d$). A banda de origem foi identificada em 6,68(7) eV, enquanto Carr e Stücklen [217] determinaram em 6,873 eV. Os modos ativos estão listados na Tabela 4.5.

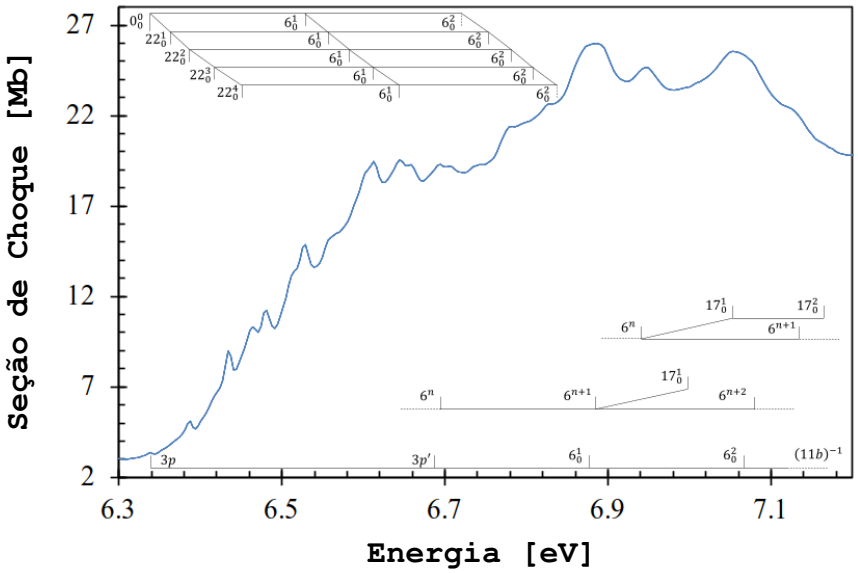


Figura 4.14 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 6,3 e 7,1 eV. É possível indicar a presença dos modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ nessa faixa de energia, assim como os termos das séries de Rydberg do estado catiônico $(11b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 4.5 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 6,3 e 7,2 eV.

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
	$\pi^*(19a) + 3p'(14a) \leftarrow \pi_{CC}(11b)$			
0_0^0	6,339	–	–	–
22_0^1	6,36(5) (o)	–	–	0,026

Continua na próxima página...

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
22_0^2	6,388	–	–	0,023
22_0^3	6,41(7) (o)	–	–	0,029
$22_0^4/17_0^1$	6,45(1) (o,f)	–	0,112	0,034
6_0^1	6,529	0,190	–	–
$22_0^1 + 6_0^1/17_0^2$	6,55(7) (o)	0,192	0,106	–
$22_0^2 + 6_0^1$	6,58(1) (o,f)	0,193	–	–
$22_0^3 + 6_0^1$	6,613	0,196	–	–
$22_0^4 + 6_0^1$	6,644	0,193	–	–
6_0^2	6,72(0) (l,f)	0,191	–	–
$22_0^1 + 6_0^2$	6,75(3) (o)	0,196	–	–
$22_0^2 + 6_0^2$	6,78(3) (o)	0,202	–	–
$22_0^3 + 6_0^2$	6,80(9) (o,f)	0,196	–	–
$22_0^4 + 6_0^2$	6,83(9) (o,f)	0,195	–	–
$3d'(15a) + 3d(18a) + \pi^*(19a) \leftarrow \pi_{CC}(11b)$				
$3p'$	6,68(7) (o,f)	–	–	–
6_0^1	6,87(7) (l)	0,190	–	–
6_0^2	7,06(5) (l)	0,188	–	–
6_n	6,69(5) (f)	–	–	–
6_{n+1}	6,88(4) (l)	0,189	–	–
$6_{n+1} + 17_0^1$	7,00(1) (o,f)	–	0,117	–
6_{n+2}	7,07(7) (o)	0,193	–	–
6_n	6,94(2) (o)	–	–	–
$6_n + 17_0^1$	7,05(3) (l)	–	0,111	–
6_{n+1}	7,13(4) (o)	0,192	–	–
$6_n + 17_0^2$	7,16(3) (o)	–	0,111	–
	$\Delta E'$	0,193	0,111	0,028

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Na parte superior à esquerda da Figura 4.14, estão representadas as progressões dos modos *stretching* do C=C ($\nu'_6(a)$) e *ring stretching* ($\nu'_{22}(a)$), bem como as bandas de combinação desses modos. Na parte inferior à direita, observa-se a progressão do modo $\nu'_6(a)$ acompanhada por progressões adicionais atribuídas ao modo $\nu'_{17}(a)$. No entanto, a origem dessas últimas assinaturas não pôde ser identificada e, por esse motivo, foram designadas como 6^n, 6^{n+1} e 6^{n+2}.

O espectro de fotoabsorção entre 7,2 e 9,6 eV apresenta diversas estruturas devido ao acoplamento vibracional, especialmente dos modos *stretching* do C=C ($\nu'_6(a)$) e *ring stretching* ($\nu'_{17}(a)$). Acima de 9,6 eV, as estruturas tornam-se dificilmente discerníveis para a determinação da banda de origem, devido à sobreposição com o contínuo de ionização, o que inviabilizou a análise nesta região.

A figura 4.15 apresenta o espectro entre 7,2 e 8,1 eV, onde ocorre uma transição eletrônica em 7,38(0) eV, caracterizada como uma mistura valência-Rydberg (d). A banda de origem está em 7,225 eV, em boa concordância com o valor de 7,558 eV reportado por Carr e Stücklen [217]. Na parte superior da figura, estão representadas as diferentes progressões vibracionais que compõem a transição eletrônica, de tal modo que identificamos as bandas de combinação dos modos *stretching* do C=C ($\nu'_6(a)$) e *ring deformation* ($\nu'_{22}(a)$) com espaçamento médio de 0,181 e 0,026 eV, respectivamente. Ainda foi possível distinguir

diferentes contribuições de um quantum do modo *ring stretching* ($\nu'_{17}(a)$) com espaçamento médio de 0,026 eV. Os modos ativos estão listados na Tabela 4.6.

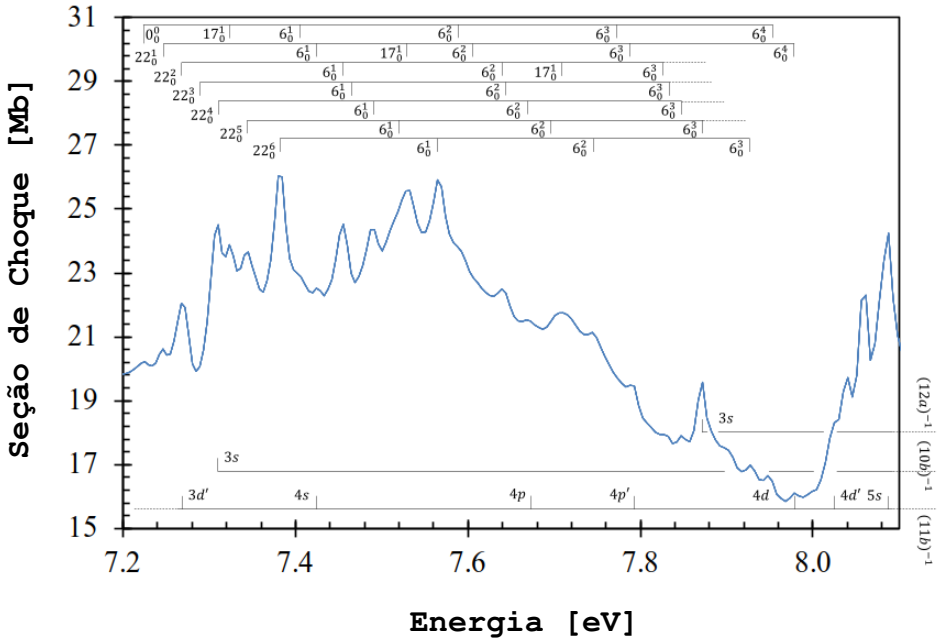


Figura 4.15 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 7,2 e 8,1 eV. É possível indicar a presença dos modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ nessa faixa de energia. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$ e $(12a)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 4.6 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 7,2 e 8,1 eV.

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
	$\pi^*(19a) + 3d(18a) \leftarrow \pi_{CC}(11b)$			
0^0_0	7,225	–	–	–
22^1_0	7,246	–	–	0,021
22^2_0	7,268	–	–	0,022
22^3_0	7,28(9) (o,f)	–	–	0,021
22^4_0	7,310	–	–	0,021
17^1_0	7,323	–	0,098	–
22^5_0	7,345	–	–	0,035
22^6_0	7,38(0) (l)	–	–	0,035
6^1_0	7,40(7) (o)	0,182	–	–
$22^1_0 + 6^1_0$	7,424	0,178	–	0,017
$22^2_0 + 6^1_0$	7,459	0,191	–	0,035
$22^3_0 + 6^1_0$	7,46(4) (o,f)	0,175	–	–
$22^4_0 + 6^1_0$	7,48(7) (l)	0,177	–	–
$22^5_0 + 6^1_0$	7,51(9) (o)	0,174	–	–
$22^1_0 + 6^1_0 + 17^1_0$	7,53(3) (l)	–	0,109	–
$22^6_0 + 6^1_0$	7,565	0,185	–	–
6^2_0	7,58(8) (o)	0,181	–	–
$22^1_0 + 6^2_0$	7,60(2) (o)	0,178	–	0,014
$22^2_0 + 6^2_0$	7,639	0,180	–	0,037

Continua na próxima página...

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
$22_0^3 + 6_0^2$	7,64(4) (o)	0,180	–	–
$22_0^4 + 6_0^2$	7,66(8) (l)	0,181	–	–
$22_0^5 + 6_0^2$	7,69(6) (o)	0,177	–	–
$22_0^1 + 6_0^2 + 17_0^1$	7,71(0) (l)	–	0,108	–
$22_0^6 + 6_0^2$	7,744	0,179	–	–
6_0^3	7,77(3) (o)	0,185	–	–
$22_0^1 + 6_0^3$	7,78(8) (l)	0,186	–	0,015
$22_0^2 + 6_0^3$	7,82(7) (o)	0,188	–	0,039
$22_0^3 + 6_0^3$	7,83(2) (o)	0,188	–	–
$22_0^4 + 6_0^3$	7,847	0,179	–	–
$22_0^5 + 6_0^3$	7,872	0,176	–	–
$22_0^6 + 6_0^2$	7,927	0,183	–	–
6_0^4	7,95(3) (o)	0,180	–	–
$22_0^1 + 6_0^4$	7,978	0,190	–	0,025
	$\Delta E'$	0,181	0,105	0,026

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A próxima banda está centrada em 8,40(0) eV, caracterizada por uma transição Rydberg (p), onde atribuímos a banda de origem a 7,99(9) eV. A figura 4.16 mostra o espectro no intervalo entre 7,97 e 8,77 eV e estão representadas as diferentes progressões vibracionais das bandas de combinação entre os modos $\nu'_6(a)$ e $\nu'_{22}(a)$, assim como diferentes contribuições de um quantum do modo $\nu'_{17}(a)$. Os espaçamentos médios entre os modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ são 0,185 eV, 0,026 eV e 0,024 eV, respectivamente. Os modos ativos estão listados na Tabela 4.7.

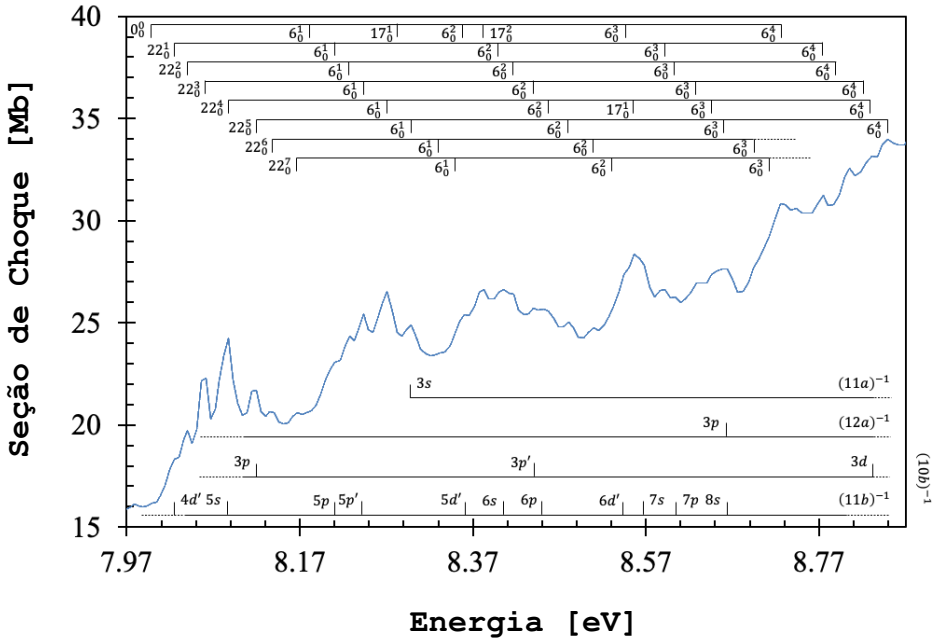


Figura 4.16 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 7,97 e 8,77 eV. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$ e $(12a)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 4.7 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 8,0 e 8,9 eV.

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
	$3p''(13b) + 3p(12b) \leftarrow \sigma_{CH}(12a)$			
0_0^0	7,99(9) (f)	–	–	–
22_0^1	8,02(5) (o)	–	–	0,026
22_0^2	8,041	–	–	0,016
22_0^3	8,06(1) (l)	–	–	0,020
22_0^4	8,088	–	–	0,027
22_0^5	8,11(9) (l)	–	–	0,031
22_0^6	8,14(1) (l)	–	–	0,022
22_0^7	8,167	–	–	0,026
6_0^1	8,18(4) (l,f)	0,185	–	–
$22_0^1 + 6_0^1$	8,21(1) (o)	0,186	–	–
$22_0^2 + 6_0^1$	8,227	0,186	–	–
$22_0^3 + 6_0^1$	8,244	0,183	–	–
$22_0^4 + 6_0^1$	8,271	0,183	–	–
$6_0^1 + 17_0^1$	8,28(2) (o,f)	–	0,098	–
$22_0^5 + 6_0^1$	8,299	0,180	–	–
$22_0^6 + 6_0^1$	8,33(2) (o,f)	0,191	–	–
$22_0^7 + 6_0^1$	8,34(9) (o,f)	0,182	–	–
6_0^2	8,36(0) (l,o)	0,176	–	–
$6_0^1 + 17_0^2$	8,383	–	0,101	–
$22_0^1 + 6_0^2$	8,40(0) (o)	0,189	–	–
$22_0^2 + 6_0^2$	8,41(7) (o)	0,190	–	–
$22_0^3 + 6_0^2$	8,440	0,196	–	–
$22_0^4 + 6_0^2$	8,45(7) (o)	0,186	–	–
$22_0^5 + 6_0^2$	8,481	0,182	–	–
$22_0^6 + 6_0^2$	8,510	0,178	–	–
$22_0^7 + 6_0^2$	8,53(3) (o,f)	0,184	–	–
6_0^3	8,54(5) (o)	0,185	–	–
$22_0^4 + 6_0^2 + 17_0^1$	8,557	–	0,100	–
$22_0^1 + 6_0^3$	8,59(2) (l)	0,192	–	–
$22_0^2 + 6_0^3$	8,60(4) (o)	0,187	–	–
$22_0^3 + 6_0^3$	8,62(8) (l)	0,188	–	–
$22_0^4 + 6_0^3$	8,64(6) (o)	0,189	–	–
$22_0^5 + 6_0^3$	8,65(8) (l)	0,177	–	–
$22_0^6 + 6_0^3$	8,69(5) (o)	0,185	–	–
$22_0^7 + 6_0^3$	8,71(3) (o,f)	0,180	–	–
6_0^4	8,72(5) (l)	0,180	–	–
$22_0^1 + 6_0^4$	8,775	0,183	–	–
$22_0^2 + 6_0^4$	8,78(7) (o)	0,183	–	–
$22_0^3 + 6_0^4$	8,81(8) (o)	0,190	–	–
$22_0^4 + 6_0^4$	8,83(1) (o)	0,185	–	–
$22_0^5 + 6_0^4$	8,850	0,192	–	–
	$\Delta E'$	0,185	0,100	0,024

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A figura 4.17 apresenta o espectro entre 8,7 e 9,6 eV, região na qual ocorrem duas transições eletrônicas em 8,91(3) (Rydberg p) e 9,56(7) eV (mistura entre valência e Rydberg f). Apenas foi possível identificar a banda de origem da excitação puramente de

Rydberg em 8,744 eV. Analogamente às Figuras 4.15 e 4.16, foram identificadas as bandas de combinação dos modos *stretching* do C=C e *ring deformation*, e até três quanta do modo *ring stretching*. Como não foi possível indicar a banda de origem da transição de mistura valência-Rydberg, indicamos a progressão do modo *stretching* do C=C como 6^n, 6^{n+1} e 6^{n+2} combinada com a progressão do modo *ring deformation*. Os espaçamentos médios dos modos $\nu'_6(a)$, $\nu'_{17}(a)$ e $\nu'_{22}(a)$ são 0,187 eV, 0,108 eV e 0,026 eV, respectivamente, e cada membro da progressão está listado na Tabela 4.8.

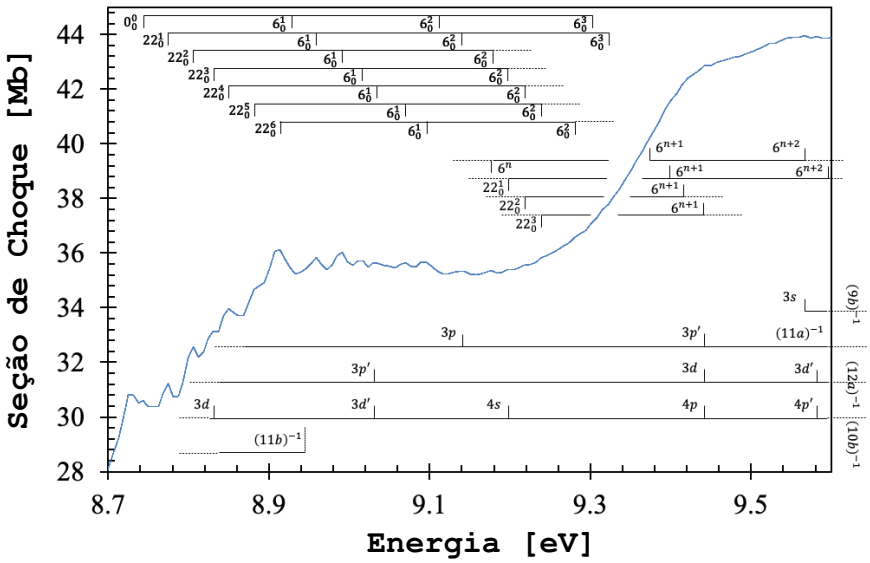


Figura 4.17 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexeno na região entre 8,7 e 9,6 eV. Na parte inferior estão representados as séries de Rydberg para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$, $(10b)^{-1}$, $(12a)^{-1}$ e $(9b)^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 4.8 – Acoplamento vibrônico do C_6H_{10} e valores de energia (em eV) das bandas de absorção entre 8,7 e 10,8 eV.

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
$3p''(13b) \leftarrow \sigma_{CH}(11a)$				
0_0^0	8,744	–	–	–
22_0^1	8,775	–	–	0,031
22_0^2	8,806	–	–	0,031
22_0^3	8,831	–	–	0,025
$22_0^4/17_0^1$	8,850	–	0,106	0,019
$22_0^5/22_0^1+17_0^1$	8,88(1) (o)	–	0,106	0,031
$22_0^6/17_0^1$	8,91(3) (l)	–	0,107	0,032
6_0^1	8,92(6) (o,f)	0,182	–	–
$22_0^1+6_0^1/17_0^2$	8,958	0,183	0,108	–
$22_0^2+6_0^1/22_0^1+17_0^2$	8,991	0,185	0,110	–
$22_0^3+6_0^1$	9,01(7) (l)	0,186	–	–
$22_0^4+6_0^1$	9,03(0) (l,f)	0,180	–	–
$22_0^5+6_0^1/17_0^3$	9,07(0) (f)	0,189	0,112	–
$22_0^6+6_0^1/22_0^1+17_0^3$	9,09(6) (l)	0,183	0,105	–
6_0^2	9,11(0) (o,f)	0,184	–	–
$22_0^1+6_0^2$	9,13(7) (l,f)	0,179	–	–
$22_0^2+6_0^2/17_0^4$	9,17(7) (f)	0,186	0,107	–

Continua na próxima página...

Atribuição	**Energia (eV)**	$\Delta E(\nu'_6)$	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{22})$
$22_0^3 + 6_0^2$	9,19(8) (f)	0,181	–	–
$22_0^4 + 6_0^2$	9,21(8) (f)	0,188	–	–
$22_0^5 + 6_0^2$	9,23(9) (o)	0,169	–	–
$22_0^6 + 6_0^2$	9,28(0) (o)	0,184	–	–
6_0^3	9,30(1) (o)	0,191	–	–
$22_0^1 + 6_0^3$	9,32(2) (o,f)	0,185	–	–
$nf(18b) \leftarrow \sigma_{CH}(10b) + nf(24b) \leftarrow \pi_{CC}(11b)$				
6_n	9,17(7) (f)	–	–	–
$6_n + 22_0^1$	9,19(8) (f)	–	–	0,021
$6_n + 22_0^2$	9,21(8) (f)	–	–	0,020
$6_n + 22_0^3$	9,23(9) (o)	–	–	0,021
6_{n+1}	9,37(1) (o)	0,194	–	–
$6_{n+1} + 22_0^1$	9,40(0) (o,f)	0,202	–	–
$6_{n+1} + 22_0^2$	9,41(4) (o,f)	0,196	–	–
$6_{n+1} + 22_0^3$	9,44(3) (f)	0,204	–	–
6_{n+2}	9,56(7) (f)	0,196	–	–
$6_{n+2} + 22_0^1$	9,59(6) (f)	0,196	–	–
	$\Delta E'$	0,187	0,108	0,026

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

4.2.3 Séries de Rydberg

As seções de choque de fotoabsorção mostradas na Figura 4.2 apresentam estruturas finas atribuídas a diferentes transições de Rydberg. Esses estados de Rydberg convergem para os estados catiônicos $(11b)^{-1}$ ($\widetilde{X}^2B$), $(10b)^{-1}$ ($\widetilde{A}^2B$), $(12a)^{-1}$ ($\widetilde{B}^2A$), $(11a)^{-1}$ ($\widetilde{C}^2A$) e $(9b)^{-1}$ ($\widetilde{D}^2B$) do ciclohexeno.

As energias de ionização do ciclohexeno em fase gasosa, convergindo para o estado catiônico $(11b)^{-1}$, foram relatadas por diferentes técnicas e resoluções experimentais. A energia de ionização adiabática encontra-se na faixa de 8,94–8,95 eV, representando a transição termodinâmica pura entre os estados fundamentais vibracionais da molécula neutra e do cátion ($v'' = 0 \rightarrow v' = 0$). Os valores foram obtidos por fotoionização (K. Watanabe [189] e D. A. Demeo e M. A. El-Sayed [190]) e espectroscopia de fotoelétrons (G. Bieri *et al.* [191], K. Kimura *et al.* [192], D. A. Demeo e A. J. Yencha [193], P. Bischof e E. Heilbronner [194] e D. C. Clary *et al.* [195]).

A energia de ionização vertical, por sua vez, encontra-se na faixa de 9,09–9,12 eV. Nesse caso, a transição ocorre de maneira "instantânea", de tal forma que o cátion é gerado, mantendo temporariamente a geometria da molécula neutra. Esses valores foram determinados principalmente por técnicas de colisão eletrônica, que apresentam menor resolução óptica. Entre elas, a literatura apresenta as medidas por impacto de elétrons (R. E. Winters e J. H. Collins [196], M. Praet [197], D. Lewis e W. Hamill [198], e F. Lossing e J. Traeger [199, 200]) e por espectrometria de massa de alta afinidade eletrônica em fase gasosa (R. Lee e R. Squires [201]). A diferença de aproximadamente 0,2 eV observada entre essas técnicas ópticas corresponde exatamente à energia de reorganização estrutural do ciclohexeno.

Para a análise das séries de Rydberg, utilizamos as energias de ionização adiabática e vertical reportadas por G. Bieri *et al.* [191]. A energia de ionização adiabática para o

primeiro estado catiônico é $(IE_1)_{\text{ad}} = 8{,}945$ eV $(11b)^{-1}$, enquanto as energias de ionização verticais para os demais estados catiônicos são $(IE_2)_{\text{v}} = 10{,}7$ eV $(10b)^{-1}$, $(IE_3)_{\text{v}} = 11{,}3$ eV $(12a)^{-1}$, $(IE_4)_{\text{v}} = 11{,}7$ eV $(11a)^{-1}$ e $(IE_5)_{\text{v}} = 12{,}8$ eV $(9b)^{-1}$.

A transição de Rydberg de mais baixa energia, convergindo para o primeiro estado iônico $(11b)^{-1}$, está listada na Tabela 4.9 e representada na parte inferior das Figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17. O primeiro termo da série é atribuído à excitação $3s \leftarrow 11b$, com o membro em 5,85(7) eV e o defeito quântico $\delta = 0{,}90$. Membros superiores desta série são reportados na Tabela 4.9, com destaque para $4s$ em 7,424 eV ($\delta = 1{,}01$), $5s$ em 8,088 eV ($\delta = 1{,}01$) e $6s$ em 8,40(6) eV ($\delta = 0{,}98$). A série $np \leftarrow 11b$ tem seu primeiro membro em 6,339 eV ($\delta = 0{,}72$), enquanto a série $np' \leftarrow 11b$ apresenta o primeiro membro em 6,68(7) eV ($\delta = 0{,}55$). Para a série $nd \leftarrow 11b$, o membro $n = 3$ foi identificado em 7,05(3) eV ($\delta = 0{,}32$), enquanto a série $nd' \leftarrow 11b$ apresenta $3d'$ em 7,268 eV ($\delta = 0{,}15$), com membros superiores reportados na tabela. Os detalhes desta determinação estão descritos no Apêndice G.

Note que esta série converge para a primeira energia de ionização vertical em 8,945 eV, correspondente à remoção de um elétron do orbital molecular $(11b)$. Este orbital, conforme os resultados obtidos por DFT/CAM-B3LYP e EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ, tem caráter π sobre a ligação dupla entre os carbonos do ciclohexeno.

As atribuições dos estados de Rydberg estão diretamente relacionadas aos valores listados na Tabela 4.2. Tomemos como exemplo o estado $1\,^1B$, com energia de excitação vertical calculada em 6,028 eV e força de oscilador $f_{\text{L}} = 0{,}00979$. Esta transição tem duas contribuições principais, sendo HOMO $\rightarrow$ LUMO com 77% e HOMO $\rightarrow$ LUMO+2 com 13%. A contribuição majoritária é caracterizada como uma transição para um orbital de Rydberg do tipo s. Podemos então estimar a energia esperada para o estado utilizando a fórmula de Rydberg generalizada, com a energia de ionização $(IE_1)_{\text{ad}} = 8{,}945$ eV, o número quântico principal $n = 3$ e o defeito quântico máximo para a série s, $\delta = 1{,}00$:

$$E_{3s}^{\text{est}} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3 - 1{,}00)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{4} = 8{,}945 - 3{,}4025 = 5{,}5425 \text{ eV}. \tag{4.1}$$

Este valor estimado difere em aproximadamente 0,560 eV da energia experimental da banda $1\,^1B$ (6,10(2) eV), o que é aceitável no contexto da espectroscopia molecular [103, 117–120], considerando que o estado excitado é uma combinação dos orbitais $3s$ e $3p'$. Portanto, podemos atribuir ao LUMO, o caráter de estado $3s$ da série de Rydberg que converge para o estado catiônico $(11b)^{-1}$ $(\widetilde{X}^2B)$.

As séries de Rydberg que convergem para o segundo estado iônico, $(10b)^{-1}$, também são observadas nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 e estão listadas na Tabela 4.9. A série $ns \leftarrow 10b$ tem o primeiro membro em 7,310 eV ($\delta = 1{,}00$), com membros superiores até $n = 5$. O estado $5s$ foi identificado em 9,82(4) eV ($\delta = 1{,}06$). A série $np \leftarrow 10b$ apresenta $3p$ em 8,120 eV ($\delta = 0{,}70$) e $4p$ em 9,44(3) eV ($\delta = 0{,}71$). A série $np' \leftarrow 10b$ tem seu primeiro membro em 8,440 eV ($\delta = 0{,}55$), com $4p'$ em 9,58(2) eV ($\delta = 0{,}51$). A série $nd \leftarrow 10b$ apresenta $3d$ em 8,83(1) eV ($\delta = 0{,}30$) e $3d'$ em 9,03(0) eV ($\delta = 0{,}15$).

As séries de Rydberg convergindo para o terceiro estado catiônico, $(12a)^{-1}$, são mais limitadas (Tabela 4.9 e as Figuras 4.15, 4.16 e 4.17. A série $ns \leftarrow 12a$ apresenta seu primeiro membro em 7,872 eV ($\delta = 1{,}00$), com o membro $4s$ em 9,79(2) eV ($\delta = 0{,}99$). A série $np \leftarrow 12a$ tem $3p$ em 8,66(4) eV ($\delta = 0{,}73$). A série $np' \leftarrow 12a$ apresenta $3p'$ em 9,03(0) eV ($\delta = 0{,}55$). A série $nd \leftarrow 12a$ apresenta $3d$ em 9,44(3) eV ($\delta = 0{,}29$) e $3d'$ em 9,58(2) eV ($\delta = 0{,}19$). Membros superiores para este limite estão fora da faixa de energia investigada neste trabalho (10,8 eV).

Tabela 4.9 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos iônicos $(11b)^{-1}$ ($\widetilde{X}^2B$), $(10b)^{-1}$ ($\widetilde{A}^2B$), $(12a)^{-1}$ ($\widetilde{B}^2A$), $(11a)^{-1}$ ($\widetilde{C}^2A$) e $(9b)^{-1}$ ($\widetilde{D}^2B$) do ciclohexeno.

E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição
$(IE_1)_{\mathrm{ad}} = 8{,}945$ eV $(11b)^{-1}$			$(IE_2)_{\mathrm{v}} = 10{,}7$ eV $(10b)^{-1}$			$(IE_3)_{\mathrm{v}} = 11{,}3$ eV $(12a)^{-1}$			$(IE_4)_{\mathrm{v}} = 11{,}70$ eV $(11a)^{-1}$			$(IE_5)_{\mathrm{v}} = 12{,}8$ eV $(9b)^{-1}$		
$(ns \leftarrow 11b)$			$(ns \leftarrow 10b)$			$(ns \leftarrow 12a)$			$(ns \leftarrow 11a)$			$(ns \leftarrow 9b)$		
5,85(7) (o,f)	0,90	$3s^*$	7,310	1,00	$3s$	7,872	1,00	$3s$	8,299	1,00	$3s$	9,56(7) (l,f)	0,94	$3s$
7,424	1,01	$4s$	9,19(8) (o)	0,99	$4s$	9,79(2) (o,f)	0,99	$4s$	–	–	–	–	–	–
8,088	1,01	$5s$	9,82(4) (o,f)	1,06	$5s$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,40(6) (l,f)	0,98	$6s$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,56(8) (o)	0,99	$7s$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,66(4) (l)	1,04	$8s$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$(np \leftarrow 11b)$			$(np \leftarrow 10b)$			$(np \leftarrow 12a)$			$(np \leftarrow 11a)$			$(np \leftarrow 9b)$		
6,339	0,72	$3p$	8,120	0,70	$3p$	8,66(4) (l)	0,73	$3p$	9,14(3)	0,69	$3p$			
7,672	0,73	$4p$	9,44(3) (o,l)	0,71	$4p$	–	–	–	–	–	–	10,28(1) (l,f)	0,68	$3p$
8,21(1) (o)	0,69	$5p$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,45(2) (l,f)	0,75	$6p$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,60(4) (l,f)	0,68	$7p$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$(np' \leftarrow 11b)$			$(np' \leftarrow 10b)$			$(np' \leftarrow 12a)$			$(np' \leftarrow 11a)$			$(np' \leftarrow 9b)$		
6,68(7) (o,f)	0,55	$3p'$	8,440	0,55	$3p'$	9,03(0)	0,55	$3p'$	9,44(3) (o,l)	0,54	$3p'$			
7,79(3) (o,f)	0,56	$4p'$	9,58(2) (o,f)	0,51	$4p'$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,244	0,59	$5p'$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$(nd \leftarrow 11b)$			$(nd \leftarrow 10b)$			$(nd \leftarrow 12a)$			$(nd \leftarrow 11a)$			$(nd \leftarrow 9b)$		
7,05(3) (l)	0,32	$3d$	8,83(1)	0,30	$3d$	9,44(3) (o,l)	0,29	$3d$	9,82(4) (o,f)	0,31	$3d$	–	–	–
7,97(8) (f)	0,25	$4d$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$(nd' \leftarrow 11b)$			$(nd \leftarrow 10b)$			$(nd \leftarrow 12a)$			$(nd \leftarrow 11a)$			$(nd' \leftarrow 9b)$		
7,268	0,15	$3d'$	9,03(0) (l)	0,15	$3d'$	9,58(2) (l,f)	0,19	$3d'$	10,02(3) (o,f)	0,15	$3d'$	–	–	–
8,02(5) (o)	0,15	$4d'$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,36(0)	0,18	$5d'$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
8,54(5) (o)	0,13	$6d$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (l) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal. * tentativa de assinatura.
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Os estados catiônicos $(10b)^{-1}$ e $(12a)^{-1}$ correspondem, respectivamente, aos HOMO-1 e HOMO-2. Conforme os resultados obtidos por DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ e EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ, esses orbitais têm caráter σ. O orbital $(10b)$ é do tipo σ_{CH} ao longo das ligações carbono-hidrogênio, enquanto o orbital $(12a)$ é do tipo σ_{CC} nas ligações carbono-carbono. Diferentemente dos orbitais π, que têm maior densidade eletrônica acima e abaixo do plano molecular, as ligações σ concentram sua densidade eletrônica ao longo do eixo internuclelear, resultando em maior sobreposição espacial entre os núcleos e, consequentemente, maior estabilidade. Por essa razão, é mais fácil ionizar um elétron de um orbital π (como o HOMO $(11b)$) do que de um orbital σ (como os HOMO-1 e HOMO-2), o que se reflete nos valores crescentes das energias de ionização.

As séries de Rydberg convergindo para o quarto estado catiônico, $(11a)^{-1}$ ($IE_4 =$ 11,70 eV), são ainda mais limitadas (Tabela 4.9 e as Figuras 4.16 e 4.17). A série $ns \leftarrow 11a$ apresenta seu primeiro membro em 8,299 eV ($\delta = 1{,}00$). A série $np \leftarrow 11a$ tem $3p$ em 9,14(3) eV ($\delta = 0{,}69$). A série $np' \leftarrow 11a$ apresenta $3p'$ em 9,44(3) eV ($\delta = 0{,}54$). A série $nd \leftarrow 11a$ apresenta $3d$ em 9,82(4) eV ($\delta = 0{,}31$) e $3d'$ em 10,02(3) eV ($\delta = 0{,}15$). Membros superiores para este limite estão fora da faixa de energia investigada neste trabalho (10,8 eV).

Observe que o estado catiônico $(11a)^{-1}$ corresponde ao HOMO-3, cujo orbital é caracterizado como σ_{CH} ao longo das ligações carbono-hidrogênio. A maior energia de ionização associada a este orbital reflete sua maior estabilidade em comparação com os HOMO-1 e HOMO-2. Essa estabilidade decorre da diferença de eletronegatividade entre o carbono (2,50 [219]) e o hidrogênio (2,10 [219]). Em um orbital σ_{CH}, a densidade eletrônica é deslocada em direção ao carbono, que é mais eletronegativo, resultando em uma ligação polarizada e, portanto, mais estável. Em contraste, em um orbital σ_{CC}, a distribuição eletrônica é mais homogênea, uma vez que ambos os átomos são idênticos, resultando em uma energia ligeiramente maior e, consequentemente, menor estabilidade.

Por fim, as séries de Rydberg que convergem para o estado iônico $(9b)^{-1}$ ($IE_5 =$ 12,8 eV) são as mais limitadas, com apenas os primeiros membros discerníveis, como pode ser visto na Figura 4.17 e na Tabela 4.9. A série $ns \leftarrow 9b$ apresenta o membro $3s$ em 9,56(7) eV ($\delta = 0{,}94$). A série $np \leftarrow 9b$ tem $3p$ em 10,28(1) eV ($\delta = 0{,}68$). Não foram observados membros adicionais para este limite dentro da faixa de energia investigada (10,8 eV).

4.3 CONCLUSÕES

A comparação entre teoria e experimento mostrou boa concordância para a maioria das bandas, com diferenças de até 4,1% nas energias de excitação. A atribuição das transições indica que as bandas na região entre 5,8 e 8,0 eV envolvem predominantemente excitações a partir do orbital HOMO (caráter π_{CC}), com contribuições de orbitais de Rydberg e de valência π^*_{CC} à medida que a energia aumenta. Acima de 8,0 eV, as transições passam a envolver orbitais mais internos (σ_{CC} e σ_{CH}), com caráter predominatemente Rydberg. As estruturas finas e quase periódicas devem-se ao acoplamento vibrônico dos modos *stretching* da ligação dupla C=C ($\nu'_6(a)$), *ring stretching* ($\nu'_{17}(a)$) e *ring deformation* ($\nu'_{22}(a)$).

A banda de baixa intensidade centrada em aproximadamente 4,930 eV não foi reproduzida pelos cálculos de estados singletos. Os cálculos de estados tripletos indicaram a presença de um estado $1\,^3B$ na região, mas a interpretação dessa banda ainda permanece

em aberto, uma vez que transições singleto→tripleto por absorção óptica em moléculas contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio são proibidas.

As séries de Rydberg do ciclohexeno foram atribuídas utilizando a Teoria do Defeito Quântico com base nas energias de ionização de 8,945 eV ($(11b)^{-1}$), 10,7 eV ($(10b)^{-1}$), 11,3 eV ($(12a)^{-1}$), 11,70 eV ($(11a)^{-1}$) e 12,8 eV ($(9b)^{-1}$). Para o primeiro limite, identificaram-se séries ns, np, np', nd e nd' com múltiplos membros e defeitos quânticos típicos de átomos leves ($\delta_s \approx 0{,}9 - 1{,}0$, $\delta_p \approx 0{,}7 - 0{,}75$, $\delta_{p'} \approx 0{,}55 - 0{,}60$, $\delta_d \approx 0{,}30 - 0{,}35$, $\delta_{d'} \approx 0{,}15 - 0{,}20$). Para os limites superiores, as séries mostraram-se progressivamente mais limitadas, com apenas os primeiros membros discerníveis. Os defeitos quânticos obtidos confirmam o caráter π do orbital $(11b)$ e σ dos orbitais $(10b)$, $(12a)$, $(11a)$ e $(9b)$, cujas maiores energias de ionização refletem a maior estabilidade das ligações σ em comparação com a ligação π. Estes resultados contribuem para a caracterização espectroscópica do ciclohexeno na região do VUV.

O estudo do ciclohexeno é de grande relevância, tanto do ponto de vista fundamental quanto ambiental. Do ponto de vista ambiental, a presença deste composto na atmosfera, associada às emissões industriais e veiculares, torna necessária a compreensão de seus mecanismos de remoção. Embora a reação com radicais $^{\bullet}$OH seja o principal sumidouro atmosférico do ciclohexeno ($k_{\mathrm{OH}} \approx 6{,}4 \times 10^{-11}$ cm^3 molécula^{-1} s^{-1} [177]), a fotólise induzida pela radiação ultravioleta pode desempenhar um papel complementar em altitudes elevadas. Através das seções de choque de fotoabsorção determinadas neste trabalho, pode se calcular os tempos de vida fotolíticos, o que resultou em tempos de vida inferiores a 10 dias ensolarados para altitudes acima de 22 km, indicando que a fotólise no VUV pode ser eficiente nessas altitudes. No entanto, em altitudes mais baixas, os tempos de vida fotolíticos são relativamente longos, de modo que a remoção por reação com radicais $^{\bullet}$OH predomina.

Os dados experimentais obtidos apresentam boa concordância com os resultados publicados por L. W. Pickett *et al.* [185], L. C. Jones e L. W. Taylor [187] e A. C. Doner *et al.* [188]. As pequenas diferenças observadas devem-se principalmente às distintas condições experimentais e à precisão dos equipamentos utilizados em cada um deles. Os estudos anteriores descreveram a banda entre 6 e 8 eV como uma transição $\pi^* \leftarrow \pi$, embora sem suporte teórico. Nossos resultados indicam que essa atribuição não é precisa, uma vez que as transições nesta região envolvem contribuições significativas de estados de Rydberg, além da componente de valência. Doner *et al.* também sugeriram que as estruturas acima de 7,0 eV decorrem de uma mistura de estados de valência e Rydberg, porém sem especificar quais séries estariam envolvidas. Nossos resultados avançam nessa direção ao identificar e atribuir as séries de Rydberg do ciclohexeno, assim como a atribuição do acoplamento vibrônico nas bandas de absorção, contribuindo para uma compreensão mais completa do espectro.

Além disso, do ponto de vista espectroscópico, o ciclohexeno apresenta questões em aberto relacionadas à possível excitação de estados tripletos na região de sua primeira banda de absorção, um fenômeno raro em moléculas orgânicas que contêm apenas carbono e hidrogênio. Os resultados preliminares apresentados neste capítulo representam um passo inicial na caracterização das transições eletrônicas do ciclohexeno, requerendo mais investigações sobre seu acoplamento vibrônico e a confirmação da natureza tripleto da primeira banda.

5 CICLOHEXANO

O ciclohexano (C_6H_{12}) é um composto químico produzido a partir da hidrogenação catalítica total do benzeno (C_6H_6), um processo que satura completamente o anel aromático, convertendo-o em um cicloalcano. Como componente natural do petróleo bruto e da gasolina, o ciclohexano está presente em emissões veiculares e em processos de combustão, sendo amplamente utilizado como solvente apolar na indústria de polímeros [32, 33, 61, 62]. Suas emissões para o ambiente ocorrem tanto por fontes antropogênicas quanto por processos de combustão incompleta em motores [62].

Na atmosfera, o ciclohexano contribui para a química da camada limite planetária principalmente por meio de reações com radicais $^{\bullet}$OH, que atuam como os principais agentes oxidantes e são responsáveis pela capacidade de autolimpeza atmosférica [33,63,64]. Além disso, o ciclohexano pode sofrer processos de oxidação, gerando radicais alcoxila [35, 63, 220, 221]. As principais implicações atmosféricas do ciclohexano estão relacionadas à sua capacidade de atuar como removedor (*scavenger*) de radicais $^{\bullet}$OH em sistemas onde ocorrem reações simultâneas com outras espécies químicas, tais como Cl e O_3 [63], sendo, portanto, relevante para a modelagem das concentrações atmosféricas de compostos orgânicos voláteis [31, 32, 117].

Radiações com comprimentos de onda inferiores a 180 nm ($\sim$ 6,89 eV) são fortemente absorvidas pelo oxigênio molecular nas camadas superiores da atmosfera (termosfera e mesosfera), não atingindo as regiões abaixo da estratopausa. Adicionalmente, na faixa de energia entre 4,0 eV e 6,2 eV (310 e 200 nm), o ozônio estratosférico absorve a radiação (banda de Hartley), protegendo a superfície terrestre. Consequentemente, a radiação solar disponível para a fotólise na troposfera e na baixa estratosfera está restrita a comprimentos de onda acima de 290 nm. O ciclohexano, no entanto, apresenta seção de choque de fotoabsorção mensurável apenas a partir de 6,9 eV (180 nm), ou seja, em uma região de energia onde a radiação solar já foi significativamente atenuada pelas camadas superiores da atmosfera. A determinação precisa dessas seções de choque no ultravioleta de vácuo (VUV) permite, contudo, calcular as taxas de fotólise do ciclohexano em função da altitude, desde a região onde a radiação VUV está totalmente ausente (troposfera) até as altitudes mais elevadas (estratopausa, $\sim$ 50 km), onde parte dessa radiação ainda está disponível [15].

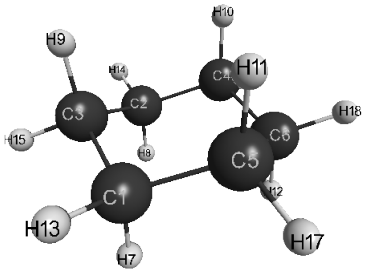
A atribuição das diferentes estruturas de absorção requer informações detalhadas e complementares de outras técnicas espectroscópicas para a nossa investigação, sempre que disponíveis. As informações experimentais, por exemplo, as energias de ionização e os modos vibracionais obtidos por espectroscopia infravermelho corroboram as análises das séries de Rydberg e das progressões vibracionais. Estudos anteriores incluem trabalhos sobre ionização por impacto de elétrons [222–224], espectroscopia fotoeletrônica [225, 226], fotoionização [225, 226] e ionização Penning [227]. Outros estudos incluem fotoabsorção na região do VUV, sem atribuições completas na faixa de energia de 5,5 a 31,0 eV [185, 225, 228–230], bem como espectroscopias infravermelha e Raman [231–233].

Neste capítulo, realizamos uma investigação detalhada das transições eletrônicas e suas progressões vibrônicas do ciclohexano na faixa de energia de 6,8 a 10,8 eV. As geometrias otimizadas e os modos normais de vibração foram obtidos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, enquanto as energias de excitação verticais e as forças de oscilador

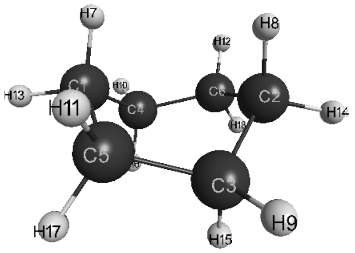
foram determinadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Os cálculos TD-DFT foram realizados no grupo pontual C_{2h}, subgrupo do D_{3d}, sendo este último frequentemente utilizado por apresentar um número suficiente de representações irredutíveis para descrever as transições eletrônicas sem excessiva degenerescência. O estado fundamental da molécula é $\widetilde{X}\,^1A_g$, correspondendo à simetria $\widetilde{X}\,^1A_{1g}$ do D_{3d}. Assim, pelas regras de seleção, apenas os estados finais com simetrias $A_u \oplus B_u \leftrightarrow E_u$ e $B_u \leftrightarrow A_{2u}$ são possíveis, como foi descrito no final do Capítulo 3. As séries de Rydberg foram calculadas por meio da Teoria do Defeito Quântico. As curvas de energia potencial para o estado fundamental e os dez primeiros estados excitados foram obtidas com TD-DFT, seguindo os modos normais de vibração ativos no espectro experimental, descritos na subseção de acoplamento vibrônico, onde relaxamos a restrição de simetria; ou seja, os cálculos foram realizados no grupo pontual C_1. Informações adicionais, como as estruturas geométricas, a lista completa dos estados excitados via TD-DFT e os modos vibracionais, encontram-se no Apêndice E.2. Realizamos também cálculos EOM-CCSD, que apresentaram maior desvio em relação aos dados experimentais e, por esse motivo, não foram incluídos no corpo do texto (vide Apêndice E.2).

5.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL

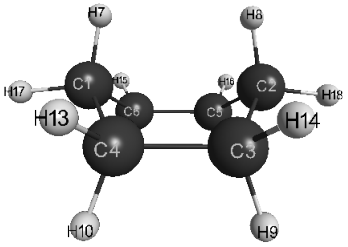
O ciclohexano apresenta quatro conformações principais [234–236]: *chair*, *twist*, *boat* e *half-chair*. As conformações estão ilustradas na Figura 5.1. Para a análise conformacional da molécula, realizamos cálculos de otimização e análise da matriz hessiana no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.



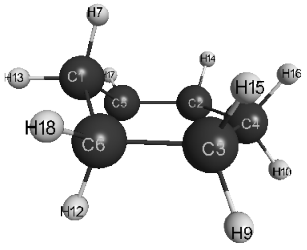
(a) *Chair.*



(b) *Twist.*



(c) *Boat.*



(d) *Half-chair.*

Figura 5.1 – Estruturas geométricas das quatro possíveis conformações do ciclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Inicialmente, otimizamos as geometrias das quatro conformações. Nesta etapa, foi possível descartar a conformação *half-chair*, pois ela é extremamente instável e sua estrutura otimiza para a conformação *chair*. Após obter as três geometrias otimizadas, calculamos a matriz hessiana da energia potencial. Assim, verificamos que a conformação *boat* apresenta um modo de vibração imaginário, o que indica que essa conformação é instável. Logo, apenas as conformações *chair* e *twist* são estáveis no estado fundamental. Os mesmos procedimentos foram adotados para o cátion e o primeiro estado excitado, pois os modos de vibração desses estados são relevantes no estudo das séries de Rydberg e do acoplamento vibrônico. Os resultados mostraram que a ausência de um elétron na camada de valência indica que apenas a conformação *boat* é estável. Isto é, se a molécula for ionizada, sua geometria se estabiliza na conformação *boat*. E para o primeiro estado excitado, nenhuma das quatro conformações é estável.

A Figura 5.2 mostra o diagrama de energia total do estado fundamental com a correção de energia de ponto zero para as geometrias estáveis do C_6H_{12}. A geometria mais estável é a *chair*, adotada como referência para os níveis de energia em relação às demais conformações. Os valores em hartree e eV estão listados na Tabela 5.1. Note que a *twist* difere em 0,27 eV em relação a *chair*. Desse modo, para estimar a população das conformações em fase gasosa à temperatura ambiente, utilizamos a distribuição de Boltzmann dada pela equação (3.1) e a condição dada pela expressão (3.2). Verificamos que a população da conformação *twist* em um gás de ciclohexano é aproximadamente 0,002% e, portanto, desprezível. Logo, os cálculos para obter o espectro de fotoabsorção foram realizados com a conformação *chair*.

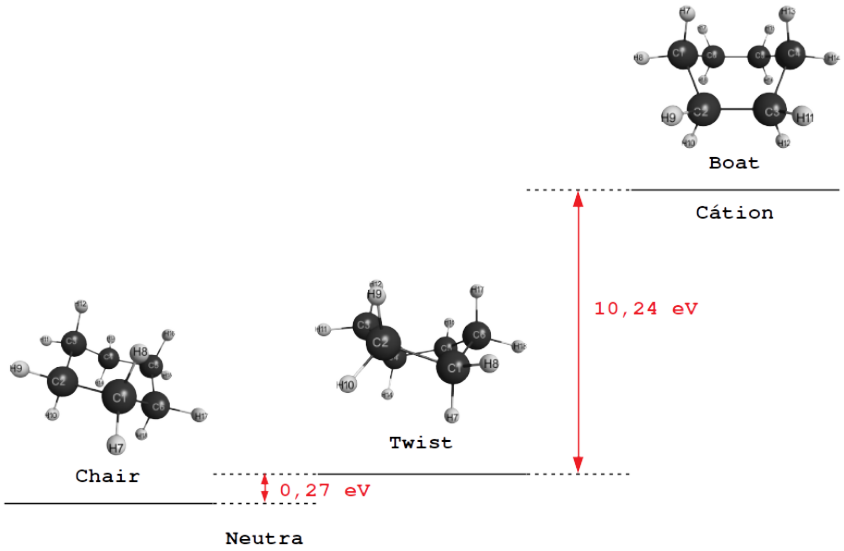


Figura 5.2 – Diagrama de energia total do estado fundamental com correção de energia de ponto zero para as geometrias estáveis do C_6H_{12}: *chair*, *twist* e *boat* catiônico. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237].

O C_6H_{12} tem 48 elétrons, ou seja, 24 orbitais moleculares ocupados, sendo 11 orbitais de caroço e 13 orbitais de valência. A configuração eletrônica dos orbitais de valência no estado fundamental da conformação *chair* ($\tilde{X}\,{}^1A_{1g}$) é descrita da seguinte forma:

$$[\text{caroço}]\cdots(2a_{2u})^2(3a_{1g})^2(3a_{2u})^2(3e_g)^4(3e_u)^4(1a_{1u})^2(4e_u)^4(4a_{1g})^2(4e_g)^4.$$

Tabela 5.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em eV (o intervalo em relação a conformação *chair*), das conformações estáveis do ciclohexano calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Conformação	Simetria	Energia total (hartree)	Energia relativa (eV)
chair	$\widetilde{X}\,^1A_{1g}$	-235,6445	–
twist	$\widetilde{X}\,^1A$	-255,6347	0,27
boat	$\widetilde{X}\,^2A_1$	-235,2582	10,51

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 5.3 apresenta a seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexano. O espectro experimental (curva preta) é comparado com o espectro teórico obtido para a conformação *chair* (curva azul), bem como com as respectivas forças de oscilador representadas por barras verticais. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando TD-DFT, em que os estados excitados foram representados por meio da convolução de funções gaussianas com largura $\Gamma = 0{,}50$ eV, conforme a equação (2.50). A Tabela 5.2 contém as principais transições eletrônicas, comparando os dados teóricos (energia de excitação vertical e força de oscilador) com os dados experimentais (energia de excitação e magnitude da seção de choque).

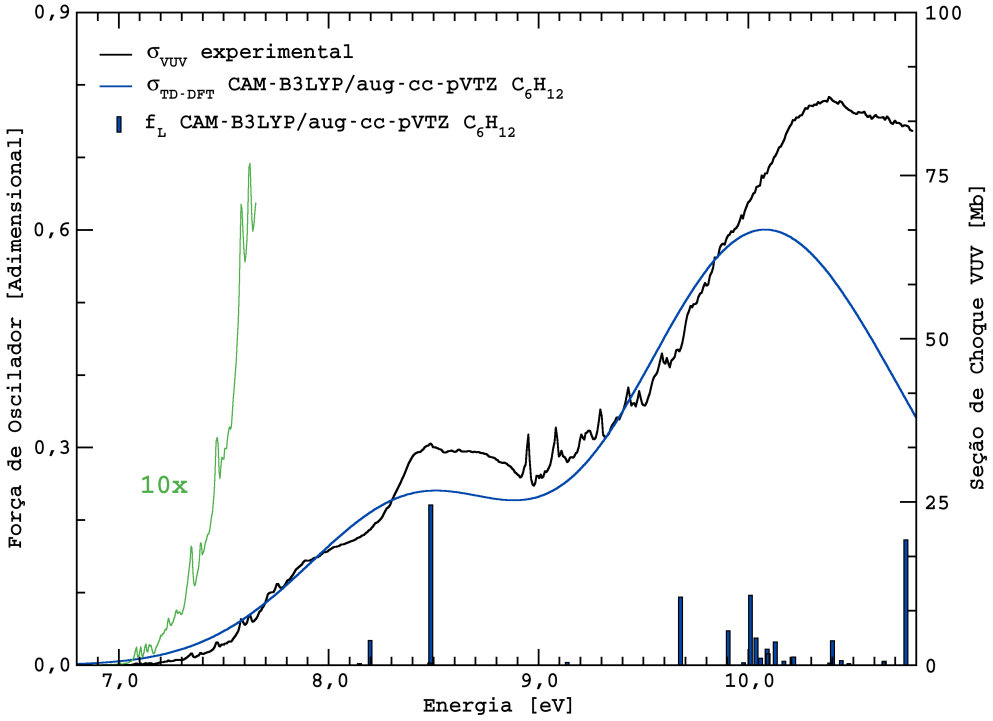


Figura 5.3 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexano (C_6H_{12}) entre 6,8 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 6,8 e 7,5 eV (verde). A curva teórica (azul cobalto) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em azul cobalto. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Tabela 5.2 – As energias de excitação vertical calculadas dominantes e as forças do oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexano comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV).

Estado (D_{3d})	Estado (C_{2h})	E (eV)	f_{L}	Excitações dominantes[a]	Expt. (eV)[b]	Seção de choque (Mb)
$\widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$	$\widetilde{X}\,{}^1A_g$					
$1\,{}^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	8,026	0,000172	$3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (90%)	7,46(9)	3,49
$1\,{}^1A_{2u}$	B_u	8,147	0,002014	$3p'(5e_u) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (44%), $3p''(5e_u) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (44%)	8,02(0)	17,99
$2\,{}^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	8,198	0,034207	$3p'(5e_u) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (43%), $3p''(5e_u) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (43%)	8,07(7)	18,57
$2\,{}^1A_{2u}$	B_u	8,487	0,221001	$3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(4a_{1g})$ (90%)	8,486	33,96
$5\,{}^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	9,677	0,094079	$nf(5a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (83%)	9,429	42,53
$8\,{}^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	10,014	0,106166	$\sigma^*_{\mathrm{CH}}/3s(5a_{1g}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(3e_u)$ (28%), $nf(6a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (33%), $\sigma^*_{\mathrm{CC}}/ns(7a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (13%)	9,92(7)	66,36
$10\,{}^1A_{2u}$	B_u	10,751	0,173676	$np(7a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(4a_{1g})$ (87%)	10,393	86,81

[a] não somos capazes de fornecer o número quântico principal para os membros de Rydberg atribuídos com n;
[b] o último decimal do valor de energia é dado entre parênteses para estas características menos resolvidas;
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

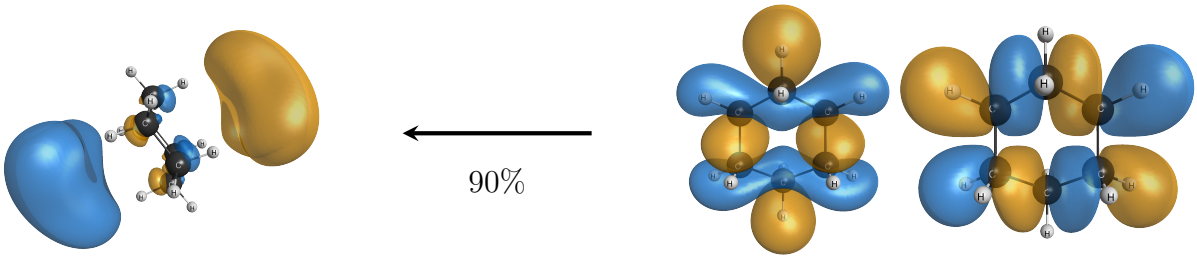
A seção de choque experimental apresenta bandas de absorção sobrepostas e diversas estruturas finas. Cada transição eletrônica pode ser descrita aproximadamente por uma função gaussiana e, dessa maneira, as variações na inclinação da curva experimental indicam a presença de múltiplas excitações eletrônicas superpostas. A partir disso, é possível ajustar funções gaussianas à curva experimental, cujos centros fornecem as energias de excitação experimentais. As estruturas finas observadas ao longo do espectro são atribuídas ao acoplamento vibrônico e às séries de Rydberg.

A seção de choque teórica é obtida por convolução de funções gaussianas ponderadas pelas energias de excitação vertical E_n e pelas forças de oscilador f_{L}. O espectro teórico resultante é suave, pois não incorpora o acoplamento vibrônico. Além disso, a largura das funções gaussianas é a mesma para estados de valência e de Rydberg, embora, na realidade, essas larguras difiram devido aos diferentes tempos de vida desses estados, conforme discutido no Capítulo 2. As transições eletrônicas devem-se principalmente à excitação a partir do estado fundamental para orbitais moleculares de Rydberg ou para orbitais de caráter misto (valência e Rydberg).

Em geral, os dados teóricos e experimentais estão em boa concordância, com as energias de excitação diferindo por no máximo 3%, exceto para o primeiro estado excitado (7%). Note que a molécula possui apenas ligações simples e, portanto, apenas orbitais de valência do tipo σ. Além disso, o ciclohexano pertence ao grupo pontual D_{3d}, cujas regras de seleção de simetria permitem transições do estado fundamental $\widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$ apenas para as simetrias ${}^1A_{2u}$ e ${}^1E_u$. Nas próximas subseções, discutiremos em detalhes cada aspecto da Figura 5.3.

5.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT

A primeira transição eletrônica foi calculada em 8,026 eV, com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}00017$, e corresponde à banda experimental centrada em 7,46(9) eV. A magnitude da seção de choque experimental é de 3,49 Mb, cujo valor reduzido é consistente com a pequena magnitude da força de oscilador calculada. A transição predominante (90%) ocorre do orbital molecular degenerado HOMO/HOMO-1, com notação espectroscópica ($4e_g$) (orbitais σ ao longo das ligações C–C e C–H), para o orbital LUMO+1 ($4a_{2u}$), que é um orbital de Rydberg do tipo $3p$ (orbitais afastados da molécula com lóbulos de fases opostas). Essa excitação é designada como $1\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$, conforme ilustrado na Figura 5.4, sendo classificada como de caráter Rydberg.



LUMO+1 ($4a_{2u}$): $3p$ HOMO/HOMO-1 ($4e_g$): $\sigma_{\mathrm{CC/CH}}$

Figura 5.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$ para a banda centrada em 7,46(9) eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado, sendo, neste caso, uma única transição predominante. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

O cálculo TD-DFT também prevê um estado proibido por simetria em 7,681 eV (E_g), com a mesma assinatura de transição, mas que não é acessível por dipolo. Este resultado apresenta o maior erro percentual em relação ao experimento (∼7%), conforme detalhado na Tabela E.13 do Apêndice E. A primeira banda experimental exibe estruturas quase-periódicas que indicam forte acoplamento vibrônico, um indicativo do efeito Jahn-Teller. Neste efeito, a degenerescência eletrônica leva a uma distorção geométrica da molécula durante a excitação vibrônica, violando a aproximação de Born-Oppenheimer utilizada nos cálculos. O efeito Jahn-Teller será discutido em detalhe na última subseção ao final deste capítulo.

A segunda transição eletrônica foi calculada em 8,147 eV, com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}002014$, e corresponde à banda de absorção centrada em 8,02(0) eV, com uma

seção de choque de magnitude de 17,99 Mb. O cálculo TD-DFT indica que o estado final tem simetria não-degenerada B_u, correspondente a A_{2u} no grupo pontual D_{3d}. A transição apresenta duas contribuições principais, cada uma com 44%, sendo designada como $1\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$, conforme ilustrado na Figura 5.5. A primeira contribuição ocorre do HOMO para o LUMO+3, e a segunda, do HOMO-1 para o LUMO+2.

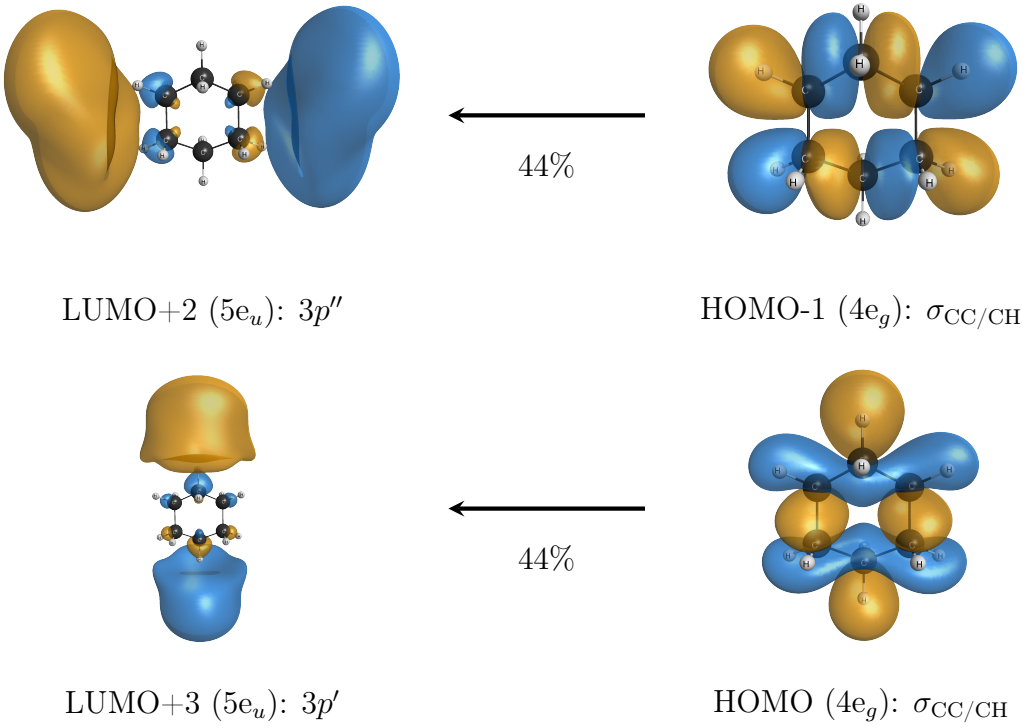
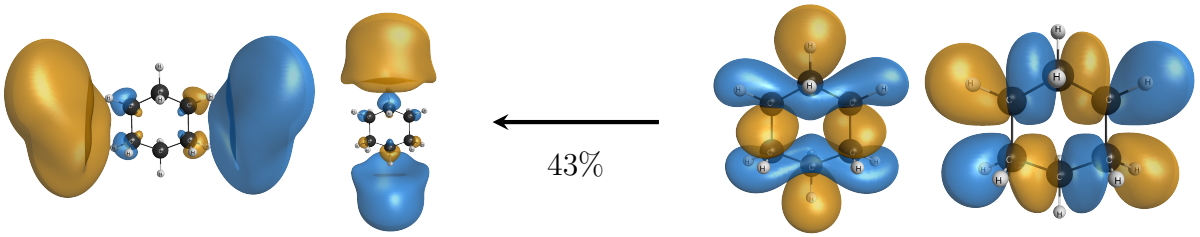


Figura 5.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,02(0) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

Os orbitais LUMO+2 e LUMO+3 são degenerados, com notação espectroscópica ($5e_u$), mas correspondem a duas orientações espaciais distintas do orbital $3p$, sendo p' para o LUMO+2 e p'' para o LUMO+3, diferenciadas pelos números quânticos magnéticos. Note que a sobreposição dos orbitais envolvidos nas contribuições LUMO+2/HOMO-1 e LUMO+3/HOMO é maior do que a sobreposição da principal contribuição da primeira banda, o que explica a maior magnitude da força de oscilador dessa transição. Além disso, embora teoricamente degenerados, a presença de duas contribuições distintas com a mesma energia é uma consequência do efeito Jahn-Teller, que quebra a degenerescência eletrônica em uma estrutura vibracionalmente ativa.

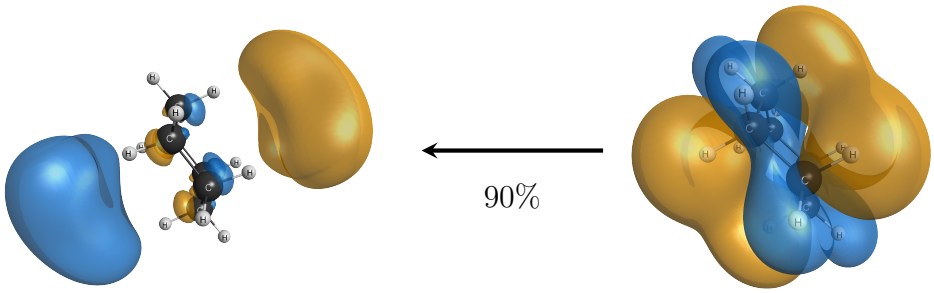
A terceira banda de absorção está centrada experimentalmente em 8,07(7) eV, com a magnitude da seção de choque de 18,99 Mb, e é descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 8,198 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}034207$. Essa transição envolve as contribuições $3p'(5e_u) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g)$ e $3p''(5e_u) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g)$, sendo designada como $2\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$, conforme representado na Figura 5.6. Observe que os orbitais envolvidos nesta transição são os mesmos da segunda banda, diferenciando-se, porém, pela simetria do estado final (E_u em vez de A_{2u}). O acréscimo de aproximadamente 0,05 eV na energia de excitação vertical é insuficiente para quebrar a degenerescência do estado E_u, resultando em uma força de oscilador cerca de uma ordem de grandeza maior.



LUMO+2/LUMO+3 ($5e_u$): $3p'/3p''$ HOMO/HOMO-1 ($4e_g$): $\sigma_{CC/CH}$

Figura 5.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,07(7) eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

A quarta transição é descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 8,487 eV e força de oscilador $f_L = 0{,}221001$. A banda correspondente está centrada experimentalmente em 8,486 eV, com uma magnitude de seção de choque de 33,96 Mb, em excelente concordância com o valor teórico. Essa transição é caracterizada pela contribuição $3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{CH}(4a_{1g})$, com 90% de contribuição, e é designada como $2\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$, conforme ilustrado na Figura 5.7. A transição parte do orbital molecular $4a_{1g}$, descrito por orbitais do tipo σ ao longo das ligações C–H, para o orbital virtual $4a_{2u}$, que tem caráter de Rydberg do tipo $3p$. Diferentemente das transições anteriores, esta não envolve os orbitais degenerados $4e_g$, resultando em uma força de oscilador significativamente maior, compatível com a intensidade da banda observada experimentalmente.

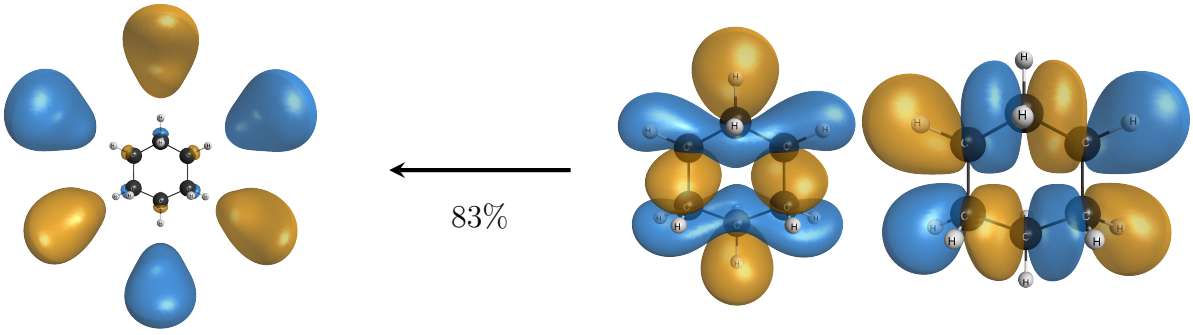


LUMO+1 ($4a_{2u}$): $3p$ HOMO-2 ($4a_{1g}$): σ_{CH}

Figura 5.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$ para a banda centrada em 8,486 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

A quinta banda de absorção está centrada experimentalmente em 9,429 eV, com a magnitude da seção de choque de 42,53 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 9,677 eV e força de oscilador $f_L = 0{,}094079$. Essa transição é atribuída à excitação $nf(5a_{2u}) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g)$, com contribuição de 83%, e é designada como $5\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g}$, conforme representado na Figura 5.8. O orbital ocupado é o par degenerado HOMO/HOMO-1 ($4e_g$), com caráter σ ao longo das ligações C–C e C–H, enquanto o orbital virtual LUMO+9 ($5a_{2u}$) tem caráter de Rydberg do tipo nf, para o qual não foi possível determinar o número quântico principal n com precisão. Isso se

deve ao fato de que as estruturas dos estados de Rydberg estão fortemente sobrepostas às progressões vibracionais, como pode ser observado na região entre 8,8 e 9,8 eV da Figura 5.3.



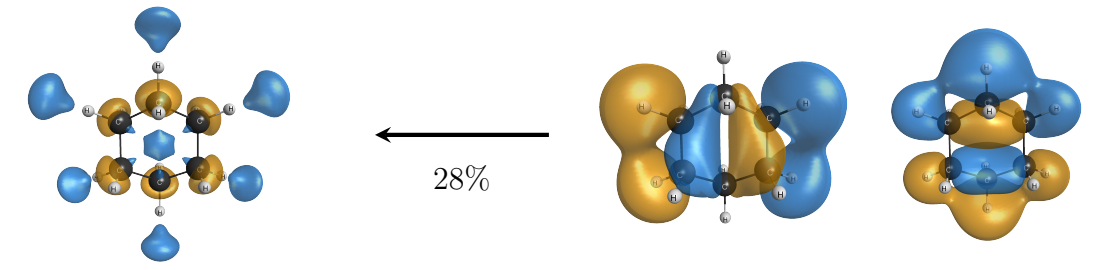
LUMO+9 ($5a_{2u}$): nf HOMO/HOMO-1 ($4e_g$): $\sigma_{CC/CH}$

Figura 5.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $5\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$ para a banda centrada em 9,429 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

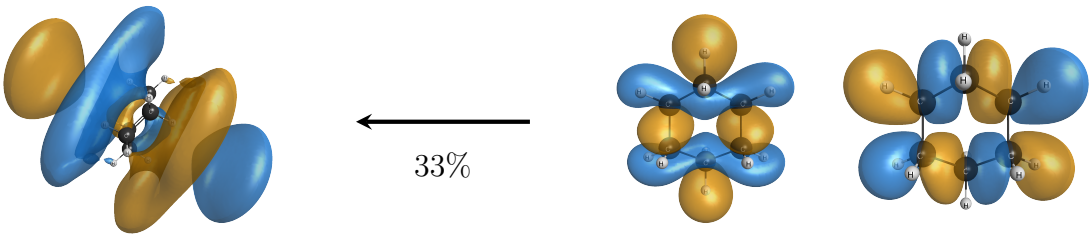
A força de oscilador moderada indica uma transição permitida, porém menos intensa que a transição anterior. A partir de 9 eV até o limite superior do espectro, o cálculo TD-DFT revelou uma alta densidade de estados com força de oscilador não nula, conforme detalhado na Tabela E.13 do Apêndice E. Desse modo, apenas as transições com maiores forças de oscilador foram utilizadas para descrever as bandas observadas experimentalmente.

A sexta banda de absorção está centrada experimentalmente em 9,92(7) eV, com uma magnitude de seção de choque de 66,36 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 10,014 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}106166$. Essa transição é caracterizada por múltiplas contribuições, sendo as principais $\sigma^*_{\mathrm{CH}}/3s(5a_{1g}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(3e_u)$ (28%), $nf(6a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (33%) e $\sigma^*_{\mathrm{CC}}/ns(7a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g)$ (13%), e é designada como $8\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$, conforme ilustrado na Figura 5.9. A presença de múltiplas contribuições reflete a natureza mista (valência-Rydberg) dessa excitação, envolvendo tanto orbitais de Rydberg quanto orbitais antiligantes σ^* das ligações C–H e C–C. Essa complexidade é consistente com a região de maior energia do espectro, onde há sobreposição de diferentes séries de Rydberg.

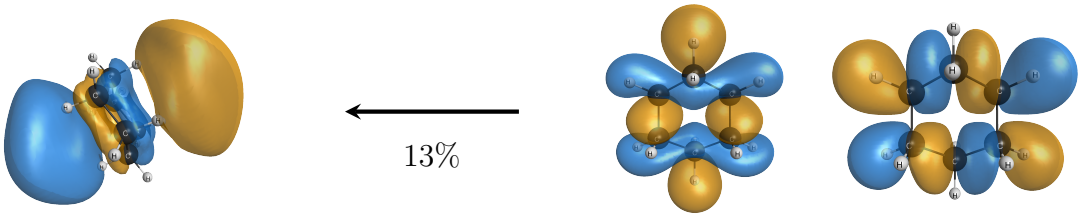
A sétima banda de absorção está centrada experimentalmente em 10,393 eV, com a magnitude da seção de choque de 86,81 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 10,751 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}173676$. Essa transição é atribuída à excitação $np(7a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(4a_{1g})$, com contribuição de 87%, e é designada como $10\,{}^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$, conforme representado na Figura 5.10. A transição parte do orbital $4a_{1g}$, com caráter σ nas ligações C–H, e tem como principal contribuição o orbital virtual de Rydberg de alta energia (LUMO+17), para o qual não foi possível determinar o número quântico principal n com precisão, como discutido anteriormente. A intensa força de oscilador dessa transição, aliada à sua posição próxima ao limiar de ionização (10,98 eV), é característica de estados excitados que podem interagir com o contínuo eletrônico. Tal interação, quando presente, contribui para o alargamento da banda observado experimentalmente na região entre 10,5 e 10,8 eV.



LUMO ($5a_{1g}$): $\sigma^*_{CH}/3s$ HOMO-6/HOMO-7 ($3e_g$): σ_{CH}

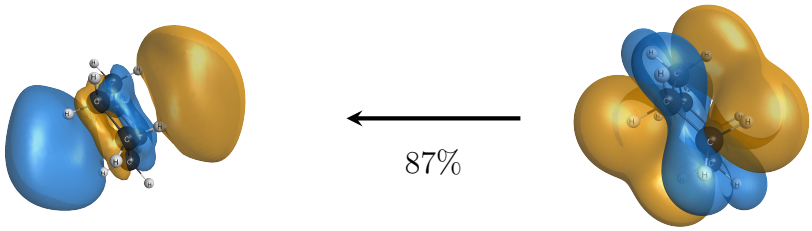


LUMO+14 ($5a_{2u}$): nf HOMO/HOMO-1 ($4e_g$): $\sigma_{CC/CH}$



LUMO+17 ($7a_{2u}$): σ^*_{CC}/np HOMO/HOMO-1 ($4e_g$): $\sigma_{CC/CH}$

Figura 5.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $8\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$ para a banda centrada em 9,92(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

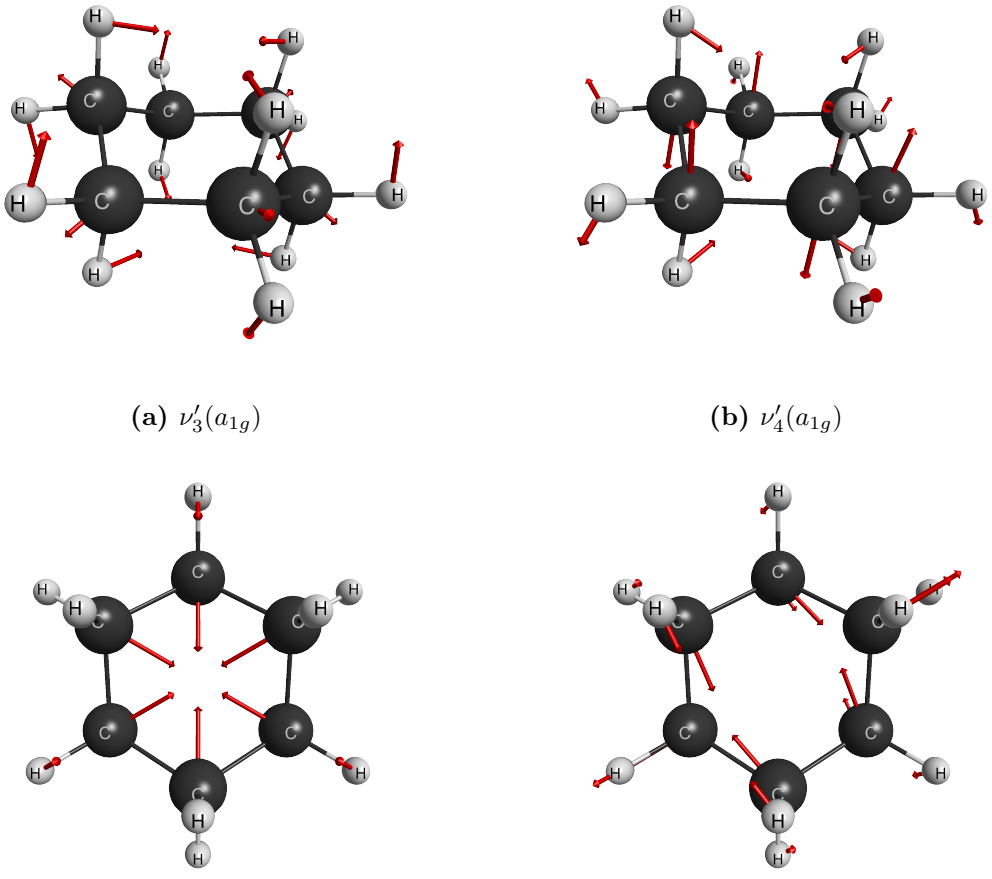


LUMO+17 ($7a_{2u}$): σ^*_{CC}/np HOMO-2 ($4a_{1g}$): σ_{CH}

Figura 5.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $10\,{}^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g}$ para a banda centrada em 10,393 eV. O valor percentual indica a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

5.2.2 Acoplamento Vibrônico

Identificamos para o ciclohexano quatro modos de vibração ativos no regime VUV: *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), *stretching* da ligação C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$)[1]. As energias dos modos vibracionais dentro da aproximação harmônica, obtidas ao nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ foram $\nu'_3(a_{1g}) = 0{,}1799$ eV, $\nu'_4(a_{1g}) = 0{,}1423$ eV, $\nu'_5(a_{1g}) = 0{,}0971$ eV e $\nu'_{24}(e_g) = 0{,}0515$ eV e estão representadas na Figura 5.11. Todos os valores calculados, comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura, estão listados na Tabela E.15 no Apêndice E.



(a) $\nu'_3(a_{1g})$ **(b)** $\nu'_4(a_{1g})$

(c) $\nu'_5(a_{1g})$ **(d)** $\nu'_{24}(e_g)$

Figura 5.11 – Representações dos modos vibracionais ativos do ciclohexano na faixa de energia entre 6,8 e 10,8 eV: (a) *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), (b) *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), (c) *stretching* da ligação C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e (d) *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

A banda fundamental 0^0_0 da primeira excitação eletrônica (7,46(9) eV) foi atribuída a 7,085 eV e identificamos até cinco progressões do modo *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), conforme listado na Tabela 5.3. Além disso, algumas estruturas podem ser atribuídas a combinações do modo *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), enquanto o modo *stretching* da ligação C–C ($\nu'_5(a_{1g})$)

[1] Respectivamente, em português, tesoura do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), balanço do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), estiramento C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e dobramento CCC/torção CC ($\nu'_{24}(e_g)$). Nesta tese, utilizaremos os termos já bem estabelecidos em inglês.

também pode contribuir para o espectro. Para evitar sobrecarregar a Figura 5.12, os modos $\nu'_3(a_{1g})$ e $\nu'_5(a_{1g})$ não foram incluídos, mas seus respectivos valores de energia podem ser obtidos na Tabela 5.3. Os espaçamentos médios dos modos $\nu'_3(a_{1g})$, $\nu'_4(a_{1g})$ e $\nu'_5(a_{1g})$ são de 0,150 eV, 0,115 eV e 0,098 eV, respectivamente.

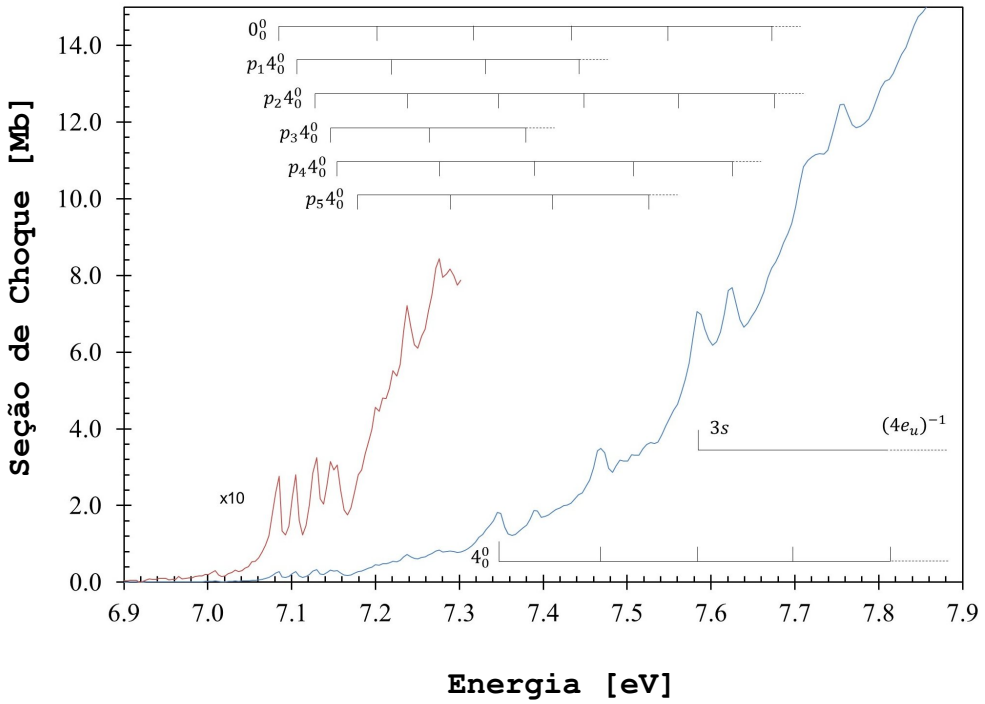


Figura 5.12 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 6,9 e 7,9 eV. A banda de fundamental 0_0^0 está indicada em 7,085 eV, a partir da qual foram identificadas cinco progressões vibracionais do modo $\nu'_4(a_{1g})$. Também estão indicadas as contribuições desse modo na segunda banda de absorção e a série de Rydberg $3s$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 5.3 – Atribuições vibracionais propostas para as bandas de absorção do ciclohexano na faixa de energia de fótons 6,9-8,0 eV. Energias em eV.

atribuição	Energia	$\Delta E(\nu'_3)$	$\Delta E(\nu'_4)$	$\Delta E(\nu'_5)$
$3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g), (1\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g})$				
0_0^0	7,085	–	–	–
$p_1 4_0^0$	7,105	–	–	–
$p_2 4_0^0$	7,130	–	–	–
$p_3 4_0^0$	7,146	–	–	–
$p_4 4_0^0$	7,154	–	–	–
$p_5 4_0^0/5_0^1$	7,17(9)(o,f)	–	–	0,094
$4_0^1/p_1 5_0^1$	7,20(0)(o)	–	0,115	0,095
$p_1 4_0^1/p_2 4_0^0 5_0^1$	7,22(1)(f)	–	0,116	0,091
$p_2 4_0^1 3_0^1$	7,238	0,153	0,108	–
$p_3 4_0^1/p_4 5_0^1$	7,26(3)(o)	–	0,117	0,109
$p_4 4_0^1/p_2 3_0^1/p_5 4_0^0 5_0^1/5_0^2$	7,276	0,146	0,122	0,097
$p_5 4_0^1$	7,28(9)(f)	–	0,110	–
$4_0^2/p_2 4_0^0 5_0^2$	7,31(9)(o)	–	0,119	0,098
$p_1 4_0^2$	7,32(8)(o)	–	0,107	0,090
$p_2 4_0^2$	7,345	–	0,107	–
$p_3 4_0^2/p_4 4_0^1 5_0^1/p_2 3_0^1 5_0^1/p_5 4_0^0 5_0^2/5_0^3$	7,38(0)(o)	–	0,117	0,104
$p_4 4_0^2/p_2 3_0^2$	7,389	0,151	0,113	–
$p_5 4_0^2/4_0^2 5_0^1/p_2 4_0^0 5_0^3$	7,41(5)(o)	–	0,126	0,096

Continua na próxima página...

Tabela 5.3 – Continuação da página anterior

atribuição	Energia	$\Delta E(\nu'_3)$	$\Delta E(\nu'_4)$	$\Delta E(\nu'_5)$
$p_4 4_0^1 3_0^1/p_2 3_0^2/p_5 4_0^0 5_0^1 3_0^1/5_0^2 3_0^1/p_1 4_0^2 5_0^1$	7,42(9)(o,f)	0,153	–	0,101
4_0^3	7,43(3)(o)	–	0,114	–
$p_1 4_0^3$	7,44(2)(o)	–	0,114	–
$p_2 4_0^3$	7,44(7)(o)	–	0,102	–
$p_4 4_0^3/p_2 3_0^2 4_0^1/p_5 4_0^2 5_0^1/4_0^2 5_0^2/p_2 4_0^0 5_0^4$	7,51(4)(o,f)	–	0,125	0,099
$p_5 4_0^3/p_4 4_0^1 3_0^1 5_0^1/p_2 3_0^2 5_0^1/p_5 4_0^0 5_0^2 3_0^1/5_0^3 3_0^1/p_1 4_0^2 5_0^2$	7,52(8)(l,f)	–	0,113	0,099
$4_0^4/p_4 4_0^2 3_0^1/p_2 3_0^3$	7,54(6)(o)	0,157	0,113	–
$p_2 4_0^4$	7,56(0)(o)	–	0,113	–
$p_4 4_0^1 3_0^2/p_2 3_0^3/p_5 4_0^0 5_0^1 3_0^2/5_0^2 3_0^2/p_1 4_0^2 5_0^1 3_0^1$	7,57(0)(o)	0,141	–	–
$p_4 4_0^1/p_2 3_0^2 4_0^2/p_5 4_0^3 5_0^1/p_4 4_0^1 3_0^1 5_0^2/p_2 3_0^2 5_0^2/p_5 4_0^0 5_0^3 3_0^1/5_0^4 3_0^1/p_1 4_0^2 5_0^3$	7,625	–	0,111	0,097
4_0^5	7,67(2)(o)	–	0,126	–
$p_2 4_0^5$	7,67(7)(o)	–	0,117	–
$4_0^4 3_0^1/p_4 4_0^2 3_0^2/p_2 3_0^4$	7,69(6)(o,f)	0,150	–	–
$4_0^4 3_0^2/p_4 4_0^2 3_0^3/p_2 3_0^5$	7,84(7)(o,f)	0,151	–	–
	$\Delta E'$	0,150	0,115	0,098
$3p/3p'(5e_u) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g), (1\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g})$				
0_0^0	7,345	–	–	–
4_0^1	7,46(9)	–	0,124	–
3_0^1	7,51(0)(f)	0,165	–	–
4_0^2	7,583	–	0,114	–
3_0^2	7,67(7)(o)	0,167	–	–
4_0^3	7,69(6)(o,f)	–	0,113	–
4_0^4	7,82(2)(o,f)	–	0,126	–
4_0^5	7,94(3)(o,f)	–	0,121	–
	$\Delta E'$	0,153	0,120	–

[a] (f) característica fraca; (o) ombro; (b) larga; parênteses indicam incerteza no último decimal.
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Na Figura 5.12, a progressão a partir de 0_0^0 refere-se ao modo ν'_4 com espaçamento médio de 0,115 eV e é identificada na Tabela 5.3 como 4_0^i, com $i = 1$ a 5, designando os quanta de energia para excitar esse modo. As cinco progressões adicionais recebem o rótulo p_j (j=1, $\cdots$, 5) antes de 4_0^i, pois não se originam da banda fundamental. A primeira delas (p_1) tem seu início em 7,105 eV ($p_1 4_0^0$), a apenas 0,02 eV da banda fundamental (energia insuficiente para excitar qualquer modo vibracional), mas apresenta uma sequência de picos com espaçamento médio de 0,115 eV, característico do modo ν'_4. A absorção de um quantum desse modo confere 0,116 eV à molécula, resultando em $p_1 4_0^1$ (7,22(1) eV). A absorção de dois quanta leva a $p_1 4_0^2$ (7,32(8) eV), e assim sucessivamente.

A banda fundamental 0_0^0 da segunda banda de absorção, centrada em 8,02(0) eV, foi atribuída a 7,345 eV, como pode ser visto na Tabela 5.3. Baseado no alargamento desta banda de absorção, que está relacionado à excitação vibracional, bem como na inclinação distinta de seu lado esquerdo em relação às estruturas do estado eletrônico anterior. Esta banda exibe estruturas largas atribuídas ao modo de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$) e ao modo de *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), com espaçamentos médios de 0,153 eV (1.234 cm^{-1}) e 0,120 eV (968 cm^{-1}), respectivamente. Na parte inferior da Figura 5.12 foi representada a progressão do modo ν'_4 com 5 quanta de energia, ou seja, 4_0^1 em 7,46(9) eV, 4_0^2 em 7,583 eV, 4_0^3 em 7,69(6) eV, 4_0^4 em 7,82(2) eV e 4_0^5 em 7,94(3) eV.

A Figura 5.13 apresenta a região do espectro de fotoabsorção entre 7,8 e 8,8 eV. Nesta faixa de energia, estão incluídas duas transições eletrônicas centradas em 8,07(7) e 8,486 eV. As bandas de origem 0_0^0 foram atribuídas em 7,80(8) e 8,22(7) eV e são acompanhadas pela excitação dos modos de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), *stretching* C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$), com valores médios de energia de 0,130, 0,095 e 0,051 eV, respectivamente. Esses valores estão listados na Tabela 5.4.

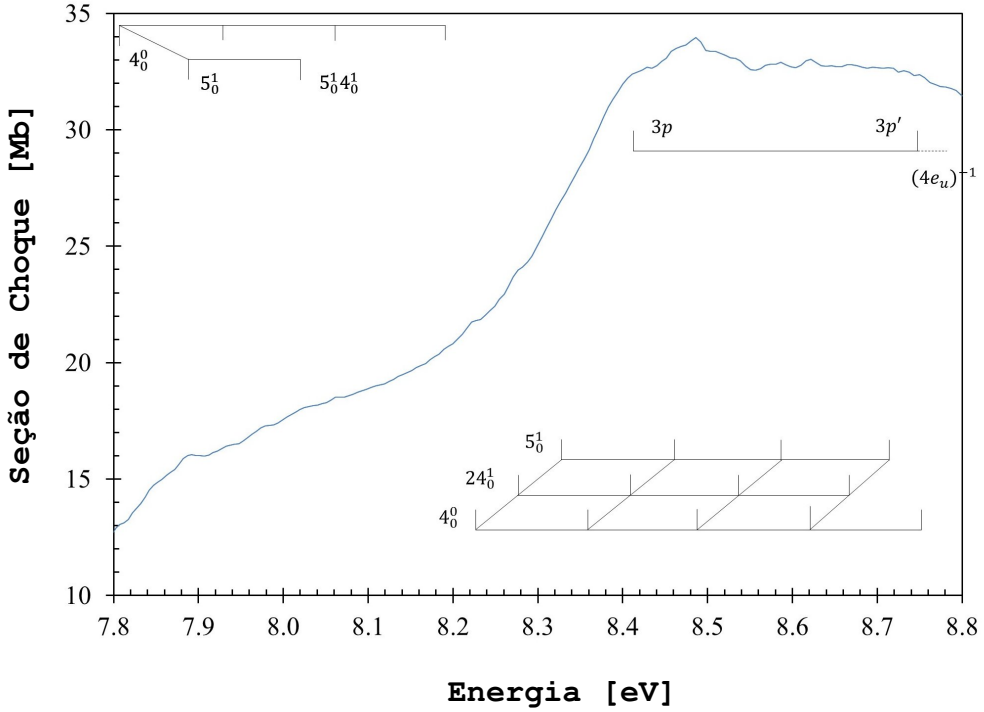


Figura 5.13 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 7,8 e 8,8 eV. As bandas de origem 0_0^0 estão indicadas em 7,80(8) eV e 8,22(7) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu_4'(a_{1g})$, $\nu_5'(a_{1g})$ e $\nu_{24}'(e_g)$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 5.4 – Atribuições vibracionais propostas das bandas de absorção do ciclohexeno na faixa de energia de fótons 7,8-8,8 eV[a]. Energias em eV.

Atribuição	Energia	$\Delta E(\nu_4')$	$\Delta E(\nu_5')$	$\Delta E(\nu_{24}')$
$3p'/3p''(5e_u) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g), (2\,^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g})$				
0_0^0	7,80(8)(o)	–	–	–
5_0^1	7,89(2)(o)	–	0,084	–
4_0^1	7,93(3)(o)	0,125	–	–
$5_0^1 4_0^1$	8,02(0)(o)	0,128	–	–
4_0^2	8,06(7)(o)	0,134	–	–
4_0^3	8,19(5)(o,f)	0,128	–	–
$3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(4a_{1g}), (2\,^1A_{2u} \leftarrow \widetilde{X}\,^1A_{1g})$				
0_0^0	8,22(7)(o)	–	–	–
24_0^1	8,27(7)(o)	–	–	0,050
5_0^1	8,32(7)(o,f)	–	0,100	–
4_0^1	8,36(0)(o,f)	0,133	–	–
$4_0^1 5_0^1$	8,41(1)(o,f)	0,134	–	0,051
$4_0^1 24_0^1$	8,46(3)(o,f)	0,136	–	–
4_0^2	8,486	0,126	–	–
$4_0^2 24_0^1$	8,53(9)(o,f)	0,128	–	0,053
$4_0^2 5_0^1$	8,58(6)(f)	0,123	0,100	–

Continua na próxima página

Tabela 5.4 – continuação da página anterior

Atribuição	Energia	$\Delta E(\nu'_4)$	$\Delta E(\nu'_5)$	$\Delta E(\nu'_{24})$
4^3_0	8,62(2)(b)	0,136	–	–
$4^3_0 5^1_0$	8,67(0)(l,f)	0,131	–	0,048
$4^3_0 24^1_0$	8,71(9)(f)	0,133	0,097	–
4^4_0	8,75(0)(l,f)	0,128	–	–
	$\Delta E'$	0,130	0,095	0,051

[a] (o) estrutura de ombro; (f) característica fraca; (b) característica larga.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Na parte superior da Figura 5.13 estão representadas duas progressões. A progressão do modo ν'_4 está representada nas barrinhas verticais em 7,93(3) eV (4^1_0), 8,06(7) eV (4^2_0) e 8,19(5) eV (4^3_0). A segunda progressão ocorre da seguinte maneira: o estado excitado absorve um quanta do modo ν'_5, identificado em 7,89(2) eV (na Tabela 5.4 como 5^1_0), e, em sequência, absorve um quanta do modo ν'_4, identificado em 8,02(0) eV (na Tabela 5.4 como $5^1_0 4^1_0$). E, na parte inferior da Figura 5.13, estão representadas as progressões da quarta banda de absorção para os modos ν'_4, ν'_5 e ν'_{24}.

