

## Dinâmica de foto-excitação CIK dos isômeros do dicloroetileno

Maxwell S. Da Costa(PG)\*, Freddy F. Guimarães(PQ) \*maxwelltheochem@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74001-970, Goiânia – Go, Brasil

Palavras Chave: Dinâmica de excitação, Dicloroetileno, Aproximação Born-Oppenheimer, Energia Eletrônica, DFT.

### Introdução

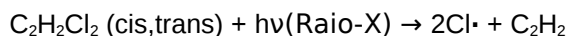
Quando elétrons de camada interna são excitados através da interação de uma molécula com a radiação de Raios-X ocorre a transferência do sistema para um estado eletrônico altamente energético. Dados teóricos e experimentais mostram que alguns desses estados eletrônicos são dissociativos e levam à ruptura de uma ou mais ligações químicas<sup>1</sup>. O canal de dissociação depende das propriedades do estado eletrônico acessado. Desta maneira, a transferência do sistema molecular para um estado eletrônico previamente selecionado permite remover fragmentos ou átomos específicos de uma molécula. Portanto, não é difícil vislumbrar lasers sendo usados para direcionar etapas em sínteses de compostos químicos.

Neste trabalho será realizado o estudo teórico da foto-excitação dos elétrons do orbital 1s do átomo de Cl (CIK) dos isômeros cis-, iso- e trans- da molécula de dicloroetileno. Os resultados apresentados são obtidos através da Dinâmica Born-Oppenheimer e têm como objetivo compreender os mecanismos de dissociação.

### Resultados e Discussão

As simulações computacionais das dinâmicas de excitação dos elétrons de camada interna do cloro foram realizadas utilizando o programa BODY<sup>4</sup> (Body Oppenheimer Dynamics), que calcula o movimento nuclear utilizando a mecânica clássica e os campos de força por meio de cálculos de estrutura eletrônica<sup>2</sup>. Estes são realizados pelo pacote computacional GAMESS<sup>3</sup> no nível DFT utilizando o funcional de correlação e troca B3LYP com a base 6-31G. A modelagem da excitação de camada interna foi feita utilizando a aproximação Z+1<sup>5</sup>.

As nossas simulações computacionais mostram que a foto-excitação dos elétrons do orbital 1s das espécies cis- e trans-dicloroetileno leva à quebra de ambas as ligações C-Cl. Nossos resultados mostram a formação de radicais segundo a equação química abaixo:



Um exemplo que ilustra a quebra das duas ligações C-Cl e apresentado na Fig. 1. Pode ser observado o aumento contínuo das ligações C-Cl após a foto- excitação de um dos cloros da espécie cis-dicloroetileno. Também é mostrado nesta figura

a variação da energia potencial em função do tempo, a qual é comparada com o principal modo vibracional acessado na transição eletrônica.

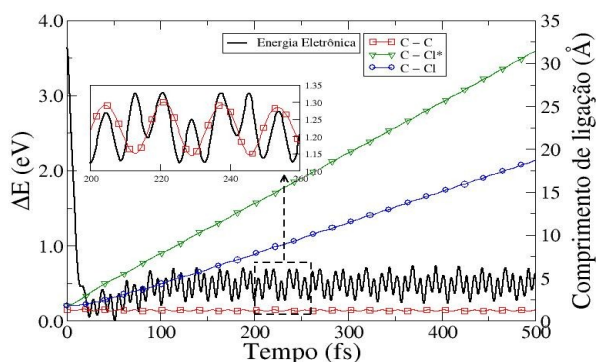


Figura 1. Variação da energia eletrônica (EE) e das distâncias interatômicas em função do tempo. A região em destaque foi redimensionada para efeito de comparação com a EE.

Os resultados da dinâmica de foto-excitação CIK do isômero iso-dicloroetileno mostra a quebra de uma única ligação C-Cl, no caso a ligação C-Cl\*. Como produto desta reação foto-química têm-se a formação de dois radicais:



### Conclusões

A modelagem computacional da foto-excitação dos isômeros do dicloroetileno mostram a fragmentação da molécula em espécies neutras e radicais. Para as espécies cis- e trans- observa-se uma dupla fragmentação formando dois radicais Cl· e uma molécula de etileno neutra. Já para a espécie iso- tem-se apenas a formação dos radicais Cl· e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl·.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro. MSC também agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

<sup>1</sup> Poulsen, M.D.; Skovsen E.; Staefeldt, H. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2097-2102.

<sup>2</sup> Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. Dover publications INC, 1ª edição, **1989**.

<sup>3</sup> Schmidt, M.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T., Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.

<sup>4</sup> Guimarães, F. F.; Martins, L. C.; Cesar, A. *Programa BODY (Born-Oppenheimer Dynamics)*, Universidade Federal de Goiás – Brasil, **2009**

<sup>5</sup> Oleksandr. P.; Timofei P.; Hans Å.; Vincenzo C.; Kenneth. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *260*, 11-28