A Figura 5.14 mostra o espectro de fotoabsorção no intervalo de 8,8 a 10,8 eV. Há três excitações eletrônicas nesta faixa de energia, centradas em 9,429, 9,92(7) e 10,393 eV. As bandas de origem 0^0_0 foram atribuídas a 8,952, 9,45(7) e 9,73(2) eV e são acompanhadas pela excitação dos modos de *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), *stretching* C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e combinações com o modo de *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$), com valores médios de energia de 0,157, 0,136, 0,086 e 0,060 eV, respectivamente. Esses valores estão listados na Tabela 5.5. Além disso, a maioria das estruturas de Rydberg aparece excessivamente largas, em vez de estreitas, e inibe a descrição das progressões vibracionais a partir da última banda de absorção.

Na parte superior da Figura 5.14, a banda de origem em 8,952 eV é um pico bem acentuado. A partir dela, observam-se progressões dos modos ν'_3, ν'_4 e ν'_{24}, sendo que apenas um quantum do modo ν'_3 é observado, e o modo ν'_{24} aparece combinado com o ν'_4. Adicionalmente, um ombro em 8,93(3) eV, anterior à banda fundamental, revela uma progressão com seis quanta do modo ν'_4.

Tabela 5.5 – Atribuições vibracionais propostas e progressão das bandas de absorção do ciclohexano na faixa de energia de fótons $8.8 - 10.8$ eV[a]. Energias em eV.

Atribuição	Energia	$\Delta E(\nu'_3)$	$\Delta E(\nu'_4)$	$\Delta E(\nu'_5)$	$\Delta E(\nu'_{24})$
$nf(5a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g), (5\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g})$					
$p_1 4^0_0$	8.93(3)(o)	–	–	–	–
0^0_0	8.952	–	–	–	–
5^1_0	9.03(7)(f)	–	–	0.084	–
$p_1 4^1_0$	9.06(3)(o)	–	0.130	–	–
4^1_0	9.083	–	0.131	–	–
3^1_0	9.110	0.158	–	–	–
$4^1_0 5^1_0$	9.17(0)(b)	–	0.133	0.087	–
$p_1 4^2_0$	9.205	–	0.142	–	–

Continua na próxima página

Tabela 5.5 – Atribuições vibracionais propostas e progressão das bandas de absorção do ciclohexano (continuação)

Atribuição	Energia	$\Delta E(\nu'_3)$	$\Delta E(\nu'_4)$	$\Delta E(\nu'_5)$	$\Delta E(\nu'_{24})$
4^2_0	9.23(2)(b)	–	0.149	–	–
$4^2_0 24^1_0$	9.294	–	0.124	–	0.062
$p_1 4^3_0$	9.35(0)(o)	–	0.145	–	–
4^3_0	9.37(1)(f)	–	0.139	–	–
$4^3_0 24^1_0$	9.429	–	0.135	–	0.058
$p_1 4^4_0$	9.479	–	0.129	–	–
$4^4_0 24^1_0$	9.559	–	0.130	–	–
$p_1 4^5_0$	9.611	–	0.132	–	–
$4^5_0 24^1_0$	9.69(4)(o,f)	–	0.135	–	–
$p_1 4^6_0$	9.74(7)(f)	–	0.129	–	–
$\sigma^*_{\mathrm{CH}}/3s(5a_{1g}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CH}}(3e_u) + nf(6a_{2u})/\sigma^*_{\mathrm{CC}}/ns(7a_{2u}) \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/CH}}(4e_g), (8\,{}^1E_u \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A_{1g})$					
0^0_0	9.45(7)(f)	–	–	–	–
4^1_0	9.589	–	0.132	–	–
3^1_0	9.611	0.154	–	–	–
4^2_0	9.72(4)(f)	–	0.135	–	–
3^2_0	9.77(8)(o,f)	0.167	–	–	–
4^3_0	9.86(4)(o,f)	–	0.140	–	–
3^3_0	9.92(7)(o,f)	0.149	–	–	–
4^4_0	9.99(9)(o,f)	–	0.135	–	–
4^5_0	10.14(6)(o,f)	–	0.147	–	–
4^6_0	10.28(1)(o,f)	–	0.135	–	–
4^7_0	10.41(0)(o,f)	–	0.129	–	–
4^8_0	10.55(2)(o,f)	–	0.142	–	–
4^9_0	10.69(8)(o,f)	–	0.146	–	–
	$\Delta E'$	0.157	0.136	0.086	0.060

[a] (o) estrutura de ombro; (f) característica fraca; (b) característica larga;

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

5.2.3 Séries de Rydberg

As seções de choque de fotoabsorção mostradas nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam estruturas finas atribuídas a diferentes transições de Rydberg. Esses estados de Rydberg convergem para os estados iônicos $(4e_u)^{-1}$ ($\widetilde{B}^2E_u$) e $(3e_u)^{-1}$ ($\widetilde{D}^2E_u$) do ciclohexano. Suas atribuições estão listadas na Tabela 5.6 de acordo com as energias experimentais e os defeitos quânticos obtidos a partir da equação (2.71). As menores energias de ionização verticais disponíveis na literatura foram obtidas por Kovac e Klasinc [238] por meio de experimentos de espectroscopia de fotoelétrons, sendo elas 10,98 eV para $(4e_u)^{-1}$ e 13,03 eV para $(3e_u)^{-1}$. Note que as séries de Rydberg que convergem para $(4e_g)^{-1}$, $(4a_{1g})^{-1}$ e $(4a_{1u})^{-1}$ são proibidas por dipolo.

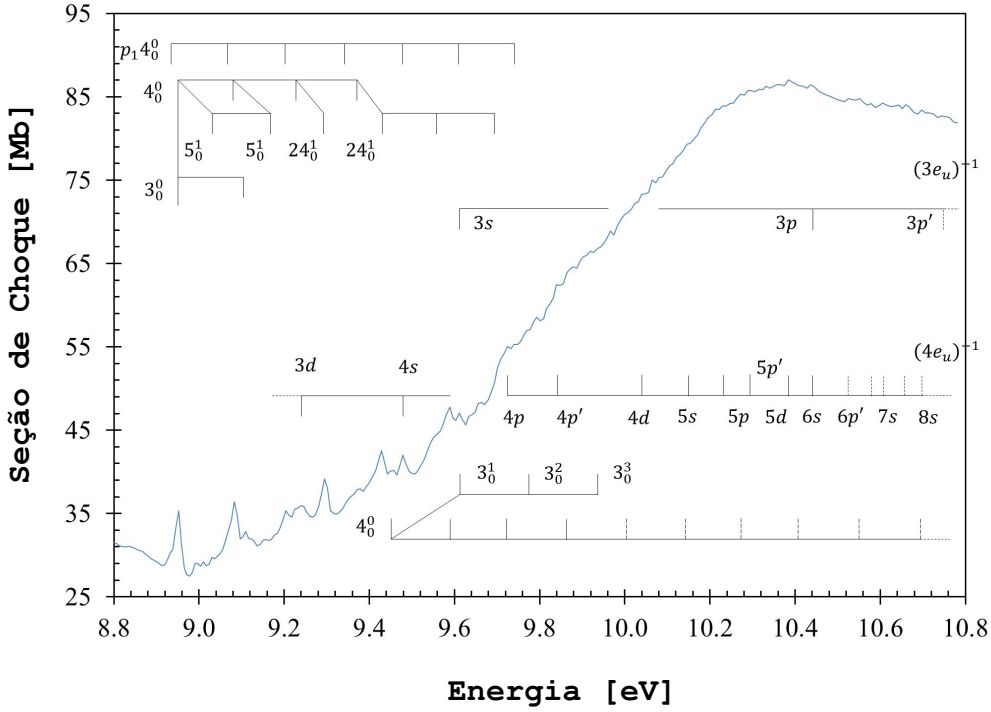


Figura 5.14 – Seção de choque de fotoabsorção do ciclohexano na região entre 8,8 e 10,8 eV. As bandas de origem 0_0^0 estão indicadas em 8,952, 9,45(7) e 9,73(2) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu'_3(a_{1g})$, $\nu'_4(a_{1g})$, $\nu'_5(a_{1g})$ e $\nu'_{24}(e_g)$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 5.6 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados eletrônicos iônicos $(4e_u)^{-1}$ $\tilde{B}^2E_u$ e $(3e_u)^{-1}$ $\tilde{D}^2E_u$ do ciclohexano.

E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição
$(\mathrm{IE}_3)_\mathrm{v} = 10{,}98$ eV $(4e_u)^{-1}$			$(\mathrm{IE}_5)_\mathrm{v} = 13{,}03$ eV $(3e_u)^{-1}$		
$(ns \leftarrow 4e_u)$			$(ns \leftarrow 3e_u)$		
7,583	1,00	$3s$	9,611	1,00	$3s$
9,479	0,99	$4s$	–	–	–
10,14(6)(o,f)	0,96	$5s$	–	–	–
10,445	0,96	$6s$	–	–	–
10,60(6)(f)	0,97	$7s$	–	–	–
10,69(8)(f)	1,05	$8s$	–	–	–
$(np \leftarrow 4e_u)$			$(np \leftarrow 3e_u)$		
8,41(1)(o,l)	0,70	$3p$	10,445	0,70	$3p$
9,73(2)(o)	0,70	$4p$	–	–	–
10,23(4)(o,f)	0,73	$5p$	–	–	–
$(np' \leftarrow 4e_u)$			$(np' \leftarrow 3e_u)$		
8,75(0)(l,f)	0,53	$3p'$	10,76(3)(l,f)	0,55	$3p'$
9,84(8)(o)	0,53	$4p'$	–	–	–
10,29(8)(o,f)	0,53	$5p'$	–	–	–
10,52(5)(f)	0,53	$6p'$	–	–	–

Continua na próxima página

Tabela 5.6 – continuação da página anterior

E_{n}	δ	Atribuição	E_{n}	δ	Atribuição
10,66(1)(o,f)	0,47	$7p'$	–	–	–
$(nd \leftarrow 4e_u)$			$(nd \leftarrow 3e_u)$		
9,23(9)(l,f)	0,20	$3d$	–	–	–
10,03(9)(o)	0,20	$4d$	–	–	–
10,38(4)(f)	0,22	$5d$	–	–	–
10,57(9)(f)	0,17	$6d$	–	–	–

(o) estrutura de ombro; (f) característica fraca; (l) estrutura larga.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A transição de Rydberg de mais baixa energia convergindo para o segundo estado excitado iônico, $(4e_u)^{-1}$, é atribuída à excitação $3s \leftarrow 4e_u$, com o primeiro membro em 7,583 eV e defeito quântico $\delta = 1{,}00$. Membros superiores desta série até $n = 8$ são reportados na Tabela 5.6, com destaque para $4s$ em 9,479 eV ($\delta = 0{,}99$) e $5s$ em 10,14(6) eV ($\delta = 0{,}96$).

O primeiro membro da série $np \leftarrow 4e_u$ apresenta estrutura de absorção em 8,41(1) eV ($\delta = 0{,}70$), enquanto o primeiro membro da série $np' \leftarrow 4e_u$ está em 8,75(0) eV ($\delta = 0{,}53$). Para a série $nd \leftarrow 4e_u$, o membro $n = 3$ foi identificado em 9,23(9) eV ($\delta = 0{,}20$), sendo este o único membro dessa série que converge para $(4e_u)^{-1}$.

As séries de Rydberg convergindo para o quarto estado excitado iônico, $(3e_u)^{-1}$, são mais limitadas, com apenas os membros $n = 3$ discerníveis. A transição $3s \leftarrow 3e_u$ está em 9,611 eV ($\delta = 1{,}00$), enquanto $3p \leftarrow 3e_u$ e $3p' \leftarrow 3e_u$ estão em 10,445 eV ($\delta = 0{,}70$) e 10,76(3) eV ($\delta = 0{,}55$), respectivamente. Membros superiores dessas séries estão fora da faixa de energia investigada neste trabalho (10,8 eV).

As transições de Rydberg no espectro de absorção são acompanhadas por estruturas finas, cujas principais contribuições vibracionais vêm dos modos de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$), conforme discutido na seção anterior.

Uma questão natural que surge é quais modos vibracionais tendem a ser excitados nas transições de Rydberg. Nesse sentido, comparamos as geometrias do estado fundamental neutro e do estado catiônico, uma vez que as diferenças estruturais indicam quais deformações moleculares são energeticamente favoráveis durante a excitação. Os comprimentos e ângulos de ligação do estado fundamental neutro na conformação *chair* (Tabela E.10) e do estado catiônico na conformação *boat* (E.12) foram obtidos a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. A comparação revela que, após a ionização, os comprimentos de ligação variam no máximo 3%, enquanto ângulos como H11–C3–C4 e H9–C2–C1 sofrem reduções de 10% e 11%, respectivamente. Essas alterações estão diretamente associadas aos modos de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$) e de *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$). Adicionalmente, uma diminuição mais modesta de 7% no ângulo C5–C4–C3 contribui para os modos de *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$) e de *stretching* C–C ($\nu'_5(a_{1g})$), que também participam das excitações vibracionais observadas nas transições de Rydberg entre 8,8 e 10,8 eV.

5.2.4 Curvas de Energia Potencial

O ciclohexano possui várias transições proibidas por regras de seleção devido à alta simetria do grupo pontual D_{3d}. Embora muitas transições eletrônicas sejam proibidas por simetria em D_{3d}, o acoplamento vibrônico permite que modos vibracionais de simetria adequada reduzam a simetria instantânea da molécula, relaxando as regras de seleção e tornando essas transições observáveis, particularmente na região do VUV. Deste modo, para compreender a dinâmica dos dez estados eletronicamente excitados de mais baixa energia do ciclohexano, calculamos as curvas de energia potencial (CEPs) ao longo das coordenadas reativas associadas aos modos vibracionais de *scissoring* do CH_2 $[\nu_3'(a_{1g})]$, *rocking* do CH_2 $[\nu_4'(a_{1g})]$, *stretching* da ligação C-C $[\nu_5'(a_{1g})]$ e *bending* das ligações C-C-C/*torsão* da ligação C-C $[\nu_{24}'(e_g)]$.

Esses cálculos foram realizados no grupo de simetria C_1, utilizando o nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com todos os átomos relaxados livremente ao longo de cada modo vibracional. As Figuras 5.15 e 5.16 representam, respectivamente, os modos *rocking* do CH_2 $[\nu_4'(a_{1g})]$ e *bending* das ligações C-C-C/*torsão* da ligação C-C $[\nu_{24}'(e_g)]$. Os outros dois modos ativos no espectro de fotoabsorção encontram-se nas Figuras E.7 e E.8 do Apêndice E.2.

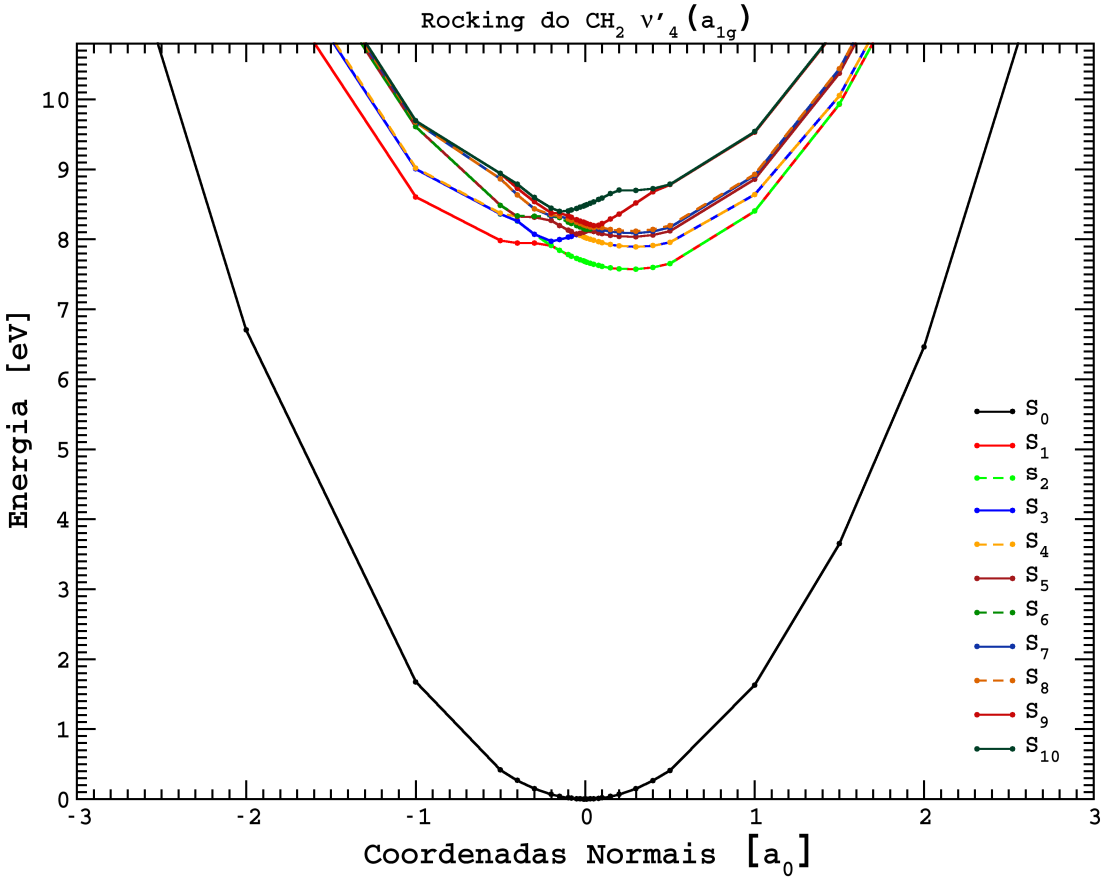


Figura 5.15 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *rocking* do CH_2 $[\nu_4'(a_{1g}))]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

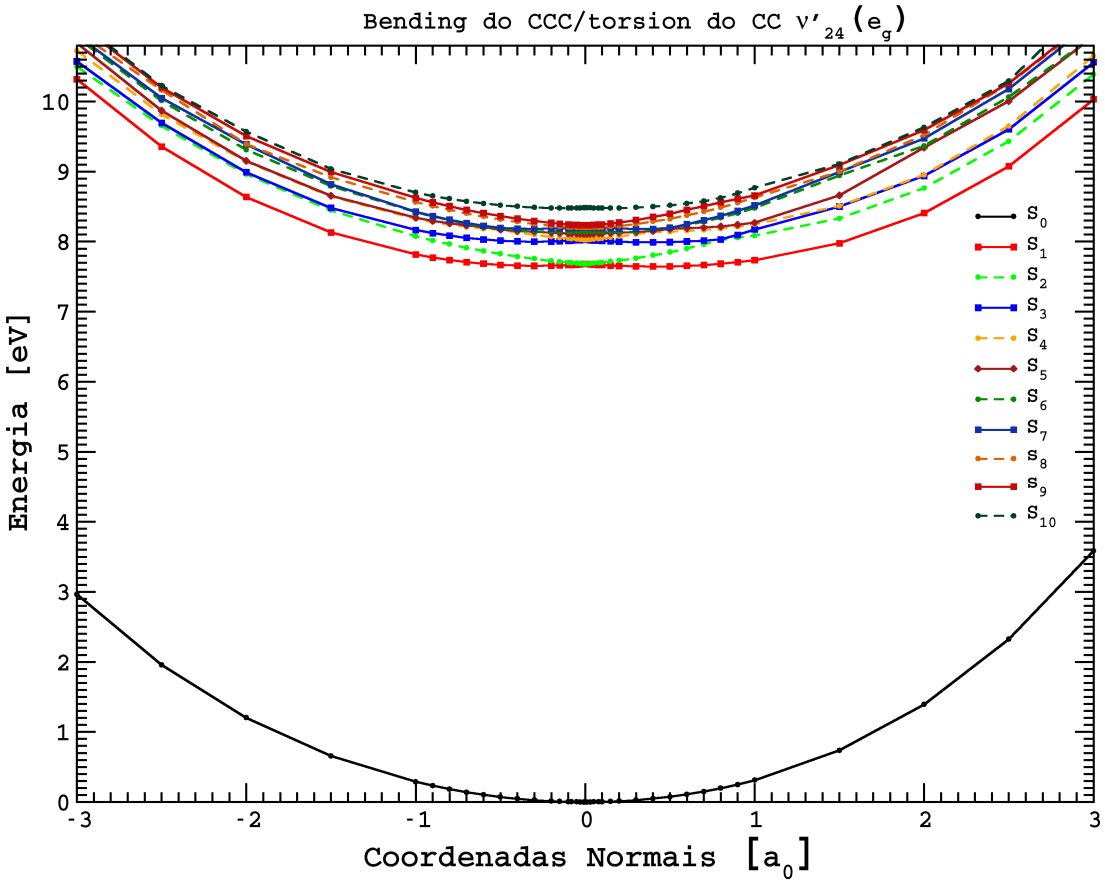


Figura 5.16 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *bending* de C-C-C/*torsão* de C-C [$\nu'_{24}(e_g)$)] . Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

As curvas de energia potencial exibem um comportamento de pares de estados degenerados e cruzamentos evitados para a maioria dos estados calculados. Isso significa que, dentro da descrição adiabática da dinâmica nuclear, uma troca entre estados pode ocorrer à medida que a coordenada normal é alterada, especialmente entre estados de Rydberg. No entanto, para o modo de *stretching* da C–C ($\nu'_5(a_{1g})$, na Figura E.8), esse tipo de cruzamento não é relevante, resultando em uma excitação vibracional pouco significativa, como pode ser visto na subseção Acoplamento Vibracional.

O estado eletrônico de mais baixa energia listado na Tabela 5.2, correspondente à transição $3p(4a_{2u}) \leftarrow \sigma_{CC/CH}(4e_g)$, foi calculado em 8,026 eV, com representação irredutível E_u, valor superior ao experimental, a saber, 7,46(9) eV. O cálculo TD-DFT também prevê um estado com a mesma assinatura de transição em 7,681 eV, com representação irredutível E_g, mas inacessível por transição dipolo (Tabela E.13 no Apêndice E lista todas as transições calculadas via TD-DFT). Na Figura 5.15, que apresenta as CEPs para o modo de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), os estados E_u e E_g correspondem, respectivamente, às curvas S_3/S_4 e S_1/S_2.

Considerando a transição a partir da geometria de equilíbrio, os estados S_1 e S_2 são proibidos por dipolo, sendo acessíveis apenas os estados S_3 e S_4. Entretanto, se a coordenada reativa for ligeiramente deslocada para +0,3 a_0, ainda dentro da região de Franck-Condon, a energia de excitação vertical do primeiro estado excitado (S_3) reduz-se para aproximadamente 7,5 eV na descrição adiabática. Essa mudança geométrica está de

acordo com a posição da banda de absorção de mais baixa energia na seção de choque (Figura 5.3) e, supostamente, corresponde ao efeito Jahn-Teller de segunda ordem (ou Pseudo-Efeito Jahn-Teller) discutido no Capítulo 2.

Por outro lado, quando a coordenada normal é reduzida para -0,3 a_0, a energia de excitação vertical se aproxima de 8 eV. Nessa região, a curva de energia potencial é bastante rasa, indicando o caráter Rydberg desses estados. Nessas condições, o estado pode tunelar através da barreira de potencial praticamente desprezível (terceiro estado excitado em azul) ou o excesso de energia pode deixar a molécula vibracionalmente (e rotacionalmente) excitada. Esse comportamento está de acordo com os diferentes quanta do modo de balanço CH_2 (ν_4') excitados, conforme observado no espectro de fotoabsorção.

Retornando a discussão do Efeito Jahn-Teller. Ele pode ser classificado como de primeira ordem, que envolve estados eletrônicos degenerados, ou de segunda ordem, que envolve estados não degenerados acoplados via modos vibracionais. No primeiro caso, as superfícies de energia potencial se cruzam em um cone, e recortes bidimensionais ao longo das coordenadas reativas revelam esse vértice. No segundo caso, não há degenerescência, e o que se observa é um cruzamento evitado entre superfícies.

Os cálculos das seções cônicas são extremamente custosos do ponto de vista computacional, e a nossa metodologia permite inferir sobre a ocorrência de fenômenos de dinâmica molecular por meio de cálculos mais simples do ponto de vista técnico. Na Figura 5.16, que mostra as CEPs para o modo duplamente degenerado de *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu_{24}'(e_g)$) do ciclohexano, observa-se que o primeiro e o segundo estados excitados (S_1 e S_2) são degenerados em 0 a_0 (geometria com alta simetria). Ao se distorcer ao longo da coordenada reativa, essa degenerescência é removida. Assim, um dos ramos desce em energia, apresentando dois mínimos deslocados simetricamente em relação à origem, enquanto o outro ramo sobe. Esse comportamento é uma evidência clara do efeito Jahn-Teller de primeira ordem, no qual a degenerescência eletrônica induz uma distorção espontânea da molécula para uma geometria de menor simetria.

5.3 CONCLUSÕES

Neste capítulo, investigamos a espectroscopia na região do VUV da molécula de ciclohexano. Por meio dos cálculos DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, estudamos a estabilidade conformacional da molécula para que, assim, pudéssemos obter as energias de excitação vertical e as forças de oscilador via TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Desse modo, foram atribuídas excitações eletrônicas de caráter de mistura valência-Rydberg e de Rydberg na faixa de energia entre 6,8 e 10,8 eV. A atribuição da estrutura fina envolveu excitações vibrônicas com a contribuição dos modos de *scissoring* do CH_2 ($\nu_3'(a_{1g})$), *rocking* do CH_2 ($\nu_4'(a_{1g})$), *stretching* da ligação C–C ($\nu_5'(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu_{24}'(e_g)$).

Os cálculos de estrutura eletrônica foram fundamentais para a interpretação dos dados experimentais, pois permitiram não apenas a atribuição das transições eletrônicas, mas também a identificação dos modos vibracionais ativos em cada região do espectro. A comparação entre as energias de excitação vertical calculadas e as bandas experimentais revelou excelente concordância, com diferenças inferiores a 3%, exceto para o primeiro estado excitado, devido a falha na descrição adiabática no cálculo TD-DFT.

As séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos $(4e_u)^{-1}$ e $(3e_u)^{-1}$ foram atribuídas por meio da Teoria do Defeito Quântico, utilizando as energias de ionização experimentais disponíveis na literatura. Os defeitos quânticos obtidos permitiram identificar os membros das séries ns, np, np' e nd, contribuindo para a caracterização dos estados de

Rydberg de mais baixa energia, como o $3s \leftarrow 4e_u$ em 7,583 eV, e os primeiros membros das séries np e np' em 8,41(1) eV e 8,75(0) eV. Acima de 10,4 eV, as atribuições tornam-se mais incertas devido ao aumento do ruído espectral, sendo indicadas como tentativas.

Além disso, as curvas de energia potencial dos primeiros dez estados excitados do ciclohexano foram calculadas ao longo das coordenadas dos modos *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$), *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$), *stretching* C–C ($\nu'_5(a_{1g})$) e *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$). As CEPs dos modos *scissoring* do CH_2 ($\nu'_3(a_{1g})$) e *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$) revelaram um caráter relevante de intercâmbio entre estados de Rydberg. As curvas de energia potencial para os modos de *rocking* do CH_2 ($\nu'_4(a_{1g})$) e de *bending* CCC/*torsion* CC ($\nu'_{24}(e_g)$) revelaram a presença do efeito Jahn-Teller, uma distorção da geometria molecular decorrente da quebra de degenerescência, o que acarreta o deslocamento das bandas de absorção.

A análise da taxa de fotólise do ciclohexano, desenvolvida e realizada pelo professor Paulo Limão-Vieira [15,239], consiste em integrar a seção de choque de absorção ponderada pelo fluxo solar na faixa de comprimentos de onda que atinge a atmosfera terrestre. Neste caso, como o ciclohexano não apresenta absorção mensurável acima de 180 nm (ou abaixo de 6,9 eV). Deste modo, conclui-se que a fotólise não é um processo relevante para a remoção atmosférica do C_6H_{12} nas altitudes de 0 a 50 km. Entretanto, em estudos de cinética química em fase gasosa, as reações do C_6H_{12} com o radical $^{\bullet}OH$ demonstraram ser o mecanismo de remoção atmosférica predominante [33, 63].

6 CLOROCICLOHEXANO

O clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) é uma molécula orgânica halogenada formada pela substituição de um átomo de hidrogênio do ciclohexano (C_6H_{12}) por um átomo de cloro. Essa molécula apresenta duas conformações estáveis predominantes (*chair* axial e equatorial), identificadas em fase gasosa por meio de espectroscopia Raman [240, 241]. O clorociclohexano é amplamente utilizado nas indústrias química, farmacêutica e de agroquímicos [65–67], e suas implicações ambientais têm sido objeto de atenção internacional há décadas [66]. Devido à sua alta toxicidade, este composto está associado a diversas doenças [68–70].

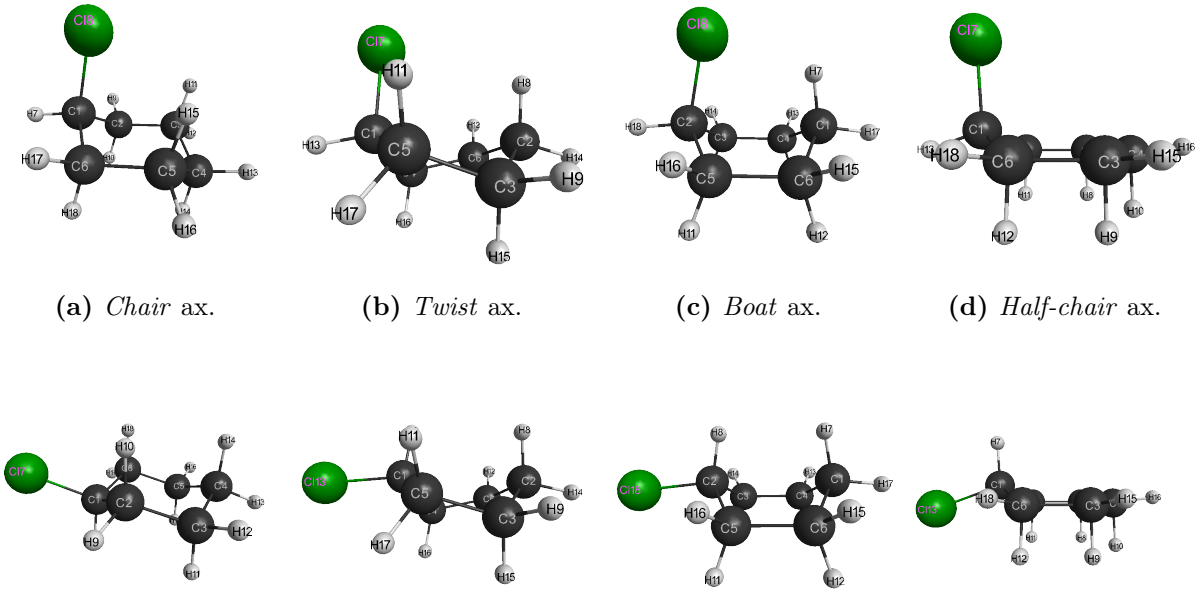
Estudos anteriores utilizaram diferentes técnicas experimentais para investigar algumas das propriedades moleculares do $C_6H_{11}Cl$, incluindo espectroscopias infravermelha e Raman nas fases gasosa, líquida e sólida [242–246], espectroscopia fotoeletrônica [247], espectroscopia de ionização Penning [248] e espectroscopia conformacional [249, 250]. Também são relevantes para o presente trabalho as medidas experimentais [242] e os cálculos teóricos [243] sobre a geometria molecular do clorociclohexano.

Neste estudo, realizamos uma investigação detalhada das transições vibrônicas do clorociclohexano na faixa de energia de 5,0 a 10,8 eV. As geometrias otimizadas e os modos normais de vibração foram obtidos no nível da Teoria do Funcional da Densidade, enquanto as energias de excitação verticais e as forças de oscilador foram determinadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. As séries de Rydberg foram calculadas por meio da Teoria do Defeito Quântico e, na última seção, apresentaremos as curvas de energia potencial para os dez primeiros estados eletrônicos obtidas via TD-DFT. Além disso, no Apêndice E.3 encontram-se os dados e as seções de choque comparando as conformações *chair* axial e equatorial, as estruturas geométricas do estado fundamental e do cátion, assim como as tabelas completas com os resultados do cálculo TD-DFT, bem como as frequências harmônicas.

6.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL

O clorociclohexano é um derivado do ciclohexano. Como estudamos no capítulo anterior, o ciclohexano (C_6H_{12}) apresenta quatro conformações principais: *chair*, *twist*, *boat* e *half-chair*. Deste modo, podemos substituir um átomo de hidrogênio por cloro na posição axial ou equatorial e, portanto, dobrar o número de conformações, conforme ilustrado na Figura 6.1. Para o $C_6H_{11}Cl$, realizamos cálculos de otimização e análise da matriz hessiana no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, utilizando o pacote computacional GAMESS [251], a fim de verificar a estabilidade das oito conformações possíveis.

O primeiro passo foi a otimização da geometria das oito conformações. Nesta etapa, foi possível descartar as conformações *half-chair* axial e equatorial, pois elas são extremamente instáveis e sempre convergem para outra estrutura conformacional. Esse resultado é bem fundamentado tanto em trabalhos experimentais quanto teóricos [243, 249, 250]. O segundo passo consistiu no cálculo da matriz hessiana. Com este resultado, verificamos que as conformações *boat* axial e equatorial no estado fundamental apresentam modos imaginários de vibração, ou seja, essas conformações são instáveis no estado fundamental. Portanto, apenas quatro conformações são estáveis para o estado



(a) *Chair* ax. **(b)** *Twist* ax. **(c)** *Boat* ax. **(d)** *Half-chair* ax.

(e) *Chair* eq. **(f)** *Twist* eq. **(g)** *Boat* eq. **(h)** *Half-chair* eq.

Figura 6.1 – Estruturas geométricas das oito possíveis conformações do clorociclohexano. Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

fundamental, correspondendo às conformações *chair* e *twist* nas formas equatorial e axial. Os mesmos procedimentos foram adotados para o estado catiônico, pois esse resultado é relevante no estudo das séries de Rydberg. Dessa forma, verificamos que, na ausência de um elétron, a geometria molecular é estável apenas na conformação *boat* axial.

A Figura 6.2 mostra o diagrama de energia total do estado fundamental com a correção da energia de ponto zero para as geometrias estáveis do $C_6H_{11}Cl$. A geometria mais estável é a *chair* equatorial, adotada como referência para os níveis de energia em relação às demais conformações. Note que a conformação *chair* axial difere muito pouco em energia (0,038 eV) e, assim, torna-se muito relevante para os nossos estudos de fotoabsorção. As conformações *twist* equatorial e *twist* axial diferem em mais de 0,3 eV, o que as torna praticamente irrelevantes para as populações desses estados em um gás de moléculas de $C_6H_{11}Cl$.

Para estimar a população das conformações em fase gasosa à temperatura ambiente, utilizamos a distribuição de Boltzmann e apresentamos as energias totais das quatro conformações na Tabela 6.1. Verificamos que as conformações *chair* nas formas equatorial e axial predominam no gás, com populações de aproximadamente 82% e 18%, respectivamente. Como pode ser visto na Figura E.9 no Apêndice E.3, as seções de choque teóricas são semelhantes e, como a conformação *chair* axial tem uma população relativamente baixa, restringiremos a discussão à conformação *chair* equatorial.

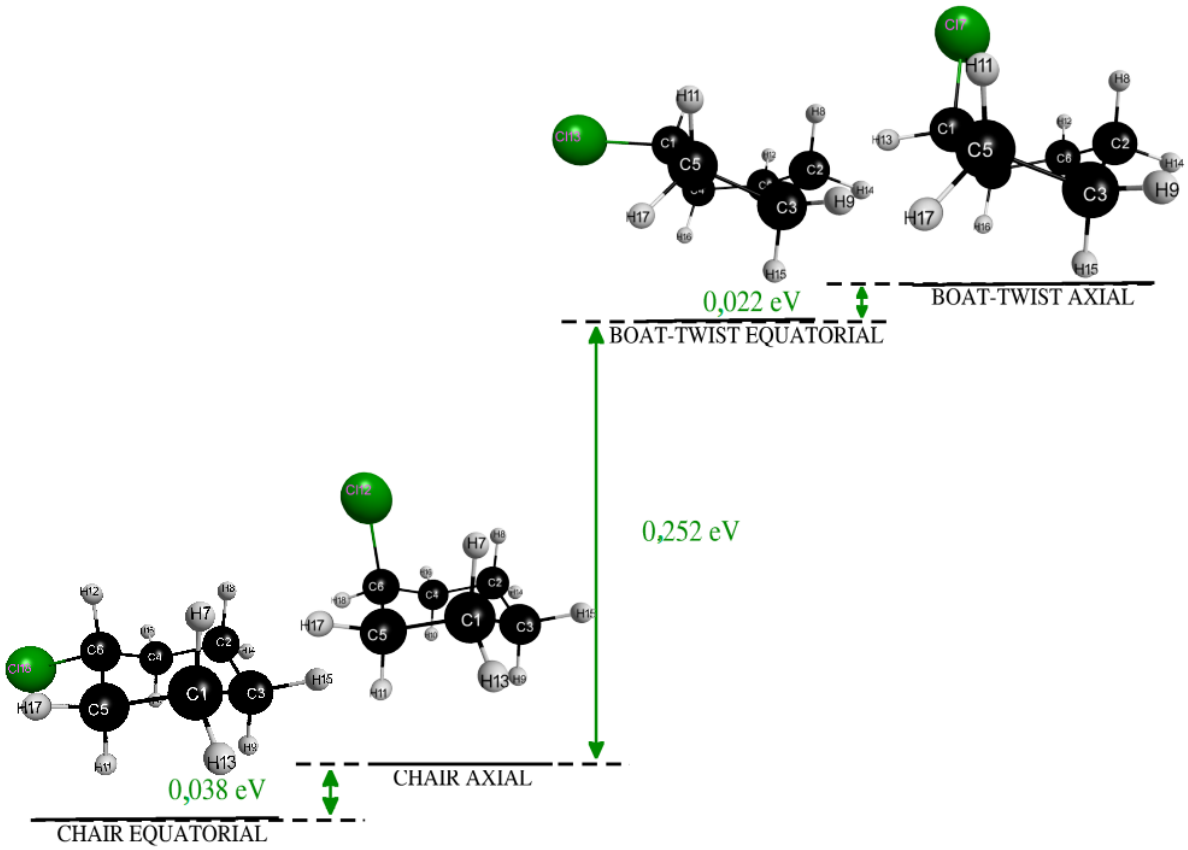


Figura 6.2 – Diagrama de energia total do estado fundamental com correção de energia de ponto zero para as geometrias estáveis do $C_6H_{11}Cl$: *chair* equatorial, *chair* axial, *twist* equatorial e *twist* axial. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237].

Tabela 6.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero, em hartree e em eV, das quatro conformações estáveis do clorociclohexano calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Conformação	Energia total (hartree)	Energia relativa (eV)
chair equatorial	-695,2165	–
chair axial	-695,2179	0,038
twist equatorial	-695,2072	0,290
twist axial	-695,2064	0,312

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

O $C_6H_{11}Cl$ tem 64 elétrons, ou seja, 32 orbitais moleculares ocupados, sendo 11 orbitais de caroço e 21 orbitais de valência. A configuração eletrônica dos orbitais de valência no estado fundamental da conformação *chair* equatorial do clorociclohexano ($\widetilde{X}\,{}^1A'$) é descrita da seguinte forma:

$$[\text{caroço}]\cdots(9a')^2(10a')^2(4a'')^2(11a')^2(5a'')^2(12a')^2(13a')^2(14a')^2(15a')^2(6a'')^2$$
$$(16a')^2(7a'')^2(17a')^2(8a'')^2(18a')^2(9a'')^2(19a')^2(10a'')^2(20a')^2(21a')^2(11a'')^2.$$

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 6.3 apresenta a seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o clorociclohexano. O espectro experimental (curva preta) é comparado com o espectro teórico obtido para a conformação *chair* equatorial (curva vermelha), bem como com as respectivas forças de oscilador, representadas por barras verticais. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando TD-DFT, em que os estados excitados foram representados por meio da convolução de funções gaussianas com largura $\Gamma = 0{,}25$ eV, conforme a equação (2.50). A Tabela 6.2 contém as principais transições eletrônicas, comparando os dados teóricos (energia de excitação vertical e força de oscilador) com os dados experimentais (energia de excitação e magnitude da seção de choque).

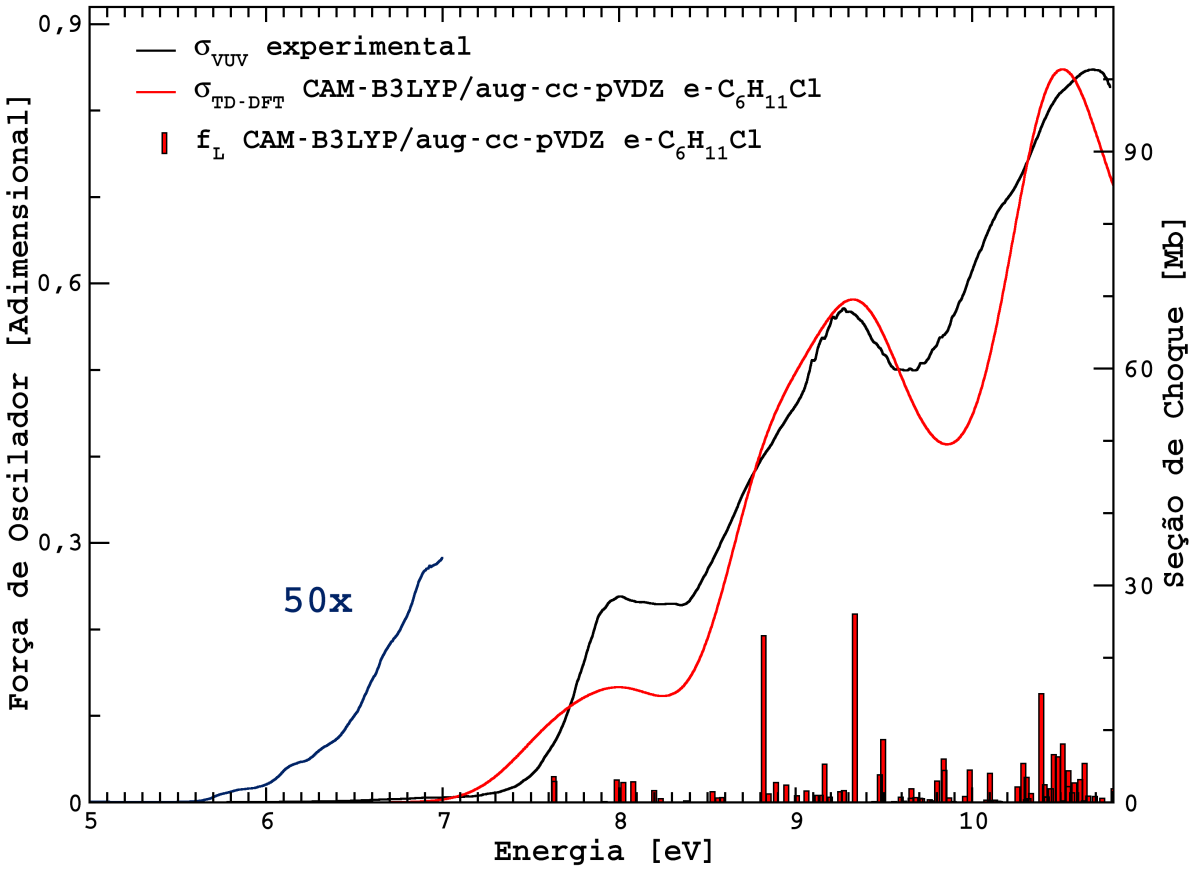


Figura 6.3 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) entre 5,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de cinquenta na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). A curva teórica (vermelha) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Tabela 6.2 – Energias de excitação vertical (em eV) e forças de oscilador para os principais estados eletrônicos do clorociclohexano na conformação *chair* equatorial, calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Estado	E (eV)	f_{L}	Excitações Dominantes	Exp. (eV)	Seção de Choque (Mb)
$\widetilde{X}\,{}^1A'$	–	–	–	–	–
$1\,{}^1A''$	7,136	0,000342	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(26\%)$, $\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(21\%)$, $\sigma^*_{CCl}(28a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(34\%)$.	6,36(1)	0,16
$2\,{}^1A''$	7,630	0,029814	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(26\%)$, $4p(23a') \leftarrow$, $n_{Cl}(11a'')(13\%)$, $4p'(24a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(27\%)$, $\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(17\%)$.	6,927	0,65
$4\,{}^1A'$	7,987	0,026075	$4p(23a') \leftarrow n_{Cl}(21a')(61\%)$	8,00(9)	28,47
$11\,{}^1A'$	8,815	0,192653	$4p(23a') \leftarrow \sigma_{CH/Cl}(19a')(85\%)$	8,78(7)	46,66
$19\,{}^1A'$	9,336	0,214431	$\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow \sigma_{CC/Cl}(20a')(34\%)$, $\sigma^*_{CCl}(28a') \leftarrow \sigma_{CC/Cl}(20a')(19\%)$.	9,273	68,30
$38\,{}^1A'$	10,391	0,129017	$4p(17a'') \leftarrow n_{Cl}(11a'')(43\%)$	10,16(3)	82,33
$51\,{}^1A'$	10,840	0,05559	$4p(16a'') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CC}(10a'')(19\%)$, $4p(35a') \leftarrow n_{Cl}(21a')(10\%)$.	10,688	101,35

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A seção de choque experimental pode ser dividida em três regiões distintas. A primeira região, entre 5,5 e 7,5 eV, apresenta a maior diferença entre os dados experimentais e teóricos, da ordem de 11%, a qual será discutida na última subseção. A segunda região, entre 7,5 e 8,5 eV, concentra o maior número de excitações eletrônicas e, assim como na região anterior, exibe fraco acoplamento vibrônico. A terceira região, entre 8,5 e 10,8 eV, é caracterizada pela presença de dois picos, sendo que o segundo se encontra acima da energia de ionização. Nesta região, as séries de Rydberg convergem para diferentes estados catiônicos. De modo geral, com exceção da primeira excitação eletrônica, os dados teóricos e experimentais apresentam diferenças inferiores a 2%, estando, portanto, em bom acordo.

O perfil geral da seção de choque do clorociclohexano é semelhante ao do ciclohexano, apresentando bandas de absorção na mesma faixa de energia. No entanto, a substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de cloro quebra a degenerescência do "anel" ciclohexano. Como consequência, surgem mais estados eletrônicos acessíveis por dipolo, e as bandas experimentais sofrem deslocamentos em relação ao ciclohexano. Além disso, a presença do átomo mais pesado modifica o acoplamento vibrônico, resultando em um espectro experimental menos estruturado do que o observado para o ciclohexano. Os detalhes de cada transição eletrônica e do acoplamento vibrônico serão discutidos nas subseções subsequentes.

6.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT

A primeira banda de absorção do clorociclohexano está centrada experimentalmente em 6,36(1) eV, com a magnitude da seção de choque de 0,16 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 7,136 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}000342$. Essa transição é caracterizada como uma mistura valência-Rydberg, com três contribuições partindo do mesmo orbital ocupado: $4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')$ (26%), $\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')$ (21%) e $\sigma^*_{CCl}(28a') \leftarrow n_{Cl}(11a'')$ (34%), sendo designada como $1\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme ilustrado na Figura 6.4.

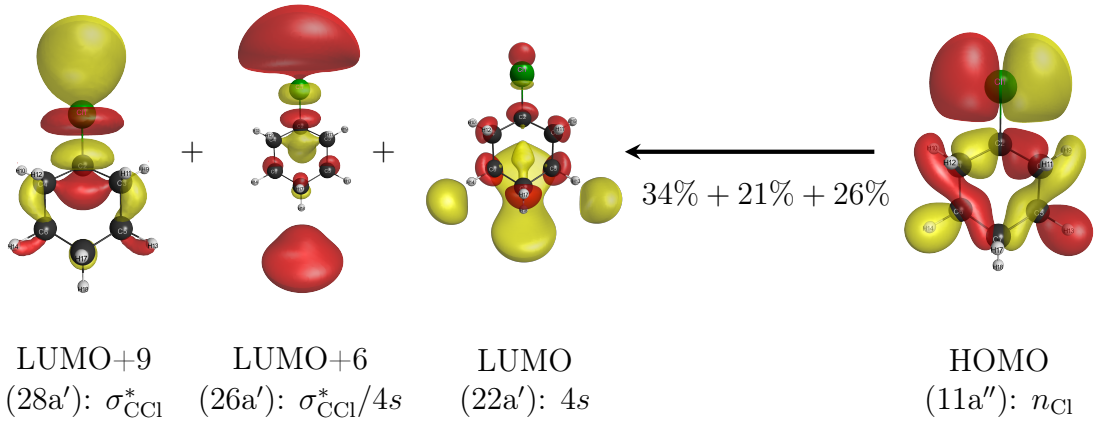
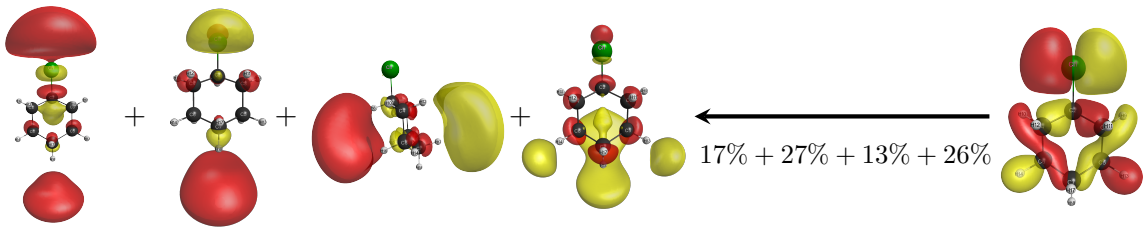


Figura 6.4 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $1\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 6,36(1) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

No estado fundamental do clorociclohexano, o orbital molecular ocupado de maior energia é o HOMO, com notação espectroscópica (11a''), e apresenta caráter de par isolado (*lone pair*) proveniente do átomo de cloro. O estado excitado de interesse, acessível via transição eletrônica a partir do estado fundamental, tem sua composição determinada por três principais contribuições de excitações de um elétron. A primeira é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO (orbital virtual de menor energia, notação (22a')), com caráter Rydberg 4s devido à presença do orbital delocalizado, que contribui com 26%. A segunda é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+6 (26a'), de caráter misto entre valência ($\sigma^*_{\text{C-Cl}}$) e Rydberg (4s), com contribuição de 21%. A terceira é a excitação HOMO $\rightarrow$ LUMO+9 (28a'), orbital de valência (σ^*_{CCl}), com contribuição de 34%. É importante notar que o clorociclohexano possui apenas ligações simples e, consequentemente, os orbitais de valência desocupados envolvidos são do tipo antiligante σ^*.

A segunda banda de absorção está centrada experimentalmente em 6,927 eV, com uma magnitude de seção de choque de 0,65 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 7,630 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}029814$. Esta transição é caracterizada como uma mistura de Rydberg e de valência (com uma pequena contribuição), e é designada como $2\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme ilustrado na Figura 6.5. Sua composição é determinada por quatro principais excitações, todas partindo do mesmo orbital ocupado HOMO (11a'') para diferentes orbitais virtuais: LUMO $4s(22a')$, LUMO+1 $4p(23a')$, LUMO+3 $4p'(24a')$ e LUMO+6 $\sigma^*_{\text{C–Cl}}/4s(26a')$. As contribuições percentuais são, respectivamente, 26%, 13%, 27% e 17%.



LUMO+6	LUMO+3	LUMO+1	LUMO	HOMO
(26a′): $\sigma^*_{CCl}/4s$	(24a′): $4p'$	(23a′): $4p$	(22a′): $4s$	(11a″): n_{Cl}

Figura 6.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura ($2\,^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$) para a banda centrada em 6,927 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

Os LUMO+1 ($23a'$) e LUMO+3 ($24a'$) são caracterizados como orbitais de Rydberg com função do tipo $4p$, diferenciados por suas orientações espaciais (p e p', respectivamente). O LUMO ($22a'$) tem caráter Rydberg $4s$, enquanto o LUMO+6 ($26a'$) apresenta caráter misto de valência (σ^*_{CCl}) e Rydberg $4s$.

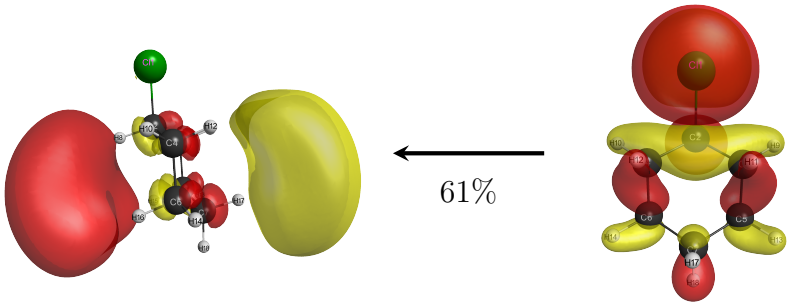
As diferenças entre os valores teóricos e experimentais para a primeira banda (0,78 eV) e para a segunda banda (0,70 eV) serão discutidas em detalhe na subseção de Curvas de Energia Potencial. Adiantamos que o caráter pré-dissociativo dos estados excitados, associado à presença de orbitais σ^*_{CCl} nas transições, é responsável por essas discrepâncias. Na primeira banda, a contribuição majoritária de orbitais σ^*_{CCl} (55%) confere um caráter pré-dissociativo pronunciado, resultando em bandas alargadas, embora ainda seja possível identificar progressões vibracionais associadas aos modos $\nu'_7(a')$ (*stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH) e $\nu'_{11}(a')$ (*wagging* do $(CH_2)_4$). Na segunda banda, a contribuição minoritária (17%) permite a resolução de uma progressão vibracional bem definida do modo $\nu'_{11}(a')$, com estruturas finas mais nítidas, embora um certo alargamento residual ainda seja observado devido ao componente dissociativo remanescente.

As duas próximas transições eletrônicas acessíveis a partir do estado fundamental envolvem o mesmo orbital molecular virtual, o LUMO+1 ($23a'$), caracterizado como um orbital de Rydberg do tipo $4p$. No entanto, as excitações diferem quanto ao orbital molecular ocupado de origem. A primeira excitação tem como origem o HOMO-1 ($21a'$), caracterizado pelo par isolado do cloro (n_{Cl}), com peso de 61% na composição do estado excitado. A segunda excitação tem como origem o HOMO-4 ($19a'$), com caráter σ ao longo da ligação C–Cl, com peso de 85%. Essa diferença nos orbitais de origem justifica a diferença de quase 0,8 eV entre as energias dos dois estados excitados.

A terceira banda de absorção do clorociclohexano está centrada experimentalmente em 8,00(9) eV, com a magnitude da seção de choque de 28,47 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 7,987 eV e força de oscilador $f_L = 0{,}026075$. Esta transição é designada como $4\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$, conforme ilustrado na Figura 6.6.

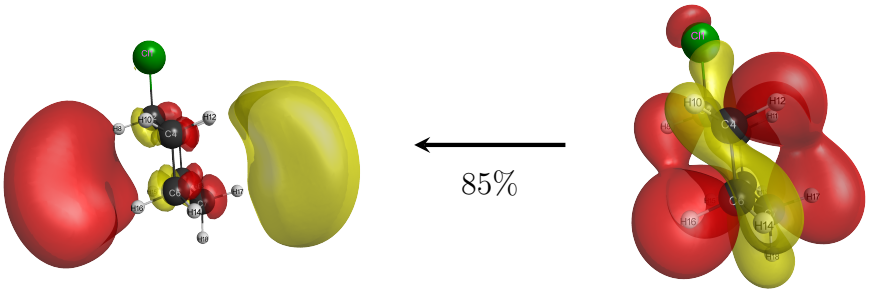
A quarta banda de absorção está centrada experimentalmente em 8,78(7) eV, com uma magnitude de seção de choque de 46,66 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 8,816 eV e força de oscilador $f_L = 0{,}192653$. Essa transição é designada como $11\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$, conforme ilustrado na Figura 6.7.

A diferença entre as forças de oscilador dos estados $4\,^1A'$ ($f_L = 0{,}0261$) e $11\,^1A'$ ($f_L = 0{,}1927$) decorre da maior sobreposição espacial entre os HOMO-4 e LUMO+1 na



LUMO+1 (23a′): $4p$ HOMO-1 (21a′): n_{Cl}

Figura 6.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 8,00(9) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

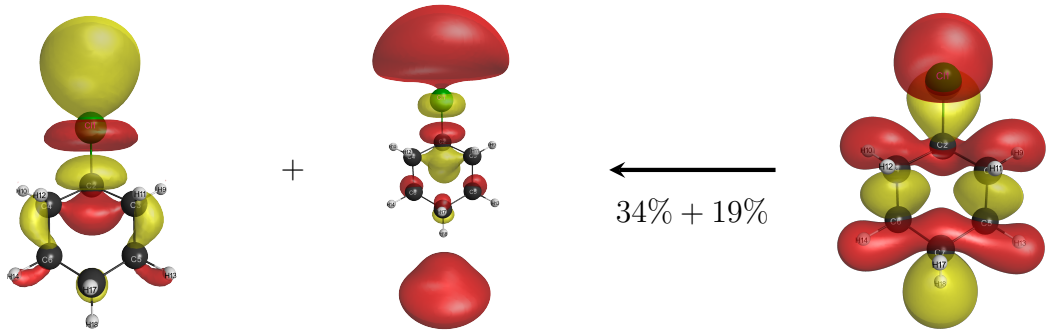


LUMO+1 (23a′): $4p$ HOMO-4 (19a′): σ_{CH}

Figura 6.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $11\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 8,78(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

segunda transição, o que se reflete na maior magnitude da seção de choque experimental (46,66 Mb para a quarta banda e 28,47 Mb para a terceira). Além disso, a energia de excitação vertical da quarta banda é maior do que a da terceira, pois requer mais energia para promover um elétron do orbital mais profundo HOMO-4 (σ) do que do HOMO-1 (n_{Cl}).

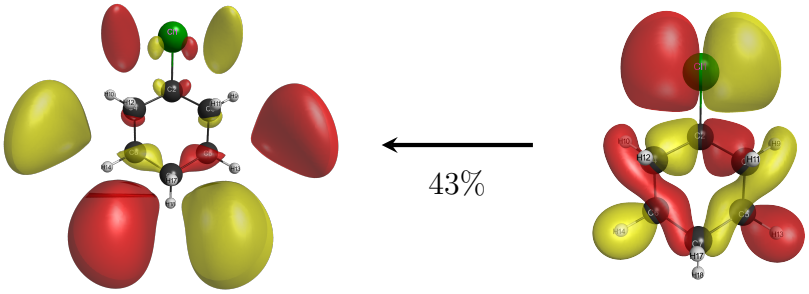
A quinta banda de absorção surge como um ombro na seção de choque experimental em 9,273 eV, caracterizada por uma suave alteração na inclinação do espectro. Esta transição é descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 9,336 eV e apresenta a maior força de oscilador do espectro calculado ($f_{\mathrm{L}} = 0{,}214431$), sendo classificada como um estado de mistura valência-Rydberg. O orbital molecular ocupado envolvido nas principais excitações é o HOMO-2 ($20a'$), que apresenta caráter σ ao longo das ligações C–C e C–Cl. O estado excitado tem sua composição determinada por duas principais excitações, sendo elas HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+6 ($26a'$), com peso de 34%, e HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+9 ($28a'$), com peso de 19%. A elevada força de oscilador é justificada pela alta sobreposição entre os orbitais σ e σ^*, caracterizando uma transição do tipo $\sigma^* \leftarrow \sigma$. A representação espectroscópica das excitações que compõem este estado ($\sigma^*_{\mathrm{CCl}}/4s + \sigma^*_{\mathrm{CCl}}(28a') \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC/Cl}}(20a')$) está ilustrada na Figura 6.8, sendo designada como $19\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$.



LUMO+9 (28a′): σ^*_{CCl} LUMO+6 (26a′): $\sigma^*_{\mathrm{CCl}}/4s$ HOMO-2 (20a′): $\sigma_{\mathrm{CC/CH}}$

Figura 6.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $19\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,273 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

A banda mais intensa no espectro experimental está localizada no limite da primeira energia de ionização adiabática (10,1 eV [252]), região onde há sobreposição de estados do contínuo ionizado. A sexta banda de absorção está centrada experimentalmente em 10,16(3) eV, com a magnitude da seção de choque de 82,33 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 10,391 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}129017$. Esta transição é caracterizada como do tipo Rydberg, com contribuição predominante de 43% para a excitação $4p(17a'') \leftarrow n_{Cl}(11a'')$, conforme ilustrado na Figura 6.9. A transição parte do HOMO (par isolado do cloro) para o LUMO+15 ($17a''$), caracterizado pela combinação de três orbitais de Rydberg com função do tipo p. A transição é designada como $38\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$.



LUMO+15 (17a″): $4p$ HOMO (11a″): n_{Cl}

Figura 6.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $38\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 10,16(3) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

A sétima banda de absorção do clorociclohexano está centrada experimentalmente em 10,688 eV, com uma magnitude de seção de choque de 101,35 Mb, sendo descrita teoricamente pela energia de excitação vertical de 10,840 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}055590$. Esta transição corresponde a uma transição de Rydberg com duas contribuições principais. A primeira contribuição, com 10%, é atribuída à excitação $4p(35a') \leftarrow n_{Cl}(21a')$, partindo do HOMO-1 ($21a'$) para o LUMO+20 ($35a'$), caracterizada por um orbital de Rydberg com função do tipo p localizado na parte inferior da molécula. A segunda

contribuição, com 19%, é atribuída à excitação $4p(17a'') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CC}(10a'')$, partindo do HOMO-3 ($10a''$) para o LUMO+15 ($17a''$). O HOMO-3 é caracterizado por σ ao longo das ligações C–C e pelo par isolado n_{Cl}. A transição é designada como $28\,^1A \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$, conforme representado na Figura 6.10.

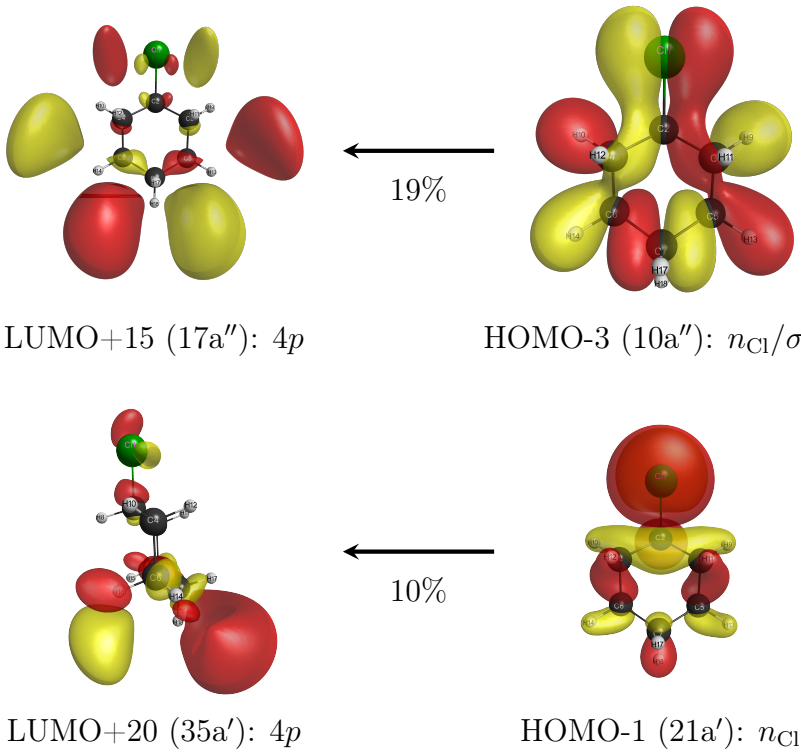


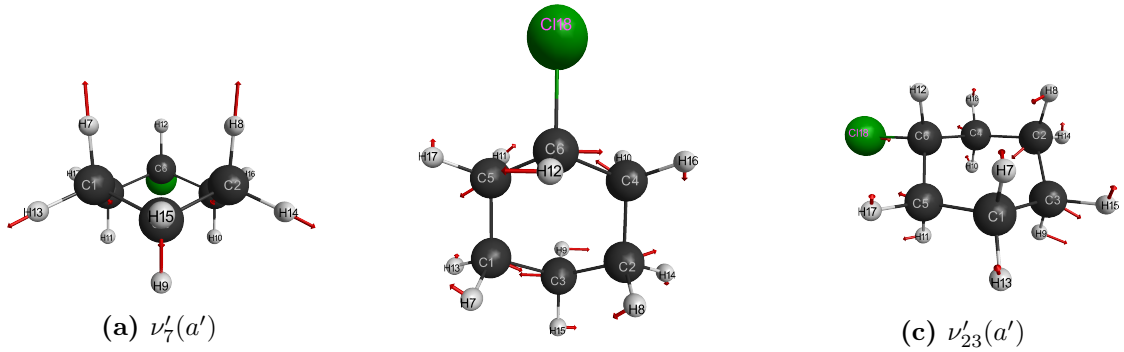
Figura 6.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $51\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 10,688 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

6.2.2 Acoplamento Vibrônico

Para o clorociclohexano, identificamos três modos de vibração ativos no regime VUV, sendo eles, o *stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH ($\nu'_7(a')$), *wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e *ring puckering*/*stretching* do C–Cl ($\nu'_{23}(a')$)[1]. As energias dos modos vibracionais, dentro da aproximação harmônica, obtidas ao nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ foram $\nu'_7(a') = 0{,}360$ eV, $\nu'_{11}(a') = 0{,}164$ eV e $\nu'_{23}(a') = 0{,}061$ eV, e estão representadas na Figura 6.11. Todos os valores calculados, comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura, estão listados na Tabela E.25 no Apêndice E.

A Figura 6.12 apresenta o espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na região entre 5,5 e 7,5 eV. A excitação de valência de mais baixa energia está centrada em 6,36(1) eV e é atribuída à promoção do elétron do orbital de par isolado do cloro para os orbitais moleculares caracterizados pela mistura de valência e Rydberg. A energia de excitação vertical calculada de 7,136 eV é aproximadamente 10% superior ao valor experimental.

[1] Respectivamente, em português, estiramento simétrico do $(CH_2)_4$ (e estiramento CH) ($\nu'_7(a')$), balanço do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e distorção do anel/estiramento C–Cl ($\nu'_{23}(a')$). Nesta tese, utilizaremos os termos já bem estabelecidos em inglês.



(a) $\nu'_7(a')$ **(b)** $\nu'_{11}(a')$ **(c)** $\nu'_{23}(a')$

Figura 6.11 – Representações dos modos vibracionais ativos do clorociclohexano na faixa de energia entre 5,0 e 10,8 eV: (a) *stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH ($\nu'_7(a')$), (b) *wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e (c) *ring puckering*/*stretching* do C–Cl (ν'_{23}). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Para a estrutura de baixa intensidade na região de mais baixa energia da banda, a banda de origem 0^0_0 foi atribuída a 5,82(1) eV, apresentando uma combinação de um quantum do modo de *stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH ($\nu'_7(a')$) com até três quanta do modo*wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$), conforme listado na Tabela 6.3. O espaçamento médio do modo $\nu'_{11}(a')$ é de 0,212 eV.

A segunda banda de absorção, centrada em 6,927 eV, tem a banda fundamental 0^0_0 atribuída em 6,52(0) eV, como pode ser visto na Tabela 6.3 e na Figura 6.12, e exibe estruturas largas devido ao modo de *wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$). A banda também contém estruturas atribuídas a uma progressão de dois quanta do modo $\nu'_{11}(a')$. Entretanto, não foi possível atribuir sua origem, adotando-se a notação 11^n. A natureza relativamente larga das estruturas pode ser indicativa de uma contribuição de caráter de valência subjacente, o que parece plausível, dada a proximidade com o caráter dissociativo da banda de absorção de mais baixa energia.

Tabela 6.3 – Atribuições vibracionais propostas para as bandas de absorção do clorociclohexano na faixa de energia de 5,5 a 10,8 eV. Energias em eV.

Atribuição	Energia (eV)	$\Delta E(\nu'_7)$	$\Delta E(\nu'_{11})$	$\Delta E(\nu'_{23})$
$\sigma^*_{CCl}(28a')/4s(22a')/3d''(14a'') \leftarrow n_{Cl}(11a''), (1\,^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$				
0^0_0	5,82(1)	–	–	–
7^1_0	6,14(7)	0,326	–	–
$7^1_0 11^1_0$	6,36(1)	–	0,214	–
$7^1_0 11^2_0$	6,57(4)	–	0,213	–
$7^1_0 11^3_0$	6,78(3)	–	0,209	–
$4s(22a')/4p(23a')/4p'(24a')/\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(11a''), (2\,^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$				
0^0_0	6,50(2)	–	–	–
11^1_0	6,71(6)	–	0,214	–
11^2_0	6,927	–	0,211	–

Continua na próxima página...

Tabela 6.3 – continuação

Atribuição	Energia (eV)	$\Delta E(\nu'_7)$	$\Delta E(\nu'_{11})$	$\Delta E(\nu'_{23})$
11^3_0	7,142	–	0,215	–
11^4_0	7,35(4)	–	0,212	–
11^n	7,06(9)	–	–	–
11^{n+1}	7,28(5)	–	0,216	–
$4p(23a')/3d'''(27a') \leftarrow n_{Cl}(21a'), (4\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$				
$0^0_0/4p(11a'')^{-1}$	7,59(7)	–	–	–
23^1_0	7,65(3)	–	–	0,056
23^2_0	7,71(1)	–	–	0,058
23^3_0	7,77(3)	–	–	0,062
23^4_0	7,83(2)	–	–	0,059
23^5_0	7,88(7)	–	–	0,055
23^6_0	7,95(3)	–	–	0,066
23^7_0	8,00(9)	–	–	0,056
23^8_0	8,06(7)	–	–	0,058
23^9_0	8,12(5)	–	–	0,058
$\sigma^*_{CCl}(28a')/3d''(14a'') \leftarrow \sigma_{CC/Cl}(20a'), (19\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$				
0^0_0	9,100	–	–	–
23^1_0	9,150	–	–	0,050
23^2_0	9,218	–	–	0,068
23^3_0	9,273	–	–	0,055
23^4_0	9,33(3)	–	–	0,060
23^5_0	9,39(6)	–	–	0,063
23^6_0	9,46(4)	–	–	0,068
23^7_0	9,51(5)	–	–	0,051
$4s(34a') \leftarrow n_{Cl}(21a'), (38\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A')$				
0^0_0	9,59(3)	–	–	–
23^1_0	9,65(6)	–	–	0,063
23^2_0	9,71(3)	–	–	0,057
23^3_0	9,77(0)	–	–	0,057
23^4_0	9,82(4)	–	–	0,054
23^5_0	9,88(7)	–	–	0,063
	$\Delta E'$	0,326	0,200	0,059

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A Figura 6.13 apresenta o espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na região entre 7,5 e 8,5 eV. Esta faixa de energia inclui duas transições eletrônicas centradas em 8,00(9) e 8,78(7) eV, atribuídas a transições de Rydberg convergindo para o estado fundamental iônico $4p(11a'')^{-1}$ e para o primeiro estado excitado iônico, que será discutido na subseção a seguir. A banda fundamental 0^0_0 da primeira transição está em 7,59(7) eV e é acompanhada pela excitação do modo de *ring puckering/stretching* da ligação C–Cl ($\nu'_{23}(a')$), com valor médio de energia de 0,059 eV, como pode ser visto na Tabela 6.3.

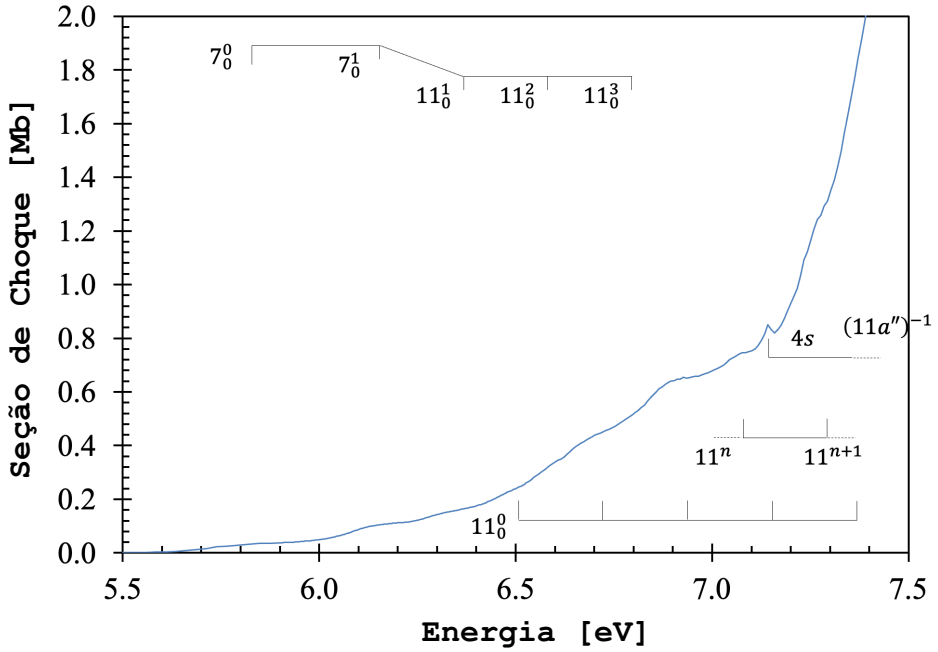


Figura 6.12 – Primeira região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 5,5 a 7,5 eV. A banda de origem 0_0^0 está indicada em 5,82(1) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas aos modos $\nu_7'(a')$ e $\nu_{11}'(a')$. Também está representada na figura o início da série de Rydberg de mais baixa energia (4s) que converge para o estado $(11a'')^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

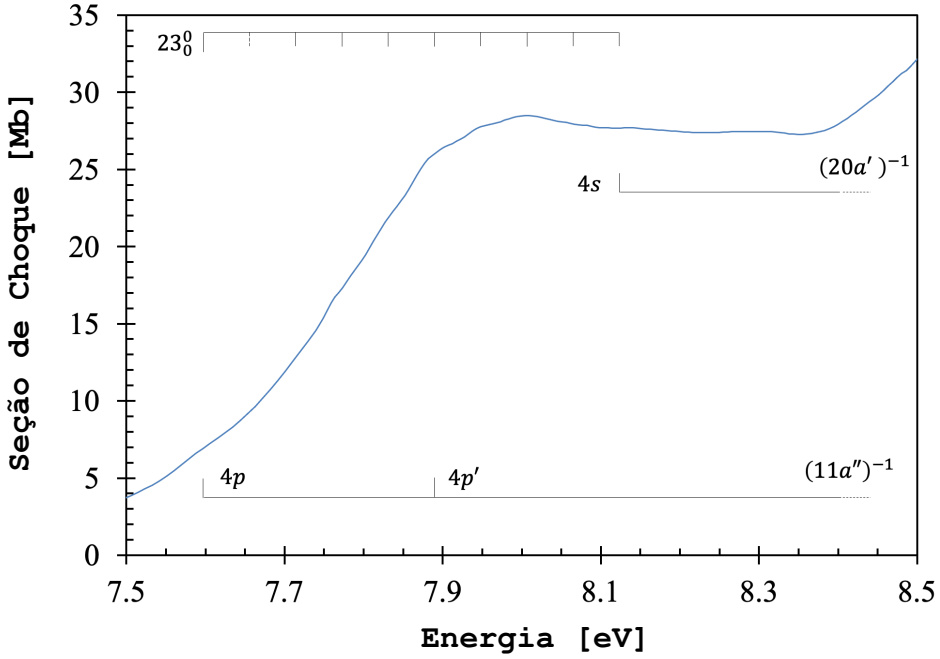


Figura 6.13 – Segunda região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 7,5 a 8,5 eV. As bandas de origem 0_0^0 estão indicadas em 8,00(9) eV e 8,78(7) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas ao modo $\nu_{23}'(a')$. Também estão representadas na figura as série de Rydberg que convergem para os estados $(20a')^{-1}$ e $(11a'')^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

A Figura 6.14 mostra o espectro de fotoabsorção do clorociclohexano no intervalo de 8,5 a 10,5 eV. As estruturas de absorção nesta região são classificadas como de caráter misto valência-Rydberg e Rydberg, com extensa estrutura vibracional fina. As estruturas de Rydberg, que são esperadas como sendo estreitas, entretanto, aparecem excessivamente largas. Isso se deve às suas posições de energia, que estão sobrepostas às progressões vibracionais de outras séries de Rydberg que contribuem para o espectro, ou à natureza dissociativa relevante do estado de valência com caráter antiligante σ^*_{CCl}.

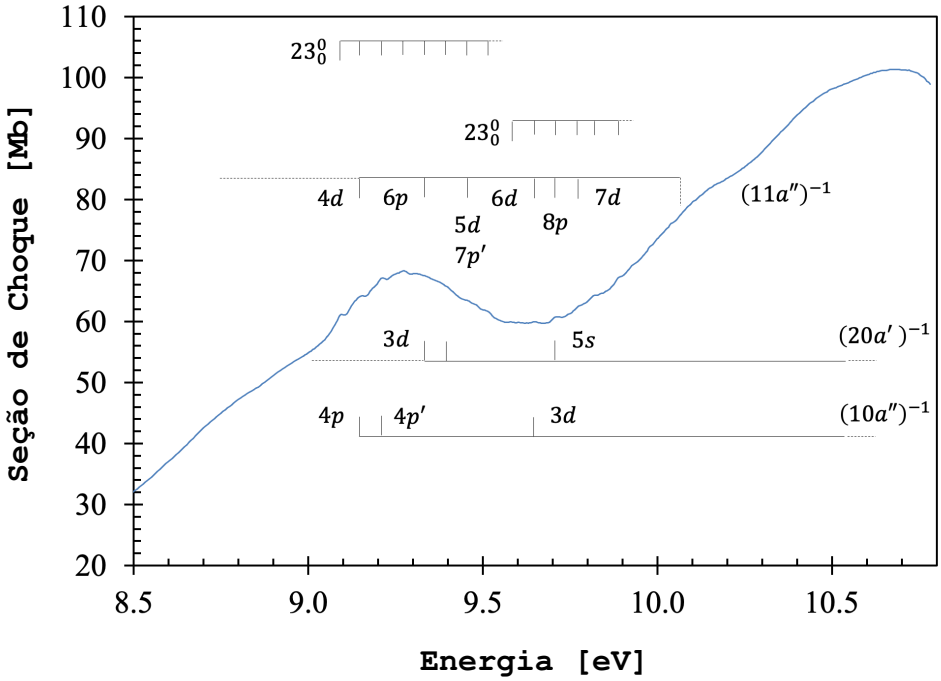


Figura 6.14 – Terceira região do espectro de fotoabsorção do clorociclohexano na faixa de 8,5 a 10,5 eV. As bandas de origem 0_0^0 estão indicadas em 9,100 eV e 9,59(3) eV, juntamente com as progressões vibracionais associadas ao modo $\nu'_{23}(a')$. Além disso, as série de Rydberg que convergem para os estados $(10a")^{-1}$, $(11a")^{-1}$ e $(20a')^{-1}$. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

O único estado excitado de mistura valência-Rydberg atribuído, $19\,{}^1A'$, apresenta a transição 0_0^0 em 9,100 eV com sete quanta do modo vibracional ν'_{23}. As outras transições foram atribuídas aos estados de Rydberg $38\,{}^1A'$ e $51\,{}^1A'$, com forças de oscilador de aproximadamente 0,129017 e 0,05559, respectivamente, e exibem estruturas finas sobrepostas a um fundo difuso. As bandas de absorção também aparecem sobrepostas à contribuição de fotoionização do estado iônico $(11a'')^{-1}$. Desse modo, apenas foi possível identificar a progressão vibracional na excitação eletrônica $38\,{}^1A'$, onde identificamos a banda de origem em 9,59(3) eV com cinco quanta do modo vibracional ν'_{23}.

6.2.3 Séries de Rydberg

Nas Figuras 6.12, 6.13 e 6.14 observam-se estruturas finas que são atribuídas às séries de Rydberg. Essas séries convergem para os estados catiônicos $(11a'')^{-1}$ $\widetilde{X}\ {}^2A''$, $(21a')^{-1}$ $\widetilde{A}\ {}^2A'$ e $(20a')^{-1}$ $\widetilde{B}\ {}^2A'$ do clorociclohexano. Tais estados foram atribuídos na Tabela 6.4 de acordo com suas posições e os defeitos quânticos obtidos a partir da equação (2.71).

As energias de ionização verticais experimentais necessárias para estimar as séries de Rydberg foram obtidas por espectroscopia de fotoelétrons por X. Wu *et al.* [247] e S. Tian *et al.* [248]: $(\mathrm{IE}_1)_{\mathrm{ad}}$ = 10,06 eV $(11a'')^{-1}$ [247], $(\mathrm{IE}_2)_{\mathrm{v}}$ = 11,10 eV $(21a')^{-1}$ e $(\mathrm{IE}_3)_{\mathrm{v}}$ = 11,38 eV $(20a')^{-1}$ [248]. A primeira energia de ionização é adiabática, ou seja, corresponde à diferença de energia entre o estado fundamental neutro e o estado fundamental do íon, enquanto as demais são verticais, correspondendo à diferença entre o estado fundamental neutro e o íon com a mesma geometria da molécula. Essa distinção é relevante para a análise das séries de Rydberg, pois os limites adiabáticos e verticais afetam a convergência das séries.

Tabela 6.4 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições tentativas para as séries de Rydberg do clorociclohexano na conformação *chair* equatorial.

E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição
$(IE_1)_{\mathrm{ad}}$ = 10,06 eV $(11a'')^{-1}$			$(IE_2)_{\mathrm{v}}$ = 11,10 eV $(21')^{-1}$			IE_3 = 11,38 eV $(20a')^{-1}$		
	$(ns \leftarrow 11a'')$			$(ns \leftarrow 20a')$			$(ns \leftarrow 10a'')$	
7,142	1,84	$4s$	8,12(5)	1,86	$4s$	–	–	–
–	–	$5s$	9,71(3)	1,87	$5s$	–	–	–
9,273	1,84	$6s$	–	–	–	–	–	–
	$(np \leftarrow 11a'')$			$(np \leftarrow 20a')$			$(np \leftarrow 10a'')$	
7,59(7)	1,64	$4p$	–	–	–	9,100	1,56	$4p$
9,33(3)	1,67	$6p$	–	–	–	–	–	–
9,71(3)	1,73	$8p$	–	–	–	–	–	–
	$(np' \leftarrow 11a'')$			$(np' \leftarrow 20a')$			$(np' \leftarrow 10a'')$	
7,88(7)	1,50	$4p'$	–	–	–	9,218	1,49	$4p'$
9,39(6)	1,47	$6p'$	–	–	–	–	–	–
9,65(6)	1,20	$7p'$	–	–	–	–	–	–
	$(nd \leftarrow 11a'')$			$(nd \leftarrow 20a')$			$(nd \leftarrow 10a'')$	
–	–	$3d$	9,33/9,39	0,22/0,17	$3d$	9,65(6)	0,19	$3d$
9,150	0,13	$4d$	–	–	–	–	–	–
9,46(4)	0,22	$5d$	–	–	–	–	–	–
9,65(6)	0,20	$6d$	–	–	–	–	–	–
9,77(0)	0,15	$7d$	–	–	–	–	–	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A transição de Rydberg de mais baixa energia convergindo para o estado fundamental iônico (IE_1), $(11a'')^{-1}$, é atribuída à excitação $ns \leftarrow 11a''$, com o primeiro membro em 7,142 eV e defeito quântico δ = 1,84 (Figura 6.12). Apenas um membro de ordem superior desta série, $n = 6$, também é reportado na Tabela 6.4. Os primeiros membros das séries $np \leftarrow 11a''$ e $np' \leftarrow 11a''$ apresentam estruturas de absorção em 7,59(7) eV (δ = 1,64) e 7,88(7) eV (δ = 1,50), representadas na parte inferior da Figura 6.13.

A Tabela 6.4 também inclui uma série nd (n = 4 a 7), cujo membro $n = 3$ não é discernível. Essas transições estão representadas na parte superior da Figura 6.14. O membro $n = 4$ foi atribuído em 9,150 eV (δ = 0,13), e os demais são identificados como ombros ou estruturas de baixa intensidade, sendo 9,46(4) eV (δ = 0,22), 9,65(6) eV (δ = 0,20) e 9,77(0) eV (δ = 0,15). Os defeitos quânticos obtidos estão de acordo com os intervalos de valores apresentados na Tabela 2.2 do Capítulo 2.

As séries de Rydberg que convergem para energias acima do limite superior do espectro de fotoabsorção (10,8 eV) apresentam estruturas com forte sobreposição, o que dificulta a determinação das séries, sendo a maioria dos membros indiscerníveis. As séries

que convergem para o primeiro estado excitado iônico (IE_2), $(20a')^{-1}$, estão listadas na Tabela 6.4 e representadas nas Figuras 6.13 e 6.14. As transições foram atribuídas às séries $ns \leftarrow 20a'$ e $nd \leftarrow 20a'$. Os primeiros membros dessas séries estão associados às estruturas em 8,12(5) eV ($\delta = 1{,}86$) e 9,33(3)/9,39(6) eV ($\delta = 0{,}22/0{,}17$).

As séries de Rydberg convergindo para o segundo estado excitado iônico (IE_3), $(10a'')^{-1}$, foram atribuídas às transições $np \leftarrow 10a''$, $np' \leftarrow 10a''$ e $nd \leftarrow 10a''$. Os primeiros membros dessas séries apresentam estruturas em 9,100 eV ($\delta = 1{,}56$), 9,218 eV ($\delta = 1{,}49$) e 9,65(6) eV ($\delta = 0{,}19$), respectivamente.

Para avaliar quais modos vibracionais são ativos nas transições de Rydberg do clorociclohexano, comparamos a geometria do estado fundamental neutro com a do estado catiônico. As geometrias otimizadas foram obtidas por cálculos DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ e estão listadas nas Tabelas E.18 e E.19 do Apêndice E.

Após a ionização, pequenas mudanças (até 2%) ocorrem nas ligações C–C e C–H. Destaca-se um aumento de 5% nos ângulos C3–C4–C5, C2–C1–C6 e C2–C1–H7, um aumento de 3% no comprimento da ligação C–Cl e um encurtamento de 3% nos ângulos H13–C4–H14 e H17–C6–H18. Essas mudanças corroboram a deformação molecular associada ao modo $\nu'_{23}(a')$ (*ring puckering/stretching* do C–Cl), ativo nas transições de Rydberg, contribuindo para a transformação da conformação *chair* equatorial para a conformação *boat* axial ao sofrer ionização.

Portanto, as principais contribuições vibracionais nas séries de Rydberg vêm dos modos $\nu'_{11}(a')$ e $\nu'_{23}(a')$, com energias médias de 0,214 eV e 0,059 eV, respectivamente, conforme listado na Tabela 6.3. Por outro lado, o modo $\nu'_7(a')$ (*stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/ *stretching* do CH) não se mostrou relevante.

6.2.4 Curvas de Energia Potencial

Durante o estudo das transições eletrônicas, verificamos que as duas primeiras bandas na seção de choque de fotoabsorção têm as maiores diferenças entre os resultados teóricos e experimentais. Essas bandas apresentam poucas estruturas, e as contribuições significativas das transições $\sigma^* \leftarrow n_{Cl}$ sugerem um caráter pré-dissociativo para esses estados. Para investigar a dinâmica dos dez estados excitados singleto de mais baixa energia do clorociclohexano, calculamos as curvas de energia potencial (CEPs) ao longo da coordenada de estiramento da ligação C–Cl, utilizando o nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo de simetria C_1, como mostrado na Figura 6.15. O comprimento da ligação C–Cl foi alterado a partir da geometria de equilíbrio ($\Delta R_{\text{C-Cl}} = 0$), mantendo os demais núcleos fixos em suas posições de equilíbrio.

Os dois primeiros estados excitados (S_1 e S_2) são quase degenerados, uma característica advinda da quebra de simetria do ciclohexano pela cloração. Conforme listado na Tabela E.23 do Apêndice E, esses estados têm energias de excitação vertical de 7,136 eV e 7,150 eV, respectivamente, com a mesma assinatura de transição. Como a força de oscilador de S_1 é maior, este estado foi escolhido para descrever a primeira banda de absorção experimental.

Na Figura 6.15, a transição a partir de $\Delta R_{\text{C-Cl}} = 0$ para os estados S_1 e S_2 ocorre em um ponto de inflexão. Isso significa que qualquer excitação eletrônica a partir do estado fundamental, dentro da região de Franck-Condon, pode levar à quebra da ligação C–Cl, explicando a quase total ausência de estruturas finas bem resolvidas na região de energia entre 5,5 e 7,5 eV do espectro experimental. Os limites assintóticos de S_1 e S_2 convergem para aproximadamente 5,0 eV, cerca de 2 eV abaixo do valor em $\Delta R_{\text{C-Cl}} = 0$.

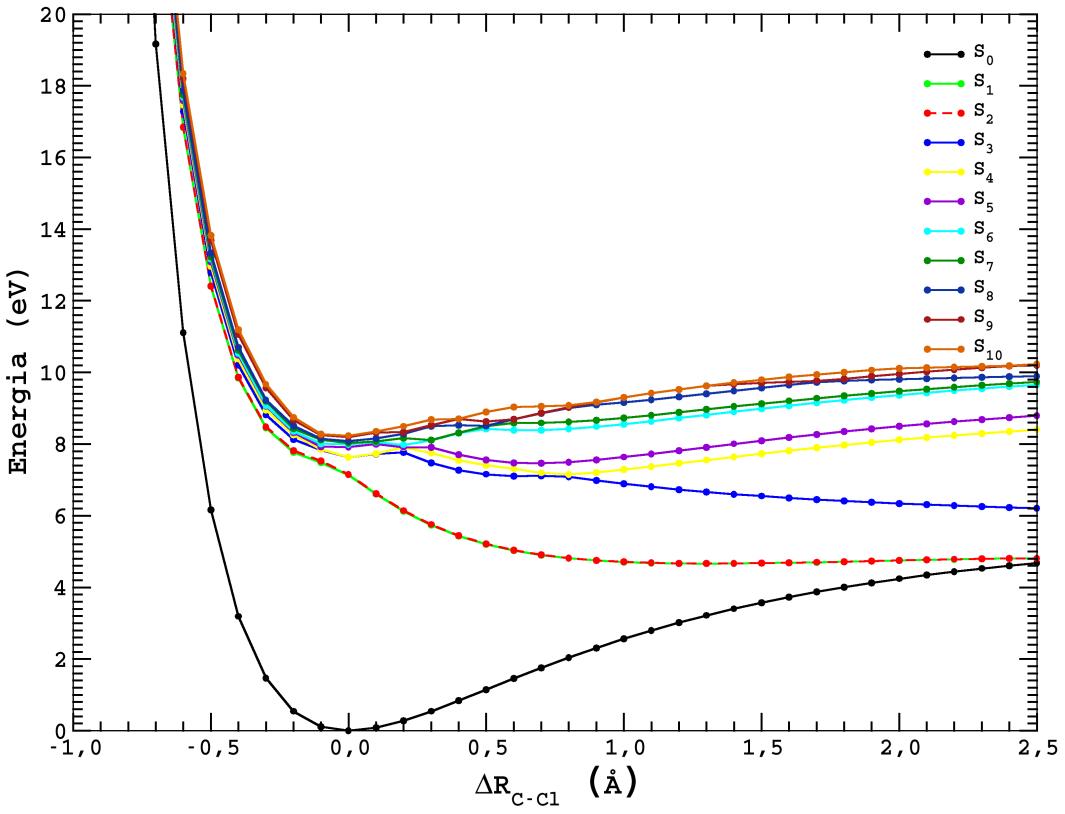


Figura 6.15 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do clorociclohexano através deslocamento da ligação C–Cl, utilizando o nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ no grupo de simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Consequentemente, a excitação eletrônica induz a clivagem da ligação C–Cl, e o átomo de cloro é ejetado com excesso de energia cinética da ordem de 2 eV. Esse mecanismo é consistente com experimentos de transferência de elétrons para o $C_6H_{11}Cl$, que revelaram uma distribuição de energia cinética do íon Cl^- com excesso de 2 eV [253].

Outro resultado teórico que fortalece o caráter pré-dissociativo do primeiro estado excitado foi obtido durante a otimização da geometria desse estado. Utilizando como ponto de partida a geometria de equilíbrio do estado fundamental, o cálculo foi executado no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Durante o processo auto-consistente, observou-se que a ligação C–Cl não se estabilizava, levando à sua quebra. A Figura 6.16 mostra as geometrias obtidas em diferentes etapas do cálculo.

Para os estados S_3 e S_4 (curvas em azul e amarelo na Figura 6.15), as energias de excitação vertical em $\Delta R_{\text{C-Cl}} = 0$ são 7,630 eV e 7,634 eV, respectivamente (Tabela E.23). Entre 0 e 0,2 Å, observa-se um poço raso, reforçando o caráter predominantemente Rydberg desses estados. Nessa região, podem ocorrer efeitos de tunelamento ou excitação térmica que facilitam a transposição da barreira. Em 0,75 Å, o estado S_4 apresenta um mínimo, enquanto o estado S_3 apresenta um ponto de inflexão, seguindo para o limite assintótico de 6,2 eV.

Além disso, a dinâmica molecular do clorociclohexano não é governada apenas pela coordenada C–Cl. Outras coordenadas de reação, como as associadas à distorção do "anel", também desempenham um papel relevante nos estados excitados. Essa distorção do anel, combinada com o estiramento da ligação C–Cl, é descrita pelo modo vibracional

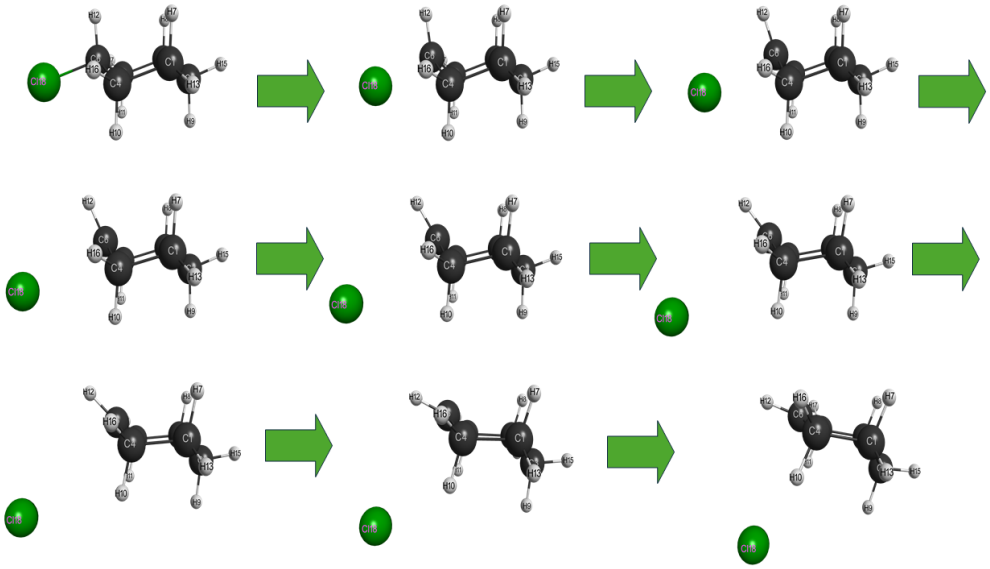


Figura 6.16 – Dissociação da ligação C–Cl do clorociclohexano durante a otimização de geometria do primeiro estado excitado no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237].

$\nu'_{23}(a')$. Verificamos na subseção Acoplamento Vibrônico que este modo de vibração é ativo e, portanto, plausível, pois reflete os múltiplos caminhos de relaxação disponíveis para a molécula após a excitação eletrônica.

Os demais estados excitados apresentam um poço raso, caracterizando um estado fracamente ligado. A maioria desses estados é quase-degenerada em distâncias curtas, onde a aproximação de Born-Oppenheimer é válida (regime adiabático). Nesse regime, os estados eletrônicos não se misturam significativamente, o que permite que a excitação óptica a partir do estado fundamental populе diretamente estados de Rydberg bem definidos. À medida que $\Delta R_{\text{C-Cl}}$ aumenta, o sistema pode acessar estados ligados ou dissociativos. Esse comportamento está de acordo com o fraco acoplamento vibrônico, que se manifesta por alguns quanta de energia vibracional atribuídos principalmente ao modo de distorção do anel, combinado com o estiramento da ligação C-Cl ($\nu'_{23}(a')$). Mesmo nas bandas que exibem estrutura fina, há fortes evidências de um caráter dissociativo subjacente, manifestado pelo alargamento dos picos de absorção e pelo deslocamento da linha de base. Essas observações são consistentes com um caráter pré-dissociativo da maioria das bandas de absorção, onde, após a excitação eletrônica para um estado ligante, a molécula pode transitar para um estado dissociativo, levando à quebra da ligação C-Cl.

Para fundamentar melhor essa atribuição, calculamos as curvas de energia potencial para os nove estados excitados de mais baixa energia do clorociclohexano, apresentadas na Figura 6.17. Nesse cálculo, cada ponto da curva foi obtido variando-se o modo vibracional de *ring puckering/stretching* da ligação C–Cl [$\nu'_{23}(a')$], em unidades atômicas. As curvas foram calculadas no nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, adotando o grupo de simetria C_1 e permitindo que todos os átomos relaxassem ao longo do respectivo modo vibracional. A dinâmica nuclear que rege o comportamento dos estados eletrônicos revela que, na posição de equilíbrio das coordenadas reativas, os estados apresentam caráter ligante relevante em uma faixa significativa da coordenada de reação. Como resultado, essa dinâmica dá origem aos diferentes quanta de energia para os acoplamentos vibracionais atribuídos às diversas regiões do espectro de absorção do clorociclohexano.

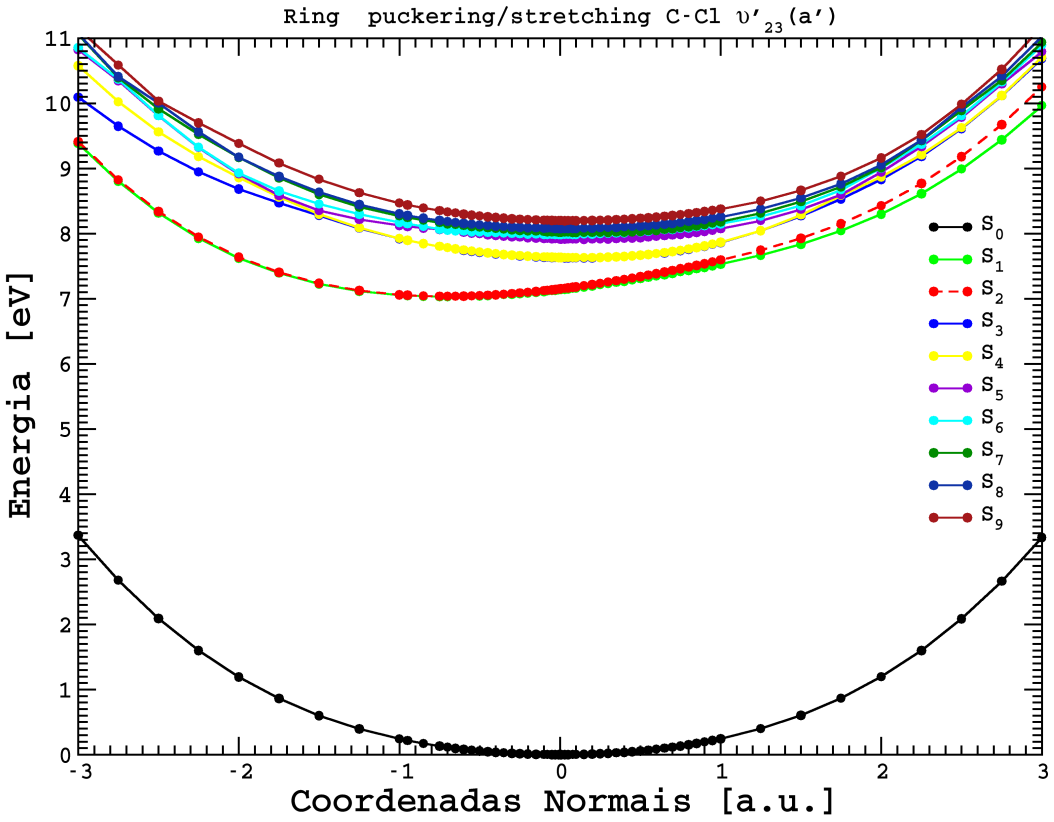


Figura 6.17 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros nove estados excitados do $C_6H_{11}Cl$ seguindo o modo normal de vibração *ring puckering/stretching* da ligação C–Cl [$\nu'_{23}(a')$]. Os cálculos foram realizados à nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

6.3 CONCLUSÕES

Neste capítulo, investigamos a espectroscopia na região do VUV da molécula de clorociclohexano. Por meio dos cálculos DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, estudamos a estabilidade conformacional da molécula para, assim, obtermos as energias de excitação vertical e as forças de oscilador via TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Desse modo, foram atribuídas excitações eletrônicas de caráter de valência, misto valência-Rydberg e Rydberg na faixa de energia entre 5,0 e 10,8 eV. A atribuição das estruturas finas e quase periódicas envolveu excitações vibrônicas com a contribuição dos modos de *stretching* simétrico do $(CH_2)_4$/*stretching* do CH ($\nu'_7(a')$), *wagging* do $(CH_2)_4$ ($\nu'_{11}(a')$) e *ring puckering/stretching* do C–Cl ($\nu'_{23}(a')$).

Os cálculos de estrutura eletrônica foram fundamentais para a interpretação dos dados experimentais, pois permitiram não apenas a atribuição das transições eletrônicas, mas também a identificação dos modos vibracionais ativos em cada região do espectro. A comparação entre as energias de excitação vertical calculadas e as bandas experimentais revelou excelente concordância, com diferenças inferiores a 10% para a maioria das transições. Além disso, os cálculos foram essenciais para distinguir transições de valência e de Rydberg, atribuindo as bandas observadas.

As séries de Rydberg que convergem para os estados iônicos $(11a'')^{-1}$ $\widetilde{X}$ $^2A''$, $(21a')^{-1}$ $\widetilde{A}$ $^2A'$ e $(20a')^{-1}$ $\widetilde{B}$ $^2A'$ foram atribuídas por meio da Teoria do Defeito Quântico, utilizando as energias de ionização experimentais disponíveis na literatura. Os defeitos

quânticos obtidos permitiram identificar os membros das séries ns, np, np' e nd, contribuindo para a caracterização dos estados de Rydberg de mais baixa energia, como o $4s \leftarrow 11a''$ em 7,142 eV, e os primeiros membros das séries np e np' em 7,59(7) eV e 7,88(7) eV. Acima de 10,4 eV, as atribuições tornam-se mais incertas devido ao aumento do ruído espectral, sendo indicadas como tentativas.

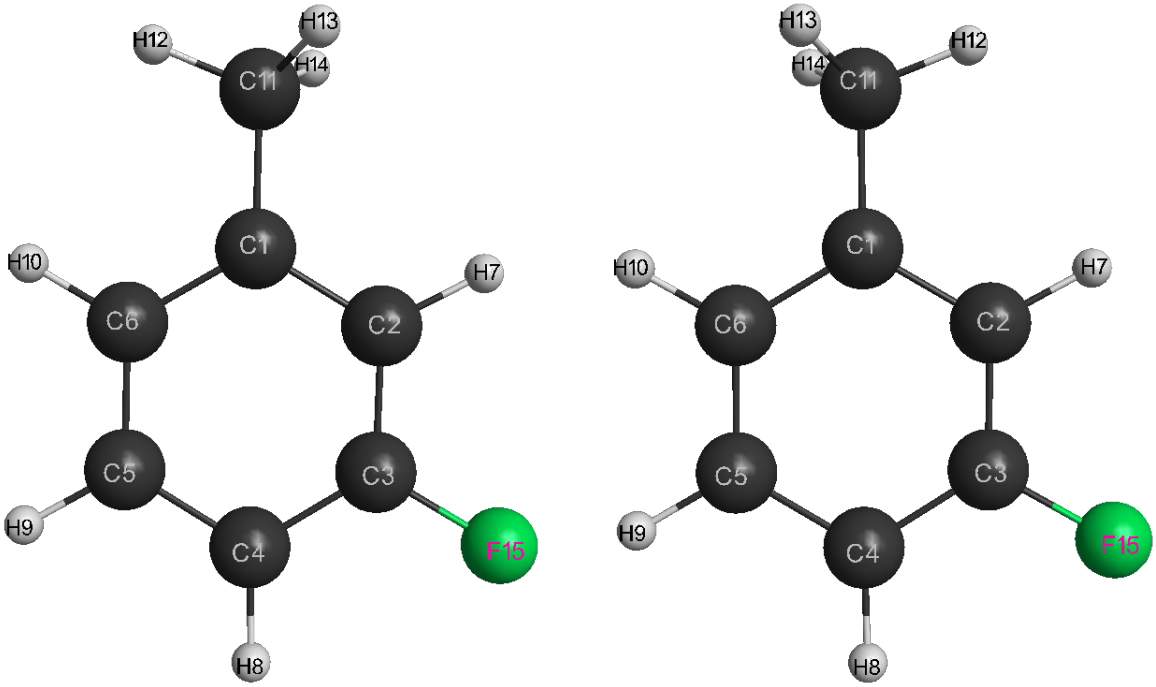
Além disso, as curvas de energia potencial dos estados excitados singleto de mais baixa energia do clorociclohexano foram calculadas ao longo da coordenada de estiramento C–Cl e do modo *ring puckering/stretching* do C–Cl ($\nu'_{23}(a')$), que foram os modos que mais contribuíram para o espectro, revelando um relevante caráter pré-dissociativo na dinâmica nuclear que governa a paisagem molecular complexa do $C_6H_{11}Cl$ eletronicamente excitado. Por meio da seção de choque experimental, é possível calcular a taxa de fotólise para diferentes altitudes da atmosfera terrestre. Essa análise é apresentada em [254]. Com a fotólise solar, espera-se que este processo atue como um sumidouro significativo em altitudes superiores a 20 km. No entanto, a falta de informações na literatura sobre estudos cinéticos em fase gasosa do clorociclohexano com os radicais $^{\bullet}OH$, Cl e NO_3 precisa ser devidamente avaliada para determinar os principais mecanismos de remoção atmosférica.

7 3-FLUORTOLUENO

Neste capítulo, apresentamos as seções de choque absolutas de fotoabsorção para o 3-fluortolueno (meta-C_7H_7F, m-C_7H_7F ou 3-C_7H_7F) na faixa de energia de 4,4 a 10,8 eV. Trata-se de um composto orgânico aromático cujos isômeros são o 2-fluortolueno (orto-C_7H_7F) e 4-fluortolueno (para-C_7H_7F), também estudados pelo Grupo de Física Atômica e Molecular da UFPR por P. A. S. Randi *et al.* [71] e L. V. S. Dalagnol *et al.* [72].

O 3-fluortolueno é derivado do benzeno pela adição de um grupo metil (CH_3) na posição 1, tornando-se a ramificação principal, e de um átomo de flúor na posição 3, separado por um carbono. A molécula apresenta duas conformações principais, sendo a conformação estrelada (Figura 7.1a), na qual um dos hidrogênios do grupo metil está no plano molecular e distante do átomo de flúor, e a conformação eclipsada (Figura 7.1b), na qual um dos hidrogênios do grupo metil também está no plano molecular, porém mais próximo do átomo de flúor. A interconversão entre essas conformações ocorre por rotação do grupo metil em torno da ligação C–CH_3, e a dinâmica intramolecular associada a essa barreira de rotação, bem como a população relativa dos confôrmeros, tem sido objeto de diversos estudos [73–93].

Além do interesse em sua dinâmica conformacional, o 3-fluortolueno é utilizado como solvente na síntese de produtos químicos e corantes. Após seu uso em processos industriais, a molécula pode ser liberada na atmosfera por emissões diretas ou volatilização. Nesse contexto, o cálculo das seções de choque de fotoabsorção torna-se fundamental para



(a) Estrelada **(b)** Eclipsada

Figura 7.1 – Representações gráficas das estruturas geométricas dos dois confôrmeros do 3-Fluortolueno, nas conformações estrelada (7.1a) e eclipsada (7.1b). Imagem gerada pela interface gráfica *MacMolPlt* [60].

estimar as taxas de fotólise em diferentes altitudes atmosféricas, determinando assim o tempo de vida da molécula [15]. Essas informações são essenciais para compreender os sumidouros químicos e os processos de degradação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera [117].

A espectroscopia de fotoabsorção dos fluortoluenos na fase gasosa tem sido investigada tanto teórica quanto experimentalmente. Hammond *et al.* [94] e Cave e Thompson [95] relataram os primeiros espectros de absorção para o meta-fluortolueno na faixa de 4,5 a 9,5 eV, identificando a transição 0–0 (do nível vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental para o nível vibracional fundamental do primeiro estado excitado) em 4,637 eV. As energias de ionização dos estados catiônicos foram determinadas por espectroscopia fotoeletrônica com radiação He(I) (21,2 eV), que permite acessar os orbitais da camada de valência [96, 97]. Estudos anteriores também forneceram espectros vibracionais na região do infravermelho [30, 98], bem como espectros de fluorescência e emissão induzida por laser [79, 81, 88, 99], revelando modos vibracionais e o espectro eletrônico dos estados fundamental e primeiro excitado. A espectroscopia de emissão do meta-fluortolueno resfriado em expansão supersônica (técnica de jato molecular) foi explorada por Suzuki *et al.* [86]. Timbers *et al.* [85] estudaram a redistribuição vibracional intramolecular no estado S_1. Mais recentemente, Nair *et al.* [92] analisaram espectros rotacionais do 3-fluortolueno utilizando espectroscopia de micro-ondas em expansão a jato (*jet-cooled rotational spectroscopy*), observando os estados de torção de mais baixa energia do grupo metil.

Neste capítulo, investigamos detalhadamente as excitações eletrônicas, os acoplamentos vibrônicos e as séries de Rydberg na faixa de energia de 4,4 a 10,8 eV. As energias de excitação verticais e as forças de oscilador foram obtidas por meio da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Um cálculo adicional utilizando o método EOM-CCSD foi realizado para análise complementar (veja a seção de choque no Apêndice E.4.1). A partir desses resultados, analisamos as características dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas. Os modos vibracionais foram calculados via DFT, e os modos associados aos acoplamentos observados no espectro foram caracterizados. Por fim, as séries de Rydberg foram obtidas por meio da Teoria do Defeito Quântico.

7.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL

A fim de investigar a estabilidade das conformações do 3-fluortolueno no estado fundamental, calculamos a curva de energia potencial ao longo da rotação do grupo metil em passos de 10°, conforme apresentado na Figura 7.2. Inicialmente, otimizamos a geometria da conformação estrelada no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ e, de posse das coordenadas de equilíbrio, efetuamos o cálculo hessiano para verificar se a estrutura é estável no estado fundamental. Em seguida, rotacionamos o grupo metil no sentido anti-horário em incrementos de 10°, realizando as rotações ao longo da ligação C–CH_3 de forma rígida. A rotação de 60° resulta na conformação eclipsada, e uma rotação adicional de 60° (totalizando 120°) retorna à geometria estrelada. Repetindo esse processo mais duas vezes, completa-se a rotação em 360°, retornando à geometria de equilíbrio inicial. Para cada ângulo de rotação, calculamos a energia no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ e obtivemos a curva de energia potencial representada na Figura 7.2.

A partir dos resultados, observamos a presença de seis mínimos. Três mínimos estão associados às geometrias de equilíbrio estáveis da conformação estrelada (0°, 120° e 240°), e os outros três correspondem às configurações da conformação eclipsada (60°, 180°

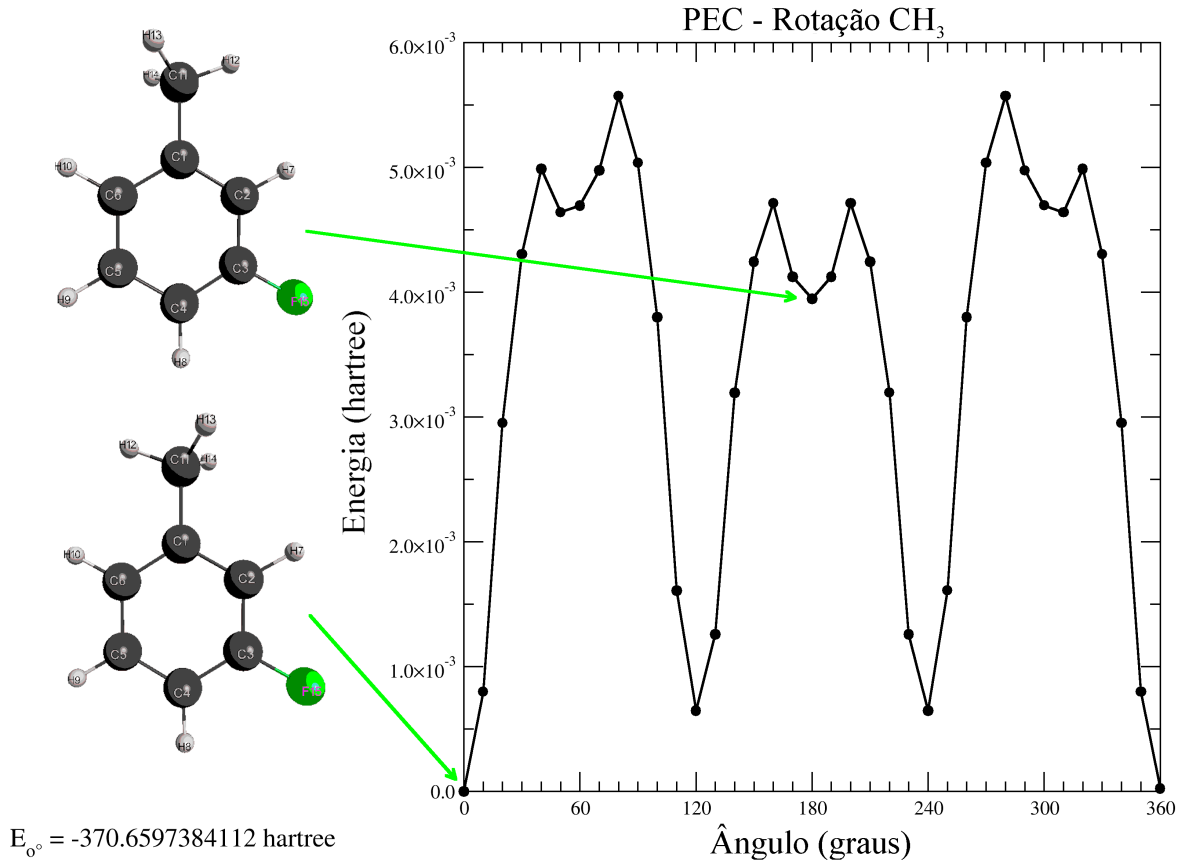


Figura 7.2 – Superfície de energia potencial de torção do grupo metil para o 3-fluortolueno calculadas ao nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Ilustração elaborada pelo autor com auxílio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e o pacote *LibreOffice Draw* [237].

e 300°). Devido à aproximação de rotação rígida, os mínimos de mesma conformação não apresentam exatamente a mesma energia. A diferença entre os mínimos de menor energia das duas conformações é de aproximadamente 4×10^{-4} hartrees (0,01 eV), o que confere à conformação estrelada uma estabilidade ligeiramente maior.

O mesmo procedimento foi adotado para a conformação eclipsada, partindo de sua geometria otimizada, a fim de investigar a população relativa dos confôrmeros em um gás de 3-fluortolueno. Otimizamos a geometria e, com as coordenadas de equilíbrio, calculamos a matriz hessiana, obtendo os modos vibracionais e a energia do estado fundamental com correção de energia de ponto zero, listadas na Tabela 7.1. Com esses valores, aplicamos a distribuição de Boltzmann (equação 3.1) e a condição de normalização (expressão 3.2).

O cálculo revela que as duas conformações coexistem em proporções de 51,3% para a estrelada e 48,7% para a eclipsada. Calculamos, então, as energias de excitação verticais, as forças de oscilador e as seções de choque para ambas as conformações, e não identificamos diferença apreciável entre elas. As seções de choque serão apresentadas a seguir, sendo que apenas os resultados para a conformação mais estável (estrelada) serão analisados no corpo do texto, enquanto os resultados para a conformação eclipsada encontram-se no Apêndice E.4.1.

Além da análise conformacional, investigamos as estruturas vibracionais observadas no espectro de fotoabsorção. As estruturas finas foram atribuídas a modos vibracionais

Tabela 7.1 – Energias totais dos estados fundamentais com correção de energia de ponto zero em hartree e a energia relativa das conformações em meV (o intervalo em relação a conformação de menor energia), das conformações estáveis do 3-fluortolueno calculadas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Conformação	Energia total (hartree)	Energia relativa (meV)
Estrelada	−370,5393240	—
Eclipsada	−370,5392735	1,373

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

específicos. Para fundamentar essas atribuições, realizamos cálculos da matriz hessiana não apenas para o estado fundamental, mas também para o primeiro estado excitado e para o estado catiônico, todos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. A geometria do estado catiônico auxilia na análise das séries de Rydberg, como discutido nos capítulos anteriores, enquanto as geometrias e os modos vibracionais dos estados excitados contribuem para a análise do acoplamento vibrônico. Neste último caso, comparamos os resultados com dados experimentais disponíveis na literatura [30, 91, 95]. Devido à quebra de simetria, esses cálculos foram realizados no grupo pontual C_1. As geometrias otimizadas encontram-se no Apêndice E.4.1.

A geometria do estado fundamental do 3-fluortolueno é $\widetilde{X}\,{}^1A'$ no grupo pontual C_s, grupo utilizado para os cálculos, exceto nos casos mencionados. O 3-fluortolueno possui 58 elétrons, distribuídos em 29 orbitais ocupados, sendo 8 orbitais de caroço e 21 orbitais de valência. As configurações eletrônicas a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ dos estados fundamentais das conformações estrelada e estrelada são idênticas, sendo descritas para os orbitais de valência como:

$$[\text{caroço}]\cdots(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^2(13a')^2(14a')^2(15a')^2(16a')^2(17a')^2(18a')^2$$
$$(1a'')^2(19a')^2(2a'')^2(20a')^2(21a')^2(22a')^2(23a')^2(3a'')^2(24a')^2(4a'')^2(5a'')^2.$$

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 7.3 apresenta a seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno. A curva experimental (azul) é comparada com as curvas teóricas obtidas para as conformações estrelada (verde) e eclipsada (magenta), assim como com as respectivas forças de oscilador, representadas por barras verticais. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando TD-DFT, em que os estados excitados foram representados por meio da convolução de funções gaussianas com largura $\Gamma = 0{,}15$ eV, conforme a equação (2.50). A seção de choque teórica foi então normalizada em relação à banda mais intensa do espectro experimental, localizada em 6,839 eV.

Não há diferença significativa entre os resultados calculados para as duas conformações. Dessa forma, conforme justificado na seção anterior, adotamos a conformação estrelada como referência para as análises subsequentes, cujos resultados são apresentados na Figura 7.4.

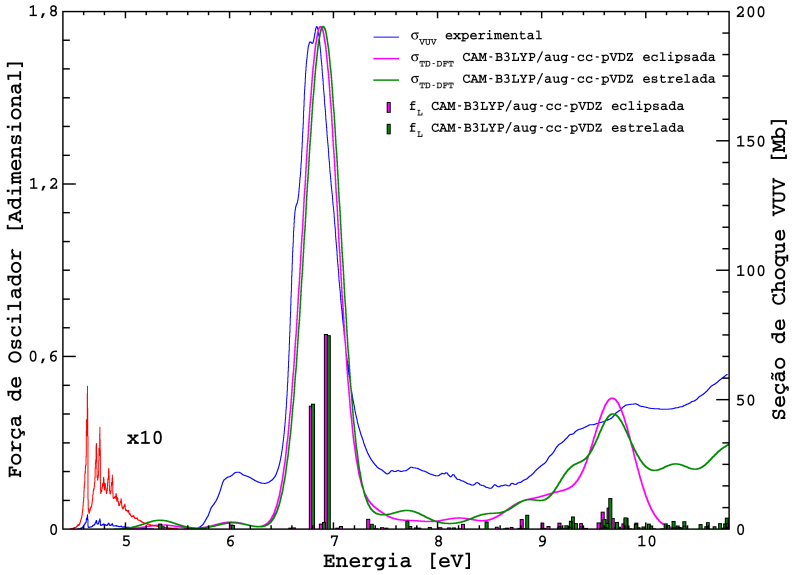


Figura 7.3 – Seção de choque de fotoabsorção VUV de alta resolução do 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8. A medida experimental está representada pela curva azul, com a seção de choque ampliada em dez vezes entre 4,4 e 5,6 eV mostrada em vermelho. As seções de choque teórica, calculada usando a aproximação vertical com um perfil gaussiano normalizado, são representadas pela curva verde para conformação estrelada e pela curva magenta para conformação eclipsada. Elas foram obtidas a partir das forças de oscilador calculada no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verdes e magentas respectivamente para cada conformação. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

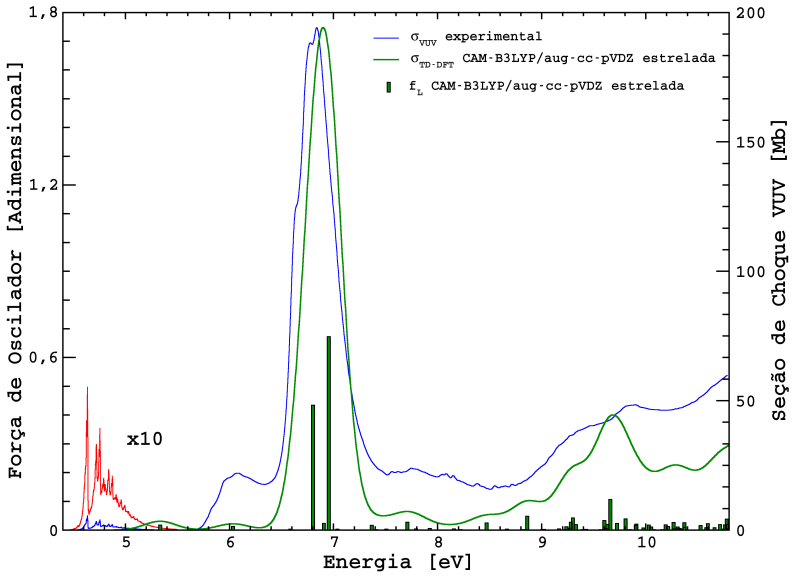


Figura 7.4 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8 eV. A curva experimental (azul) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 4,4 e 5,6 eV (vermelho). A curva teórica (verde), obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, é representada pelas barras verticais verdes. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Tabela 7.2 – Energias de excitação vertical (em eV) e forças de oscilador para os principais estados eletrônicos do 3-fluortolueno na conformação estrelada, calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, comparadas com dados experimentais deste trabalho e da literatura [91].

Estado	E (eV)	f_{L}	HOMO	HOMO-1	Outros	Exp. (eV)	Seção de Choque (Mb)	Ref. [91]
$\widetilde{X}\ ^1A'$	–	–	–	–	–	–	–	–
$2\ ^1A'$	5,335	0,01766	π^* (62%)	π^* (25%)	–	4,636	5,52	4,635
$4\ ^1A'$	6,803	0,43466	π^* (54%)	π^* (39%)	–	6,08(1)	21,97	–
$4\ ^1A''$	6,907	0,02356	$3s/3p$ (66%)	$3p$ (15%)	–	6,08(1)	21,97	–
$5\ ^1A'$	6,954	0,67243	π^* (29%)	π^* (62%)	–	6,839	194,16	–
$6\ ^1A'$	7,368	0,01673	$3p$ (75%) + π^* (13%)	–	–	6,839	194,16	–
$7\ ^1A'$	7,709	0,02772	–	$3p'$ (75%)	–	7,744	23,92	–
$11\ ^1A'$	8,860	0,04784	$4d/\pi^*$ (42%)	π^* (46%)	$\leftarrow n_F/\pi$	8,146	21,07	–
$25\ ^1A''$	9,300	0,04200	$5s$ (45%) + $5s/5p$ (11%)	–	–	9,08(0)	28,30	–
$20\ ^1A'$	9,805	0,03887	$3s$ (12%)	$\leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}$	$3p$ (59%) $\leftarrow n_F/\sigma_{\mathrm{CC}}$	9,47(2)	40,30	–
$26\ ^1A'$	10,266	0,02679	π^* (68%)	–	$3p'$ (7%) $\leftarrow n_F/\sigma_{\mathrm{CC}}$	9,96(7)	47,39	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

De modo geral, podemos dividir o espectro de fotoabsorção do 3-fluortolueno em três regiões. A primeira, entre 4,5 e 5,5 eV, apresenta forte acoplamento vibrônico com o primeiro estado eletronicamente excitado. A segunda região, de 5,5 eV até aproximadamente 8,0 eV, caracteriza-se pela intensa presença de estados de valência, abrigando a banda de absorção mais intensa do espectro. A terceira região, de 8,0 eV até o final do espectro, exibe diversos estados de mistura entre valência e Rydberg, além de séries de Rydberg. A caracterização dos orbitais moleculares responsáveis pelas transições eletrônicas foi realizada com o auxílio da interface gráfica MacMolPlt [60], e as principais transições estão listadas na Tabela 7.2.

7.2.1 Transições Eletrônicas na Região VUV: Análise por TD-DFT

A primeira banda de absorção do 3-fluortolueno está centrada experimentalmente em 4,636 eV, com magnitude de seção de choque de 5,52 Mb, e apresenta forte acoplamento vibrônico, a ser discutido na subseção de Acoplamento Vibrônico. A Figura 7.4 mostra esta banda ampliada dez vezes devido à sua baixa intensidade relativa. Nos cálculos teóricos, essa banda está associada à primeira transição eletrônica, com energia de excitação vertical de 5,335 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0177$, correspondendo a uma transição de valência do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$. A transição é designada como $2\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ e tem sua composição determinada por duas principais contribuições, conforme ilustrado na Figura 7.5.

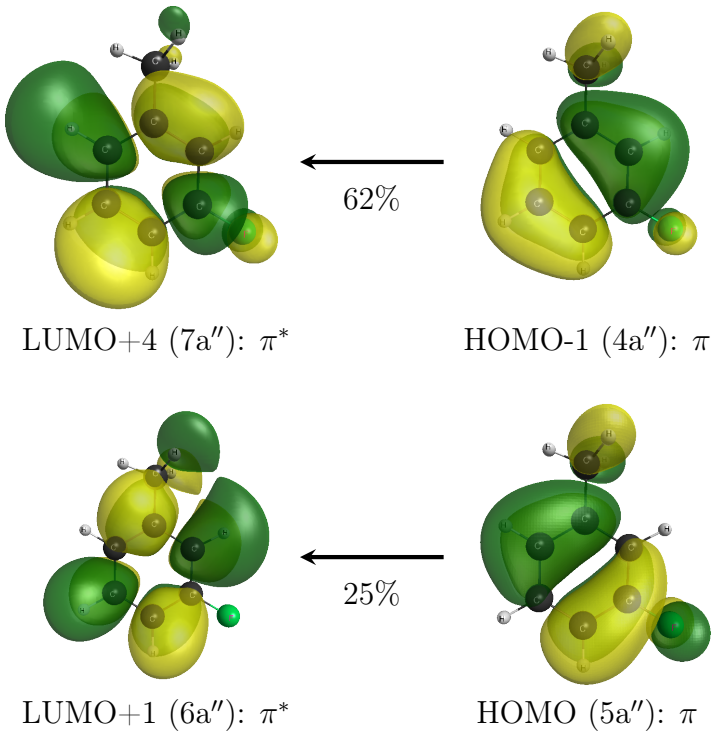


Figura 7.5 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $2\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 4,636 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

A configuração dominante (62%) corresponde à excitação do orbital HOMO-1 ($4a''$), com caráter π nas ligações duplas C=C do anel benzênico, para o orbital LUMO+4 ($7a''$), com caráter π^* nas mesmas ligações. A segunda configuração (25%) corresponde à excitação do orbital HOMO ($5a''$), também de caráter π, para o orbital LUMO+1 ($6a''$), de caráter π^*.

Os valores obtidos para a primeira banda experimental estão em bom acordo com os dados da literatura, sendo eles 4,637 eV (37.298 cm^{-1}) [95], 4,635 eV (37.386 cm^{-1}) [91], 4,648 eV [255] e 4,643 eV [30], sendo este último proveniente de medidas de espectroscopia de fluorescência. Entretanto, este é o resultado teórico que mais diverge do experimental (cerca de 0,5 eV, ou ∼15%). Dessa maneira, a fim de investigar essa transição eletrônica, utilizamos o método EOM-CCSD para analisar o comportamento, e os resultados serão discutidos com maior profundidade no final desta subseção.

A segunda banda de absorção do 3-fluortolueno está centrada experimentalmente em 6,08(1) eV, com uma magnitude de seção de choque de 21,97 Mb, e está relacionada à excitação teórica com energia vertical de 6,034 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}013$. Trata-se de uma transição de valência com assinatura $\{\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')\} + \{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $3\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme representado na Figura 7.6. Duas configurações eletrônicas principais são identificadas, sendo a excitação do HOMO-1 para o LUMO+1, com contribuição de 55%, e a excitação do HOMO para o LUMO+4, com contribuição de 34%. Ambas as excitações são caracterizadas por transições $\pi^* \leftarrow \pi$ nas ligações C=C.

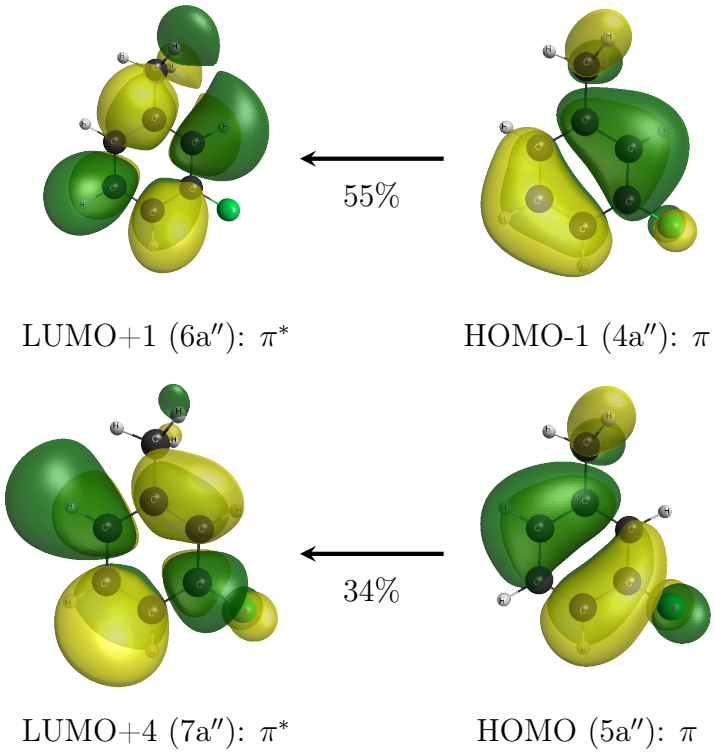


Figura 7.6 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $3\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 6,08(1) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

É importante destacar que as magnitudes das seções de choque de fotoabsorção teórica e experimental apresentam diferenças significativas. A seção de choque experimental é consideravelmente maior, o que geralmente está associado a transições de valência [256]. Isso sugere que nosso modelo teórico pode subestimar essa excitação eletrônica devido às aproximações adotadas, como a aproximação de Born-Oppenheimer. A caracterização dessa banda também é observada em outros sistemas contendo duplas ligações no anel benzênico [71, 72, 257].

No caso do benzeno, A. Dawes *et al.* [257] atribuem essa discrepância à transferência de intensidade da banda mais intensa, causada pelo acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller. Esse efeito ocorre quando a aproximação de Born-Oppenheimer é violada, permitindo que estados eletrônicos se misturem por meio de modos vibracionais da molécula. Diferentemente da aproximação de Franck-Condon, na qual o momento de dipolo de transição é calculado na geometria de equilíbrio e tratado como constante, o acoplamento Herzberg-Teller considera que esse momento de dipolo pode variar com a

distorção nuclear. Expandindo essa dependência em série, o primeiro termo corresponde à contribuição de Franck-Condon, enquanto o segundo termo descreve o próprio acoplamento Herzberg-Teller.

Quando uma transição é proibida por simetria na geometria de equilíbrio, sua intensidade pode ser induzida pelo termo de Herzberg-Teller [47], desde que exista um modo vibracional que acople o estado excitado a outro estado eletrônico de maior intensidade. Em outras palavras, a transição proibida transfere intensidade de uma transição permitida por meio do acoplamento vibrônico. Esse mecanismo é particularmente relevante em sistemas com estados eletrônicos degenerados ou quase-degenerados, onde o acoplamento entre estados é mais eficiente. No caso do 3-fluortolueno, no entanto, esse fenômeno é menos provável, pois os estados eletrônicos envolvidos não apresentam degenerescência que favoreça esse tipo de acoplamento. Até onde sabemos, a questão sobre o papel do acoplamento Herzberg-Teller na intensificação desta banda permanece em aberto na literatura.

A banda mais intensa do espectro experimental está centrada em 6,839 eV, com a magnitude da seção de choque de 194,16 Mb, e é atribuída a duas transições de valência, correspondentes às maiores forças de oscilador observadas na Figura 7.4. A primeira excitação, com energia vertical de 6,803 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}425$, é caracterizada pela assinatura $\{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\} + \{\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$, designada como $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ (Figura 7.7). A segunda excitação, com energia vertical de 6,954 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}672$, apresenta a assinatura $\{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(4a'')\} + \{\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $5\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ (Figura 7.8).

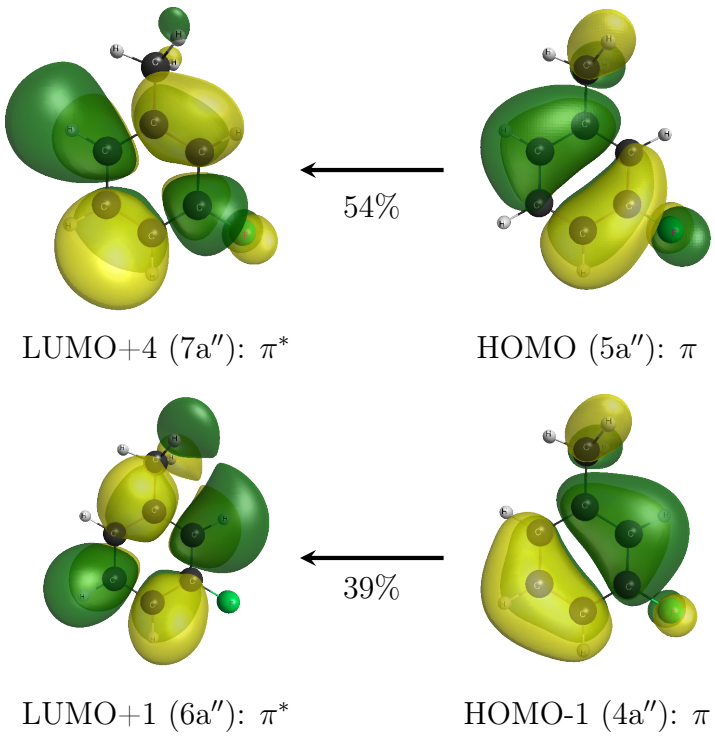


Figura 7.7 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 6,839 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

No espectro experimental, observa-se um ombro intenso em energia ligeiramente inferior, correspondente a uma das transições, mas que é sobreposto pela transição em energia superior. Os cálculos teóricos confirmam essa descrição, ou seja, a convolução gaussiana das duas transições torna a separação entre os picos praticamente indistinguível. Quando as duas gaussianas são somadas, a intensidade final da banda torna-se extremamente alta, em bom acordo com o experimento. Desse modo, identificamos duas transições contribuindo para esta banda, mas, devido à proximidade energética entre elas, cerca de 0,15 eV, suas contribuições experimentais são praticamente indistinguíveis. Por este motivo, na Tabela 7.2, a energia experimental de 6,839 eV corresponde às energias teóricas de 6,803 eV e 6,954 eV.

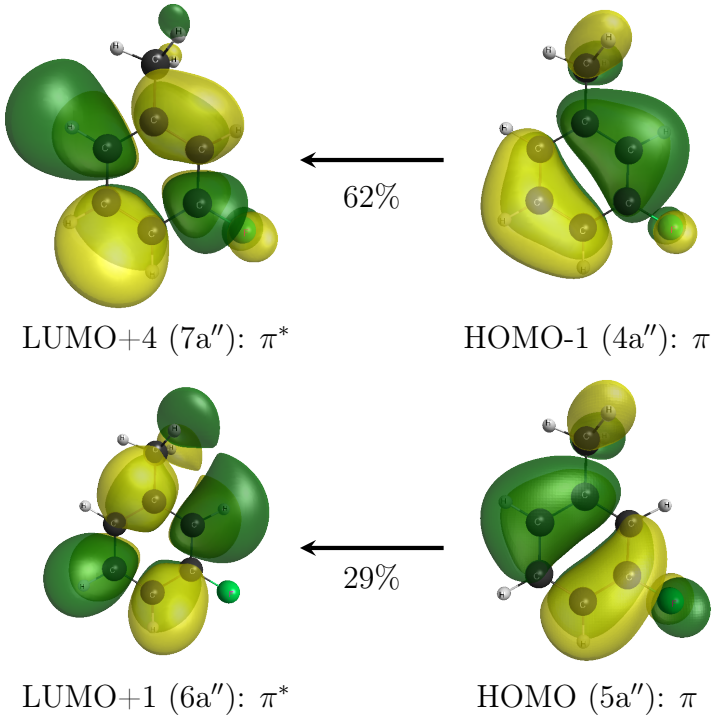


Figura 7.8 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $5\,^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,^1A'$ para a banda centrada em 6,839 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

A força de oscilador de uma transição eletrônica não depende apenas da forma dos orbitais envolvidos, mas também da combinação linear que define cada estado excitado. No formalismo TD-DFT, os estados excitados são construídos como combinações lineares de determinantes de Slater, cada um correspondendo a uma transição orbital-orbital. Embora as transições $4\,^1A'$ e $5\,^1A'$ envolvam os mesmos orbitais, os coeficientes com que cada determinante contribui para cada estado são distintos. Na transição $5\,^1A'$, a contribuição do determinante HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO+4 (62%) é significativamente maior do que na transição $4\,^1A'$ (54%), enquanto a contribuição do determinante HOMO $\rightarrow$ LUMO+1 também se modifica (29% e 39%). Essa redistribuição dos pesos relativos, combinada com a interferência quântica entre os determinantes no cálculo do momento de transição, resulta em uma força de oscilador maior para o estado $5\,^1A'$, mesmo envolvendo os mesmos orbitais de base.

Assim como observado nas duas primeiras bandas, as transições apresentam caráter $\pi^* \leftarrow \pi$ e envolvem os mesmos orbitais, porém estão associadas às maiores forças

de oscilador no espectro teórico. Fisicamente, a transição de valência envolve a promoção de um dos elétrons π das ligações químicas para os orbitais moleculares desocupados π^* do anel benzênico. Este pico intenso é semelhante ao observado no benzeno em 6,7 eV [257]. A presença dos substituintes, como o grupo metil e o flúor, induz efeitos conhecidos na química, como hipocrômico (deslocamento para energias mais altas) e hipocrômico (diminuição da intensidade) no espectro de fotoabsorção em comparação ao benzeno.

A próxima banda está centrada experimentalmente em 7,744 eV, com magnitude de seção de choque de 23,92 Mb, e está associada a uma excitação teórica com energia vertical de 7,709 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0277$, sendo caracterizada como uma transição de Rydberg com assinatura $\{3p'(8a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$, designada como $7\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme ilustrado na Figura 7.9. Essa excitação corresponde à promoção de um elétron do HOMO-1, $4a''$, de caráter π nas ligações C=C, para o LUMO+6, $8a''$, caracterizado como um orbital de Rydberg do tipo $3p'$. Embora seja possível identificar uma pequena contribuição de orbitais de valência π^*, sua participação não é significativa.

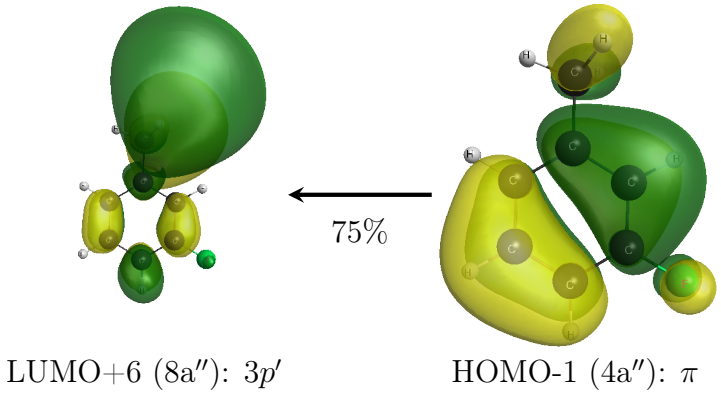
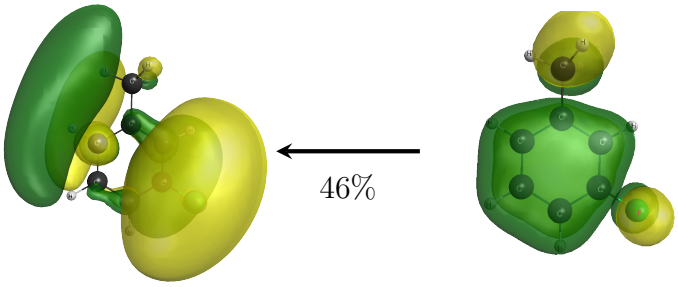


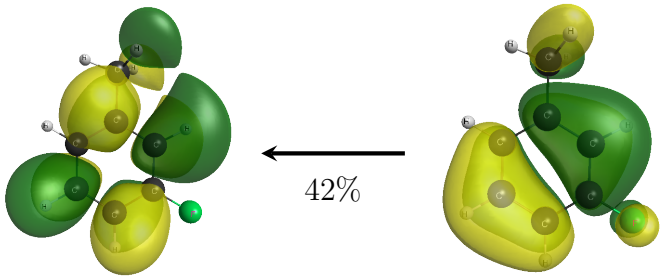
Figura 7.9 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $7\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 7,744 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*kz* [42].

Existe ainda uma banda sobrepondo a anterior e está centrada experimentalmente em 8,146 eV, com a magnitude da seção de choque de 21,07 Mb, e está associada à transição com energia de excitação vertical de 8,860 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0478$, apresentando caráter de mistura valência-Rydberg com assinatura $\{4d/\pi^*(10a'') \leftarrow n_{\mathrm{F}}/\pi(3a'')\} + \{\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$, designada como $11\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme representado na Figura 7.10. A transição mais provável, com contribuição de 46%, parte do HOMO-3, $3a''$, caracterizado por orbitais π nas ligações C=C e pelo par isolado *lone pair* do flúor, e tem como destino o LUMO+12, $10a''$, que exibe uma mistura de orbitais do tipo $4d$ com contribuição considerável de orbitais de valência π^*. É importante notar que o orbital $4d$ tem contribuição significativa do átomo de flúor, o átomo mais pesado, o que modifica sua simetria em relação aos orbitais d atômicos típicos. A segunda transição, com contribuição de 42%, corresponde à excitação $\pi^*(6a'') \leftarrow \pi(4a'')$, ou seja, do HOMO-1 para o LUMO+1, já caracterizada em bandas anteriores.

A banda centrada experimentalmente em 9,08(0) eV, com uma magnitude de seção de choque de 28,30 Mb, está associada à transição com energia de excitação vertical de 9,300 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0420$, apresentando caráter de Rydberg com assinatura $\{5s(36a') + 5s/5p(39a') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $25\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme ilustrado na



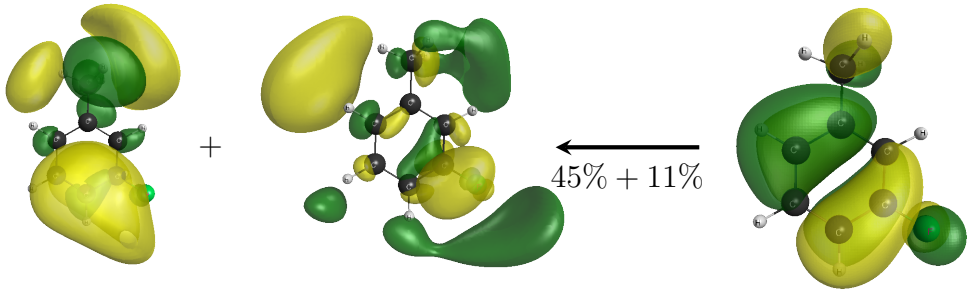
LUMO+12 (10a″): $\pi^*/4d$ HOMO-3 (3a″): n_F/π



LUMO+1 (6a″): π^* HOMO-1 (4a″): π

Figura 7.10 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $11\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 8,146 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

Figura 7.11. A transição ocorre a partir do HOMO, $5a''$, de caráter π, para dois possíveis orbitais finais. A contribuição mais provável, com 45%, corresponde à excitação para o LUMO+16, $36a'$, descrito por um estado de Rydberg com função do tipo $5s$. A segunda contribuição, com 11%, tem como destino o LUMO+20, $39a'$, caracterizado por um estado de Rydberg com funções $5s$ e $5p$. É importante destacar que esses orbitais correspondem a camadas mais distantes da molécula, refletindo o limiar dos efeitos associados à primeira energia de ionização adiabática.



LUMO+16 (36a′): $5s$ LUMO+20 (39a′): $5s/5p$ HOMO (5a″): π

Figura 7.11 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $25\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,08 eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

A banda centrada experimentalmente em 9,47(2) eV, com a magnituda da seção de choque de 40,30 Mb, está associada à transição com energia de excitação vertical de 9,805 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0389$, apresentando caráter de transições de Rydberg com assinatura $\{3s(25a') \leftarrow \sigma_{\mathrm{CC}}(22a')/\sigma_{\mathrm{CC}}(23a')\} + \{3p(27a') \leftarrow \bar{n}_{\mathrm{F}}/\sigma_{\mathrm{CC}}(24a')\}$, designada como $20\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme representado na Figura 7.12.

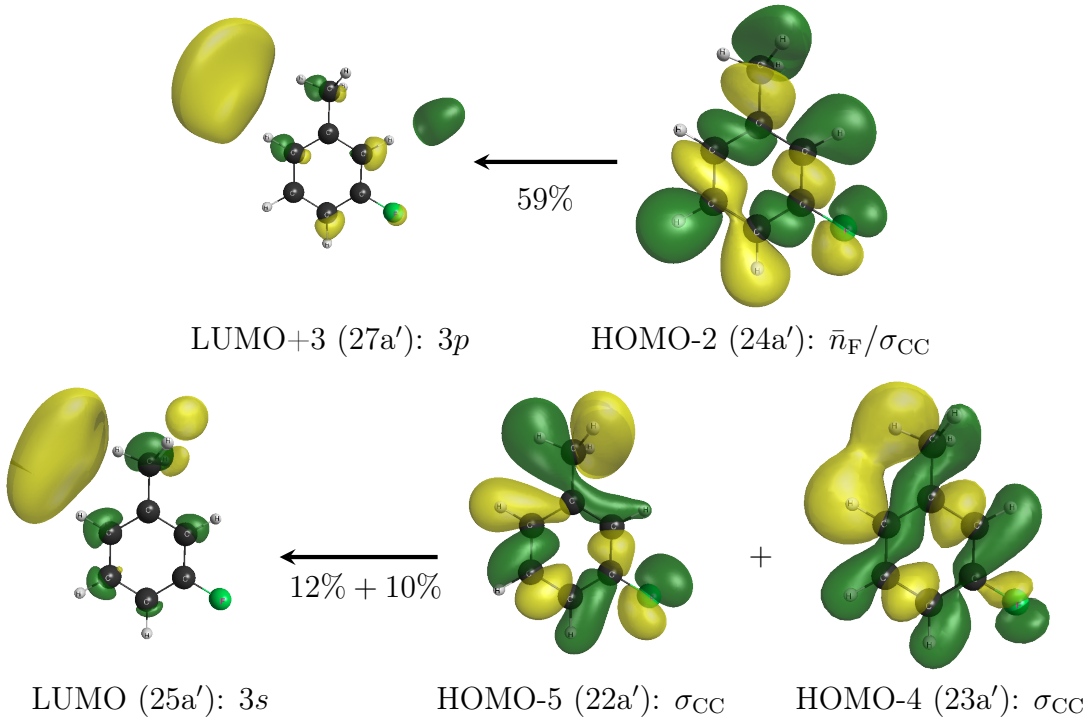


Figura 7.12 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $20\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,47(2) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

As transições mais prováveis ocorrem a partir dos orbitais HOMO-2, HOMO-5 e HOMO-4, cujas notações espectroscópicas são $24a'$, $22a'$ e $23a'$, respectivamente, caracterizados por orbitais σ ao longo das ligações C-C. A contribuição majoritária, com 59%, corresponde à excitação do HOMO-2 para o LUMO+3, $27a'$, descrita por um orbital de Rydberg com função do tipo $3p$. As contribuições secundárias, com 12% e 10%, correspondem às excitações dos orbitais HOMO-5, $22a'$, e HOMO-4, $23a'$, ambos de caráter σ nas ligações C-C, para o LUMO, $25a'$, descrito por um orbital de Rydberg do tipo $3s$. Embora os orbitais de destino sejam mais próximos em termos de energia, os estados iniciais se originam de orbitais mais internos, o que demanda maior energia para que a excitação ocorra.

A banda centrada experimentalmente em 9,96(7) eV, com magnitude de seção de choque de 47,39 Mb, está associada à transição com energia de excitação vertical de 10,266 eV e força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0267$, apresentando caráter de mistura valência-Rydberg com assinatura $\{\pi^*(14a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $26\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, conforme ilustrado na Figura 7.13.

A transição mais provável ocorre a partir do HOMO, $5a''$, de caráter π, e tem como destino o LUMO+25, $14a''$, caracterizado por um orbital de valência π^*. Embora o

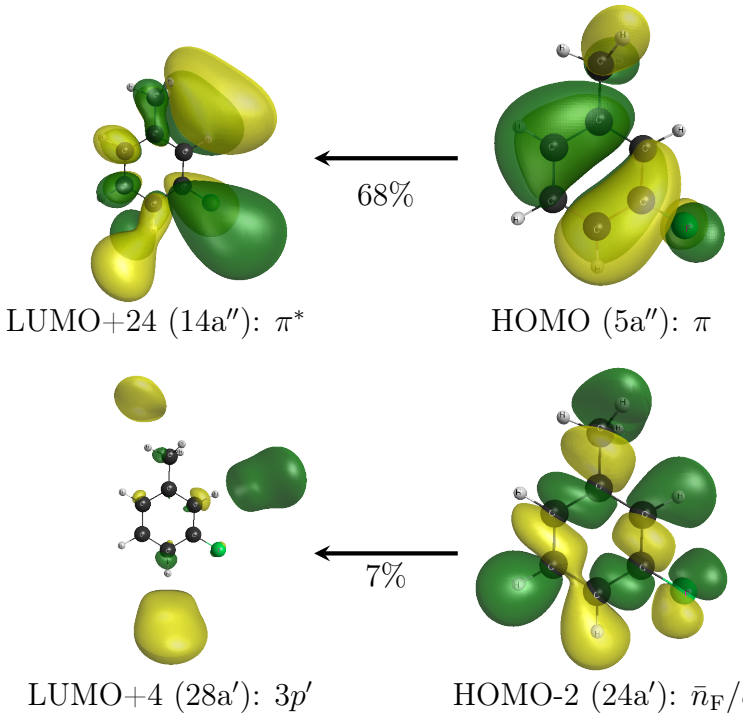
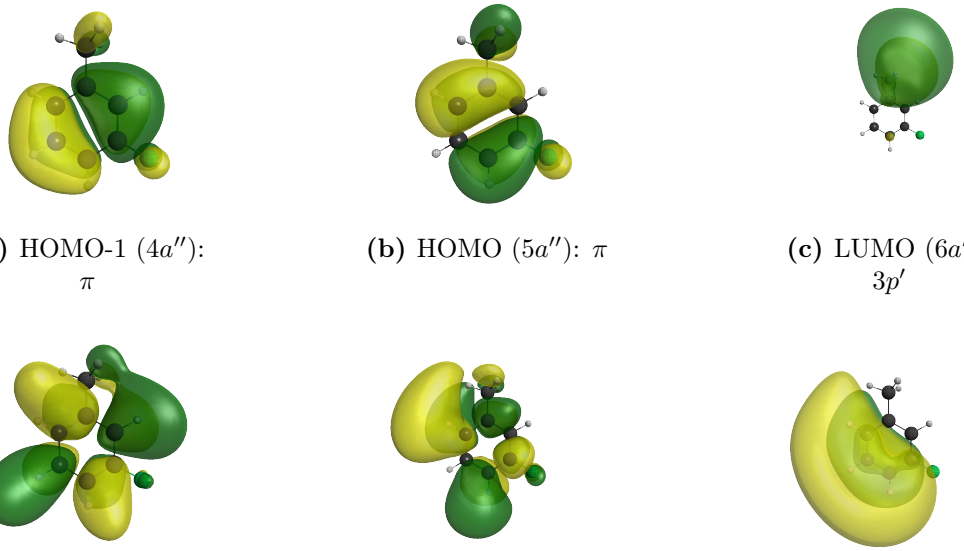


Figura 7.13 – Prováveis transições eletrônicas com assinatura $26\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ para a banda centrada em 9,96(7) eV. Os valores percentuais indicam a contribuição relativa de cada transição para a composição do estado excitado. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60] e do pacote Ti*k*z [42].

orbital de origem seja o último orbital molecular ocupado, a excitação envolve um salto de 26 orbitais, o que requer energia apreciável para ser efetivada.

Sistematicamente, encontramos dificuldade em descrever a primeira banda de fotoabsorção utilizando cálculos TD-DFT. Desse modo, realizamos um cálculo complementar com o método EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ. Os detalhes computacionais, assim como o espectro de fotoabsorção obtido, estão apresentados no Apêndice E.4.1. A primeira banda de absorção, centrada em 4,636 eV experimentalmente, está associada à energia de excitação vertical de 5,007 eV e força de oscilador 0,0096 no nível EOM-CCSD. Ela é caracterizada como uma transição de valência, com assinatura $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(4a'')\}+\{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $2\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$. Os orbitais responsáveis por essa transição estão representados na Figura 7.14, e identificamos que se trata da mesma transição ($2\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$) obtida no cálculo TD-DFT. A energia de transição calculada para o primeiro estado excitado pelo método EOM-CCSD superestima o valor experimental em aproximadamente 0,371 eV, enquanto, ao nível TD-DFT, essa diferença é de cerca de 0,699 eV.

As outras transições de valência que caracterizam as bandas de absorção centradas em 6,08(1) eV e 6,839 eV estão associadas às energias de excitação vertical de 7,023 eV com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}4653$ e 7,203 eV com $f_{\mathrm{L}} = 0{,}7427$, respectivamente. Elas apresentam assinaturas dadas por $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(5a'')\} + \{3p'(6a'') + \pi^*(7a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$, designada como $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, e $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(4a'')\} + \{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designada como $5\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, nessa ordem. Com exceção da transição $\{3p'(6a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$ na $4\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, as excitações eletrônicas são as mesmas que as obtidas pelo TD-DFT. Entretanto, o erro cometido é maior, chegando a um desvio de quase 1 eV em relação à medida experimental.



(a) HOMO-1 ($4a''$): π **(b)** HOMO ($5a''$): π **(c)** LUMO ($6a''$): $3p'$

(d) LUMO+1 ($7a''$): π^* **(e)** LUMO+2 ($8a''$): π^* **(f)** LUMO+3 ($9a''$): $3p$

Figura 7.14 – Orbitais moleculares obtidos no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pela interface gráfica MacMolPlt [60]. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60].

As bandas centradas em 7,744 eV e 8,146 eV são atribuídas às energias de excitação vertical de 7,751 eV com força de oscilador $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0048$ e 8,486 eV com $f_{\mathrm{L}} = 0{,}0290$, respectivamente. Elas apresentam características de transições de Rydberg e de mistura valência-Rydberg, com assinaturas $\{3p'(6a'') + 3p(9a'') \leftarrow \pi(5a'')\}$, designadas como $6\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, e $\{3p'(6a'') + 3p(9a'') + \pi^*(4a'') \leftarrow \pi(4a'')\}$, designadas como $7\,{}^1A'' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$, nessa ordem.

Os resultados obtidos com o método EOM-CCSD reforçam a atribuição das transições eletrônicas do 3-fluortolueno estabelecida pelos cálculos TD-DFT. Embora ambos os métodos superestimem as energias de excitação vertical da primeira banda em aproximadamente 0,4 eV e 0,7 eV, respectivamente, a convergência para a mesma assinatura orbital $2\,{}^1A' \leftarrow \widetilde{X}\,{}^1A'$ confirma o caráter $\pi^* \leftarrow \pi$ dessa transição. As diferenças observadas estão dentro do esperado para os níveis de teoria empregados, sendo atribuídas às limitações inerentes aos funcionais de troca-correlação no TD-DFT e ao truncamento da base no EOM-CCSD. Dessa forma, a consistência entre os dois métodos valida a descrição teórica do espectro de fotoabsorção do 3-fluortolueno na região do VUV, fornecendo uma base sólida para a análise das transições eletrônicas.

7.2.2 Acoplamento Vibrônico

A partir deste ponto, focaremos na análise do acoplamento vibrônico nas excitações eletrônicas de caráter de valência. Nossos cálculos dos modos vibracionais para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado, realizados no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, permitiram determinar as energias e as características vibracionais associadas. Desse modo, a identificação experimental dos acoplamentos no espectro permite relacionar os modos vibracionais teóricos com os espaçamentos observados entre as estruturas espectrais, que dão origem a cada acoplamento vibrônico.

Na primeira banda, foram identificadas experimentalmente 52 progressões vibracionais. A banda fundamental 0_0^0 do estado excitado em 4,636 eV é caracterizada por 8 progressões vibracionais do modo de vibração *bending* C–H no plano, $\nu_{20}(a')$, com espaçamento médio de 0,119 eV no espectro experimental. Esse modo apresenta energia de 0,127 eV para o estado fundamental e 0,123 eV para o primeiro estado excitado em nossos cálculos. Cada um dos acoplamentos vibrônicos identificados no espectro experimental está listado no Apêndice E.4.1, e algumas dessas progressões estão representadas na Figura 7.15.

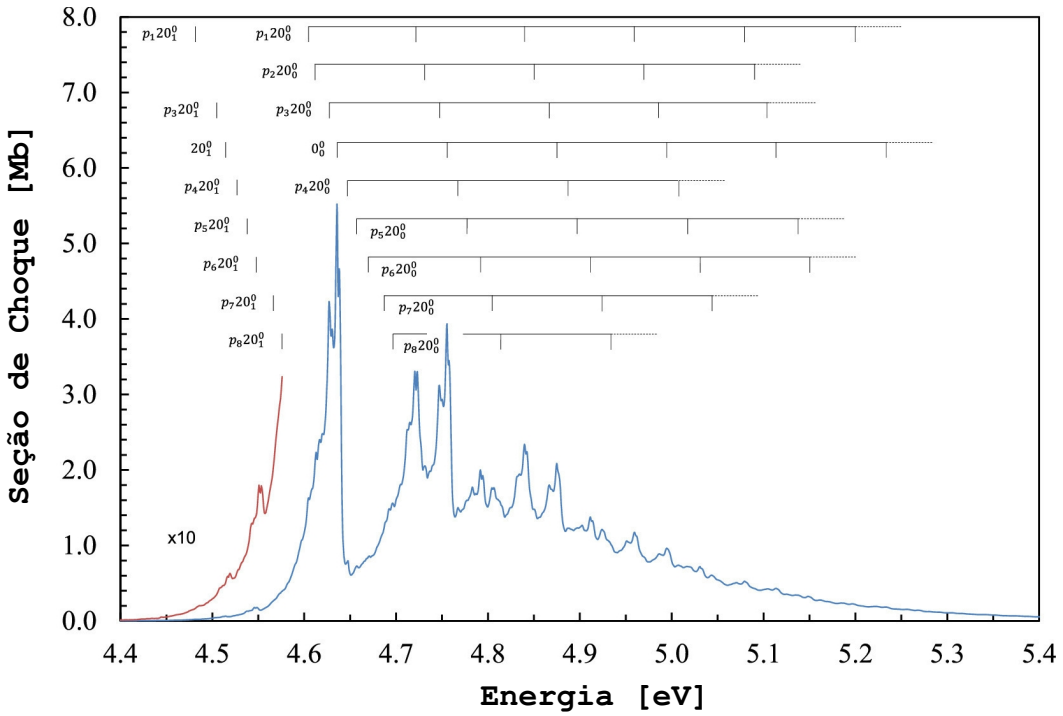


Figura 7.15 – Primeira banda do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 4,4 a 5,5 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Foram identificadas outras cinco progressões vibracionais distintas na primeira banda. O modo *bending* do C–H/*stretching* do C–F, $\nu'_{17}(a')$, apresenta valores de 0,144 eV no estado fundamental e 0,145 eV no primeiro estado excitado, estando associado às progressões em 4,779 eV e 4,925 eV, com espaçamentos de 0,143 eV e 0,146 eV a partir da banda fundamental 0_0^0, respectivamente. No espectro experimental, a estrutura em 4,779 eV é identificada como um ombro, enquanto a estrutura em 4,925 eV aparece como um pico. O modo *stretching* do C–CH_3, $\nu'_{22}(a')$, tem energia de 0,088 eV no estado fundamental e 0,093 eV no primeiro estado excitado, associando-se a uma progressão com espaçamento médio de 0,089 eV nas estruturas em 4,723, 4,807, 4,899 e 4,988 eV. No espectro experimental, as estruturas em 4,723 eV e 4,807 eV aparecem como duplas estruturas, a estrutura em 4,899 eV é identificada como um ombro de baixa intensidade, e a estrutura em 4,988 eV é observada como um pico agudo.

O modo de vibração *bending* do C–C no plano, $\nu'_{23}(a')$, possui energia de 0,058 eV no estado fundamental e 0,067 eV no primeiro estado excitado, sendo associado a uma progressão em 4,697 eV, identificada como um pico, com espaçamento de 0,061 eV a partir da banda fundamental. O modo *bending* do C–F, $\nu'_{25}(a')$, com energia de 0,053 eV no

estado fundamental e 0,056 eV no primeiro estado excitado, está associado a um ombro em 4,691 eV, com espaçamento de 0,054 eV. Já o modo *bending* do C–CH_3 no plano, $\nu'_{26}(a')$, apresenta energia de 0,037 eV tanto no estado fundamental quanto no primeiro estado excitado, estando associado a um pico de baixa intensidade em 4,636 eV. Esses modos vibracionais estão listados na Tabela 7.3, e as estruturas correspondentes no espectro experimental são apresentadas na Figura 7.15. Além disso, os modos vibracionais do estado fundamental e do primeiro estado excitado são ilustrados nas Figuras 7.16 e 7.17.

Tabela 7.3 – Modos vibracionais da primeira banda de absorção do 3-fluortolueno. ΔE (E. F.) refere-se à energia no estado fundamental, ΔE (1° E. E.) refere-se à energia no primeiro estado excitado, ΔE (Exp.) refere-se ao espaçamento identificado no espectro experimental, e "Origem" refere-se à energia onde a estrutura foi identificada. Todos os valores estão em eV.

Modo	ΔE (E. F.)	ΔE (1° E. E.)	ΔE (Exp.)	Origem
$\nu'_{20}{}^{a}$	0,127	0,123	0,119	4,636
ν'_{17}	0,144	0,145	0,143	4,77(9)
			0,146	4,925
ν'_{22}	0,088	0,093	0,087	4,72(3)
			0,083	4,80(7)
			0,092	4,89(9)
			0,089	4,988
ν'_{23}	0,058	0,067	0,061	4,697
ν'_{25}	0,053	0,056	0,054	4,69(0)
ν'_{26}	0,037	0,037	0,035	4,67(1)

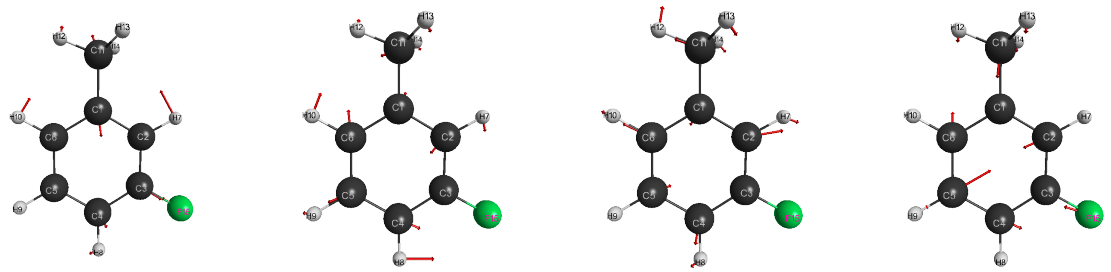
[a] Apenas a estrutura de origem foi identificada; os detalhes desta progressão estão no Apêndice E.4.1.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

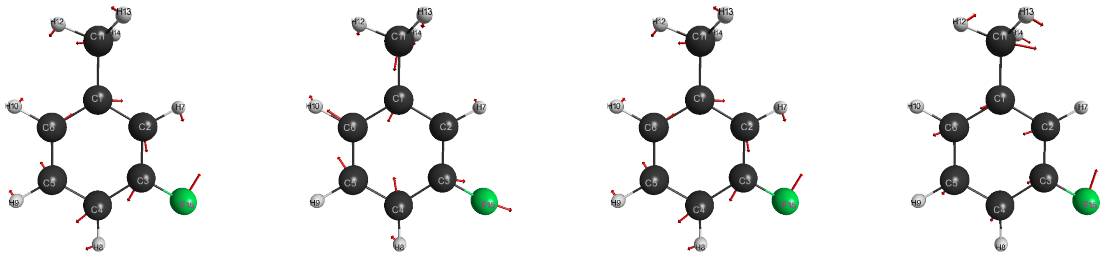
A estrutura do primeiro estado excitado do 3-fluortolueno foi determinada utilizando o nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Os comprimentos de ligação (em Å) e os ângulos entre as ligações estão detalhados no Apêndice E.4.1. A primeira banda está associada à excitação eletrônica $\pi^* \leftarrow \pi$, e essa transição eletrônica pode induzir uma hiperconjugação entre o orbital molecular π^* no anel aromático e o orbital antiligante σ^* da ligação C–H do grupo metil no LUMO [84, 91] por meio da rotação do grupo metil. Esse processo reduz parcialmente as forças de ligação C–H no metil devido à possível transferência eletrônica do orbital π^* para o orbital antiligante σ^* [84].

Observou-se um pequeno aumento nos comprimentos das ligações C11–H13 e C11–H14 (de 1,098 para 1,103 Å) no primeiro estado excitado em relação ao estado fundamental, enquanto a ligação C11–H12 permaneceu praticamente inalterada (em 1,096 Å). No estado excitado, o átomo de hidrogênio H14 se desloca para fora do plano, facilitando a transferência eletrônica intramolecular do anel aromático para o orbital σ^* da ligação C–H, desde que o pacote de onda nuclear sustente a transição $\pi^* \leftarrow \sigma^*$ por tempo suficiente. Além disso, o grupo metil CH_3, juntamente com os átomos C11–H12 e C11–H13, mantém-se quase coplanar com o anel aromático, o que contribui para uma hiperconjugação que, embora espacialmente proibida, é favorecida pela geometria molecular [84].

A segunda banda de absorção, centrada em 6,081 eV, está associada a duas transições teóricas distintas. A primeira é uma transição de valência $\pi^* \leftarrow \pi$ em 6,803 eV, e a segunda é uma transição de Rydberg em 6,907 eV. A banda fundamental 0^0_0 foi identificada em 5,780 eV, e foram observadas duas progressões vibrônicas distintas. O primeiro acoplamento vibrônico corresponde ao modo *bending* do C–H no plano, $\nu'_{18}(a')$,

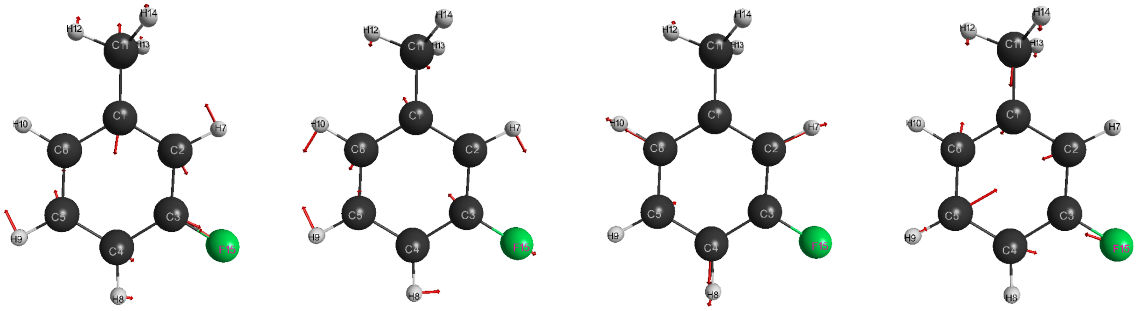


(a) $\nu'_{17}(a')$ **(b)** $\nu'_{18}(a')$ **(c)** $\nu'_{20}(a')$ **(d)** $\nu'_{22}(a')$

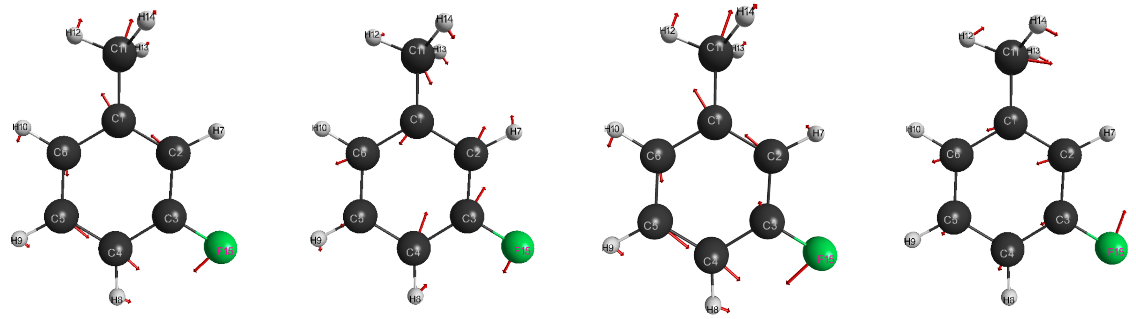


(e) $\nu'_{23}(a')$ **(f)** $\nu'_{24}(a')$ **(g)** $\nu'_{25}(a')$ **(h)** $\nu'_{26}(a')$

Figura 7.16 – Principais modos vibracionais do 3-fluortolueno no estado fundamental, obtidos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60].



(a) $\nu'_{17}(a')$ **(b)** $\nu'_{18}(a')$ **(c)** $\nu'_{20}(a')$ **(d)** $\nu'_{22}(a')$



(e) $\nu'_{23}(a')$ **(f)** $\nu'_{24}(a')$ **(g)** $\nu'_{25}(a')$ **(h)** $\nu'_{26}(a')$

Figura 7.17 – Principais modos vibracionais do 3-fluortolueno no primeiro estado excitado, obtidos no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem elaborada pelo autor por meio da interface gráfica *MacMolPlt* [60].

com energia de 0,137 eV no estado fundamental e 0,132 eV no primeiro estado excitado, associado a uma progressão com espaçamento médio de 0,123 eV, com estruturas em 5,958, 6,081 e 6,199 eV. No espectro experimental, a estrutura em 5,958 eV é identificada como um ombro, enquanto as estruturas em 6,081 eV e 6,199 eV aparecem como picos mais largos.

O segundo acoplamento vibrônico corresponde ao modo *bending* do C–F, $\nu'_{24}(a')$, com energia de 0,065 eV no estado fundamental e 0,059 eV no primeiro estado excitado, associado a uma progressão em 5,837 eV, com espaçamento de 0,057 eV. A progressão do modo $\nu'_{24}(a')$ converge para estados de Rydberg em 6,081 eV, relacionados às progressões $3s(4a'')^{-1}$ e $3p(5a'')^{-1}$. Nossos cálculos encontraram dificuldades para descrever com precisão a natureza desta banda, pois os baixos valores das forças de oscilador sugerem um estado de Rydberg. No entanto, a amplitude da seção de choque experimental aponta para uma transição de valência, o que é corroborado pelos nossos cálculos, que identificam a transição eletrônica em 6,803 eV. Os valores dessas progressões estão listados na Tabela 7.4, e as estruturas identificadas no espectro experimental estão na Figura 7.18.

Tabela 7.4 – Atribuições vibracionais do 3-fluortolueno na banda de absorção entre 5,6 - 7,0 eV.

Energia (eV)	Atribuição	$\Delta E(\nu'_{24})$	$\Delta E(\nu'_{18})$
5,78(0)(o,f)	0^0_0	–	–
5,83(7)(o)	24^1_0	0,057	–
5,95(8)(o)	$24^1_0 + 18^1_0$	–	0,121
6,08(1)(l)	$24^1_0 + 18^2_0/3p(5a'')^{-1}/3s(4a'')^{-1}$	–	0,123
6,19(9)(l)	$24^1_0 + 18^3_0/3p(5a'')^{-1} + 18^1_0/3s(4a'')^{-1} + 18^1_0$	–	0,118
6,64(8)(o)	0^0_0	–	–
6,77(5)(o)	18^1_0	–	0,127
6,839	$18^1_0 + 24^1_0/3p'(5a'')^{-1}/3p(4a'')^{-1}$	0,064	–
6,96(5)(o,f)	$3p'(5a'')^{-1} + 18^1_0/3p(4a'')^{-1} + 18^1_0$	–	0,126

(l) estrutura larga; (f) estrutura fraca; (o) estrutura de ombro.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A banda de absorção de maior magnitude, centrada em 6,839 eV, está associada à energia de excitação vertical de 6,839 eV. A banda fundamental 0^0_0 foi identificada em 6,648 eV, relacionada à excitação vibracional do modo *bending* do C–F, $\nu'_{24}(a')$, e à progressão do modo *bending* do C–H no plano, $\nu'_{18}(a')$. O modo $\nu'_{24}(a')$ tem energia de 0,065 eV no estado fundamental e 0,059 eV no primeiro estado excitado, sendo atribuído à excitação vibracional em 6,839 eV, com espaçamento de 0,064 eV. Já a progressão do modo $\nu'_{18}(a')$, com energia de 0,137 eV no estado fundamental e 0,132 eV no primeiro estado excitado, está associada às estruturas em 6,775 eV e 6,965 eV, com espaçamentos de 0,127 eV e 0,126 eV, respectivamente. Esses valores estão listados na Tabela 7.5, e as estruturas identificadas no espectro experimental são mostradas na Figura 7.19.

A quarta banda de absorção, com magnitude máxima em 8,080 eV, está associada a uma excitação em 8,860 eV, caracterizada por uma transição de mistura valência-Rydberg. A banda fundamental, localizada em 8,030 eV, é acompanhada por três quanta do modo de *bending* do C–F, $\nu'_{24}(a')$. Este modo tem energia de 0,065 eV no estado fundamental e 0,059 eV no primeiro estado excitado. No espectro experimental, as estruturas associadas a esse modo estão localizadas em 8,080, 8,146 e 8,200 eV, com espaçamentos de 0,050, 0,066 e 0,054 eV, respectivamente, conforme a Figura 7.20. À medida que avançamos para bandas de absorção de maior energia, a influência dos estados do contínuo aumenta, uma vez que a energia de ionização adiabática é 8,915 eV [96]. Essas bandas são descritas principalmente pela teoria do Defeito Quântico.

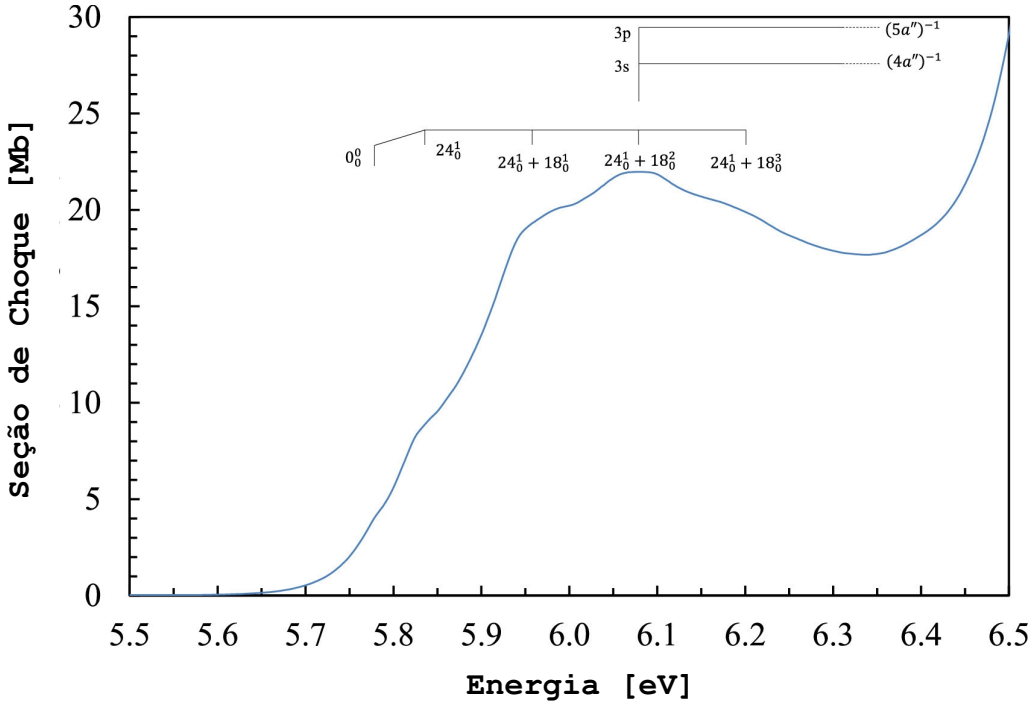


Figura 7.18 – Segunda região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 5,5 a 6,5 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

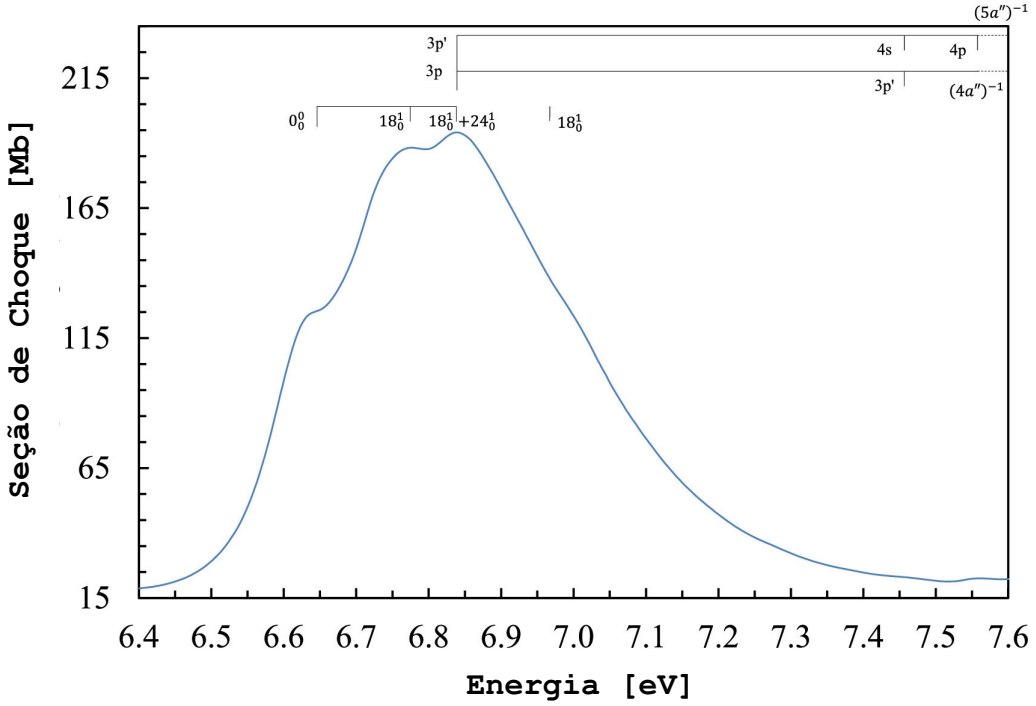


Figura 7.19 – Terceira região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 6,4 a 7,6 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

Tabela 7.5 – Atribuições vibracionais do 3-fluortolueno na banda de 7,4 - 10,3 eV.

Energia (eV)	Atribuição	$\Delta E(\nu'_{24})$	$\Delta E(\nu'_{18})$
7,560	$4p(5a'')^{-1}$	–	–
7,620	24_0^1	0,060	–
7,68(2)(o)	$24_0^2/18_0^1$	0,062	0,122
7,744	$3d(4a'')^{-1}$	–	–
7,80(3)(o,l)	24_0^1	0,059	–
7,86(7)(o)	$24_0^2/18_0^1/4p'(5a'')^{-1}/3d'(4a'')^{-1}$	0,064	0,123
7,93(8)(o,f)	$24_0^3/4p'(5a'')^{-1} + 24_0^1/3d'(4a'')^{-1} + 24_0^1/4d(5a'')^{-1}$	0,071	–
8,03(0)	$4d'(5a'')^{-1}$	–	–
8,080	$4d'(5a'')^{-1} + 24_0^1/5s(5a'')^{-1}$	0,050	–
8,146	$4d'(5a'')^{-1} + 24_0^2/5s(5a'')^{-1} + 24_0^1/5p(5a'')^{-1}$	0,066	–
8,20(0)(l)	$4d'(5a'')^{-1} + 24_0^3/5s(5a'')^{-1} + 24_0^2/5p(5a'')^{-1} + 24_0^1$	0,054	–
9,08(0)(l,f)	$6d(4a'')^{-1}/7s(4a'')^{-1}$	–	–
9,14(7)(o,f)	$24_0^1/3p(24a')^{-1}$	0,067	–
9,20(5)(o,f)	$6d(4a'')^{-1} + 18_0^1/7s(4a'')^{-1} + 18_0^1$	–	0,125
9,27(0)(o)	$24_0^1 + 18_0^1/3p(24a')^{-1} + 18_0^1$	–	0,123
9,34(3)(o)	$6d(4a'')^{-1} + 18_0^2/7s(4a'')^{-1} + 18_0^2$	–	0,138
10,44(9)(o,f)	$4s(24a')^{-1}$	–	–
10,50(7)(o,f)	24_0^1	0,058	–

(l) estrutura larga; (f) estrutura fraca; (o) estrutura de ombro.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

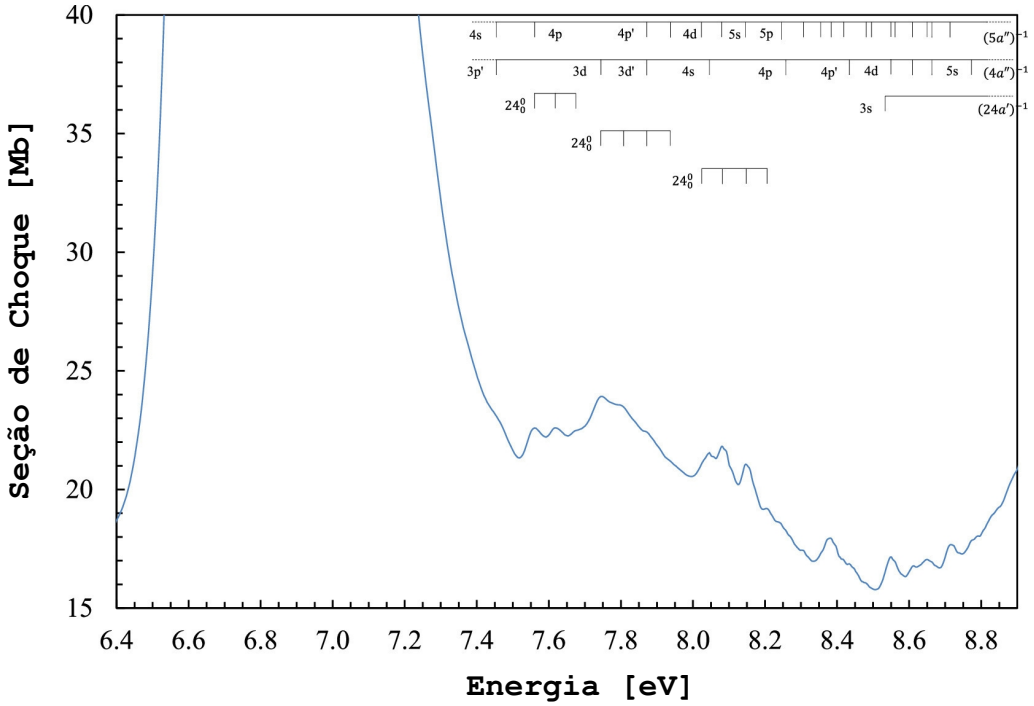


Figura 7.20 – Quarta região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 6,4 a 8,9 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

7.2.3 Séries de Rydberg

As seções de choque de fotoabsorção mostradas nas Figuras 7.18, 7.19, 7.20 e 7.21 apresentam estruturas finas que foram atribuídas a diferentes transições de Rydberg. Esses estados de Rydberg convergem para as menores energias de ionização do 3-fluortolueno e foram atribuídos na Tabela 7.6 de acordo com suas posições e os defeitos quânticos obtidos a partir da equação (2.71). As energias de ionização experimentais, adiabáticas (ad) e/ou verticais (v), necessárias para estimar as séries de Rydberg foram reportadas em $(\mathrm{IE}_1)_{\mathrm{ad}} = 8{,}915$ eV $(5a'')^{-1}$ [96], $(\mathrm{IE}_2)_{\mathrm{v}} = 9{,}48$ eV $(4a'')^{-1}$ [97], $(\mathrm{IE}_3)_{\mathrm{v}} = 11{,}91$ eV $(24a')^{-1}$ [97], $(\mathrm{IE}_4)_{\mathrm{v}} = 12{,}80$ eV $(3a'')^{-1}$ [97] e $(\mathrm{IE}_5)_{\mathrm{v}} = 13{,}36$ eV $(23a')^{-1}$ [97].

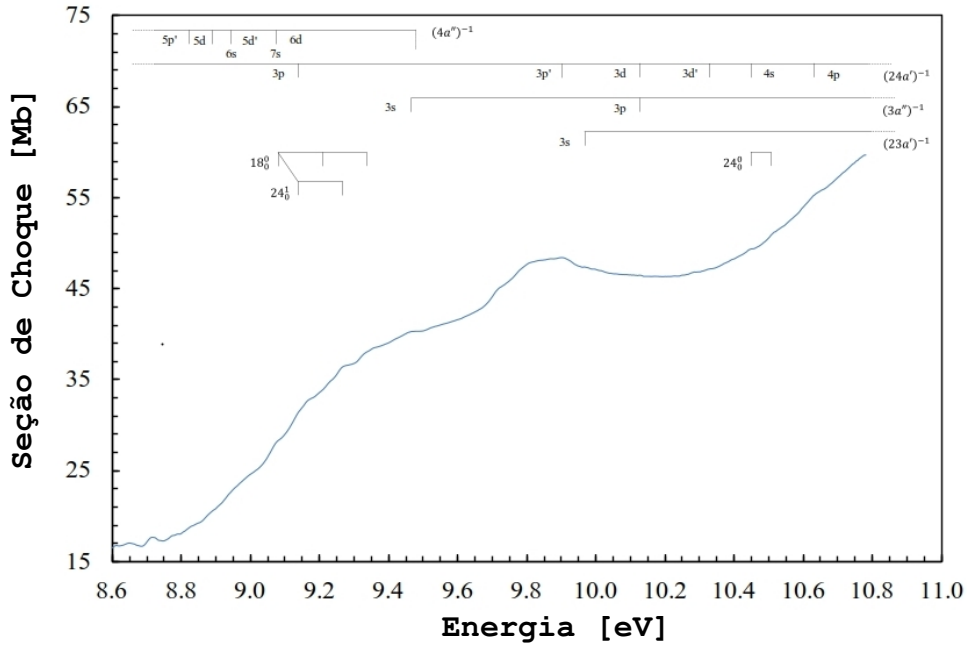


Figura 7.21 – Quinta região do espectro de fotoabsorção na região do VUV para o 3-fluortolueno na faixa de 8,9 a 10,8 eV. A análise deste espectro foi realizada experimentalmente, e nossos cálculos contribuíram para a identificação dos modos vibracionais responsáveis por cada progressão. Gráfico gerado com a versão 16.44 da ferramenta Microsoft® Excel® [218].

O membro $n = 3s$ da transição de Rydberg ($ns \leftarrow 5a''$) não é discernível no espectro de absorção, enquanto a estrutura $4s$ em 7,45(6) eV, convergindo para o estado fundamental iônico ($(5a'')^{-1}$), com defeito quântico $\delta = 0{,}95$, também pode ser atribuída a uma transição de Rydberg $3p'(4a'')^{-1}$. A Tabela 7.6 lista os membros superiores até $n = 8$, enquanto a estrutura em 8,551 eV ($n = 7s$) também foi atribuída aos membros de Rydberg $6d'(5a'')^{-1}/4d(4a'')^{-1}$. Os membros de mais baixa energia das séries np e np' estão associados aos picos em 6,08(1) eV ($\delta = 0{,}81$) e 6,839 eV ($\delta = 0{,}44$), sendo o primeiro também atribuído a $3s(4a'')^{-1}$ e o último a $3p(4a'')^{-1}$. As estruturas em 7,86(7) eV ($n = 4p'$) e 8,66(4) eV ($n = 8p$) também podem contribuir para $3d'(4a'')^{-1}$ e $5s(4a'')^{-1}$, respectivamente. As séries nd e nd' não apresentam os membros $n = 3$, de modo que $4d$ e $4d'$ são reportados em 7,93(8) eV e 8,03(0) eV, com defeitos quânticos $\delta = 0{,}27$ e $\delta = 0{,}08$, estendendo-se até $n = 7$ para nd e $n = 6$ para nd'. A estrutura em 8,613 eV ($n = 7d$) também se deve a uma transição de Rydberg para $4d'(4a'')^{-1}$.

Tabela 7.6 – Valores de energia (eV), defeitos quânticos (δ) e atribuições das séries de Rydberg convergindo para os estados iônicos do 3-fluortolueno, 3-C_7H_7F.

E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição	E_n	δ	Atribuição
$(IE_1)_{\mathrm{ad}} = 8{,}915$ eV $(5a'')^{-1}$			$(IE_1)_{\mathrm{ad}} = 8{,}915$ eV $(5a'')^{-1}$			$(IE_2)_{\mathrm{v}} = 9{,}48$ eV $(4a'')^{-1}$		
$(ns \leftarrow 5a'')$			$(nd' \leftarrow 5a'')$			$(nd' \leftarrow 4a'')$		
–	–	$3s$	–	–	$3d'$	7,86(7)(o)	0,09	$3d'$
7,45(6)(l,f)	0,95	$4s$	8,03(0)(o)	0,08	$4d'$	8,613	0,04	$4d'$
8,080	0,96	$5s$	8,36(3)(o)	0,04	$5d'$	8,95(9)(l,f)	−0,11	$5d'$
8,380	0,96	$6s$	8,551	−0,11	$6d'$	$(IE_3)_{\mathrm{v}} = 11{,}91$ eV $(24a')^{-1}$		
8,551	0,88	$7s$	$(IE_2)_{\mathrm{v}} = 9{,}48$ eV $(4a'')^{-1}$			$(ns \leftarrow 24a')$		
8,64(9)(l)	0,85	$8s$	$(ns \leftarrow 4a'')$			8,54(2)(o)	0,99	$3s$
$(np \leftarrow 5a'')$			6,08(1)(l)	1,00	$3s$	10,44(9)(l,f)	0,95	$4s$
6,08(1)(l)	0,81	$3p$	8,046	0,92	$4s$	$(np \leftarrow 24a')$		
7,560	0,83	$4p$	8,66(4)(o,f)	0,92	$5s$	9,14(7)(l,f)	0,78	$3p$
8,146	0,79	$5p$	8,95(9)(l,f)	0,89	$6s$	10,63(8)(l,f)	0,73	$4p$
8,41(7)(o,f)	0,77	$6p$	9,08(0)(l,f)	1,16	$7s$	$(np' \leftarrow 24a')$		
8,55(7)(o)	0,83	$7p$	$(np \leftarrow 4a'')$			9,90(3)(l)	0,40	$3p'$
8,66(4)(o,f)	0,64	$8p$	6,839	0,73	$3p$	$(nd \leftarrow 24a')$		
8,716	0,73	$9p$	8,24(9)(o,f)	0,67	$4p$	10,12(9)(f)	0,24	$3d$
$(np' \leftarrow 5a'')$			8,77(8)(o)	0,60	$5p$	$(nd' \leftarrow 24a')$		
6,839	0,44	$3p'$	$(np' \leftarrow 4a'')$			10,33(2)(f)	0,06	$3d'$
7,86(7)(o)	0,40	$4p'$	7,45(6)(l,f)	0,41	$3p'$	$(IE_4)_{\mathrm{v}} = 12{,}80$ eV $(3a'')^{-1}$		
8,24(1)(o)	0,51	$5p'$	8,42(3)(o)	0,41	$4p'$	$(ns \leftarrow 3a'')$		
8,48(1)(o)	0,40	$6p'$	8,83(1)(o,f)	0,42	$5p'$	9,47(2)(l,f)	0,98	$3s$
$(nd \leftarrow 5a'')$			$(nd \leftarrow 4a'')$			$(np \leftarrow 3a'')$		
–	–	$3d$	7,744	0,20	$3d$	10,12(9)(f)	0,74	$3p$
7,93(8)(o,f)	0,27	$4d$	8,551	0,17	$4d$	$(IE_5)_{\mathrm{v}} = 13{,}36$ eV $(23a')^{-1}$		
8,30(4)(o)	0,28	$5d$	8,89(7)(l,f)	0,17	$5d$	$(ns \leftarrow 23a')$		
8,48(6)(f)	0,37	$6d$	9,08(0)(l,f)	0,17	$6d$	9,96(7)(l,f)	1,00	$3s$
8,613	0,29	$7d$						

(l) estrutura larga; (f) estrutura fraca; (o) estrutura de ombro. O último decimal no valor de energia é dado entre parênteses para estas características menos resolvidas.

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Os primeiros membros das séries ns, np, np', nd e nd' que convergem para $(4a'')^{-1}$ estão relacionados aos picos em 6,08(1) eV ($\delta = 1{,}00$), 6,839 eV ($\delta = 0{,}73$), 7,45(6) eV ($\delta = 0{,}41$), 7,744 eV ($\delta = 0{,}20$) e 7,86(7) eV ($\delta = 0{,}09$), respectivamente. As estruturas em 8,95(9) e 9,08(0) eV também se devem a transições de Rydberg para $5d'(4a'')^{-1}$ e $6d(4a'')^{-1}$. As transições de Rydberg são acompanhadas por estrutura vibracional, que foi atribuída à excitação dos modos de *bending* do C–H no plano ($\nu'_{18}(a')$) e *bending* do C–F ($\nu'_{24}(a')$) nas Tabelas 7.4 e 7.5.

As séries de Rydberg que convergem para o segundo estado excitado iônico, $(24a')^{-1}$, com $n = 3$ para ns, np, np', nd e nd', são propostas em 8,54(2), 9,14(7), 9,90(3), 10,12(9) e 10,33(2) eV, com defeitos quânticos 0,99, 0,78, 0,40, 0,24 e 0,06, respectivamente. A estrutura em 10,12(9) eV também é devida a transições de Rydberg para $3p(23a')^{-1}$. Parte da estrutura fina foi atribuída à excitação vibracional envolvendo os modos de *bending* do C–H no plano ($\nu'_{18}(a')$) e *bending* do C–F ($\nu'_{24}(a')$).

Finalmente, as estruturas em 9,47(2), 10,12(9) e 9,96(7) eV são atribuídas aos membros $3s(3a'')^{-1}$ ($\delta = 0{,}98$), $3p(3a'')^{-1}$ ($\delta = 0{,}74$) e $3s(23a')^{-1}$ ($\delta = 1{,}00$) das séries de Rydberg que convergem para o terceiro e quarto estados excitados iônicos, $(3a'')^{-1}$ e $(23a')^{-1}$ do 3-fluortolueno. Na região do espectro de absorção acima de 10 eV, nenhuma atribuição adicional foi feita para identificar membros superiores das séries de Rydberg, devido à natureza bastante difusa da banda.

7.3 CONCLUSÕES

Neste capítulo, apresentamos as seções de choque absolutas de fotoabsorção para o 3-fluortolueno na faixa de energia entre 4,4 e 10,8 eV. A análise do espectro experimental foi corroborada por cálculos teóricos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) e o método de Equação do Movimento de *Coupled-Clusters* com Excitações Simples e Duplas (EOM-CCSD) para investigar a estrutura eletrônica da molécula, tanto no estado fundamental quanto no primeiro estado excitado. Determinamos os modos vibracionais, as energias de excitação verticais e as forças de oscilador, que foram essenciais para descrever as transições eletrônicas e o acoplamento vibracional.

Em particular, identificamos a combinação mais adequada de funcional e conjunto de base para descrever o espectro de fotoabsorção do 3-fluortolueno em cálculos de TD-DFT, concluindo que a melhor escolha é CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Também exploramos a estabilidade das conformações do 3-fluortolueno por meio do cálculo da superfície de energia potencial durante a rotação do grupo metil. Duas conformações estáveis foram encontradas (estrelada e eclipsada), e os cálculos das energias de excitação vertical não revelaram diferenças significativas entre elas.

As excitações eletrônicas foram majoritariamente originadas dos últimos orbitais moleculares ocupados, resultando em transições para estados de valência, valência-Rydberg e Rydberg. Através dos cálculos DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, determinamos as estruturas vibrônicas, identificando as principais contribuições dos modos de *bending* do C–H/*stretching* do C–F ($\nu'_{17}(a')$), *bending* do C–H no plano ($\nu'_{20}(a')$), *stretching* do C–CH_3 ($\nu'_{22}(a')$), *bending* do C–C no plano ($\nu'_{23}(a')$), *bending* do C–F ($\nu'_{25}(a')$), e *bending* do C–CH_3 ($\nu'_{26}(a')$).

A partir da seção de choque experimental, é possível mensurar a taxa de fotólise do 3-fluortolueno [258]. Foi observado que a fotólise não desempenha um papel relevante na atmosfera terrestre, desde o nível do mar até a tropopausa, com tempos de vida inferiores

a 10 dias ensolarados, apenas acima de 20 km. No entanto, uma revisão da literatura revela a ausência de informações sobre as reações do 3-fluortolueno com radicais $^{\bullet}$OH e átomos de Cl, processos que poderiam ser mecanismos de remoção predominantes na troposfera. Considerando que o flúor é um poluente atmosférico de significativa relevância ambiental e, conforme recentemente reportado para o 2-fluortolueno [259], ainda não foi determinado qual é o principal mecanismo de remoção atmosférica para o 3-fluortolueno.

Esses resultados não apenas aprimoram nosso entendimento sobre o 3-fluortolueno, mas também ressaltam a importância dos cálculos teóricos na interpretação das propriedades espectroscópicas de sistemas moleculares complexos.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, investigamos a espectroscopia eletrônica na região do VUV de quatro moléculas de relevância atmosférica e industrial: ciclohexeno (C_6H_{10}), ciclohexano (C_6H_{12}), clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) e 3-fluortolueno (C_7H_7F). Por meio de cálculos de estrutura eletrônica nos níveis DFT e TD-DFT, combinados com experimentos de fotoabsorção utilizando radiação síncrotron, obtivemos as seções de choque absolutas na faixa de energia entre 4,0 e 10,8 eV, bem como as energias de excitação vertical e as forças de oscilador para as principais transições eletrônicas. Desse modo, foram atribuídas excitações de caráter de valência, misto valência-Rydberg e Rydberg para os quatro sistemas, com a identificação dos modos vibracionais ativos em cada espectro.

Os quatro sistemas estudados são derivados do benzeno, sendo que cada um deles apresenta um desafio diferente. O ciclohexeno e o ciclohexano são obtidos através da hidrogenização, quebrando a degenerescência do anel benzênico, porém enriquecendo o sistema com estados de Rydberg. O clorociclohexano substitui um hidrogênio do C_6H_{12} por um átomo de cloro, acrescentando assim mais elétrons ao sistema, o que aumenta o custo computacional para efetuar os cálculos. Já o 3-fluortolueno modifica o C_6H_6 através da substituição de dois hidrogênios por um flúor e um grupo metil e, desse modo, adiciona complexidade tanto no cálculo (25 orbitais ocupados) quanto na atribuição do acoplamento vibrônico.

Apesar das diferenças entre os sistemas, os cálculos DFT e TD-DFT foram conduzidos com o mesmo funcional de troca-correlação CAM-B3LYP. Este funcional é amplamente utilizado na descrição de moléculas orgânicas com momento de dipolo, o que não é o caso do C_6H_{12}. No entanto, devido à forte presença de estados de Rydberg neste sistema, faz-se necessária uma boa descrição de longo alcance, característica do CAM-B3LYP. Além disso, o funcional CAM-B3LYP requer um maior custo computacional, o que inviabilizou a otimização da geometria dos estados excitados com energia mais alta do que o primeiro estado excitado, o que auxiliaria nas análises dos sistemas.

Se, por um lado, temos a escolha do funcional de troca-correlação, por outro lado, uma escolha fundamental é a do conjunto base. Usualmente, utilizamos o conjunto base aug-cc-pVnZ (n = D, T, Q). A família cc-pVnZ é dita *correlation-consistent*, cuja convergência das propriedades calculadas aumenta sistematicamente com o aumento de n, com as diferenças decrescendo progressivamente. As funções difusas ("aug-") permitem uma melhor descrição dos orbitais de Rydberg, bem como aumentam a precisão no cálculo do momento de dipolo elétrico. Devido à grande quantidade de elétrons nos sistemas estudados, não foi possível obter resultados com a base aug-cc-pVQZ para descrever todo o espectro VUV.

A escolha da base também interfere na execução de cálculos complementares com o método EOM-CCSD. Por se tratar de um método baseado em funções de onda (pós-Hartree-Fock), o custo computacional é muito elevado. Desse modo, em cada um dos três sistemas estudados, não foi possível calcular mais do que 10 estados excitados por este método. O EOM-CCSD foi essencial para a descrição correta do primeiro estado excitado do 3-fluortolueno, devido ao desvio de quase 1 eV obtido via TD-DFT em relação ao valor experimental. Apesar das diferenças obtidas entre as duas teorias utilizadas para o estudo do espectro, a análise das transições eletrônicas até 9 eV coincide. Nos casos

do ciclohexano e clorociclohexano, o método EOM-CCSD não apresentou melhoria em relação aos resultados via TD-DFT e, por esse motivo, não foi incluído nas análises desses sistemas. Por outro lado, esse método foi essencial para identificarmos teoricamente a possibilidade da existência de um estado tripleto como primeira banda de absorção do ciclohexeno. Outros métodos apresentaram a mesma resposta, assim como os experimentos conduzidos por Frueholz *et al.* [214]. No entanto, ainda carecemos de resultados para comprovar a ocorrência deste fenômeno.

Os maiores desvios dos cálculos TD-DFT para o ciclohexano e clorociclohexano também foram atribuídos aos primeiros estados excitados. Contudo, diferentemente do 3-fluortolueno, isso se deve a razões físicas. Por este motivo, nos resultados dessas moléculas estão incluídas as subseções "Curvas de Energia Potencial". No caso do C_6H_{12}, as CEPs revelaram a presença do efeito Jahn-Teller, que se deve à distorção da geometria molecular induzida pelo acoplamento vibrônico, resultando na quebra da degenerescência eletrônica e no surgimento da banda de absorção em mais baixa energia. Para o $C_6H_{11}Cl$, as CEPs demonstram que o desvio se deve a um estado pré-dissociativo, uma vez que a análise do cálculo TD-DFT a partir da estrutura do estado fundamental mostrou a forte presença de orbitais antiligantes σ^*. Experimentalmente, esse resultado pode ser observado pela ausência de estruturas finas na banda de absorção entre 5,5 e 7,5 eV. Além disso, os dois primeiros estados excitados nas CEPs têm limites assintóticos em 5 eV, ou seja, aproximadamente 2 eV abaixo das energias verticais calculadas na geometria de equilíbrio do estado fundamental. Assim, na ausência de um mínimo para o estado se equilibrar, ocorre a quebra da ligação C–Cl, com o cloro sendo ejetado devido ao excesso de energia. Este resultado é corroborado pelo experimento de transferência de elétrons reportado por Kumar *et al.* [253], que observou o mesmo mecanismo na distribuição de energia do íon Cl^- proveniente do $C_6H_{11}Cl$.

O acoplamento vibrônico no espectro VUV apresenta outras sutilezas. Cada excitação eletrônica neste regime de energia pode apresentar progressões vibracionais. Identificá-las é uma tarefa árdua e requer extremo cuidado. Esta análise foi realizada em colaboração com o professor Paulo Limão-Vieira, na qual identificamos a energia de cada estruturas quase periódicas sobre a banda de absorção eletrônica no espectro de absorção e mensuramos suas distâncias. Assim, os cálculos de estrutura eletrônica para obter os modos vibracionais revelam sua importância, pois, através desses resultados teóricos, conseguimos designar a assinatura vibracional ativa no espectro experimental. Não obstante, quando disponível na literatura, também comparamos os dados experimentais já descritos.

As séries de Rydberg apresentaram dificuldades semelhantes às do acoplamento vibrônico. O primeiro passo desta análise requer os valores experimentais das energias de ionização e, através do protocolo apresentado na subseção Teoria do Defeito Quântico, podemos obter a energia de excitação de cada série. Assim, examinamos o espectro experimental na região próxima ao valor teórico em busca de estruturas cuja largura deve ser sensivelmente menor em relação ao restantes das bandas presentes no espectro. Caso seja possível identificá-lo, calculamos novamente pela fórmula de Rydberg generalizada para obter o defeito quântico e, assim, determinar a série de Rydberg. Novamente, esta análise foi realizada em colaboração com o professor Paulo Limão-Vieira.

Em resumo, esta tese contribuiu para o avanço do conhecimento espectroscópico de três moléculas orgânicas de relevância ambiental e industrial, fornecendo dados experimentais inéditos e interpretações teóricas detalhadas que colaboram na compreensão dos mecanismos fotoquímicos que governam seus processos de fotodegradação na atmosfera terrestre.

9 PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

Os seguintes artigos científicos são resultados do trabalho desta tese:

- Bandeira, E.; Barbosa, A. S.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Bettega, M. H.F. and Limão-Vieira, P. **Cyclohexane Vibronic States: A Combined VUV Spectroscopy and Theoretical Study**, *Molecules*, **30(7)**: 1493, 2025.

- Bandeira, E.; Kumar, S.; Barbosa, A. S.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Bettega, M. H.F. and Limão-Vieira, P. **Chlorocyclohexane Valence and Rydberg Electronic Excitations**, *The Journal of Physical Chemistry A*, **129(17)**: 3857-3866, 2025.

- Bandeira, E.; Kumar, S.; Lozano, A.I.; Bettega, M. H.F.; Hoffmann, S. V.; Jones, N. C.; Barbosa, A. S. and Limão-Vieira, P.. **Valence and Rydberg excitations of 3-fluorotoluene in the 4.4–10.8 eV photoabsorption energy region**, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **312**: 108796, 2024.

O artigo relacionado ao ciclohexeno encontra-se em processo de publicação. Além dos trabalhos supracitados, também foram publicados os seguintes artigos durante o período de doutoramento:

- Dalagnol, L. V. S.; Bandeira, E.; Jones, N. C.; Hoffmann, S. V.; Bettega, M. H.F. and Limão-Vieira, P. **Key spectroscopic features of pyrazine lowest-lying $^1B_{1u}$ and $^1B_{2u}$ states**, *Chemical Physics Letters*, **870**: 142075, 2025.

- Tańska, N.; Bandeira, E.; Barbosa, A. S.; Wójcik, K.; Dylnicka, S.; Ptasińska-Denga, E.; Szmytkowski, C.; Bettega, M. H.F. and Możejko, P.. **Electron scattering from methyl formate ($HCOOCH_3$): a joint theoretical and experimental study**, *The Journal of Physical Chemistry A*, **127(36)**: 7594–7604, 2023.

O artigo sobre a pirazina correlaciona-se com o tema desta tese. Entretanto, os dois primeiros autores, que se encontravam no período de doutoramento, decidiram, em comum acordo, não incluir os resultados em suas respectivas teses. Vale ressaltar que o referido trabalho foi selecionado para a **capa** da edição 870 da revista *Chemical Physics Letters*. Adicionalmente, esclarece-se que os resultados do espalhamento de elétrons pelo formiato de metila não se alinham ao escopo do presente texto, justificando a sua ausência na tese.

REFERÊNCIAS

1 Fundação Oncocenter de São Paulo; Instituto Nacional de Câncer - INCA. *Informativo Oncollect 2026: Panorama do Câncer de Pele no Brasil e Projeções Epidemiológicas*. [S.l.], 2026. v. 11, n. 1. Disponível em: <https://cancer.org.br>.

2 RANJAN, S.; SASSELOV, D. D. Constraints on the surface uv environment of early earth: The contribution of light scattering. *Astrobiology*, v. 17, n. 2, p. 169–184, 2017.

3 XU, J.; CHMELA, V. G.; J., N.; RUSSELL, D. A.; JANICKI, M. J.; GÓRA, R. W.; SZABLA, R.; SUTHERLAND, J. D. Selective prebiotic formation of rna and dna phosphodiester bonds by uv photochemistry. *Nature*, v. 582, n. 7810, p. 60–66, 2020.

4 GREEN, N. J.; XU, J.; SUTHERLAND, J. D. Illuminating life's origins: Uv photochemistry in abiotic synthesis of biomolecules. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 143, n. 19, p. 7214–7231, 2021.

5 RANJAN, S.; TODD, Z. R.; RIMMER, P. B.; SASSELOV, D. D.; SUSEMIEHL, N. Uv transmission in prebiotic environments on early earth. *Astrobiology*, Mary Ann Liebert, Inc., v. 23, n. 10, p. 1061–1075, 2023.

6 PAVITHRAA, S.; LO, J.-I.; RAHUL, K.; Raja Sekhar, B.; CHENG, B.-M.; MASON, N.; SIVARAMAN, B. Vacuum ultraviolet photoabsorption of prime ice analogues of pluto and charon. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 190, p. 172–176, 2018. ISSN 1386-1425.

7 BERNSTEIN, M. P.; SANDFORD, S. A.; ALLAMANDOLA, L. J. Life's far-flung raw materials. *Scientific American*, Scientific American, a division of Nature America, Inc., v. 281, n. 1, p. 42–49, 1999.

8 SANDFORD, S. A.; NUEVO, M.; BERA, P. P.; LEE, T. J. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 11, p. 4616–4659, 2020.

9 SULZBERGER, B.; AUSTIN, A. T.; CORY, R. M.; ZEPP, R. G.; PAUL, N. D. Solar uv radiation in a changing world: roles of cryosphere–land–water–atmosphere interfaces in global biogeochemical cycles. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Springer Nature / Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 3, p. 747–774, 2019.

10 BARNES, P. W.; BORNMAN, J. F.; SCHIKOWSKI, T.; ROBSON, T. M.; SULZBERGER, B. Interactive effects of changes in uv radiation and climate on ecosystems and materials: An overview updated by the unep environmental effects assessment panel. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 22, n. 2, p. 219–243, 2023.

11 ZHANG, J.; LIU, Y.; WANG, X.; ZHANG, Q.; LI, W. Environmental fate of organic uv filters: Global occurrence, transformation, and advanced oxidation processes. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 345, p. 123456, 2024.

12 SANDORFY, C.; AUSLOOS, P. J.; ROBIN, M. B. *Chemical Spectroscopy and Photochemistry in the Vacuum-Ultraviolet*. 1. ed. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1974. v. 8. (NATO Advanced Study Institutes Series. Series C–Mathematical and Physical Sciences, v. 8).

13 RABALAIS, J. W. Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Physics Essays*, 1977.

14 BERKOWITZ, J. *Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 2012.

15 VIEIRA, P. L.; EDEN, S.; KENDALL, P.; MASON, N.; HOFFMANN, S. Vuv photo-absorption cross-section for ccl2f2. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 364, n. 5-6, p. 535–541, 2002.

16 HOLROYD, R.; GLASS, J. Radicals formed by electron transfer to pyrimidine derivatives. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, Taylor & Francis, v. 14, n. 5, p. 445–452, 1968.

17 ZIMBRICK, J.; WARD, J.; MYERS, L. Studies on the chemical basis of cellular radiosensitization by 5-bromouracil substitution in dna: I. pulse-and steady-state radiolysis of 5-bromouracil and thymine. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, Taylor & Francis, v. 16, n. 6, p. 505–523, 1969.

18 ØSTERLIND, A. Cancer and uv-radiation. *Pharmacology & Toxicology*, Wiley Online Library, v. 72, p. 67–68, 1993.

19 CLEAVER, J. E.; CHARLES, W. C.; MCDOWELL, M. L.; SADINSKI, W. J.; MITCHELL, D. L. Overexpression of the xpa repair gene increases resistance to ultraviolet radiation in human cells by selective repair of dna damage. *Cancer Research*, AACR, v. 55, n. 24, p. 6152–6160, 1995.

20 DOUKI, T.; PERDIZ, D.; GROF, P.; KULUNCSICS, Z.; MOUSTACCHI, E.; CADET, J.; SAGE, E. Oxidation of guanine in cellular dna by solar uv radiation: biological role. *Photochemistry and Photobiology*, Wiley Online Library, v. 70, n. 2, p. 184–190, 1999.

21 CLEAVER, J. E.; CROWLEY, E. Uv damage, dna repair and skin carcinogenesis. *Front Biosci*, v. 7, n. 4, p. d1024–d1043, 2002.

22 DAFRE, A. L.; MARIS, A. F. *Efeitos biológicos das radiações*. [S.l.]: Biologia/EAD/UFSC, 2009.

23 ISLAMI, F.; SAUER, A. G.; MILLER, K. D.; SIEGEL, R. L.; FEDEWA, S. A.; JACOBS, E. J.; MCCULLOUGH, M. L.; PATEL, A. V.; MA, J.; SOERJOMATARAM, I. et al. Proportion and number of cancer cases and deaths attributable to potentially modifiable risk factors in the united states. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, Wiley Online Library, v. 68, n. 1, p. 31–54, 2018.

24 HIEDA, K. Dna damage induced by vacuum and soft x-ray photons from synchrotron radiation. *International Journal of Radiation Biology*, Taylor & Francis, v. 66, n. 5, p. 561–567, 1994.

25 PARKER, N.; SCHNEEGURT, M.; TU, A.-H. T.; LISTER, P.; FORSTER, B. M. *Microbiology*. OpenStax, 2016. Digital ISBN-13: 978-1-947172-23-4. Disponível em: <https://openstax.org>.

26 VOGEL, S.; EBEL, K.; SCHÜRMANN, R. M.; HECK, C.; MEILING, T.; MILOSAVLJEVIC, A. R.; GIULIANI, A.; BALD, I. Vacuum-uv and low-energy electron-induced dna strand breaks–influence of the dna sequence and substrate. *Chemistry and Physical Chemistry*, Wiley Online Library, v. 20, n. 6, p. 823–830, 2019.

27 PRISE, K. M.; FOLKARD, M.; MICHAEL, B. D.; VOJNOVIC, B.; BROCKLEHURST, B.; HOPKIRK, A.; MUNRO, I. H. Critical energies for ssb and dsb induction in plasmid dna by low-energy photons: action spectra for strand-break induction in plasmid dna irradiated in vacuum. *International Journal of Radiation Biology*, Taylor & Francis, v. 76, n. 7, p. 881–891, 2000.

28 DRAINE, B. T. *Physics of the interstellar and intergalactic medium*. [S.l.]: Princeton University Press, 2010. v. 19.

29 ZHENG, W.; JIA, L.; HUANG, F. Vacuum-ultraviolet photon detections. *Iscience*, Elsevier, v. 23, n. 6, 2020.

30 GREEN, J. Vibrational spectra of benzene derivatives—viii: m-disubstituted compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 26, n. 7, p. 1523–1533, 1970.

31 MASON, N.; DAWES, A.; MUKERJI, R.; DRAGE, E.; VASEKOVA, E.; WEBB, S.; LIMÃO-VIEIRA, P. Atmospheric chemistry with synchrotron radiation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 38, n. 9, p. S893–S911, 2005.

32 HARLEY, R. A.; CASSI, G. R. Modeling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, v. 29, p. 905–922, 1995.

33 ASCHMANN, S. M.; CHEW, A. A.; AREY, J.; ATKINSON, R. Products of the gas-phase reaction of oh radicals with cyclohexane: Reactions of the cyclohexoxy radical. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, n. 43, p. 8042–8048, 1997.

34 ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and ..., v. 26, n. 2, p. 215–290, 1997.

35 ROTAVERA, B.; SAVEE, J. D.; ANTONOV, I. O.; CARAVAN, R. L.; SHEPS, L.; OSBORN, D. L.; ZáDOR, J.; TAATJES, C. A. Influence of oxygenation in cyclic hydrocarbons on chain-termination reactions from r + o2: tetrahydropyran and cyclohexane. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 36, p. 597–606, 2017.

36 GRANATA, S.; FARAVELLI, T.; RANZI, E. A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes. *Combustion and Flame*, v. 132, p. 533–544, 2003.

37 Organização das Nações Unidas. *Uso de logomarcas da ONU*. Brasília: Nações Unidas Brasil, 2018. Disponível em: <https://un.org>. Acesso em: 10 ago. 2026.

38 MARR, G. V. *Handbook on synchrotron radiation*. [S.l.]: Elsevier Science Pub. Co. Inc., New York, NY, 1987.

39 DUFLOT, D.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; LIMÃO-VIEIRA, P. Synchrotron radiation uv-vuv photoabsorption of gas phase molecules. In: PEREIRA, A. S.; TAVARES, P.; LIMÃO-VIEIRA, P. (Ed.). *Radiation in Bioanalysis: Spectroscopic Techniques and Theoretical Methods*. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 43–81.

40 SAMSON, J. A.; EDERER, D. L. *Vacuum ultraviolet spectroscopy*. [S.l.]: Academic press, 2000. v. 32.

41 LIOU, K.-N. *An introduction to atmospheric radiation*. [S.l.]: Academic press, 2002. v. 84.

42 TANTAU, T. *The TikZ and PGF Packages: Manual for version 3.1.10*. Lübeck, Alemanha, 2023. Disponível em: <https://ctan.org>. Acesso em: 10 ago. 2026.

43 CAVALIERI, A. L.; MÜLLER, N.; UPHUES, T.; YAKOVLEV, V. S.; BALTUŠKA, A.; HORVATH, B.; SCHMIDT, B.; BLÜMEL, L.; HOLZWARTH, R.; HENDEL, S.; DRESCHER, M.; KLEINEBERG, U.; ECHENIQUE, P. M.; VOMNHAGEN, R.; HEINZMANN, U.; GALLMANN, L.; KRAUSZ, F. Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, v. 449, n. 7165, p. 1029–1032, 2007.

44 BAYKUSHEVA, D.; WĂŚRNER, H. J. Attosecond molecular spectroscopy and dynamics. *arXiv preprint arXiv:2002.02111*, 2020.

45 FRANCK, J.; DYMOND, E. Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. February, p. 536–542, 1926.

46 CONDON, E. A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1182, 1926.

47 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Princeton, NJ: D. Van Nostrand Company, 1966. 745 p.

48 BORN, M.; HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, Springer, p. 216–246, 1985.

49 BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. [S.l.]: Oxford university press, 1996.

50 FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulaçao computacional*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018.

51 TEUFEL, S. Quantum adiabatic theorem. In: GAETA, G. (Ed.). *Perturbation Theory: Mathematics, Methods and Applications*. New York, NY: Springer US, 2022. p. 419–431.

52 PACK, R. T.; HIRSCHFELDER, J. O. Separation of rotational coordinates from the n-electron diatomic schrödinger equation. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 49, n. 9, p. 4009–4020, 1968.

53 DALAGNOL, L. V. d. S. *Sobre o Espectro de Estados Eletronicamente Excitados de Sistemas Moleculares Sondados por Cálculos de Estrutura Eletrônica e Fotoabsorção do Ultravioleta a Vácuo*. 383 p. Tese (Tese (Doutorado em Física)) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2025. Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Física.

54 UZER, T.; MILLER, W. Theories of intramolecular vibrational energy transfer. *Physics Reports*, Elsevier, v. 199, n. 2, p. 73–146, 1991.

55 NESBITT, D. J.; FIELD, R. W. Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12735–12756, 1996.

56 ATKINS, P.; PAULA, J. D.; FRIEDMAN, R. *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2009.

57 WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*. 4th. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2003.

58 XIE, F.; CHEN, L.; MORALES, E. M. C.; ULLAH, S.; FU, Y.; THONHAUSER, T.; TAN, K.; BAO, Z.; LI, J. Complete separation of benzene-cyclohexene-cyclohexane mixtures via temperature-dependent molecular sieving by a flexible chain-like coordination polymer. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 15, n. 1, p. 2240, 2024.

59 ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M.; CARTER, W. P. L. Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. oh radical reactions with cycloalkenes. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 15, n. 11, p. 1161–1177, 1983.

60 BODE, B. M.; GORDON, M. S. Macmolplt: a graphical user interface for gamess. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, Elsevier, v. 16, n. 3, p. 133–138, 1998.

61 MCENALLY, C. S.; PFEFFERLE, L. D. Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for cyclohexane and related compounds in nonpremixed flames. *Combustion and Flame*, v. 136, p. 155–167, 2004.

62 DAHIRU, U. H.; SALEEM, F.; ZHANG, K.; HARVEY, A. P. Removal of cyclohexane as a toxic pollutant from air using a non-thermal plasma: Influence of different parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 105023, 2021.

63 ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. alkanes and alkenes. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 26, p. 215–290, 1997.

64 SAGE, A. M.; DONAHUE, N. M. Deconstructing experimental rate constant measurements: Obtaining intrinsic reaction parameters, kinetic isotope effects, and tunneling coefficients from kinetic data for oh+methane, ethane and cyclohexane. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 176, p. 238–249, 2005.

65 MARTí, I.; LLORET, R.; MARTíN-ALONSO, J.; VENTURA, F. Determination of chlorinated toluenes in raw and treated water samples from the llobregat river by closed loop stripping analysis and gas chromatography-mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1077, p. 68–73, 2005.

66 DOBSLAW, D.; ENGESSER, K. H. Biodegradation of gaseous emissions of 2-chlorotoluene by strains of rhodococcus sp. in polyurethane foam packed biotrickling filters. *Science of the Total Environment*, v. 639, p. 1491–1500, 2018.

67 LI, L.; ZHANG, D.; HU, W.; YANG, Y.; ZHANG, S.; YUAN, R.; LV, P.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Improving voc control strategies in industrial parks based on emission behavior, environmental effects, and health risks: A case study through atmospheric measurement and emission inventory. *Science of the Total Environment*, v. 865, p. 161235, 2023.

68 GOSSELIN, R. E.; SMITH, R. P.; HODGE, H. C.; BRADDOCK, J. E. *Clinical toxicology of commercial products*. [S.l.]: Williams & Wilkins Baltimore, 1984. v. 1085.

69 TESSIER, D. M.; MATSUMURA, F. Increased erbb-2 tyrosine kinase activity, mapk phosphorylation, and cell proliferation in the prostate cancer cell line lncap following treatment by select pesticides. *Toxicological Sciences*, Oxford University Press, v. 60, n. 1, p. 38–43, 2001.

70 SENTHILNATHAN, J.; PHILIP, L. Removal of mixed pesticides from drinking water system by photodegradation using suspended and immobilized tio2. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, Taylor & Francis, v. 44, n. 3, p. 262–270, 2009.

71 RANDI, P.; KUMAR, S.; LOZANO, A.; BETTEGA, M. H.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; BARBOSA, A. S.; LIMÃO-VIEIRA, P. Valence and rydberg excitations of 2-fluorotoluene in the 4.4–10.8 ev photoabsorption energy region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 303, p. 108597, 2023.

72 DALAGNOL, L.; KUMAR, S.; LOZANO, A.; BETTEGA, M. H.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; BARBOSA, A. S.; LIMÃO-VIEIRA, P. Valence and rydberg excitations of 4-fluorotoluene in the 4.4–10.8 ev photoabsorption energy region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, p. ASAP, 2024.

73 YANG, S.-K.; LIU, S.-Y.; CHEN, H.-F.; LEE, Y.-P. Molecular elimination in photolysis of o-and p-fluorotoluene at 193 nm: Internal energy of hf determined with time-resolved fourier transform spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 22, 2005.

74 TUTTLE, W. D.; GARDNER, A. M.; WHALLEY, L. E.; WRIGHT, T. G. Vibration and vibration-torsion levels of the s1 state of para-fluorotoluene in the 580–830 cm- 1 range: Interactions and coincidences. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 146, n. 24, 2017.

75 JACOBSEN, S.; ANDRESEN, U.; MÄDER, H. Microwave spectra of o-fluorotoluene and its 13 c isotopic species: methyl internal rotation and molecular structure. *Structural Chemistry*, Springer, v. 14, p. 217–225, 2003.

76 HERBERS, S.; BUSCHMANN, P.; WANG, J.; LENGSFELD, K. G.; NAIR, K. R.; GRABOW, J.-U. Reactivity and rotational spectra: the old concept of substitution effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 20, p. 11490–11497, 2020.

77 GASCOOKE, J. R.; STEWART, L. D.; SIBLEY, P. G.; LAWRANCE, W. D. Pervasive interactions between methyl torsion and low frequency vibrations in s and s1 p-fluorotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 149, n. 7, 2018.

78 GARDNER, A. M.; WHALLEY, L. E.; KEMP, D. J.; TUTTLE, W. D.; WRIGHT, T. G. Identification of separate isoenergetic routes for vibrational energy flow in p-fluorotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 151, n. 15, 2019.

79 DAVIES, A. R.; KEMP, D. J.; WRIGHT, T. G. Unpicking vibration-vibration and vibration-torsion interactions in m-fluorotoluene. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 381, p. 111522, 2021.

80 GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WHALLEY, L.; CLAYDON, A.; CARTER, J. H.; WRIGHT, T. G. Torsion and vibration-torsion levels of the s1 and ground cation electronic states of para-fluorotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 145, n. 12, 2016.

81 DAVIES, A. R.; KEMP, D. J.; WRIGHT, T. G. Methyl-torsion-facilitated internal energy delocalization following electronic excitation in m-fluorotoluene: Can meta and para substitution be directly compared? *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 10, n. 12, 2020.

82 GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WHALLEY, L. E.; WRIGHT, T. G. Direct observation of vibrational energy dispersal via methyl torsions. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 8, p. 2270–2283, 2018.

83 CVITAŠ, T.; HOLLAS, J. A partial analysis of rotational structure in the 2710 å system of p-fluorotoluene. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 20, n. 4, p. 645–654, 1971.

84 CHIBA, T.; OKUYAMA, K.; FUJII, A. Observation of evidence for the π^*- σ^* hyperconjugation in the s1 state of o-, m-, and p-fluorotoluenes by double-resonance infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 120, n. 28, p. 5573–5580, 2016.

85 TIMBERS, P. J.; PARMENTER, C. S.; MOSS, D. B. Acceleration of intramolecular vibrational redistribution by methyl internal rotation. ii. a comparison of m-fluorotoluene and p-fluorotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 100, n. 2, p. 1028–1034, 1994.

86 SUZUKI, T.; HIROI, M.; ITO, M. Stimulated emission spectroscopy of jet-cooled polyatomics: S1. fwdarw. s0 two-color ionization dip spectra of m-fluorotoluene and aniline. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 92, n. 13, p. 3774–3778, 1988.

87 SUSSKIND, J. Microwave spectrum, barrier to internal rotation, and torsion–vibration interaction in ortho-fluoro toluene. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 53, n. 6, p. 2492–2501, 1970.

88 STEWART, L. D.; GASCOOKE, J. R.; LAWRANCE, W. D. A strong interaction between torsion and vibration in s and s1 m-fluorotoluene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 150, n. 17, 2019.

89 SCOTT, D.; MESSERLY, J.; TODD, S.; HOSSENLOPP, I.; DOUSLIN, D.; MCCULLOUGH, J. 4-fluorotoluene: chemical thermodynamic properties, vibrational assignment, and internal rotation. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 37, n. 4, p. 867–873, 1962.

90 ROTTSTEGGE, J.; HARTWIG, H.; DREIZLER, H. The rotational spectrum, structure and barrier v6 to internal rotation of p-fluorotoluene. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 478, n. 1-3, p. 37–47, 1999.

91 OKUYAMA, K.; MIKAMI, N.; ITO, M. Internal rotation of the methyl group in the electronically excited state: o-, m-, and p-fluorotoluene. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 89, n. 26, p. 5617–5625, 1985.

92 NAIR, K. R.; HERBERS, S.; NGUYEN, H. V. L.; GRABOW, J.-U. The structure and low-barrier methyl torsion of 3-fluorotoluene. *Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopia Molecular and Biomolecular*, Elsevier, v. 242, p. 118709, 2020.

93 KEMP, D. J.; WHALLEY, L. E.; GARDNER, A. M.; TUTTLE, W. D.; WARNER, L. G.; WRIGHT, T. G. Complexity surrounding an apparently simple fermi resonance in p-fluorotoluene revealed using two-dimensional laser-induced fluorescence (2d-lif) spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 150, n. 6, 2019.

94 HAMMOND, V.; PRICE, W.; TEEGAN, J.; WALSH, A. The absorption spectra of some substituted benzenes and naphthalenes in the vacuum ultra-violet. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 53–60, 1950.

95 CAVE, W.; THOMPSON, H. The ultra-violet absorption spectra of fluorinated toluenes. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 9, p. 35–46, 1950.

96 WATANABE, K.; NAKAYAMA, T.; MOTTL, J. Ionization potentials of some molecules. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 2, n. 4, p. 369–382, 1962.

97 PALMER, M. H.; MOYES, W.; SPIERS, M.; RIDYARD, J. N. A. The electronic structure of substituted benzenes; ab initio calculations and photoelectron spectra for the methyl-and fluoro-benzenes and fluorotoluenes. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 49, n. 1, p. 105–123, 1978.

98 THOMPSON, H. W.; TEMPLE, R. B. 292. infra-red spectra of fluorinated hydrocarbons. part iii. *Journal of the Chemical Society*, The Royal Society of Chemistry, p. 1432–1436, 1948.

99 SURYANARAYANA, V.; RAO, I. A.; RAO, V. R. The fluorescence and emission spectra of the three isomeric fluoro-toluenes. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 53, p. 1570–1577, 1957.

100 HERZBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure. Vol. 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. [S.l.: s.n.], 1945.

101 HUFFMAN, R. E. *Atmospheric ultraviolet remote sensing*. [S.l.]: Academic Press, 1992. v. 52.

102 STAMNES, K. Radiation transfer in the atmosphere | ultraviolet radiation. In: NORTH, G. R.; PYLE, J.; ZHANG, F. (Ed.). *Encyclopedia of Atmospheric Sciences (Second Edition)*. Second edition. Oxford: Academic Press, 2015. p. 37–44.

103 PALMER, M. H.; RIDLEY, T.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; CORENO, M.; SIMONE, M. D.; GRAZIOLI, C.; BICZYSKO, M.; BAIARDI, A.; LIMÃO-VIEIRA, P. Interpretation of the vacuum ultraviolet photoabsorption spectrum of iodobenzene by ab initio computations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 142, n. 13, 2015.

104 BEER. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 162, n. 5, p. 78–88, 1852.

105 GERWARD, L. The bouguer-lambert-beer absorption law. *International Radiation Physics Society*, v. 21, n. 1, p. 4–8, 2007.

106 LAMBERT, J. H. *Lamberts Photometrie: (Photometria, sive De mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae)*. Leipzig: W. Engelmann, 1892. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, 31-33).

107 SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Modern quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020. v. 3. ed.

108 MESSIAH, A. Quantum mechanics: two volumes bound as one. Mineola: Dover Publications INC., v. 1. ed., 2017.

109 MERZBACHER, E. *Quantum mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1998. v. 3. ed.

110 DAVYDOV, A. S. *Quantum Mechanics*. 1. ed. ed. [S.l.]: NEO Press Publishing Ltd., 1967.

111 GOTTFRIED, K.; YAN, T.-M. *Quantum Mechanics: Fundamentals*. [S.l.]: Springer, 2003. v. 2. ed.

112 SHANKAR, R. *Principles of quantum mechanics*. [S.l.]: Plenum Press Co., 2011.

113 JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

114 BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London*, The Royal Society London, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

115 BOYS, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of gaussian functions with direct electronic correlation. *Proceedings of the Royal Society of London*, The Royal Society London, v. 258, n. 1294, p. 402–411, 1960.

116 BUTKOV, E. *Física matemática*. [S.l.]: Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC), 1978. v. 1. ed.

117 SERRALHEIRO, C.; DUFLOT, D.; SILVA, F. F. da; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; MASON, N. J.; MENDES, B.; LIMAÃO-VIEIRA, P. Toluene valence and rydberg excitations as studied by ab initio calculations and vacuum ultraviolet (vuv) synchrotron radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 34, p. 9059–9069, 2015.

118 GIULIANI, A.; LIMÃO-VIEIRA, P.; DUFLOT, D.; MILOSAVLJEVIC, A.; MARINKOVIC, B.; HOFFMANN, S. V.; MASON, N.; DELWICHE, J.; HUBIN-FRANSKIN, M.-J. Electronic states of neutral and ionized tetrahydrofuran studied by vuv spectroscopy and ab initio calculations. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 51, n. 1, p. 97–108, 2009.

119 NUNES, Y.; MARTINS, G.; MASON, N.; DUFLOT, D.; HOFFMANN, S. V.; DELWICHE, J.; HUBIN-FRANSKIN, M.-J.; LIMAO-VIEIRA, P. Electronic state spectroscopy of methyl formate probed by high resolution vuv photoabsorption, he (i) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Physical chemistry chemical physics*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 48, p. 15734–15743, 2010.

120 MENDES, M.; REGETA, K.; SILVA, F. F. da; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; GARCÍA, G.; DANIEL, C.; LIMÃO-VIEIRA, P. Comprehensive investigation of the electronic excitation of w (co) 6 by photoabsorption and theoretical analysis in the energy region from 3.9 to 10.8 ev. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 8, n. 1, p. 2208–2218, 2017.

121 RUNGE ERICH E GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical review letters*, APS, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.

122 LEEUWEN, R. V. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Physical Review Letters*, APS, v. 82, n. 19, p. 3863, 1999.

123 PINES, D.; NOZIERES, P. *The theory of quantum liquids*. [S.l.]: WA Benjamin, Inc. New York, 1966.

124 GIULIANI, G.; VIGNALE, G. *Quantum theory of the electron liquid*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008.

125 CASIDA, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules. In: CHONG, D. P. (Ed.). *Recent Advances in Density Functional Methods*. [S.l.: s.n.], 1995. p. 155–192.

126 ULLRICH, C. A. *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*. [S.l.]: OUP Oxford, 2011.

127 BALMER, J. J. Notiz über die spectrallinien des wasserstoffs. *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, v. 7, p. 548–560, 1885.

128 RYDBERG, J. R. Recherches sur la constitution des spectres d'émission des éléments chimiques. *Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar*, v. 23, n. 11, p. 1–155, 1889.

129 RITZ, W. Über ein neues gesetz der serienspektren. *Physikalische Zeitschrift*, v. 9, p. 521–529, 1908.

130 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 3, p. 426–437.

131 SEATON, M. J. La théorie du défaut de quantum. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, v. 240, p. 1317–1320, 1885.

132 SEATON, M. Quantum defect theory i. general formulation. *Proceedings of the Physical Society*, v. 88, n. 4, p. 801–814, 1966.

133 SEATON, M. Quantum defect theory vii. analysis of resonance structures. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 2, n. 1, p. 5–11, 1969.

134 SEATON, M. Quantum defect theory. xi. clarification of some aspects of the theory. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 11, n. 23, p. 4067–4093, 1978.

135 HAM, F. S. The quantum defect method. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). *Solid State Physics*. [S.l.]: Academic Press, 1955. v. 1, p. 127–192.

136 FANO, U. Quantum defect theory of l uncoupling in h_2 as an example of channel-interaction treatment. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 2, p. 353–365, 8 1970.

137 LU, K.; FANO, U. Graphic analysis of perturbed rydberg series. *Physical Review A*, APS, v. 2, n. 1, p. 81, 1970.

138 SEATON, M. Quantum defect theory. In: *Molecular Applications of Quantum Defect Theory*. [S.l.]: Routledge, 2019. p. 108–198.

139 FOWLER, A. *Report on series in line spectra*. [S.l.]: Fleetway Press, Limited, 1922.

140 FLÜGGE, S. *Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik: Spectroscopy I / Spektroskopie I*. 1. ed. Göttingen: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1964. v. 27.

141 SÁNDORFY, C. (Ed.). *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry: Low and High Rydberg States*. 1. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. v. 20. (Understanding Chemical Reactivity, v. 20).

142 FLÜGGE, S.; TRUESDELL, C.; WIJN, H.; PANNENBORG, A.; GENZEL, L.; ÅBERG, T.; MEHLOHORN, W.; CREUTZ, E.; SITTE, K.; BARTELS, J. et al. *Encyclopedia of Physics*. [S.l.]: Springer, 1964. (Handbuch der Physik).

143 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and molecular structure-Vol I*. [S.l.]: Read Books Ltd, 2013. v. 1.

144 FAZZIO, A.; WATARI, K. Introdução à teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos. *Santa Maria: UFSM*, p. 32, 2009.

145 JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states-i—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 161, n. 905, p. 220–235, 1937.

146 JAHN, H. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states ii-spin degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 164, n. 916, p. 117–131, 1938.

147 BERSUKER, I. B. Jahn–teller and pseudo-jahn–teller effects: from particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 121, n. 3, p. 1463–1512, 2020.

148 DOMCKE, W.; KOPPEL, H.; YARKONY, D. R. *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy*. [S.l.]: World Scientific, 2004. v. 15.

149 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

150 LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the ν-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.

151 LIEB, E. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., v. 24, n. 3, p. 243–277, 1983.

152 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

153 BECKE, A. D. Densityfunctional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. 98 (7): 5648–5652. *The Journal of Chemical Physics*, 1993.

154 ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 16, p. 161103, 2005.

155 ZHAO, Y.; SCHULTZ, N. E.; TRUHLAR, D. G. A new hybrid meta-gga density functional for main-group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, and electronic excitation energies. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 2, n. 2, p. 364–382, 2006.

156 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, 2008.

157 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006.

158 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Comparative assessment of density functional methods for noncovalent interactions: Hartree-fock exchange energy as a essential ingredient for the accuracy of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 49, p. 13126–13130, 2006.

159 PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Improving the accuracy of hybrid meta-gga density functionals by fractional Hartree-Fock exchange: A new functional, m11, with high accuracy for chemical kinetics and noncovalent interactions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 21, p. 2810–2817, 2011.

160 PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. M11-l: A local density functional for transition-metal chemistry and thermochemical kinetics in both main-group and transition-metal systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 1, p. 117–124, 2012.

161 YU, H. S.; HE, X.; LI, S. L.; TRUHLAR, D. G. Mn15: A kohn-sham global-hybrid meta-nonlocal exchange-correlation functional for chemical thermochemistry, noncovalent interactions, excitation energies, and transition-metal chemistry. *Chemical Science*, v. 7, n. 8, p. 5032–5051, 2016.

162 YU, H. S.; HE, X.; TRUHLAR, D. G. Mn15-l: A new local exchange-correlation functional for thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, and semiconductor band gaps. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 12, n. 3, p. 1280–1293, 2016.

163 WANG, Y.; JIN, X.; YU, H. S.; TRUHLAR, D. G. Revised M06-family density functionals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 115, n. 41, p. 10257–10262, 2018.

164 BECKE, A. D. Perspective: fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 140, n. 18, 2014.

165 ZOIS, K. P.; TZELI, D. A critical look at density functional theory in chemistry: Untangling its strengths and weaknesses. *Atoms*, v. 12, n. 12, 2024.

166 LUDEÑA, E. V. Is the hohenberg–kohn–sham version of dft a semi-empirical theory? *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 709, n. 1-3, p. 25–34, 2004.

167 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

168 MEDVEDEV, M. G.; BUSHMARINOV, I. S.; SUN, J.; PERDEW, J. P.; LYSSENKO, K. A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, v. 355, n. 6320, p. 49–52, 2017.

169 BARCA, G. M. J.; BERTONI, C.; CARRINGTON, L.; DATTA, D.; SILVA, N. D.; DEUSTUA, J. E.; FEDOROV, D. G.; GOUR, J. R.; GUNINA, A. O.; GUIDEZ, E.; HARVILLE, T.; IRLE, S.; IVANIC, J.; KOWALSKI, K.; LEANG, S. S.; LI, H.; LI, W.; LUTZ, J. J.; MAGOULAS, I.; MATO, J.; MIRONOV, V.; NAKATA, H.; PHAM, B. Q.; PIECUCH, P.; POOLE, D.; PRUITT, S. R.; RENDELL, A. P.; ROSKOP, L. B.; RUEDENBERG, K.; SATTASATHUCHANA, T.; SCHMIDT, M. W.; SHEN, J.; SLIPCHENKO, L.; SOSONKINA, M.; SUNDRIYAL, V.; TIWARI, A.; VALLEJO, J. L. G.; WESTHEIMER, B.; WLOCH, M.; XU, P.; ZAHARIEV, F.; GORDON, M. S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 15, p. 154102, 2020.

170 PARRISH, R. M.; BURNS, L. A.; SMITH, D. G.; SIMMONETT, A. C.; III, A. E. D.; HOHENSTEIN, E. G.; BOZKAYA, U.; SOKOLOV, A. Y.; REMIGIO, R. D.; RICHARD, R. M. et al. Psi4 1.1: An open-source electronic structure program emphasizing automation, advanced libraries, and interoperability. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 3185–3197, 2017.

171 ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.

172 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical Physics Letters*, v. 393, p. 51–57, 2004.

173 CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 3, p. 1063–1079, 1997.

174 TURNER, P. J.; STAMBULCHIK, E. *Grace: GRaphing, Advanced Computation and Exploration. A WYSIWYG (What You See Is What You Get) Two Dimensional Plotting Tool for Numerical Data*. Rehovot, 1991. Disponível para download gratuito em <https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.

175 BAUERNSCHMITT, R.; AHLRICHS, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters*, v. 256, p. 454–464, 1996.

176 TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Improving virtual kohn–sham orbitals and eigenvalues: Application to excitation energies and static polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 23, p. 10180–10189, 1998.

177 DARNALL, K. R.; WINER, A. M.; LLOYD, A. C.; JR, J. N. P. Relative rate constants for the reaction of oh radicals with selected c6 and c7 alkanes and alkenes at 305±2 k. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 44, n. 3, p. 415–418, 1976.

178 WU, C.; JAPAR, S.; NIKI, H. Relative reactivities of ho-hydrocarbon reactions from smog reactor studies. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, Taylor & Francis, v. 11, n. 2, p. 191–200, 1976.

179 ASCHMANN, S. M.; TUAZON, E. C.; AREY, J.; ATKINSON, R. Products of the gas-phase reaction of o3 with cyclohexene. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 13, p. 2247–2255, 2003.

180 KALBERER, M.; YU, J.; COCKER, D. R.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 23, p. 4894–4901, 10 2000. ISSN 0013-936X.

181 KEYWOOD, M. D.; KROLL, J. H.; VARUTBANGKUL, V.; BAHREINI, R.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Secondary organic aerosol formation from cyclohexene ozonolysis: Effect of oh scavenger and the role of radical chemistry. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 12, p. 3343–3350, 05 2004. ISSN 0013-936X.

182 LIU, S.; JIANG, X.; TSONA, N. T.; LV, C.; DU, L. Effects of nox, so2 and rh on the soa formation from cyclohexene photooxidation. *Chemosphere*, Elsevier, v. 216, p. 794–804, 2019.

183 OHTA, T. Rate constants for reactions of diolefins with hydroxyl radicals in the gas phase. estimate of the rate constants from those for monoolefins. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 87, n. 7, p. 1209–1213, 1983.

184 SNOW, C. P.; ALLSOPP, C. B. Electronic levels of polyatomic molecules. i.—some levels of the C=C double bond. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 30, p. 93–99, 1934.

185 PICKETT, L. W.; MUNTZ, M.; MCPHERSON, M. M. Vacuum ultraviolet absorption spectra of cyclic compounds. i. cyclohexane, cyclohexene, cyclopentane, cyclopentene and benzene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 4862–4865, 1951.

186 POTTS W. J., J. Low-temperature absorption spectra of selected olefins in the farther ultraviolet region. *The Journal of Chemical Physics*, v. 23, n. 1, p. 65–72, 01 1955. ISSN 0021-9606.

187 JONES, L. C.; TAYLOR, L. W. Far ultraviolet absorption spectra of unsaturated and aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, v. 27, n. 2, p. 228–237, 1955.

188 DONER, A. C.; CHRISTIANSON, M. G.; DAVIS, J. C.; KORITZKE, A. L.; LARSSON, A.; FRANDSEN, K.; ROTAVERA, B. Vacuum-ultraviolet absorption cross-sections of functionalized cyclic hydrocarbons: Six-membered rings. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 236, p. 106603, 2019.

189 WATANABE, K. Ionization potentials of some molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 26, p. 542, 1957.

190 DEMEO, D. A.; EL-SAYED, M. A. Ionization potential and structure of olefins. *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, p. 2622, 1970.

191 BIERI, G.; BURGER, F.; HEILBRONNER, E.; MAIER, J. P. Valence ionization energies of hydrocarbons. *Helvetica Chimica Acta*, v. 60, p. 2213, 1977.

192 KIMURA, K.; KATSUMATA, S.; ACHIBA, Y.; YAMAZAKI, T.; IWATA, S. Ionization energies, ab initio assignments, and valence electronic structure for 200 molecules. In: *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Compounds*. Tokyo: Japan Scientific Soc. Press, 1981.

193 DEMEO, D. A.; YENCHA, A. J. Photoelectron spectra of bicyclic and exocyclic olefins. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, p. 4536, 1970.

194 BISCHOF, P.; HEILBRONNER, E. Photoelektron-spektren von cycloalken und cycloalkadienen. *Helvetica Chimica Acta*, v. 53, p. 1677, 1970.

195 CLARY, D. C.; LEWIS, A. A.; MORLAND, D.; MURRELL, J. N.; HEILBRONNER, E. Ionization potentials of cycloalkenes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, v. 70, p. 1889, 1974.

196 WINTERS, R. E.; COLLINS, J. H. Mass spectrometric studies of structural isomers. ii. mono- and bicyclic c6h10 molecules. *Organic Mass Spectrometry*, v. 2, p. 299, 1969.

197 PRAET, M.-T. Ionisation et dissociation du 1-methyl-cyclopentene, du methylenecyclopentane et de quelques isomeres par impact d'electrons et de photons. *Organic Mass Spectrometry*, v. 4, p. 65, 1970.

198 LEWIS, D.; HAMILL, W. H. Excited states of neutral molecular fragments from appearance potentials by electron impact in a mass spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*, v. 52, p. 6348, 1070.

199 LOSSING, F. P.; TRAEGER, J. C. Stabilization in cyclopentadienyl, cyclopentenyl, and cyclopentyl cations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 97, p. 1579, 1975.

200 LOSSING, F. P.; TRAEGER, J. C. Free radicals by mass spectrometry xlvi. heats of formation of c5h7 and c5h9 radicals and cations. *Journal of the American Chemical Society*, v. 19, p. 9, 1975.

201 LEE, R. E.; SQUIRES, R. R. Anionic homoaromaticity: A gas phase experimental study. *Journal of the American Chemical Society*, v. 105, p. 5078, 1986.

202 CLEVELAND, F. F. Raman spectra of hydrocarbons iii. diisobutylene, cyclohexene, and dipentene. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 11, n. 7, p. 301–306, 1943.

203 LESPADE, L. Ab initio infrared spectrum of lower frequency vibrations in cyclohexene: Paper i. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 891, n. 1-3, p. 370–374, 2008.

204 LESPADE, L.; RODIN, S.; CAVAGNAT, D.; ABBATE, S. Large intramolecular energy flow in vibrational overtone spectra of cyclohexene-3,3,6,6-d4. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 23, p. 6134–6141, 05 2002. ISSN 0022-3654.

205 RODIN-BERCION, S.; LESPADE, L.; CAVAGNAT, D.; CORNUT, J.-C. Spectroscopy of c–h stretching vibrations of gas-phase cyclohexene. *Journal of Molecular Structure*, Elsevier, v. 526, n. 1-3, p. 343–359, 2000.

206 SMITHSON, T.; WIESER, H. The vapor phase infrared spectra of cyclohexene and 2, 3-dihydropyran, 50–700 cm- 1. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2340–2346, 1980.

207 RIVERA-GAINES, V. E.; LEIBOWITZ, S. J.; LAANE, J. Far-infrared spectra, two-dimensional vibrational potential energy surface, and conformation of cyclohexene and its isotopomers. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 113, n. 26, p. 9735–9742, 1991.

208 JENSEN, F. R.; BUSHWELLER, C. H. Conformational preferences and interconversion barriers in cyclohexene and derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 91, n. 21, p. 5774–5782, 1969.

209 RABIDEAU, P. W. Conformational analysis of cyclohexenes, cyclohexadienes, and related hydroaromatic compounds. *(No Title)*, 1989.

210 TERSTEGEN, F.; CARTER, E. A.; BUSS, V. Interconversion pathways of the protonated β-ionone schiff base: An ab initio molecular dynamics study. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 75, n. 3, p. 141–145, 1999.

211 ELIEL, E. L.; ALLINGER, N. L.; ANGYAL, S. J.; MORRISON, G. A. *Conformational analysis*. [S.l.]: Springer, 1965. v. 433.

212 MCCLURE, D. S. Triplet-singlet transitions in organic molecules. lifetime measurements of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 17, n. 10, p. 905–913, 1949.

213 STEINBERG, I. S.; VASILYEV, E.; SHELKOVNIKOV, V.; KARGAPOLOVA, I. Y. Use of forbidden singlet–triplet electron transitions in photopolymer material for holographic recording with high intensity nanosecond laser pulses. *Optics Communications*, Elsevier, v. 505, p. 127540, 2022.

214 FRUEHOLZ, R. P.; FLICKER, W. M.; MOSHER, O. A.; KUPPERMANN, A. Excited electronic states of cyclohexene, 1, 4-cyclohexadiene, norbornene, and norbornadiene as studied by electron-impact spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 70, n. 4, p. 1986–1993, 1979.

215 NEESE, F. Software update: The orca program system—version 6.0. *to be published / software update*, 2024.

216 LAANE, J.; CHOO, J. The barrier to interconversion of cyclohexene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 116, n. 9, p. 3889–3891, 1994.

217 CARR, E. P.; STÜCKLEN, H. The ultraviolet absorption of simple hydrocarbons iv. unsaturated cyclic hydrocarbons in the schumann region. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 6, n. 2, p. 55–61, 1938.

218 Microsoft Corporation. *Microsoft Excel: An Included Software of Microsoft Office 2019 Package*. Redmond, 2019. Disponível para download sob licença em <https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/previous-versions/microsoft-office-2019>.

219 PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 1st. ed. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.

220 CHEN, M. W.; ROTAVERA, B.; CHAO, W.; ZáDOR, J.; TAATJES, C. A. Direct measurement of oh and ho2 formation in r + o2 reactions of cyclohexane and tetrahydropyran. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, p. 10815–10825, 2018.

221 VOISIN, D.; MARCHAL, A.; REUILLON, M.; BOETTNER, J. C.; CATHONNET, M. Experimental and kinetic modeling study of cyclohexane oxidation in a jsr at high pressure. *Combustion Science and Technology*, v. 138, p. 137–158, 1998.

222 ARIMURA, M.; YOSHIKAWA, Y. Ionization efficiency and ionization energy of cyclic compounds by electron impact. *Journal of Mass Spectrometry*, v. 32, p. 375–380, 1984.

223 HOLMES, J. L.; LOSSING, F. P. Ionization energies of homologous organic compounds and correlation with molecular size. *Journal of Organic Mass Spectrometry*, v. 26, p. 537–541, 1991.

224 JIAO, C. Q.; ADAMS, S. F. Electron ionization of selected cyclohexanes. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 44, p. 17520, 2011.

225 KOIZUMI, H.; SHINSAKA, I. K.; YOTSU, T.; HIRONAKA, K.; ARAI, S.; UG, M.; MORITA, M.; NAKAZAWA, H.; KIMURA, A.; HATANO, Y.; ITO, Y.; ZHANG, Y.; YAGISHITA, A.; ITO, K.; TANAKA, K. Ionization efficiencies of c3h6, c4h8, c6hi2, c2h6o, and c3h8o isomers. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 32, p. 111–115, 1988.

226 KOIZUMI, H.; SHINSARA, K.; HATANO, Y. Vuv-optical oscillator strength distributions of molecules and their implications to early events in radiation chemistry. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 34, p. 87–92, 1989.

227 SHIMAMORI, H.; SUNAGAWA, T. Penning ionization and molecular dissociation in the deexcitation of neon metastable atoms by some polyatomic molecules. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 100, p. 18033–18036, 1996.

228 DONER, A. C.; CHRISTIANSON, M. G.; DAVIS, J. C.; KORITZKE, A. L.; LARSSON, A.; FRANDSEN, K.; ROTAVERA, B. Vacuum-ultraviolet absorption cross-sections of functionalized cyclic hydrocarbons: Six-membered rings. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 236, p. 106603, 2019.

229 RAYMONDA, J. W. Rydberg states in cyclic alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 56, p. 3912–3920, 1972.

230 RAYMONDA, J. W.; SIMPSON, W. T. Experimental and theoretical study of sigma-bond electronic transitions in alkanes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 430–448, 1967.

231 CRAIN, J.; POON, W. C.-K.; CAIRNS-SMITH, A.; HATTON, P. D. High-pressure raman spectroscopic study of cyclohexane c6h12 and c6d12. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 96, p. 8168–8173, 1992.

232 RASMUSSEN, R. S. The infra-red absorption spectrum and configuration of cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, v. 11, p. 249–252, 1943.

233 TAKAHASHI, H.; SHIMANOUCHI, T. Infrared spectrum and normal vibrations of cyclohexane. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 13, p. 43–56, 1964.

234 NELSON, D. J.; BRAMMER, C. N. Toward consistent terminology for cyclohexane conformers in introductory organic chemistry. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 88, n. 3, p. 292–294, 2011.

235 SCHLEYER, P. v. R.; WILLIAMS, J. E.; BLANCHARD, K. R. Evaluation of strain in hydrocarbons. the strain in adamantane and its origin. *Journal of the American Chemical Society*, v. 92, n. 8, p. 2377–2386, 1970.

236 SACHSE, H. Über die geometrischen isomerien der hexamethylenderivate. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 10U, n. 1, p. 203–241, 1892.

237 The Document Foundation. *LibreOffice Draw*. 2024. Computer software. Disponível em: <https://libreoffice.org>.

238 KOVAC, B.; KLASINC, L. Photoelectron spectroscopy of adamantane and some adamantanones. *Croatica Chemica Acta*, v. 51, p. 55–54, 1978.

239 BANDEIRA, E.; BARBOSA, A. S.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; BETTEGA, M. H.; LIMÃO-VIEIRA, P. Cyclohexane vibronic states: A combined vuv spectroscopy and theoretical study. *Molecules*, MDPI, v. 30, n. 7, p. 1493, 2025.

240 KLæBOE, P. Studies of the conformation of halogenocyclohexanes in the crystalline state. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 23, p. 2641–2652, 1969.

241 KOZIMA, K.; SAKASHITA, K. The two stable isomers of chlorocyclohexane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 31, p. 796–802, 1958.

242 CAMINATI, W.; SCAPPINI, F.; DAMIAN, D. Microwave spectrum of axial cyclohexyl chloride and conformational equilibrium in cyclohexyl chloride. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v. 108, p. 287–298, 1984.

243 DURIG, J. R.; DEFRAWY, A. M. E.; WARD, R. M.; GUIRGIS, G. A.; GOUNEV, T. K. Conformational stability of chlorocyclohexane from temperature-dependent ft-ir spectra of xenon solutions, r_0 structural parameters, and vibrational assignment. *Structural Chemistry*, v. 19, p. 579–594, 2008.

244 HOLLY, S.; JALSOVSZKY, G.; EGYED, O. Infrared and raman studies of cyclohexane, chlorocyclohexane and bromocyclohexane. *Journal of Molecular Structure*, v. 79, p. 465–468, 1982.

245 WOLDBæK, T. The vibrational spectra of chloro-, bromo- and iodocyclohexane. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 36, p. 641–656, 1982.

246 RüDISSER, S.; FLEISSNER, G.; PICHLER, A.; HALLBRUCKER, A.; MAYER, E. Separation of chlorocyclohexane's axial and equatorial conformer infrared spectrum by isothermal relaxation in the glass-liquid transition region. *Journal of Molecular Structure*, v. 479, p. 237–243, 1999.

247 WU, X.; ZHOU, X.; HEMBERGER, P.; BODI, A. Conformers, electronic states, and diabolical conical intersections in the valence photoelectron spectroscopy of halocyclohexanes. *The Journal of Chemical Physics*, v. 153, p. 054305, 2020.

248 TIAN, S. X.; KISHIMOTO, N.; OHNO, K. Two-dimensional penning ionization electron spectroscopy of adamantanes and cyclohexanes: Electronic structure of adamantane, 1-chloroadamantane, cyclohexane, and chlorocyclohexane and interaction potential with $he^*(^3s)$. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 106, p. 6541–6553, 2002.

249 DONG, Z.; BEILBY, N. G.; HUANG, Y.; SONG, Y. Conformational and phase transformations of chlorocyclohexane at high pressures by raman spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 074501, 2008.

250 GONG, S.; CHEN, Y.; LUO, Q.; SCHAEFER, H. F. The conformational preferences of polychlorocyclohexanes. *New Journal of Chemistry*, v. 43, p. 18546–18558, 2019.

251 BARCA, G. M. J.; BERTONI, C.; CARRINGTON, L.; DATTA, D.; SILVA, N. D.; DEUSTUA, J. E.; FEDOROV, D. G.; GOUR, J. R.; GUNINA, A. O.; GUIDEZ, E.; HARVILLE, T.; IRLE, S.; IVANIC, J.; KOWALSKI, K.; LEANG, S. S.; LI, H.; LI, W.; LUTZ, J. J.; MAGOULAS, I.; MATO, J.; MIRONOV, V.; NAKATA, H.; PHAM, B. Q.; PIECUCH, P.; POOLE, D.; PRUITT, S. R.; RENDELL, A. P.; ROSKOP,

L. B.; RUEDENBERG, K.; SATTASATHUCHANA, T.; SCHMIDT, M. W.; SHEN, J.; SLIPCHENKO, L.; SOSONKINA, M.; SUNDRIYAL, V.; TIWARI, A.; VALLEJO, J. L. G.; WESTHEIMER, B.; WłOCH, M.; XU, P.; ZAHARIEV, F.; GORDON, M. S. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, p. 154102, 2020.

252 LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2004. v. 85.

253 KUMAR, S.; PEREIRA, P. J. S.; GARCíA, G.; LIMãO-VIEIRA, P. Cl^- kinetic-energy release distributions from chlorobenzene and related molecules in electron transfer experiments. *The European Physical Journal D*, v. 75, p. 294, 2021.

254 BANDEIRA, E.; KUMAR, S.; BARBOSA, A.; JONES, N.; HOFFMANN, S.; BETTEGA, M.; LIMÃO-VIEIRA, P. Chlorocyclohexane valence and rydberg electronic excitations. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 129, n. 17, p. 3857–3866, 2025.

255 KOTO, E.; FURUYA, K.; OGAWA, T. Direct observation of intramolecular vibrational energy redistribution under white light excitation. ii. fluorescence spectra of fluorobenzene derivatives by controlled electron impact. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 56, n. 3, p. 515–521, 2000.

256 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à espectroscopia*. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

257 DAWES, A.; PASCUAL, N.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; MASON, N. J. Vacuum ultraviolet photoabsorption spectroscopy of crystalline and amorphous benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 40, p. 27544–27555, 2017.

258 BANDEIRA, E.; KUMAR, S.; LOZANO, A.; BETTEGA, M. H.; HOFFMANN, S. V.; JONES, N. C.; BARBOSA, A. S.; LIMÃO-VIEIRA, P. Valence and rydberg excitations of 3-fluorotoluene in the 4.4–10.8 ev photoabsorption energy region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Elsevier, v. 312, p. 108796, 2024.

259 RANDI, P. A. S.; KUMAR, S.; BARBOSA, A. S.; AKTHER, U. S.; JONES, N. C.; HOFFMANN, S. V.; BETTEGA, M. H. F.; LIMãO-VIEIRA, P. The electronic states of 2-chlorotoluene in the 4.0-10.8 ev photon energy range. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2024. Submitted.

260 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

261 JIANG, B.; LI, J.; GUO, H. High-fidelity potential energy surfaces for gas-phase and gas–surface scattering processes from machine learning. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 11, n. 13, p. 5120–5131, 2020.

262 NANDI, A.; QU, C.; HOUSTON, P. L.; CONTE, R.; BOWMAN, J. M. δ-machine learning for potential energy surfaces: A pip approach to bring a dft-based pes to ccsd (t) level of theory. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 154, n. 5, 2021.

263 SHERRILL, C. D.; III, H. F. S. The configuration interaction method: Advances in highly correlated approaches. In: *Advances in quantum chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1999. v. 34, p. 143–269.

264 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, APS, v. 46, n. 7, p. 618, 1934.

265 KRISHNAN, R.; POPLE, J. A. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 14, n. 1, p. 91–100, 1978.

266 BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, USA, v. 32, n. 1, p. 359–401, 1981.

267 COESTER, F. Bound states of a many-particle system. *Nuclear Physics*, v. 7, p. 421–424, 1958.

268 KÜMMEL, H.; LÜHRMANN, K. H.; ZABOLITZKY, J. G. Many-fermion theory in exps-(or coupled cluster) form. *Physics Reports*, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 1–63, 1978.

269 ČÍŽEK, J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 45, n. 11, p. 4256–4266, 1966.

270 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.

271 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.

272 HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London*, The Royal Society London, v. 205, n. 1083, p. 541–552, 1951.

273 HALL, G. G. Applications of quantum mechanics in theoretical chemistry. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 22, n. 1, p. 1, 1959.

274 Koopmans, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, v. 1, n. 1, p. 104–113, 1934.

275 COESTER, F. Bound states of a many-particle system. *Nuclear Physics*, Elsevier, v. 7, p. 421–424, 1958.

276 ČÍŽEK, J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. *Advances in chemical physics*, Wiley Online Library, p. 35–89, 1969.

277 COESTER, F.; KÜMMEL, H. Time dependent theory of scattering of nucleons by nuclei. *Nuclear Physics*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 225–236, 1958.

278 COESTER, F.; KÜMMEL, H. Short-range correlations in nuclear wave functions. *Nuclear Physics*, Elsevier, v. 17, p. 477–485, 1960.

279 KÜMMEL, H.; LÜHRMANN, K. H.; ZABOLITZKI, J. G. Many-body theory in terms of prediction of observables from first principles. *Physics Reports*, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 1–63, 1978.

280 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.: s.n.], 2007.

281 III, G. D. P.; BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 4, p. 1910–1918, 1982.

282 R.G., P.; WEITAO, Y. *Density-functional theory of atoms and molecules*. [S.l.]: Oxford University Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry).

283 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density functional theory: a practical introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.

284 HELGAKER, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular electronic-structure theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.

285 APRA, E.; BYLASKA, E.; JONG, W. de; GOVIND, N.; KOWALSKI, K.; STRAATSMA, T.; VALIEV, M.; DAM, H. van; ALEXEEV, Y.; ANCHELL, J. et al. Nwchem. American Institute of Physics, 2020.

286 CARICATO, M.; FRISCH, M. J.; HISCOCKS, J.; FRISCH, M. J. *Gaussian 09: IOps Reference*. [S.l.]: Gaussian Wallingford, USA, 2009.

287 DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.

288 SOMMERFELD, A. Zur elektronentheorie der metalle auf grund der fermischen statistik. *Zeitschrift für Physik*, v. 47, n. 1-2, p. 1–32, 1928.

289 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

290 THOMAS, L. H. An extended form of kronecker's theorem with an application which shows that burgers' theorem on adiabatic invariants is statistically true for an assembly. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1925. v. 22, n. 6, p. 886–903.

291 SPRUCH, L. Pedagogic notes on thomas-fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and the stability of bulk matter. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 63, n. 1, p. 151, 1991.

292 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, v. 48, p. 73–78, 1928.

293 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

294 SHELDON, J. W. Use of the statistical field approximation in molecular physics. *Physical Review*, American Physical Society, v. 99, p. 1291–1301, 1955.

295 TELLER, E. On the stability of molecules in the thomas-fermi theory. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 34, p. 627–631, 1962.

296 WEIZSÄCKER, C. F. v. On the theory of nuclear masses. *Journal of Physics*, v. 96, p. 431–458, 1935.

297 SCHWINGER, J. Thomas-fermi model: The leading correction. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 22, p. 1827–1832, 1980.

298 SCHWINGER, J. Thomas-fermi model: The second correction. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 24, p. 2353–2361, 1981.

299 MARCH, N. The thomas-fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 6, n. 21, p. 1–101, 1957.

300 SKYLARIS, C. K. Density functional theory for calculations on molecules and materials. p. 7, 2024. Disponível em: <southampton.ac.uk/assets/centresresearch/documents/compchem/DFT_L6.pdf>.

301 JANAK, J. F. Proof that $\partial e/\partial n_i = \varepsilon_i$ in density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 18, n. 12, p. 7165, 1978.

302 SLATER, J. C.; WOOD, J. H. Statistical exchange and the total energy of a crystal. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 5, n. S4, p. 3–34, 1970.

303 ALMBLADH, C.-O.; BARTH, U. von. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 31, p. 3231–3244, 1985.

304 STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

305 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

306 BECKE, A. D. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 2, p. 1053–1062, 1988.

307 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

308 SLATER, J. C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In: *Advances in Quantum Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1972. v. 6, p. 1–92.

309 HARRIS, J.; JONES, R. The surface energy of a bounded electron gas. *Journal of Physics F*, IOP Publishing, v. 4, n. 8, p. 1170, 1974.

310 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. The exchange-correlation energy of a metallic surface. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 17, n. 11, p. 1425–1429, 1975.

311 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. *Physical Review B*, APS, v. 15, n. 6, p. 2884, 1977.

312 HARRIS, J. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. *Physical Review A*, APS, v. 29, n. 4, p. 1648, 1984.

313 KOHN, W. Density functional and density matrix method scaling linearly with the number of atoms. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 76, p. 3168–3171, 1996.

314 PERDEW, J. P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical Review Letters*, APS, v. 55, n. 16, p. 1665, 1985.

315 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.

316 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.

317 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.

318 PERDEW, J. P.; ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. *Electronic structure of solids' 91*. [S.l.]: Akademie Verlag, Berlin, 1991.

319 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.

320 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

321 COLLE, R.; SALVETTI, O. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 37, n. 4, p. 329–334, 1975.

322 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

323 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.

324 PERDEW, J. P.; TAO, J.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 120, n. 15, p. 6898–6911, 2004.

325 TRAN, F.; STELZL, J.; BLAHA, P. Rungs 1 to 4 of dft jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 144, n. 20, 2016.

326 KRISTYÁN, S.; PULAY, P. Can (semi) local density functional theory account for the london dispersion forces? *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 229, n. 3, p. 175–180, 1994.

327 PÉREZ-JORDÁ, J. M.; SAN-FABIÁN, E.; PÉREZ-JIMÉNEZ, A. J. Density-functional study of van der waals forces on rare-gas diatomics: Hartree–fock exchange. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 4, p. 1916–1920, 1999.

328 RUIZ, E.; SALAHUB, D. R.; VELA, A. Charge-transfer complexes: Stringent tests for widely used density functionals. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 30, p. 12265–12276, 1996.

329 REGEMORTER, T. V.; GUILLAUME, M.; SINI, G.; SEARS, J. S.; GESKIN, V.; BRÉDAS, J.-L.; BELJONNE, D.; CORNIL, J. Density functional theory for the description of charge-transfer processes at ttf/tcnq interfaces. *Theoretical Chemistry in Belgium*, Springer, p. 217–224, 2014.

330 GILL, P. M. Obituary: density functional theory (1927–1993). *Australian Journal of Chemistry*, v. 54, n. 11, p. 661–662, 2001.

331 LYNCH, B. J.; TRUHLAR, D. G. How well can hybrid density functional methods predict transition state geometries and barrier heights? *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 13, p. 2936–2941, 2001.

332 FILIPPI, C.; GONZE, X.; UMRIGAR, C.; SEMINARIO, J. *Recent developments and applications of modern density functional theory*. [S.l.]: Elsevier Amsterdam, 1996.

333 GILL, P. M.; ADAMSON, R. D.; POPLE, J. A. Coulomb-attenuated exchange energy density functionals. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 88, n. 4, p. 1005–1009, 1996.

334 LEININGER, T.; STOLL, H.; WERNER, H.-J.; SAVIN, A. Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 275, n. 3-4, p. 151–160, 1997.

335 IIKURA, H.; TSUNEDA, T.; YANAI, T.; HIRAO, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 8, p. 3540–3544, 2001.

336 VYDROV, O. A.; HEYD, J.; KRUKAU, A. V.; SCUSERIA, G. E. Importance of short-range versus long-range hartree-fock exchange for the performance of hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 7, 2006.

337 KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 22, 2006.

338 CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 128, n. 8, 2008.

339 ROWE, D. Equations-of-motion method and the extended shell model. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 40, n. 1, p. 153, 1968.

340 MONKHORST, H. J. Calculation of properties with the coupled-cluster method. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 12, n. S11, p. 421–432, 1977.

341 EMRICH, K. An extension of the coupled cluster formalism to excited states (i). *Nuclear Physics A*, Elsevier, v. 351, n. 3, p. 379–396, 1981.

342 EMRICH, K. An extension of the coupled cluster formalism to excited states:(ii). approximations and tests. *Nuclear Physics A*, Elsevier, v. 351, n. 3, p. 397–438, 1981.

343 GEERTSEN, J.; RITTBY, M.; BARTLETT, R. J. The equation-of-motion coupled-cluster method: Excitation energies of be and co. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 164, n. 1, p. 57–62, 1989.

344 STANTON, J. F.; BARTLETT, R. J. The equation of motion coupled-cluster method. a systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 9, p. 7029–7039, 1993.

345 BARTLETT, R. J.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 79, n. 1, p. 291–352, 2007.

346 WICK, G.-C. The evaluation of the collision matrix. *Physical Review*, APS, v. 80, n. 2, p. 268, 1950.

347 FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. *Quantum theory of many-particle systems*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

348 YABANA, K.; BERTSCH, G. Time-dependent local-density approximation in real time. *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 7, p. 4484, 1996.

349 PETERSILKA, M.; GOSSMANN, U.; GROSS, E. K. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Physical review letters*, APS, v. 76, n. 8, p. 1212, 1996.

350 CHONG, D. P. Recent advances in density functional methods. World Scientific, 1995.

351 JAMORSKI, C.; CASIDA, M. E.; SALAHUB, D. R. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N2 as a case study. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 104, n. 13, p. 5134–5147, 1996.

352 GROSS, E. K. U.; MAITRA, N. T. Introduction to tddft. In: MARQUES, M. A.; MAITRA, N. T.; NOGUEIRA, F. M.; GROSS, E.; RUBIO, A. (Ed.). *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 53–99.

353 MARQUES, M. A.; GROSS, E. K. Time-dependent density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 55, n. 1, p. 427–455, 2004.

354 KOHL, H.; DREIZLER, R. Time-dependent density-functional theory: conceptual and practical aspects. *Physical Review Letters*, APS, v. 56, n. 19, p. 1993, 1986.

355 GHOSH, S. K.; DHARA, A. K. Density-functional theory of many-electron systems subjected to time-dependent electric and magnetic fields. *Physical Review A*, APS, v. 38, n. 3, p. 1149, 1988.

356 DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

357 MARQUES, M. A.; MAITRA, N. T.; NOGUEIRA, F. M.; GROSS, E. K.; RUBIO, A. *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. [S.l.]: Springer, 2012. v. 837.

358 TAMM, I. Relativistic interaction of elementary particles. In: *Selected Papers*. [S.l.]: Springer, 1991. p. 157–174.

359 DANCOFF, S. Non-adiabatic meson theory of nuclear forces. *Physical Review*, APS, v. 78, n. 4, p. 382, 1950.

360 FANO, U. *Atomic collisions and spectra*. [S.l.]: Elsevier, 2012.

361 COULSON, C. A. *Valence*. Oxford: Clarendon Press, 1952. First edition.

362 GERLOCH, M. *Orbitals, terms and states*. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2020.

363 LENNARD-JONES, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 25, p. 668–686, 1929.

364 HUND, F. Zur deutung einiger erscheinungen in den molekelspektren. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 36, n. 9, p. 657–674, 1926.

365 MULLIKEN, R. S. Electronic states and band spectrum structure in diatomic molecules. iv. hund's theory; second positive nitrogen and swan bands; alternating intensities. *Physical Review*, APS, v. 29, n. 5, p. 637, 1927.

366 HEITLER, W.; LONDON, F. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 44, n. 6, p. 455–472, 1927.

367 UCDavis ChemWiki. *Atomic Orbitals*. [S. l.]: [s. n.], 2014. Disponível em: <https://chem.libretexts.org>. Acesso em: 30 mar. 2026. Disponível em: <https://chem.libretexts.org>.

368 NIKKOLAS. *Molecular Orbital Theory*. 2021. Sketchfab. Acessado em: 30 de março de 2026. Disponível em: <https://sketchfab.com>.

369 KASHINSKI, D.; CHASE, G.; NELSON, R.; NALLO, O. D.; SCALES, A.; VANDERLEY, D.; BYRD, E. Harmonic vibrational frequencies: approximate global scaling factors for tpss, m06, and m11 functional families using several common basis sets. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 121, n. 11, p. 2265–2273, 2017.

370 ERMER, O.; LIFSON, S. Normal mode analysis of alkenes by the consistent force field. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 51, n. 2, p. 261–272, 1974.

371 NETO, N.; LAURO, C. D.; CASTELLUCCI, E.; CALIFANO, S. Vibrational spectra and molecular conformation of cyclenes—i vibrational assignment and valence force field of cyclohexene and cyclohexene-d10. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 23, n. 6, p. 1763–1774, 1967.

372 SHIMANOUCHI, T. Tables of molecular vibrational frequencies. U.S. Department of Commerce, 1967.

APÊNDICE A – MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL

A.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A.1.1 Teoria de Born-Huang

Born, Oppenheimer e Huang [48, 49] propuseram um modelo simplificado para sistemas multieletrônicos. Neste modelo, a energia cinética nuclear pode ser tratada como uma pequena variação comparada à energia eletrônica. Isto se deve a inércia dos núcleos ser muito maior do que a dos elétrons. Os núcleos interagem, além das repulsões internucleares, com o campo médio dos elétrons. Desta forma, a aproximação adiabática permite dissociar os movimentos eletrônicos dos nucleares, onde os núcleos se movimentam por um potencial produzido pelos elétrons, o qual se denomina "superfície de energia potencial".

A fim de descrever a dinâmica, devemos fixar as coordenadas relativas ao corpo, onde seus eixos ainda estão orientados em relação às direções do laboratório. Logo, pode-se escrever o hamiltoniano $\mathscr{H}_{\text{lab}}$ no referencial do laboratório como:

$$\mathscr{H}_{\text{lab}} = T_{\text{el}} + T_{\text{nuc}} + V, \tag{A.1}$$

onde T_{el} é a energia cinética eletrônica:

$$T_{\text{el}} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2, \tag{A.2}$$

o termo T_{nuc} é a energia cinética nuclear:

$$T_{\text{nuc}} = -\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2, \tag{A.3}$$

e V são os termos de interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente:

$$V = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \tag{A.4}$$

onde $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, ..., \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, representadas na Figura A.1. Devemos estudar as propriedades do hamiltoniano molecular, livres das degenerescências translacional e rotacional, em um referencial onde o "esqueleto nuclear" está fixo.

Assim, separamos as coordenadas do centro de massa $\vec{R}$ e as coordenadas relativas internas independentes do centro de massa $\vec{r}_i$. Designando as variáveis internas como as coordenadas das partículas em um ponto que se move junto ao sistema, onde o cálculo

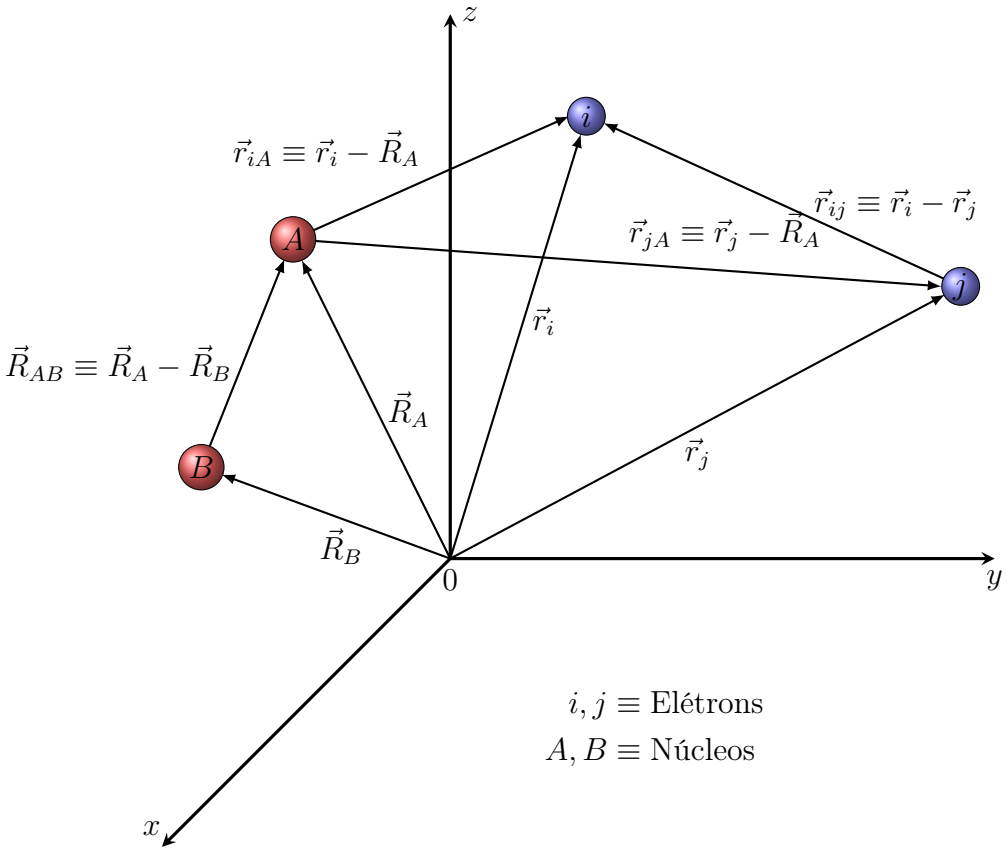


Figura A.1 – Representação pictórica de um sistema molecular arbitrário, onde i e j são as coordenadas dos elétrons e A e B são as coordenadas dos núcleos. Imagem retirada de [260].

pode ser visto com mais detalhes em [52]. No caso, usamos o centro de massa nuclear (CMN). Desta maneira, podemos reescrever a equação (A.1) [50]:

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\vec{R}, \vec{r}_i), \tag{A.5}$$

onde o primeiro termo:

$$T_{\text{CMN}} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2, \tag{A.6}$$

é a energia cinética do centro de massa nuclear e os demais termos da equação (A.5):

$$H_{\text{el}} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j + V(\vec{R}, \vec{r}_i), \tag{A.7}$$

é o hamiltoniano eletrônico no referencial CMN, onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo é o termo de Hughes-Eckart [50] e o último termo representa as interações coulombianas, que dependem tanto das variáveis internas $\vec{r}_i$ quanto das coordenadas do centro de massa $\vec{R}$.

Em posse do hamiltoniano molecular no novo referencial, pode-se expandir os auto-estados $|\Psi\rangle$ na base de funções eletrônicas, e os coeficientes da expansão são as

funções nucleares. Isso é feito com o intuito de desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares. Desta forma:

$$\Psi(\vec{R},\vec{r}_i)=\sum_{k=1}^{N}\chi_k(\vec{R})\Phi_k(\underline{\vec{R}},\vec{r}_i)\equiv\sum_{k=1}^{N}\chi_k\Phi_k, \tag{A.8}$$

onde $\underline{\vec{R}}$ representa a dependência paramétrica da coordenada vibracional e os coeficientes χ_k são as funções nucleares. Substituindo as expressões (A.5) e (A.8) na equação de Schrödinger independente do tempo, temos:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2-\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{2M}\vec{\nabla}_i\cdot\vec{\nabla}_j+V(\vec{R},\vec{r}_i)\right]\sum_{k=1}^{N}\chi_k\Phi_k=\mathcal{E}_{\mathrm{TOT}}\sum_{k=1}^{N}\chi_k\Phi_k. \tag{A.9}$$

Seja a propriedade do laplaciano:

$$\nabla_R^2\big(\chi_k\Phi_k\big)=\big(\nabla_R^2\chi_k\big)\Phi_k+\chi_k\nabla_R^2\Phi_k+2\vec{\nabla}_R\chi_k\cdot\vec{\nabla}_R\Phi_k. \tag{A.10}$$

Substituindo a identidade (A.10) na equação (A.9), projetando sobre o estado eletrônico l-ésimo, Φ_l^*, e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, temos:

$$\begin{aligned}\sum_{l=1}^{N}\Bigg[&-\frac{1}{2\mu}\Big(\nabla_R^2\chi_k\delta_{kl}+\chi_l\big(\nabla_R^2\big)_{lk}+2\vec{\nabla}_R\cdot\big(\vec{\nabla}_R\big)_{lk}\chi_k\Big)-\chi_k\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\big(\nabla_i^2\big)_{lk}\\&-\chi_k\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{2M}\big(\vec{\nabla}_i\cdot\vec{\nabla}_j\big)_{lk}+\chi_k(V)_{lk}\Bigg]=\mathcal{E}_{\mathrm{TOT}}\sum_{l=1}^{N}\delta_{kl}\chi_k,\end{aligned} \tag{A.11}$$

onde, pela relação de completeza, considera-se a base como ortonormal $\langle\Phi_k|\Phi_l\rangle=\delta_{kl}$ e usamos a notação $\langle\Phi_l|A|\Phi_k\rangle=A_{lk}$. Após algumas manipulações algébricas, a equação (A.11) resulta em:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2+(\mathscr{H})_{kk}-\frac{1}{\mu}(\vec{\nabla}_R)_{kk}\cdot\vec{\nabla}_R-\mathcal{E}_{\mathrm{TOT}}\right]\chi_k=\sum_{l\neq k}\left[-(\mathscr{H})_{lk}+\frac{1}{\mu}(\vec{\nabla}_R)_{lk}\cdot\vec{\nabla}_R\right]\chi_l, \tag{A.12}$$

com os termos diagonais à esquerda e os não-diagonais à direita da equação. Ainda definimos:

$$(H)_{lk}=-\frac{1}{2}(\nabla_R^2)_{lk}-\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2\right)_{lk}-\frac{1}{2M}\left(\sum_{i,j=1}^{N}\vec{\nabla}_i\cdot\vec{\nabla}_j\right)_{lk}+(V)_{lk}, \tag{A.13}$$

como o elemento de matriz do hamiltoniano molecular no referencial CMN. A expressão (A.12) forma um conjunto de equações diferenciais acopladas. A solução exata fornece as funções nucleares χ_k e, consequentemente, as funções eletrônicas e as energias totais de cada estado da molécula. Note que as funções eletrônicas são autofunções de H_{el} e, por conseguinte, dependem da escolha particular deste hamiltoniano. Ainda hoje, o desenvolvimento de métodos para obter superfícies de energia potencial é uma área atual de pesquisa [261, 262]

A.1.2 Aproximação Adiabática

Assuma o desacoplamento dos estados eletrônicos de tal maneira que exista um único termo da expansão na base de funções eletrônicas (A.8) para cada estado molecular [51]:

$$\Psi \equiv \Psi_{\text{ad}} = \chi_k \Phi_k, \tag{A.14}$$

logo, a equação (A.12) reduz-se a apenas:

$$\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 + (\mathscr{H})_{kk} - \frac{1}{\mu}(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R - \mathscr{E}_{\text{TOT}} \right] \chi_k = 0. \tag{A.15}$$

A equação (A.15) representa a equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula de massa μ movendo-se em um potencial definido como:

$$U_k(R) = (\mathscr{H})_{kk} - \frac{1}{\mu}(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R. \tag{A.16}$$

Portanto, as $U_k(R)$ são as "superfícies de energia potencial" para o movimento dos núcleos. O segundo termo da equação acima é denominado "acoplamento diagonal dos momentos nucleares". Devido a presença da massa reduzida dos núcleos μ no denominador, esse fator representa uma pequena contribuição as superfícies de energia potencial. Assumindo que as funções eletrônicas são normalizadas e a propriedade de probabilidade condicional [50]:

$$\int dr_i \Phi_k^* \Phi_k = 1 \Rightarrow \vec{\nabla}\left(\int dr_i \Phi_k^* \Phi_k \right) = 0, \tag{A.17}$$

e, considerando que as funções eletrônicas sejam reais, essa relação toma a seguinte forma:

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \int dr_i \Phi_k^* \vec{\nabla}_R \Phi_k = 0, \tag{A.18}$$

este termo anula o segundo termo da equação (A.16). Mesmo que as Φ_k sejam complexas, é possível redefini-las (multiplicadas por uma fase) de modo que a equação (A.18) continue a ser válida [50, 51]. Portanto, consideraremos que o termo de acoplamento diagonal é nulo. Assim, a superfície de energia potencial será dada por:

$$U_k(R) = (H)_{kk}. \tag{A.19}$$

A forma do hamiltoniano eletrônico H_{el} determina o conjunto base $\{\Phi_k\}$, ou seja, temos uma "representação". Cada representação tem um conjunto particular de superfícies de energias potenciais $\{U_k\}$ com o respectivo conjunto de estados eletrônicos.

A.1.3 Aproximação de Núcleos Fixos

O hamiltoniano eletrônico na representação de Born-Oppenheimer tem como principal característica a massa nuclear tão grande que a tomamos como infinita e, como consequência, imóveis dentro do referencial considerado. Assim, a equação (A.15) toma a seguinte forma:

$$H_{\mathrm{el}} = H_{\mathrm{BO}} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + V. \tag{A.20}$$

A equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H_{\mathrm{BO}}(\Phi)_k = (E)_k(\Phi)_k, \tag{A.21}$$

dentro da aproximação adiabática, os termos fora da diagonal principal são desprezados. Isto é, há o desacoplamento total entre os estados eletrônicos. Logo, a equação (A.12) tem a forma:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + (E)_k + \left(-\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \frac{1}{M}\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \right)_{kk} - \mathcal{E}_{\mathrm{TOT}} \right] \chi_k = 0, \tag{A.22}$$

o terceiro elemento da equação acima é nulo devido a equação (A.18). A **Aproximação Born-Oppenheimer** consiste em desprezar todos os termos envolvendo massas ou operadores nucleares, ou seja, $M \to \infty$. Assim, a equação (A.22) resulta em:

$$\left[-\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + (E)_k - \mathcal{E}_{\mathrm{TOT}} \right] \chi_k = 0, \tag{A.23}$$

onde:

$$U_k = (E)_k - \mathcal{E}_{\mathrm{TOT}}, \tag{A.24}$$

são as superfícies de energia potencial geradas pelas energias eletrônicas. Assim, na aproximação de Born-Oppenheimer, essas superfícies e as funções de onda eletrônicas não contêm informações sobre a massa nuclear. A Figura A.2 é uma representação esquemática de uma curva de energia potencial qualquer.

Em uma dada geometria, a aproximação de Born-Oppenheimer fornece as bases para a separação dos espectros eletrônicos, rotacionais e vibracionais. Como verificamos, para uma única superfície de energia potencial, é possível obter vários níveis vibracionais e rotacionais. Entretanto, esta aproximação é útil quando tratamos a superfície de energia potencial isolada. A correção de Born-Oppenheimer diagonal se faz necessária para reproduzir dados experimentais da ordem de 10^{-2} eV em moléculas contendo átomos de hidrogênio [50], o que tem pouca relevância na determinação da geometria de equilíbrio.

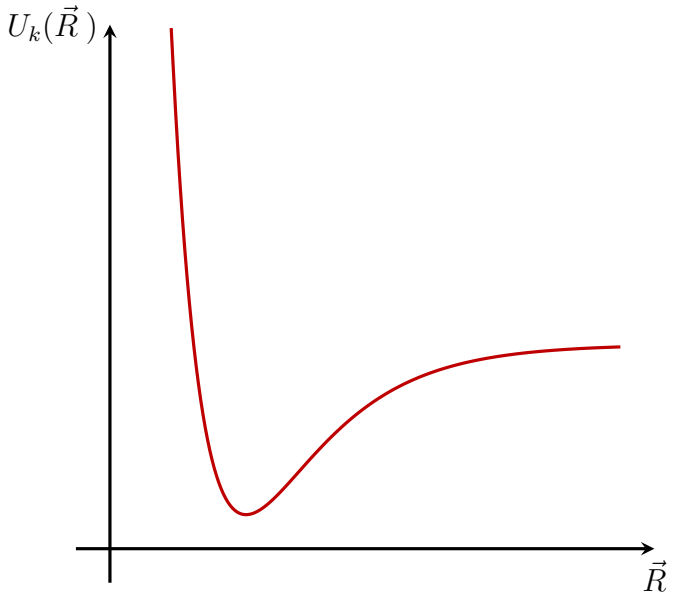


Figura A.2 – Representação esquemática de uma curva de energia potencial produzido pelos elétrons, por onde se movimentam os núcleos. Imagem elaborada pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42].

A.2 MÉTODO HARTREE-FOCK

Nesta seção, descrevemos o alvo molecular como um problema de muitos corpos dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, cujas soluções da equação de Schrödinger não-relativística são estados estacionários. Como a solução exata é impraticável, recorremos à metodologias de forma a obter soluções aproximadas. Uma delas é o **método variacional de campo auto-consistente de Hartree-Fock**. Além de ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada do estado fundamental para o problema de muitos corpos, é a primeira aproximação para outros métodos, onde aproximações adicionais são acrescentadas para uma melhor descrição do problema, por exemplo, Interação de Configuração [260,263], teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset [264–266], *Coupled-Cluster* [267–269], etc.

A.2.1 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree-Fock equivale a aproximação de orbitais moleculares. Isto é, transformamos *um* problema de N orbitais em N problemas de *um* orbital, tornando o sistema tratável. Considere o problema eletrônico de autovalores:

$$H_{el}\Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N) = E_0\Phi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N), \tag{A.25}$$

onde H_{el} é o hamiltoniano eletrônico, E_0 é a energia eletrônica e Φ_0 é a função de onda eletrônica.

Devido ao princípio de indistinguibilidade para sistemas fermiônicos, a função de onda de um sistema de muitos corpos deve ser antissimétrica em uma troca de coordenadas entre dois elétrons. Essa característica é representada matematicamente por um determinante; assim, expandimos a função de onda eletrônica em um conjunto completo de funções determinantes, denominadas Determinantes de Slater [270]. A terceira apro-

ximação consiste em utilizar um único determinante, a partir do princípio variacional, a fim de obter a melhor função de onda. Na notação de Szabo e Ostlund [260], a função de onda de muitos elétrons é escrita como:

$$\Phi_0(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1)\\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N)\end{vmatrix}, \tag{A.26}$$

onde $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ é o fator de normalização e as $\chi_j(\vec{x}_i)$ dependem parametricamente das coordenadas nucleares. Esse determinante é constituído pelo estado de um conjunto de spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle. \tag{A.27}$$

O spin-orbital é formado pelo produto da posição espacial do elétron $\psi(\vec{r}\,)$ e seu spin: *up* para $\alpha(\omega)$ e *down* para $\beta(\omega)$:

$$\chi(\vec{x}\,)=\begin{cases}\psi(\vec{r}\,)\alpha(\omega),\\ \psi(\vec{r}\,)\beta(\omega),\end{cases} \tag{A.28}$$

onde $\vec{r}$ é o vetor que contém as três coordenadas espaciais, ω é a coordenada de spin e $\vec{x}$ é o vetor das coordenadas espaciais e de spin, ou seja, $\vec{x}=(\vec{r},\omega)$.

O princípio variacional tem o intuito de obter o melhor conjunto $\chi_j(\vec{x}_j)$, tal que minimize[1] a energia eletrônica do estado fundamental:

$$E_0=\langle\Phi_0|H_{el}|\Phi_0\rangle=\sum_{a=1}^{N}\langle a|h|a\rangle+\frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N}\langle ab|ab\rangle-\langle ab|ba\rangle, \tag{A.29}$$

onde H_{el} é o hamiltoniano eletrônico dado pela equação (A.20) e a energia eletrônica está escrita na forma de um funcional de spin-orbitais: $\langle a|h|a\rangle$ representa a integral de um elétron; $\langle ab|ab\rangle$ e $\langle ab|ba\rangle$ representam as integrais de dois elétrons. Isto é:

$$h_{aa}=\langle a|h|a\rangle=\int d^4x_i\chi_a^*(\vec{x}_i)h(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i)=\int d^4x_i\chi_a^*(\vec{x}_i)\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}}\right]\chi_a(\vec{x}_i), \tag{A.30}$$

é a integral de um elétron relativa a média das energias cinética e potencial entre a atração nuclear e do elétron em questão;

$$J_{ab}=\langle ab|ab\rangle=\int\int d^4x_i d^4x_j\chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b^*(\vec{x}_j)\chi_b(\vec{x}_j), \tag{A.31}$$

é a integral de dois elétrons de Coulomb, a qual representa o potencial repulsivo local médio entre os elétrons da nuvem eletrônica. E:

$$K_{ab}=\langle ab|ba\rangle=\int\int d^4x_i d^4x_j\chi_a^*(\vec{x}_i)\chi_b(\vec{x}_i)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b^*(\vec{x}_j)\chi_a(\vec{x}_j). \tag{A.32}$$

[1] O método otimiza um funcional em seus extremos, ou seja, máximos e mínimos. Todavia, a solução para o problema é aquela que minimiza o funcional [260].

é a integral de dois elétrons de Troca, sem analogia clássica, que representa a natureza antissimétrica do determinante de Slater.

O método dos multiplicadores de Lagrange permite obter o mínimo do funcional de energia eletrônica no estado fundamental, $E_0[\chi_a(\vec{x}_i)]$, em relação aos spin-orbitais, cujo vínculo é dado por:

$$\langle a|b\rangle - \delta_{ab} = 0. \tag{A.33}$$

Deste modo, o funcional $\mathcal{L}[\chi_a(\vec{x}_i)]$ a ser minimizado é definido por:

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = \left\{ \sum_{a=1}^{N} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \right\} - \sum_{a=1}^{N}\sum_{b=1}^{N} \epsilon_{ba}\big(\langle a|b\rangle - \delta_{ab}\big), \tag{A.34}$$

onde ϵ_{ab} é o multiplicador de Lagrange. Aplicando o princípio de Hamilton em relação ao spin-orbital, ou seja, $\delta\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = 0$. Obtemos a seguinte equação:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \epsilon_{ba}\chi_a(\vec{x}_i), \tag{A.35}$$

onde definimos f como *operador de Fock*:

$$f(\vec{x}_i) \equiv h(\vec{r}_i) + \sum_{b=1}^{N} \big[\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\big], \tag{A.36}$$

e

$$\mathcal{J}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) \equiv \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}\chi_b(\vec{x}_j)\right]\chi_a(\vec{x}_i), \tag{A.37}$$

$$\mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) \equiv \left[\int d^4x_j \chi_b^*(\vec{x}_j)\frac{1}{r_{ij}}\chi_a(\vec{x}_j)\right]\chi_b(\vec{x}_i), \tag{A.38}$$

são os operadores de Coulomb e de Troca, os quais são representações de operadores das integrais de dois elétrons descritas nas equações (A.31) e (A.32). A equação (A.35) não está na forma canônica conhecida da equação de Hartree-Fock, pois a função de onda $|\Phi_0\rangle$ formada pelos spin-orbitais $\{\chi_a\}$ apresenta certa flexibilidade, não sendo único o conjunto de spin-orbitais que minimiza a energia. No entanto, é possível obter um único conjunto de spin-orbitais, $\{\chi'_a\}$, por meio de uma transformação unitária, para o qual a matriz dos multiplicadores de Lagrange (com elementos de matriz ϵ_{ab}) se torna diagonal. Isto é,

$$\chi'_a = \sum_b U_{ab}\chi_b \Rightarrow f'(\vec{x}_i)\chi'_a(\vec{x}_i) = \epsilon'_a\chi'_a(\vec{x}_i). \tag{A.39}$$

Esta transformação unitária, denotada por U (com $U^\dagger = U^{-1}$), efetua uma rotação nos spin-orbitais, gerando uma nova formulação para a função de onda. O determinante transformado corresponde ao determinante original multiplicado por um fator de fase. Como os observáveis relevantes dependem exclusivamente do módulo quadrado do determinante, as funções de onda antes e depois da transformação, expressas em termos dos spin-orbitais $\{\chi_b\}$ e $\{\chi'_a\}$, são idênticas. Quando U é uma matriz real, o fator de fase assume valores de ± 1. Ademais, o operador de Fock f permanece inalterado mediante qualquer transformação unitária arbitrária dos orbitais de spin, ou seja, $f'(\vec{x}_i) = f(\vec{x}_i)$.

Para não carregar a notação, retiramos os apóstrofos e assim reescrevemos as equações canônicas de Hartree-Fock:

$$f(\vec{x}_i)\chi_a(\vec{x}_i) = \epsilon_a\chi_a(\vec{x}_i), \tag{A.40}$$

tal que,

$$f(\vec{x}_i) = h(\vec{r}_i) + v_{HF}(\vec{x}_i), \tag{A.41}$$

onde é o potencial efetivo de Hartree-Fock definido por:

$$v_{HF}(\vec{x}_i) \equiv \sum_{b=1}^{N} \left[\mathcal{J}_b(\vec{x}_i) - \mathcal{K}_b(\vec{x}_i)\right], \tag{A.42}$$

onde o somatório representa a interação média do i-ésimo elétron com os outros $(N-1)$ elétrons da molécula. A equação (A.40) trata-se de um sistema de equações íntegro-diferenciais acopladas, em que o operador de Fock varia de acordo com suas autofunções dos spin-orbitais e as energias dos spin-orbitais são seus autovalores.

Para resolver a equação (A.40), introduzimos um conjunto base de funções como uma expansão linear de orbitais atômicos. De fato, a equação (A.40) é mais precisamente uma pseudo-equação de autovalores, uma vez que o operador de Fock depende funcionalmente do conjunto de soluções $\{\chi_a\}$ por meio dos operadores de Coulomb e Troca. Portanto, podemos transformar as equações íntegro-diferenciais em um conjunto de equações matriciais.

A.2.2 Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

Trataremos nesta tese do método Hartree-Fock Restrito apenas para camadas fechadas. Contudo, há a formulação do método Hartree-Fock Irrestrito ou, simplesmente, de camada aberta, tal que o número de elementos do conjunto de spin-orbitais não seja um número par. Essa formulação também é conhecida como *equações de Poble-Nesbet* [260].

Um sistema de camada fechada obedece à condição necessária e suficiente de que todos os orbitais estejam ocupados por pares de elétrons, garantindo assim que o estado fundamental da molécula seja um singleto. Com esse conjunto de funções, as equações integro-diferenciais de Hartree-Fock podem ser convertidas em um conjunto de equações matriciais conhecidas como as "equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall" [271–273]. Um conjunto restrito de spin-orbitais tem a forma [260]:

$$\chi_c(\vec{x}) = \begin{cases} \psi_b(\vec{r})\alpha(\omega), \\ \psi_b(\vec{r})\beta(\omega), \end{cases} \tag{A.43}$$

A autofunção de onda do estado fundamental restrito para sistemas de camada fechada é dada por:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\cdots\psi_a\bar{\psi}_a\cdots\psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle. \tag{A.44}$$

Dessa forma, substituímos as equações (A.43) e (A.44) na equação (A.40), obtendo dois sistemas de $N/2$ equações (uma para spin *up*-orbitais e outra para spin *down*-orbitais). Multiplicando pelos complexos conjugados das funções de spin e integrando (mais detalhes em [260]), obtemos a equação de Hartree-Fock espacialmente de camada fechada:

$$f(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \epsilon_b\psi_b(\vec{r}_i), \qquad (b = 1, \cdots, N/2), \tag{A.45}$$

agora o operador de Fock é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = h(\vec{r}_i) + \sum_{a=1}^{N/2} \big[2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)\big], \tag{A.46}$$

note que a equação acima difere da equação (A.42) por um termo multiplicativo 2 no operador de Coulomb, pois o somatório corresponde aos $N/2$ spin-orbitais. Isto acarreta na forma da energia Hartree-Fock de camada fechada descrita pela equação (A.29). Isto é:

$$E_0 = 2\sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \big(2J_{ab} - K_{ab}\big), \tag{A.47}$$

sendo a energia de cada orbital espacial ϵ_a escrita como:

$$\epsilon_a = h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2} \big(2J_{ab} - K_{ab}\big). \tag{A.48}$$

As soluções obtidas através da equação (A.45) são compostas por orbitais espaciais escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos. Roothaan demonstrou que a expansão dos orbitais em um conjunto base conhecido faz com que a equação de Hartree-Fock de camada fechada se transforme em um conjunto de equações algébricas solúveis através de técnicas matriciais [271]. Os orbitais atômicos constituem um conjunto de funções de base $\{\phi_\mu(\vec{r}) \,|\, \mu = 1, 2, \cdots, K\}$ quadrado-integráveis, cuja expansão linear é dada por:

$$\psi_b(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu b}\phi_\mu(\vec{r}_i), \tag{A.49}$$

sendo os coeficientes da expansão, $C_{\mu b}$, representantes da contribuição de cada um dos K orbitais atômicos para cada orbital molecular espacial.

Uma base de orbitais espaciais atômicos recorrente é escrita como um conjunto de funções gaussianas-cartesianas [114, 115]. As funções gaussianas têm a seguinte forma:

$$\begin{aligned}\phi_\mu(\vec{r}_i) =& \sqrt{\frac{n!l!m!(8\alpha)^{n+l+m}}{(2n)!(2l)!(2m)!}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}(x_i - X_A)^l(y_i - Y_A)^m(z_i - Z_A)^n \\ &\times \exp\Big[-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\Big],\end{aligned} \tag{A.50}$$

onde $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ é a posição espacial dos elétrons, $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ é a posição da função onde está centrada, α representa o alcance da função e a soma $(l + m + n)$ determina o tipo de função, conforme a tabela A.1.

Uma das principais propriedades das funções gaussianas-cartesianas é que a combinação linear dessas funções garante uma função gaussiana-cartesiana resultante. Ou seja, é garantido que a combinação de duas funções gaussianas centradas em diferentes centros resulta em uma função gaussiana centrada em outro ponto. Além disso, a utilização de uma combinação linear de um número significativo de funções gaussianas-cartesianas oferece uma excelente aproximação para descrever os orbitais espaciais. Isso se deve ao fato de que todas as integrais são analíticas. Mesmo quando gaussianas-esféricas são

Tabela A.1 – Tipo de função gaussiana-cartesiana.

Tipo de função	$l+m+n$
s	0
p	1
d	2
f	3
$\vdots$	$\vdots$

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

necessárias, a avaliação integral é mais simples na base cartesiana, uma vez que as funções esféricas podem ser expressas utilizando as funções cartesianas.

Anteriormente, aplicamos o método dos multiplicadores de Lagrange a fim de obter o mínimo do funcional de energia eletrônica no estado fundamental em função dos spin-orbitais. Todavia, agora o método utiliza o funcional da energia eletrônica no estado fundamental em função dos coeficientes $C_{\mu b}$, ou seja, $E_0 = E_0[\{C_{\mu b}\}]$. Portanto:

$$\sum_{\nu=1}^{K} F_{\mu\nu} C_{\nu b} = \sum_{\nu=1}^{K} \epsilon_b S_{\mu\nu} C_{\nu b}, \tag{A.51}$$

tal que, o elemento de matriz de Sobreposição ou *overlap*, $S_{\mu\nu}$, é escrito da seguinte maneira:

$$S_{\mu\nu} = \int d^3 r_i \phi_\mu^*(\vec{r}_i)\phi_\nu(\vec{r}_i), \tag{A.52}$$

cuja matriz hermitiana com dimensão $K \times K$ na base $\{\phi_\mu\}$ não é necessariamente ortogonal. Isto é, os elementos na diagonal principal são unitários e os elementos fora da diagonal principal têm valores entre $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$. Assim, é possível diagonalizar a matriz hermitiana através de uma transformação unitária. Ainda na equação (A.51), o elemento de matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, é escrito como:

$$F_{\mu\nu} = \int d^3 r_i \phi_\mu^*(\vec{r}_i) f(\vec{r}_i) \phi_\nu(\vec{r}_i) = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + G_{\mu\nu}, \tag{A.53}$$

onde $f(\vec{r}_i)$ é dado pela expressão (A.46) e, portanto, podemos escrever o operador de Fock como a soma do operador de um elétron (*i. e.*, operadores de energia cinética e interação elétron-núcleo), $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, e do operador de dois elétrons (*i. e.*, operadores Coulomb e Troca), $G_{\mu\nu}$. Isto é,

$$T_{\mu\nu} \equiv \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right] \varphi_\nu(\vec{r}_i), \tag{A.54}$$

é o elemento de matriz do operador de energia cinética, $T_{\mu\nu}$;

$$V_{\mu\nu}^{\text{nuc}} \equiv \int d^3 r_i \varphi_\mu^*(\vec{r}_i) \left[-\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \varphi_\nu(\vec{r}_i), \tag{A.55}$$

é o elemento de matriz do operador de interação elétron-núcleo, $V_{\mu\nu}^{\text{nuc}}$, e o elemento de matriz do operador de dois elétrons é escrito como:

$$G_{\mu\nu} \equiv \sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\lambda\sigma}\Big[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\Big], \tag{A.56}$$

sendo $P_{\lambda\sigma}$ o elemento de matriz densidade de carga, dado por:

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{a=1}^{N/2} C_{\mu a}C_{\nu a}^{*}\ , \tag{A.57}$$

e a integral de dois elétrons é dada por:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int\int d^3r_i d^3r_j \varphi_\mu^*(\vec{r}_i)\varphi_\nu(\vec{r}_i)\frac{1}{r_{ij}}\varphi_\sigma^*(\vec{r}_j)\varphi_\lambda(\vec{r}_j). \tag{A.58}$$

As equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall em forma matricial podem ser escritas simplesmente como:

$$\boldsymbol{FC} = \boldsymbol{SC\epsilon}. \tag{A.59}$$

A matriz $\boldsymbol{F}$ depende de $\boldsymbol{C}$, consequentemente, as equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall são não-lineares e, assim, devem ser resolvidas de maneira iterativa. Contudo, como observamos anteriormente, o conjunto base $\{\phi_\mu\}$ geralmente não é ortogonal, uma vez que $\boldsymbol{S} \neq \mathbb{I}$. Deste modo, devemos aplicar um processo de diagonalização (ortogonalização simétrica ou canônica [260]), cuja matriz responsável pela transformação, $\boldsymbol{X}$, respeite:

$$\boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{SX} = \mathbb{I}, \tag{A.60}$$

tais como as equações:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{X}^\dagger\boldsymbol{fX}, \tag{A.61}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{XC'}, \tag{A.62}$$

transforme a equação (A.59) em uma pseudo-equação de autovalor ou em uma equação de autovalor matricial:

$$\boldsymbol{F'C'} = \boldsymbol{C'\epsilon}, \tag{A.63}$$

ou seja, é a equação (linear) de Hartree-Fock-Roothaan-Hall transformada.

Resumindo, a solução do método Hartree-Fock decorre de um processo *ab-initio* de campo autoconsistente. Isto é, as equações do problema são resolvidas usando um método não-linear, como o de iteração, onde o cálculo começa a partir da escolha do conjunto base e das coordenadas nucleares. Então, busca-se uma função de onda eletrônica, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, por intermédio de campos médios das M cargas dos núcleos e dos elétrons que interagem entre si. O protocolo, segundo Szabo e Ostlund [260], deve ocorrer da seguinte maneira:

1. Especifique a molécula (o conjunto de coordenadas nucleares $\{\vec{R}_A\}$, números atômicos $\{Z_A\}$ e o número de elétrons N) e um conjunto base $\{\phi\}$.

2. Calcule todas as integrais necessárias: $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ e as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

3. Diagonalize a matriz de Sobreposição **S** e obtenha uma matriz de transformação **X**.

4. Insira um valor inicial para a matriz de densidade **P**.

5. Calcule a matriz de Fock de dois elétrons **G** a partir da matriz de densidade **P** e as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

6. Adicione a matriz **G** a matriz do hamiltoniano de caroço $\mathbf{H}^{\text{core}}$ para obter a matriz de Fock **F**.

7. Obtenha a matriz de Fock transformada **F'** $= \mathbf{X}^{\dagger}\mathbf{F}\mathbf{X}$.

8. Diagonalize **F'** para obter as matrizes de coeficientes **C'** e de energia dos orbitais $\boldsymbol{\epsilon}$.

9. Calcule **C** $=$ **X C'**.

10. Obtenha uma nova matriz de densidade $\mathbf{P}^{(\text{i})}$ a partir de da matriz de coeficientes **C**.

11. Compare as matrizes de densidade atual $\mathbf{P}^{(\text{i})}$ e do processo anterior $\mathbf{P}^{(i-1)}$ para verificar se o processo convergiu dentro de um critério pré-definido. Se o processo não tenha convergido, retorne ao passo 5.

12. Se o processo tenha convergido, então use a solução resultante representados por **C**, **P**, **F**, etc., para calcular os valores esperados e outras quantidades de interesse.

O êxito do processo autoconsistente pode-ser calculado, por exemplo, a energia do estado fundamental do sistema. Assim, seja a energia eletrônica de Hartree-Fock conforme a equação (A.47):

$$E_0 = 2\sum_{a=1}^{N/2} h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2}\sum_{b=1}^{N/2}\big(2J_{ab} - K_{ab}\big). \tag{A.64}$$

Por definição, o operador $\boldsymbol{F'}$, dado pelas equações (A.53) e (A.61), resulta nas energias dos orbitais:

$$\epsilon_a = f_{aa} = h_{aa} + \sum_{a=1}^{N/2}\big(2J_{ab} - K_{ab}\big), \tag{A.65}$$

onde os elementos de matriz da equação acima são os valores esperados do operador de Fock de camada fechada. Isto é, h_{aa} é o valor esperado do hamiltoniano de um elétron no a-ésimo orbital, e os termos no somatório são os valores esperados das integrais de dois elétrons (os elementos de matriz do operador de Coulomb e de troca). Assim, o valor $-\epsilon_a$ pode ser interpretado razoavelmente como o potencial de ionização observado, segundo o teorema de Koopmans [274]. Substituindo a equação (A.65) na equação (A.64), obtemos:

$$E_0 = \sum_{a=1}^{N/2}\big(h_{aa} + f_{aa}\big) = \sum_{a=1}^{N/2}\big(h_{aa} + \epsilon_{aa}\big), \tag{A.66}$$

ou, usando a equação (A.64) na equação (A.53), podemos escrever a energia eletrônica de Hartree-Fock como:

$$E_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\big(H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + F_{\mu\nu}\big), \tag{A.67}$$

consequentemente, pode-se calcular a energia total do sistema como sendo:

$$\mathcal{E}_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B=1}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \tag{A.68}$$

é a quantidade de interesse, pois a geometria de equilíbrio ocorre quando a energia total é mínima.

A.3 TEORIA *COUPLED-CLUSTER*

Nesta seção, abordaremos um método pós-Hartree-Fock capaz de obter a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática. Apesar de sua eficiência, a teoria apresenta equações acopladas que devem ser resolvidas de forma autoconsistente. Isto é, o desenvolvimento desta teoria envolve operadores não-hermitianos e não se trata de uma teoria variacional. Consequentemente, sua implementação computacional resulta em cálculos mais custosos em comparação aos Métodos Hartree-Fock e à Teoria do Funcional da Densidade descritos neste Apêndice. Esse método foi originalmente desenvolvido entre 1958 e 1978 por Fritz Coester [275], Jiří Čížek [269, 276], Hermann G. Kümmel [277, 278] e K. H. Lührmann [279].

A.3.1 O Formalismo *Coupled-Cluster*

A ideia central do método *Coupled-Cluster* (CC) é tratar o sistema de muitos elétrons, separando-o em vários aglomerados (*clusters*) acoplados (*coupled*) que contêm poucos elétrons, de tal forma que, inicialmente, se calcule a interação entre os elétrons do mesmo aglomerado e, depois, a interação entre os diferentes aglomerados. Para isso, a função de onda é escrita como sendo [50, 280]:

$$|\Phi_{\text{CC}}\rangle = e^{T}|\Phi_0\rangle, \tag{A.69}$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é o determinante de Slater descrito pela equação (A.26) e T é o operador de *cluster*. Esse operador é definido como:

$$T \equiv T_1 + T_2 + \cdots + T_p, \tag{A.70}$$

tal que os operadores de *cluster* são descritos como sendo:

$$T_1 = \sum_{a=1}^{N_0}\sum_{r=N_0}^{N_v} t_a^r \mathbf{a}_r^\dagger \mathbf{a}_a, \tag{A.71}$$

$$T_2 = \sum_{a=1}^{N_0}\sum_{b>a}^{N_0}\sum_{r=N_0+1}^{N_v}\sum_{s>r}^{N_v} t_{ab}^{rs}\mathbf{a}_r^\dagger \mathbf{a}_s^\dagger \mathbf{a}_b \mathbf{a}_a, \tag{A.72}$$

e assim por diante até T_p. A notação utilizada aqui representa: $a, b, \cdots$ referem-se aos N_0 orbitais ocupados, $r, s, \cdots$ referem-se aos N_v orbitais virtuais; os coeficientes t são números reais e são denominados como amplitudes de *cluster* e, por fim, $a_\mu^\dagger$ e a_μ são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente.

Para entender o significado físico dos operadores de *cluster* de maneira didática, utiliza-se o método de Interação de Configurações (CI, sigla em inglês *para Configuration Interaction*), onde escrevemos a função de onda CI como sendo [50, 280]:

$$|\Phi_{\mathrm{CI}}\rangle = (\mathbb{I} + U_1 + U_2 + U_3 + \cdots)|\Phi_0\rangle, \tag{A.73}$$

onde escrevemos os U_i em termos dos operadores de *cluster*:

$$U_1 = T_1, \tag{A.74}$$

$$U_2 = T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2, \tag{A.75}$$

$$U_3 = T_3 + \frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2, \tag{A.76}$$

e assim por diante. De maneira geral, esses operadores são escritos como uma sequência $U_i = T_i + Q_i$, onde T_i são denominados termos conexos e Q_i são denominados termos desconexos. Assim, o termo U_1 contém todas as excitações simples, U_2 todas as excitações duplas e assim sucessivamente. Note que, por exemplo, o segundo termo contém duas excitações simples sucessivas. Portanto, como N_0 é o número de orbitais ocupados, a função de onda CC deve conter todas as substituições possíveis para ser a solução exata da equação de Schrödinger. De fato, na prática, isso é impossível, então o que se faz é truncar a expansão em relação aos termos conexos de ordens mais baixas e incluir termos desconexos para permitir que ordens maiores sejam incluídas nos operadores de *cluster*.

A equação de Schrödinger não-relativística para N elétrons dentro da aproximação de Born-Oppenheimer no método CC pode ser escrita:

$$H|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle, \tag{A.77}$$

onde E_{CC} é a energia CC composta pela energia HF e a energia de correlação eletrônica. Substituindo a equação (A.69) na equação (A.77)

$$He^T|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}e^T|\Phi_0\rangle, \tag{A.78}$$

multiplicando à esquerda por e^{-T}, temos:

$$e^{-T}He^T|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\Phi_0\rangle, \tag{A.79}$$

utilizando a expansão de Campbell-Hausdorff [50, 53], a equação (A.79) pode ser reescrita como:

$$\Big\{H + [H,T] + \frac{1}{2!}[[H,T],H] + \frac{1}{3!}[[[H,T],T],T] + \frac{1}{4!}[[[[H,T],T],T],T]\Big\}|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\Phi_0\rangle. \tag{A.80}$$

Como o operador Hamiltoniano é um operador de até dois elétrons, a expansão de Campbell-Hausdorff se limita a quatro comutadores. Além disso, como descrito

anteriormente, é impossível incluir todas as excitações de CC, então limitamos o operador T_p a um p relativamente pequeno.

A.3.2 Aproximações CCD e CCSD

Para iniciar a presente sub-seção, enunciar-se-á o teorema de Brillouin [260]:

Teorema 2 *Se $|\Phi_{HF}\rangle$ é o estado fundamental de Hartree-Fock e $|\Phi_a^r\rangle$ é um estado excitado, onde um elétron é promovido do orbital ocupado a para o orbital virtual r, então:*

$$\langle \Phi_r^s | H | \Phi_{HF} \rangle = 0. \tag{A.81}$$

O teorema de Brillouin mostra que somente as contribuições de excitações duplas podem interagir diretamente com o determinante do estado fundamental descrito pelo método HF. Entretanto, as contribuições simples, triplas, quádruplas e assim por diante contribuem para a energia de correlação por meio da interação com as duplas. Desta maneira, dentro do esquema CC, as contribuições das duplas são as mais importantes e somente as usaremos para incorporar o operador de *cluster*. Vale observar que o fato de limitarmos apenas o operador T_2 não significa que as contribuições de ordem mais alta não contribuam para a função de onda. De fato, essas contribuições estão incluídas indiretamente nos termos desconexos. Podemos escrever, então:

$$e^{-T_2} H e^{T_2} |\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}} |\Phi_0\rangle, \tag{A.82}$$

que define a aproximação CCD (*Coupled-Cluster* com substituições duplas). Ela foi originalmente denominada aproximação CPMET (*Coupled-Pair Many-Electron Theory*) por Jiří Čížek [276]. Multiplicando a equação (A.82) à esquerda por $|\Phi_0\rangle$, obtemos:

$$\langle \Phi_0 | e^{-T_2} H e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = E_{\mathrm{CC}} \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \Rightarrow E_{\mathrm{CC}} = E_0 + \sum_{a<b}^{N_0} \sum_{r<s}^{N_v} t_{ab}^{rs} \langle ab || rs \rangle, \tag{A.83}$$

que é a energia *coupled-cluster*, onde o termo E_0 representa a energia de referência (Hartree-Fock) e o segundo termo representa a correlação eletrônica proveniente de excitações duplas explicitamente.

Para obter os coeficientes *cluster*, multiplicamos a equação (A.83 à esquerda por $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ e, após várias manipulações, obtemos:

$$\begin{aligned}
(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) t_{ab}^{rs} = \langle rs || ab \rangle &- \sum_{u<v} t_{ab}^{uv} \langle uv || ab \rangle - \sum_{c<d} t_{cd}^{rs} \langle cd || ab \rangle \\
&+ \sum_{c,u} \left[t_{ac}^{ru} \langle cs || bu \rangle - t_{ac}^{su} \langle cr || bu \rangle - t_{bc}^{ru} \langle cs || au \rangle + t_{bc}^{su} \langle cs || au \rangle \right] \\
&+ \sum_{c<d} \sum_{u<v} \langle cd || uv \rangle \left[t_{ab}^{uv} t_{cd}^{rs} - 2(t_{ab}^{ru} t_{ab}^{sv} + t_{ab}^{sv} t_{cd}^{ru}) \right. \\
&\left. - 2(t_{ac}^{rs} t_{bd}^{uv} + t_{ac}^{uv} t_{bd}^{sv}) + 4(t_{ac}^{ru} t_{bd}^{sv} + t_{ac}^{sv} t_{bd}^{ru}) \right].
\end{aligned} \tag{A.84}$$

A equação (A.84) demonstra a maior dificuldade na aplicação do método CC. Note que todos os coeficientes aparecem em todas as equações, ou seja, essas equações são fortemente acopladas e, para resolvê-las, é necessário um método autoconsistente.

A aproximação *coupled-cluster* com excitações Simples e Duplas (CCSD) foi desenvolvida por George D. Purvis e Rodney J. Bartlett [281]. No contexto desta tese, como são realizados o cálculo do momento de dipolo e o das energias de ionização, a inclusão de excitações simples é fundamental. Assim, a equação de onda CC passa a ser descrita como:

$$|\Phi_{\mathrm{CCSD}}\rangle = e^{T_1+T_2}|\Phi_0\rangle, \tag{A.85}$$

onde T_1 e T_2 são dados pelas equações (A.71) e (A.72). É importante ressaltar que as contribuições de ordem mais alta estão nos termos desconexos do tipo T_1T_2, $\frac{1}{3}T_1^3$, $\frac{1}{3}T_1^3$ $\frac{1}{2}T_2^3$, etc.

A.4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Nesta seção, apresentamos o alvo molecular como um problema de densidade eletrônica total, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, tratando-o como a quantidade física a ser minimizada para alcançar a energia do estado fundamental por meio do método variacional. A Teoria do Funcional da Densidade [50, 126, 149, 152, 164, 280, 282–284], mais usualmente conhecida pela sigla em inglês DFT (*Density Functional Theory*), é uma teoria de campo autoconsistente na qual a densidade eletrônica é calculada iterativamente até que a solução atenda a um critério de convergência estabelecido.

Essa abordagem permite lidar com o problema de muitos corpos (N elétrons), cuja solução da equação de Schrödinger requer uma função de onda com $3N$ variáveis (desconsiderando o spin). Assim, podemos escrever uma equação de densidade eletrônica envolvendo apenas 3 variáveis. Essa simplificação é notável, já que permite o estudo teórico de sistemas relativamente grandes [280] com um custo computacional muito inferior aos métodos pós-Hartree-Fock (como CI [260, 263], MP2 [264–266], Coupled-Cluster [267–269], etc.), mantendo precisões física e química aceitáveis. A eficiente implementação da DFT em diversos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica, como GAMESS [169], NWCHEM [285], Gaussian [286], entre outros, teve um papel fundamental na disseminação e expansão do uso da DFT em pesquisas em diversos campos da ciência.

A.4.1 Formalismo

Antes de abordarmos a Teoria do Funcional da Densidade, introduziremos os trabalhos fundamentais para a formulação de Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham [149, 152]. Drude foi o primeiro a utilizar a densidade eletrônica na teoria dos gases e metais, considerando um gás homogêneo de elétrons para construir um modelo de condução térmica e elétrica [287]. Posteriormente, o modelo foi complementado com os resultados da teoria quântica por Arnold Sommerfeld e Hans Bethe, resultando no modelo de Drude-Sommerfeld [288]. Baseado nessas ideias, Llewellyn Hilleth Thomas propôs um modelo semi-clássico baseado em 4 hipóteses [289]:

1. Correções relativísticas são desprezíveis;

2. Há um campo efetivo $\boldsymbol{v}$ no átomo, o qual depende apenas da distância, $\boldsymbol{r}$, entre os núcleos de carga nuclear, $\boldsymbol{Ze}$, tal que $\boldsymbol{r} \to \infty \Rightarrow \boldsymbol{v} \to 0$ e $\boldsymbol{r} \to 0 \Rightarrow \boldsymbol{vr} \to \boldsymbol{Ze}$;

3. A distribuição eletrônica é uniforme localmente em um espaço de fase de 6 dimensões. Cada par de elétrons ocupa um volume h^3, onde h é a constante de Planck;

4. A carga nuclear e sua nuvem eletrônica determinam o potencial efetivo $\boldsymbol{v}$.

Note que a densidade eletrônica é uma quantidade física crucial. L. H. Thomas, baseando-se em seu trabalho sobre invariantes adiabáticos [290], assumiu que as equações resultantes do modelo são válidas localmente, mesmo que a densidade não seja uniforme. Essa abordagem semi-clássica foi aplicada com sucesso não apenas em problemas de estrutura eletrônica, mas também em áreas como Física Nuclear e Astrofísica [291]. Assim, embora não forneça soluções $3N$-dimensionais completas como a equação de Schrödinger, ainda é válida para as seis dimensões do espaço de fase. Os mesmos resultados foram obtidos independentemente por Enrico Fermi, porém, do ponto de vista da Física Estatística [292].

O modelo foi aperfeiçoado por Paul A. M. Dirac a fim de incluir a energia de Troca de um gás de elétrons. O funcional de energia de Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [293] é dado por:

$$\begin{aligned} E_{\text{TFD}} =& C_{\text{F}} \int d^3r \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & - C_{\text{x}} \int d^3r \rho(\vec{r})^{4/3}, \end{aligned} \tag{A.86}$$

sendo as integrais à direita da igualdade correspondentes, respectivamente, a energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e a energia de troca. Tais que [280]:

$$C_{\text{F}} = \frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}, \tag{A.87}$$

é a constante do termo de energia cinética pela sua forma para um gás de elétrons livres, e:

$$C_{\text{x}} = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \tag{A.88}$$

é a constante do termo de energia de troca por unidade de volume para um gás de elétrons livres.

O modelo de Thomas-Fermi-Dirac enfrentou dificuldades significativas na tratativa do termo de troca, em particular a ausência de um equilíbrio estável para a molécula de H_2 [294]. De forma ainda mais dramática, Edward Teller deduziu que nenhuma molécula neutra é estável na teoria de Thomas-Fermi-Dirac [295]. A solução para este problema foi proposta por Carl Friedrich von Weizsäcker, que corrigiu a energia cinética através de um termo dependente do gradiente da densidade eletrônica [296]. Além disso, outras correções foram propostas para o termo de energia, especialmente pelo orientador de W. Kohn, Julian Schwinger [297, 298].

A metodologia de Thomas-Fermi-Dirac foi extensivamente aplicada e obteve sucesso em explicar diversos fenômenos da física, apesar de também ter seus limites impostos à sua funcionalidade [299]. No entanto, o cerne desse modelo está na densidade eletrônica como entidade fundamental. Portanto, P. Hohenberg e W. Kohn usaram esse princípio para desenvolver a Teoria do Funcional da Densidade [149].

Seja o hamiltoniano eletrônico molecular contendo N elétrons e M núcleos, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [50, 126, 280, 282–284]:

$$H_{\mathrm{BO}} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|}, \tag{A.89}$$

onde, o primeiro termo representa operador de energia cinética:

$$T = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2, \tag{A.90}$$

o segundo termo é o operador de interação eletrônica que representa a repulsão coulombiana:

$$U = \sum_{i<j}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \tag{A.91}$$

e o terceiro termo representa a interação elétron-núcleo, denominado *potencial externo*:

$$V_{\mathrm{ext}} = -\sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N} v_{\mathrm{ext}}. \tag{A.92}$$

Seja a densidade eletrônica escrita como o valor esperado do operador que localiza uma partícula na posição $\vec{r}_i$, somado sobre todas as partículas:

$$\rho(\vec{r}\,) = \sum_{i=1}^{N}\langle\Phi_0|\delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i)|\Phi_0\rangle, \tag{A.93}$$

onde $\delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i)$ é o operador Delta de Dirac. Aplicando o operador identidade na equação (A.93), obtemos:

$$\begin{aligned}
\rho(r) &= \sum_{i=1}^{N}\int\cdots\int\cdots\int dr_1\cdots dr_i\cdots dr_N\Phi_0^*(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_N)\delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i)\Phi_0(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_N)\\
&= \sum_{i=1}^{N}\int\cdots\int dr_1\cdots dr_N\int dr_i\Phi_0^*(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_N)\delta^3(\vec{r} - \vec{r}_i)\Phi_0(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i,\cdots,\vec{r}_N)\\
&= \sum_{i=1}^{N}\int\cdots\int dr_1\cdots dr_N\Phi_0^*(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i = \vec{r},\cdots,\vec{r}_N)\Phi_0(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_i = \vec{r},\cdots,\vec{r}_N),
\end{aligned} \tag{A.94}$$

considere que o i-ésimo termo seja qualquer um dos N elétrons. Então, temos N integrais que resultam na densidade eletrônica de cada elétron. Deste modo, a integral da densidade eletrônica sobre todo o espaço deve resultar na quantidade de elétrons presentes no sistema, ou seja:

$$\int d^3r\rho(\vec{r}\,) = N, \tag{A.95}$$

logo, a equação (A.94) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\rho(r) = N \int \cdots \int dr_2 \cdots dr_N \Phi_0^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N)\Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N), \tag{A.96}$$

onde $\Phi_0(\vec{r},\ \vec{r}_2, \cdots,\ \vec{r}_N)$ é a solução do estado fundamental do hamiltoniano (A.89) e escolhemos $i = 1$. Assim, a energia total do sistema:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_{\mathrm{BO}} | \Phi_0 \rangle = \int \Phi_0^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2, \cdots ,\vec{r}_N) H_{\mathrm{BO}} \Phi_0(\vec{r}_1,\vec{r}_2, \cdots ,\vec{r}_N). \tag{A.97}$$

Agora devemos aplicar o princípio variacional ao hamiltoniano eletrônico, separando-o em dois termos: o primeiro é o hamiltoniano livre e o segundo, a perturbação do sistema, ou seja, o potencial externo. Desse modo, definimos o funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \Phi_0 | T + U | \Phi_0 \rangle. \tag{A.98}$$

A.4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O sustentáculo da Teoria do Funcional da Densidade está em dois teoremas proposto por Hohenberg e Kohn [149]:

Teorema 3 *O potencial externo, V_{ext}, sentido pelos elétrons é, a menos de uma constante aditiva, um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r}\,)$.*

Teorema 4 *A energia do estado fundamental (não degenerado) é o mínimo para a densidade eletrônica exata, $\rho(\vec{r}\,)$. Isto é:*

$$E_0[\rho] = \langle \Phi_0 | H_{BO} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | T + U | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | V_{ext} | \Phi_0 \rangle = F[\rho] + \int dr \rho(\vec{r}\,) v_{ext}(\vec{r}\,), \tag{A.99}$$

é o funcional da energia do estado fundamental do sistema eletrônico.

Assim, estabelecemos o princípio variacional de Hohenberg-Kohn. Note que os teoremas de Hohenberg-Kohn foram restritos a estados fundamentais não degenerados. Além disso, a densidade eletrônica obtida ao minimizar o funcional da energia do estado fundamental não necessariamente determina de maneira única o potencial externo, assim como uma única função de onda antissimétrica.

A formulação de Levy-Lieb [150, 151] suaviza os dois primeiros requisitos acima. Isto é, assume inerentemente que as densidades eletrônicas são "ν-representáveis", um subconjunto de todas as densidades de férmions concebíveis. Já para a antissimetrização da função de onda, basta impor as seguintes condições para a densidade eletrônica total:

$$\rho(\vec{r}\,) \geq 0, \tag{A.100}$$

ser não-negativa,

$$\int d^3 r \rho(\vec{r}\,) = N, \tag{A.101}$$

normalizável,

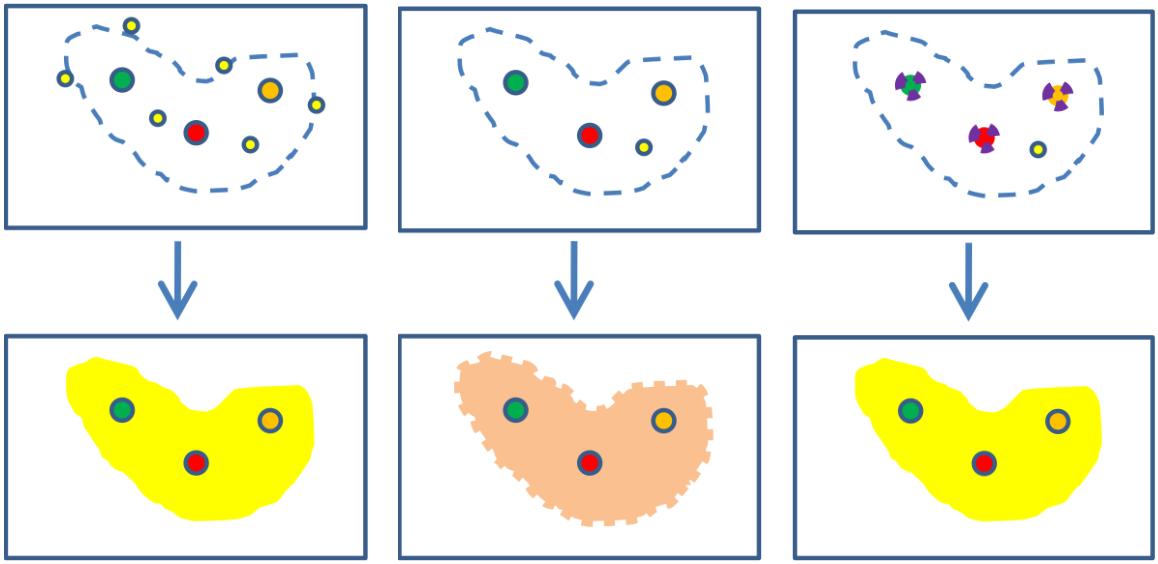
$$\int d^3 r \left| \vec{\nabla} \sqrt{\rho(\vec{r}\,)} \right|^2 < \infty, \tag{A.102}$$

e finita.

As novas condições para densidades eletrônicas, embora provem a existência de $F[\rho]$, não implicam a possibilidade de escrevê-la explicitamente [150]. Em outras palavras, as densidades variacionais não-representáveis podem colapsar na mesma estrutura da teoria de Thomas-Fermi-Dirac. Deste modo, W. Kohn e L. J. Sham propuseram uma nova maneira aproximada de escrever o funcional de energia cinética.

A.4.3 Equações de Kohn-Sham

A abordagem de W. Kohn e L. J. Sham [152] propõe uma maneira simples e precisa de escrever o funcional de energia cinética, baseando-se na estrutura de um sistema de referência não-interagente. A construção dessa ideia está ilustrada na Figura A.3. Nesse referencial, os elétrons não interagem entre si, o que faz com que a função de onda desses elétrons não-interagentes seja diferente da função de onda dos elétrons interagentes. No entanto, o novo sistema de referência é construído por meio de um sistema auxiliar de tal maneira que as densidades eletrônicas nesses dois sistemas são idênticas.



(a) Solução exata. **(b)** Solução aproximada. **(c)** Solução de Kohn-Sham

Figura A.3 – Representações de sistemas moleculares e sua respectiva densidade eletrônica onde: [A.3a] elétrons interagentes resultam em uma solução exata, [A.3b] elétrons não-interagentes resulta em uma solução aproximada e [A.3c] o sistema referencial de elétrons não-interagentes, que através de um sistema auxiliar tem a mesma densidade eletrônica da solução exata. Imagem retirada de [300].

A Figura A.3a mostra o processo para obter a densidade de elétrons interagentes. O operador hamiltoniano exato para todos os elétrons determina a solução exata da equação de Schrödinger e, consequentemente, a densidade eletrônica exata. A Figura A.3b apresenta uma metodologia análoga utilizando o método Hartree-Fock, no qual se constrói o hamiltoniano para um elétron sujeito a um potencial médio devido a presença dos demais elétrons, resultando em uma densidade eletrônica aproximada para um sistema de elétrons não-interagentes. Por outro lado, a Figura A.3c representa um sistema de referência fictício proposto por Kohn e Sham, considerando apenas um elétron sujeito ao potencial dos núcleos das moléculas. Nesse caso, o operador hamiltoniano para um elétron

sujeito ao potencial médio do novo sistema de referência é utilizado. Consequentemente, a solução da equação de Schrödinger para um elétron é determinada, e as funções de onda de um elétron em orbitais moleculares são combinadas para obter uma solução aproximada para todos os elétrons, resultando na densidade eletrônica exata.

Considere um único determinante de Slater de orbitais ortogonalizados:

$$\Phi_0(\vec{x}\,) = \langle \vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_1) & \chi_2^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_1) \\ \chi_1^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_2) & \chi_2^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_N) & \chi_2^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad \text{(A.103)}$$

onde $\chi_j^{(\mathrm{KS})}(\vec{x}_i), i,j = 1,...,N$ representam os "orbitais de Kohn-Sham". Na realidade, assim como foi construído na seção Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall A.2.2, podemos escrever o grau de liberdade dos spin-orbitais, desde que o potencial efetivo não dependa do spin. Assim, as soluções são duplamente degeneradas devido aos spins $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, ou seja, há duas soluções independentes compartilhando a mesma parte espacial $\psi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)$ [282]. Assim, podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}\,) = 2\sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)|^2. \quad \text{(A.104)}$$

E o operador de energia cinética do estado fundamental pode ser escrito como:

$$T_{\mathrm{KS}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \langle \Phi_0 | \nabla_i^2 | \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N/2} 2n_i \langle \psi_i^{(\mathrm{KS})} | \nabla^2 | \psi_i^{(\mathrm{KS})} \rangle, \quad \text{(A.105)}$$

onde o n_i é o número de ocupação. Em um sistema de elétrons interagentes, existe um número infinito de termos para o operador de energia cinética exato $T[\rho]$. Todavia, o problema é restrito aos elétrons não-interagentes, de tal modo que $n_i = 1$ para os N orbitais de Kohn-Sham e $n_i = 0$ para os demais. A quantidade na equação (A.105), embora definida exclusivamente para qualquer densidade eletrônica, não representa propriamente a energia cinética exata. A ideia de Kohn e Sham [152] é definir um problema de interesse de tal maneira que T_{KS} seja uma aproximação razoável da energia cinética exata. Assim como é possível aproximar o potencial de interação entre dois elétrons pelo termo clássico de Coulomb, ou seja, o termo de Hartree[2]:

$$J[\rho] = \frac{1}{2}\int\int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,)\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad \text{(A.106)}$$

Assim, podemos reescrever a equação (A.99) como sendo:

$$E[\rho] = T_{\mathrm{KS}}[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}\,) v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}\,) + \frac{1}{2}\int\int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,)\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\mathrm{XC}}[\rho], \quad \text{(A.107)}$$

[2]Na seção A.2.1, este termo é definido como a integral de Coulomb. Dentro deste contexto, é denominado termo ou energia de Hartree.

onde o último termo da equação (A.107) é o funcional de energia de troca-correlação definido como sendo:

$$E_{\mathrm{XC}}[\rho] \equiv F[\rho] - T_{\mathrm{KS}} - \frac{1}{2}\int\int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,)\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}, \tag{A.108}$$

esse termo corrige o erro cometido na aproximação em relação ao sistema de elétrons interagentes. Note que ele contém apenas quantidades conhecidas, como o funcional universal, o termo cinético das partículas não-interagentes e a energia de Hartree. Na realidade, essas correções são as somas das diferenças entre os termos reais e as aproximações realizadas. Em outras palavras, representam a diferença entre as energias cinética e de interação entre dois elétrons e os termos de energias cinética de Kohn-Sham e Hartree, respectivamente.

Nosso objetivo é escrever uma equação de uma única partícula através do sistema auxiliar proposto por Kohn e Sham. Assim como vimos na seção Método Hartree-Fock, estabelecemos um princípio variacional por meio do funcional da energia total. A fim de obter o mínimo do funcional (A.107) em relação aos orbitais de Kohn-Sham, utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange, respeitando a seguinte restrição:

$$\int d^3r \psi_i^{(\mathrm{KS})*}(\vec{r}\,)\psi_j^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,) - \delta_{ij} = 0, \tag{A.109}$$

e o funcional $\mathcal{L}[\{\psi_i^{(\mathrm{KS})*}(\vec{r}\,)\}]$ a ser minimizado é dado por:

$$\mathcal{L}[\{\psi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)\}] = E_0 - \epsilon_{ij}\left(\int d^3r \psi_i^{(\mathrm{KS})*}(\vec{r}\,)\psi_j^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,) - \delta_{ij}\right), \tag{A.110}$$

onde ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange. Aplicando o princípio de Hamilton, obtemos a equação:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{ext}} + \frac{1}{2}\int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + v_{\mathrm{xc}}\right]\psi_k^{KS}(\vec{r}\,) = \sum_{j=1}^{N}\epsilon_{ij}\psi_k^{KS}(\vec{r}\,), \tag{A.111}$$

sendo que o termo entre colchetes é o operador hamiltoniano de Kohn-Sham, consequentemente, o potencial efetivo de Kohn-Sham é escrito como sendo:

$$v_{\mathrm{KS}} = v_{\mathrm{ext}} + \frac{1}{2}\int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + v_{\mathrm{xc}}, \tag{A.112}$$

a soma dos potenciais eletrônico, externo e Troca-Correlação, tal que o último termo é dado por:

$$v_{\mathrm{xc}} = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}}{\delta\rho}, \tag{A.113}$$

é a derivada funcional da energia de Troca-Correlação.

A equação (A.111) está na forma não-canônica. Entretanto, é possível obter um único conjunto de orbitais de Kohn-Sham $\{\psi_i^{(\mathrm{KS})}\}$ por meio de uma transformação unitária.

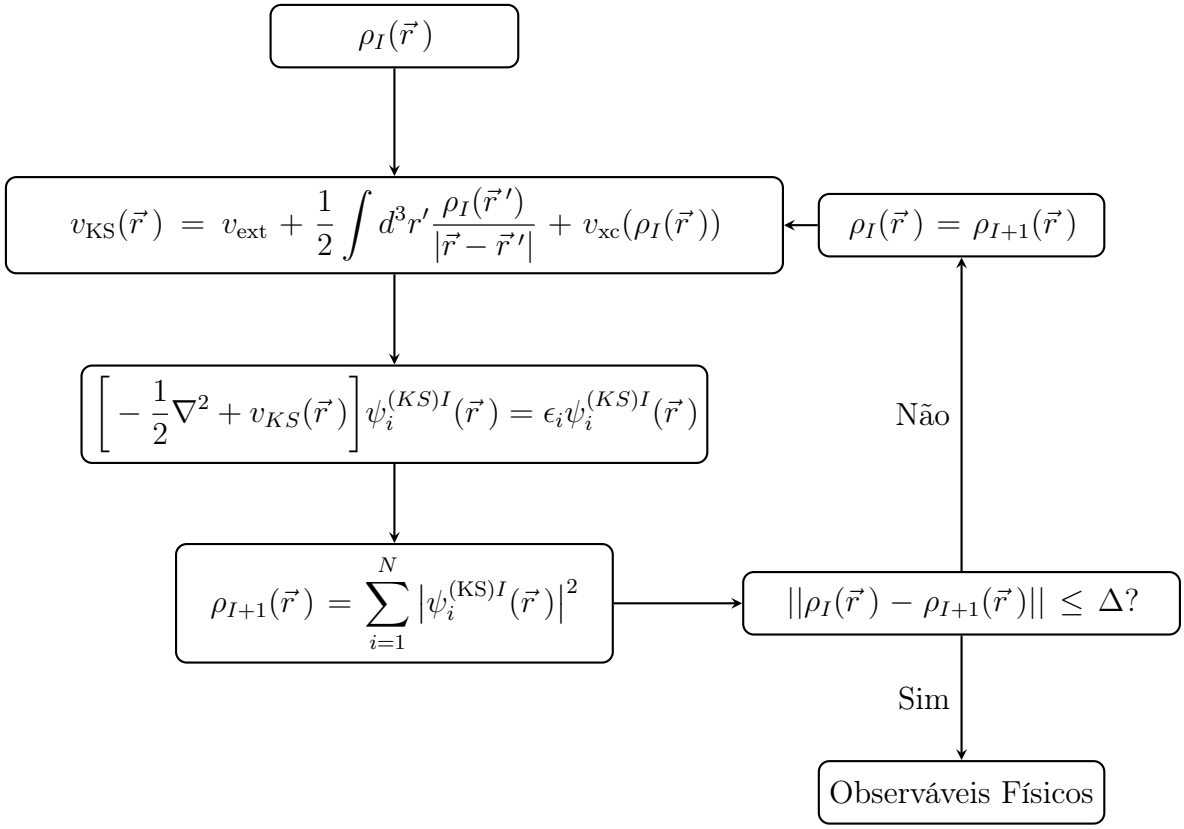


Figura A.4 – Fluxograma que representa o processo de campo auto-consistência da Teoria do Funcional da Densidade. Na Figura, Δ representa o critério de convergência. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42].

Procedendo de maneira análoga, na subseção A.2.1, obtemos as equações canônicas de Kohn-Sham a partir da equação (A.39):

$$H_{\rm KS}(\vec{r}\,)\psi_i^{({\rm KS})}(\vec{r}\,) = \epsilon_i\psi_i^{({\rm KS})}(\vec{r}\,) \qquad\qquad i = 1, \cdots, N. \tag{A.114}$$

Embora as equações de Kohn-Sham não sejam equações de autovalores, mas sim uma equação de auto-matrizes ou uma pseudo-equação de autovalores, isso se deve ao fato de o hamiltoniano depender funcionalmente do potencial efetivo de Kohn-Sham, o qual, por sua vez, depende da densidade eletrônica total. Deste modo, por serem equações não-lineares, é necessário resolvê-las por processos iterativos, de tal modo que as equações (A.112), (A.113) e (A.114) estabeleçam o procedimento de campo auto-consistente de Kohn-Sham. Este processo está representado no fluxograma da Figura A.4. Note que, para o potencial de Kohn-Sham, é necessário fazer uma escolha *a priori* do funcional de Troca-Correlação. Este tema será discutido posteriormente.

Há aspectos no processo iterativo que podem corroborar o significado físico das equações de Kohn-Sham. Para tal, consideremos o teorema proposto por J. F. Janak [301]:

Teorema 5 (Teorema de Janak) *Sejam n_i o número de ocupação de cada um dos orbitais de Kohn-Sham, ϵ_i o autovalor respectivo do orbital de Kohn-Sham, $\chi_i^{(KS)}(\vec{r}\,)$, e $E_0[\rho]$ o funcional de energia eletrônica do estado fundamental. A derivada de $E_0[\rho]$*

em relação a n_i é igual ao autovalor ϵ_i do respectivo orbital e não depende da forma do funcional de Troca-Correlação:

$$\frac{\partial E_0[\rho]}{\partial n_i} = \epsilon_i, \tag{A.115}$$

para todo $i = 1, 2, \cdots, N$.

O resultado deste teorema é válido para qualquer orbital, ocupado ou desocupado, e o funcional de energia total é unicamente determinado pela densidade eletrônica. Em outras palavras, a variação da energia total em relação à ocupação do orbital n_i é igual ao autovalor associado ao orbital $\chi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)$.

Utilizando a equação (A.115) para os estados fundamentais dos sistemas com N e N+1 elétrons, associa-se o número de ocupação ($0 \leq n_i \leq 1$) ao orbital de mais baixa energia desocupado e, considerando E_0 como a energia total exata, para $n = 0$ e $n = 1$, temos que:

$$^{N+1}E_0 - {}^{N}E_0 = \int_0^1 dn\epsilon_i(n). \tag{A.116}$$

Desta forma, é necessária a forma explícita da expressão de $\epsilon_i(n)$. Uma aproximação denominada estado de transição, introduzida por Slater [302], postula que a energia varia linearmente em relação ao número de ocupação. Assim, a energia total pode ser obtida através do ponto médio correspondente a $\epsilon(1/2)$.

Outro resultado importante dentro do contexto da teoria foi obtido por C. O. Almbladh e U. von Barth [303]:

Teorema 6 (Teorema de Almbladh-von Barth) *Seja o conjunto de orbitais ocupados e virtuais, onde as energias do último orbital ocupado e do primeiro orbital virtual são ϵ_{HOMO} e ϵ_{LUMO}, respectivamente. A diferença entre as energias geradas pelos determinantes de Slater do sistema com $N-1$ e N orbitais em comum idênticos é igual à energia de ionização, correspondendo a menos ϵ_{HOMO}. E a diferença entre as energias geradas pelos determinantes de Slater do sistema com N e $N+1$ orbitais em comum idênticos é igual à energia de afinidade eletrônica, correspondendo a menos ϵ_{LUMO}. Isto é:*

$$E_I = {}^{N-1}E_0 - {}^{N}E_0 = -\epsilon_{HOMO}, \tag{A.117}$$

$$E_A = {}^{N}E_0 - {}^{N+1}E_0 = -\epsilon_{LUMO}. \tag{A.118}$$

Analogamente ao resultado obtido por Koopmans a nível Hartree-Fock [274], o teorema de Almbladh-von Barth fornece resultados para a energia de ionização como o negativo da energia do orbital molecular mais alto ocupado e a afinidade eletrônica como o negativo da energia do orbital molecular mais baixo desocupado. Este resultado é válido para qualquer sistema finito, considerando apenas o comportamento assintótico da densidade eletrônica exata.

A.4.4 Combinação Linear de Orbitais do Tipo Gaussianas - Kohn Sham - DFT

Nesta subseção, iremos expandir os orbitais de Kohn-Sham e restringi-los a uma combinação linear de funções gaussianas (ou mais usualmente conhecida pela sigla em inglês LCGTO: *Linear Combination of Gaussian Type Orbitals*). Assim, podemos escrever as equações de Kohn-Sham como fizemos para as equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall. Desse modo, pode-se escrever as soluções de Kohn-Sham que são computacionalmente viáveis e implementadas em pacotes computacionais para cálculos físico-químicos de sistemas moleculares.

Expandindo os orbitais de Kohn-Sham em uma combinação de orbitais do tipo gaussiana:

$$\psi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,) = \sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\phi_\mu(\vec{r}\,), \tag{A.119}$$

sendo $C_{\mu i}$ os coeficientes da expansão representando as contribuições dos orbitais moleculares $\psi_i^{(\mathrm{KS})}$, e $\phi_\mu(\vec{r}\,)$ são os orbitais do tipo gaussiana, também denominados orbitais atômicos, os quais constituem o conjunto de funções de base, dado por:

$$\begin{aligned}\phi_\mu(\vec{r}\,) =& \sqrt{\frac{n!l!m!(8\alpha)^{n+l+m}}{(2n)!(2l)!(2m)!}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}}(x_i - X_A)^l(y_i - Y_a)^m(z_i - Z_A)^n \\ &\times \exp\big[-\alpha|\vec{r}_i - \vec{R}_A|^2\big],\end{aligned} \tag{A.120}$$

onde $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ é a posição espacial dos elétrons, $\vec{R}_A = (X_A, Y_A, Z_A)$ é a posição da função onde está centrada, α representa o alcance da função e a soma $(l+m+n)$ determina o tipo de função, conforme a tabela A.1 na subseção Equações Hartree-Fock-Roothaan-Hall A.2.2.

Podemos redefinir a densidade eletrônica de Kohn-Sham dada pela expressão (A.104) em termos da equação (A.119):

$$\rho(\vec{r}\,) = 2\sum_{i=1}^{N/2}|\psi_i^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)|^2 = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\phi_\mu(\vec{r}\,)\phi_\nu(\vec{r}\,). \tag{A.121}$$

tal que $P_{\mu\nu}$ é a matriz de densidade definida como:

$$P_{\mu\nu} = 2\sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i}C_{\nu i}. \tag{A.122}$$

Além disso, ao substituir a equação (A.119) na equação de Kohn-Sham dada pela expressão (A.114), em seguida multiplicando ambos os lados da equação pelos orbitais atômicos e integrando sobre todo o espaço, obtemos:

$$\sum_{\mu=1}^{K} C_{\mu i}\int d^3r\phi_\nu(\vec{r}\,)H_{\mathrm{KS}}(\vec{r}\,)\phi_\mu(\vec{r}\,) = \epsilon_i\sum_{\mu=1}^{K}\int d^3r\phi_\nu(\vec{r}\,)\phi_\mu(\vec{r}\,). \tag{A.123}$$

Então, podemos definir a matriz de Superposição como sendo:

$$S_{\mu\nu} = \int d^3r \phi_\nu(\vec{r}\,)\phi_\mu(\vec{r}\,), \tag{A.124}$$

uma matriz hermitiana com dimensão $K \times K$ no conjunto base $\{\phi_\mu\}$ não é necessariamente ortogonal. Isto é, os elementos da diagonal principal são valores unitários e os elementos fora dela podem assumir valores no intervalo [0,1]. Dessa maneira, é possível diagonalizar a matriz hermitiana através de uma transformação unitária. Além disso, podemos definir a matriz de Kohn-Sham do mesmo modo que a matriz de Fock como sendo:

$$F_{\mu\nu}^{(\mathrm{KS})} = \int d^3r \phi_\nu(\vec{r}\,)H_{\mathrm{KS}}(\vec{r}\,)\phi_\mu(\vec{r}\,) = H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} + G_{\mu\nu} \tag{A.125}$$

sendo que $H_{\mathrm{KS}}(\vec{r}\,)$ encontra-se na equação (A.111), onde a matriz de caroço $H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}}$ é dada por:

$$H_{\mu\nu}^{\mathrm{core}} = -\frac{1}{2}\int d^3r \phi_\nu(\vec{r}\,)\nabla^2\phi_\mu(\vec{r}\,) - \sum_{A=1}^{M}\int d^3r \phi_\nu(\vec{r}\,)\frac{Z_A}{|\vec{r}\, - \vec{R}_A|}\phi_\mu(\vec{r}\,), \tag{A.126}$$

que pode ser obtida de maneira analítica, como no método Hartree-Fock-Roothaan-Hall. O segundo termo na equação (A.126) é a matriz de dois elétrons, a qual contem duas quantidades e pode ser escrita em termos da matriz de densidade dada pela equação (A.121). A primeira quantidade é a matriz de Coulomb, que pode ser escrita como:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\alpha\beta}\int\int d^3r' d^3r \frac{\phi_\nu(\vec{r})\phi_\lambda(\vec{r})\phi_\sigma(\vec{r})\phi_\mu(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}, \tag{A.127}$$

e a segunda quantidade é a matriz de troca-correlação dada por:

$$(XC)_{\mu\nu} = \int d^3r \phi_\nu(\vec{r})v_{\mathrm{xc}}(\vec{r})\phi_\mu(\vec{r}). \tag{A.128}$$

onde o potencial de troca-correlação é dado pela equação (A.113).

A equação (A.127) contém integrações de quatro centros, assim como no cálculo do termo de troca no método Hartree-Fock. Quando se utiliza um funcional híbrido, estende-se essa particularidade à equação (A.128). Consequentemente, o custo computacional torna-se maior. Esse cálculo é proporcional a N^4, onde N é o tamanho do conjunto base. Em particular, os modelos de funcionais de troca-correlação, como pode ser visto na seção B, são funções transcendentais, o que requer soluções numéricas.

As soluções numéricas dentro de um modelo requerem a geração de um espaço de malhas. Em cada ponto dessa malha, deve-se calcular a densidade eletrônica, assim como a energia e o potencial de troca-correlação. Essa malha pode ser particionada em diferentes regiões devido a diferença de densidade eletrônica em todo o espaço. Isto é, malhas finas em regiões densas ou próximas dos núcleos e malhas mais esparsas em regiões com menor densidade. Elas são geradas por meio de técnicas adaptativas, que são fundamentais para a precisão no cálculo, assim como para a convergência no cálculo de campos auto-consistentes. O pacote GAMESS-US fornece precisão na ordem de 10^{-8}.

Em posse das definições acima, podemos reescrever a equação (A.123) na forma matricial como sendo

$$\boldsymbol{F}^{(\mathrm{KS})}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{C}\boldsymbol{\epsilon}, \tag{A.129}$$

uma equação não linear, pois $\boldsymbol{F}$ depende de $\boldsymbol{C}$, consequentemente, deve ser solucionada iterativamente. No entanto, geralmente, o conjunto base não é ortogonal, assim, devemos realizar um processo de diagonalização, tal como feito pela equação (A.60). Portanto, a equação (A.129) simplesmente se reduz a forma:

$$\boldsymbol{F}^{(\mathrm{KS})'}\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{C}'\boldsymbol{\epsilon}, \tag{A.130}$$

de uma pseudo-equação de autovalor ou equação linear de autovalor matricial. A equação (A.130) compacta as equações de Kohn-Sham na forma de combinação linear de orbitais do tipo gaussiana, no mesmo formato das equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall. Ela pode ser solucionada para $\boldsymbol{C'}$ e para $\boldsymbol{\epsilon}$ através da diagonalização de $\boldsymbol{F}^{(\mathrm{KS})'}$, pois as colunas de $\boldsymbol{C'}$ são constituídas pelos auto-vatores de $\boldsymbol{F}^{(\mathrm{KS})'}$ e os elementos da diagonal principal da matriz $\boldsymbol{\epsilon}$ são os autovalores de $\boldsymbol{F}^{(\mathrm{KS})'}$ por meio da matriz $\boldsymbol{X}$.

Resolver as equações de Kohn-Sham é um processo *ab-initio* (ou cálculo de primeiros princípios) auto-consistente. Isto é, após fornecer as condições iniciais, as soluções serão as novas entradas até que se alcance o critério de convergência estabelecido. O critério de convergência adotado baseia-se no desvio padrão de valores sucessivos da matriz de densidade:

$$||P_{\mu\nu}^{(i+1)} - P_{\mu\nu}^{(\mathrm{i})}|| = \frac{1}{K}\sqrt{\sum_{\nu=1}^{K}\sum_{\mu=1}^{K}\left(P_{\mu\nu}^{(\mathrm{i}+1)} - P_{\mu\nu}^{(\mathrm{i})}\right)^2}. \tag{A.131}$$

O valor padrão no pacote GAMESS é 10^{-4}, o que resulta em um erro na ordem de energia de 10^{-6} hartrees. O processo autoconsistente do LCGTO-KS-DFT está representado no fluxograma da Figura A.5.

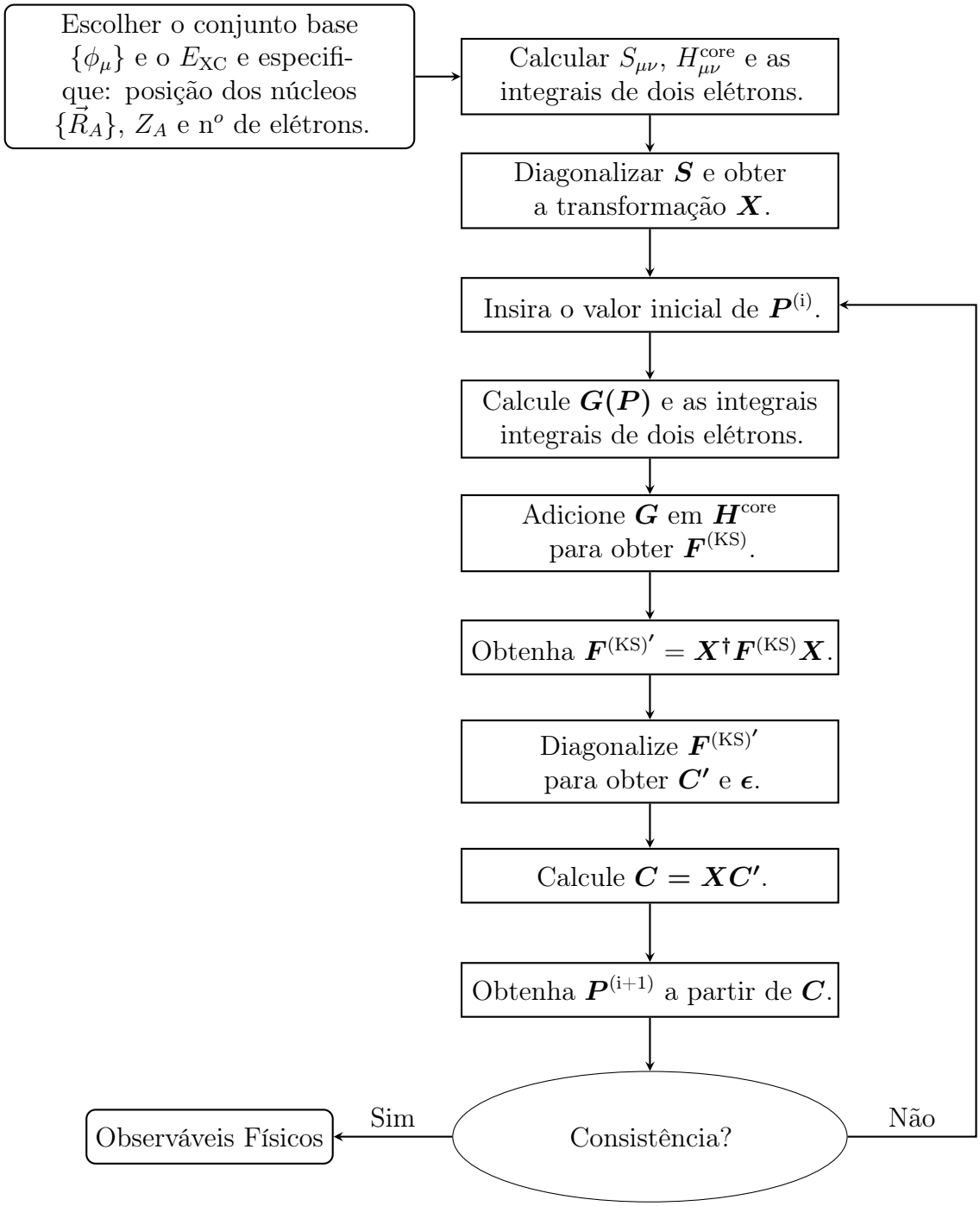


Figura A.5 – Fluxograma que representa o processo de campo auto-consistência da Combinação Linear de Orbitais do Tipo Gauussianas - Kohn Sham - Teoria do Funcional da Densidade. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42].

APÊNDICE B – MODELOS DE FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

Até agora, verificamos que, utilizando um sistema auxiliar, as equações de Kohn-Sham podem ser solucionadas através da diagonalização do hamiltoniano, obtendo assim seus autovalores e os orbitais de Kohn-Sham. Consequentemente, obtemos a mesma densidade eletrônica de um sistema real de elétrons interagentes. Isso é possível devido à expressão do potencial efetivo, que contém o potencial externo, a energia de Hartree e o potencial de troca-correlação. No entanto, os dois últimos termos dependem da densidade eletrônica. Em particular, deve-se escolher a priori a forma geral do funcional de troca-correlação. Nesta seção, discutiremos os modelos de funcionais de troca-correlação que fundamentaram os resultados desta tese, ou seja, PBE0 [171], B3LYP [153, 304] e CAM-B3LYP [172].

B.1 APROXIMAÇÕES DAS DENSIDADES LOCAL E SPIN LOCAL

Existem dezenas de funcionais de troca-correlação disponíveis na literatura, cada um desenvolvido para descrever determinadas características de um conjunto de sistemas. Eles são caracterizados por meio de parâmetros que descrevem um observável real. W. Kohn e L. J. Sham propuseram um modelo simples, inspirado na teoria de Thomas-Fermi-Dirac (equação (A.86)), que utiliza um sistema referêncial que fornece as restrições para construir o funcional. Esse modelo não-empírico denomina-se Aproximação da Densidade Local ou, mais usualmente, é conhecido pela sigla em inglês LDA (*Local Density Approximation*):

$$E_{\mathrm{XC}}^{(\mathrm{LDA})}[\rho] = \int d^3r\rho(\vec{r})\epsilon_{\mathrm{XC}} = \int d^3r\rho(\vec{r})\left\{ -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\left[\rho(\vec{r})\right]^{\frac{1}{3}} + \epsilon_{\mathrm{X}}\big(\rho(\vec{r})\big)\right\}, \qquad \text{(B.1)}$$

onde ϵ_{XC} é a energia de troca-correlação por partícula de um gás uniforme de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$, a qual pode ser escrita como a soma dos termos de troca e correlação. A energia de correlação é significativamente menor que a energia de troca e não há forma analítica exata conhecida [152, 282]. Contudo, há maneiras aproximadas de obter uma expressão com base em simulações de Monte Carlo Quântico de David Matthew Ceperley e Berni Julian Alder [305]. Portanto, os funcionais LDA vêm de uma ideia simples e útil, com a qual fornecem restrições exatas. Todavia, falham em descrever íons negativos, superestimam a energia de atomização (energia necessária para quebrar todas as ligações de uma molécula) e, em geral, falham em descrever propriedades químicas [164].

Essa aproximação é restrita a sistemas neutros em relação ao spin, mas as densidades podem ser separadas em componentes de spins paralelos e opostos para tratar sistemas polarizados em spin por meio da Aproximação da Densidade de Spin Local, ou mais comumente conhecida pela sigla em inglês LSDA (*Local Spin Density Approximation*) [306].

A fórmula para o termo de troca com densidade eletrônica de spins polarizados ρ^σ, onde $\sigma = \alpha,\beta$, é dada por:

$$E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{LSDA})}[\rho^\sigma] = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r \left\{ \left[\rho^\alpha(\vec{r})\right]^{\frac{4}{3}} + \left[\rho^\beta(\vec{r})\right]^{\frac{4}{3}} \right\}. \tag{B.2}$$

Um exemplo de funcional LSDA foi proposto por Seymour H. Vosko, Leslie Wilk e Marwan Nusair (SVWN) [307]. Este funcional sugere uma nova densidade de energia de troca-correlação que depende do spin em uma aproximação semi-local. Utilizando a técnica de dois pontos de Padé, cujos resultados de Monte Carlo Quântico foram interpolados como pode ser visto em [305]. Assim, o funcional é capaz de calcular os resultados da aproximação de fase aleatória (RPA, do inglês *Random Phase Approximation*) para um gás de elétrons uniforme no limite de alta densidade eletrônica e a constante de *spin-stiffness* no limite paramagnético de um gás de elétrons uniforme. A expressão para a energia de troca é dada por:

$$E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho^\sigma] = -3\left(\frac{9}{32\pi^3}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r \rho(\vec{r}\,) \frac{\left[1 + (2^{3/2} - 1) f(\zeta)\right]}{r_s}, \tag{B.3}$$

sendo $r_s = (3/4\pi\rho)$ o raio de Wigner-Seitz, e:

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}, \tag{B.4}$$

com $\zeta = (\rho^\alpha - \rho^\beta)/\rho$, ou seja, a razão entre a diferença das densidades eletrônicas de spin *up* e *down* e a densidade eletrônica total. A energia de correlação é dada por:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho^\sigma] = \int d^3r \rho(\vec{r}\,) \Bigg\{ & \epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{P}}(r_s) + \frac{\alpha_{\mathrm{c}}(r_s) f(\zeta)}{f''(0)} \times \\ & \left[1 + \left(\frac{f''(0)}{\alpha_{\mathrm{c}(r_s)}} \Big(\epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{F}}(r_s) - \epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{P}}(r_s) \Big) - 1 \right) \zeta^4 \right] \Bigg\}, \end{aligned} \tag{B.5}$$

onde $f(\zeta)$ é dada pela equação (B.4) e a energia de correlação paramagnética é definida por $\epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{P}}(r_s) \equiv F(r_s; A,x_0,b,c)$ (definição análoga para $\epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{F}}(r_s)$ e $\alpha_c(r_s)$), tal que:

$$\begin{aligned} F(r_s; x_0,b,c) = & A \Bigg\{ \ln\left[\frac{x^2}{X(x)}\right] + \frac{2b}{Q} \tan^{-1}\left(\frac{Q}{2x+b}\right) \\ & - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln\left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1}\left(\frac{Q}{2x+b}\right) \right] \Bigg\}, \end{aligned} \tag{B.6}$$

onde $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$ e $Q = (4c - b^2)^{1/2}$. Os parâmetros A, x_0, b e c estão na tabela B.1.

Os funcionais L(S)DA tem aplicabilidade em sistemas cuja densidade varia fracamente, ou seja, o uso deve ser limitado. No entanto, sua extensão é garantida devido ao método $X\alpha$ proposto por J. C. Slater [308], que é uma simplificação do método Hartree-Fock. Em outras palavras, o operador não-local de Fock é substituído por um operador local mais simples [164]. Uma abordagem mais rigorosa foi elaborada no contexto do

Tabela B.1 – Parâmetros da equação (B.6) correspondentes as densidades de energias de correlações paramagnética e ferromagnética, além da constante de *spin stiffness* [305, 307].

		A	x_0	b	c
Paramagnético	$\epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{P}}$	0,0310907	-0,10498	3,72744	12,9352
Ferromagnético	$\epsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{F}}$	0,01554535	0,32500	1,13107	18,0578
Spin Stiffness	α_c	$-1/(6\pi^2)$	-0,00475840	1,13107	13,0045

estado sólido, onde a energia de troca-correlação foi obtida em termos da densidade de pares e buracos de troca-correlação, através da conexão adiabática.

B.2 BURACO DE TROCA-CORRELAÇÃO

Considere uma distribuição de elétrons no espaço, onde cada elétron ocupará uma região até que o sistema esteja em equilíbrio. Esses elétrons interagem entre si de três maneiras: interação clássica coulombiana, princípio de exclusão de Pauli e correlação. Através da interação de Coulomb, os elétrons se repelem devido as suas cargas negativas. Em relação ao princípio de exclusão de Pauli, elétrons com o mesmo spin devem se repelir. E, finalmente, a correlação eletrônica nos diz que os elétrons com spins paralelos ou antiparalelos também se repelem. Deste modo, devido as interações repulsivas, deve existir um volume ao redor de cada elétron em que seja menos provável encontrar outro elétron. Esse espaço é chamado de "buraco de troca-correlação".

Seja o hamiltoniano de muitos corpos que depende de um parâmetro real $\lambda \in [0,1]$ denominado comprimento de acoplamento [309–312]:

$$H_\lambda = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_\lambda(\vec{r}_i) \right] + \frac{\lambda}{2} \sum_{j>i}^{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \tag{B.7}$$

se $\lambda = 0$, então a equação (B.7) reduz-se ao hamiltoniano de Kohn-Sham dado pela equação (A.111), tal que $v_0 = v_{\mathrm{KS}}$. Por outro lado, se $\lambda = 1$, então temos um sistema "real" correlacionado, tal que $v_1 = v_{\mathrm{ext}}$. Contudo, ainda existem infinitos números entre esses dois limites, ou seja, existe uma variedade de sistemas interagindo parcialmente entre si. Conforme o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, para cada variedade existe um potencial v_λ, tal que o hamiltoniano dado pela equação (B.7) produzirá uma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r}\,)$ do sistema completamente interagente. Isto é, para qualquer λ dado, o sistema tem uma função de onda Ψ_λ, cujo autovalor E_λ é obtido pela conexão adiabática:

$$\int_0^1 dE_\lambda = E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} \Rightarrow E_{\lambda=1} = \int_0^1 dE_\lambda + E_{\lambda=0}, \tag{B.8}$$

e podemos definir a densidade de pares como sendo:

$$P_\lambda(\vec{r},\vec{r}\,') = N(N-1)\int\cdots\int d\omega_1 d\omega_2 d^3x_3\cdots d^3x_N|\Psi_\lambda(\vec{r}_1\omega_1,\vec{r}_2\omega_2,\vec{x}_3,\cdots,\vec{x}_N)|^2 \quad \text{(B.9)}$$

a medida da probabilidade de encontrar quaisquer pares de elétrons com spins arbitrários ($\omega_{1,2}$) dentro de um volume $d^3r_1 d^3r_2$. Podemos redefinir a equação acima como a soma de duas partes:

$$P_\lambda(\vec{r},\vec{r}\,') = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)\rho_{\mathrm{xc},\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \quad \text{(B.10)}$$

onde o primeiro termo é a probabilidade clássica, ou seja, a densidade de pares sem correlação, e o segundo termo contém toda a informação de troca e correlação. Portanto, podemos definir $\rho_{\mathrm{xc},\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ como a *densidade de buraco de troca-correlação*. Note que este termo é não-local, pois depende das coordenadas $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$.

Tomando o valor esperado da diferencial da equação (B.7) em relação a λ, obtemos a variável independente de integração, ou seja, dE_λ. Substituindo a definição acima e integrando, é fácil demonstrar que:

$$\begin{aligned} E_\lambda = \int_0^1 dE_\lambda = \int \rho(\vec{r}_1)\big[v_1(\vec{r}_1) - v_0(\vec{r}_1)\big] + \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \\ + \frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho_{\mathrm{xc},\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}, \end{aligned} \quad \text{(B.11)}$$

onde $v_1(\vec{r}_1) = v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}_1)$ e $v_1(\vec{r}_0) = v_{\mathrm{KS}}(\vec{r}_1)$. E considere a energia do estado fundamental do sistema de Kohn-Sham:

$$E_{\lambda=0} = T_{\mathrm{KS}} + \int d^3r_1 \rho(\vec{r}_1) v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}_1). \quad \text{(B.12)}$$

Substituindo as equações (B.11) e (B.12) na equação (B.8), temos que:

$$\begin{aligned} E_{\lambda=1} = & T_{\mathrm{KS}} + \int d^3r_1 \rho(\vec{r}_1) v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}_1) + \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \\ & + \frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho_{\mathrm{xc},\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}, \end{aligned} \quad \text{(B.13)}$$

comparando a equação (B.13) com o funcional da energia do estado fundamental na expressão (A.107), concluímos que o último termo da equação (B.13) é a energia de troca-correlação. A fim de ter uma notação mais compacta, podemos definir:

$$\bar{\rho}_{\mathrm{xc}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \int_0^1 d\lambda \rho_{\mathrm{xc},\lambda}(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \quad \text{(B.14)}$$

como a *média do comprimento de acoplamento* do buraco de troca-correlação. A conexão adiabática vincula essa grandeza do estado no referencial de partículas independentes de Kohn-Sham com o estado correlacionado de interação total. Finalmente, podemos escrever a expressão da energia de troca-correlação como:

$$E_{\mathrm{XC}}[\rho] = \frac{1}{2}\int\int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\bar{\rho}_{\mathrm{xc}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}. \quad \text{(B.15)}$$

Essa é uma expressão exata e podemos extrair propriedades exatas para o funcional a partir do buraco de troca e correlação, as quais podem ser particionadas como a soma da densidade de buraco de troca e da densidade de buraco de correlação. Assim, temos as propriedades:

$$\bar{\rho}_{\mathrm{x}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \leq 0, \tag{B.16}$$

em todo o espaço. E as regras de soma:

$$\int d^3 r_2 \bar{\rho}_{\mathrm{x}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -1, \tag{B.17}$$

para o buraco de troca, e:

$$\int d^3 r_2 \bar{\rho}_{\mathrm{c}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \tag{B.18}$$

para o buraco de correlação.

Os funcionais L(S)DA são derivados de restrições exatas que respeitam as propriedades (B.16), (B.17) e (B.18). Porém, não é uma boa aproximação para a densidade exata do buraco de troca-correlação. Outra maneira de implementar essas propriedades em uma distribuição fortemente não homogênea é por meio do conceito "*nearsightedness*" proposto por W. Kohn [313]. Em suma, pode-se restringir o buraco de troca-correlação em uma pequena vizinhança, tal que apenas a densidade em $\vec{r}_1$ seja significativa. Essa proposição denomina-se aproximação semi-local.

B.3 APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO

Em sistemas fortemente não homogêneos, pode-se corrigir a energia de troca-correlação através de uma função que limita o comportamento assintótico e por uma expansão de primeira ordem da densidade. Em 1985, John Paul Perdew propôs um modelo semi-local que deixa apenas 1% de erro na energia de troca [314]. Este modelo foi ainda mais simplificado e denominado Aproximação do Gradiente Generalizado, mais conhecida pela sigla em inglês GGA (*Generalized Gradient Approximations*) [315]:

$$E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{GGA})}[\rho] = \frac{3}{4}\Big(\frac{3}{\pi}\Big)^{\frac{1}{3}} \int d^3 r \big[\rho(\vec{r}\,)\big]^{\frac{4}{3}} F(s), \tag{B.19}$$

sendo s o parâmetro de não-homogeneidade local da densidade, o qual depende da densidade e do gradiente da densidade, dado por:

$$s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}\,)|}{2k_{\mathrm{F}}\rho(\vec{r}\,)}, \tag{B.20}$$

em que $k_{\mathrm{F}} = \big(3\pi^2\rho(\vec{r}\,)\big)^{1/3}$. Note que, se $F(1) = 1$ na equação (B.19), então ela se reduz a parte da energia de troca LDA na equação (B.1) . As diferentes formas da função $F(s)$ formam o conjunto de funcionais GGA. Entre os funcionais de troca mais populares estão os de J. P. Perdew (P86) [315] e de Axel Dieter Becke (B88) [316]. Em particular, a energia de troca proposta por Becke:

$$E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{B88})}[\rho^\sigma] = E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{LSDA})}[\rho^\sigma] - \beta \sum_\sigma \int d^3 r \big[\rho^\sigma(\vec{r}\,)\big]^{\frac{4}{3}} \frac{\chi_\sigma^2}{\big(1 + 6\beta\chi_\sigma \sinh^{-1}\chi_\sigma\big)}, \tag{B.21}$$

onde $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{LSDA})}[\rho^\sigma]$ é dada pela equação (B.2), $\chi_\sigma = |\vec{\nabla}\rho^\sigma(\vec{r}\,)/[\rho^\sigma(\vec{r}\,)]^{4/3}$ e $\beta = 0{,}0042$ foram determinados pela parametrização "ótima" das energias de troca de seis gases nobres via Hartree-Fock.

Já os funcionais de correlação, cujas formulações matemáticas são semelhantes aos funcionais de troca, os mais populares foram propostos por J. P. Perdew (P86) [317], J. P. Perdew e Yue Wang (PW91) [318, 319] e Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert Ghormley Parr (LYP) [320]. Em particular, a energia de correlação para sistemas de camada fechada proposta por C. Lee, W. Yang e R. G. Parr:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{LYP})}[\rho] = -\,a \int d^3r \frac{1}{1+d\big[\rho(\vec{r}\,)\big]^{-\frac{1}{3}}} \Bigg\{ \rho(\vec{r}\,) + b\big[\rho(\vec{r}\,)\big]^{-\frac{2}{3}} \Bigg[\frac{3}{10}\big(3\pi^2\big)^{\frac{2}{3}} \big[\rho(\vec{r}\,)\big]^{\frac{5}{3}} \\ - 2t_{\mathrm{w}} + \left(\frac{1}{9}t_{\mathrm{w}} + \frac{1}{18}\nabla^2\rho(\vec{r}\,)\right)\Bigg] \exp\Big\{ -\,c\big[\rho(\vec{r}\,)\big]^{-\frac{1}{3}} \Big\} \Bigg\} \end{aligned} \tag{B.22}$$

onde $a = 0{,}04918$, $b = 0{,}132$, $c = 0{,}2533$ e $d = 0{,}349$ são parâmetros calculados na fórmula de Colle-Salvetti para energia de correlação a partir da matriz de densidade de segunda ordem de Hartree-Fock [321]. E a densidade de energia cinética local de "Weizsäcker" [296] é dada por:

$$t_{\mathrm{w}}(\vec{r}\,) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r}\,)|}{8\rho(\vec{r}\,)} - \frac{1}{8}\nabla^2\rho(\vec{r}\,). \tag{B.23}$$

Diferentemente de outros funcionais que são baseados em um gás de elétrons uniforme, o funcional LYP é derivado de uma expressão para a energia de correlação do átomo de hélio com base em uma função de onda. Além disso, é importante observar que todos os funcionais de correlação se baseiam em sistemas que abrangem efeitos de correlação dinâmicos, ou seja, de curto alcance.

Há também a combinação dos funcionais de troca e correlação, por exemplo, o funcional de troca de Becke com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (BLYP). Outro exemplo de funcional de troca-correlação que não contém parâmetros empíricos foi desenvolvido por J. P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof (PBE) [322]. A função F do funcional de troca PBE-GGA é dada por:

$$F_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{PBE})} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+\mu s^2/\kappa}, \tag{B.24}$$

sendo $\kappa = 0{,}804$, $\mu \approx 0{,}21951$ e o valor de s é dado pela equação (B.20). A energia de correlação é um funcional da densidade e da polarização de spin ($\zeta = (\rho^\alpha - \rho^\beta)/\rho$) dada por:

$$E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{PBE})}[\rho,\zeta] = \int d^3r \left\{ \epsilon_c^h(\rho,\zeta) + \rho c_0 \phi^3 \ln\left[1 + \frac{(1+At^2)\beta t^2/c_0}{1+At^2+A^2t^4}\right]\right\}, \tag{B.25}$$

onde $t = |\vec{\nabla}\rho|/2k_{\mathrm{s}}\rho$ com $k_s = \sqrt{4k_{\mathrm{F}}/\pi}$, $c_0 = 0{,}031091$, $\phi = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}$ e:

$$A = \frac{\beta c_0}{\exp[-\bar{\epsilon}_c(\rho,\zeta)/c_0\phi^3] - 1}, \tag{B.26}$$

sendo $\epsilon_c^h(\rho,\zeta)$ a densidade de energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo e $\bar{\epsilon}_c$ é a correspondente energia por partícula. O PBE é considerado um dos funcionais mais

precisos e, consequentemente, um dos mais utilizados [280]. Essa quantidade foi obtida através da parametrização de J. P. Perdew e Y. Wang [319].

B.4 FUNCIONAIS HÍBRIDOS

Os funcionais GGA reduzem radicalmente a tendência à sobreligação dos funcionais LSDA, mas ainda apresentam uma leve tendência à sobreligação, além de descreverem fracamente potenciais de ionização. Isso se justifica devido a correlação eletrônica localizar o buraco de troca-correlação à medida que ele evolui de $\lambda = 0$ para $\lambda = 1$. Contudo, os buracos dos GGAs são intrinsecamente muito compactos para qualquer valor de λ. Isso explica o motivo pelo qual os funcionais GGA, apesar de seu refinamento, são ligeiramente sobreligados. Assim, o caráter deslocalizado do buraco de troca-correlação em $\lambda = 0$ pode ser compreendido utilizando a troca exata em vez de uma pequena quantidade de troca semi-local.

Essa proposta surgiu pela primeira vez por Axel D. Becke [323] a fim de incluir a não-localidade do método Hartree-Fock na DFT. Isto é, constrói-se o funcional de troca-correlação a partir de um funcional de troca-correlação semi-local e um funcional de troca exato não-local. Assim, seja a energia exata de troca Hartree-Fock dada por:

$$E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{HF})}[\rho^{\sigma}] = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma=\alpha}^{\beta}\sum_{i,j=1}^{N}\int\int d^3r d^3r' \frac{\psi_{i,\sigma}^{(\mathrm{KS})*}(\vec{r}\,)\psi_{j,\sigma}^{(\mathrm{KS})*}(\vec{r}\,')\psi_{j,\sigma}^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,)\psi_{i,\sigma}^{(\mathrm{KS})}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}, \tag{B.27}$$

é a expressão de troca de Fock (A.32), mas avaliada com os orbitais de Kohn-Sham. O que aumenta o nível de dificuldade em executar este cálculo, pois a dependência do funcional da energia de troca em relação a densidade eletrônica é implícita. Logo, o funcional da energia de troca exata depende explicitamente do orbital de Kohn-Sham e é não-local. Deste modo, seja a equação (A.113):

$$v_{\mathrm{XC}}(\vec{r}\,) = \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}\big[\{\psi_i\}\big]}{\delta\rho(\vec{r}\,)} = \sum_{i=1}^{N}\int d^3r' \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}\big[\{\psi_i\}\big]}{\delta\psi_i(\vec{r}\,')}\frac{\delta\psi_i(\vec{r}\,')}{\delta\rho(\vec{r}\,)}, \tag{B.28}$$

observe que, no integrando, a primeira derivada funcional no produto é facilmente calculada, pois conhecemos o funcionais da energia de troca-correlação cuja dependência explícita é dada pela equação (B.27). Por outro lado, na segunda derivada funcional, os orbitais de Kohn-Sham dependem implicitamente da densidade. Portanto, usa-se a forma generalizada de Kohn-Sham, na qual se faz a variação da energia em relação aos orbitais, obtendo-se o potencial de troca-correlação não-local e, consequentemente, uma equação de Kohn-Sham generalizada não-local. Essa forma é análoga à derivação das equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, como pode ser verificado nas subseções A.2.2 e A.4.4.

A implementação de funcionais híbridos em programas que fazem cálculos de DFT aumenta o custo computacional, pois o termo de troca exato contém integrais de quatro centros. Em pacotes computacionais que já contêm o método Hartree-Fock, esses funcionais são facilmente incorporados e são muito populares. A exemplo desta tese, utilizando o pacote GAMESS [169], fez-se principalmente uso dos funcionais PBE0 [171], B3LYP [153, 304] e CAM-B3LYP [172].

O funcional de troca-correlação PBE0, proposto por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, é dado por:

$$E_{\mathrm{XC}}^{(\mathrm{PBE0})}[\rho] = \frac{1}{4}E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{HF})}[\rho] + \frac{3}{4}E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{PBE})}[\rho] + E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{PBE})}[\rho], \tag{B.29}$$

onde $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{HF})}[\rho]$ corresponde a equação (B.27), $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{PBE})}[\rho]$ corresponde a equação (B.24) e $E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{PBE})}[\rho]$ corresponde a equação (B.25), sendo que os parâmetros foram determinados de forma semi-empírica. Os parâmetros do funcional PBE0 foram deduzidos puramente através de argumentos teóricos de primeiros princípios baseados na fórmula de conexão adiabática e na teoria de perturbação de Møller-Plesset.

Em 1993, A. D. Becke propôs o funcional B3PW91 [153] utilizando apenas três parâmetros e parte do funcional de correlação, com a correção de gradiente da densidade no funcional PW91 [318]. No ano seguinte, Michael J. Frisch e co-autores [304] substituíram o funcional de correlação PW91 pelo funcional de correlação de LYP [320] com os mesmos três parâmetros e, assim, formulou-se o famoso funcional de troca-correlação B3LYP, dado pela expressão:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{XC}}^{(\mathrm{B3LYP})}[\rho] =& (1-a)E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho] + aE_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{HF})}[\rho] + b\Delta E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{B88})}[\rho] \\ &+ (1-c)E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho] + cE_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{LYP})}[\rho], \end{aligned} \tag{B.30}$$

onde $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho]$ corresponde a equação (B.3), $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{HF})}[\rho]$ corresponde a equação (B.27), $E_{\mathrm{X}}^{(\mathrm{B88})}[\rho]$ corresponde a equação (B.21), sendo que Δ refere-se a correção pelo gradiente da densidade implementada no funcional, $E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{SVWN})}[\rho]$ corresponde a equação (B.5) e $E_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{LYP})}[\rho]$ corresponde a equação (B.22). Os parâmetros $a = 0{,}20$, $b = 0{,}72$ e $c = 0{,}81$ foram determinados de forma semi-empírica por um ajuste linear de mínimos quadrados.

A proposta de A. D. Perdew baseava-se em argumentos físicos. Isto é, a troca exata de Hartree-Fock foi inserida para corrigir o limite inferior da conexão adiabática, dado pela equação (B.8). Assim, o coeficiente multiplicativo deste termo relativiza a importância do caráter de partícula independente do sistema. Desse modo, também reduz a necessidade de correção do gradiente do funcional de troca B88. Além disso, as correções de gradiente dos funcionais de troca e correlação misturados com o funcional de troca-correlação LSDA recuperavam o limite de um gás de elétrons uniforme. O Ajuste proposto por M. J. Frisch e co-autores melhorava a performance desse funcional, além de simplificá-lo. Em outros casos, substituíram a correção de gradiente do funcional PW91 pelo funcional de correlação LYP. Consequentemente, os cálculos convergiam rapidamente, mesmo com o aumento do tamanho da base, e também suportavam sistemas maiores.

Em geral, os funcionais híbridos fornecem boas descrições de energias, como bandas de GAP, especialmente para moléculas. Já para descrever geometrias e constantes de redes, sua acurácia é menor, sendo que geralmente os funcionais GGA têm melhor performance [324, 325]. Isto se deve ao fato de que os funcionais híbridos normalmente são otimizados para moléculas [173]. Além disso, a troca exata de Hartree-Fock tende a ser computacionalmente mais cara e, por essa razão, a caracterização das propriedades de sólidos é inferior.

O sucesso da DFT implicou em uma maior aderência da comunidade acadêmica. Consequentemente, as aplicações aumentaram, assim como as descobertas de suas limitações. Por exemplo, a inaptidão em modelar interações intermoleculares [326, 327], a descrição de processos de transferência de carga [328, 329], a superestabilização de radicais

moleculares [330,331] e, particularmente importante em nosso contexto, a descrição de estados de Rydberg nas excitações eletrônicas usando DFT dependente do tempo [125,175,176]. A origem desses problemas reside nos efeitos de não-localidade, mesmo com as correções implementadas por meio dos funcionais GGA, híbridos, meta-GGA e maiores correções[1].

Neste contexto, foram introduzidos métodos de correção de longo alcance (ou *Long-Range Correction*, popularmente conhecidos pela sigla em inglês LRC) [125, 172, 175, 176, 332–338]. A energia de troca exata de Hartree-Fock é proporcional ao inverso da distância, como se pode ver na equação (B.27), ou seja, interações de curto alcance. Deste modo, a ideia dos métodos LRC é dividir a interação intereletrônica em uma parte de curto alcance e outra de longo alcance:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = \frac{1-\mathrm{erf}(\mu|\vec{r}-\vec{r}\,'|)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + \frac{\mathrm{erf}(\mu|\vec{r}-\vec{r}\,'|)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}, \tag{B.31}$$

onde μ é um parâmetro ajustável em cada método, e a função erro de Gauss é definida como:

$$\mathrm{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x d\xi \exp\left(-\xi^2\right). \tag{B.32}$$

Takeshi Yanai, David Peter Tew e Nicholas Charles Handy propuseram o método de atenuação coulombiana (ou *Coulomb Attenuation Method* , popularmente conhecido pela sigla em inglês CAM) no funcional B3LYP. A correção proposta é dada por:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = \frac{1-[\alpha+\beta\mathrm{erf}(\gamma|\vec{r}-\vec{r}\,'|)]}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + \frac{\alpha+\beta\mathrm{erf}(\gamma|\vec{r}-\vec{r}\,'|)}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}, \tag{B.33}$$

onde $\alpha = 0{,}19$, $\beta = 0{,}45$ e $\gamma = 0{,}33$ são valores *ótimos* dos parâmetros no método. O CAM-B3LYP melhorou a descrição das energias atômicas, da energia de atomização, do potencial de ionização e das excitações eletrônicas em relação a outros funcionais GGA e híbridos com ou sem LRC. Entretanto, deve-se notar suas limitações. Os funcionais híbridos foram originalmente testados para o conjunto de dados G2/97 de J. Pople [173], ou seja, eles fornecem bons resultados para moléculas. Em geral, os parâmetros em métodos LRC não são independentes das moléculas, pois são obtidos de forma ótima. Isso dificulta sua aplicação a diferentes sistemas, principalmente se μ for não linear.

Apesar das limitações impostas, em geral, o entendimento dos diferentes modelos de funcionais de troca-correlação permite discernir como abordar da melhor maneira um sistema. Nesta tese, diferentes cálculos foram realizados dentro da DFT dependente e independente do tempo. Portanto, com base nas análises teórica e experimental, pode-se legitimar a aplicação dos funcionais PBE0, B3LYP e CAM-B3LYP.

[1] Classes de funcionais meta-GGA, duplamente hibridizados e correções maiores não serão abordadas nesta tese.

APÊNDICE C – MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DOS ESTADOS EXCITADOS

C.1 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DO *COUPLED-CLUSTER* COM EXCITAÇÕES SIMPLES E DUPLAS

O desenvolvimento do método da Equação de Movimento *Coupled-Cluster* com excitações simples e duplas (EOM-CCSD) é uma evolução natural da teoria *Coupled-Cluster* (CC), iniciada por Fritz Coester [275] e Jiří Čížek [269, 276]. Historicamente, o estudo de estados excitados por meio de equações de movimento foi proposto por David J. Rowe [339]. Quase 10 anos depois, Hendrik J. Monkhorst [340] propôs uma teoria de resposta linear baseada em CC a fim de calcular propriedades de átomos e moléculas. Paralelamente, no contexto da Física Nuclear, Kurt Emrich [341, 342] estendeu o formalismo CC para calcular estados excitados em núcleos atômicos por meio das equações de movimento. Entretanto, apenas anos mais tarde, Jan Geertsen, Magnus Rittby, Rodney Bartlett e John F. Stanton [343, 344] unificaram as duas abordagens (resposta linear e equação do movimento) do método CC e o implementaram computacionalmente de forma eficiente, o que popularizou o método em química quântica.

O método da Equação de Movimento *Coupled-Cluster* (EOM-CC) representa uma das extensões mais bem-sucedidas do formalismo *Coupled-Cluster* para o cálculo de estados excitados, propriedades de transição e espectroscopia molecular [344, 345]. A descrição do estado fundamental através do método CC encontra-se no Apêndice A.3. Nesta seção, desenvolveremos o formalismo EOM-CC de forma geral, partindo dos operadores de excitação e de-excitação, para então apresentar a aproximação com excitações simples e duplas.

C.1.1 Formalismo Básico

Seja o estado fundamental *Coupled-Cluster* descrito por [53]:

$$|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = e^{T}|\Phi_0\rangle \tag{C.1}$$

onde $|\Phi_0\rangle$ é o determinante de Slater obtido via método Hartree-Fock e $T = T_1 + T_2 + \cdots$ é o operador de *cluster*, que promovem os N_0 elétrons dos orbitais ocupados para os N_v orbitais virtuais.

No formalismo EOM-CC, os estados excitados $|\Phi_n\rangle$ são obtidos pela aplicação do operador linear R_n sobre o estado fundamental [339]:

$$|\Phi_n\rangle = R_n e^{T}|\Phi_0\rangle, \tag{C.2}$$

denominado operador de Excitação, definido pela equação:

$$R_n = \sum_{i=0}^{N_0} R_i = R_0 + R_1 + R_2 + \cdots + R_{N_0} \tag{C.3}$$

onde os operadores R_i são responsáveis por promover os N_0 elétrons do estado fundamental, de modo que:

$$R_1 = \sum_{a=1}^{N_0} \sum_{s=N_0+1}^{N_v} r_a^s \mathbf{a}_r^\dagger \mathbf{a}_a, \tag{C.4}$$

é o operador de excitação simples e:

$$R_2 = \sum_{a=1}^{N_0} \sum_{b>a}^{N_0} \sum_{s=N_0+1}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} r_{ab}^{st} \mathbf{a}_s^\dagger \mathbf{a}_t^\dagger \mathbf{a}_b \mathbf{a}_a, \tag{C.5}$$

é o operador de excitações duplas. Note que o termo $R_0 = r_0$ da equação (C.3) é um operador constante que contribui para a normalização do estado. Os coeficientes de r_a^s e r_{ab}^{st} são as amplitudes de excitação que caracterizam o estado, e $\mathbf{a}_r^\dagger$ e $\mathbf{a}_a$ são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Desse modo, o operador $\mathbf{a}_a$ aniquila um elétron do orbital ocupado a e o $\mathbf{a}_r^\dagger$ cria um elétron no orbital virtual r. Por este motivo, o operador R_1 é denominado operador de excitação simples. Já para o operador de excitações duplas, os operadores de criação e aniquilação atuam mais uma vez, retirando outro elétron do orbital ocupado e transferindo-o para um orbital virtual.

Analogamente, podemos determinar o estado excitado a partir de aplicações à esquerda do auto-bra que descreve o estado fundamental. Assim, introduzimos o operador de de-excitação:

$$\langle \Phi_m | = \langle \Phi_0 | e^{-T} L_m, \tag{C.6}$$

com L_n definido pela equação:

$$L_m = \sum_{i=0}^{N_0} L_i = L_0 + L_1 + L_2 + \cdots + L_N, \tag{C.7}$$

onde os operadores L_i são responsáveis por promover os N_0 elétrons que estão em orbitais virtuais para os orbitais ocupados, de tal forma que:

$$L_1 = \sum_{a=1}^{N_0} \sum_{s=N_0+1}^{N_v} l_s^a \mathbf{a}_a^\dagger \mathbf{a}_s, \tag{C.8}$$

$$L_2 = \sum_{a=1}^{N_0} \sum_{b>a}^{N_0} \sum_{s=N_0+1}^{N_v} \sum_{t>s}^{N_v} l_{st}^{ab} \mathbf{a}_a^\dagger \mathbf{a}_b^\dagger \mathbf{a}_s \mathbf{a}_t. \tag{C.9}$$

A formulação com operadores R e L estabelece um formalismo bi-ortogonal, no qual os estados à direita e à esquerda satisfazem a condição de bi-ortonormalidade:

$$\langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \delta_{mn}. \tag{C.10}$$

Além disso, vale observar que, embora a nomenclatura dos operadores de excitação e de de-excitação dê a entender que um é o processo inverso do outro, matematicamente, esses operadores não são complexos conjugados entre si, ou seja, $L_m \neq R_n^\dagger$. Além disso, os operadores R_n, L_m e T formam um CCOC, contudo, eles não comutam com o operador Hamiltoniano do sistema.

C.1.2 Equação de Movimento

Seja a equação de Schrödinger para o estado fundamental:

$$H|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle \Rightarrow He^{T}|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}e^{T}|\Phi_0\rangle, \tag{C.11}$$

onde E_{CC} é a energia do estado fundamental CC, que contém a contribuição da energia do estado fundamental HF e a energia proveniente da correlação eletrônica. Multiplicando à esquerda a equação (C.11) por $e^{-T}R_n$, obtemos:

$$e^{-T}R_nHe^{T}|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}e^{-T}R_ne^{T}|\Phi_0\rangle, \tag{C.12}$$

como os operadores R e T comutam, a equação (C.12) torna-se:

$$R_ne^{-T}He^{T}|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}R_n|\Phi_0\rangle, \tag{C.13}$$

onde o termo $e^{-T}He^{T}$ é o Hamiltoniano Transformado por Similaridade, logo:

$$R_n\widetilde{H}|\Phi_0\rangle = E_{\mathrm{CC}}R_n|\Phi_0\rangle. \tag{C.14}$$

E, para o estado excitado, substituímos a equação (C.2) na equação de Schrödinger, assim:

$$HR_ne^{T}|\Phi_0\rangle = \epsilon_nR_ne^{T}|\Phi_0\rangle, \tag{C.15}$$

onde ϵ_n é a energia do estado excitado. Multiplicando à esquerda por e^{-T}, obtemos uma equação similar à equação (C.14):

$$\widetilde{H}R_n|\Phi_0\rangle = \epsilon_nR_n|\Phi_0\rangle. \tag{C.16}$$

Subtraindo a equação (C.14) em relação a equação (C.16), obtemos:

$$(\widetilde{H}R_n - R_n\widetilde{H})|\Phi_0\rangle = (\epsilon_n - E_{\mathrm{CC}})R_n|\Phi_0\rangle. \tag{C.17}$$

onde os termos entre parenteses à esquerda da igualdade são o comutador $[\widetilde{H}, R_n]$ e, à direita da igualdade, está a energia de excitação expressa por:

$$E_n = \epsilon_n - E_{\mathrm{CC}}. \tag{C.18}$$

Deste modo, podemos reescrever a equação (C.17):

$$[\widetilde{H}, R_n]|\Phi_0\rangle = E_nR_n|\Phi_0\rangle, \tag{C.19}$$

e, analogamente, podemos obter a equação para o processo de de-excitação:

$$\langle\Phi_0|[\widetilde{H}^{\dagger}, L_m] = \langle\Phi_0|L_mE_m. \tag{C.20}$$

As equações (C.19) e (C.20) são chamadas de Equações de Movimento devido a sua similaridade com a equação do movimento dos operadores na representação de Heisenberg [107], dada por:

$$\frac{1}{i\hbar}\left[A^{(H)}, H\right] = \frac{dA^{(H)}}{dt}, \tag{C.21}$$

tal que, tomando $A^{(H)} = R_n$ ou $A^{(H)} = -L_m$ e $-i\hbar\frac{d}{dt} = E_n$, retomamos as equações (C.19) e (C.20). Para que essas equações se tornem uma equação de autovalores da maneira usual, utilizamos o teorema de Wick generalizado [346, 347].

Note que o Hamiltoniano transformado $\widetilde{H} = e^{-T}He^{T}$ e os operadores R_n e L_n são escritos em termos de operadores de criação e aniquilação atuando sobre o determinante de referência $|\Phi_0\rangle$. Quando calculamos elementos de matriz como $\langle\Phi_n|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle$ com $n \geq 1$, o teorema de Wick generalizado implica que todas as possíveis contrações entre os operadores de $\widetilde{H}$ e os estados $|\Phi_0\rangle$ e $\langle\Phi_n|$ não podem ser totalmente contraídas, pois $|\Phi_n\rangle$ e $|\Phi_0\rangle$ diferem por pelo menos uma excitação eletrônica. Consequentemente, teremos:

$$\langle\Phi_n|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle = 0 \quad \text{para todo} \quad n \geq 1. \tag{C.22}$$

Assim, ao introduzir a relação de completude no segundo termo da equação (C.19), obtemos:

$$\begin{aligned}
\left[\widetilde{H}, R_n\right]|\Phi_0\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle \\
\Rightarrow \left(\widetilde{H}R_n - R_n\mathbb{I}\widetilde{H}\right)|\Phi_0\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle \\
\Rightarrow \left(\widetilde{H}R_n - R_n\mathbb{I}\widetilde{H}\right)|\Phi_0\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle \\
\Rightarrow \widetilde{H}R_n|\Phi_0\rangle - R_n\left(\sum_{n=0}^{+\infty}|\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|\right)\widetilde{H}|\Phi_0\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle \\
\Rightarrow \widetilde{H}R_n|\Phi_0\rangle - R_n\left(|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| + \sum_{n=1}^{+\infty}|\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|\right)\widetilde{H}|\Phi_0\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle \\
\Rightarrow \widetilde{H}R_n|\Phi_0\rangle - R_n|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle + \sum_{n=1}^{+\infty}\langle\Phi_n|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle R_n|\Phi_n\rangle &= E_n R_n|\Phi_0\rangle,
\end{aligned} \tag{C.23}$$

pelo Teorema de Wick Generalizado, o somatório na expressão final em (C.23) é nulo. Logo,

$$\left(\widetilde{H} - \langle\Phi_0|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle\right)R_n|\Phi_0\rangle = E_n R_n|\Phi_0\rangle. \tag{C.24}$$

Definindo o Hamiltoniano transformado normal-ordenado $\widetilde{H}_N = \widetilde{H} - \langle\Phi_0|\widetilde{H}|\Phi_0\rangle = e^{-T}He^{T} - E_0$, obtemos a equação de autovalores fundamental do método EOM-CC:

$$\widetilde{H}_N R_n|\Phi_0\rangle = E_n R_n|\Phi_0\rangle. \tag{C.25}$$

Analogamente, para os estados à esquerda, temos:

$$\langle\Phi_0|L_n\widetilde{H}_N = E_n\langle\Phi_0|L_n. \tag{C.26}$$

C.1.3 Aproximação EOM-CCSD

Na prática, as expansões de T, R e L devem ser truncadas em alguma ordem de excitação. A aproximação utilizada nesta tese é o EOM-CCSD, que inclui excitações simples e duplas:

$$T = T_1 + T_2, \tag{C.27}$$

$$R_n = R_0 + R_1 + R_2, \tag{C.28}$$

$$L_n = L_0 + L_1 + L_2. \tag{C.29}$$

Substituindo essas expansões na equação (C.25) e projetando nos determinantes de excitação, obtemos um problema de autovalores na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_0|\bar{H}_N(R_0+R_1+R_2)|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_a^r|\bar{H}_N(R_0+R_1+R_2)|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_{ab}^{st}|\bar{H}_N(R_0+R_1+R_2)|\Phi_0\rangle \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} \langle\Phi_0|R_0+R_1+R_2|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_a^r|R_1+R_2|\Phi_0\rangle \\ \langle\Phi_{ab}^{st}|R_2|\Phi_0\rangle \end{pmatrix}, \tag{C.30}$$

porém, pelas Regras de Slater-Condon-Löwdin [260], temos que:

$$\langle\Phi_a^s|\widetilde{H}_N|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_{ab}^{st}|\widetilde{H}_N|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_{abc}^{stu}|\widetilde{H}_N|\Phi_0\rangle = \cdots = 0, \tag{C.31}$$

Logo, a equação (C.30) pode ser reescrita na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \langle\Phi_0|\widetilde{H}_N|\Phi_0\rangle & \langle\Phi_0|\widetilde{H}_N|\Phi_a^s\rangle & \langle\Phi_0|\widetilde{H}_N|\Phi_{ab}^{st}\rangle \\ 0 & \langle\Phi_a^s|\widetilde{H}_N|\Phi_0\rangle & \langle\Phi_a^s|\widetilde{H}_N|\Phi_{ab}^{st}\rangle \\ 0 & \langle\Phi_{ab}^{st}|\widetilde{H}_N|\Phi_a^s\rangle & \langle\Phi_{ab}^{st}|\widetilde{H}_N|\Phi_{ab}^{st}\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0 \\ \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \end{pmatrix} = E_n \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{1} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0 \\ \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}_2 \end{pmatrix}, \tag{C.32}$$

onde $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ são vetores contendo as amplitudes r_a^s e r_{ab}^{st}, respectivamente, e a matriz 2×2 à esquerda da igualdade contém os elementos de matriz de $\widetilde{H}_N$ entre determinantes de excitação de ordem i e j.

Portanto, a solução deste problema de autovalores fornece as energias de excitação E_n e as amplitudes r_a^s e r_{ab}^{st} que caracterizam cada estado excitado.

C.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é baseada na extensão da Teoria do Funcional da Densidade para problemas que envolvem potenciais dependentes do tempo. Ela foi fundamentada por Erich Runge e Eberhard K. U. Gross em 1984, com a demonstração do teorema de Runge–Gross [121], que serve como o análogo dependente do tempo dos teoremas de Hohenberg–Kohn.

Nos anos seguintes, a TD-DFT evoluiu em duas direções principais para cálculos práticos. De um lado, o método iterativo de propagação no tempo foi desenvolvido para simular a evolução temporal de sistemas sob a influência de campos externos intensos. As primeiras implementações práticas dessa abordagem surgiram com os trabalhos de K. Yabana e G. F. Bertsch [348] para sistemas finitos.

Por outro lado, o formalismo de resposta linear foi formulado para descrever excitações eletrônicas de pequena amplitude. Embora os fundamentos teóricos tenham sido estabelecidos por M. Petersilka, U. J. Gossmann e E. K. U. Gross [349], a forma prática que tornou a TD-DFT uma ferramenta padrão para cálculos de estados excitados em química quântica foi desenvolvida por Mark E. Casida [350]. As equações de Casida transformaram o problema de resposta linear em um problema de autovalores generalizado, permitindo o cálculo sistemático de energias de excitação e forças de oscilador. Essa formulação foi posteriormente estendida e popularizada por C. Jamorski, M. E. Casida e

D. R. Salahub [351], estabelecendo a resposta linear como a principal abordagem para espectroscopia computacional.

Com base na Teoria do Funcional da Densidade (abordada no apêndice A.4), o cálculo da estrutura eletrônica é realizado dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, utilizando o método de campo autoconsistente para resolver as equações de Kohn-Sham. Em posse da informação do sistema no estado fundamental, o tratamento dinâmico da interação entre radiação e matéria é feito por meio da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, cujas soluções são obtidas pelas equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo (TDKS). A fim de obter as propriedades espectroscópicas de um sistema, utiliza-se a Teoria de Resposta Linear e, por meio das equações de Casida, são determinadas as principais grandezas dessa teoria, como a energia de excitação vertical e a força de oscilador.

C.2.1 Formalismo Básico

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano de N elétrons interagentes sob a ação de um potencial escalar dependente do tempo é dado por [126, 352, 353]:

$$H(t) = T + U + V_{\text{ext}}(t), \tag{C.33}$$

onde T é o operador de energia cinética, U é o potencial coulombiano entre os N elétrons e M núcleos, $V_{\text{ext}}(t)$ é o operador do potencial de interação, também chamado de externo, dependente do tempo, e são definidos, respectivamente, como:

$$T = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2, \tag{C.34}$$

$$U = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \tag{C.35}$$

e,

$$V_{\text{ext}}(t) = \sum_{i=1}^{N} v_{\text{ext}}(\vec{r}_i,t), \tag{C.36}$$

onde $\vec{r}_i$ é o vetor posição do i-ésimo elétron e $\vec{R}_A$ é o vetor posição do A-ésimo núcleo da molécula. Observe que o potencial externo, por exemplo, pode descrever uma molécula imersa em um campo elétrico externo. Assim, incluímos o termo de repulsão coulombiana clássica e o potencial elétrico dependente do tempo. Essa separação é útil, pois podemos extrair informações importantes a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn no limite estático.

Nosso objetivo é resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo não-relativística:

$$H(t)\Psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N,t) = i\frac{d\Psi(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N,t)}{dt}, \tag{C.37}$$

que evolui a partir de um estado inicial dado $\Psi(t_0) \equiv \Psi_0$ no intervalo $[t_0, t_1]$, onde t_0 é o tempo inicial e t_1 é o tempo final. Assim como é feito na DFT, devemos obter a solução

do problema em termos da densidade eletrônica como quantidade básica. Assim, podemos escrever a densidade eletrônica da seguinte maneira:

$$\rho(\vec{r},t) = N \int \cdots \int d^3r_2 \cdots d^3r_N \Psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t)\Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t). \tag{C.38}$$

Essa definição é análoga ao que pode ser visto no apêndice A.2 [equação (A.96)], todavia, com uma variável adicional. Como essa variável é o tempo, a equação (C.38) deve ser suplementada com a informação de como a densidade eletrônica evolui ao longo do tempo. De fato, formalmente, a TD-DFT é formulada a partir da corrente de densidade eletrônica, definida como:

$$\vec{j}(\vec{r},t) = \frac{N}{2i} \int \cdots \int d^3r_2 \cdots d^3r_N \left[\left(\vec{\nabla}\Psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t) \right) \Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\cdots,\vec{r}_N,t) - c.c. \right], \tag{C.39}$$

onde "c.c." refere-se ao complexo conjugado de $(\vec{\nabla}\Psi^*)\Psi$ e a conexão entre as equações (C.38) e (C.39) se dá por meio da equação da continuidade:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r},t) = 0. \tag{C.40}$$

Nesta tese, embora não se realizem demonstrações formais da TD-DFT, vale ressaltar que todas as discussões sobre a densidade eletrônica, dentro do contexto da dependência temporal, são estendidas a corrente de densidade eletrônica. Podemos, então, generalizar os efeitos estáticos da DFT para os que dependem do tempo. A primeira generalização do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, desenvolvida por Erich Runge e Eberhard K. U. Gross [121], é anunciada a seguir [126, 352]:

Teorema 7 (Teorema de Runge-Gross) *Duas densidades $\rho(\vec{r},t)$ e $\rho'(\vec{r},t)$ que evoluem a partir de um mesmo estado inicial Ψ_0, sob a ação de dois potenciais externos $v_{ext}(\vec{r},t)$ e $v'_{ext}(\vec{r},t) \neq v_{ext}(\vec{r},t) + c(t)$ (ambos assumidos como expansões de Taylor em torno de t_0), que diferem por mais de uma função puramente dependente do tempo $c(t)$, então $\rho(\vec{r},t) \neq \rho'(\vec{r},t)$ para algum $t > t_0$.*

As demonstrações dos teoremas de Hohenberg-Kohn tem como base o princípio variacional de Rayleigh-Ritz para encontrar o mínimo da energia no estado fundamental não-degenerado. Agora se faz necessário um mapeamento um-para-um entre os potenciais e as densidades, ambos dependentes do tempo, de tal forma que seja possível escrever os potenciais em termos de uma expansão de Taylor em relação ao tempo em torno de t_0 num intervalo finito:

$$v_{\text{ext}}(\vec{r},t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v_{\text{ext}}(\vec{r}) t^k, \tag{C.41}$$

A demonstração do teorema de Runge-Gross prova-se por contradição. Isto é, supõe-se que duas densidades eletrônicas $\rho(\vec{r},t)$ e $\rho'(\vec{r},t)$, evoluindo a partir de um mesmo estado inicial Φ_0 sob a ação de dois potenciais externos $v_{\text{ext}}(\vec{r},t)$ e $v'_{\text{ext}}(\vec{r},t)$, sejam iguais para todo t em um intervalo finito. Mostra-se então que os potenciais devem diferir apenas por uma função $c(t)$ dependente do tempo, ou seja, $v'_{\text{ext}}(\vec{r},t) = v_{\text{ext}}(\vec{r},t) + c(t)$. A função $c(t)$ representa uma liberdade de calibre, pois apenas adiciona um fator de fase global à função de onda, sem alterar as densidades.

O teorema de Runge-Gross apresenta limitações práticas, tais como a necessidade de um potencial escalar, o que excluí problemas envolvendo ondas eletromagnéticas e potenciais magnéticos dependentes do tempo, além de sistemas infinitos, como sólidos periódicos [126]. Além disso, o teorema aponta a unicidade do potencial externo em gerar uma densidade eletrônica para um dado estado inicial, entretanto, não menciona a sua existência. Tal problema denomina-se ν-representabilidade, uma questão que permanece em aberto [354–356].

A questão mais pertinente envolvendo a Teoria do Funcional da Densidade, nesse contexto, é a extensão da ν-representabilidade não interativa para o regime dependente do tempo. O teorema de Van Leeuwen [122] estabelece que, para um dado sistema de elétrons interagentes com um potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ e estado inicial Ψ_0, existe um sistema auxiliar de elétrons não interagentes com um potencial externo $v_s(\vec{r}, t)$ que reproduz exatamente a mesma densidade eletrônica para todo o tempo $t > t_0$. Este potencial é único, a menos de uma função $c(t)$ dependente do tempo, que representa uma liberdade de calibre. O estado inicial Ψ_0' neste sistema auxiliar deve ser escolhido de forma a reproduzir corretamente a densidade e sua derivada temporal no instante inicial [126]. O teorema é anunciado a seguir:

Teorema 8 (Teorema de Van Leeuwen) *Para uma densidade dependente do tempo $\rho(\vec{r}, t)$ associada a um sistema de muitos corpos com uma interação entre partículas U, potencial externo $v_{ext}(\vec{r},t)$ e estado inicial Ψ_0, existe um sistema de muitos corpos diferente que apresenta uma interação U' e um potencial externo único $v'_{ext}(\vec{r},t)$, definidos por uma função $c(t)$ dependente do tempo que reproduz a mesma densidade dependente do tempo. O estado inicial Ψ_0' neste sistema deve ser escolhido de forma a produzir corretamente a densidade dada e sua derivada temporal no tempo inicial.*

O teorema de Van Leeuwen é uma ferramenta poderosa, ainda mais quando se trata de dois casos especiais. No primeiro caso, considerando $\Psi_0 = \Psi_0'$, o potencial gera unicamente a densidade eletrônica entre os dois sistemas, generalizando o teorema de Runge-Gross. No segundo caso, ao tomar $U' = 0$, ou seja, o sistema auxiliar sendo não interagente, e supondo a existência de um estado inicial do sistema não interagente, bem como a densidade eletrônica e sua primeira derivada, o teorema revela a existência de um único potencial externo que reproduz as mesmas densidades eletrônicas dos sistemas interagente e não interagente para qualquer tempo $t > t_0$. Portanto, podemos formular as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo.

C.2.2 Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo

Um dos principais desafios da DFT é a construção de funcionais para a energia cinética diretamente em termos da densidade eletrônica. A formulação de Kohn–Sham contorna esse problema ao introduzir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes cuja densidade eletrônica é, por construção, idêntica à do sistema interagente real. Neste formalismo, a energia cinética é calculada exatamente a partir dos orbitais KS, restando aproximar apenas o funcional de troca-correlação. O potencial KS é unicamente determinado (a menos de uma constante) pela densidade e pelo estado inicial, de acordo com os teoremas de Runge-Gross e Van Leeuwen. No entanto, nem toda densidade $\rho(\vec{r}, t)$ pode ser reproduzida por um sistema de elétrons não interagentes sob a ação de um potencial externo local. A questão de quais densidades são realizáveis por tais sistemas é conhecida como o problema da ν-representabilidade não interativa.

Dessa forma, o teorema de Van Leeuwen garante que a densidade eletrônica dependente do tempo de um sistema não interagente, sujeito a um potencial externo e evoluindo a partir de um estado inicial, reproduza os resultados de um sistema interagente. Desta maneira, constrói-se o estado do sistema de interesse, tal como na DFT. Isto é, para $t < t_0$, temos o estado fundamental, onde são aplicáveis os teoremas de Hohenberg-Kohn e, consequentemente, determinamos a densidade eletrônica inicial $\rho_0(\vec{r})$. Esta densidade é construída a partir de um determinante de Slater formado pelos N spin-orbitais de Kohn-Sham $\psi_i^{(0)}$, ou seja, $\Psi(t_0)$ é um único determinante de Slater desses spin-orbitais. É importante enfatizar que, diferentemente do método de Hartree-Fock, este determinante não é a função de onda verdadeira do sistema interagente, mas sim uma construção matemática que reproduz a densidade eletrônica exata do estado fundamental [352]. Essa definição é análoga às equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, contudo, podemos escrever os graus de liberdade dos spin-orbitais desde que o potencial efetivo não dependa do spin. Assim, como definimos nas equações (A.103) e (A.104), as equações de Kohn-Sham podem ser escritas como [352]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{KS}}^{(0)}[\rho_0](\vec{r})\right]\psi_i^{(0)}(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i^{(0)}(\vec{r}), \tag{C.42}$$

onde a densidade eletrônica do estado fundamental é dada por:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i^{(0)}(\vec{r})|^2, \tag{C.43}$$

e escrevemos o potencial de Kohn-Sham como:

$$v_{\mathrm{KS}}^{(0)}[\rho_0](\vec{r}) = v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho_0(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + v_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{r}), \tag{C.44}$$

onde os termos à direita da igualdade são, respectivamente, o potencial externo, o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação. O potencial de Hartree descreve a interação coulombiana clássica entre duas distribuições de carga. O potencial de troca-correlação, v_{xc}, incorpora todos os efeitos de troca e correlação que não estão incluídos nos termos anteriores. Diferentemente do método de Hartree-Fock, onde a troca é tratada explicitamente por meio de um termo não-local (integral de troca), a troca na DFT é incluída no potencial de troca-correlação, que é local ou semi-local, dependendo da aproximação utilizada. Na prática, o potencial de troca-correlação é aproximado, como pode ser visto no Apêndice B.

Em $t = t_0$, a dependência temporal é ativada e, assim, o problema passa a ser a resolução das equações de Kohn-Sham dependentes do tempo:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\mathrm{KS}}[\rho](\vec{r}, t)\right]\psi_i(\vec{r}, t) = i\frac{\partial\psi_i(\vec{r}, t)}{\partial t}, \tag{C.45}$$

com a condição inicial:

$$\psi_i(\vec{r}, t) = \psi_i^{(0)}(\vec{r}\,), \tag{C.46}$$

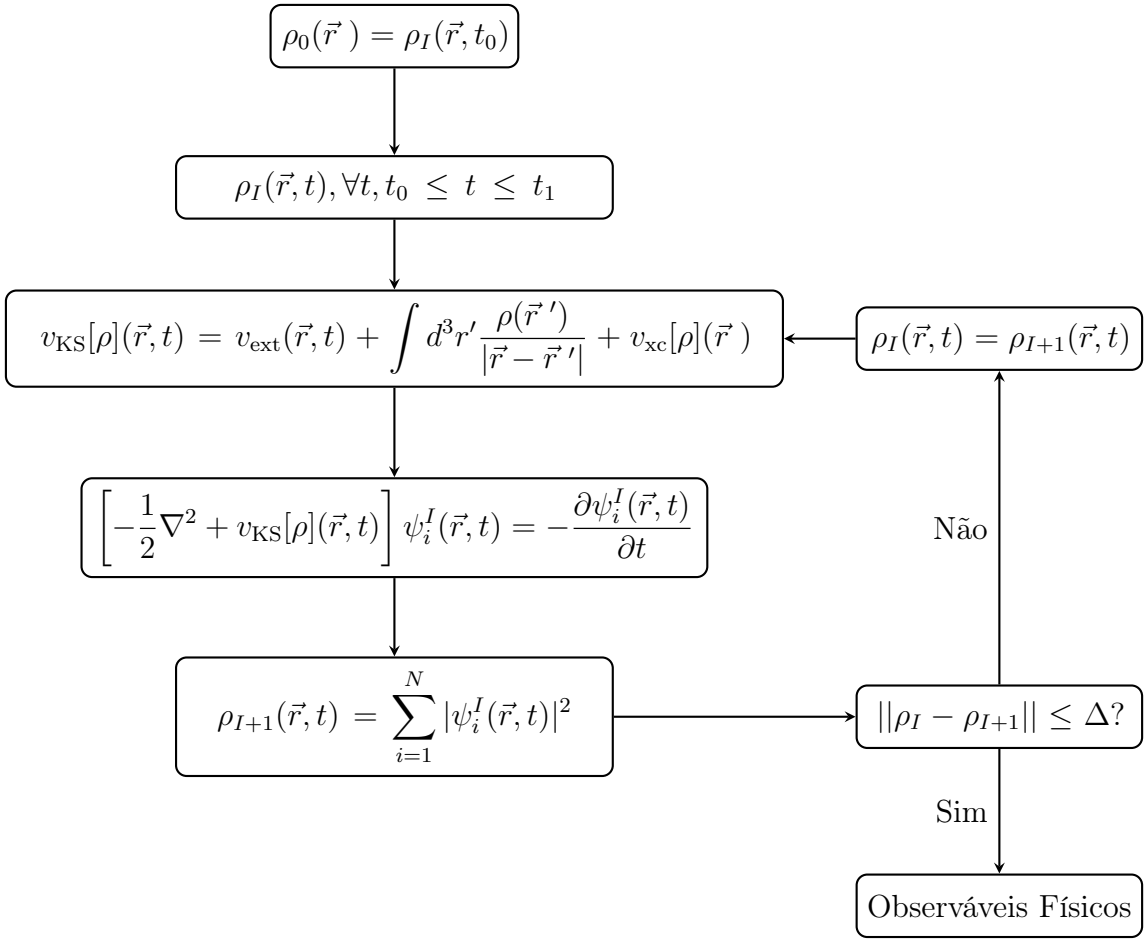


Figura C.1 – Fluxograma que representa o processo de campo autoconsistência da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Na figura, Δ representa o critério de convergência. Organograma elaborado pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42].

ou seja, evoluímos temporalmente as equações TDKS a partir da solução das equações de Kohn-Sham independentes do tempo. Assim, a nova densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r}, t)|^2. \tag{C.47}$$

O potencial de Kohn-Sham dependente do tempo é dado por:

$$v_{\mathrm{KS}}[\rho](\vec{r}, t) = v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}, t) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}\,', t)}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + v_{\mathrm{xc}}[\rho](\vec{r}, t), \tag{C.48}$$

Portanto, as equações (C.45), (C.47) e (C.48) constituem o procedimento de campo autoconsistente, assim como é feito na DFT. Inicialmente, resolvemos as equações de Kohn-Sham independentes do tempo, cuja solução será a condição inicial para a extensão dinâmica, de tal forma que determinamos inicialmente o potencial de Kohn-Sham a partir da densidade eletrônica estática, podendo, assim, resolver a equação TDKS e, então, determinar a nova densidade eletrônica dependente do tempo. Esse processo ocorre de forma iterativa até que seja alcançada a solução com um critério de convergência pré-estabelecido. Este processo está representado no fluxograma da Figura C.1.

C.2.3 Resposta Linear

Nas subseções anteriores, estabelecemos os fundamentos teóricos para o tratamento de sistemas de muitos corpos dependentes do tempo, incluindo os teoremas de Runge-Gross e Van Leeuwen, bem como as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo. Na prática, a resolução completa das equações TDKS nem sempre é necessária ou conveniente. Quando a perturbação externa é suficientemente fraca e o sistema permanece próximo do estado fundamental, a teoria da resposta linear [123, 124] se destaca como uma ferramenta poderosa para extrair informações sobre o espectro de absorção. Neste regime, a evolução temporal pode ser tratada perturbativamente, permitindo obter o momento de dipolo como função da frequência, em vez de evoluir explicitamente a dinâmica no domínio do tempo.

Considere um sistema de partículas interagentes no estado fundamental e, em $t = t_0$, a perturbação no sistema é ativada. Assim, o potencial externo é dado por [126, 352, 357]:

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = v_{\text{ext},0}(\vec{r}\,) + \delta v_{\text{ext}}(\vec{r}, t), \tag{C.49}$$

tal que $\delta v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = 0, \forall t < t_0$ e $v_{\text{ext},0}(\vec{r}\,)$ são o potencial externo do estado fundamental em $t < t_0$. A resposta de qualquer observável física sujeita a perturbação $\delta v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ pode ser expressa através da expansão em séries de Taylor em relação à perturbação $\delta v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$, conforme o teorema de Runge-Gross. A expansão da densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(\vec{r}\,) + \rho_1(\vec{r}, t) + \cdots, \tag{C.50}$$

onde ρ_0 é a densidade do sistema não perturbado (obtida pela DFT), ρ_1 é a contribuição linear (primeira ordem) na perturbação e assim por diante. Na aproximação de resposta linear, desprezamos os termos de ordem superior a primeira, ou seja, truncamos a expansão da equação (C.50) em primeira ordem. Dessa forma, a densidade eletrônica é calculada como:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \int_{t_0}^{t_1} dt' \int d^3r' \chi(\vec{r}, t|\vec{r}\,', t') \delta v_{\text{ext}}(\vec{r}\,', t'), \tag{C.51}$$

onde a função de resposta linear densidade-densidade é definida como:

$$\chi(\vec{r}, t|\vec{r}\,', t') = \left.\frac{\delta\rho[v_{\text{ext}}](\vec{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\vec{r}\,', t')}\right|_{v_0}, \tag{C.52}$$

a derivada funcional da densidade eletrônica em relação ao potencial externo, avaliada no potencial inicial v_0, é um funcional da densidade eletrônica em $t = t_0$. Aplicando a regra da cadeia na equação (C.52), temos:

$$\chi(\vec{r}, t|\vec{r}\,', t') = \int\int d^3s d\tau \left.\frac{\delta\rho(\vec{r}, t)}{\delta v_{\text{KS}}(\vec{s}, \tau)} \frac{\delta v_{\text{KS}}(\vec{s}, \tau)}{\delta v_{\text{ext}}(\vec{r}\,', t')}\right|_{v_0}, \tag{C.53}$$

onde podemos escrever explicitamente a derivada funcional do potencial de Kohn-Sham em relação ao potencial externo, ou seja, ao derivar a equação (C.48), obtemos:

$$\begin{aligned}\frac{\delta v_{\mathrm{KS}}(\vec{s},\tau)}{\delta v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}\,',t')} =&\delta(\vec{s}-\vec{r}\,')\delta(\tau-t') \\ &+\int\int d^3s'd\tau'\left[\frac{\delta(\tau'-t)}{|\vec{s}-\vec{s}\,'|}+\frac{\delta v_{\mathrm{xc}}(\vec{s},\tau)}{\delta\rho(\vec{s}\,',\tau')}\right]\frac{\delta\rho(\vec{s}\,',\tau')}{\delta v_{\mathrm{ext}}(\vec{r}\,',t')}.\end{aligned} \tag{C.54}$$

Definindo a função de resposta de Kohn-Sham como sendo:

$$\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},t|\vec{r}\,',t') \equiv \frac{\delta\rho(\vec{r},t)}{\delta v_{\mathrm{KS}}(\vec{r}\,',t')}, \tag{C.55}$$

e o núcleo de troca-correlação por:

$$K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\tau|\vec{s}\,',\tau') \equiv \left.\frac{\delta v_{\mathrm{xc}}[\rho](\vec{s},\tau)}{\delta\rho(\vec{s}\,',\tau')}\right|_{\rho_0}. \tag{C.56}$$

Assim, podemos substituir as equações (C.54), (C.55) e (C.56) na equação (C.53), e, aplicando a propriedade de filtro da delta de Dirac, resulta em:

$$\begin{aligned}\chi(\vec{r},t|\vec{r}\,',t') = \chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},t|\vec{s}\,',\tau') &+ \int\int\int\int d^3sd\tau d^3s'd\tau'\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},t|\vec{s},\tau) \\ &\times\left(\frac{\delta(\tau-\tau')}{|\vec{s}-\vec{s}\,'|}+K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\tau|\vec{s}\,',\tau')\right)\chi(\vec{s}\,',\tau'|\vec{r}\,',t'),\end{aligned} \tag{C.57}$$

substituindo a equação (C.57) na equação (C.51) e reorganizando os termos, a resposta linear da densidade pode ser escrita como:

$$\rho_1(\vec{r},t) = \int\int d^3sd\tau\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},t|\vec{s},\tau)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\tau), \tag{C.58}$$

onde o potencial efetivo de Kohn-Sham, em primeira ordem, é dado por:

$$v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\tau) = \delta v_{\mathrm{ext}}(\vec{s},\tau) + \int\int d^3s'd\tau'\left[\frac{\delta(\tau-\tau')}{|\vec{s}-\vec{s}\,'|}+K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\tau|\vec{s}\,',\tau')\right]\rho_1(\vec{s},\tau), \tag{C.59}$$

sendo que os termos à direita da igualdade são o potencial perturbativo, o potencial de Hartree devido à densidade eletrônica gerada pela perturbação e o potencial de troca-correlação, respectivamente. É mais comum expressar a função de resposta linear no espaço da frequência. Assim, aplicamos a transformação de Fourier $t \to \omega$ na resposta linear da densidade:

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_1(\vec{r},\omega) = \int d^3s\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega) &= \int d^3s\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega)\delta v_{\mathrm{ext}}(\vec{s},\omega) \\ &+\int\int d^3sd^3s'\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega)\left(\frac{1}{|\vec{s}-\vec{s}\,'|}+K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\vec{s}\,';\omega)]\right)\rho_1(\vec{s}\,',\omega),\end{aligned} \tag{C.60}$$

onde a função de resposta linear de Kohn-Sham, $\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega)$, e o núcleo de troca-correlação, $K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\vec{s}';\omega)$, são definidos no espaço das frequências, também denominado representa-

ção de Lehmann. Nesta representação, a função resposta de Kohn-Sham pode ser escrita como:

$$\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega) = \lim_{\eta\to 0^+} \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(n_k - n_j)\frac{\psi_j(\vec{r})\psi_k(\vec{s})\psi_k^*(\vec{r})\psi_j^*(\vec{s})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta}, \tag{C.61}$$

onde n_k é o número de ocupação do orbital de Kohn-Sham $\psi_k(\vec{r})$ com energia ϵ_k (e analogamente para o índice j). O termo $+i\eta$, com $\eta \to 0^+$, é um parâmetro infinitesimal que garante a causalidade da função resposta, deslocando os pólos do eixo real para o semiplano complexo superior e definindo o contorno de integração adequado na transformada de Fourier. Ao final do cálculo de quantidades físicas, como a força de oscilador, toma-se o limite $\eta \to 0^+$, recuperando-se os pólos no eixo real.

Observe que a função de resposta de Kohn-Sham apresenta pólos nas energias de excitação do sistema não interagente, $\omega = \epsilon_j - \epsilon_k$. No entanto, as energias de excitação do sistema interagente são diferentes, devido aos efeitos de troca e correlação. Essas energias são obtidas resolvendo a equação de Dyson para a função resposta [124]:

$$\chi(\omega) = \chi_{\mathrm{KS}}(\omega) + \chi_{\mathrm{KS}}(\omega)\, f_{\mathrm{Hxc}}(\omega)\, \chi(\omega), \tag{C.62}$$

onde $f_{\mathrm{Hxc}} = f_{\mathrm{H}} + f_{\mathrm{xc}}$ é o núcleo Hartree-troca-correlação. Os pólos da função resposta interagente, $\chi(\omega)$, são determinados pela equação de autovalores de Casida [125, 126], que desloca as energias de excitação de Kohn-Sham para valores que, em princípio, coincidem com as energias de excitação reais do sistema. Este formalismo contorna a aparente contradição mencionada anteriormente. Isto é, os pólos da função resposta não interagente são substituídos pelos pólos do sistema interagente por meio do acoplamento autoconsistente entre χ_{KS} e o núcleo f_{Hxc}.

Portanto, a equação (C.60) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\bar{\rho}_1(\vec{r},\omega) = \int d^3s \chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega) v_{\mathrm{KS},\,1}(\vec{s},\omega). \tag{C.63}$$

C.2.4 Formulação Matricial da Equação de Resposta

Uma das aplicações mais importantes da TD-DFT no regime de resposta linear é o cálculo das energias de excitação de sistemas de muitos corpos. As energias de excitação exatas correspondem aos pólos da função de resposta $\chi(\omega)$, nos quais a resposta do sistema diverge sob a ação de uma perturbação externa infinitesimal. Matematicamente, esses pólos são obtidos resolvendo uma equação de autovalores generalizada, conhecida como equação de Casida [125], que descreve as transições entre estados ocupados e desocupados do sistema de Kohn-Sham. As energias de excitação do sistema interagente são então dadas pelas diferenças entre os autovalores dessa equação, que correspondem às frequências características das oscilações da densidade eletrônica induzidas pela perturbação externa.

A equação (C.61) pode ser reescrita a fim de obter uma representação matricial como [125, 126]:

$$\chi_{\mathrm{KS}}(\vec{r},\vec{s};\omega) = \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=N+1}^{+\infty}\left[\frac{\psi_j(\vec{r})\psi_k(\vec{s})\psi_k^*(\vec{r})\psi_j^*(\vec{s})}{\omega-(\epsilon_j-\epsilon_k)} - \frac{\psi_k(\vec{r})\psi_j(\vec{s})\psi_j^*(\vec{r})\psi_k^*(\vec{s})}{\omega+(\epsilon_j-\epsilon_k)}\right], \tag{C.64}$$

onde o primeiro termo à direita da igualdade representa a excitação de um estado $k \to j$ e o segundo termo representa a de-excitação de um estado $j \to k$. Assim, a densidade de resposta linear no espaço da frequência, descrita pela equação (C.63), pode ser escrita como:

$$\bar{\rho}_1(\vec{r},\omega) = \int d^3s \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=N+1}^{+\infty}\left[\frac{\psi_j(\vec{r})\psi_k(\vec{s})\psi_k^*(\vec{r})\psi_j^*(\vec{s})}{\omega-(\epsilon_j-\epsilon_k)}v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega) - \frac{\psi_k(\vec{r})\psi_j(\vec{s})\psi_j^*(\vec{r})\psi_k^*(\vec{s})}{\omega+(\epsilon_j-\epsilon_k)}v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega)\right], \tag{C.65}$$

e podemos representar os orbitais ocupados e virtuais em um conjunto base completo, tal que:

$$P_{kj}(\omega) \equiv \int d^3s \frac{\psi_k(\vec{s}\,)\psi_j^*(\vec{s}\,)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega)}{\omega-(\epsilon_j-\epsilon_k)}, \tag{C.66}$$

e,

$$P_{jk}(\omega) \equiv \int d^3s \frac{\psi_j(\vec{s}\,)\psi_k^*(\vec{s}\,)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega)}{-[\omega+(\epsilon_j-\epsilon_k)]}. \tag{C.67}$$

Substituindo na equação (C.60) e rearranjando os termos, a densidade de resposta linear é reescrita como:

$$\bar{\rho}_1(\vec{r},\omega) = \sum_{k=1}^{N}\sum_{j=N+1}^{+\infty}\left[\psi_j(\vec{r}\,)\psi_k^*(\vec{r}\,)P_{kj}(\omega) + \psi_k(\vec{r}\,)\psi_j^*(\vec{r}\,)P_{jk}(\omega)\right]. \tag{C.68}$$

Reorganizando os termos das equações (C.66) e (C.67):

$$[\omega-(\epsilon_j-\epsilon_k)]P_{kj}(\omega) = \int d^3s\psi_j(\vec{s}\,)\psi_k^*(\vec{s}\,)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega), \tag{C.69}$$

e,

$$[\omega+(\epsilon_j-\epsilon_k)]P_{jk}(\omega) = -\int d^3s\psi_j(\vec{s}\,)\psi_k^*(\vec{s}\,)v_{\mathrm{KS},1}(\vec{s},\omega), \tag{C.70}$$

onde o primeiro termo da equação (C.60) pode ser definido como elemento da matriz de interação externa, tal que:

$$v_{kj}(\omega) \equiv \int d^3s\psi_k(\vec{s}\,)\psi_j^*(\vec{s}\,)\delta v_{\mathrm{ext}}(\vec{s},\omega). \tag{C.71}$$

O termo entre parênteses da equação (C.60) redefine-se como o núcleo de Hartree-troca-correlação:

$$K_{\mathrm{Hxc}}(\vec{s},\vec{s}\,';\omega) \equiv \frac{1}{|\vec{s}-\vec{s}\,'|} + K_{\mathrm{xc}}[\rho_0](\vec{s},\vec{s}\,';\omega), \tag{C.72}$$

assim, os elementos da matriz de acoplamento são dados por:

$$K_{kj,mn}(\omega) \equiv \int\int d^3s d^3s' \psi_k(\vec{s}\,)\psi_j^*(\vec{s}\,) K_{\mathrm{Hxc}}(\vec{s},\vec{s}\,';\omega)\psi_n(\vec{s}\,')\psi_m(\vec{s}\,'), \tag{C.73}$$

e o potencial de Kohn-Sham de resposta linear em termos das equações (C.71) e (C.73) na equação (C.69):

$$[\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k)]P_{kj}(\omega) = v_{kj}(\omega) + \sum_{m=N+1}^{+\infty}\sum_{n=1}^{N}\left[P_{mn}K_{kj,mn} + P_{nm}K_{kj,nm}\right], \tag{C.74}$$

equivalentemente,

$$\sum_{n=N+1}^{+\infty}\sum_{m=1}^{N}\left\{\left[\delta_{mj}\delta_{nk}(\omega - (\epsilon_m - \epsilon_n)) + K_{kj,mn}\right]P_{mn}(\omega) + K_{jk,nm}P_{nm}\right\} = -v_{kj}(\omega). \tag{C.75}$$

Analogamente para a equação (C.70):

$$\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=N+1}^{+\infty}\left\{\left[\delta_{mj}\delta_{nk}(\omega + \epsilon_m - \epsilon_n) + K_{jk,nm}\right]P_{nm}(\omega) + K_{jk,mn}P_{mn}\right\} = -v_{jk}(\omega). \tag{C.76}$$

Podemos reescrever as equações (C.75) e (C.76) introduzindo as seguintes definições:

$$X_{mn}(\omega) = P_{mn}(\omega), \tag{C.77}$$
$$Y_{mn}(\omega) = P_{nm}(\omega), \tag{C.78}$$
$$A_{kj,mn}(\omega) = \delta_{mj}\delta_{nk}(\epsilon_m - \epsilon_n) + K_{kj,mn}(\omega), \tag{C.79}$$
$$B_{kj,mn}(\omega) = K_{jk,nm}(\omega), \tag{C.80}$$
$$Q_{kj}(\omega) = -v_{kj}(\omega), \tag{C.81}$$
$$R_{jk}(\omega) = -v_{jk}(\omega). \tag{C.82}$$

Com essas definições, as equações (C.75) e (C.76) assumem a forma matricial:

$$\left[\begin{pmatrix}\mathbb{A}(\omega) & \mathbb{B}(\omega)\\ \mathbb{B}^*(\omega) & \mathbb{A}^*(\omega)\end{pmatrix} - \omega\begin{pmatrix}-\mathbb{I} & 0\\ 0 & \mathbb{I}\end{pmatrix}\right]\begin{pmatrix}\boldsymbol{X}(\omega)\\ \boldsymbol{Y}(\omega)\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathbb{Q}(\omega)\\ \mathbb{R}(\omega)\end{pmatrix}, \tag{C.83}$$

denominada equação de Casida não-homogênea. Sua solução fornece as propriedades dinâmicas do sistema, como a energia de excitação e a força de oscilador.

As energias de excitação exatas correspondem aos pólos da função resposta, que se manifestam como soluções não-triviais da equação homogênea associada ($\mathbb{Q} = \mathbb{R} = 0$). Nessas frequências ressonantes, o sistema apresenta resposta finita mesmo na ausência de uma perturbação externa. A equação homogênea resultante é:

$$\begin{pmatrix} \mathbb{A}(\omega) & \mathbb{B}(\omega) \\ \mathbb{B}^*(\omega) & \mathbb{A}^*(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} -\mathbb{I} & 0 \\ 0 & \mathbb{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{X} \\ \boldsymbol{Y} \end{pmatrix}, \tag{C.84}$$

onde $\boldsymbol{X}$ representa as amplitudes de transições partícula-buraco (excitações) e $\boldsymbol{Y}$ representa as amplitudes de transições buraco-partícula (de-excitações). A matriz $\mathbb{B}(\omega)$ acopla esses dois tipos de transições.

Uma aproximação amplamente utilizada na prática é a aproximação Tamm-Dancoff (TDA) [126, 358, 359], que despreza o acoplamento representado por $\mathbb{B}(\omega)$, resultando em uma equação de autovalores padrão:

$$\mathbb{A}(\omega)\boldsymbol{X} = \omega\boldsymbol{X}. \tag{C.85}$$

A TDA é particularmente adequada para sistemas com *gap* eletrônico grande (como moléculas orgânicas estáveis) e evita soluções espúrias (modos com $\omega < 0$), além de reduzir o custo computacional.

C.3 TEORIA DO DEFEITO QUÂNTICO MULTICANAL

A formulação da QDT Multicanal inicia-se definindo o sistema atômico ou molecular como a interação de um elétron de Rydberg com o centro iônico. Considere um elétron de Rydberg com massa m_e e carga $-e$ e o centro iônico com N elétrons. O Hamiltoniano pode ser escrito pela expressão [132, 136, 138]:

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{el}}(\vec{r}) + H_{\text{caroço}}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) + H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, \vec{r}) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) + H_{\text{caroço}} + H_{\text{int}}, \end{aligned} \tag{C.86}$$

onde $H_{\text{el}}(\vec{r})$ é o Hamiltoniano do elétron de Rydberg imerso no potencial Coulombiano do núcleo, $H_{\text{caroço}} \equiv H_{\text{caroço}}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$ descreve os N elétrons do centro iônico e $H_{\text{int}} \equiv H_{\text{int}}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N, \vec{r})$ representa o potencial de interação entre esses dois entes do sistema. Para resolver a equação de Schrödinger, necessitamos definir o conjunto completo de observáveis que comutam (CCOC) com o hamiltoniano H. Em sistemas contendo até o argônio, o acoplamento de Russell-Saunders (LS) é suficiente [107–112]:

$$\{H, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z, P\}, \tag{C.87}$$

onde P é o operador de paridade, $\mathbf{L} = \mathbf{L}_c + \boldsymbol{\ell}$ é o momento angular orbital total, $\mathbf{S} = \mathbf{S}_c + \mathbf{s}$ é o spin total, tal que os operadores com sub-índice c referem-se ao centro iônico e os operadores ℓ e s referem-se ao elétron de Rydberg. Os autovalores desses operadores definem os números quânticos L, M_L, S, M_S, Π que caracterizam cada canal.

A função de onda total do sistema é expandida em termos dos autoestados do centro iônico que diagonalizam este CCOC [132]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{N+1}) = \sum_i \Phi_i(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \, \frac{F_i(r)}{r} \, \mathcal{Y}^{L_i M_{L_i}}_{\ell_i m_{\ell_i}}(\theta, \phi), \tag{C.88}$$

onde Φ_i são as funções de onda do centro iônico no estado i (caracterizado por números quânticos L_c, S_c, etc.), que satisfazem:

$$H_{\text{caroço}}|\Phi_i\rangle = E_i|\Phi_i\rangle, \tag{C.89}$$

com E_i sendo a energia do centro iônico no canal i. A função $F_i(r)$ é a função radial do elétron de Rydberg no canal i, e $\mathcal{Y}_{\ell_\alpha m_{\ell_\alpha}}^{L_\alpha M_{L_\alpha}}$ são os harmônicos esféricos acoplados que combinam os momentos angulares do elétron (ℓ, s) aos do caroço (L_c, S_c) para formar os números quânticos totais L, S, J [360].

Substituindo a expansão na equação de Schrödinger e projetando em Φ_i, obtemos um sistema acoplado de equações radiais (em unidades atômicas):

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + E_i - E_{n,\ell}\right] F_i(r) + \sum_j U_{ij}(r)F_j(r) = 0, \tag{C.90}$$

onde o termo $U_{ij}(r)$ representa o potencial de acoplamento entre canais, definido por:

$$U_{ij}(r) = \langle \Phi_i\, \mathcal{Y}_i | H_{\text{int}} | \Phi_j\, \mathcal{Y}_j \rangle, \tag{C.91}$$

ou seja, é o elemento de matriz do potencial de interação H_{int} entre os canais i e j, integrado nas coordenadas angulares e dos elétrons do caroço. Este potencial é de curto alcance, pois H_{int} decai rapidamente com r (tipicamente como $1/r^2$ ou mais rápido), de modo que $U_{ij}(r) \to 0$ quando $r \to \infty$ decai mais rapidamente do que o potencial Coulombiano $-Z/r$.

Deste modo, no limite assintótico ($r \to \infty$), os termos de acoplamento $U_{ij}(r)$ são desprezíveis, e a equação (C.90) se desacopla, reduzindo-se a:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - (E_{n,\ell} - E_i)\right] F_i(r) = 0. \tag{C.92}$$

Esta é a equação de Schrödinger radial para uma partícula de carga -1 (em unidades atômicas) movendo-se no potencial Coulombiano atrativo de um núcleo de carga Z, com energia $E_{n,\ell} - E_i$. Suas soluções são as bem conhecidas funções de Coulomb, que descrevem o espalhamento de um elétron por um íon no limite de longas distâncias.

Em unidades atômicas, os parâmetros de Coulomb são definidos como:

$$\rho_i = k_i r, \quad k_i = \sqrt{2(E_{n,\ell} - E_i)}, \quad \eta_i = -\frac{Z}{k_i}, \tag{C.93}$$

onde k_i é o número de onda do canal i e η_i é o parâmetro de Sommerfeld.

O comportamento assintótico das soluções regulares (f_{ℓ_i}) e irregulares (g_{ℓ_i}) é dado por:

$$f_{\ell_i}(\eta_i, \rho_i) \sim \operatorname{sen}\left(\rho_i - \eta_i \ln(2\rho_i) - \frac{\ell_i \pi}{2} + \sigma_{\ell_i}\right), \tag{C.94}$$

$$g_{\ell_i}(\eta_i, \rho_i) \sim \cos\left(\rho_i - \eta_i \ln(2\rho_i) - \frac{\ell_i \pi}{2} + \sigma_{\ell_i}\right), \tag{C.95}$$

onde $\sigma_{\ell_i} = \arg\Gamma(\ell_i + 1 + i\eta_i)$ é a fase de Coulomb. Esta fase surge da função gama complexa $\Gamma(z)$ e representa o deslocamento de fase adicional devido ao potencial Coulombiano de longo alcance, em comparação com o caso de curto alcance puro. Numericamente, σ_ℓ pode ser calculado por $\sigma_\ell = \sum_{m=1}^{\ell} \arctan(\eta/m)$ para $\ell > 0$.

Uma escolha conveniente para a base assintótica é aquela que diagonaliza o comportamento assintótico em termos de ondas incidentes e emergentes. Deste modo, sejam as combinações lineares complexas:

$$h_i^{\pm}(\eta_i, \rho_i) = g_i(\eta_i, \rho_i) \pm i f_i(\eta_i, \rho_i), \tag{C.96}$$

no limite $r \to \infty$, comportam-se como ondas esféricas viajantes para fora (+) ou para dentro (−), ou seja:

$$h_i^{\pm} \sim \exp\left[\pm i\left(\rho_i - \eta_i \ln(2\rho_i) - \frac{\ell_i \pi}{2} + \sigma_{\ell_i}\right)\right]. \tag{C.97}$$

de modo que funções expressas pela equação (C.97) diagonalizam a matriz de espalhamento S, sendo autovetores assintóticos do problema.

A matriz de reação $\mathbf{K}$ é definida ao expressarmos a solução geral como uma combinação de f_{ℓ_i} e g_{ℓ_i} com coeficientes que garantem a condição de contorno correta na origem:

$$F_i(r) \sim f_{\ell_i}(\eta_i, \rho_i)\delta_{ij} - g_{\ell_i}(\eta_i, \rho_i) K_{ij}, \tag{C.98}$$

onde a soma sobre o índice repetido j está implícita, conforme a convenção de soma de Einstein. Isto significa que, para cada canal i, há uma contribuição de todos os canais j através da matriz K_{ij}. A matriz $\mathbf{K}$ é real, simétrica ($K_{ij} = K_{ji}$) e de dimensão $N \times N$, contendo toda a informação sobre a interação de curto alcance entre os canais.

Os canais são classificados de acordo com a energia total ($E_{n,\ell}$) em relação aos limites de ionização (E_i). Os canais abertos ($E_{n,\ell} > E_i$) contribuem para o contínuo de ionização e tem k_i e ρ_i como números reais. Já os canais fechados ($E_{n,\ell} < E_i$) contribuem para estados ligados (discretos) e tem k_i e ρ_i como números imaginários.

Para um canal fechado ($E < E_i$), o número de onda k_i é definido como:

$$k_i = i\kappa_i, \quad \kappa_i = \sqrt{2(E_i - E_{n,\ell})} > 0. \tag{C.99}$$

Assim, o número quântico efetivo ν_i é definido pela relação:

$$E_{n,\ell} = E_i - \frac{\mathcal{R}_{\mathrm{H}}}{\nu_i^2}, \tag{C.100}$$

onde $\mathcal{R}_{\mathrm{H}}$ é a constante de Rydberg. Em unidades atômicas, $\mathcal{R}_{\mathrm{H}} = 1/2$ (Hartree). Em unidades do SI, $\mathcal{R}_{\mathrm{H}} = \dfrac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \approx 13.6$ eV.

Comparando com (C.99), obtemos a relação (em unidades atômicas):

$$\kappa_i = \frac{1}{\nu_i}, \tag{C.101}$$

o qual é obtido por meio do parâmetro de fase de Coulomb β_i, que é definido como:

$$\beta_i = \pi\nu_i - \ell_i. \tag{C.102}$$

Este parâmetro aparece naturalmente quando escrevemos a função de Coulomb para $E_{n,\ell} < E_i$ usando continuação analítica. A função que decai exponencialmente pode ser expressa como:

$$F_i^{(\text{fechados})}(r) \propto f_i(\eta_i, \rho_i) \cos\beta_i - g_i(\eta_i, \rho_i) \operatorname{sen}\beta_i. \tag{C.103}$$

Para um sistema com N_c canais fechados, podemos reescrever a solução na forma matricial:

$$\boldsymbol{F}(r) \sim \boldsymbol{f}(r)\boldsymbol{A} - \boldsymbol{g}(r)\boldsymbol{B}, \tag{C.104}$$

onde $\boldsymbol{f}$ e $\boldsymbol{g}$ são matrizes diagonais com elementos f_i e g_i, e $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{B}$ são matrizes de coeficientes.

A condição de que não haja componente exponencialmente crescente nos canais fechados é equivalente a exigir que a combinação linear que produz o decaimento exponencial esteja alinhada com a solução regular na origem. Esta condição leva à relação:

$$\boldsymbol{B} = -\boldsymbol{K}_{cc}\boldsymbol{A}, \tag{C.105}$$

onde $\boldsymbol{K}_{cc}$ é a submatriz da matriz $\boldsymbol{K}$ projetada nos canais fechados[1].

Por outro lado, a exigência de que a função de onda seja regular na origem impõe que, para cada canal fechado, a razão entre os coeficientes seja dada por:

$$\frac{B_i}{A_i} = -\operatorname{tg}\beta_i. \tag{C.106}$$

Combinando as equações (C.105) e (C.106), obtemos o sistema:

$$\sum_{j=1}^{N_c} (\boldsymbol{K}_{cc})_{ij} A_j = A_i \operatorname{tg}\beta_i, \tag{C.107}$$

ou na forma matricial:

$$(\boldsymbol{K}_{cc} - \operatorname{tg}\boldsymbol{\beta})\,\boldsymbol{A} = 0, \tag{C.108}$$

onde $\operatorname{tg}(\boldsymbol{\beta})$ é uma matriz diagonal com elementos $\operatorname{tg}(\beta_i)$.

Para que exista uma solução não-trivial para $\boldsymbol{A}$, o determinante da matriz deve ser nulo:

$$\det\left[\boldsymbol{K}_{cc} - \operatorname{tg}\boldsymbol{\beta}\right] = 0, \tag{C.109}$$

como $\operatorname{tg}(\boldsymbol{\beta})$ é diagonal, a equação (C.109) é equivalente a:

$$\det\left[\boldsymbol{K}_{cc}(E) + \operatorname{tg}(\boldsymbol{\beta}_c(E))\right] = 0, \tag{C.110}$$

conhecida como a equação secular ou condição de quantização multicanal [138].

No limite em que o acoplamento entre canais é desprezível, a matriz $\mathbf{K}$ torna-se diagonal. Para um único canal, temos $N = 1$ e a matriz $\mathbf{K}$ reduz-se ao escalar [132, 138]:

$$K = \operatorname{tg}(\pi\beta). \tag{C.111}$$

Portanto, a classificação dos canais é simplificada, como discutido em 2.2.2.

[1] O sub-índice "cc" ou, simplesmente, *closed channels*, foi mantido em consonância com a notação de [138]

APÊNDICE D – ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES

Para interpretar os espectros de fotoabsorção das moléculas estudadas nesta tese, utilizamos inicialmente as soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, a fim de identificar a natureza dos estados de Rydberg. Em seguida, empregamos a Teoria dos Orbitais Moleculares (MO, do inglês *Molecular Orbitals*) para estender a descrição aos orbitais ligantes e antiligantes, com o objetivo de estudar os estados de valência.

O ponto de partida para a descrição de orbitais em sistemas atômicos é a equação de Schrödinger para o átomo hidrogenoide. o Hamiltoniano em coordenadas esféricas é dado por [56, 107–112]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \tag{D.1}$$

onde o primeiro termo descreve a energia cinética do elétron, com $\mu = m_e m_N/(m_e + m_N)$ sendo a massa reduzida do sistema, e o segundo termo representa a interação Coulombiana entre o elétron e o núcleo. Devido à simetria esférica do problema, assim como discutido na Subseção 2.2.2, os autoestados da função de onda são obtidos a partir de um conjunto completo de observáveis que comutam (CCOC) formado pelo Hamiltoniano H, pelo quadrado do momento angular L^2 e por sua projeção no eixo z, L_z. A função de onda é, portanto, autofunção simultânea desses operadores:

$$H|\Psi\rangle = E_n|\Psi\rangle, \tag{D.2}$$
$$L^2|\Psi\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|\Psi\rangle, \tag{D.3}$$
$$L_z|\Psi\rangle = m\hbar|\Psi\rangle. \tag{D.4}$$

A solução da equação de Schrödinger pode ser separada nas partes radial e angular:

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi), \tag{D.5}$$

onde $R_{n\ell}$ é a função radial, $Y_{\ell m}$ é o harmônico esférico, n é o número quântico principal, ℓ é o número quântico azimutal e m é o número quântico magnético. A equação radial correspondente é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right] R_{n\ell}(r) = E_n R_{n\ell}(r), \tag{D.6}$$

cuja solução é dada por:

$$R_{n\ell}(r) = N_{n\ell}\,\rho^\ell\, L_{n+1}^{2\ell+1}(\rho)\, e^{-\rho/2}, \tag{D.7}$$

com $\rho = (2Z/na_0)r$, onde $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$ é o raio de Bohr. $N_{n\ell}$ é uma constante de normalização, $L_{n+1}^{2\ell+1}$ são os polinômios associados de Laguerre (que descrevem os nós da função radial), o fator ρ^ℓ garante que a função de onda se anule na origem para $\ell > 0$, e $e^{-\rho/2}$ assegura o comportamento assintótico finito quando $r \to \infty$. As funções radiais para $n = 1, 2, 3$ estão apresentadas na Tabela D.1 e na Figura D.1.

Tabela D.1 – Funções radiais $R_{n\ell}(r)$ para átomos hidrogenoides com número atômico Z [56, 107].

n	ℓ	Orbital	$R_{n\ell}(r)$
1	0	$1s$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
2	0	$2s$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$2p$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{24}}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$3s$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{27\sqrt{3}}(27-18\rho+2\rho^2)e^{-\rho/3}$
3	1	$3p$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{81\sqrt{6}}(6-\rho)\rho e^{-\rho/3}$
3	2	$3d$	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{81\sqrt{30}}\rho^2 e^{-\rho/3}$

Note que $\rho = 2Zn^{-1}a_0^{-1}r$, onde $a_0 \approx 0{,}529$ Å é o raio de Bohr.

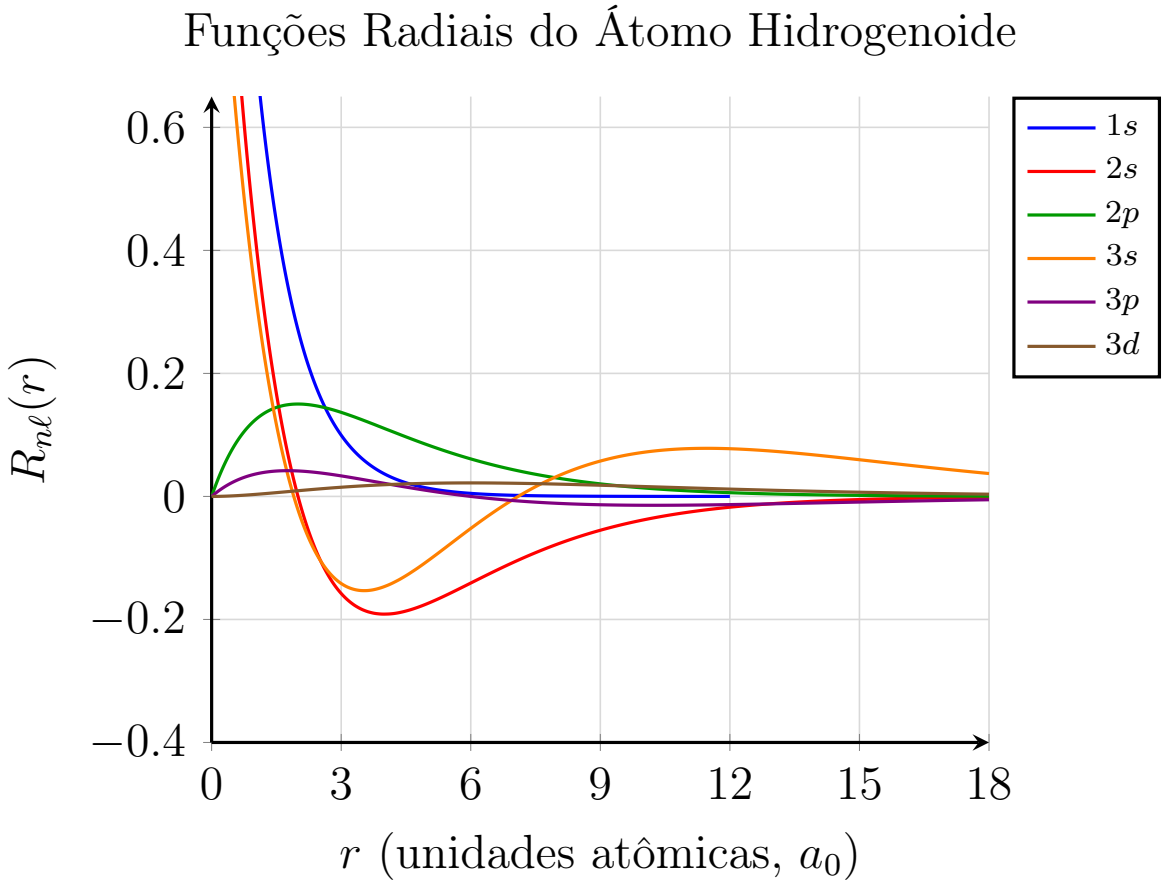


Figura D.1 – Funções radiais do átomo hidrogenoide $R_{n\ell}(r)$ para $n = 1, 2, 3$. As funções estão normalizadas: $\int_0^\infty [R_{n\ell}(r)]^2 r^2 dr = 1$. Figura adaptada de [56].

Os autovalores de energia correspondentes são:

$$E_n = -\frac{Z^2 \mathcal{R}_H}{n^2} = -13{,}6 \text{ eV}\frac{Z^2}{n^2}, \tag{D.8}$$

onde $\mathcal{R}_H$ é a constante de Rydberg. Embora a função radial dependa de n e ℓ, os autovalores dependem apenas de n, o que caracteriza a degenerescência dos estados hidrogenoides. Os números quânticos devem satisfazer as relações $\ell = 0, 1, \ldots, n-1$ e $m = -\ell, \ldots, +\ell$.

Cada solução da equação radial define um orbital atômico. Na notação espectroscópica "$n\ell$", o número quântico principal n é representado por algarismos, enquanto ℓ é representado por letras do alfabeto latino como s para $\ell = 0$ (*sharp*), p para $\ell = 1$ (*principal*), d para $\ell = 2$ (*diffuse*), f para $\ell = 3$ (*fundamental*) e, a partir daí, segue-se a ordem alfabética.

A parte angular da função de onda é descrita pelos harmônicos esféricos, que satisfazem:

$$\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \ell(\ell+1)\right] Y_{\ell m}(\theta,\phi) = 0. \tag{D.9}$$

A solução angular é dada por:

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}}\, P_\ell^m(\cos\theta)\, e^{im\phi}, \tag{D.10}$$

onde P_ℓ^m são as funções associadas de Legendre. Os harmônicos esféricos são autofunções de L^2 e L_z.

Cada valor de ℓ apresenta degenerescência associada aos diferentes valores de m, exceto para $\ell = 0$. Em espectroscopia, essa degenerescência é representada por subíndices nos orbitais. Assim, para $\ell = 1$, os orbitais p_x, p_y, p_z, para $\ell = 2$, os orbitais d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, para $\ell = 3$, os orbitais f com suas respectivas orientações espaciais. As formas angulares para $\ell = 0, 1, 2$ estão apresentadas na Tabela D.2 e na Figura D.2[1].

Quando átomos se aproximam o suficiente para formar ligações químicas, os elétrons nos orbitais atômicos se reorganizam, dando origem a orbitais moleculares [56, 361, 362]. O método mais comum para construir orbitais moleculares é a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) [363], base da Teoria do Orbital Molecular [364–366]. Nessa abordagem, a combinação simétrica (par) de orbitais atômicos resulta em um orbital ligante, no qual a densidade eletrônica se concentra entre os núcleos, estabilizando a ligação e reduzindo a energia. A combinação antissimétrica (ímpar) gera um orbital antiligante, caracterizado por um nó entre os núcleos, que desestabiliza a ligação e eleva a energia.

A combinação de orbitais s e p dá origem a duas classes simétricas de orbitais moleculares. Os orbitais σ resultam de combinações frontais ao longo do eixo internuclear, como a interação entre dois orbitais s ou entre dois orbitais p alinhados com o eixo internuclear. Esses orbitais possuem simetria cilíndrica em torno do eixo que une os núcleos. Os orbitais π, por sua vez, resultam de combinações laterais de orbitais p perpendiculares ao eixo internuclear, com densidade eletrônica distribuída acima e abaixo do plano que contém os núcleos. Esses orbitais invertem o sinal sob rotação de 180°. Quando as combinações são antiligantes, os orbitais são denotados por σ^* e π^*. A Figura D.3 ilustra esses orbitais.

[1] A Figura D.2 também inclui os orbitais f, que foram identificados nos resultados desta tese.

Tabela D.2 – Harmônicos esféricos reais para átomos hidrogenoides, organizados por número quântico azimutal ℓ, número quântico magnético m e notação orbital correspondente [56, 107].

ℓ	m	Orbital	$Y_{\ell m}(\theta, \phi)$
0	0	s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	+1	p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$
	-1	p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$
2	0	d_{z^2}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$
	+1	d_{xz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta\cos\phi$
	-1	d_{yz}	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$
	+2	d_{xy}	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\mathrm{sen}^2\,\theta\,\mathrm{sen}\,2\phi$
	-2	$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\mathrm{sen}^2\,\theta\cos 2\phi$

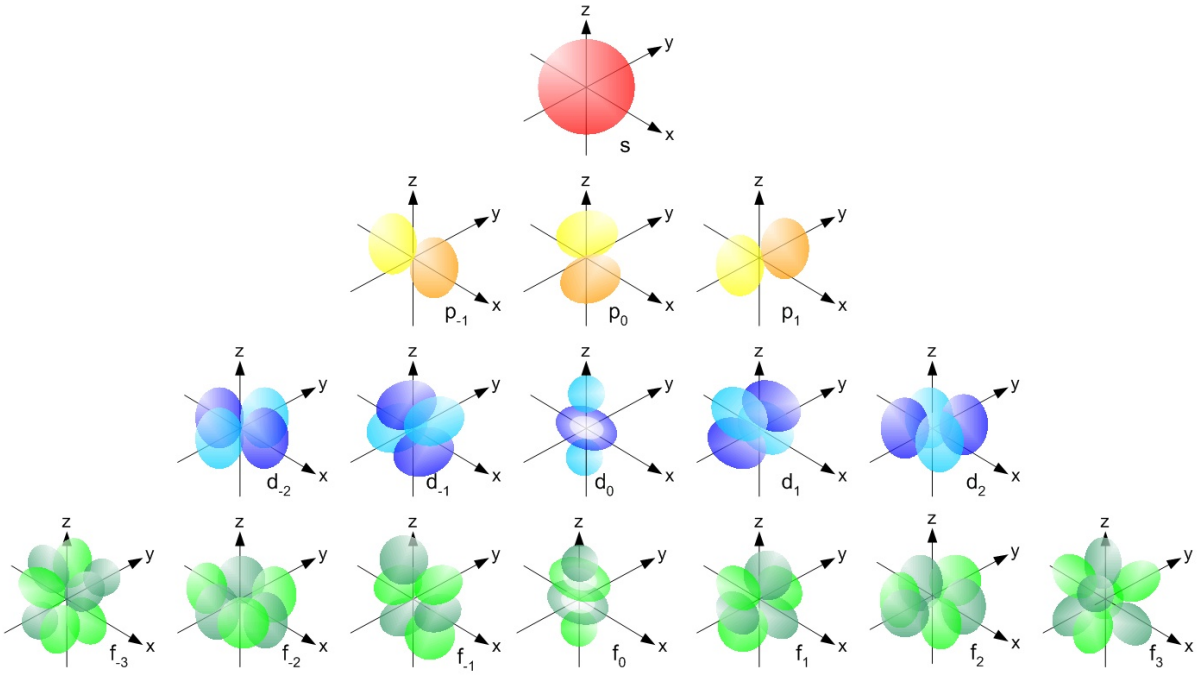


Figura D.2 – Representação dos orbitais s, p, d e f, soluções da parte angular da equação de Schrödinger (harmônicos esféricos). Imagem retirada de [367].

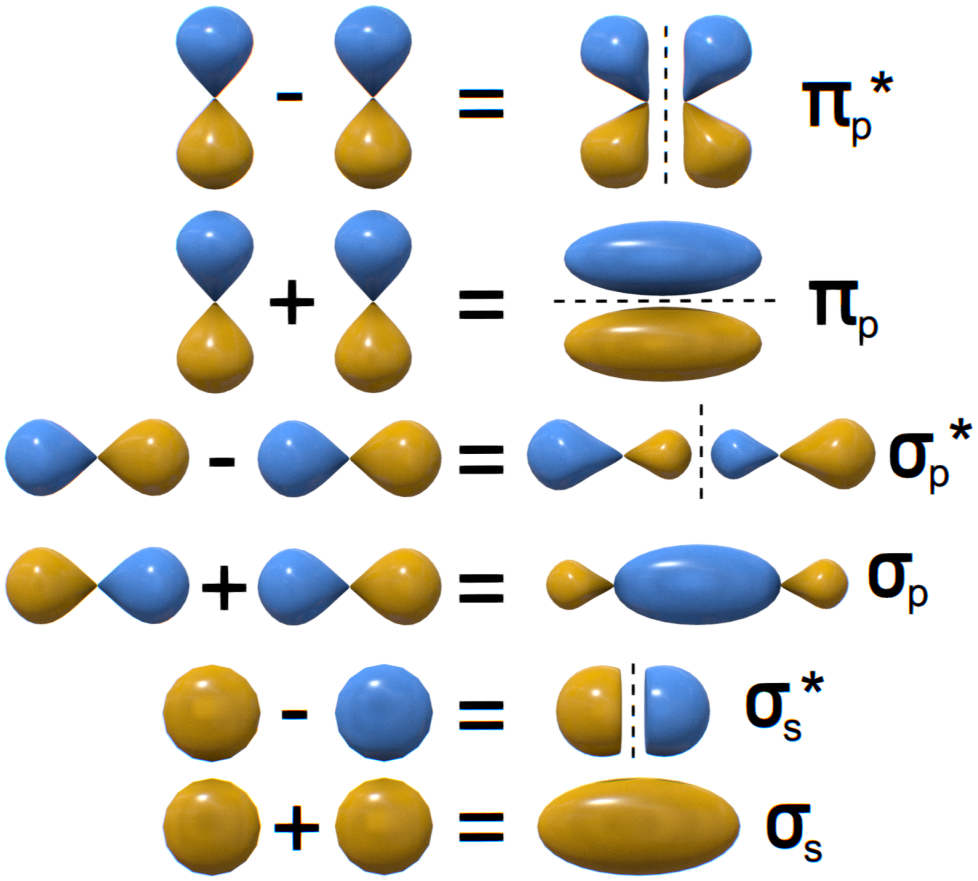


Figura D.3 – Representação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes como combinação linear de orbitais atômicos s e p. Imagem retirada de [368].

Além dos orbitais ligantes e antiligantes, existe a categoria dos orbitais não-ligantes. Esses surgem quando os orbitais atômicos de um átomo não possuem simetria adequada para interagir com os orbitais do átomo vizinho, mantendo energia e localização semelhantes às dos orbitais atômicos de origem. Frequentemente, esses orbitais estão associados a pares de elétrons isolados (*lone pairs*), como os orbitais n_{F} em moléculas fluoradas ou n_{Cl} em moléculas cloradas.

A extensão da Teoria do Orbital Molecular para sistemas multieletrônicos segue os mesmos princípios aplicados a átomos multieletrônicos. Os elétrons preenchem os orbitais moleculares respeitando o princípio de Aufbau, o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund. Essa estrutura conceitual permite descrever os orbitais σ e π como orbitais de valência em sistemas poliatômicos, cujas soluções são obtidas pelos métodos apresentados no Apêndice A.

As transições eletrônicas observadas em espectroscopia de fotoabsorção correspondem à promoção de um elétron de um orbital molecular ocupado para um orbital desocupado. O orbital de maior energia entre os ocupados é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e os demais orbitais ocupados são designados como HOMO-1, HOMO-2, etc. O orbital de menor energia entre os desocupados é o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e os orbitais desocupados de energia mais alta são chamados LUMO+1, LUMO+2, etc.

APÊNDICE E – MATERIAL SUPLEMENTAR DOS SISTEMAS ESTUDADOS

E.1 CICLOHEXENO

E.1.1 Seção de Choque

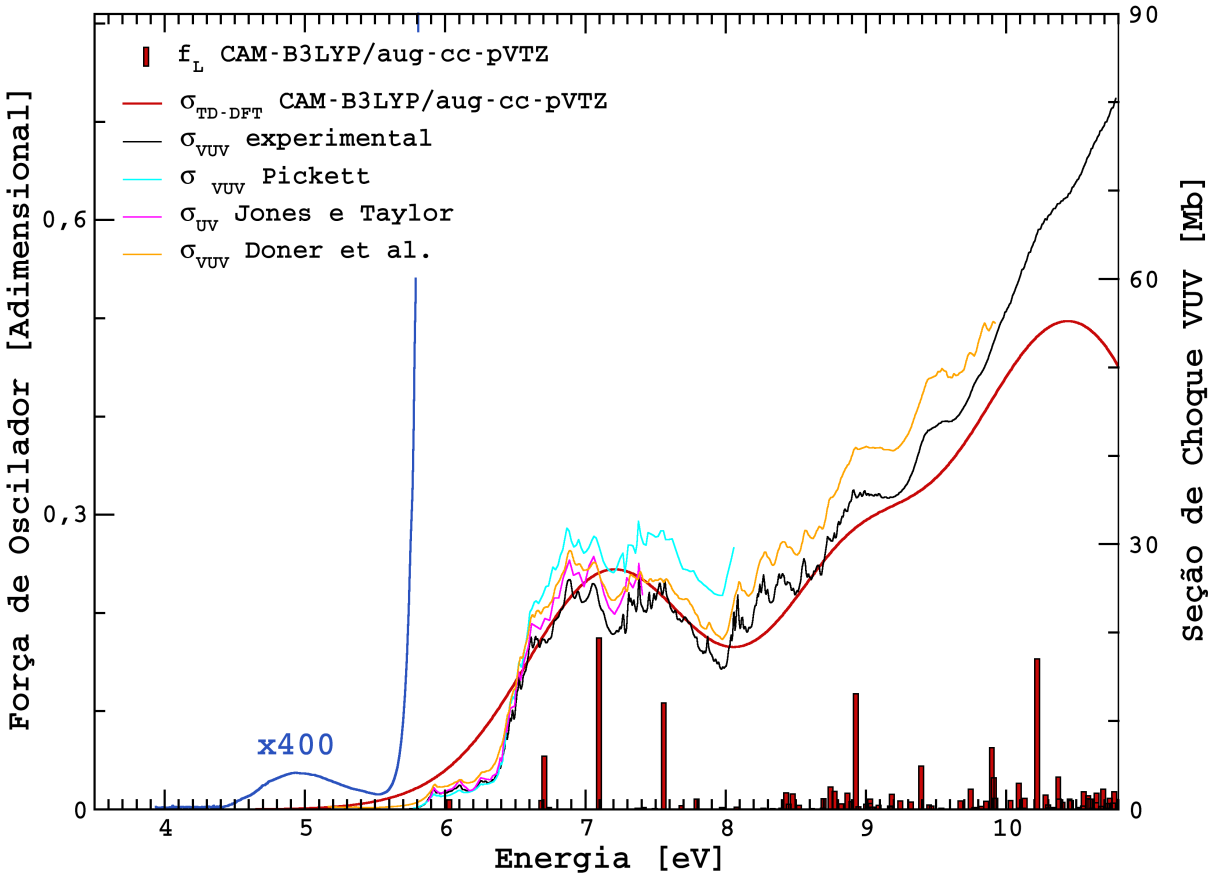


Figura E.1 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV do ciclohexeno (C_6H_0) entre 4,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de quatrocentos na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). A curva teórica está representada em vermelho obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas. Além disso, os nossos resultados foram com os dados experimentais de L. W. Pickett *et al.* [185], L. C. Jones e L. W. Taylor [187] e A. C. Doner *et al.* [188]. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

E.1.2 Estrutura molecular

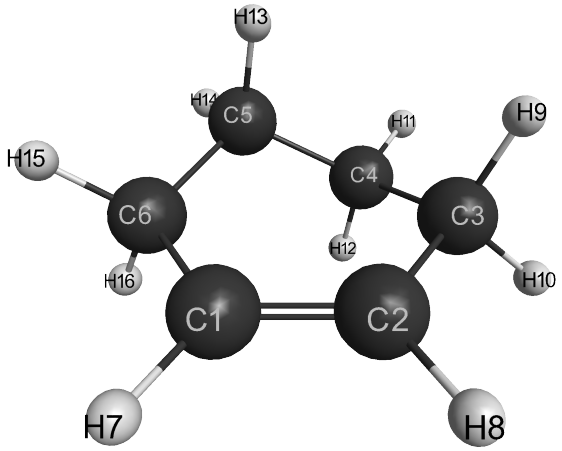


Figura E.2 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexeno para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.1 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−0,65972906	0,05765282	−1,27202809
C2	0,65972906	−0,05765282	−1,27202809
C3	1,48669398	−0,11326384	−0,02118880
C4	0,69305199	0,31663275	1,20812702
C5	−0,69305199	−0,31663275	1,20812702
C6	−1,48669398	0,11326384	−0,02118880
H7	−1,18730509	0,11396981	−2,21684647
H8	1,18730509	−0,11396981	−2,21684647
H9	1,86729014	−1,13080192	0,11476160
H10	2,37121773	0,51609612	−0,14003392
H11	1,23490655	0,05567517	2,11744714
H12	0,58749849	1,40457308	1,20507157
H13	−0,58749849	−1,40457308	1,20507157
H14	−1,23490655	−0,05567517	2,11744714
H15	−2,37121773	−0,51609612	−0,14003392
H16	−1,86729014	1,13080192	0,11476160

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.2 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Ligação	**Comprimento (Å)**	**Ângulo**	**Valor (°)**	**Diedro**	**Valor (°)**
C2 – C1	1,3245	C3 – C2 – C1	123,52	C4 – C3 – C2 – C1	14,03
C3 – C2	1,5005	C4 – C3 – C2	112,00	C5 – C4 – C3 – C2	44,36
C4 – C3	1,5251	C5 – C4 – C3	110,87	C6 – C5 – C4 – C5	7,86
C5 – C4	1,5239	C6 – C1 – C2	123,52	H7 – C1 – C2 – C6	180,00
C6 – C1	1,5005	H7 – C1 – C2	119,31	H8 – C2 – C1 – C3	180,00
H7 – C1	1,0836	H8 – C2 – C1	119,31	H9 – C3 – C2 – C4	122,18
H8 – C2	1,0836	H9 – C3 – C2	109,24	H10 – C3 – H9 – C2	117,67
H9 – C3	1,0949	H10 – C3 – H9	105,52	H11 – C4 – C3 – C5	122,88
H10 – C3	1,0921	H11 – C4 – C3	110,26	H12 – C4 – H11 – C5	118,50
H11 – C4	1,0902	H12 – C4 – H11	106,77	H13 – C5 – C4 – C6	120,22
H12 – C4	1,0930	H13 – C5 – C4	109,01	H14 – C5 – H13 – C6	119,19
H13 – C5	1,0930	H14 – C5 – H13	106,77	H15 – C6 – C1 – C5	122,71
H14 – C5	1,0902	H15 – C6 – C1	109,53	H16 – C5 – H15 – C1	117,48
H15 – C6	1,0921	H16 – C6 – H15	105,52		
H16 – C6	1,0949				

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

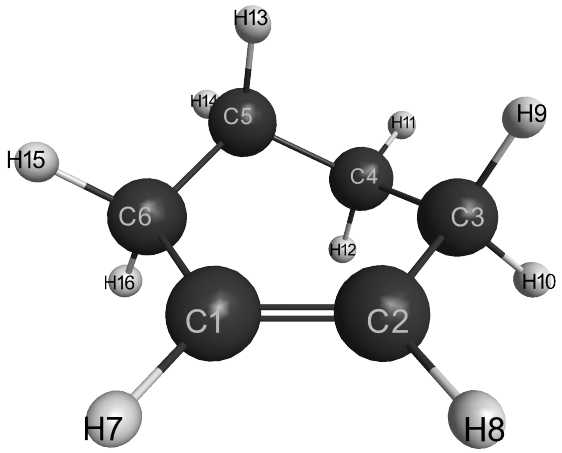


Figura E.3 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexeno para o estado fundamental catiônico (*half-chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.3 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental catiônico obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−0,69823706	0,06283362	−1,25616264
C2	0,69828683	−0,0627629	−1,25620437
C3	1,4709841	−0,06117779	−0,02439997
C4	0,69012707	0,32294482	1,22564185

Continua na próxima página...

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C5	−0,69018388	−0,32302871	1,22570825
C6	−1,47093189	0,06111316	−0,02438834
H7	−1,21071708	0,19183639	−2,20298195
H8	1,2106849	−0,19177504	−2,20314312
H9	1,86260092	−1,09725511	0,04554323
H10	2,39091659	0,5162251	−0,16877899
H11	1,2499392	0,02805004	2,10930777
H12	0,59475404	1,40972412	1,26707637
H13	−0,59494895	−1,40980768	1,26738703
H14	−1,24997151	−0,02797376	2,10931301
H15	−2,39097738	−0,51615316	−0,16889723
H16	−1,86232603	1,09720683	0,04559892

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.4 – Comprimentos de ligação e ângulos para o estado fundamental catiônico.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C2 – C1	1,4022	C3 – C2 – C1	121,95
C3 – C2	1,4541	C4 – C3 – C2	115,03
C4 – C3	1,5231	C5 – C4 – C3	110,95
C5 – C4	1,5240	C6 – C1 – C2	121,95
C6 – C1	1,4541	H7 – C1 – C2	118,77
H7 – C1	1,0843	H8 – C2 – C1	118,77
H8 – C2	1,0844	H9 – C3 – C2	103,88
H9 – C3	1,1098	H10 – C3 – H9	101,77
H10 – C3	1,0957	H11 – C4 – C3	109,56
H11 – C4	1,0865	H12 – C4 – H11	106,51
H12 – C4	1,0917	H13 – C5 – C4	109,09
H13 – C5	1,0917	H14 – C5 – H13	106,51
H14 – C5	1,0868	H15 – C6 – C1	109,58
H15 – C6	1,0957	H16 – C6 – H15	101,77
H16 – C6	1,1098		

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.1.3 Resultados TD-DFT

Tabela E.5 – Valores calculados das energias de excitação vertical e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexeno.

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
^{1}B	6,028	0,009785	HOMO → LUMO (77%), HOMO → L+2 (13%)
^{1}A	6,685	0,008919	HOMO → L+1 (22%), HOMO → L+3 (68%)
^{1}B	6,707	0,054029	HOMO → L+2 (59%), HOMO → L+9 (10%)
^{1}A	6,740	0,001696	HOMO → L+1 (64%), HOMO → L+3 (22%)
^{1}B	7,096	0,174506	HOMO → L+5 (21%), HOMO → L+7 (12%), HOMO → L+9 (46%)
^{1}A	7,371	0,001307	HOMO → L+4 (82%)
^{1}B	7,416	0,002047	HOMO → L+2 (14%), HOMO → L+5 (44%), HOMO → L+6 (22%)
^{1}B	7,495	0,000735	HOMO → L+5 (16%), HOMO → L+6 (56%), HOMO → L+9 (11%)
^{1}B	7,558	0,108318	HOMO → L+7 (52%), HOMO → L+9 (26%)
^{1}B	7,684	0,003894	H-1 → LUMO (44%), H-1 → L+9 (34%)
^{1}A	7,792	0,010499	HOMO → L+8 (84%)
^{1}B	7,972	0,002009	H-1 → LUMO (45%), H-1 → L+9 (35%)
^{1}A	8,078	0,002077	H-2 → LUMO (70%), H-2 → L+9 (13%)
^{1}A	8,269	0,001161	HOMO → L+10 (88%)
^{1}A	8,335	0,000571	H-3 → LUMO (60%), H-1 → L+1 (17%)
^{1}A	8,396	0,001056	H-1 → L+3 (85%)
^{1}B	8,431	0,016936	H-1 → L+2 (83%)
^{1}A	8,449	0,005374	H-1 → L+1 (32%), H-2 → L+9 (28%)
^{1}A	8,478	0,015655	H-2 → LUMO (11%), H-1 → L+1 (33%), H-2 → L+9 (26%)
^{1}B	8,523	0,004085	HOMO → L+16 (76%)
^{1}A	8,613	0,000681	HOMO → L+11 (67%), HOMO → L+14 (15%)
^{1}B	8,693	0,001152	H-2 → L+3 (13%), HOMO → L+15 (63%)
^{1}B	8,698	0,010917	H-2 → L+1 (21%), H-2 → L+3 (52%), HOMO → L+15 (13%)
^{1}A	8,723	0,000219	HOMO → L+13 (53%), HOMO → L+17 (27%)
^{1}B	8,747	0,022777	H-2 → L+1 (59%), H-2 → L+3 (23%)
^{1}B	8,777	0,018374	HOMO → L+12 (33%), HOMO → L+18 (17%), HOMO → L+21 (16%)
^{1}A	8,824	0,005616	HOMO → L+11 (11%), HOMO → L+14 (56%), HOMO → L+17 (14%)
^{1}A	8,867	0,016508	H-2 → L+2 (78%)
^{1}B	8,895	0,007672	HOMO → L+12 (25%), HOMO → L+21 (10%), HOMO → L+22 (25%)
^{1}B	8,928	0,117818	H-3 → L+3 (78%)
^{1}A	8,946	0,002849	HOMO → L+13 (17%), HOMO → L+17 (14%), HOMO → L+19 (46%), HOMO → L+20 (12%)
^{1}B	9,001	0,005448	H-3 → L+1 (23%), H-1 → L+5 (51%)
^{1}A	9,030	0,005814	H-1 → L+4 (35%), HOMO → L+19 (17%), HOMO → L+20 (33%)
^{1}B	9,030	0,010266	H-3 → L+1 (41%), H-1 → L+5 (24%)
^{1}A	9,045	0,002106	H-1 → L+4 (45%), HOMO → L+20 (27%)
^{1}A	9,090	0,004211	HOMO → L+13 (11%), HOMO → L+14 (13%), HOMO → L+17 (28%), HOMO → L+20 (18%)
^{1}B	9,171	0,003386	H-1 → L+6 (35%), H-1 → L+7 (28%)
^{1}A	9,174	0,002564	H-3 → LUMO (10%), H-3 → L+2 (52%), H-3 → L+5 (10%), H-3 → L+9 (11%)
^{1}B	9,184	0,015501	HOMO → L+15 (11%), HOMO → L+18 (31%), HOMO → L+21 (34%)
^{1}B	9,223	0,000267	H-1 → L+6 (34%), H-1 → L+7 (44%)
^{1}A	9,245	0,008575	H-3 → L+2 (15%), H-3 → L+6 (20%), H-3 → L+9 (44%)
^{1}B	9,321	0,007530	HOMO → L+18 (10%), HOMO → L+21 (14%), HOMO → L+22 (46%), HOMO → L+23 (12%)
^{1}B	9,393	0,043997	H-2 → L+4 (79%)
^{1}A	9,450	0,004322	H-1 → L+8 (81%)
^{1}A	9,468	0,003352	H-2 → L+5 (79%)
^{1}A	9,501	0,000381	H-2 → L+6 (16%), H-2 → L+7 (56%)
^{1}A	9,536	0,000338	H-2 → L+6 (61%), H-2 → L+7 (22%)
^{1}B	9,538	0,001184	HOMO → L+23 (74%)
^{1}B	9,673	0,008504	HOMO → L+24 (82%)
^{1}B	9,746	0,020586	H-3 → L+4 (69%)
^{1}A	9,774	0,001910	H-3 → L+7 (70%)
^{1}A	9,823	0,002973	H-3 → L+2 (10%), H-3 → L+5 (65%)
^{1}B	9,857	0,008440	H-2 → L+8 (83%)
^{1}A	9,897	0,062677	H-1 → L+10 (64%), HOMO → L+25 (23%)
^{1}A	9,907	0,000348	H-3 → L+6 (37%), H-3 → L+9 (17%), HOMO → L+25 (21%)
^{1}A	9,911	0,032341	H-3 → L+6 (24%), H-1 → L+10 (13%), HOMO → L+25 (35%)
^{1}B	9,923	0,011131	H-4 → LUMO (52%), H-4 → L+9 (20%)
^{1}B	10,031	0,009106	H-5 → LUMO (63%)
^{1}A	10,090	0,026597	H-6 → LUMO (27%), H-6 → L+9 (25%), H-1 → L+11 (10%)
^{1}B	10,096	0,001036	HOMO → L+26 (87%)
^{1}A	10,119	0,000965	HOMO → L+27 (65%), HOMO → L+30 (10%)
^{1}B	10,132	0,011252	H-3 → L+8 (74%)
^{1}B	10,221	0,153149	H-4 → LUMO (19%), H-4 → L+9 (28%)
^{1}B	10,281	0,014712	H-2 → L+10 (51%), HOMO → L+28 (18%)
^{1}B	10,299	0,004310	H-2 → L+10 (27%), HOMO → L+28 (48%)
^{1}A	10,309	0,001636	H-6 → L+9 (11%), H-1 → L+11 (61%)
^{1}B	10,333	0,002007	H-1 → L+15 (46%), H-1 → L+16 (12%), HOMO → L+28 (16%)
^{1}A	10,371	0,032774	H-6 → L+9 (16%), H-1 → L+13 (42%)
^{1}B	10,374	0,010496	H-4 → L+9 (12%), H-1 → L+15 (18%), H-1 → L+16 (34%), H-1 → L+18 (10%)
^{1}A	10,402	0,006992	HOMO → L+27 (11%), HOMO → L+29 (43%), HOMO → L+30 (19%)
^{1}B	10,452	0,010306	H-1 → L+12 (57%)
^{1}A	10,462	0,008764	H-6 → LUMO (17%), H-7 → L+9 (16%), H-1 → L+14 (24%)
^{1}A	10,506	0,000066	H-7 → L+9 (14%), H-1 → L+14 (16%)
^{1}A	10,515	0,001765	H-5 → L+1 (12%), H-5 → L+3 (21%), H-4 → L+3 (18%)
^{1}A	10,548	0,003292	H-1 → L+14 (16%), H-1 → L+17 (33%), H-1 → L+19 (18%)
^{1}B	10,553	0,017757	H-2 → L+11 (37%), H-1 → L+18 (11%)
^{1}A	10,584	0,010815	HOMO → L+29 (27%), HOMO → L+30 (38%)

Continua na próxima página...

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
^{1}B	10,585	0,014005	H-3 → L+10 (27%), H-2 → L+11 (20%)
^{1}A	10,599	0,010435	H-5 → L+1 (10%), H-5 → L+3 (13%), H-4 → L+3 (27%)
^{1}B	10,613	0,000907	H-3 → L+10 (47%), H-1 → L+18 (15%)
^{1}A	10,618	0,000188	H-4 → L+1 (41%), H-4 → L+3 (10%), H-1 → L+20 (14%)
^{1}B	10,644	0,006559	H-5 → L+2 (13%), H-5 → L+9 (29%), H-1 → L+18 (13%)
^{1}A	10,645	0,016405	H-5 → L+1 (21%), H-5 → L+3 (13%), H-2 → L+15 (16%)
^{1}A	10,676	0,003081	H-1 → L+13 (13%), H-1 → L+20 (22%)
^{1}A	10,684	0,000031	H-2 → L+15 (13%), H-1 → L+17 (19%), H-1 → L+19 (18%), H-1 → L+20 (11%)
^{1}B	10,691	0,020481	H-2 → L+13 (44%), H-2 → L+14 (14%)
^{1}A	10,717	0,006018	H-5 → L+1 (15%), H-2 → L+15 (31%)
^{1}B	10,723	0,001207	H-5 → L+2 (10%), H-4 → L+2 (32%), H-2 → L+13 (10%), H-1 → L+22 (14%)
^{1}A	10,731	0,000227	H-1 → L+19 (16%), H-1 → L+20 (20%)
^{1}B	10,738	0,011339	H-5 → L+2 (21%), H-4 → L+2 (10%), H-3 → L+11 (22%)
^{1}B	10,762	0,006449	H-1 → L+21 (62%)
^{1}A	10,770	0,018117	H-2 → L+15 (13%), H-2 → L+16 (10%), H-2 → L+18 (11%), H-1 → L+19 (17%)
^{1}A	10,806	0,010196	H-2 → L+12 (34%), H-2 → L+16 (12%)
^{1}B	10,818	0,001814	H-6 → L+3 (61%)
^{1}B	10,858	0,009143	H-4 → L+2 (15%), H-3 → L+11 (16%), H-1 → L+22 (24%)
^{1}B	10,863	0,012315	H-5 → L+2 (25%), H-3 → L+11 (11%), H-1 → L+22 (17%)
^{1}A	10,896	0,000866	H-3 → L+12 (25%), H-3 → L+16 (23%), H-3 → L+18 (19%)
^{1}B	10,905	0,001526	H-2 → L+14 (43%)
^{1}B	10,934	0,012400	H-2 → L+13 (10%), H-2 → L+17 (27%), H-2 → L+20 (15%)
^{1}A	10,935	0,059500	H-7 → LUMO (23%), H-3 → L+15 (14%), H-2 → L+18 (11%)
^{1}B	10,955	0,002392	H-3 → L+13 (38%), H-3 → L+14 (14%)
^{1}A	10,957	0,005888	H-5 → L+4 (12%), H-3 → L+15 (33%)

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.1.4 Frequências Harmônicas

Os valores calculados para as energias dos modos vibracionais foram escalonados por um fator 0,956 de acordo com a referência [369].

Tabela E.6 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental neutro do ciclohexeno $\widetilde{X}\ ^1A$, detalhando todas as referências da literatura.

Modo	Este trabalho			Referências e Dados Experimentais (cm^{-1})					Atribuição
	cm^{-1}	[369]	eV	[370]	[202]	[371]	[206]	[207]	
$\nu_1(a)$	3176,64	3055,93	0,379	3026,0	3059,0	–	–	–	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_2(a)$	3086,70	2969,40	0,368	2940,0	2910,0	–	–	–	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_3(a)$	3063,11	2946,71	0,365	2916,0	2867,0	3040,0	–	–	C-H symmetric stretching
$\nu_4(a)$	3033,30	2918,03	0,362	2865,0	2695,0	2942,0	–	–	C-H symmetric stretching
$\nu_5(a)$	3021,38	2906,56	0,360	2839,0	2659,0	2890,0	–	–	C-H symmetric stretching
$\nu_6(a)$	1749,20	1682,73	0,209	1656,0	1653,0	1660,0	–	–	C=C stretching
$\nu_7(a)$	1511,26	1453,84	0,180	1436,0	–	–	–	–	CH_2 scissoring
$\nu_8(a)$	1484,80	1428,38	0,177	1453,0	1453,0	1445,0	–	–	CH_2 scissoring
$\nu_9(a)$	1401,42	1348,17	0,167	1353,0	–	–	–	–	CH_2 wagging
$\nu_{10}(a)$	1387,20	1334,49	0,165	1343,0	–	1343,0	–	–	C-H bending
$\nu_{11}(a)$	1283,43	1234,66	0,153	1241,0	1241,0	1269,0	–	–	CH_2 twisting
$\nu_{12}(a)$	1259,47	1211,61	0,150	1222,0	1222,0	1240,0	–	–	C-H bending
$\nu_{13}(a)$	1170,58	1126,10	0,140	–	–	1140,0	–	–	C-H bending
$\nu_{14}(a)$	1113,82	1071,49	0,133	–	–	–	–	–	CH_2 rocking
$\nu_{15}(a)$	1090,86	1049,41	0,130	1068,0	–	–	–	–	C-C stretching
$\nu_{16}(a)$	1025,19	986,24	0,122	–	1039,0	1039,0	–	–	C-H anti-symmetric bending
$\nu_{17}(a)$	925,28	890,12	0,110	905,0	964,0	919,0	–	–	Ring stretching
$\nu_{18}(a)$	842,67	810,65	0,101	822,0	875,0	–	812,0	–	C-C stretching
$\nu_{19}(a)$	831,15	799,57	0,099	789,0	824,0	810,0	657,0	–	CH_2 rocking
$\nu_{20}(a)$	507,65	488,36	0,061	495,0	493,0	–	520,0	–	Ring deformation
$\nu_{21}(a)$	407,83	392,33	0,049	394,0	395,0	–	392,1	–	Ring deformation
$\nu_{22}(a)$	278,08	267,52	0,033	281,0	279,0	–	276,2	275,7	Ring deformation
$\nu_{23}(b)$	3153,29	3033,47	0,376	3067,0	3023,0	–	–	–	C-H symmetric stretching
$\nu_{24}(b)$	3088,13	2970,78	0,368	2960,0	2937,0	3078,0	–	–	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_{25}(b)$	3063,23	2946,82	0,365	2898,0	–	–	–	–	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_{26}(b)$	3040,21	2924,68	0,363	2882,0	2836,0	–	–	–	C-H C-H anti-symmetric stretching
$\nu_{27}(b)$	3021,17	2906,36	0,360	2860,0	2638,0	2858,0	–	–	C-H equatorial/anti-symmetric stretching
$\nu_{28}(b)$	1502,06	1444,98	0,179	1450,0	–	1455,0	–	–	CH_2 scissoring
$\nu_{29}(b)$	1490,92	1434,27	0,178	1443,0	1653,0	1450,0	–	–	CH_2 scissoring
$\nu_{30}(b)$	1436,76	1382,16	0,171	1392,0	1433,0	–	–	–	C-H bending
$\nu_{31}(b)$	1392,07	1339,17	0,166	1338,0	–	–	–	–	CH_2 wagging
$\nu_{32}(b)$	1369,56	1317,52	0,163	1321,0	1343,0	1325,0	–	–	CH_2 wagging
$\nu_{33}(b)$	1304,23	1254,67	0,156	1265,0	1266,0	–	–	–	CH_2 twisting
$\nu_{34}(b)$	1171,90	1127,37	0,140	1139,0	–	–	–	–	CH_2 twisting
$\nu_{35}(b)$	1060,35	1020,06	0,126	1040,0	1139,0	–	–	–	C-C stretching
$\nu_{36}(b)$	1029,70	990,57	0,123	1009,0	1068,0	–	–	–	Ring deformation
$\nu_{37}(b)$	943,32	907,48	0,113	917,0	–	–	–	–	CH_2 rocking/CH symmetry bending
$\nu_{38}(b)$	896,49	862,43	0,107	878,0	904,0	877,0	–	–	C-C stretching
$\nu_{39}(b)$	740,08	711,96	0,088	721,0	718,0	718,0	719,0	–	CH_2 rocking/CH symmetry bending
$\nu_{40}(b)$	664,08	638,84	0,079	643,0	640,0	660,0	638,2	–	CH_2 rocking/CH symmetry bending
$\nu_{41}(b)$	459,37	441,91	0,055	455,0	453,0	450,0	450,1	–	Ring deformation
$\nu_{42}(b)$	168,35	161,95	0,020	175,0	175,0	–	165,1	166,1	Ring deformation

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.7 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental catiônico do ciclohexeno $\widetilde{X}\ ^2A$, comparadas com dados de referência.

Modo	eV	cm^{-1}	cm^{-1} [369]	Atribuição
$\nu_1(a)$	0,381	3194,21	3072,83	H-C-C-H symmetric stretching
$\nu_2(a)$	0,379	3180,99	3060,11	H-C-C-H anti-symmetric stretching
$\nu_3(a)$	0,374	3135,88	3016,72	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_4(a)$	0,374	3135,38	3016,24	C-H symmetric stretching
$\nu_5(a)$	0,366	3072,03	2955,29	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_6(a)$	0,365	3060,37	2944,07	C-H symmetric stretching
$\nu_7(a)$	0,363	3041,80	2926,21	C-H symmetric stretching
$\nu_8(a)$	0,362	3037,56	2922,13	C-H anti-symmetric stretching
$\nu_9(a)$	0,346	2897,11	2787,02	C-H symmetric stretching
$\nu_{10}(a)$	0,345	2889,30	2779,50	C-H equatorial/anti-symmetric stretching

Continua na próxima página...

Modo	eV	cm^{-1}	cm^{-1} [369]	Atribuição
$\nu_{11}(a)$	0,187	1567,43	1507,86	C-C stretching
$\nu_{12}(a)$	0,181	1513,87	1456,34	CH_2 scissoring
$\nu_{13}(a)$	0,180	1513,10	1455,60	CH_2 scissoring
$\nu_{14}(a)$	0,176	1477,32	1421,19	C-H bending
$\nu_{15}(a)$	0,170	1421,61	1367,59	CH_2 wagging
$\nu_{16}(a)$	0,167	1402,47	1349,17	CH_2 wagging
$\nu_{17}(a)$	0,166	1388,62	1335,85	CH bending
$\nu_{18}(a)$	0,163	1369,44	1317,40	CH_2 wagging
$\nu_{19}(a)$	0,161	1345,97	1294,83	CH_2 scissoring
$\nu_{20}(a)$	0,160	1338,00	1287,16	CH_2 scissoring
$\nu_{21}(a)$	0,152	1277,54	1229,00	CH_2 twisting
$\nu_{22}(a)$	0,151	1267,47	1219,30	C-H bending
$\nu_{23}(a)$	0,145	1212,82	1166,74	CH_2 twisting
$\nu_{24}(a)$	0,140	1175,87	1131,18	C-H bending
$\nu_{25}(a)$	0,131	1097,68	1055,97	CH_2 twisting
$\nu_{26}(a)$	0,130	1087,41	1046,09	C-C stretching
$\nu_{27}(a)$	0,129	1079,14	1038,14	C-C stretching
$\nu_{28}(a)$	0,124	1037,82	998,38	Ring stretching
$\nu_{29}(a)$	0,121	1016,75	978,11	Ring stretching
$\nu_{30}(a)$	0,110	924,74	889,60	Ring stretching
$\nu_{31}(a)$	0,106	890,69	856,84	CH_2 rocking/C-H anti-symmetry bending
$\nu_{32}(a)$	0,106	888,81	855,03	Ring stretching
$\nu_{33}(a)$	0,100	842,31	810,30	CH_2 rocking/C-H symmetry bending
$\nu_{34}(a)$	0,100	841,52	809,54	C-C stretching
$\nu_{35}(a)$	0,088	738,54	710,48	C-H symmetry bending
$\nu_{36}(a)$	0,079	665,09	639,81	CH_2 rocking
$\nu_{37}(a)$	0,073	611,27	588,04	CH_2 rocking
$\nu_{38}(a)$	0,059	494,15	475,37	Ring deformation
$\nu_{39}(a)$	0,054	451,86	434,69	Ring deformation
$\nu_{40}(a)$	0,034	287,63	276,70	Ring deformation
$\nu_{41}(a)$	0,026	214,96	206,79	Ring deformation
$\nu_{42}(a)$	0,020	167,54	161,18	Ring deformation

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.2 CICLOHEXANO

E.2.1 EOM-CCSD

Tabela E.8 – As energias de excitação vertical dominantes e as forças de oscilador calculadas com TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ e EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ do Ciclohexano comparadas com os dados experimentais atuais (energias em eV).

		TD-DFT		EOM-CCSD		Expt.[a]	
Estado (D_{3d})	Estado (C_{2h})	E (eV)	f_L	E (eV)	f_L	E (eV)	S-C (Mb)
$\tilde{X}\,^1A_{1g}$							
$1\,^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	8,026	0,000172	8,221	0,0	7,46(9)	3,49
$1\,^1A_{2u}$	B_u	8,147	0,002014	8,316	0,0009	8,02(0)	17,99
$2\,^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	8,198	0,034207	8,388	0,0346	8,07(7)	18,57
$2\,^1A_{2u}$	B_u	8,487	0,221001	8,433	0,0	8,486	33,96
$5\,^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	9,677	0,094079	8,895	0,035	9,429	42,53
$8\,^1E_u$	$A_u \oplus B_u$	10,014	0,106166	-	-	9,92(7)	66,36
$10\,^1A_{2u}$	B_u	10,751	0,173676	-	-	10,393	86,81

[a] o último decimal do valor de energia é dado entre parênteses para estas características menos resolvidas;
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

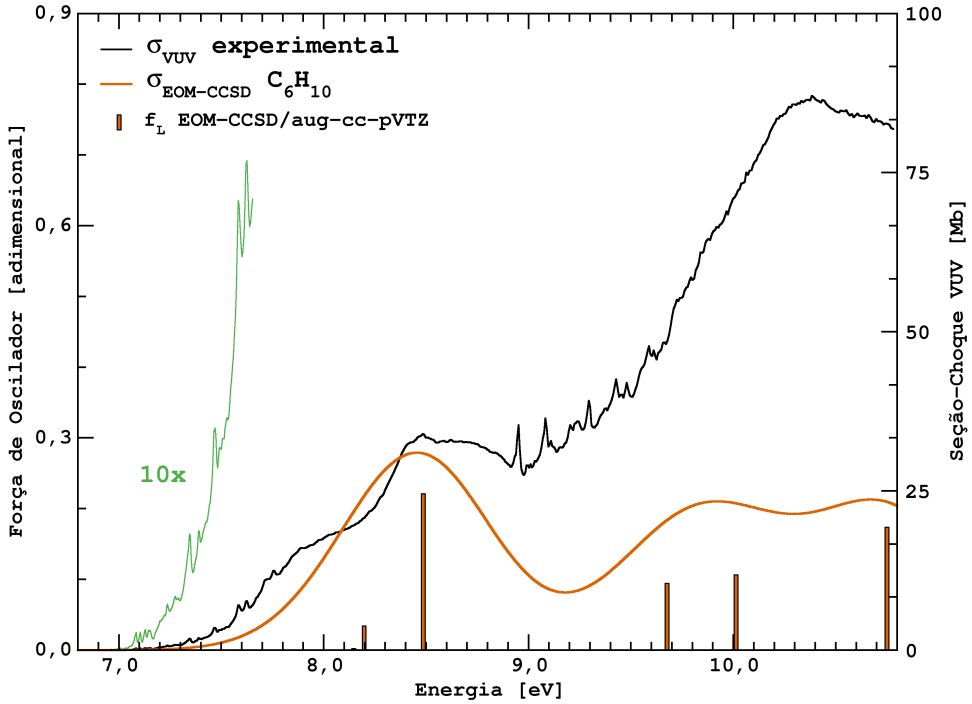


Figura E.4 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para o ciclohexano (C_6H_{12}) entre 6,8 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de dez na região entre 6,8 e 7,5 eV (verde). A curva teórica (laranja) foi obtida por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVTZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais em laranja. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

E.2.2 Estrutura Molecular

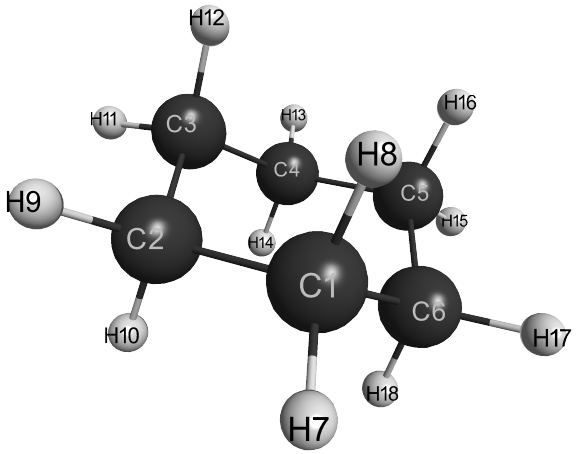


Figura E.5 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexano para o estado fundamental neutro (*chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.9 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro (*chair*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	1,26040208	0,7276935	0,22866955
C2	1,26040208	−0,7276935	−0,22866955
C3	0	−1,455387	0,22866955
C4	−1,26040208	−0,7276935	−0,22866955
C5	−1,26040208	0,7276935	0,22866955
C6	0	1,455387	−0,22866955
H7	2,14908433	1,24077439	−0,14190041
H8	1,31544864	0,75947464	1,32092595
H9	2,14908433	−1,24077439	0,14190041
H10	1,31544864	−0,75947464	−1,32092595
H11	0	−2,48154879	−0,14190041
H12	0	−1,51894927	1,32092595
H13	−2,14908433	−1,24077439	0,14190041
H14	−1,31544864	−0,75947464	−1,32092595
H15	−2,14908433	1,24077439	−0,14190041
H16	−1,31544864	0,75947464	1,32092595
H17	0	2,48154879	0,14190041
H18	0	1,51894927	−1,32092595

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.10 – Comprimentos de ligação e ângulos para a conformação *chair* (Figura E.5).

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,5256	C3 – C2 – C1	111,42
C2 – C3	1,5256	C4 – C3 – C2	111,42
C3 – C4	1,5256	C5 – C4 – C3	111,42
C4 – C5	1,5256	C6 – C5 – C4	111,42
C5 – C6	1,5256	H7 – C1 – C2	110,29
H7 – C1	1,0910	H8 – C1 – H7	106,53
H8 – C1	1,0941	H9 – C2 – C1	110,29
H9 – C2	1,0910	H10 – C2 – H9	106,53
H10 – C2	1,0941	H11 – C3 – C2	110,29
H11 – C3	1,0910	H12 – C3 – H11	106,53
H12 – C3	1,0941	H13 – C4 – C3	110,29
H13 – C4	1,0910	H14 – C4 – H13	106,53
H14 – C4	1,0941	H15 – C5 – C4	110,29
H15 – C5	1,0910	H16 – C5 – H15	106,53
H16 – C5	1,0941	H17 – C6 – C1	110,29
H17 – C6	1,0910	H18 – C6 – H17	106,53
H16 – C6	1,0941		

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

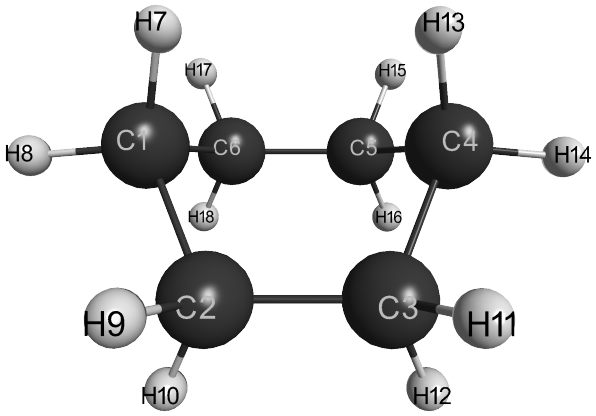


Figura E.6 – Representação da estrutura geometrica do ciclohexano para o estado fundamental catiônico (*boat*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.11 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental catiônico (*boat*) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−1,37436247	0,00000183	0,41120121
C2	−0,74503022	−1,22804642	−0,32027557
C3	0,74501783	−1,22804976	−0,32024953

Continua na próxima página...

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C4	1,37437475	0,00000046	0,41118026
C5	0,74501675	1,22804832	−0,32024664
C6	−0,74503195	1,22804654	−0,32027662
H7	−1,12838876	0,00000006	1,46799088
H8	−2,45441985	−0,00000055	0,30618018
H9	−1,1488601	−2,04769325	0,30080441
H10	−1,1645999	−1,32290149	−1,31751633
H11	1,14886093	−2,04770756	0,3007926
H12	1,16460061	−1,32290125	−1,31749403
H13	1,12839758	−0,00000061	1,46797955
H14	2,45442939	−0,00000207	0,3061839
H15	1,14886069	2,04770851	0,30079159
H16	1,16459584	1,32289934	−1,31749272
H17	−1,14886069	2,04769421	0,30080423
H18	−1,16460037	1,32290339	−1,31751728

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.12 – Comprimentos de ligação e ângulos para a conformação *boat* (Figura E.6).

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,5618	C3 – C2 – C1	113,76
C2 – C3	1,4901	C4 – C3 – C2	113,77
C3 – C4	1,5618	C5 – C4 – C3	103,68
C4 – C5	1,5618	C6 – C5 – C4	113,77
C5 – C1	1,4901	H7 – C1 – C2	111,40
H8 – C2	1,0852	H9 – C2 – C1	99,95
H9 – C2	1,1048	H10 – C2 – H9	108,07
H10 – C2	1,0861	H11 – C3 – C2	99,95
H11 – C3	1,1048	H12 – C3 – H11	108,07
H12 – C3	1,0861	H13 – C4 – C3	111,39
H13 – C4	1,0851	H14 – C4 – H13	108,07
H14 – C4	1,0851	H15 – C5 – C4	99,95
H15 – C5	1,1048	H16 – C5 – H15	108,07
H16 – C5	1,0861	H17 – C6 – C1	99,95
H17 – C6	1,1048	H18 – C6 – H17	108,07
H16 – C6	1,0861		

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.2.3 Resultados TD-DFT

Tabela E.13 – Energias de excitação vertical calculadas e forças de oscilador (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) do ciclohexano em conformação *chair* (energias em eV).

Estado (C_{2h})	Estado (D_{3d})	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A_g	E_g	7,681	0	HOMO → LUMO (91%)
B_g	E_g	7,681	0	H-1 → LUMO (91%)
B_u	E_u	8,025	0,000171	HOMO → L+1 (90%)
A_u	E_u	8,026	0,000172	H-1 → L+1 (90%)
A_g	A_{1g}	8,112	0	H-2 → LUMO (83%)
B_u	A_{2u}	8,147	0,002014	H-1 → L+2 (44%), HOMO → L+3 (44%)
A_u	E_u	8,198	0,034207	HOMO → L+2 (43%), H-1 → L+3 (43%)
B_u	E_u	8,198	0,034198	H-1 → L+2 (43%), HOMO → L+3 (43%)
A_u	A_{1u}	8,234	0	HOMO → L+2 (43%), H-1 → L+3 (44%)
A_u	E_u	8,482	0,003019	H-3 → LUMO (30%), H-2 → L+2 (54%)
B_u	E_u	8,482	0,003035	H-4 → LUMO (30%), H-2 → L+3 (54%)
B_u	A_{2u}	8,487	0,221001	H-2 → L+1 (90%)
B_g	A_{2g}	8,804	0	HOMO → L+4 (44%), H-1 → L+5 (42%)
A_g	E_g	8,808	0	H-1 → L+4 (41%), HOMO → L+5 (41%)
B_g	E_g	8,808	0	HOMO → L+4 (40%), H-1 → L+5 (42%)
A_g	A_{1g}	8,870	0	H-1 → L+4 (44%), HOMO → L+5 (44%)
A_g	E_g	8,946	0	HOMO → L+6 (82%)
B_g	E_g	8,946	0	H-1 → L+6 (82%)
A_g	A_{1g}	8,964	0	H-1 → L+7 (46%), HOMO → L+8 (46%)
B_g	E_g	8,990	0	HOMO → L+7 (44%), H-1 → L+8 (44%)
A_g	E_g	8,990	0	H-1 → L+7 (44%), HOMO → L+8 (44%)
B_g	A_{2g}	9,010	0	HOMO → L+7 (44%), H-1 → L+8 (44%)
B_g	E_g	9,020	0	H-3 → L+1 (50%), H-2 → L+7 (16%)
A_g	E_g	9,020	0	H-4 → L+1 (50%), H-2 → L+8 (16%)
A_g	E_g	9,135	0	H-4 → L+1 (16%), H-3 → L+2 (13%), H-2 → L+5 (39%)
B_g	E_g	9,136	0	H-3 → L+1 (16%), H-4 → L+2 (13%), H-2 → L+4 (39%)
A_u	E_u	9,137	0,003653	H-3 → LUMO (59%), H-2 → L+2 (32%)
B_u	E_u	9,137	0,003655	H-4 → LUMO (59%), H-2 → L+3 (32%)
A_g	A_{1g}	9,331	0	H-3 → L+2 (14%), H-4 → L+3 (14%), H-2 → L+6 (61%)
B_g	A_{2g}	9,501	0	H-4 → L+2 (44%), H-3 → L+3 (44%)
B_g	E_g	9,589	0	H-3 → L+1 (22%), H-2 → L+7 (70%)
A_g	E_g	9,589	0	H-4 → L+1 (22%), H-2 → L+8 (70%)
A_g	A_{1g}	9,635	0	H-3 → L+2 (27%), H-4 → L+3 (27%), H-2 → L+6 (28%)
B_u	E_u	9,677	0,094041	HOMO → L+9 (83%)
A_u	E_u	9,677	0,094079	H-1 → L+9 (83%)
B_g	E_g	9,705	0	H-4 → L+2 (24%), H-3 → L+3 (25%), H-2 → L+4 (41%)
A_g	E_g	9,706	0	H-3 → L+2 (24%), H-4 → L+3 (24%), H-2 → L+5 (41%)
B_u	A_{2u}	9,748	0,000047	H-1 → L+10 (34%), HOMO → L+11 (34%)
A_u	A_{1u}	9,760	0	H-5 → LUMO (15%), HOMO → L+10 (27%), H-1 → L+11 (24%)
A_u	E_u	9,766	0,000238	HOMO → L+10 (30%), H-1 → L+11 (33%)
B_u	E_u	9,766	0,000235	H-1 → L+10 (31%), HOMO → L+11 (32%)
A_u	A_{1u}	9,893	0	H-5 → LUMO (51%), HOMO → L+10 (10%), H-1 → L+11 (10%)
B_u	A_{2u}	9,905	0,047456	H-3 → L+4 (28%), H-4 → L+5 (28%), H-2 → L+9 (29%)
A_u	A_{1u}	9,959	0	H-5 → LUMO (12%), H-4 → L+4 (29%), H-3 → L+5 (29%)
B_u	E_u	9,978	0,003086	H-4 → L+6 (38%), H-2 → L+11 (18%)
A_u	E_u	9,978	0,002958	H-3 → L+6 (38%), H-2 → L+10 (18%)
A_u	E_u	10,014	0,106166	H-6 → LUMO (28%), H-1 → L+14 (33%)
B_u	E_u	10,014	0,104961	H-7 → LUMO (28%), HOMO → L+14 (35%)
B_u	E_u	10,039	0,030083	H-7 → LUMO (17%), HOMO → L+14 (11%)
A_u	E_u	10,040	0,028772	H-6 → LUMO (17%), H-1 → L+14 (15%)
B_u	A_{2u}	10,060	0,009169	H-1 → L+12 (18%), HOMO → L+13 (18%)
B_u	A_{2u}	10,091	0,022573	H-3 → L+7 (18%), H-4 → L+8 (29%), H-2 → L+14 (11%)
A_u	E_u	10,094	0,016806	H-4 → L+7 (31%), H-3 → L+8 (31%)
B_u	E_u	10,094	0,017719	H-3 → L+7 (36%), H-4 → L+8 (26%)
A_u	A_{1u}	10,123	0,000391	HOMO → L+12 (27%), H-1 → L+13 (21%)
A_u	E_u	10,129	0,029875	H-1 → L+13 (13%), HOMO → L+16 (45%)
B_u	E_u	10,129	0,029374	H-1 → L+16 (45%)
B_g	E_g	10,157	0	H-1 → L+15 (78%)
A_g	E_g	10,157	0	HOMO → L+15 (78%)
A_u	E_u	10,165	0,000395	H-4 → L+4 (39%), H-3 → L+5 (39%)
B_u	E_u	10,165	0,000358	H-3 → L+4 (39%), H-4 → L+5 (39%)
B_u	E_u	10,170	0,00553	H-7 → LUMO (15%), H-1 → L+16 (36%)
A_u	E_u	10,170	0,005672	H-6 → LUMO (15%), HOMO → L+16 (37%)

Continua na próxima página...

Estado (C_{2h})	Estado (D_{3d})	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
B_g	A_{2g}	10,184	0	H-5 → L+1 (82%)
A_u	E_u	10,217	0,011131	H-1 → L+14 (26%), H-1 → L+17 (51%)
B_u	E_u	10,217	0,11318	HOMO → L+14 (26%), HOMO → L+17 (50%)
A_u	A_{1u}	10,273	0	H-4 → L+7 (45%), H-3 → L+8 (45%)
B_g	E_g	10,348	0	H-6 → L+1 (83%)
A_g	E_g	10,348	0	H-7 → L+1 (83%)
B_u	A_{2u}	10,389	0,002959	HOMO → L+18 (32%), H-1 → L+19 (34%)
A_u	E_u	10,402	0,033565	H-3 → L+6 (25%), H-2 → L+10 (46%)
B_u	E_u	10,402	0,033467	H-4 → L+6 (25%), H-2 → L+11 (46%)
B_g	E_g	10,410	0	H-5 → L+3 (61%)
A_g	E_g	10,410	0	H-5 → L+2 (60%)
B_u	A_{2u}	10,443	0,006024	H-3 → L+4 (14%), H-2 → L+9 (47%)
A_g	E_g	10,461	0	H-6 → L+2 (23%), H-7 → L+3 (24%)
B_g	E_g	10,462	0	HOMO → L+20 (34%), H-1 → L+21 (31%)
A_u	E_u	10,481	0,002121	H-1 → L+18 (21%), HOMO → L+19 (36%)
B_u	E_u	10,481	0,002179	HOMO → L+18 (29%), H-1 → L+19 (28%)
A_u	A_{1u}	10,487	0,000039	H-1 → L+18 (37%), HOMO → L+19 (22%)
A_g	E_g	10,549	0	H-1 → L+20 (27%), HOMO → L+21 (26%)
B_g	E_g	10,550	0	HOMO → L+20 (25%), H-1 → L+21 (27%)
A_g	E_g	10,593	0	H-6 → L+2 (26%), H-7 → L+3 (27%)
B_g	E_g	10,594	0	H-7 → L+2 (26%), H-6 → L+3 (25%)
A_g	A_{1g}	10,610	0	H-2 → L+15 (70%)
A_g	A_{1g}	10,639	0	H-1 → L+20 (27%), HOMO → L+21 (30%)
A_u	E_u	10,646	0,00459	H-2 → L+10 (19%), H-2 → L+12 (53%)
B_u	E_u	10,649	0,004624	H-2 → L+11 (18%), H-2 → L+13 (53%)
B_u	A_{2u}	10,654	0,004345	H-2 → L+9 (10%), H-2 → L+14 (67%)
B_g	A_{2g}	10,729	0	H-7 → L+2 (39%), H-6 → L+3 (38%)
B_u	A_{2u}	10,751	0,173676	H-2 → L+17 (87%)
A_g	E_g	10,756	0	HOMO → L+22 (68%)
B_g	E_g	10,756	0	H-1 → L+22 (67%)
A_u	A_{1u}	10,854	0	H-2 → L+16 (75%)
B_g	E_g	10,877	0	H-3 → L+9 (30%), H-2 → L+20 (27%)
A_g	E_g	10,878	0	H-4 → L+9 (31%), H-2 → L+21 (26%)
A_g	E_g	10,907	0	H-4 → L+9 (30%), H-3 → L+10 (13%)
B_g	E_g	10,907	0	H-3 → L+9 (30%), H-4 → L+10 (13%)
A_g	A_{1g}	10,937	0	H-1 → L+23 (42%), HOMO → L+24 (41%)
A_u	A_{1u}	10,960	0,017794	H-2 → L+19 (70%)

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.2.4 Frequências Harmônicas

Tabela E.14 – Frequências harmônicas calculada no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado eletrônico fundamental neutro do ciclohexano na conformação *chair*, comparadas com dados experimentais [372].

Este trabalho		Modo C_{2h}	Modo D_{3d}	Exp. [372]	Atribuição
cm^{-1}	eV			eV	
3079,11	0,3817	$1A_g$	$1A_{1g}$	2930	*Stretching* simétrico do CH_2
3024,79	0,3750	$2A_g$	$2A_{1g}$	2852	*Stretching* simétrico do CH_2
1521,12	0,1886	$3A_g$	$3A_{1g}$	1465	*Scissoring* do CH_2
1202,76	0,1491	$4A_g$	$4A_{1g}$	1157	*Rocking* do CH_2
820,87	0,1018	$5A_g$	$5A_{1g}$	802	*Stretching* do CC
392,58	0,0487	$6A_g$	$6A_{1g}$	383	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
1386,56	0,1719	$7A_u$	$7A_{1u}$	1383	*Twisting* do CH_2
1143,16	0,1417	$8A_u$	$8A_{1u}$	1157	*Wagging* do CH_2
1118,90	0,1387	$9A_u$	$9A_{1u}$	1057	*Stretching* do CC + *Torsion* do CC
1364,93	0,1692	$10B_g$	$10A_{2g}$	1437	*Wagging* do CH_2
1081,29	0,1341	$11B_g$	$11A_{2g}$	1090	*Twisting* do CH_2
3084,33	0,3824	$12B_u$	$12A_{2u}$	2915	*Stretching* antissimétrico do CH_2
3032,94	0,3760	$13B_u$	$13A_{2u}$	2860	*Stretching* simétrico do CH_2
1506,44	0,1868	$14B_u$	$14A_{2u}$	1437	*Scissoring* do CH_2
1061,46	0,1316	$15B_u$	$15A_{2u}$	1030	*Rocking* do CH_2
539,13	0,0668	$16B_u$	$16A_{2u}$	523	*Stretching* do CCC
3077,12	0,3815	$17A_g/18B_g$	$17E_g$	2930	*Stretching* antissimétrico do CH_2
3029,87	0,3756	$19A_g/20B_g$	$18E_g$	2897	*Stretching* simétrico do CH_2
1495,03	0,1854	$21A_g/22B_g$	$19E_g$	1443	*Scissoring* do CH_2
1395,44	0,1730	$23A_g/24B_g$	$20E_g$	1347	*Wagging* do CH_2
1305,36	0,1618	$25A_g/26B_g$	$21E_g$	1266	*Twisting* do CH_2
1051,82	0,1304	$27A_g/28B_g$	$22E_g$	1027	*Stretching* do CC
811,39	0,1006	$29A_g/30B_g$	$23E_g$	785	*Rocking* do CH_2
435,75	0,0540	$31A_g/32B_g$	$24E_g$	426	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
3075,54	0,3813	$33A_u/34B_u$	$25E_u$	2933	*Stretching* antissimétrico do CH_2
3023,70	0,3749	$35A_u/36B_u$	$26E_u$	2863	*Stretching* simétrico do CH_2
1500,91	0,1861	$37A_u/38B_u$	$27E_u$	1457	*Scissoring* do CH_2
1399,99	0,1736	$39A_u/40B_u$	$28E_u$	1355	*Wagging* do CH_2
1297,67	0,1609	$41A_u/42B_u$	$29E_u$	1261	*Twisting* do CH_2
932,13	0,1156	$43A_u/44B_u$	$30E_u$	907	*Rocking* do CH_2
882,48	0,1094	$45A_u/46B_u$	$31E_u$	863	*Stretching* do CC
242,99	0,0301	$47A_u/48B_u$	$32E_u$	284	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.15 – Frequências harmônicas calculadas no nível de teoria DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ para o estado catiônico do ciclohexano na conformação *boat*.

Este trabalho (cm^{-1})	eV	eV (Escalado)*	Modo	Atribuição
3185,81	0,3950	0,3768	$\nu_1(a)$	*Stretching* simétrico do CH_2
3178,29	0,3940	0,3759	$\nu_2(a)$	*Stretching* antissimétrico do CH_2
3149,84	0,3905	0,3726	$\nu_3(a)$	*Stretching* simétrico do CH_2
3147,81	0,3903	0,3723	$\nu_4(a)$	*Stretching* simétrico do CH
3137,03	0,3889	0,3711	$\nu_5(a)$	*Stretching* simétrico do CH + CH_2
3135,60	0,3888	0,3709	$\nu_6(a)$	*Stretching* antissimétrico do CH
3130,25	0,3881	0,3702	$\nu_7(a)$	*Stretching* simétrico do CH_2

Continua na próxima página...

Este trabalho (cm^{-1})	eV	eV (Escalado)*	Modo	Atribuição
3117,34	0,3865	0,3687	$\nu_8(a)$	*Stretching* simétrico do CH_2
2949,26	0,3656	0,3488	$\nu_9(a)$	*Stretching* simétrico do CH_2
2909,64	0,3607	0,3442	$\nu_{10}(a)$	*Stretching* antissimétrico do CH
2906,20	0,3603	0,3437	$\nu_{11}(a)$	*Stretching* antissimétrico do CH
2883,37	0,3575	0,3410	$\nu_{12}(a)$	*Stretching* antissimétrico do CH
1525,92	0,1892	0,1805	$\nu_{13}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1492,66	0,1851	0,1766	$\nu_{14}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1463,08	0,1814	0,1731	$\nu_{15}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1462,98	0,1814	0,1730	$\nu_{16}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1444,36	0,1791	0,1708	$\nu_{17}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1439,32	0,1784	0,1702	$\nu_{18}(a)$	*Scissoring* do CH_2
1338,24	0,1659	0,1583	$\nu_{19}(a)$	*Wagging* do CH_2
1329,57	0,1648	0,1573	$\nu_{20}(a)$	*Wagging* do CH_2
1308,70	0,1623	0,1548	$\nu_{21}(a)$	*Wagging* do CH_2
1279,97	0,1587	0,1514	$\nu_{22}(a)$	*Wagging* do CH_2
1277,96	0,1584	0,1512	$\nu_{23}(a)$	*Wagging* do CH_2
1246,29	0,1545	0,1474	$\nu_{24}(a)$	*Twisting* do CH_2
1202,96	0,1491	0,1423	$\nu_{25}(a)$	*Twisting* do CH_2
1190,23	0,1476	0,1408	$\nu_{26}(a)$	*Wagging* do CH_2
1151,36	0,1427	0,1362	$\nu_{27}(a)$	*Rocking* do CH_2
1111,69	0,1378	0,1315	$\nu_{28}(a)$	*Stretching* do CC + *Torsion* do CC
1105,92	0,1371	0,1308	$\nu_{29}(a)$	*Wagging* do CH_2
1058,61	0,1312	0,1252	$\nu_{30}(a)$	*Twisting* do CH_2
1009,94	0,1252	0,1195	$\nu_{31}(a)$	*Twisting* do CH_2
979,83	0,1215	0,1159	$\nu_{32}(a)$	*Deformation* do CCC
947,90	0,1175	0,1121	$\nu_{33}(a)$	*Stretching* do CC
943,17	0,1169	0,1116	$\nu_{34}(a)$	*Stretching* do CC
903,36	0,1120	0,1069	$\nu_{35}(a)$	*Rocking* do CH_2
831,30	0,1031	0,0983	$\nu_{36}(a)$	*Stretching* do CC
819,23	0,1016	0,0969	$\nu_{37}(a)$	*Stretching* do CC
744,97	0,0924	0,0881	$\nu_{38}(a)$	*Deformation* do CCC + *Stretching* do CC
673,68	0,0835	0,0797	$\nu_{39}(a)$	*Rocking* do CH_2
615,80	0,0763	0,0728	$\nu_{40}(a)$	*Stretching* do CC
578,37	0,0717	0,0684	$\nu_{41}(a)$	*Rocking* do CH_2
463,23	0,0574	0,0548	$\nu_{42}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
429,70	0,0533	0,0508	$\nu_{43}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
373,80	0,0463	0,0442	$\nu_{44}(a)$	*Stretching* do CCC + *Torsion* do CC
310,83	0,0385	0,0368	$\nu_{45}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
300,16	0,0372	0,0355	$\nu_{46}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
170,68	0,0212	0,0202	$\nu_{47}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC
76,61	0,0095	0,0091	$\nu_{48}(a)$	*Bending* do CCC + *Torsion* do CC

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.2.5 Curvas de Energia Potencial

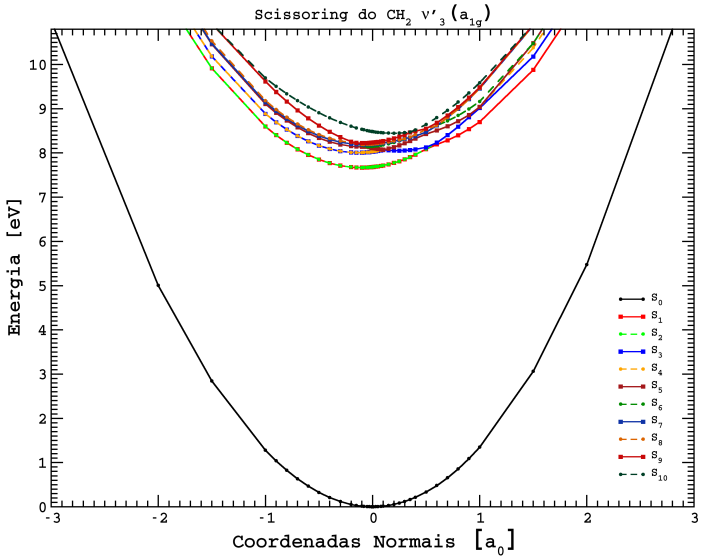


Figura E.7 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *scissoring* do CH_2 $[\nu_3'(a_{1g}))]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

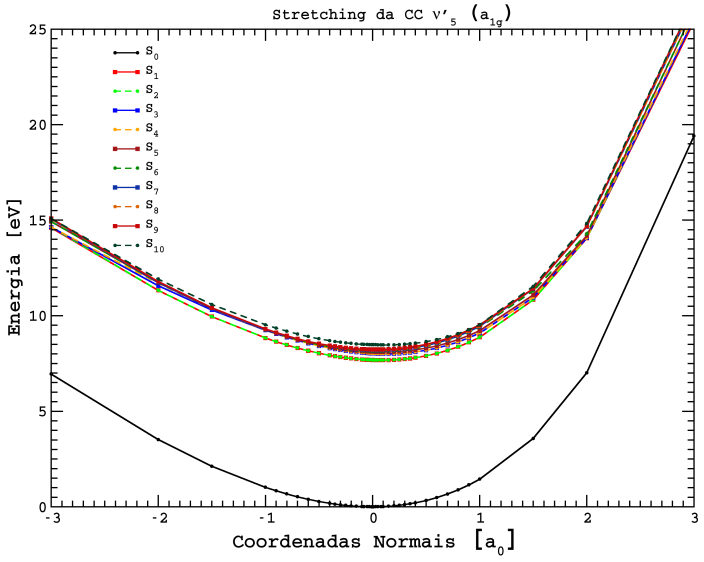


Figura E.8 – Curva de Energia Potencial para o estado fundamental e os primeiros dez estados excitados do ciclohexano seguindo o modo normal de vibração *stretching* da C-C $[\nu_5'(a_{1g}))]$. Os cálculos foram realizados nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ na simetria C_1. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

E.3 CLOROCICLOHEXANO

E.3.1 Seção de Choque

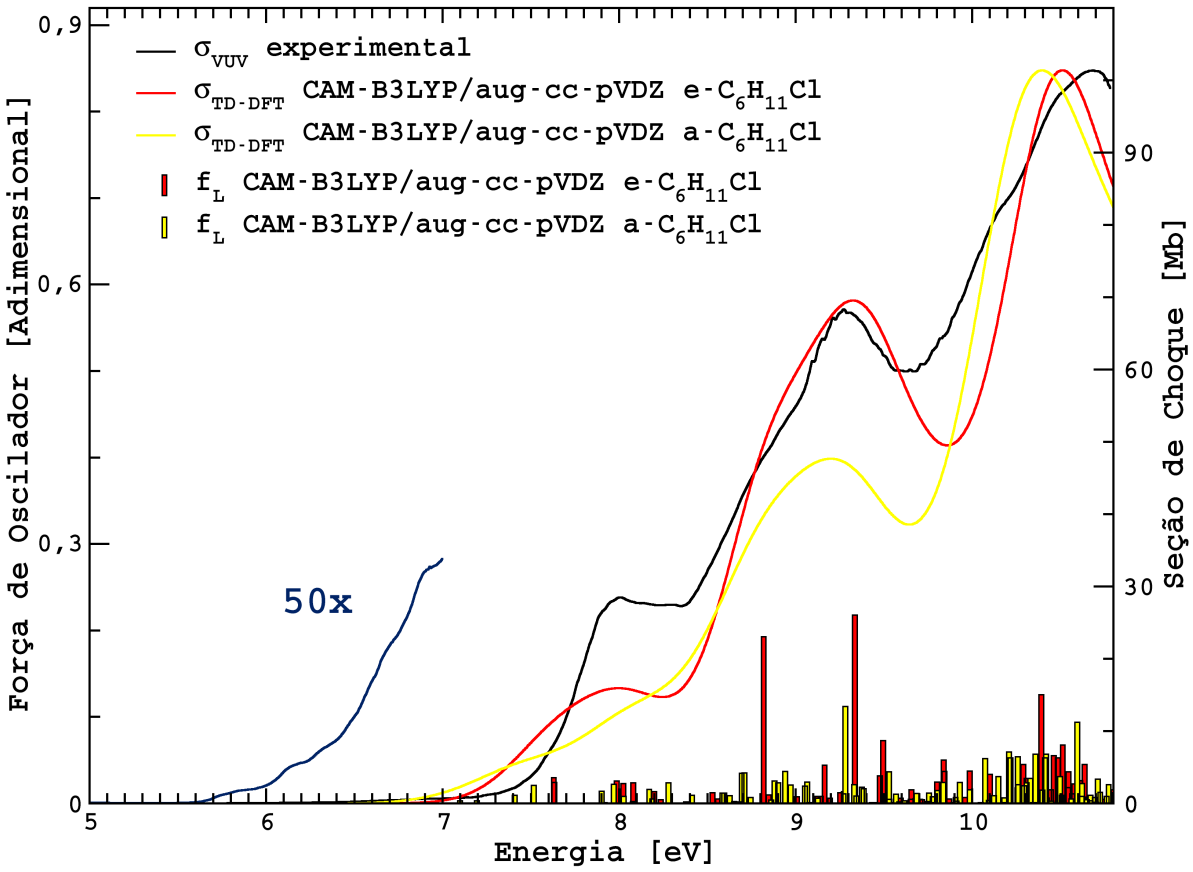


Figura E.9 – Seção de choque de fotoabsorção na região do VUV para as conformações clorociclohexano ($C_6H_{11}Cl$) entre 5,0 e 10,8 eV. A curva experimental (preta) é apresentada juntamente com um detalhe ampliado por um fator de cinquenta na região entre 5,5 e 7,0 eV (azul marinho). As curvas teóricas para conformações *chair* equatorial (vermelha) e *chair* axial (amarelo) foram obtidas por convolução gaussiana das forças de oscilador calculadas no nível TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras verticais vermelhas e amarelo. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Tabela E.16 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do e-clorociclohexano e a-clorociclohexano comparadas com dados experimentais (Energias em eV).

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes	E (eV) exp.	Seção de choque (Mb)
e-clorociclohexano					
$\widetilde{X}^1A'$	–	–	–	–	–
$1^1A''$	7,136	0,000342	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (26%), $\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (21%) $\sigma^*_{CCl}/4s(28a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (34%)	6,36(1)	0,16
$2^1A''$	7,630	0,029814	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (26%), $4p(23a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (13%) $4p'(24a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (27%), $\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (17%)	6,927	0,65
$4^1A'$	7,987	0,026075	$4p(23a') \leftarrow n_{Cl}(a')/n_{Cl}(a')(21a')$ (61%)	8,00(9)	28,47
$11^1A'$	8,816	0,192653	$4p(23a') \leftarrow \sigma_{CH}(19a')$ (85%)	8,78(7)	46,66
$19^1A'$	9,336	0,214431	$\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow \sigma_{CC/Cl}(20a')$ (34%), $\sigma^*_{CCl}/4s(28a') \leftarrow \sigma_{CC/Cl}(20a')$ (19%)	9,273	68,30
$38^1A'$	10,391	0,129017	$4p(17a'') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (43%)	10,16(3)	82,33
$51^1A'$	10,840	0,055590	$4p(17a'') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CC}(10a'')$ (19%), $4p(35a') \leftarrow n_{Cl}(a')(21a')$ (10%)	10,688	101,35
a-clorociclohexano					
$\widetilde{X}^1A'$	–	–	–	–	–
$2^1A'$	7,099	0,002756	$\sigma^*_{CCl}/4s(26a') \leftarrow n_{Cl}(a')(21a')$ (36%), $\sigma^*_{CCl}/4s(28a') \leftarrow n_{Cl}(a')(21a')$ (25%)	6,36(1)	0,16
$2^1A''$	7,516	0,020852	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (71%), $4p(24a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (14%)	6,927	0,65
$3^1A''$	7,970	0,022109	$4s(22a') \leftarrow n_{Cl}(a'')/\sigma_{CC/CH}(10a'')$ (36%), $4p(24a') \leftarrow n_{Cl}(a'')(11a'')$ (41%)	8,00(9)	28,47
$12^1A'$	8,709	0,035234	$5p(23a') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CC}(20a')$ (14%), $5p'(12a'') \leftarrow n_{Cl}(a'')/\sigma_{CC/CH}(10a'')$ (16%) $3d(25a') \leftarrow n_{Cl}(a')(21a')$ (24%)	8,78(7)	46,66
$19^1A'$	9,281	0,111859	$3d(25a') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CH}(19a')$ (12%), $4s/\sigma^*_{CCl}(26a') \leftarrow n_{Cl}/\sigma_{CH}(19a')$ (14%) $\sigma^*_{CCl}/4s(28a') \leftarrow n_{Cl}(a')(21a')$ (12%)	9,273	68,30
$45^1A'$	10,596	0,093837	$4s(22a') \leftarrow n/Cl_{CH}(17a')$ (68%)	10,16(3)	82,33
$50^1A''$	10,838	0,050965	$3d'(14a'') \leftarrow n_{Cl}(18a')$ (24%), $4s/\sigma^*_{CCl}(28a') \leftarrow \sigma_{CH}(9a'')$ (11%)	10,688	101,35

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.3.2 Estrutura Molecular

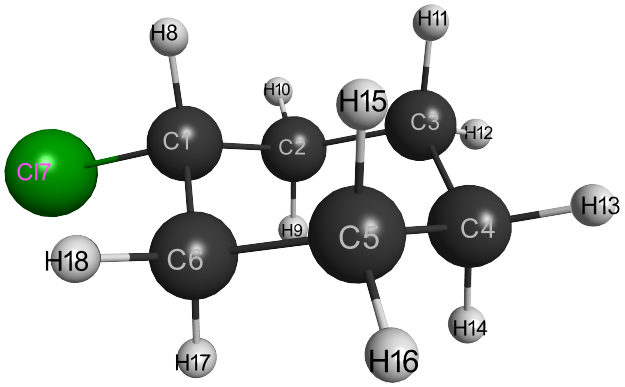


Figura E.10 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado fundamental neutro (*chair* equatorial) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.17 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o e-clorociclohexano (*chair* equatorial) no estado fundamental neutro (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ).

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−1,39660311	0,26042178	0,00000000
C2	−0,69383490	−0,21817423	−1,26157939
C3	0,76962870	0,23496677	−1,26039779
C4	1,49852288	−0,23024499	0,00000000
C5	0,76962870	0,23496677	1,26039779
C6	−0,69383490	−0,21817423	1,26157939
Cl7	−3,12078547	−0,29390553	0,00000000
H8	−1,45881784	1,35557997	0,00000000
H9	−0,74627638	−1,31577039	−1,29787743
H10	−1,21836531	0,16158289	−2,14674306
H11	0,81176746	1,33361793	−1,32140493
H12	1,27128637	−0,14838643	−2,15867782
H13	2,53166389	0,14227968	0,00000000
H14	1,55760741	−1,32980371	0,00000000
H15	0,81176746	1,33361793	1,32140493
H16	1,27128637	−0,14838643	2,15867782
H17	−0,74627638	−1,31577039	1,29787743
H18	−1,21836531	0,16158289	2,14674306

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.18 – Parâmetros geométricos para o e-clorociclohexano (Figura E.10), comparando os resultados deste trabalho com a Referência [243].

Comprimento de Ligação (Å)			Ângulo (°)		
Ligação	Este trabalho	Ref. 2 [243] Ângulo	Este trabalho	Ref. [243]	
C1 – C2	1,5214	1,524	C1 – C2 – C3	110,34	109,7
C2 – C3	1,5320	1,536	C2 – C3 – C4	111,48	111,3
C3 – C4	1,5285	1,532	C3 – C4 – C5	111,10	110,6
C4 – C5	1,5285	1,532	C1 – C2 – C6	111,48	112,6
C5 – C6	1,5214	1,536	Cl7 – C1 – C2	110,09	110,1
Cl7 – C1	1,8111	1,802	H8 – C1 – C2	109,89	109,7

Continua na próxima página...

Comprimento de Ligação (Å)			Ângulo (°)		
Ligação	Este trabalho	Ref. 2 [243]	Ângulo	Este trabalho	Ref. [243]
H8 – C1	1,0969	1,092	H9 – C2 – C1	108,63	108,6
H9 – C2	1,0995	1,097	H10 – C2 – H9	107,23	107,3
H10 – C2	1,0968	1,094	H11 – C3 – C4	109,34	109,2
H11 – C3	1,1012	1,098	H12 – C3 – H11	106,59	106,8
H12 – C3	1,0980	1,095	H13 – C4 – C3	110,20	110,2
H13 – C4	1,0983	1,095	H14 – C4 – H13	106,75	107,0
H14 – C4	1,1011	1,097	H15 – C5 – C4	109,34	109,2
H15 – C5	1,1012	1,098	H16 – C5 – H15	106,59	106,8
H16 – C5	1,0980	1,095	H17 – C6 – C1	108,63	108,6
H17 – C6	1,0995	1,097	H18 – C6 – H17	107,23	107,3
H18 – C6	1,0968	1,094			

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

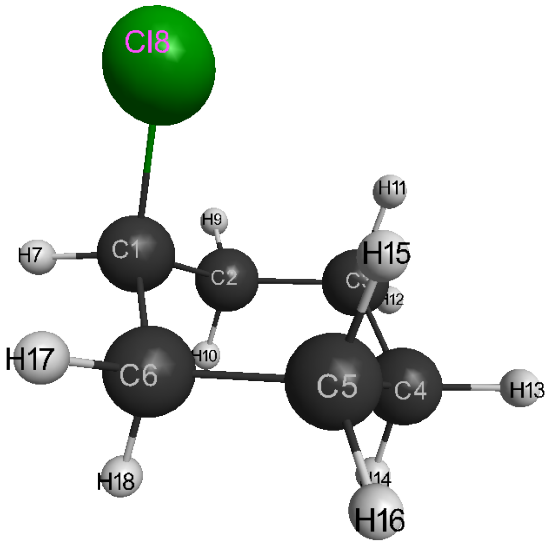


Figura E.11 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado fundamental neutro (*chair* axial) obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.19 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o a-clorociclohexano (*chair* axial) no estado fundamental neutro (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ).

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−1,45963430	0,14124368	0,00000000
C2	−0,70870835	−0,26070857	−1,26414323
C3	0,74500972	0,21119109	−1,26209748
C4	1,47631741	−0,24818365	0,00000000
C5	0,74500972	0,21119109	1,26209748
C6	−0,70870835	−0,26070857	1,26414323
H7	−2,46362233	−0,29392600	0,00000000
Cl8	−1,76732492	1,93810451	0,00000000
H9	−0,73541325	−1,36141217	−1,30958688
H10	−1,24291563	0,10995843	−2,14721107
H11	0,76927072	1,30793691	−1,32242429
H12	1,25346887	−0,16818665	−2,15836239

Continua na próxima página...

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
H13	2,50622511	0,13315852	0,00000000
H14	1,54661465	−1,34795523	0,00000000
H15	0,76927072	1,30793691	1,32242429
H16	1,25346887	−0,16818665	2,15836239
H17	−0,73541325	−1,36141217	1,30958688
H18	−1,24291563	0,10995843	2,14721107

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.20 – Parâmetros geométricos para o a-clorociclohexano (Figura E.11), comparando os resultados deste trabalho com a Referência [243].

Comprimento de Ligação (Å)			Ângulo (°)		
Ligação	Este trabalho	Ref. [243]	Ângulo	Este trabalho	Ref. [243]
C1 – C2	1,5243	1,528	C1 – C2 – C3	112,71	112,5
C2 – C3	1,5305	1,536	C2 – C3 – C4	111,45	111,2
C3 – C4	1,5317	1,536	C3 – C4 – C5	111,39	111,2
C4 – C5	1,5317	1,536	C5 – C6 – C1	112,71	112,5
C5 – C6	1,5305	1,536	C6 – C1 – C2	111,83	111,6
C6 – C1	1,5243	1,528	Cl8 – C1 – C2	103,72	110,5
Cl8 – C1	1,8230	1,807	H7 – C1 – C2	111,11	110,5
H7 – C1	1,0942	1,092	H9 – C2 – C1	108,62	108,9
H9 – C2	1,0988	1,100	H10 – C2 – H9	107,01	107,4
H10 – C2	1,0963	1,098	H11 – C3 – C2	109,13	108,8
H11 – C3	1,1012	1,098	H12 – C3 – H11	106,63	107,0
H12 – C3	1,0978	1,095	H13 – C4 – C3	109,91	109,9
H13 – C4	1,0989	1,099	H14 – C4 – H13	106,84	107,1
H14 – C4	1,1013	1,097	H15 – C5 – C4	109,91	109,9
H15 – C5	1,1013	1,097	H16 – C5 – H15	106,84	107,1
H17 – C6	1,0988	1,100	H17 – C6 – C1	108,62	108,9
H18 – C6	1,0963	1,098	H18 – C6 – H17	107,01	107,4

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.21 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o cátion do a-clorociclohexano (*boat* axial) no estado fundamental (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ).

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	1,32527149	0,05053101	0,33048525
C2	0,82043707	−1,23639500	−0,29843894
C3	−0,72538000	−1,30436885	−0,25996372
C4	−1,32480097	−0,05655024	0,32513040
C5	−0,82861012	1,24922109	−0,22987048
C6	0,71732610	1,30110264	−0,28020790
H7	2,41783142	0,09447420	0,39036620
Cl8	0,82868832	0,01564931	2,13290048
H9	1,26289880	−2,10865903	0,19315322
H10	1,19625771	−1,23315191	−1,33057106
H11	−1,07850683	−2,19166946	0,27505457
H12	−1,12497008	−1,38606143	−1,28688407
H13	−2,38575220	−0,10285252	0,60019708
H14	−0,79352313	−0,04730089	1,45570672
H15	−1,24400854	2,09177518	0,33207786
H16	−1,24285746	1,32812834	−1,25105202
H17	1,09552848	2,19984579	0,21693210
H18	1,08416998	1,33628178	−1,31491554

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

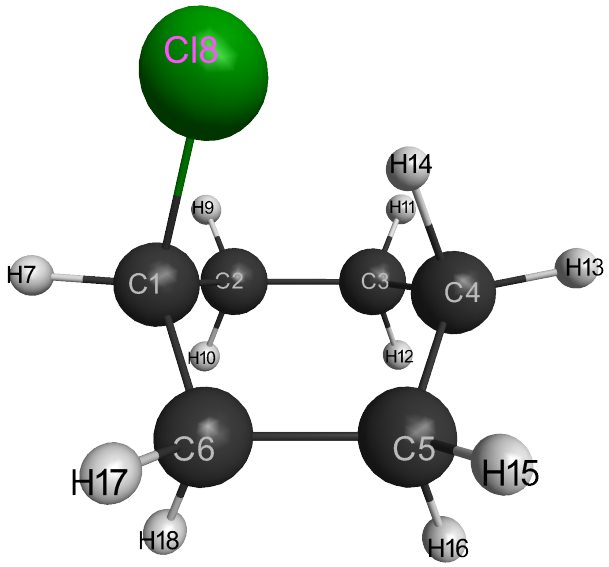


Figura E.12 – Representação da estrutura geometrica do clorociclohexano para o estado catiônico (*boat* axial) obtida no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.22 – Parâmetros geométricos para o cátion *boat* axial (Figura E.12).

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,5187	C1 – C2 – C3	111,03
C2 – C3	1,5478	C2 – C3 – C4	112,56
C3 – C4	1,5458	C3 – C4 – C5	116,48
C4 – C5	1,5456	C4 – C5 – C6	112,52
C5 – C6	1,5469	C5 – C6 – C1	111,39
C6 – C1	1,5173	C6 – C1 – C2	104,91
Cl8 – C1	1,8699	Cl8 – C1 – C2	114,77
H7 – C1	1,0954	H7 – C1 – Cl8	102,30
H9 – C2	1,0991	H9 – C2 – C1	108,30
H10 – C2	1,0955	H10 – C2 – H9	107,38
H11 – C3	1,1003	H11 – C3 – C2	109,10
H12 – C3	1,0967	H12 – C3 – H11	107,02
H13 – C4	1,0970	H13 – C4 – C3	110,35
H14 – C4	1,0968	H14 – C4 – H13	100,64
H15 – C5	1,1001	H15 – C5 – C4	109,15
H16 – C5	1,0964	H16 – C5 – H15	107,10
H17 – C6	1,0993	H17 – C6 – C1	108,45
H18 – C6	1,0950	H18 – C6 – H17	107,32

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.3.3 Resultados TD-DFT

Tabela E.23 – Energias de excitação vertical (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do e-clorociclohexano (energias em eV).

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A''	7,136	0,000342	HOMO → LUMO (26%), HOMO → L+6 (21%), HOMO → L+9 (34%)
A'	7,150	0,000206	H-1 → LUMO (22%), H-1 → L+6 (22%), H-1 → L+9 (37%)
A''	7,630	0,029814	HOMO → LUMO (26%), HOMO → L+1 (13%), HOMO → L+3 (27%), HOMO → L+6 (17%)
A'	7,634	0,024399	H-1 → LUMO (24%), H-1 → L+1 (14%), H-1 → L+3 (30%), H-1 → L+6 (15%)
A''	7,918	0,001010	HOMO → L+1 (70%)
A'	7,987	0,026075	H-1 → L+1 (61%)
A''	8,023	0,023091	H-3 → LUMO (47%), HOMO → LUMO (16%), HOMO → L+3 (19%)
A'	8,080	0,023861	H-2 → LUMO (30%), HOMO → L+2 (32%), H-1 → L+3 (12%)
A'	8,198	0,013542	H-2 → LUMO (21%), HOMO → L+2 (47%)
A''	8,235	0,004161	H-1 → L+2 (76%), H-1 → L+5 (10%)
A'	8,375	0,001482	H-4 → LUMO (82%)
A''	8,529	0,012152	H-3 → LUMO (30%), HOMO → LUMO (21%), HOMO → L+3 (15%)
A'	8,561	0,004768	H-2 → LUMO (21%), H-1 → LUMO (22%), H-2 → L+1 (15%), H-1 → L+3 (12%)
A''	8,582	0,005698	H-3 → L+1 (74%), HOMO → L+8 (12%)
A'	8,595	0,000415	H-2 → L+1 (66%)
A'	8,736	0,000461	H-3 → L+2 (41%), HOMO → L+5 (18%)
A''	8,763	$1{,}1e-05$	H-5 → LUMO (12%), H-4 → L+2 (14%), H-3 → L+3 (21%), HOMO → L+4 (24%)
A''	8,775	0,000267	H-5 → LUMO (17%), H-4 → L+2 (20%), H-2 → L+2 (21%), HOMO → L+4 (14%)
A'	8,816	0,192653	H-4 → L+1 (85%)
A''	8,848	0,009882	H-2 → L+2 (31%), HOMO → L+4 (16%), H-1 → L+5 (15%)
A''	8,879	$2{,}4e-05$	H-3 → L+3 (19%), HOMO → L+4 (17%), HOMO → L+6 (18%)
A'	8,889	0,022723	H-2 → L+3 (38%), HOMO → L+5 (18%)
A'	8,929	0,000901	H-1 → L+4 (36%), H-1 → L+6 (13%), HOMO → L+7 (15%)
A'	8,947	0,019719	H-1 → L+4 (25%), HOMO → L+5 (14%), HOMO → L+7 (34%)
A''	9,007	0,007804	H-1 → L+5 (28%), H-1 → L+7 (50%)
A'	9,059	0,01298	H-6 → LUMO (15%), H-4 → L+3 (43%)
A''	9,088	$5{,}6e-05$	H-3 → L+1 (10%), HOMO → L+8 (55%)
A'	9,123	0,007272	H-3 → L+2 (19%), HOMO → L+5 (10%), H-1 → L+8 (28%)
A''	9,143	0,008033	H-2 → L+2 (21%), H-1 → L+5 (28%), H-1 → L+7 (22%)
A'	9,163	0,044316	H-1 → L+8 (34%)
A''	9,195	0,005880	H-3 → L+6 (28%), H-3 → L+9 (27%)
A'	9,253	0,012534	H-2 → L+3 (25%), H-1 → L+3 (16%), H-1 → L+6 (24%)
A''	9,274	0,014026	H-3 → L+3 (33%), HOMO → L+6 (22%)
A'	9,336	0,214431	H-2 → L+6 (34%), H-2 → L+9 (19%)
A''	9,372	0,000290	H-5 → L+1 (55%)
A''	9,444	0,000804	H-5 → LUMO (33%), H-4 → L+2 (27%)
A''	9,477	0,031787	H-3 → L+4 (55%), HOMO → L+10 (19%)
A'	9,493	0,075563	H-4 → L+3 (18%), H-6 → L+6 (10%), H-4 → L+9 (13%)
A'	9,559	0,000807	H-2 → L+4 (64%), H-1 → L+10 (10%)
A'	9,586	0,000508	H-6 → L+1 (12%), H-5 → L+2 (27%), H-4 → L+4 (33%)
A'	9,596	0,005703	H-3 → L+5 (43%), H-2 → L+6 (13%)
A''	9,614	0,001323	H-2 → L+5 (70%)
A''	9,652	0,004481	H-3 → L+6 (12%), H-2 → L+7 (15%), HOMO → L+13 (11%)
A'	9,655	0,015940	H-3 → L+7 (60%), HOMO → L+12 (12%)
A'	9,679	0,005324	H-2 → L+6 (13%), H-2 → L+8 (44%)
A''	9,684	0,000192	H-5 → L+3 (22%), H-4 → L+5 (19%), H-3 → L+8 (12%)
A''	9,706	0,005420	H-2 → L+7 (53%)
A''	9,717	0,004010	H-3 → L+8 (41%)
A'	9,759	0,002851	H-6 → LUMO (17%), H-6 → L+1 (13%), H-4 → L+6 (21%)
A'	9,774	0,001616	H-6 → L+1 (10%), H-2 → L+9 (13%), HOMO → L+11 (17%), HOMO → L+12 (13%)
A'	9,801	0,025563	H-6 → L+1 (11%), H-4 → L+8 (16%), H-2 → L+8 (12%)
A'	9,840	0,048296	HOMO → L+11 (30%)
A''	9,842	0,036642	H-3 → L+4 (10%), HOMO → L+10 (41%), H-1 → L+11 (13%)
A''	9,871	0,005377	HOMO → L+10 (13%), H-1 → L+11 (38%), H-1 → L+12 (17%)
A'	9,896	0,000822	H-2 → L+4 (10%), H-1 → L+10 (53%)
A''	9,965	0,006905	H-3 → L+6 (21%), HOMO → L+13 (33%)
A'	9,967	0,000057	H-4 → L+6 (14%), H-1 → L+13 (15%)
A'	9,987	0,038212	H-4 → L+9 (12%)
A''	10,004	0,000000	H-5 → L+1 (18%), H-4 → L+5 (29%), H-4 → L+7 (38%)
A'	10,078	0,001822	H-4 → L+4 (11%), H-4 → L+8 (13%), HOMO → L+11 (12%), HOMO → L+12 (20%)
A'	10,101	0,034188	H-4 → L+4 (11%), HOMO → L+11 (12%), HOMO → L+12 (24%)
A''	10,111	0,002126	H-1 → L+11 (26%), H-1 → L+12 (31%)
A''	10,129	0,002292	H-6 → L+2 (15%), H-5 → L+3 (20%)
A''	10,148	0,001115	HOMO → L+13 (19%), HOMO → L+14 (22%), HOMO → L+16 (12%)
A'	10,154	0,000919	H-6 → L+1 (15%), H-5 → L+2 (11%), H-4 → L+8 (27%), H-4 → L+9 (16%)
A'	10,256	0,018120	H-1 → L+13 (27%), H-1 → L+14 (24%), H-1 → L+16 (18%)
A''	10,288	0,049188	H-7 → LUMO (30%), HOMO → L+16 (20%)
A''	10,302	0,003455	H-6 → L+2 (29%), H-5 → L+4 (15%), H-4 → L+5 (10%)
A''	10,307	0,025344	H-7 → LUMO (24%), HOMO → L+14 (12%), HOMO → L+16 (23%)
A'	10,322	0,004447	H-1 → L+14 (17%), H-1 → L+16 (41%)
A''	10,332	0,009225	H-7 → LUMO (17%), H-5 → L+6 (22%), H-5 → L+9 (12%)
A'	10,391	0,129017	HOMO → L+15 (43%)
A''	10,410	0,019979	H-6 → L+2 (15%), H-5 → L+4 (34%), H-4 → L+11 (11%)
A'	10,422	0,005696	H-8 → LUMO (43%)
A''	10,422	0,007137	H-1 → L+15 (46%), H-1 → L+27 (10%)
A'	10,446	0,014429	H-6 → L+3 (44%), H-4 → L+9 (10%)
A''	10,463	0,055728	H-3 → L+10 (34%), HOMO → L+17 (20%), HOMO → L+19 (11%)
A'	10,485	0,057466	H-2 → L+10 (43%), H-3 → L+11 (11%)
A'	10,512	0,060274	H-8 → LUMO (13%), H-5 → L+5 (28%), H-4 → L+10 (14%)
A''	10,518	0,001587	H-9 → LUMO (10%), H-3 → L+10 (31%)
A'	10,544	0,017809	H-5 → L+7 (10%), H-2 → L+10 (18%), HOMO → L+15 (10%)
A''	10,548	0,035725	H-2 → L+11 (39%), H-2 → L+12 (14%)

Continua na próxima página...

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A'	10,566	0,011759	H-5 → L+7 (30%), H-3 → L+11 (23%)
A'	10,577	0,022209	H-5 → L+5 (11%), H-6 → L+6 (14%), H-6 → L+9 (14%), H-4 → L+9 (10%)
A''	10,611	0,026961	H-5 → L+4 (13%), H-5 → L+8 (29%)
A''	10,634	0,001104	H-9 → LUMO (37%)
A'	10,639	0,045185	H-1 → L+17 (35%), H-1 → L+19 (19%)
A''	10,648	0,001170	H-7 → L+1 (63%)
A''	10,660	0,005308	H-9 → LUMO (14%), H-7 → L+1 (12%), H-3 → L+13 (20%)
A''	10,691	0,000398	H-5 → L+8 (14%), H-5 → L+9 (26%)
A'	10,697	0,007357	H-2 → L+13 (56%)
A''	10,736	0,005234	H-3 → L+13 (22%), HOMO → L+17 (11%), HOMO → L+19 (11%), HOMO → L+21 (10%)
A'	10,747	0,000633	H-8 → L+1 (60%)
A''	10,800	0,014921	H-2 → L+12 (14%), HOMO → L+20 (19%), HOMO → L+24 (11%)
A'	10,808	0,011767	H-6 → L+4 (19%), H-5 → L+5 (15%)
A'	10,821	0,010346	H-3 → L+11 (18%), H-3 → L+12 (31%)
A'	10,840	0,055590	H-3 → L+12 (19%), H-1 → L+20 (10%)
A'	10,849	0,018311	H-1 → L+17 (12%), H-1 → L+19 (20%), H-1 → L+20 (15%)
A''	10,857	0,003598	H-2 → L+11 (14%), H-2 → L+12 (32%), HOMO → L+20 (16%)
A'	10,873	0,004615	H-7 → L+2 (42%), HOMO → L+18 (14%)
A''	10,884	0,006553	H-3 → L+16 (15%), HOMO → L+21 (11%), HOMO → L+24 (15%)
A'	10,887	0,007555	H-7 → L+2 (23%), HOMO → L+18 (21%)
A''	10,905	0,000010	H-6 → L+5 (31%), H-4 → L+12 (13%)
A''	10,928	0,004870	H-5 → L+6 (10%), H-4 → L+11 (26%), H-2 → L+15 (11%)
A''	10,935	0,038018	H-4 → L+11 (14%), H-2 → L+15 (28%)
A'	10,938	0,000972	H-2 → L+16 (20%), HOMO → L+18 (17%)
A'	10,953	0,002307	H-6 → L+8 (15%), H-4 → L+10 (12%), H-3 → L+15 (16%)
A''	10,961	0,000108	H-9 → L+1 (53%)
A'	10,977	0,014711	H-2 → L+14 (17%), H-3 → L+15 (16%)
A''	10,997	0,007749	H-2 → L+15 (15%), H-1 → L+18 (27%)
A'	11,009	0,018991	H-4 → L+13 (18%)
A''	11,033	0,009749	H-1 → L+18 (14%), HOMO → L+21 (10%), H-1 → L+22 (12%)
A''	11,038	0,000064	H-8 → L+2 (39%), H-7 → L+3 (28%)
A'	11,063	0,022006	H-6 → L+4 (11%), H-6 → L+8 (22%), H-4 → L+10 (25%)
A''	11,072	0,000058	H-6 → L+5 (10%), H-6 → L+7 (39%)
A'	11,080	0,036782	H-2 → L+14 (11%), H-3 → L+15 (11%), H-2 → L+16 (15%)
A''	11,093	0,007105	H-3 → L+9 (10%), H-3 → L+14 (32%)
A'	11,110	0,006166	H-8 → L+3 (22%)
A'	11,131	0,019606	H-8 → L+3 (24%), H-2 → L+17 (22%)
A''	11,150	0,013415	H-8 → L+2 (27%), H-7 → L+3 (40%)
A'	11,159	0,040221	H-4 → L+13 (22%)
A'	11,165	0,014681	H-4 → L+13 (12%)
A''	11,175	0,002655	H-3 → L+16 (18%), H-3 → L+17 (12%), HOMO → L+24 (12%)
A'	11,201	0,006867	H-2 → L+17 (18%), HOMO → L+22 (15%)
A''	11,645	0,015661	H-7 → L+4 (10%), H-3 → L+21 (17%), HOMO → L+25 (12%)
A'	11,645	0,046714	H-7 → L+5 (43%), H-7 → L+7 (17%)
A'	11,667	0,015271	H-5 → L+11 (10%), H-4 → L+20 (25%)
A'	11,679	0,007365	HOMO → L+27 (10%), H-1 → L+30 (14%)
A''	11,680	0,012920	H-7 → L+4 (15%), H-2 → L+18 (26%)
A'	11,705	0,002778	HOMO → L+26 (20%)
A''	11,728	0,001990	H-7 → L+8 (10%), H-3 → L+21 (17%), HOMO → L+29 (10%), HOMO → L+30 (10%)
A''	11,731	0,001406	H-4 → L+18 (36%)
A'	11,733	0,019661	H-6 → L+10 (26%)
A''	11,749	0,004618	H-4 → L+18 (11%), HOMO → L+30 (23%)

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.24 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do a-clorociclohexano (energias em eV).

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A'	7,099	0,002756	HOMO → L+6 (36%), HOMO → L+9 (25%)
A''	7,194	0,002864	H-1 → L+6 (37%), H-1 → L+9 (24%)
A'	7,408	0,009364	HOMO → LUMO (70%), HOMO → L+3 (15%)
A''	7,516	0,020852	H-1 → LUMO (71%), H-1 → L+3 (14%)
A'	7,901	0,014129	H-3 → LUMO (10%), HOMO → L+1 (25%), HOMO → L+3 (45%)
A''	7,970	0,022109	H-2 → LUMO (36%), H-1 → L+3 (41%)
A'	8,026	0,008011	H-3 → LUMO (20%), HOMO → L+1 (44%)
A''	8,077	0,002026	H-2 → LUMO (24%), H-1 → L+1 (54%)
A'	8,170	0,016003	H-4 → LUMO (16%), H-3 → LUMO (43%), H-1 → L+2 (14%)
A''	8,187	0,005013	HOMO → L+2 (81%)
A'	8,280	0,023648	H-3 → LUMO (11%), H-1 → L+2 (65%)
A''	8,413	0,009364	H-2 → LUMO (29%), H-1 → LUMO (11%), H-1 → L+1 (14%), H-1 → L+3 (18%)
A'	8,584	0,011880	H-3 → L+1 (61%), HOMO → L+4 (11%)
A''	8,596	0,011757	H-2 → L+1 (60%), H-1 → L+4 (11%)
A'	8,626	0,008761	H-4 → LUMO (25%), H-2 → L+2 (14%)
A''	8,652	0,002088	H-2 → L+3 (31%), HOMO → L+5 (13%), H-2 → L+6 (14%)
A'	8,670	0,000710	H-4 → LUMO (18%), H-3 → L+3 (26%)
A''	8,676	0,001757	H-2 → L+3 (12%), HOMO → L+5 (51%)
A'	8,694	0,034856	H-4 → LUMO (19%), H-2 → L+2 (10%), HOMO → L+4 (17%)
A'	8,709	0,035234	H-3 → L+1 (14%), H-2 → L+2 (16%), HOMO → L+4 (24%)
A''	8,745	0,006765	H-3 → L+2 (55%), HOMO → L+7 (13%)
A''	8,834	0,000486	H-1 → L+4 (33%), HOMO → L+7 (20%)
A''	8,862	0,003905	H-1 → L+4 (22%), HOMO → L+7 (32%)
A'	8,880	0,025973	H-2 → L+2 (12%), H-1 → L+5 (39%), H-1 → L+7 (24%)
A'	8,901	0,023748	H-4 → L+1 (16%), HOMO → L+6 (26%), HOMO → L+8 (25%)

Continua na próxima página...

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A'	8,940	0,036864	H-4 → L+3 (16%), H-3 → L+6 (16%), HOMO → L+8 (15%)
A''	8,949	0,000239	H-2 → L+3 (17%), H-2 → L+6 (21%), H-1 → L+6 (14%), H-1 → L+8 (18%)
A'	8,972	0,021333	H-6 → LUMO (10%), H-4 → L+3 (21%), H-3 → L+3 (19%)
A'	9,052	0,019907	H-4 → L+1 (11%), H-1 → L+7 (18%)
A'	9,065	0,024598	H-4 → L+1 (15%), H-2 → L+2 (15%), H-1 → L+7 (28%)
A''	9,077	0,000942	H-1 → L+6 (18%), H-1 → L+8 (16%), H-1 → L+9 (13%)
A''	9,125	0,005809	H-5 → LUMO (31%), H-4 → L+2 (17%), H-3 → L+2 (15%), HOMO → L+7 (16%)
A''	9,272	0,010909	H-2 → L+3 (12%), H-1 → L+8 (28%), H-1 → L+9 (10%)
A'	9,281	0,111859	H-4 → L+4 (12%), H-4 → L+6 (14%), HOMO → L+9 (12%)
A'	9,332	0,021451	H-6 → LUMO (15%), H-4 → L+3 (19%), HOMO → L+8 (18%)
A''	9,344	0,008623	H-2 → L+4 (51%), H-2 → L+6 (15%)
A''	9,375	0,018728	H-5 → L+1 (11%), H-3 → L+5 (36%)
A'	9,386	0,016845	H-3 → L+4 (43%), H-2 → L+5 (19%), H-3 → L+6 (13%)
A'	9,433	0,001016	H-3 → L+4 (16%), H-2 → L+5 (55%)
A''	9,436	0,000688	H-5 → LUMO (13%), H-4 → L+2 (18%), H-3 → L+5 (32%)
A'	9,530	0,036391	H-6 → LUMO (15%), H-4 → L+4 (18%), H-4 → L+6 (10%), HOMO → L+10 (27%)
A''	9,531	0,004792	H-5 → LUMO (10%), H-5 → L+1 (23%), H-4 → L+2 (15%), H-3 → L+7 (21%)
A'	9,569	0,010707	H-4 → L+6 (11%), H-2 → L+7 (42%)
A''	9,586	0,001467	H-4 → L+5 (13%), H-3 → L+7 (37%)
A'	9,617	0,002849	H-6 → LUMO (26%), H-2 → L+7 (34%)
A''	9,661	0,000540	H-2 → L+6 (13%), H-2 → L+8 (22%), H-2 → L+9 (18%)
A''	9,682	0,000219	H-5 → L+3 (23%), H-4 → L+7 (15%), H-2 → L+8 (20%)
A'	9,684	0,011325	H-3 → L+8 (41%), H-3 → L+9 (12%)
A'	9,746	0,002166	H-3 → L+9 (20%), HOMO → L+12 (22%)
A''	9,755	0,012037	H-2 → L+8 (19%), H-2 → L+9 (18%), H-1 → L+12 (10%)
A'	9,775	0,007476	H-5 → L+2 (10%), HOMO → L+10 (32%)
A''	9,779	0,000805	H-1 → L+10 (15%), HOMO → L+11 (21%)
A''	9,802	0,014887	H-1 → L+10 (42%), HOMO → L+11 (12%)
A'	9,837	0,024062	H-6 → L+3 (25%), H-4 → L+8 (19%), HOMO → L+12 (10%)
A''	9,906	0,006675	H-4 → L+5 (15%), HOMO → L+11 (36%)
A'	9,912	0,002468	H-4 → L+8 (11%), H-1 → L+11 (34%)
A'	9,930	0,024019	H-4 → L+8 (10%), H-1 → L+11 (39%)
A'	9,986	0,015593	H-6 → L+1 (30%), H-5 → L+2 (24%)
A''	10,027	0,000069	H-5 → L+1 (11%), H-4 → L+7 (23%)
A''	10,048	0,000821	H-5 → L+6 (10%), H-4 → L+7 (18%), H-1 → L+12 (17%)
A'	10,073	0,051603	H-6 → L+3 (13%), H-4 → L+4 (15%), H-6 → L+6 (10%)
A'	10,095	0,003293	HOMO → L+12 (16%), HOMO → L+13 (18%), HOMO → L+15 (11%)
A'	10,123	0,008869	H-5 → L+2 (18%), HOMO → L+13 (22%)
A''	10,148	0,030938	H-6 → L+2 (28%), H-5 → L+3 (18%), HOMO → L+14 (12%)
A''	10,182	0,006326	H-1 → L+12 (21%), H-1 → L+13 (19%), H-1 → L+15 (18%), H-1 → L+16 (10%)
A''	10,188	0,000680	H-7 → LUMO (10%), H-5 → L+3 (16%), H-5 → L+6 (11%), HOMO → L+14 (28%)
A''	10,208	0,059620	H-7 → LUMO (55%), HOMO → L+14 (16%)
A'	10,217	0,052835	H-4 → L+9 (10%), HOMO → L+16 (32%)
A'	10,258	0,053793	H-5 → L+5 (13%), H-3 → L+10 (22%), H-1 → L+14 (25%)
A''	10,261	0,021566	H-6 → L+2 (34%), H-4 → L+5 (15%)
A''	10,294	0,020509	H-2 → L+10 (38%)
A'	10,308	0,023796	H-3 → L+10 (25%), HOMO → L+13 (13%), H-1 → L+14 (11%), HOMO → L+15 (11%)
A'	10,329	0,028784	H-3 → L+10 (16%), HOMO → L+13 (20%), H-1 → L+14 (11%), HOMO → L+15 (16%)
A''	10,345	0,000955	H-1 → L+13 (37%), H-1 → L+16 (14%)
A'	10,358	0,056928	H-4 → L+9 (12%), H-1 → L+14 (22%), HOMO → L+16 (13%)
A''	10,364	0,000859	H-2 → L+10 (18%), H-1 → L+15 (13%), H-1 → L+16 (20%)
A''	10,398	0,015346	H-5 → L+4 (38%), H-5 → L+6 (10%)
A'	10,412	0,052484	H-6 → L+3 (14%), H-4 → L+8 (33%)
A'	10,419	0,056868	H-5 → L+5 (31%), H-3 → L+10 (10%)
A''	10,448	0,002526	H-8 → LUMO (61%)
A''	10,498	0,031037	H-3 → L+11 (57%)
A'	10,507	0,009312	H-2 → L+11 (64%)
A''	10,543	0,000187	HOMO → L+17 (33%), HOMO → L+21 (15%)
A'	10,561	0,005125	H-5 → L+7 (42%)
A'	10,596	0,093837	H-9 → LUMO (68%)
A''	10,620	0,008140	H-3 → L+11 (13%), H-2 → L+12 (17%)
A'	10,622	0,022987	H-6 → L+4 (16%), H-4 → L+10 (13%), H-1 → L+18 (12%)
A''	10,649	0,004102	H-3 → L+14 (11%), HOMO → L+18 (44%)
A''	10,668	0,002828	H-5 → L+8 (13%), H-4 → L+11 (11%), H-2 → L+12 (21%)
A'	10,670	0,009276	H-3 → L+12 (11%), HOMO → L+22 (11%)
A'	10,694	0,006562	H-5 → L+5 (11%), H-3 → L+12 (25%), HOMO → L+22 (10%)
A''	10,701	0,001419	H-6 → L+5 (44%)
A''	10,712	0,028202	H-7 → L+1 (24%), H-2 → L+15 (15%)
A'	10,725	0,012812	H-2 → L+14 (16%), H-1 → L+18 (20%)
A''	10,736	0,000000	H-7 → L+1 (39%)
A''	10,761	0,008093	H-7 → L+3 (26%), H-7 → L+6 (11%)
A'	10,773	0,021727	H-5 → L+7 (19%)
A'	10,800	0,000376	H-6 → L+8 (22%), H-3 → L+15 (19%)
A''	10,812	0,000054	H-3 → L+14 (18%), HOMO → L+17 (21%), HOMO → L+21 (11%)
A'	10,816	0,014744	HOMO → L+20 (22%), HOMO → L+22 (17%)
A''	10,838	0,050965	H-6 → L+7 (24%), H-5 → L+9 (11%)
A'	10,856	0,010081	H-2 → L+14 (20%), H-1 → L+18 (11%), HOMO → L+20 (10%)
A'	10,867	0,004981	H-7 → L+2 (36%), H-3 → L+15 (10%)
A''	10,872	0,006571	H-2 → L+15 (11%), H-1 → L+20 (11%), H-1 → L+22 (15%)
A''	10,885	0,023769	H-8 → L+1 (5%), H-7 → L+3 (5%), H-8 → L+6 (6%), H-6 → L+7 (7%), H-2 → L+15 (9%)
A''	10,889	0,014901	H-2 → L+15 (14%), H-1 → L+19 (16%), H-1 → L+20 (20%)
A'	10,890	0,011700	H-6 → L+8 (15%), HOMO → L+19 (16%)
A''	10,933	0,004551	H-5 → L+8 (36%)
A'	10,935	0,024250	H-3 → L+15 (25%), HOMO → L+19 (27%)
A'	10,953	0,006351	H-7 → L+2 (20%), H-3 → L+15 (12%)
A''	10,961	0,002084	H-6 → L+7 (20%), H-3 → L+14 (15%), HOMO → L+21 (11%)
A''	10,989	0,000045	H-8 → L+1 (50%)
A'	10,998	0,002169	H-4 → L+10 (10%)
A''	11,010	0,000217	H-4 → L+11 (11%), H-2 → L+13 (11%), H-1 → L+20 (11%)
A'	11,022	0,003817	H-9 → L+1 (35%)
A''	11,024	0,019281	H-5 → L+9 (15%), H-4 → L+11 (30%)

Continua na próxima página...

Estado	E (eV)	f_L	Excitações dominantes
A'	11,046	0,001223	H-8 → L+2 (14%), H-3 → L+13 (22%), H-3 → L+16 (14%)
A'	11,075	0,011412	H-2 → L+14 (10%), H-1 → L+21 (25%)
A'	11,089	0,051927	H-9 → L+6 (11%)
A''	11,099	0,010574	H-3 → L+17 (35%)
A''	11,114	0,001788	H-7 → L+3 (11%), H-2 → L+13 (19%), H-2 → L+16 (10%)
A'	11,124	0,028235	H-3 → L+13 (13%), H-3 → L+16 (18%)
A''	11,145	0,009804	H-7 → L+3 (19%), H-7 → L+6 (12%), H-2 → L+13 (20%)
A'	11,159	0,024007	H-9 → L+1 (15%), H-8 → L+2 (19%), H-9 → L+3 (11%), H-3 → L+13 (13%)
A''	11,169	0,000010	H-8 → L+3 (10%), H-2 → L+16 (12%), H-1 → L+19 (21%)
A'	11,193	0,009023	H-8 → L+2 (21%), H-3 → L+16 (10%)
A''	11,214	0,000779	H-2 → L+16 (18%), H-1 → L+22 (10%)
A'	11,220	0,006307	H-8 → L+2 (14%), H-2 → L+17 (11%)
A'	11,225	0,012002	H-3 → L+16 (10%)
A'	11,262	0,025156	H-4 → L+12 (13%), H-4 → L+15 (18%)
A''	11,278	0,001508	H-9 → L+2 (11%)
A''	11,312	0,003512	H-9 → L+2 (26%), H-3 → L+17 (12%), H-2 → L+20 (13%)
A'	11,335	0,011863	H-2 → L+18 (16%), H-3 → L+19 (17%)
A''	11,337	0,005333	H-5 → L+10 (24%)
A''	11,356	0,003286	H-8 → L+3 (20%), H-5 → L+10 (24%)
A'	11,359	0,010808	H-4 → L+13 (13%), H-2 → L+18 (16%), H-3 → L+22 (11%), H-1 → L+24 (12%)
A''	11,384	0,000812	H-3 → L+18 (16%), H-2 → L+20 (19%), HOMO → L+24 (20%)
A'	11,403	0,000416	H-9 → L+3 (6%), H-5 → L+11 (7%), H-4 → L+13 (7%), H-3 → L+19 (8%), H-3 → L+20 (8%)
A''	11,408	0,002752	H-9 → L+2 (12%), H-5 → L+10 (10%), H-4 → L+14 (38%)
A''	11,421	0,000793	H-9 → L+2 (21%), H-2 → L+20 (16%)
A'	11,430	0,000524	H-9 → L+3 (27%), H-3 → L+19 (15%)
A'	11,450	0,016761	H-4 → L+13 (10%), H-2 → L+17 (10%), H-2 → L+18 (12%), H-2 → L+21 (24%)
A''	11,464	0,018844	H-2 → L+19 (18%)
A'	11,472	0,001598	H-3 → L+20 (10%), HOMO → L+25 (20%)
A'	11,477	0,010266	H-5 → L+11 (10%), H-1 → L+24 (10%)
A''	11,495	0,000300	H-4 → L+14 (10%), H-3 → L+21 (25%), H-1 → L+25 (10%)
A'	11,506	0,007836	H-4 → L+13 (11%), H-4 → L+15 (14%), H-3 → L+20 (18%), HOMO → L+27 (12%)
A''	11,523	0,017728	H-7 → L+4 (24%), H-3 → L+18 (12%), HOMO → L+24 (15%)
A'	11,542	0,012862	H-4 → L+16 (12%), H-3 → L+22 (16%)
A'	11,554	0,030331	H-6 → L+10 (31%), H-1 → L+24 (12%)
A''	11,562	0,004443	H-4 → L+17 (28%)
A''	11,576	0,000000	H-4 → L+17 (12%), H-3 → L+18 (13%)
A'	11,581	0,030472	H-7 → L+5 (17%), H-5 → L+11 (17%), H-3 → L+22 (14%), H-1 → L+24 (10%)
A''	11,586	0,001494	H-2 → L+22 (29%)
A'	11,598	0,011486	H-7 → L+5 (28%), H-5 → L+11 (26%)
A''	11,607	0,000006	H-5 → L+12 (38%), H-5 → L+16 (11%)
A'	11,610	0,030693	H-4 → L+16 (31%)
A''	11,616	0,006507	H-7 → L+4 (11%), H-3 → L+10 (10%), H-2 → L+22 (18%)
A'	11,654	0,003497	H-6 → L+10 (11%), HOMO → L+27 (15%)
A'	11,686	0,084745	H-7 → L+7 (31%)

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.3.4 Frequência Harmônica

Os valores calculados para as energias dos modos vibracionais foram escalonados por um fator 0,956 de acordo com a referência [369].

Tabela E.25 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o estado fundamental neutro do e-clorociclohexano comparadas com dados experimentais [243].

Este trabalho		Modo	Escalado*	Exp. [243]	Atribuição
cm^{-1}	eV		cm^{-1}	cm^{-1}	
3129,3	0,388	$\nu_1(a')$	2985,3	2967	*Stretching* de CH + *stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3107,3	0,385	$\nu_2(a')$	2964,3	2961	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_3$
3102,4	0,385	$\nu_3(a')$	2959,7	–	*Stretching* antissimétrico de CH_2
3099,7	0,384	$\nu_4(a')$	2957,1	2926	*Stretching* de CH
3067,2	0,380	$\nu_5(a')$	2926,1	2916	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$ + *stretching* de CH
3050,1	0,378	$\nu_6(a')$	2909,8	2907	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_3$
3044,9	0,378	$\nu_7(a')$	2904,8	2867	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_4$ + *stretching* de CH
1503,9	0,187	$\nu_8(a')$	1434,8	1470	*Scissoring* do $(CH_2)_5$
1486,6	0,184	$\nu_9(a')$	1418,2	1457	*Scissoring* do $(CH_2)_5$
1480,5	0,184	$\nu_{10}(a')$	1412,4	1445	*Scissoring* do $(CH_2)_3$
1385,7	0,172	$\nu_{11}(a')$	1321,9	1357	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1380,6	0,171	$\nu_{12}(a')$	1317,1	1337	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1300,7	0,161	$\nu_{13}(a')$	1240,8	1237	*Bending* no plano de CH
1288,5	0,160	$\nu_{14}(a')$	1229,2	1264	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1244,4	0,154	$\nu_{15}(a')$	1187,2	1217	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1160,7	0,144	$\nu_{16}(a')$	1107,3	1134	*Rocking* do $(CH_2)_4$
1050,7	0,130	$\nu_{17}(a')$	1002,4	1018	*Stretching* do anel
1018,4	0,126	$\nu_{18}(a')$	971,6	998	*Rocking* do $(CH_2)_4$
912,0	0,113	$\nu_{19}(a')$	870,1	892	*Stretching* do anel
871,0	0,108	$\nu_{20}(a')$	831,0	854	*Rocking* de CH_2
842,9	0,105	$\nu_{21}(a')$	804,1	821	*Stretching* do anel
750,3	0,093	$\nu_{22}(a')$	715,8	741	*Stretching* de $C-Cl$
516,4	0,064	$\nu_{23}(a')$	492,6	510	*Puckering* do anel
439,4	0,055	$\nu_{24}(a')$	419,2	435	*Bending* do anel
345,0	0,043	$\nu_{25}(a')$	329,2	340	*Puckering* do anel + *stretching* de $C-Cl$
328,0	0,041	$\nu_{26}(a')$	312,9	336	*Bending* do anel
141,3	0,018	$\nu_{27}(a')$	134,8	145	*Bending* no plano de $C-Cl$
3122,3	0,387	$\nu_{28}(a'')$	2978,7	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3103,0	0,385	$\nu_{29}(a'')$	2960,3	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3064,6	0,380	$\nu_{30}(a'')$	2923,7	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3046,5	0,378	$\nu_{31}(a'')$	2906,4	2864	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
1482,7	0,184	$\nu_{32}(a'')$	1414,5	1466	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1475,4	0,183	$\nu_{33}(a'')$	1407,6	1449	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1390,9	0,172	$\nu_{34}(a'')$	1326,9	1345	*Bending* fora do plano de CH
1380,5	0,171	$\nu_{35}(a'')$	1316,9	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1363,3	0,169	$\nu_{36}(a'')$	1300,6	–	*Wagging* do $(CH_2)_3$
1325,9	0,164	$\nu_{37}(a'')$	1264,9	–	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1282,9	0,159	$\nu_{38}(a'')$	1223,8	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1210,0	0,150	$\nu_{39}(a'')$	1154,3	–	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1130,1	0,140	$\nu_{40}(a'')$	1078,1	–	*Stretching* do anel
1089,7	0,135	$\nu_{41}(a'')$	1039,5	1081	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1067,9	0,132	$\nu_{42}(a'')$	1018,7	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
940,6	0,117	$\nu_{43}(a'')$	897,3	928	*Stretching* do anel
905,3	0,112	$\nu_{44}(a'')$	863,6	890	*Rocking* do $(CH_2)_4$
795,6	0,099	$\nu_{45}(a'')$	759,0	–	*Rocking* do $(CH_2)_4$
445,2	0,055	$\nu_{46}(a'')$	424,7	435	*Stretching* de $C-Cl$
261,8	0,033	$\nu_{47}(a'')$	249,7	259	*Bending* fora do plano de $R-Cl$
226,8	0,028	$\nu_{48}(a'')$	216,4	–	*Twisting* do anel

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.26 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o estado fundamental neutro do a-clorociclohexano.

Este trabalho cm^{-1}	Este trabalho eV	Modo	Escalado* cm^{-1}	Atribuição	
3132,8	0,388	$\nu_1(a')$	2988,7	–	*Stretching* de CH
3120,0	0,387	$\nu_2(a')$	2976,5	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_4$
3113,5	0,386	$\nu_3(a')$	2970,2	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_3$
3099,7	0,384	$\nu_4(a')$	2957,1	–	*Stretching* antissimétrico de CH_2
3067,5	0,380	$\nu_5(a')$	2926,4	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3048,4	0,378	$\nu_6(a')$	2908,2	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3037,1	0,377	$\nu_7(a')$	2897,4	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_4$
1500,3	0,186	$\nu_8(a')$	1431,3	–	*Scissoring* do $(CH_2)_5$
1483,7	0,184	$\nu_9(a')$	1415,5	–	*Scissoring* do $(CH_2)_5$
1474,7	0,183	$\nu_{10}(a')$	1406,8	–	*Scissoring* do $(CH_2)_3$
1398,7	0,173	$\nu_{11}(a')$	1334,4	–	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1391,3	0,173	$\nu_{12}(a')$	1327,3	–	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1301,9	0,161	$\nu_{13}(a')$	1242,0	–	*Twisting* do $(CH_2)_2$
1298,4	0,161	$\nu_{14}(a')$	1238,7	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1248,3	0,155	$\nu_{15}(a')$	1190,9	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1129,5	0,140	$\nu_{16}(a')$	1077,5	1103	*Rocking* do $(CH_2)_4$
1053,6	0,131	$\nu_{17}(a')$	1005,1	–	*Stretching* do anel
1036,8	0,129	$\nu_{18}(a')$	989,1	1018	*Puckering* do anel
894,8	0,111	$\nu_{19}(a')$	853,6	872	*Puckering* do anel
875,1	0,109	$\nu_{20}(a')$	834,9	854	*Rocking* do $(CH_2)_3$
831,5	0,103	$\nu_{21}(a')$	793,3	808	*Stretching* do anel
699,9	0,087	$\nu_{22}(a')$	667,7	691	*Stretching* de $C-Cl$
574,7	0,071	$\nu_{23}(a')$	548,2	565	*Stretching* de $C-Cl$+ *rocking* do $(CH_2)_4$
479,3	0,059	$\nu_{24}(a')$	457,3	476	*Puckering* do anel
389,5	0,048	$\nu_{25}(a')$	371,5	–	*Bending* do anel
288,4	0,036	$\nu_{26}(a')$	275,1	–	*Bending* do anel
140,8	0,018	$\nu_{27}(a')$	134,3	–	*Bending* no plano de $C-Cl$
3118,5	0,387	$\nu_{28}(a'')$	2975,0	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3109,9	0,386	$\nu_{29}(a'')$	2966,9	–	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3068,2	0,380	$\nu_{30}(a'')$	2927,1	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3042,3	0,377	$\nu_{31}(a'')$	2902,4	–	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
1481,9	0,184	$\nu_{32}(a'')$	1413,7	–	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1465,5	0,182	$\nu_{33}(a'')$	1398,0	–	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1391,4	0,173	$\nu_{34}(a'')$	1327,4	–	*Wagging* do $(CH_2)_5$
1387,9	0,172	$\nu_{35}(a'')$	1324,0	1357	*Wagging* do $(CH_2)_5$
1359,4	0,169	$\nu_{36}(a'')$	1296,9	–	*Wagging* do $(CH_2)_5$
1341,6	0,166	$\nu_{37}(a'')$	1279,9	–	*Bending* fora do plano de CH
1289,9	0,160	$\nu_{38}(a'')$	1230,6	–	*Twisting* do $(CH_2)_3$
1179,6	0,146	$\nu_{39}(a'')$	1125,3	–	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1132,3	0,140	$\nu_{40}(a'')$	1080,2	–	*Bending* do $(CH_2)_4$
1103,2	0,137	$\nu_{41}(a'')$	1052,4	–	*Stretching* do anel
1055,5	0,131	$\nu_{42}(a'')$	1006,9	–	*Stretching* do anel
937,5	0,116	$\nu_{43}(a'')$	894,4	–	*Rocking* do $(CH_2)_4$
887,4	0,110	$\nu_{44}(a'')$	846,5	864	*Stretching* do anel
788,8	0,098	$\nu_{45}(a'')$	752,5	–	*Rocking* do $(CH_2)_4$
461,7	0,057	$\nu_{46}(a'')$	440,4	–	*Twisting* do anel
346,8	0,043	$\nu_{47}(a'')$	330,9	337	*Bending* fora do plano de $R-Cl$
196,3	0,024	$\nu_{48}(a'')$	187,2	–	*Twisting* do anel

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.27 – Frequências harmônicas (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) para o cátion do clorociclohexano.

Este trabalho cm^{-1}	Este trabalho eV	Escalado*	Modo cm^{-1}	Atribuição
3156,5	0,391	$\nu_1(a)$	3036,5	*Stretching* do $(CH_2)_5$
3154,2	0,391	$\nu_2(a)$	3034,3	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3151,6	0,391	$\nu_3(a)$	3031,9	*Stretching* de CH
3142,3	0,390	$\nu_4(a)$	3022,9	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_3$ + antissimétrico do $(CH_2)_2$
3139,9	0,389	$\nu_5(a)$	3020,5	*Stretching* antissimétrico do $(CH_2)_2$
3132,6	0,388	$\nu_6(a)$	3013,5	*Stretching* de CH
3095,2	0,384	$\nu_7(a)$	2977,6	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3088,8	0,383	$\nu_8(a)$	2971,4	*Stretching* simétrico do $(CH_2)_2$
3023,9	0,375	$\nu_9(a)$	2909,0	*Stretching* simétrico de CH
3010,0	0,373	$\nu_{10}(a)$	2895,6	*Stretching* antissimétrico de CH
1726,7	0,214	$\nu_{11}(a)$	1661,1	*Stretching* de CH
1486,8	0,184	$\nu_{12}(a)$	1430,3	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1470,9	0,182	$\nu_{13}(a)$	1415,0	*Scissoring* do $(CH_2)_2$
1444,0	0,179	$\nu_{14}(a)$	1389,1	*Scissoring* do $(CH_2)_4$
1426,8	0,177	$\nu_{15}(a)$	1372,6	*Scissoring* do $(CH_2)_2$
1387,9	0,172	$\nu_{16}(a)$	1335,1	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1386,1	0,172	$\nu_{17}(a)$	1333,4	*Wagging* de CH_2
1372,6	0,170	$\nu_{18}(a)$	1320,4	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1344,9	0,167	$\nu_{19}(a)$	1293,8	*Wagging* do $(CH_2)_4$
1318,0	0,163	$\nu_{20}(a)$	1267,9	*Wagging* do $(CH_2)_3$
1288,4	0,160	$\nu_{21}(a)$	1239,5	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1262,9	0,157	$\nu_{22}(a)$	1214,9	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1251,1	0,155	$\nu_{23}(a)$	1203,6	*Wagging* do $(CH_2)_4$ + *scissoring* de CH_2
1182,6	0,147	$\nu_{24}(a)$	1137,7	*Wagging* do $(CH_2)_5$
1176,3	0,146	$\nu_{25}(a)$	1131,6	*Bending* de $R-H$
1153,8	0,143	$\nu_{26}(a)$	1109,9	*Twisting* do $(CH_2)_4$
1108,1	0,137	$\nu_{27}(a)$	1066,0	*Wagging* de CH_2
1082,0	0,134	$\nu_{28}(a)$	1040,9	*Scissoring* de CH_2 + deformação de $C-C-C$
1065,7	0,132	$\nu_{29}(a)$	1025,2	deformação de $C-C-C$ + *stretching* de $C-C$
1048,5	0,130	$\nu_{30}(a)$	1008,7	*Wagging* do $(CH_2)_5$
1013,1	0,126	$\nu_{31}(a)$	974,6	*Scissoring* de CH_2
940,0	0,117	$\nu_{32}(a)$	904,3	*Rocking* de CH_2
918,3	0,114	$\nu_{33}(a)$	883,4	deformação de $C-C-C$ + torção de $C-C$
882,3	0,109	$\nu_{34}(a)$	848,8	*Stretching* de $C-C$
871,3	0,108	$\nu_{35}(a)$	838,2	deformação de $C-C-C$ + torção de $C-C$
870,3	0,108	$\nu_{36}(a)$	837,2	*Stretching* de $C-C$
846,9	0,105	$\nu_{37}(a)$	814,7	*Stretching* de $C-C$
812,6	0,101	$\nu_{38}(a)$	781,7	*Stretching* de $C-C$
754,3	0,094	$\nu_{39}(a)$	725,7	*Rocking* do $(CH_2)_4$
662,3	0,082	$\nu_{40}(a)$	637,1	*Rocking* do $(CH_2)_4$
615,8	0,076	$\nu_{41}(a)$	592,4	deformação de $C-C-C$ + *stretching* de $C-Cl$
514,9	0,064	$\nu_{42}(a)$	495,4	deformação de $C-C-C$ + torção de $C-C$
452,9	0,056	$\nu_{43}(a)$	435,7	*Stretching* de $C-Cl$
361,5	0,045	$\nu_{44}(a)$	347,8	*Bending* fora do plano de $R-Cl$
341,8	0,042	$\nu_{45}(a)$	328,8	*Stretching* de $C-Cl$
293,3	0,036	$\nu_{46}(a)$	282,1	*Bending* fora do plano de $R-Cl$
235,6	0,029	$\nu_{47}(a)$	226,7	*Bending* no plano de $C-Cl$
99,8	0,012	$\nu_{48}(a)$	96,1	deformação de $C-C-C$ + torção de $C-C$

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.4 3-FLUORTOLUENO

E.4.1 EOM-CCSD

A geometria do estado fundamental do 3-fluortolueno (X^1A') possui duas conformações estáveis, conforme mencionado no corpo do texto. As geometrias foram otimizadas no grupo pontual C_S à nível HF/aug-cc-pVDZ com o pacote computacional GAMESS [169]. As configurações eletrônicas dos estados fundamentais das conformações estrelada e eclipsada são as mesmas e, para os orbitais de valência, é dada por:

$$\cdots(9a')^2(10a')^2(11a')^2(12a')^2(13a')^2(14a')^2(15a')^2(16a')^2(17a')^2(1a'')^2$$
$$(18a')^2(19a')^2(20a')^2(2a'')^2(21a')^2(22a')^2(23a')^2(24a')^2(3a'')^2(4a'')^2(5a'')^2.$$

Tendo em vista que o cálculo TD-DFT foi realizado no conjunto base aug-cc-pVDZ, foram calculadas as energias verticais para os estados eletronicamente excitados mais baixos utilizando o método EOM-CCSD por meio do pacote computacional PSI4 [170]. A seção de choque de fotoabsorção VUV do 3-fluortolueno, medida à temperatura ambiente e calculada na aproximação vertical com perfil gaussiano normalizado, é mostrada na figura E.13. As energias de excitação verticais e as forças de oscilador do 3-fluortolueno na conformação estrelada estão listadas na tabela E.28.

A primeira banda de absorção centrada em 4,636 eV é caracterizada como uma transição de valência, cuja transição é dada por $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(4a'')\} + \{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\}(2^1A' \leftarrow X^1A')$. As outras transições de valência que caracterizam as bandas de absorção centradas em 6,08(1) e 6,839 eV são dadas por $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(5a'')\} + \{3p'(6a'') + \pi^*(7a'') \leftarrow \pi(4a'')\}(4^1A' \leftarrow X^1A')$ e $\{\pi^*(8a'') \leftarrow \pi(4a'')\} + \{\pi^*(7a'') \leftarrow \pi(5a'')\}(5^1A' \leftarrow X^1A')$, nessa ordem. As bandas centradas em 7,744 e 8,146 eV têm características de transições de Rydberg e mistura de valência-Rydberg, cujas transições são $\{3p'(6a'') + 3p(9a'') \leftarrow \pi(5a'')\}(11^1A'' \leftarrow X^1A') + \{3p'(6a'') + 3p(9a'') + \pi^*(4a') \leftarrow \pi(4a'')\}(7^1A'' \leftarrow X^1A')$ e $\{3p'(6a'') + 3p(9a'') \leftarrow \pi(4a'')\}(7^1A'' \leftarrow X^1A')$.

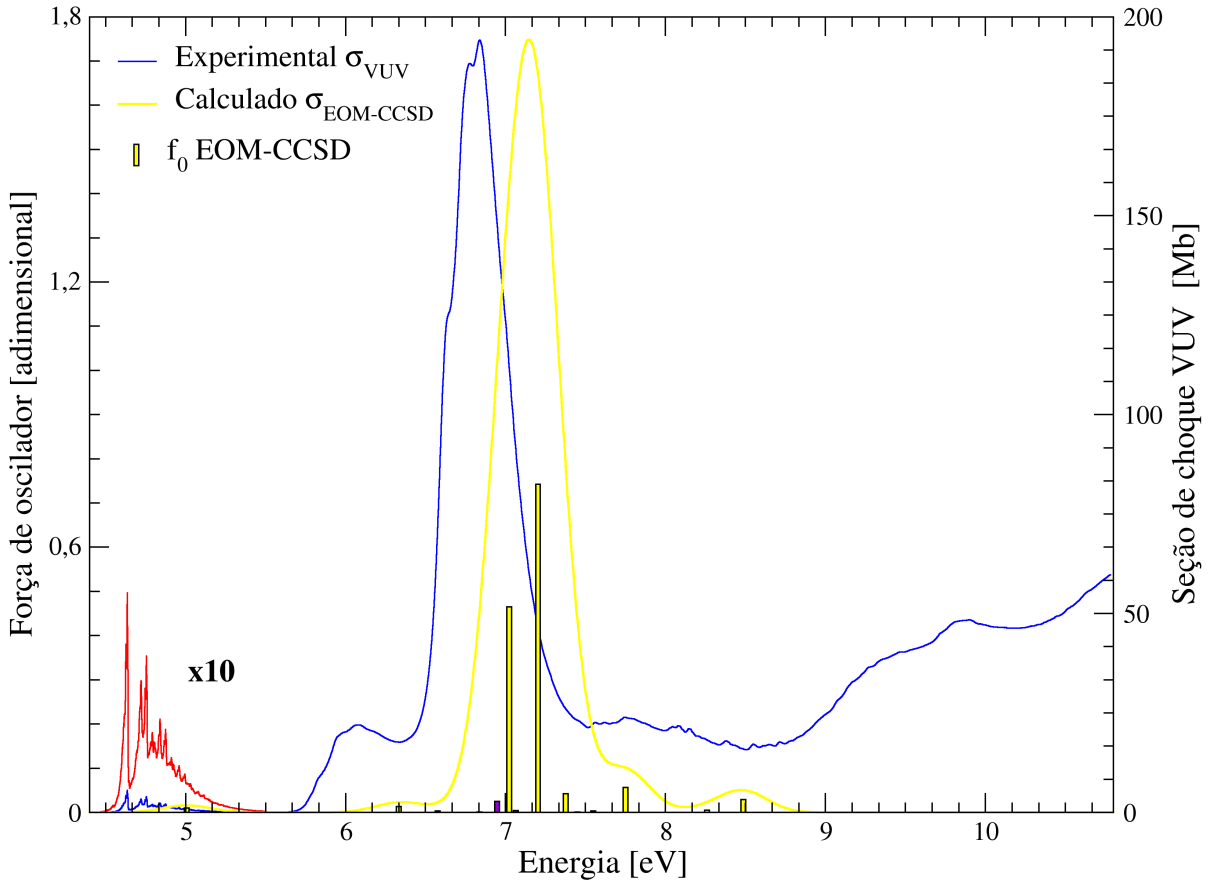


Figura E.13 – Seção de choque de fotoabsorção VUV de alta resolução do 3-fluortolueno (3-C_7H_7F) entre 4,4 e 10,8. A medida experimental está representada pela curva azul, com a seção de choque ampliada em dez vezes entre 4,4 e 5,6 eV mostrada em vermelho. A seção de choque teórica, calculada usando a aproximação vertical com um perfil gaussiano normalizado, é representada pela curva amarela, e foi obtida a partir da força de oscilador calculada no nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ, com as contribuições individuais indicadas pelas barras amarelas. Gráfico gerado pelo autor com a versão 16.44 da ferramenta *Grace* [174].

Tabela E.28 – Energias de excitação verticais a nível EOM-CCSD/aug-cc-pVDZ (em eV) e as forças de oscilador (estados singletos) dos principais estados eletrônicos do 3-fluortolueno na conformação estrelada comparadas com os dados experimentais deste e outros trabalhos (em eV).

	EOM-CCSD				TD-DFT		Expt.		
Estado	E (eV)	f_L	HOMO	HOMO-1	E (eV)	f_L	E (eV)	SC (Mb)	Ref. [91]
			π (5a″)	π (4a″)					
X^1A'	-	-							
$2^1A'$	5,007	0,0096	$7a''$ (52%)	$8a''$ (35%)	5,335	0,01766	4,636	5,52	4,635
$1^1A''$	6,309	0,0000	$25a''$ (87%)						
$3^1A'$	6,333	0,0130	$8a''$ (31%)	$7a''$ (37%)					
$2^1A''$	6,575	0,0033		$25a'$ (83%)					
$3^1A''$	6,838	0,0006	$26a'$ (82%)						
$4^1A''$	6,948	0,0250	$27a'$ (63%)						
$4^1A'$	7,023	0,4653	$8a''$ (45%)	$7a'$ (23%) + $6a''$ (21%)	6,803	0,43466	6,08(1)	21,97	-
$5^1A''$	7,064	0,4653	$27a'$ (418%)	$26a'$ (70%)					
$5^1A'$	7,203	0,7427	$7a''$ (26%) + $6a''$ (11%)	$8a''$	6,954	0,67243	6,839	194,16	-
$6^1A''$	7,322	0,0003		$27a'$ (68%) + $26a'$ (10%)					
$6^1A'$	7,376	0,0425	$6a''$ (62%)		7,709	0,02772	7,744	23,92	-
$7^1A''$	7,450	0,0008	$29a'$ (44%) + $31a'$ (32%)						
$8^1A''$	7,549	0,0037	$28a'$ (86%)						
$7^1A'$	7,751	0,0562		$6a''$ (56%) + $9a''$ (18%) + $7a''$ (18%)	7,709	0,02772	7,744	23,92	-
$5^1A''$	7,064	0,4653	$27a'$ (418%)	$26a'$ (70%)					
$8^1A'$	8,259	0,0048	$9a''$ (71%) + $6a''$ (15%)						
$9^1A'$	8,486	0,0290		$9a''$ (71%) + $6a''$ (13%)	8,860	0,04784	8,146	21,07	-

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.4.2 Estrutura Molecular

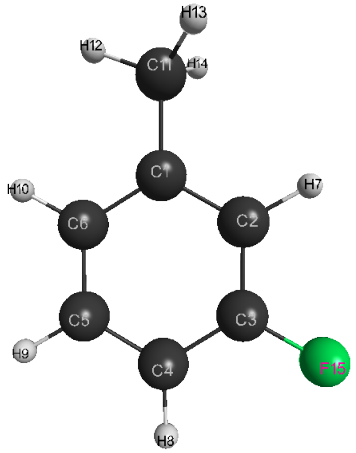


Figura E.14 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação estrelada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.29 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro do 3-fluortolueno na conformação estrelada obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	0.0577594673	1.0207686832	0
C2	1.2499174025	0.2895210026	0
C3	1.195074151	−1.0920204582	0
C4	0.0034205797	−1.7991311832	0
C5	−1.1794362812	−1.0673878804	0
C6	−1.1532179657	0.3264548953	0
C7	0.096827966	2.5265273687	0
H8	2.2203014196	0.7846384663	0
H9	0.0142462595	−2.8870845141	0
H10	−2.1348308114	−1.5911663476	0
H11	−2.0902035559	0.8825645156	0
H12	−0.9142491249	2.9487820522	0
H13	0.623951506	2.9077084382	0.884803495
H14	0.623951506	2.9077084382	−0.884803495
F15	2.3607074818	−1.7847134768	0

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.30 – Geometria do estado fundamental do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,399	C1 – C2 – C3	119,25
C2 – C3	1,383	C2 – C3 – C4	122,96
C3 – C4	1,386	C3 – C4 – C5	117,57
C4 – C5	1,391	C4 – C5 – C6	120,66
C5 – C6	1,394	C2 – C3 – H7	119,31
C2 – H7	1,089	C3 – C4 – H8	120,11
C4 – H8	1,088	C5 – C6 – H9	119,81
C5 – H9	1,090	C1 – C6 – H10	119,48
C6 – H10	1,090	C1 – C2 – C11	120,04

Continua na próxima página...

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C11	1,506	C1 – C11 – H12	111,18
C11 – H12	1,096	C11 – H12 – H13	108,01
C11 – H13	1,098	C11 – H13 – H14	107,35
C11 – H14	1,098	C2 – C3 – F15	118,45
C3 – F15	1,356	–	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

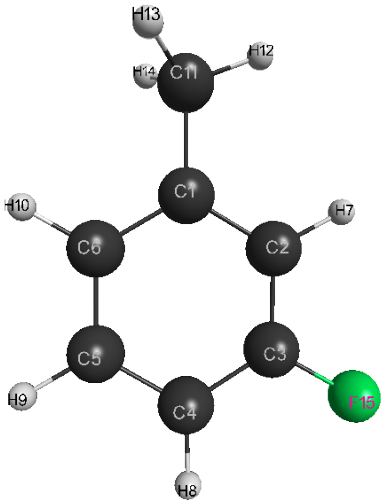


Figura E.15 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.31 – Coordenadas cartesianas dos átomos para o estado fundamental neutro do 3-fluortolueno na conformação eclipsada obtidas no nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	−0.003933	1.020142	0
C2	1.201985	0.319586	0
C3	1.180989	−1.066315	0
C4	0.009371	−1.799656	0
C5	−1.193047	−1.094937	0
C6	−1.200971	0.295416	0
C7	−0.021459	2.525909	0
H8	2.159785	0.837138	0
H9	0.045018	−2.886797	0
H10	−2.134677	−1.642572	0
H11	−2.151223	0.829166	0
H12	0.993745	2.937527	0
H13	−0.544257	2.912482	0.884287
H14	−0.544257	2.912482	−0.884287
F15	2.364190	−1.727604	0

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.32 – Geometria do estado fundamental do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,395	C1 – C2 – C3	119,27
C2 – C3	1,386	C2 – C3 – C4	122,93
C3 – C4	1,382	C3 – C4 – C5	117,56
C4 – C5	1,394	C4 – C5 – C6	120,71
C5 – C6	1,391	C2 – C3 – H7	119,26
C2 – H7	1,089	C3 – C4 – H8	120,18
C4 – H8	1,088	C5 – C6 – H9	119,64
C5 – H9	1,090	C1 – C6 – H10	119,50
C6 – H10	1,090	C1 – C2 – C11	120,81
C1 – C11	1,506	C1 – C11 – H12	111,41
C11 – H12	1,096	C11 – H12 – H13	107,99
C11 – H13	1,098	C11 – H13 – H14	107,35
C11 – H14	1,098	C2 – C3 – F15	118,32
C3 – F15	1,356	–	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

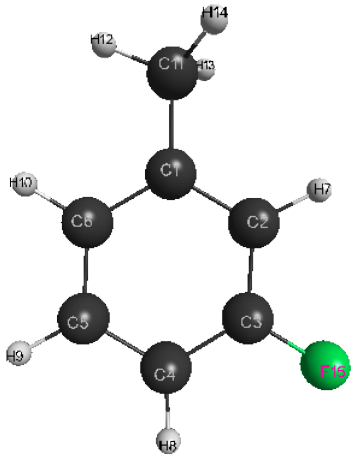


Figura E.16 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.33 – Coordenadas cartesianas dos átomos do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	0,0577594673	1,0207686832	0
C2	1,2499174025	0,2895210026	0
C3	1,195074151	−1,0920204582	0
C4	0,0034205797	−1,7991311832	0
C5	−1,1794362812	−1,0673878804	0
C6	−1,1532179657	0,3264548953	0
C7	0,096827966	2,5265273687	0
H8	2,2203014196	0,7846384663	0
H9	0,0142462595	−2,8870845141	0
H10	−2,1348308114	−1,5911663476	0
H11	−2,0902035559	0,8825645156	0
H12	−0,9142491249	2,9487820522	0
H13	0,623951506	2,9077084382	0,884803495
H14	0,623951506	2,9077084382	−0,884803495

Continua na próxima página...

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
F15	2,3607074818	−1,7847134768	0

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.34 – Geometria do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,425	C1 – C2 – C3	117,09
C2 – C3	1,411	C2 – C3 – C4	124,91
C3 – C4	1,413	C3 – C4 – C5	117,87
C4 – C5	1,419	C4 – C5 – C6	118,53
C5 – C6	1,422	C2 – C3 – H7	120,26
C2 – H7	1,086	C3 – C4 – H8	119,33
C4 – H8	1,087	C5 – C6 – H9	120,61
C5 – H9	1,086	C1 – C6 – H10	118,23
C6 – H10	1,090	C1 – C2 – C11	119,88
C1 – C11	1,489	C1 – C11 – H12	111,85
C11 – H12	1,095	C11 – H12 – H13	108,35
C11 – H13	1,103	C11 – H13 – H14	106,08
C11 – H14	1,103	C2 – C3 – F15	117,71
C3 – F15	1,342	–	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

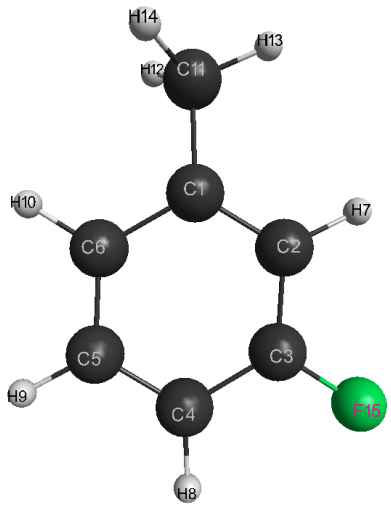


Figura E.17 – Representação gráfica da estrutura do estado fundamental do 3-fluortolueno na conformação eclipsada. Imagem gerada pelo autor com interface gráfica *MacMolPlt* [60].

Tabela E.35 – Coordenadas cartesianas dos átomos do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipsada a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C1	0.0679248189	1.0437348146	0
C2	1.292824605	0.3154358085	0

Continua na próxima página...

Átomo	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C3	1.2030351813	−1.0926264773	0
C4	−0.0042549081	−1.8254962698	0
C5	−1.221943253	−1.0976915833	0
C6	−1.1640093193	0.3231134359	0
C7	0.0901698276	2.5327837704	0
H8	2.2641004123	0.8021112018	0
H9	0.0322815054	−2.9119554392	0
H10	−2.1785716523	−1.6122181871	0
H11	−2.0935223522	0.8914698777	0
H12	−0.9203638788	2.955649259	0
H13	0.6328120821	2.9199658337	0.8787855461
H14	0.6328120821	2.9199658337	−0.8787855461
F15	2.3490658755	−1.7909153012	0

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.36 – Geometria do primeiro estado excitado do 3-fluorotolueno na conformação eclipdasa a nível DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Ligação	Comprimento (Å)	Ângulo	Valor (°)
C1 – C2	1,425	C1 – C2 – C3	117,07
C2 – C3	1,411	C2 – C3 – C4	124,92
C3 – C4	1,412	C3 – C4 – C5	117,88
C4 – C5	1,418	C4 – C5 – C6	118,52
C5 – C6	1,422	C2 – C3 – H7	120,25
C2 – H7	1,086	C3 – C4 – H8	119,33
C4 – H8	1,087	C5 – C6 – H9	120,85
C5 – H9	1,086	C1 – C6 – H10	118,24
C6 – H10	1,090	C1 – C2 – C11	119,87
C1 – C11	1,489	C1 – C11 – H12	110,98
C11 – H12	1,103	C11 – H12 – H13	106,38
C11 – H13	1,103	C11 – H13 – H14	108,38
C11 – H14	1,095	C2 – C3 – F15	117,74
C3 – F15	1,342	–	–

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.4.3 Acoplamento Vibrônico

Tabela E.37 – Assinatura vibracional experimental relacionada ao modo ν'_{20} com energia 0,127 eV para o estado fundamental e 0,123 eV para o primeiro estado excitado.

Atribuição	Energia (eV)	$\Delta E(\nu'_{17})$	$\Delta E(\nu'_{20})$	$\Delta E(\nu'_{22})$	$\Delta E(\nu'_{23})$	$\Delta E(\nu'_{25})$	$\Delta E(\nu'_{26})$
$p_1 20_1^0$	4,47(9)(o)	–	–	–	–	–	–
$p_3 20_1^0$	4,50(6)(o,f)	–	–	–	–	–	–
$p_4 20_0^1$	4,52(7)(o)	–	–	–	–	–	–
$p_5 20_1^0$	4,53(7)(o)	–	–	–	–	–	–
$p_6 20_1^0$	4,54(6)(d)	–	–	–	–	–	–
20_1^0	4,514	–	–	–	–	–	–
$p_4 20_1^0$	4,56(8)(o)	–	–	–	–	–	–
$p_8 20_1^0/23_1^0$	4,57(9)(o)	–	–	–	–	–	–
$p_1 20_0^0$	4,60(7)(o)	–	0,0(−29)	–	–	–	–
$p_2 20_0^0$	4,613	–	0,0(−23)	–	–	–	–
$p_3 20_0^0$	4,627	–	0,0(−9)	–	–	–	–
0_0^0	4,636	–	0,0	–	–	–	–
$p_4 20_0^0$	4,648	–	0,0(+12)	–	–	–	–
$p_5 20_0^0$	4,658	–	0,0(+22)	–	–	–	–
$p_6 20_0^0/26_0^1$	4,67(1)(f)	–	0,0(+35)	–	–	–	35
$p_7 20_0^0/25_0^1$	4,69(0)(o)	–	0,0(+54)	–	–	54	–
$p_8 20_0^0/23_0^1$	4,697	–	0,0(+61)	–	61	–	–
$p_1 20_0^1/22_0^1$	4,72(3)(d)	–	116	87	–	–	–
$p_2 20_0^1$	4,732	–	119	–	–	–	–
$p_3 20_0^1$	4,747	–	120	–	–	–	–
20_0^1	4,756	–	120	–	–	–	–
$p_4 20_0^1$	4,767	–	119	–	–	–	–
$p_5 20_0^1/17_0^1$	4,77(9)(o)	143	121	–	–	–	–
$p_6 20_0^1$	4,792	–	121	–	–	–	–
$p_7 20_0^1/22_0^2$	4,80(7)(d)	–	117	84	–	–	–
$p_8 20_0^1$	4,81(3)(o)	–	116	–	–	–	–
$p_1 20_0^2$	4,840	–	117	–	–	–	–
$p_2 20_0^2$	4,85(1)(o)	–	119	–	–	–	–
$p_3 20_0^2$	4,867	–	120	–	–	–	–
20_0^2	4,875	–	119	–	–	–	–
$p_4 20_0^2$	4,88(7)(f)	–	120	–	–	–	–
$p_5 20_0^2/22_0^3$	4,89(9)(o,f)	–	120	92	–	–	–
$p_6 20_0^2$	4,911	–	119	–	–	–	–
$p_7 20_0^2/17_0^2$	4,925	146	118	–	–	–	–
?	4,951	–	–	–	–	–	–
$p_8 20_0^2$	4,93(3)(o)	–	120	–	–	–	–
$p_1 20_0^3$	4,960	–	120	–	–	–	–
$p_2 20_0^3$	4,97(1)(o)	–	120	–	–	–	–
$p_3 20_0^3/22_0^4$	4,988	–	121	89	–	–	–
20_0^3	4,995	–	120	–	–	–	–
$p_4 20_0^3$	5,00(7)(f)	–	120	–	–	–	–
$p_5 20_0^3$	5,02(0)(l,f)	–	121	–	–	–	–
$p_1 20_0^4$	5,080	–	120	–	–	–	–
$p_3 20_0^4$	5,10(6)(f)	–	120	–	–	–	–
$p_6 20_0^3$	5,031	–	120	–	–	–	–
$p_7 20_0^3$	5,045	–	120	–	–	–	–
$p_2 20_0^4$	5,09(2)(o,f)	–	121	–	–	–	–
20_0^4	5,115	–	120	–	–	–	–
$p_5 20_0^4$	5,13(9)(l,f)	–	119	–	–	–	–
$p_6 20_0^4$	5,14(9)(f)	–	118	–	–	–	–
$p_1 20_0^5$	5,20(0)(l,f)	–	120	–	–	–	–
20_0^5	5,234	–	120	–	–	–	–

Nota: (o) estrutura de ombro; (f) estrutura fraca; (d) estrutura dupla; (?) característica não atribuída; (l) estrutura larga.
Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.4.4 Resultados TD-DFT

Tabela E.38 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do 3-Fluorotolueno (conformação estrelada).

Estado	Energia (eV)	Transição (Excitações dominantes)	Força de Oscilador (f_L)
A'	5,335	HOMO → L+1 (62%), H-1 → L+4 (25%)	0,01766
A'	6,034	H-1 → L+1 (55%), HOMO → L+4 (34%)	0,01261
A''	6,311	HOMO → LUMO (86%)	0,00001
A''	6,585	H-1 → LUMO (84%)	0,00358
A'	6,803	H-1 → L+1 (39%), HOMO → L+4 (54%)	0,43466
A''	6,810	HOMO → L+2 (82%)	0,00017
A''	6,907	H-1 → L+2 (15%), HOMO → L+3 (66%)	0,02356
A'	6,954	HOMO → L+1 (29%), H-1 → L+4 (62%)	0,67243
A''	7,036	H-1 → L+2 (65%), HOMO → L+3 (16%)	0,00307
A''	7,316	H-1 → L+3 (76%)	0,00047
A'	7,368	HOMO → L+6 (75%), HOMO → L+11 (13%)	0,01673
A''	7,408	HOMO → L+7 (52%), HOMO → L+8 (11%), HOMO → L+9 (17%)	0,00135
A''	7,507	HOMO → L+5 (87%)	0,00334
A''	7,606	H-1 → L+7 (34%), H-1 → L+8 (20%), H-1 → L+9 (21%)	0,00049
A''	7,701	HOMO → L+7 (23%), HOMO → L+8 (36%)	0,00107
A'	7,709	H-1 → L+6 (75%)	0,02772
A''	7,792	H-1 → L+5 (67%)	0,00376
A''	7,925	H-2 → L+1 (91%)	0,00581
A''	8,041	H-1 → L+7 (37%), H-1 → L+8 (34%)	0,00040
A''	8,157	HOMO → L+8 (16%), HOMO → L+9 (43%), HOMO → L+10 (21%)	0,00403
A'	8,221	HOMO → L+6 (12%), HOMO → L+11 (82%)	0,00182
A''	8,226	H-2 → L+4 (83%)	0,00029
A''	8,424	H-4 → L+1 (60%), H-1 → L+9 (12%)	0,00094
A''	8,433	H-4 → L+1 (23%), H-1 → L+8 (11%), H-1 → L+9 (30%), H-1 → L+10 (17%)	0,00062
A'	8,470	H-1 → L+11 (83%)	0,02503
A''	8,512	HOMO → L+8 (21%), HOMO → L+10 (60%)	0,00013
A'	8,665	HOMO → L+12 (92%)	0,00315
A''	8,818	H-1 → L+8 (20%), H-1 → L+9 (10%), H-1 → L+10 (58%)	0,00167
A''	8,844	H-4 → L+4 (81%)	0,00204
A'	8,860	H-3 → L+1 (46%), H-1 → L+12 (42%)	0,04784
A''	9,003	HOMO → L+13 (62%), HOMO → L+14 (16%)	0,00189
A'	9,021	H-3 → L+1 (41%), H-1 → L+12 (52%)	0,00268
A''	9,165	HOMO → L+13 (13%), HOMO → L+14 (57%)	0,00423
A''	9,223	H-5 → L+1 (78%)	0,00128
A'	9,236	H-2 → LUMO (82%)	0,01152
A'	9,275	H-3 → L+4 (76%)	0,00642
A''	9,279	H-1 → L+13 (57%), H-1 → L+14 (14%)	0,02761
A''	9,300	HOMO → L+16 (45%), HOMO → L+20 (11%)	0,04200
A''	9,328	H-1 → L+14 (11%), HOMO → L+15 (54%)	0,01941
A'	9,391	HOMO → L+17 (83%)	0,00140
A''	9,425	H-1 → L+13 (12%), H-1 → L+14 (38%), HOMO → L+15 (14%)	0,00277
A''	9,519	H-5 → L+4 (68%)	0,00002
A''	9,568	H-1 → L+15 (21%), H-1 → L+16 (42%)	0,00140
A''	9,586	HOMO → L+18 (53%)	0,00000
A'	9,601	H-4 → LUMO (17%), H-2 → L+2 (44%), HOMO → L+21 (15%)	0,03329
A'	9,614	H-2 → L+2 (13%), H-1 → L+17 (28%), HOMO → L+21 (48%)	0,00587
A'	9,632	H-1 → L+17 (47%), HOMO → L+21 (15%)	0,02011
A''	9,638	HOMO → L+16 (13%), HOMO → L+18 (10%), HOMO → L+20 (30%)	0,00005
A'	9,658	H-4 → LUMO (47%), H-2 → L+2 (19%)	0,10635
A''	9,723	H-1 → L+15 (46%), H-1 → L+16 (26%)	0,02292
A''	9,745	H-1 → L+18 (37%)	0,00043
A''	9,773	H-3 → LUMO (34%), HOMO → L+19 (30%)	0,00094
A'	9,805	H-5 → LUMO (12%), H-4 → LUMO (10%), H-2 → L+3 (59%)	0,03887
A''	9,850	H-3 → LUMO (29%), HOMO → L+19 (29%)	0,00173
A''	9,903	HOMO → L+20 (12%), HOMO → L+23 (56%)	0,01692
A'	9,908	H-5 → LUMO (21%), H-4 → L+2 (18%), HOMO → L+24 (22%)	0,02065
A''	9,960	H-7 → L+1 (77%)	0,00001
A'	9,978	H-1 → L+21 (49%), HOMO → L+24 (20%)	0,00765
A''	9,981	HOMO → L+20 (16%), HOMO → L+22 (50%)	0,00090
A'	10,029	H-4 → L+2 (15%), H-1 → L+21 (17%), HOMO → L+24 (38%)	0,01775
A''	10,051	H-3 → L+2 (19%), H-1 → L+20 (39%)	0,01071
A''	10,076	H-1 → L+19 (36%), H-1 → L+20 (18%)	0,00190
A''	10,134	H-9 → L+1 (13%), H-6 → L+1 (13%), H-2 → L+6 (18%), H-1 → L+23 (15%)	0,00044
A'	10,159	H-1 → L+21 (13%), H-1 → L+24 (69%)	0,00133
A''	10,162	H-3 → L+2 (10%), H-1 → L+23 (55%)	0,00077
A''	10,191	H-3 → L+2 (15%), H-2 → L+6 (10%), H-1 → L+19 (16%), H-1 → L+22 (24%)	0,01842
A'	10,214	H-2 → L+3 (11%), H-2 → L+7 (49%), H-2 → L+9 (13%)	0,01284
A'	10,266	HOMO → L+25 (68%), H-2 → L+5 (7%)	0,02679
A''	10,273	H-1 → L+22 (13%), HOMO → L+28 (28%)	0,00431
A''	10,306	H-3 → L+2 (16%), H-1 → L+22 (22%), HOMO → L+28 (11%)	0,01105
A'	10,322	H-5 → L+2 (12%), H-4 → L+2 (14%), H-2 → L+5 (45%)	0,00546
A''	10,334	H-6 → L+1 (29%), H-2 → L+6 (27%)	0,00432
A'	10,371	H-4 → L+2 (11%), H-4 → L+3 (35%), H-2 → L+5 (18%)	0,02544
A''	10,372	H-3 → L+3 (69%)	0,01029
A'	10,502	H-4 → L+2 (13%), H-4 → L+3 (25%), H-1 → L+25 (23%)	0,00112
A''	10,505	H-6 → L+1 (17%), H-7 → L+4 (63%)	0,00036
A'	10,526	H-4 → L+3 (14%), H-1 → L+25 (51%)	0,01595
A'	10,580	H-5 → L+3 (15%), H-2 → L+8 (42%), H-2 → L+9 (10%)	0,00815
A''	10,596	H-1 → L+28 (36%)	0,02252
A''	10,600	H-9 → L+1 (18%), H-6 → L+4 (29%)	0,00190
A'	10,660	H-5 → LUMO (12%), H-5 → L+2 (27%), H-4 → L+7 (10%)	0,00808
A'	10,713	H-3 → L+6 (53%)	0,00034

Continua na próxima página...

Estado	Energia (eV)	Transição (Excitações dominantes)	Força de Oscilador (f_L)
A''	10,7133	HOMO → L+26 (55%)	0,01873
A''	10,744	H-6 → L+4 (13%), H-4 → L+6 (48%)	0,00299
A''	10,761	H-3 → L+7 (19%), HOMO → L+28 (11%), HOMO → L+29 (26%)	0,01816
A'	10,778	H-4 → L+5 (10%), H-3 → L+6 (10%), HOMO → L+27 (36%)	0,03827
A'	10,784	H-5 → L+3 (12%), H-4 → L+5 (14%), HOMO → L+27 (36%)	0,01978
A''	10,798	H-3 → L+5 (18%), H-3 → L+7 (20%), HOMO → L+29 (11%)	0,00542
A''	10,811	H-9 → L+1 (27%), H-6 → L+1 (14%), H-6 → L+4 (12%), H-3 → L+5 (14%)	0,00133
A'	10,880	H-2 → L+7 (16%), H-2 → L+9 (18%), H-2 → L+10 (11%)	0,01005
A''	10,915	H-3 → L+5 (34%), H-3 → L+7 (10%), HOMO → L+29 (17%)	0,00282
A''	11,002	H-1 → L+26 (54%), H-1 → L+29 (20%)	0,02607
A'	11,018	H-8 → L+1 (51%), H-1 → L+27 (22%)	0,00759
A'	11,038	H-4 → L+7 (29%), H-4 → L+8 (14%), H-1 → L+27 (11%)	0,01548
A''	11,044	H-5 → L+6 (16%), H-2 → L+11 (57%)	0,00593
A'	11,085	H-8 → L+1 (11%), H-5 → L+5 (10%), H-1 → L+27 (25%)	0,00040
A'	11,096	H-5 → L+3 (16%), H-4 → L+5 (29%)	0,07313
A''	11,107	H-3 → L+8 (19%), H-1 → L+29 (26%)	0,00443
A''	11,154	H-9 → L+4 (18%), H-5 → L+6 (17%), H-2 → L+11 (19%)	0,00527
A'	11,158	H-4 → L+7 (20%), H-4 → L+8 (40%)	0,08543
A'	11,176	H-5 → L+5 (28%)	0,00254
A''	11,196	H-3 → L+8 (10%), HOMO → L+30 (56%)	0,00129
A''	11,220	H-9 → L+4 (16%), H-5 → L+6 (11%), H-1 → L+29 (11%), HOMO → L+30 (14%)	0,00149
A''	11,232	H-8 → LUMO (17%), H-9 → L+4 (22%), H-1 → L+29 (12%)	0,05267
A'	11,241	HOMO → L+31 (72%)	0,03049
A''	11,280	H-8 → LUMO (35%), H-5 → L+6 (12%)	0,01423
A'	11,335	H-5 → L+5 (10%), H-5 → L+7 (21%), H-2 → L+9 (13%)	0,02352
A'	11,355	H-2 → L+8 (11%), H-2 → L+10 (42%)	0,03446
A''	11,407	H-1 → L+30 (74%)	0,00586
A'	11,410	H-7 → LUMO (32%), H-6 → LUMO (28%)	0,01806
A'	11,474	H-8 → L+4 (71%)	0,02800
A''	11,484	H-4 → L+11 (15%), H-2 → L+12 (68%)	0,00001
A'	11,499	H-1 → L+31 (65%)	0,01257
A''	11,522	H-3 → L+8 (11%), H-3 → L+9 (40%), H-3 → L+10 (18%)	0,00242
A'	11,540	H-5 → L+8 (35%), H-5 → L+9 (13%)	0,00599
A'	11,554	H-7 → LUMO (25%), H-6 → LUMO (21%)	0,03669
A'	11,581	H-3 → L+11 (73%)	0,00561
A''	11,673	H-4 → L+11 (46%), H-2 → L+12 (10%)	0,00011
A'	11,754	H-4 → L+9 (36%), H-4 → L+10 (19%)	0,00474
A''	11,765	H-3 → L+10 (26%), HOMO → L+32 (31%)	0,01650
A'	11,770	H-5 → L+10 (10%), H-2 → L+13 (16%)	0,00504
A''	11,837	H-3 → L+10 (12%), HOMO → L+32 (52%)	0,00029
A'	11,888	H-7 → L+2 (68%)	0,07917
A'	11,919	H-9 → LUMO (26%), H-2 → L+13 (22%)	0,01308
A'	11,961	H-6 → L+2 (14%), H-4 → L+10 (14%)	0,00103
A'	11,989	H-6 → L+2 (20%), H-4 → L+10 (20%)	0,00159
A''	12,000	H-6 → L+6 (20%), H-4 → L+12 (25%)	0,00315
A'	12,001	H-3 → L+12 (26%), H-2 → L+14 (17%), H-2 → L+16 (10%)	0,04928
A''	12,011	H-8 → L+3 (20%), H-1 → L+32 (34%)	0,00055
A'	12,027	H-3 → L+12 (42%)	0,01517
A'	12,071	H-1 0 → L+1 (29%), H-6 → L+3 (13%), H-5 → L+8 (10%)	0,01669
A''	12,075	H-5 → L+11 (15%), H-4 → L+12 (14%), HOMO → L+33 (17%)	0,00322
A'	12,088	H-7 → L+3 (37%), H-2 → L+14 (11%)	0,03072
A''	12,098	H-8 → L+3 (10%), H-5 → L+11 (10%), HOMO → L+33 (31%)	0,00025
A'	12,104	H-1 0 → L+1 (25%), H-6 → L+2 (13%), HOMO → L+34 (10%)	0,00675
A''	12,117	H-4 → L+12 (16%), H-1 → L+32 (18%)	0,03434
A'	12,131	H-1 0 → L+1 (18%), HOMO → L+34 (22%)	0,02409
A''	12,131	H-2 → L+17 (22%), HOMO → L+33 (13%)	0,00397
A'	12,144	HOMO → L+34 (33%)	0,00468
A''	12,174	H-8 → L+2 (13%), H-8 → L+3 (12%), H-8 → L+5 (17%), H-1 → L+32 (10%)	0,00449
A'	12,179	H-9 → LUMO (11%), H-2 → L+13 (23%), H-2 → L+16 (13%)	0,00990
A''	12,196	H-1 1 → L+1 (30%), H-2 → L+17 (38%)	0,00359
A'	12,239	H-7 → L+3 (25%), H-2 → L+14 (13%), H-2 → L+15 (17%)	0,00535
A'	12,296	H-8 → L+6 (31%), H-2 → L+15 (25%)	0,01322
A''	12,300	H-1 2 → L+1 (14%), H-1 1 → L+4 (14%)	0,00767
A''	12,324	H-1 1 → L+1 (13%), H-7 → L+6 (18%), H-6 → L+6 (12%)	0,00135
A'	12,331	H-8 → L+6 (34%), H-2 → L+15 (12%)	0,00106
A'	12,376	H-5 → L+10 (10%)	0,00644
A''	12,389	H-7 → L+6 (12%), H-1 → L+33 (34%)	0,00293
A''	12,400	H-1 → L+33 (20%)	0,02009

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.39 – Energias de excitação vertical calculadas (TD-DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) e forças de oscilador do 3-fluorotolueno (eclipsada) - Integral.

Estado	Energia (eV)	Transição (Excitações dominantes)	Força de oscilador (f_L)
A'	5,357	HOMO → L+2 (48%), H-1 → L+3 (24%), HOMO → L+3 (14%)	0,00815
A'	6,0189	H-1 → L+2 (28%), HOMO → L+2 (14%), HOMO → L+3 (45%)	0,01418
A''	6,268	HOMO → LUMO (86%)	0,00000
A''	6,620	H-1 → LUMO (85%)	0,00386
A'	6,781	H-1 → L+2 (41%), HOMO → L+2 (12%), H-1 → L+3 (20%), HOMO → L+3 (23%)	0,42804
A''	6,787	HOMO → L+1 (82%)	0,00008
A''	6,878	HOMO → L+4 (75%)	0,01709
A'	6,926	H-1 → L+2 (17%), HOMO → L+2 (21%), H-1 → L+3 (42%), HOMO → L+3 (14%)	0,67667
A''	7,071	H-1 → L+1 (74%)	0,00901

Continua na próxima página...

Estado	Energia (eV)	Transição (Excitações dominantes)	Força de oscilador (f_L)
A'	7,333	HOMO → L+7 (77%), HOMO → L+11 (11%)	0,03415
A''	7,334	H-1 → L+4 (31%), HOMO → L+6 (29%)	0,00042
A''	7,355	H-1 → L+4 (48%), HOMO → L+6 (23%)	0,00124
A''	7,466	HOMO → L+5 (85%)	0,00457
A''	7,588	H-1 → L+5 (14%), H-1 → L+6 (42%), H-1 → L+8 (13%), H-1 → L+10 (15%)	0,00120
A''	7,723	HOMO → L+6 (17%), HOMO → L+8 (42%), HOMO → L+10 (13%)	0,00153
A'	7,737	H-1 → L+7 (77%)	0,00935
A''	7,825	H-1 → L+5 (64%), H-1 → L+6 (12%)	0,00347
A''	8,026	H-2 → L+2 (86%)	0,00491
A''	8,111	HOMO → L+6 (10%), HOMO → L+9 (74%)	0,00387
A''	8,123	H-2 → L+3 (83%)	0,00001
A''	8,163	H-1 → L+6 (25%), H-1 → L+8 (41%), H-1 → L+10 (13%)	0,00005
A'	8,244	HOMO → L+7 (11%), HOMO → L+11 (83%)	0,01627
A''	8,451	H-1 → L+9 (58%), HOMO → L+10 (14%)	0,00072
A''	8,477	HOMO → L+8 (22%), H-1 → L+9 (19%), HOMO → L+10 (45%)	0,00037
A''	8,498	H-4 → L+2 (82%)	0,00027
A'	8,568	HOMO → L+12 (88%)	0,00691
A'	8,650	H-1 → L+11 (75%)	0,00130
A''	8,710	H-4 → L+3 (82%)	0,00566
A''	8,787	H-1 → L+8 (32%), H-1 → L+10 (57%)	0,00233
A'	8,808	H-3 → L+2 (14%), H-1 → L+12 (69%)	0,03347
A''	9,006	HOMO → L+13 (50%), HOMO → L+14 (29%)	0,02067
A'	9,064	H-3 → L+2 (69%), H-1 → L+12 (12%)	0,00939
A''	9,115	HOMO → L+13 (28%), HOMO → L+14 (46%)	0,00014
A'	9,172	H-3 → L+3 (79%)	0,02103
A''	9,172	HOMO → L+15 (65%), HOMO → L+16 (17%)	0,00925
A'	9,246	H-2 → LUMO (81%)	0,00985
A''	9,315	HOMO → L+15 (15%), HOMO → L+16 (33%)	0,00461
A''	9,357	H-5 → L+2 (75%)	0,00032
A''	9,378	H-1 → L+13 (61%)	0,01894
A'	9,379	HOMO → L+17 (79%)	0,00778
A''	9,426	H-5 → L+3 (42%), H-1 → L+14 (17%)	0,00043
A''	9,449	H-5 → L+3 (32%), H-1 → L+14 (27%)	0,00108
A''	9,547	H-1 → L+15 (64%)	0,02188
A'	9,586	H-4 → LUMO (52%), H-2 → L+1 (25%)	0,05878
A''	9,588	HOMO → L+18 (52%), HOMO → L+19 (15%)	0,00037
A''	9,618	HOMO → L+20 (61%)	0,00106
A'	9,642	H-4 → LUMO (25%), H-2 → L+1 (40%)	0,07344
A'	9,683	H-2 → L+1 (11%), HOMO → L+21 (69%)	0,03680
A''	9,712	H-1 → L+16 (32%), H-1 → L+18 (14%), HOMO → L+20 (12%)	0,00475
A'	9,732	H-1 → L+17 (20%), HOMO → L+24 (52%)	0,00240
A''	9,741	H-3 → LUMO (22%), H-1 → L+18 (10%), HOMO → L+19 (28%)	0,00663
A'	9,784	H-1 → L+17 (57%), HOMO → L+24 (18%)	0,01853
A''	9,803	H-1 → L+16 (18%), H-1 → L+18 (18%), H-1 → L+19 (10%), H-1 → L+20 (12%)	0,03505
A'	9,815	H-2 → L+4 (68%)	0,03744
A''	9,824	H-3 → LUMO (40%), H-1 → L+16 (13%)	0,01040
A''	9,884	HOMO → L+22 (21%), HOMO → L+23 (26%)	0,00122
A''	9,924	HOMO → L+22 (52%), HOMO → L+23 (19%)	0,00206
A'	9,929	H-5 → LUMO (20%), H-4 → L+1 (27%), H-1 → L+21 (24%)	0,00510
A'	9,977	H-4 → L+1 (10%), H-1 → L+21 (61%)	0,00350
A''	10,016	H-7 → L+2 (75%)	0,00004
A''	10,079	H-3 → L+1 (17%), H-1 → L+19 (34%), H-1 → L+20 (28%)	0,01914
A''	10,085	H-3 → L+1 (14%), H-1 → L+18 (27%), H-1 → L+20 (23%)	0,00001
A'	10,162	H-1 → L+24 (53%)	0,00618
A''	10,166	H-7 → L+3 (21%), H-2 → L+7 (25%)	0,00298
A'	10,185	H-2 → L+6 (42%), H-1 → L+24 (11%)	0,03240
A''	10,207	H-3 → L+1 (17%), H-1 → L+19 (18%), H-1 → L+22 (27%)	0,00389
A''	10,243	H-3 → L+1 (11%), H-1 → L+23 (51%)	0,01641
A'	10,255	HOMO → L+25 (64%)	0,03495
A''	10,291	H-1 → L+22 (28%), HOMO → L+28 (14%)	0,00031
A'	10,317	H-5 → L+1 (11%), H-4 → L+1 (10%), H-2 → L+5 (56%)	0,01567
A''	10,335	H-1 → L+23 (14%), HOMO → L+23 (14%), HOMO → L+28 (24%)	0,02644
A''	10,366	H-6 → L+2 (10%), H-7 → L+3 (12%), H-3 → L+4 (18%), H-2 → L+7 (28%)	0,00016
A''	10,371	H-3 → L+4 (47%), H-2 → L+7 (11%)	0,00503
A'	10,403	H-5 → LUMO (13%), H-4 → L+1 (10%), H-4 → L+4 (38%)	0,00359
A''	10,433	H-6 → L+2 (32%), H-7 → L+3 (21%), H-6 → L+3 (20%)	0,00400
A'	10,487	H-4 → L+1 (16%), H-4 → L+4 (36%), H-2 → L+5 (16%)	0,00533
A'	10,537	H-1 → L+25 (67%)	0,00330
A''	10,560	H-9 → L+2 (14%), H-7 → L+3 (24%), H-6 → L+3 (29%)	0,00097
A''	10,616	HOMO → L+26 (52%)	0,00651
A'	10,630	H-5 → LUMO (11%), H-5 → L+1 (11%), H-2 → L+8 (17%)	0,00988
A'	10,661	H-5 → L+4 (19%), H-4 → L+5 (11%), H-4 → L+6 (13%)	0,00940
A''	10,662	H-4 → L+7 (56%)	0,01911
A''	10,688	H-1 → L+23 (12%), H-1 → L+26 (14%), H-1 → L+28 (38%)	0,01062
A'	10,697	H-3 → L+7 (45%), HOMO → L+27 (15%)	0,01002
A'	10,744	H-4 → L+5 (29%), H-2 → L+8 (23%)	0,08476
A''	10,751	H-3 → L+6 (31%), HOMO → L+28 (16%), HOMO → L+29 (16%)	0,00273
A'	10,792	H-3 → L+7 (12%), HOMO → L+27 (61%)	0,00764
A''	10,804	H-3 → L+5 (56%), H-3 → L+6 (10%)	0,03807
A''	10,880	H-9 → L+2 (39%), H-6 → L+2 (19%), H-6 → L+3 (15%)	0,00002
A'	10,882	H-2 → L+6 (19%), H-2 → L+9 (27%)	0,00069
A''	10,909	H-3 → L+5 (15%), H-3 → L+6 (16%), HOMO → L+29 (39%)	0,00049
A''	10,999	H-1 → L+26 (55%), H-1 → L+28 (20%)	0,00001
A'	11,006	H-5 → L+1 (18%), H-4 → L+6 (34%)	0,01967
A''	11,044	H-9 → L+3 (33%), H-5 → L+7 (17%), H-2 → L+11 (19%)	0,00027
A'	11,093	H-8 → L+2 (28%), H-1 → L+27 (40%)	0,00339
A'	11,115	H-5 → L+4 (20%), H-4 → L+5 (16%), H-1 → L+27 (23%)	0,01896
A''	11,131	H-9 → L+3 (20%), H-5 → L+7 (12%), H-2 → L+11 (26%)	0,00291
A'	11,146	H-8 → L+2 (12%), H-5 → L+5 (17%), H-1 → L+27 (16%)	0,00504
A''	11,186	H-1 → L+28 (10%), H-1 → L+29 (36%), HOMO → L+30 (12%)	0,03226
A'	11,190	H-8 → L+2 (36%), H-5 → L+5 (17%)	0,02459

Continua na próxima página...

Estado	Energia (eV)	Transição (Excitações dominantes)	Força de oscilador (f_L)
A''	11,210	H-8 → LUMO (21%), H-2 → L+11 (11%), H-1 → L+29 (13%)	0,04348
A'	11,233	H-4 → L+6 (11%), H-4 → L+8 (27%), H-4 → L+9 (16%)	0,06258
A''	11,242	H-5 → L+7 (13%), H-3 → L+8 (29%), H-2 → L+11 (12%)	0,01140
A''	11,248	H-1 → L+29 (11%), HOMO → L+30 (66%)	0,00488
A'	11,286	H-2 → L+10 (21%), HOMO → L+31 (18%)	0,00004
A''	11,303	H-8 → LUMO (31%), H-5 → L+7 (17%)	0,01009
A'	11,306	HOMO → L+31 (52%)	0,07574
A'	11,327	H-8 → L+3 (23%), H-2 → L+10 (12%)	0,04109
A'	11,348	H-8 → L+3 (51%), H-2 → L+9 (10%)	0,02548
A'	11,420	H-7 → LUMO (35%), H-6 → LUMO (21%)	0,00426
A''	11,423	H-2 → L+12 (84%)	0,00098

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

E.4.5 Frequência Harmônica

Tabela E.40 – Modos vibracionais calculados (DFT/CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ) do estado fundamental do 3-Fluorotolueno comparados com dados experimentais.

Exp. [30] cm^{-1}	Exp. [91] cm^{-1}	Exp. [95] cm^{-1}	Este Trabalho cm^{-1}	eV	Atribuição
–	–	–	3235,59	0,401	*stretching* do $C-H$
–	–	–	3216,63	0,399	*stretching* do $C-H$
–	–	–	3214,05	0,398	*stretching* do $C-H$
–	–	–	3200,52	0,397	*stretching* do $C-H$
3081	–	–	3150,63	0,391	*stretching* do $C-H$ (CH_3)
3060	–	–	3059,28	0,379	*stretching* do $C-H$ (CH_3)
1623	–	–	1698,98	0,211	*stretching* do $C=C$
–	–	–	1669,78	0,207	*stretching* do $C=C$
1595	–	–	1535,93	0,190	*stretching* do $C=C$
1492	–	–	1504,76	0,187	*stretching* do $C=C$
1460	–	–	1466,77	0,182	*stretching* do $C=C$
–	–	–	1412,88	0,175	*stretching* do $C-CH_3$
1295	–	–	1350,74	0,167	*bending* do $C-H$ no plano
1266	1265	1262	1306,64	0,162	vibração *Ring-Kekulé*
1251	–	–	1293,42	0,160	*stretching* do $C-F$
1160	–	–	1179,03	0,146	*stretching* do $C-C$
1143	1143	–	1167,48	0,145	*bending* do $C-H$ no plano / *stretching* do $C-F$
1079	1114	–	1107,14	0,137	*bending* do $C-H$ no plano
–	–	–	1032,79	0,128	*bending* do $C-H$ no plano
1003	1004	1003	1020,51	0,127	*bending* do $C-H$ no plano
924	–	965	950,61	0,118	*stretching* do $C-F$ / *stretching* do $C-H$
728	728	726	746,91	0,093	*stretching* do $C-CH_3$
527	–	–	537,61	0,067	*bending* do $C-C$ no plano
513	508	520	522,38	0,065	*bending* do $C-F$
450	446	–	450,39	0,056	*bending* do $C-F$
296	293	282	300,64	0,037	*bending* do $C-CH_3$ no plano
2981	–	–	3122,52	0,387	*stretching* antissimétrico $C-H$ (CH_3)
1464	–	–	1470,46	0,182	*bending* do $C-H$ fora do plano
–	–	–	1062,32	0,132	*bending* do $C-C$ fora do plano
970	–	–	999,86	0,124	*bending* do $C-H$ fora do plano
886	–	–	917,92	0,114	*bending* do $C-H$ fora do plano
858	–	–	883,63	0,110	*Bending* do anel fora do plano
778	–	–	799,57	0,099	*bending* do $C-H$ fora do plano
683	684	–	706,05	0,088	*deformation* do $C-C$
556	–	–	579,32	0,072	*deformation* do $C-C$
442	–	–	461,02	0,057	*deformation* do $C-C$
243	253	–	247,60	0,031	$C-F\ out-of-plane$
212	184	–	209,45	0,026	*bending* $C-F$ fora do plano
–	–	–	68,69	0,009	*rocking* do $C-CH_3$

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Tabela E.41 – Modos vibracionais calculados para o primeiro estado excitado e estado catiônico do 3-Fluorotolueno.

Primeiro Excitado		Cátion		Modo	Atribuição
cm^{-1}	eV	cm^{-1}	eV		
3258,07	0,404	3241,94	0,402	1	*stretching* do $C-H$
3250,01	0,403	3241,94	0,402	2	*stretching* do $C-H$
3241,94	0,402	3233,88	0,401	3	*stretching* do $C-H$
3209,69	0,398	3217,75	0,399	4	*stretching* do $C-H$
3145,17	0,390	3185,49	0,395	5	*stretching* do $C-H$ (CH_3)
3008,07	0,373	3040,33	0,377	6	*stretching* do $C-H$ (CH_3)
1588,71	0,197	1500,00	0,186	7	*stretching* do $C=C$
1612,91	0,200	1629,04	0,202	8	*stretching* do $C=C$
1451,62	0,180	1411,29	0,175	9	*stretching* do $C=C$
1572,58	0,195	1556,46	0,193	10	*stretching* do $C=C$
1467,75	0,182	1459,68	0,181	11	*stretching* do $C=C$
1395,16	0,173	1387,10	0,172	12	*stretching* do $C-CH_3$
1427,42	0,177	1427,42	0,177	13	vibração *Ring-Kekulé*
1282,26	0,159	1290,33	0,160	14	*bending* do $C-H$ no plano
1298,39	0,161	1346,78	0,167	15	*stretching* do $C-F$
1153,23	0,143	1104,84	0,137	16	*stretching* do $C-C$
1161,29	0,144	1185,49	0,147	17	*bending* do $C-H$ no plano / *stretching* do $C-F$
1064,52	0,132	1129,04	0,140	18	*bending* do $C-H$ no plano
1008,07	0,125	991,94	0,123	19	*stretching* do $C-C$
991,94	0,123	1032,26	0,128	20	*bending* do $C-H$ no plano
911,29	0,113	911,29	0,113	21	*stretching* do $C-F$ / *stretching* do $C-H$
709,68	0,088	725,81	0,090	22	*stretching* do $C-CH_3$
467,74	0,058	524,19	0,065	23	*bending* do $C-C$ no plano
475,81	0,059	419,36	0,052	24	*bending* do $C-F$
427,42	0,053	459,68	0,057	25	*bending* do $C-F$
298,39	0,037	298,39	0,037	26	*bending* do $C-CH_3$ no plano
3040,33	0,377	3096,78	0,384	27	*stretching* antissimétrico $C-H$ (CH_3)
1443,55	0,179	1443,55	0,179	28	*bending* do $C-H$ fora do plano
1008,07	0,125	1040,33	0,129	29	*bending* do $C-C$ fora do plano
790,32	0,098	1016,13	0,126	30	*bending* do $C-H$ fora do plano
733,87	0,091	951,62	0,118	31	*bending* do $C-H$ fora do plano
532,26	0,066	879,03	0,109	32	*bending* do $C-H$ fora do plano
596,78	0,074	814,52	0,101	33	*bending* do $C-H$ fora do plano
411,29	0,051	612,90	0,076	34	*deformation* do $C-C$
483,87	0,060	540,32	0,067	35	*deformation* do $C-C$
258,07	0,032	387,10	0,048	36	*deformation* do $C-C$
193,55	0,024	201,61	0,025	37	*bending* do CF fora do plano
129,03	0,016	185,48	0,023	38	*rocking* do $C-CH_3$
88,71	0,011	145,16	0,018	39	*bending* $C-F$ fora do plano

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

APÊNDICE F – DETALHES COMPUTACIONAIS

Neste apêndice, estão as linhas de comando dos inputs dos cálculos realizados nesta tese.

F.1 CICLOHEXENO

Otimização da geometria via DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 MULT=1 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=6000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=20 $END
 $DATA
Cyclohexene
CN 2

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo Hessian:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=10000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM VIBSIZ=0.010000 VIBANL=.TRUE. $END
 $DATA
Ciclohexeno / HESSIAN/ CAMB3LYP /aug-cc-pVTZ
CN 2

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo TD-DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7.2
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP TDDFT=EXCITE $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=5256000 MEMORY=700000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
```

```
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=110 MULT=1 $END
 $DATA
Cyclohexene / TDDFT / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
Cn 2

**coordenadas em angstrons**
$END

 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP TDDFT=EXCITE $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=5256000 MEMORY=700000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=10 MULT=3 $END
 $DATA
Cyclohexene / TDDFT tripletos / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
Cn 2

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Otimização da geometria via MP2:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h10 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2
units angstrom
}
set basis aug-cc-pVTZ
optimize('mp2')
```

Cálculos EOM-CCSD para singletos:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h10 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2
```

```
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [5,0]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 8e-6
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')

memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h10 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [5,0]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 8e-6
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')
```

Cálculos EOM-CCSD para singletos e tripletos:

```
memory 44 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h10 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2
units angstrom
}
set{
cc_type df
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [8,0]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 1e-5
```

```
e_convergence 1e-7
reference UHF
}

properties('eom-ccsd')


memory 64 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h10 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [0,10]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 1e-5
e_convergence 1e-7
reference UHF
}

properties('eom-ccsd')
```

F.2 CICLOHEXANO

Otimização de Geometria com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE $END
  $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=525600000 MEMORY=10000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $DATA
 Ciclohexano chair / opt / CAMB3LYP / aug-cc-pvTz
Dnd        3

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE$END
```

```
  $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=525600000 MEMORY=10000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $DATA
 Ciclohexano twist / opt / CAMB3LYP / aug-cc-pvTz
CN 2

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $CONTRL MAXIT=150 icharg=+1 mult=2 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
ciclohexano boat / opt cation / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
C1
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo Hessian com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=10000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM VIBSIZ=0.010000 VIBANL=.TRUE. $END
 $DATA
Ciclohexano chair / HESSIAN/ CAMB3LYP /aug-cc-pVTZ
DND 3

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=6000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. damp=.true. $END
```

```
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $DATA
ciclohexano twist / Hessian / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
CN 2

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=HESSIAN ISPHER=1 $END
 $CONTRL MAXIT=150 icharg=+1 mult=2 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 HSSEND=.TRUE. $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
ciclohexano boat / opt cation / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
C1

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo TD-DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7.2
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP TDDFT=EXCITE $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=5256000 MEMORY=550000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=100 MULT=1 $END
 $DATA
Cyclohexane Chair / TDDFT / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
Cnh 2

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Otimização de geometria via MP2:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h12 {
```

```
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2h
units angstrom
}
set basis aug-cc-pVTZ
optimize('mp2')
```

Cálculo EOM-CCSD:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h12 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2h
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [0,5,0,0]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 8e-6
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')

memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h12 {
**coordenadas em angstrons**
symmetry C2h
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVTZ
roots_per_irrep [0,0,0,5]
CC_NUM_THREADS 24
r_convergence 8e-6
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')
```

F.3 CLOROCICLOHEXANO

Otimização de Geometria com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE $END
 $CONTRL QMTTOL=1.0E-05 ICUT=10 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=15000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. FDIFF=.FALSE. $END
 $DATA
Ciclohexano chair equatorial ou axial
CS

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE$END
 $CONTRL MULT=1 ISPHER=1 QMTTOL=1.0E-05 ICUT=10 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=15000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. FDIFF=.FALSE. $END
 $DATA
clorociclohexano twist axial ou equatorial / opt
C1
**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL MAXIT=150 runtyp=optimize icharg=+1 mult=2 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
chlorecyclohexane boat axial / cation / TDDFT
C1
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo Hessian com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=10000000 $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
```

```
 $SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE.  $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $DATA
clorociclohexano chair axial ou equatorial / Hessian
Cs

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=10000000 $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE.  $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $DATA
clorociclohexano twist axial ou equatorial / Hessian
C1
**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL MAXIT=150 runtyp=HESSIAN icharg=+1 mult=2 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=40000000 $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 HSSEND=.TRUE. $END
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
chlorecyclohexane boat axial / cation / TDDFT
C1
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo TD-DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7.2
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP TDDFT=EXCITE $END
 $CONTRL ISPHER=1 MAXIT=30 \$END
 $SYSTEM TIMLIM=5256000 MEMORY=550000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=100 MULT=1 $END
 $DATA
```

```
Cyclohexane Chair / TDDFT / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
Cnh 2
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Otimização de geometria via MP2:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h11cl {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set basis aug-cc-pVDZ
optimize('mp2')
```

Cálculo EOM-CCSD:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h11cl {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVDZ
roots_per_irrep [4,0]
CC_NUM_THREADS 24
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')

memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c6h11cl {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set{
```

```
freeze_core true
basis aug-cc-pVDZ
roots_per_irrep [0,4]
CC_NUM_THREADS 24
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')
```

F.4 3-FLUORTOLUENO

Otimização de Geometria com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP RUNTYP=OPTIMIZE $END
 $SYSTEM TIMLIM=100000000 MEMORY=100000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
3-fluorotoluene
CS

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP ISPHER=1 UNITS=ANGS $END
 $CONTRL TDDFT=EXCITE MAXIT=150 runtyp=optimize $END
 $SYSTEM TIMLIM=52560000 MEMORY=60000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. conv=5.0d-6 $END
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=1 MULT=1 iroot=1 tdprp=.true. $END
 $DATA
3-Chlorotoluene / TDDFT
C1
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo Hessian com DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=150  $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=6000000 $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. damp=.true. $END
```

```
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $DATA
3-fluorotoluene / aug-cc-pVDZ
CS

**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN DFTTYP=CAMB3LYP $END
 $CONTRL MAXIT=30 MULT=1 ISPHER=1 $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=6000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCT $END
 $GUESS GUESS=HUCKEL $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. damp=.true. $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $DATA
ciclohexano twist / Hessian / CAMB3LYP / aug-cc-pVTZ
CN 2
**coordenadas em angstrons**
$END

!   File created by MacMolPlt 7.7
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP ISPHER=1 UNITS=ANGS $END
 $CONTRL TDDFT=EXCITE MAXIT=150 RUNTYP=HESSIAN $END
 $SYSTEM TIMLIM=52560000 MEMORY=60000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $FORCE METHOD=SEMINUM $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. conv=5.0d-6 $END
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=1 MULT=1 iroot=1 tdprp=.true. $END
 $DATA
C1
**coordenadas em angstrons**
$END
```

Cálculo TD-DFT:

```
!   File created by MacMolPlt 7.7.2
 $CONTRL SCFTYP=RHF DFTTYP=CAMB3LYP TDDFT=EXCITE $END
 $CONTRL MAXIT=150 QMTTOL=1.00E-05  $END
 $SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=400000000 $END
 $BASIS GBASIS=ACCD $END
 $SCF DIRSCF=.TRUE. $END
 $STATPT NSTEP=100 $END
 $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
 $TDDFT NSTATE=150 MULT=1 $END
 $DATA
3-fluorotoluene / TDDFT / CAMB3LYP / aug-cc-pVDZ
```

```
CS

**coordenadas em angstrons**
$END
```

Otimização de geometria via MP2:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c7h7f {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set basis aug-cc-pVDZ
optimize('mp2')
```

Cálculo EOM-CCSD:

```
memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c7h7f {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set{
freeze_core true
basis aug-cc-pVDZ
roots_per_irrep [5,0]
CC_NUM_THREADS 24
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')

memory 12 gb
set parallel true
psi4.set_num_threads(24)
#Especificacoes sobre a molecula (geometria)
molecule c7h7f {
**coordenadas em angstrons**
symmetry Cs
units angstrom
}
set{
```

```
freeze_core true
basis aug-cc-pVDZ
roots_per_irrep [0,5]
CC_NUM_THREADS 24
}

properties('eom-ccsd','oscillator_strength')
```

APÊNDICE G – DETERMINAÇÃO DAS SÉRIES DE RYDBERG DO C_6H_{10}

Neste apêndice, demonstramos como obter as séries de Rydberg do ciclohexeno (C_6H_{10}) para o primeiro estado catiônico. Utilizamos a metodologia descrita no Capítulo 2 e, como ferramenta para determinar as energias a partir do espectro de fotoabsorção, utilizamos o programa Microsoft Excel (Microsoft Corporation, 2021).

O primeiro estado catiônico do ciclohexeno é $(11b)^{-1}\ \widetilde{X}\,^2B$, com energia de ionização adiabática de 8,945 eV, determinada experimentalmente G. Bieri *et al.* [191]. A energia de ionização adiabática corresponde à transição entre os estados fundamentais vibracionais da molécula neutra e do cátion ($\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$), permitindo a relaxação nuclear completa. Já a energia de ionização vertical é definida como a transição "instantânea" que mantém a geometria da molécula neutra, resultando em maior energia (9,09–9,12 eV). Esses dois processos de ionização estão representados pictóricamente na Figura G.1. A diferença de aproximadamente 0,2 eV entre os dois valores corresponde à energia de reorganização estrutural do cátion.

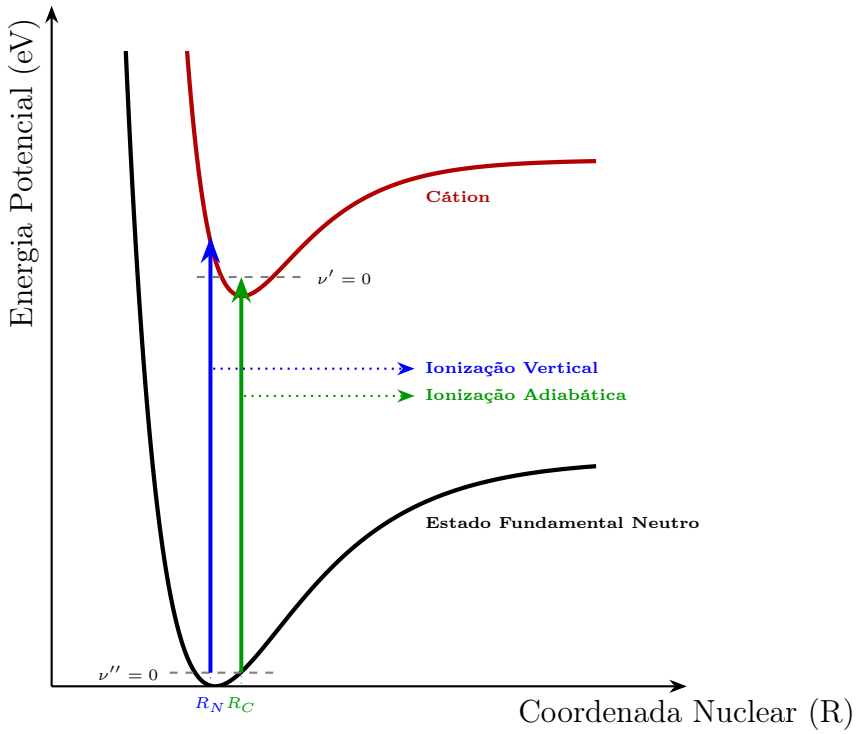


Figura G.1 – Diagrama esquemático de Franck-Condon para os processos de ionização do ciclohexeno. Imagem elaborada pelo autor por meio do pacote Ti*k*z [42].

A análise das séries de Rydberg inicia-se com a identificação do átomo mais pesado da molécula, que, no caso do ciclohexeno, é o carbono, cuja distribuição eletrônica é $^6C = 1s^2 2s^2 2p^2$. A camada de valência é a camada com número quântico principal $n = 2$. Como os níveis ocupados têm subníveis s e p, eles não geram estados de Rydberg por si só. O próximo nível desocupado para o ciclohexeno é o $3s$, seguido pelos subníveis $3p$ e $3d$.

A análise das séries de Rydberg inicia-se com a identificação do átomo mais pesado da molécula, que, no caso do ciclohexeno, é o carbono, cuja distribuição eletrônica é $^6\mathrm{C} = 1s^2 2s^2 2p^2$. A camada de valência é a camada com número quântico principal $n = 2$. Como os níveis ocupados têm subníveis s e p, eles não geram estados de Rydberg por si só. O próximo nível desocupado para o ciclohexeno é o $3s$, seguido pelos subníveis $3p$ e $3d$.

Para átomos de hélio até neônio, as séries ns apresentam defeitos quânticos no intervalo entre 0,70 e 1,00 (Tabela 2.1). Este valor não é constante, pois é determinado de maneira semi-empírica pela linearização da fórmula generalizada de Rydberg-Ritz. Como primeira estimativa, adotamos o valor máximo do intervalo ($\delta_0 = 1{,}00$) para calcular a energia esperada do estado $3s$:

$$E_{3s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3-1)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{4} = 8{,}945 - 3{,}4025 = 5{,}5425 \text{ eV}. \tag{G.1}$$

No entanto, não há nenhuma estrutura discernível neste valor. Ao aumentar o defeito quântico, diminui a penetração do elétron de Rydberg nas camadas internas. Então, buscamos no espectro experimental uma estrutura que forneça um defeito quântico no intervalo da série ns. Identificamos uma estrutura como um ombro de fraca intensidade em 5,85(7) eV (designada como $3s^*$ na Tabela 4.9). Para verificar se esta estrutura corresponde ao estado $3s$, invertemos a fórmula de Rydberg:

$$\delta_0 = n - \sqrt{\frac{\mathcal{R}_\mathrm{H}}{(IE_1)_\mathrm{ad} - E_{n,\ell}}}, \tag{G.2}$$

onde $n = 3$, $\mathcal{R}_\mathrm{H} = 13{,}61$ eV é a constante de Rydberg, $(IE_1)_\mathrm{ad} = 8{,}945$ eV é a primeira energia de ionização adiabática e $E_n = 5{,}857$ eV é o valor da estrutura identificada na seção de choque de fotoabsorção. Assim:

$$\delta_0 = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 5{,}857}} = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{3{,}088}} = 3 - \sqrt{4{,}407} = 3 - 2{,}099 \approx 0{,}90. \tag{G.3}$$

O valor $\delta_0 = 0{,}90$ está dentro do intervalo esperado para séries s (0,70 a 1,00), confirmando que a estrutura em 5,85(7) eV é o primeiro membro da série ns, com atribuição $3s^*$.

O mesmo procedimento é aplicado aos membros superiores. Para o estado $4s$, utilizamos o defeito quântico obtido ($\delta_0 = 0{,}90$) como estimativa:

$$\begin{aligned} E_{4s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4-0{,}90)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}10)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{9{,}61} = 8{,}945 - 1{,}416 \\ \Rightarrow E_{4s} = 7{,}529 \text{ eV}. \end{aligned} \tag{G.4}$$

A estrutura experimental mais próxima está em 7,424 eV. Invertendo a fórmula:

$$\delta_0 = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}424}} = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{1{,}521}} = 4 - \sqrt{8{,}948} = 4 - 2{,}991 \approx 1{,}01. \tag{G.5}$$

O valor $\delta_0 = 1{,}01$ é compatível com a flutuação esperada. Portanto, o estado $4s$ está centrado em 7,424 eV.

Para o estado $5s$, procedemos analogamente:

$$E_{5s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5-1{,}01)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}99)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{15{,}9201} = 8{,}945 - 0{,}855 \\ \Rightarrow E_{5s} = 8{,}090 \text{ eV}. \tag{G.6}$$

A estrutura experimental está centrada em 8,088 eV. Invertendo a fórmula:

$$\delta_0 = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}088}} = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}857}} = 5 - \sqrt{15{,}881} = 5 - 3{,}985 \approx 1{,}01. \tag{G.7}$$

O valor $\delta_0 = 1{,}01$ está dentro da flutuação aceitável, confirmando o estado $5s$ em 8,088 eV.

Para o estado $6s$, procedemos de maneira análoga utilizando o defeito quântico do estado anterior ($\delta_0 = 1{,}01$):

$$E_{6s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(6-1{,}01)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4{,}99)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{24{,}9001} = 8{,}945 - 0{,}547 \\ \Rightarrow E_{6s} = 8{,}398 \text{ eV}. \tag{G.8}$$

A estrutura experimental na forma de um ombro largo e fraco em 8,40(6) eV. Invertendo a fórmula:

$$\delta_0 = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}406}} = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}539}} = 6 - \sqrt{25{,}250} = 6 - 5{,}025 \approx 0{,}98. \tag{G.9}$$

O valor $\delta_0 = 0{,}98$ está dentro da flutuação aceitável, confirmando o estado $6s$ em 8,40(6) eV.

Para o estado $7s$, utilizando o defeito quântico do estado anterior ($\delta_0 = 0{,}98$):

$$E_{7s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(7-0{,}98)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(6{,}02)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{36{,}2404} = 8{,}945 - 0{,}375 \\ \Rightarrow E_{7s} = 8{,}570 \text{ eV}. \tag{G.10}$$

A estrutura experimental está em 8,56(8) eV como um ombro. Invertendo a fórmula:

$$\delta_0 = 7 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}568}} = 7 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}377}} = 7 - \sqrt{36{,}101} = 7 - 6{,}008 \approx 0{,}99. \tag{G.11}$$

O valor $\delta_0 = 0{,}99$ está dentro da flutuação aceitável, confirmando o estado $7s$ em 8,56(8) eV.

Para o estado $8s$, usando o defeito quântico do estado anterior ($\delta_0 = 0{,}99$):

$$E_{8s} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(8-0{,}99)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(7{,}01)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{49{,}1401} = 8{,}945 - 0{,}277 \\ \Rightarrow E_{8s} = 8{,}668 \text{ eV}. \tag{G.12}$$

A estrutura experimental de baixa intensidade e larga está centrada em 8,66(4) eV. Invertendo a fórmula:

$$\delta_0 = 8 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}664}} = 8 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}281}} = 8 - \sqrt{48{,}435} = 8 - 6{,}960 \approx 1{,}04. \tag{G.13}$$

O valor $\delta_0 = 1{,}04$ está dentro da flutuação aceitável, confirmando o estado $8s$ em 8,66(4) eV.

Para o estado $3p$, partimos da estimativa típica $\delta_1 = 0{,}70$:

$$E_{3p} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3-0{,}70)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(2{,}30)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{5{,}29} = 8{,}945 - 2{,}573 \\ \Rightarrow E_{3p} = 6{,}372 \text{ eV}. \tag{G.14}$$

O pico experimental em 6,339 eV é o candidato mais próximo. Aplicando o procedimento inverso:

$$\delta_1 = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 6{,}339}} = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{2{,}606}} = 3 - \sqrt{5{,}222} = 3 - 2{,}285 \approx 0{,}72. \tag{G.15}$$

O defeito quântico obtido ($\delta_1 = 0{,}72$) está em excelente acordo com o esperado, atestando a atribuição do estado $3p$ em 6,339 eV.

Para o estado $4p$, tomamos como referência o valor $\delta_1 = 0{,}72$ da transição anterior:

$$E_{4p} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4-0{,}72)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}28)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{10{,}7584} = 8{,}945 - 1{,}265 \\ \Rightarrow E_{4p} = 7{,}680 \text{ eV}. \tag{G.16}$$

A estrutura experimental localiza-se em 7,672 eV. A verificação do defeito quântico é feita a seguir:

$$\delta_1 = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}672}} = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{1{,}273}} = 4 - \sqrt{10{,}691} = 4 - 3{,}270 \approx 0{,}73. \tag{G.17}$$

O valor $\delta_1 = 0{,}73$ confirma a atribuição do estado $4p$ em 7,672 eV.

O estado $5p$ é obtido utilizando o defeito $\delta_1 = 0{,}73$:

$$E_{5p} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5-0{,}73)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4{,}27)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{18{,}2329} = 8{,}945 - 0{,}746 \\ \Rightarrow E_{5p} = 8{,}199 \text{ eV}. \tag{G.18}$$

A transição experimental corresponde a um ombro em 8,21(1) eV. A inversão da fórmula de Rydberg fornece:

$$\delta_1 = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}211}} = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}734}} = 5 - \sqrt{18{,}542} = 5 - 4{,}306 \approx 0{,}69. \tag{G.19}$$

O defeito $\delta_1 = 0{,}69$ valida o estado $5p$ em 8,21(1) eV.

Finalmente, para o estado $6p$, empregamos $\delta_1 = 0{,}69$ como parâmetro inicial:

$$E_{6p} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(6-0{,}69)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5{,}31)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{28{,}1961} = 8{,}945 - 0{,}483 \\ \Rightarrow E_{6p} = 8{,}462 \text{ eV}. \tag{G.20}$$

A estrutura experimental encontra-se em 8,45(2) eV como um pico de baixa intensidade e largo. O cálculo do defeito quântico resulta em:

$$\delta_1 = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}452}} = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}493}} = 6 - \sqrt{27{,}606} = 6 - 5{,}254 \approx 0{,}75. \quad \text{(G.21)}$$

O valor $\delta_1 = 0{,}75$ está dentro da faixa esperada, consolidando o estado $6p$ em 8,45(2) eV.

Para o estado $7p$, empregamos $\delta_1 = 0{,}75$:

$$E_{7p} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(7 - 0{,}75)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(6{,}25)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{39{,}0625} = 8{,}945 - 0{,}348 \quad \text{(G.22)}$$
$$\Rightarrow E_{7p} = 8{,}597 \text{ eV}.$$

A estrutura experimental encontra-se em 8,60(4) eV como um pico de baixa intensidade e largo. O cálculo do defeito quântico resulta em:

$$\delta_1 = 7 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}604}} = 7 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}341}} = 7 - \sqrt{39{,}912} = 7 - 6{,}318 \approx 0{,}68. \quad \text{(G.23)}$$

O valor $\delta_1 = 0{,}68$ está dentro da faixa esperada, consolidando o estado $7p$ em 8,60(4) eV.

Para a série np', iniciamos com o estado $3p'$ adotando $\delta_1 = 0{,}55$:

$$E_{3p'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3 - 0{,}55)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(2{,}45)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{6{,}0025} = 8{,}945 - 2{,}267 \quad \text{(G.24)}$$
$$\Rightarrow E_{3p'} = 6{,}678 \text{ eV}.$$

A estrutura experimental é observada como um ombro fraco em 6,68(7) eV. O defeito quântico extraído é:

$$\delta_1 = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 6{,}687}} = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{2{,}258}} = 3 - \sqrt{6{,}027} = 3 - 2{,}455 \approx 0{,}55. \quad \text{(G.25)}$$

O defeito $\delta_1 = 0{,}55$ confirma a atribuição do estado $3p'$ em 6,68(7) eV.

O estado $4p'$ é determinado a partir do defeito $\delta_1 = 0{,}55$:

$$E_{4p'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4 - 0{,}55)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}45)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{11{,}9025} = 8{,}945 - 1{,}143 \quad \text{(G.26)}$$
$$\Rightarrow E_{4p'} = 7{,}802 \text{ eV}.$$

A energia experimental correspondente é 7,79(3) eV como um ombro fraco. A verificação do defeito fornece:

$$\delta_1 = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}793}} = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{1{,}152}} = 4 - \sqrt{11{,}814} = 4 - 3{,}437 \approx 0{,}56. \quad \text{(G.27)}$$

O valor $\delta_1 = 0{,}56$ atesta o estado $4p'$ em 7,79(3) eV.

Para o estado $5p'$, utilizamos $\delta_1 = 0{,}56$ como referência:

$$E_{5p'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5 - 0{,}56)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4{,}44)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{19{,}7136} = 8{,}945 - 0{,}690 \quad \text{(G.28)}$$
$$\Rightarrow E_{5p'} = 8{,}255 \text{ eV}.$$

A estrutura experimental está centrada em 8,244 eV. O defeito quântico resultante é:

$$\delta_1 = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}244}} = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}701}} = 5 - \sqrt{19{,}415} = 5 - 4{,}406 \approx 0{,}59. \quad \text{(G.29)}$$

O defeito $\delta_1 = 0{,}59$ ratifica o estado $5p'$ em 8,244 eV.

Para a série nd, iniciamos com o estado $3d$ adotando o valor típico $\delta_2 = 0{,}32$:

$$\begin{aligned} E_{3d} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3 - 0{,}32)^2} &= 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(2{,}68)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{7{,}1824} = 8{,}945 - 1{,}895 \\ &\Rightarrow E_{3d} = 7{,}050 \text{ eV}. \end{aligned} \quad \text{(G.30)}$$

A estrutura experimental larga em 7,05(3) eV é o candidato mais próximo. O defeito quântico extraído é:

$$\delta_2 = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}053}} = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{1{,}892}} = 3 - \sqrt{7{,}193} = 3 - 2{,}682 \approx 0{,}32. \quad \text{(G.31)}$$

O defeito $\delta_2 = 0{,}32$ está em plena concordância com o intervalo esperado para séries d, atestando o estado $3d$ em 7,05(3) eV.

O estado $4d$ é determinado a partir do defeito $\delta_2 = 0{,}32$ da transição anterior:

$$\begin{aligned} E_{4d} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4 - 0{,}32)^2} &= 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}68)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{13{,}5424} = 8{,}945 - 1{,}005 \\ &\Rightarrow E_{4d} = 7{,}940 \text{ eV}. \end{aligned} \quad \text{(G.32)}$$

A estrutura experimental localiza-se em 7,97(8) eV como um ombro fraco. A verificação do defeito quântico fornece:

$$\delta_2 = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}978}} = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}967}} = 4 - \sqrt{14{,}074} = 4 - 3{,}752 \approx 0{,}25. \quad \text{(G.33)}$$

O valor $\delta_2 = 0{,}25$ confirma a atribuição do estado $4d$ em 7,97(8) eV.

Para a série nd', iniciamos com o estado $3d'$ adotando $\delta_2 = 0{,}15$:

$$\begin{aligned} E_{3d'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3 - 0{,}15)^2} &= 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(2{,}85)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{8{,}1225} = 8{,}945 - 1{,}676 \\ &\Rightarrow E_{3d'} = 7{,}269 \text{ eV}. \end{aligned} \quad \text{(G.34)}$$

O pico experimental em 7,268 eV é o candidato mais próximo. O defeito quântico extraído é:

$$\delta_2 = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 7{,}268}} = 3 - \sqrt{\frac{13{,}61}{1{,}677}} = 3 - \sqrt{8{,}116} = 3 - 2{,}849 \approx 0{,}15. \quad \text{(G.35)}$$

O defeito $\delta_2 = 0{,}15$ atesta o estado $3d'$ em 7,268 eV.

O estado $4d'$ é determinado a partir do defeito $\delta_2 = 0{,}15$:

$$\begin{aligned} E_{4d'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4 - 0{,}15)^2} &= 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(3{,}85)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{14{,}8225} = 8{,}945 - 0{,}918 \\ &\Rightarrow E_{4d'} = 8{,}027 \text{ eV}. \end{aligned} \quad \text{(G.36)}$$

A estrutura experimental localiza-se em 8,02(5) eV como um ombro. A verificação do defeito quântico fornece:

$$\delta_2 = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}025}} = 4 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}920}} = 4 - \sqrt{14{,}793} = 4 - 3{,}846 \approx 0{,}15. \quad \text{(G.37)}$$

O valor $\delta_2 = 0{,}15$ confirma a atribuição do estado $4d'$ em 8,02(5) eV.

Para o estado $5d'$, empregamos $\delta_2 = 0{,}15$:

$$E_{5d'} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5 - 0{,}15)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(4{,}85)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{23{,}5225} = 8{,}945 - 0{,}579 \quad \text{(G.38)}$$
$$\Rightarrow E_{5d'} = 8{,}366 \text{ eV}.$$

A estrutura experimental está centrada em 8,360 eV. O defeito quântico resultante é:

$$\delta_2 = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}360}} = 5 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}585}} = 5 - \sqrt{23{,}265} = 5 - 4{,}823 \approx 0{,}18. \quad \text{(G.39)}$$

O defeito $\delta_2 = 0{,}18$ ratifica o estado $5d'$ em 8,360 eV.

Para o estado $6d$, obtido a partir de $\delta_2 = 0{,}18$:

$$E_{6d} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(6 - 0{,}18)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{(5{,}82)^2} = 8{,}945 - \frac{13{,}61}{33{,}8724} = 8{,}945 - 0{,}402 \quad \text{(G.40)}$$
$$\Rightarrow E_{6d} = 8{,}543 \text{ eV}.$$

A transição experimental corresponde a 8,54(5) eV como um ombro. A inversão da fórmula de Rydberg fornece:

$$\delta_2 = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{8{,}945 - 8{,}545}} = 6 - \sqrt{\frac{13{,}61}{0{,}400}} = 6 - \sqrt{34{,}025} = 6 - 5{,}833 \approx 0{,}17. \quad \text{(G.41)}$$

O valor $\delta_2 = 0{,}17$ consolida o estado $6d$ em 8,54(5) eV.