

Comparação entre a aproximação Z+1 e o cálculo de buraco de camada real no estudo da dinâmica nuclear dos isômeros do dicloroetileno induzida pela foto-ionização dos elétrons da camada K do cloro (CIK)

Maxwell Severo da COSTA; Freddy Fernandes GUIMARÃES

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Brasil

maxwell@posgrad.ufg.br, freddy@quimica.ufg.br

Palavras-chave: Dinâmica de Ionização, Dicloroetileno, Aproximação de Born-Oppenheimer

1. INTRODUÇÃO

O estudo das dinâmicas de excitação e ionização de elétrons de camada interna tem sido frequente no meio científico. Este destaque pode ser atribuído às suas diversas aplicações, tais como: orientação de reações químicas (GUIMARÃES, et al. 2005) e controle de foto-dissociações (POULSEN, et al, 2002). Experimentalmente as excitações e ionizações podem ser obtidas com o uso de raios laser, na região dos Raios-X. 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.

Estudos de dinâmica molecular, a cerca da interação da molécula com campos eletromagnéticos externos de alta energia, fornecem informações relativas às respostas do sistema molecular em relação à perturbação externa. Dados teóricos e experimentais mostram que alguns desses estados eletrônicos são dissociativos e levam à ruptura de uma ou mais ligações químicas (POULSEN, et al, 2002). 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, mais rápido que o tempo de vida do estado eletrônico em questão (KUIPER, et al, 1994). Portanto, não é difícil vislumbrar lasers sendo usados para direcionar etapas em sínteses de compostos químicos.

Neste trabalho, será traçada uma comparação entre a aproximação Z+1 e o cálculo de buraco de camada real, através do estudo da dinâmica nuclear induzida pela foto-ionização dos elétrons do orbital 1s do cloro ($Cl1s^{-1}$) das espécies cis-, iso- e trans-dicloroetileno.

2. METODOLOGIA

Todos os cálculos de estrutura eletrônica deste trabalho foram realizados no nível

DFT (Density Functional Theory) (LEVINE, 1999) utilizando o funcional B3LYP com a base 6-31G, utilizando o pacote computacional GAMESS (SCHMIDT, et al, 1993).

A primeira etapa do trabalho consiste na otimização das estruturas iniciais dos três isômeros do dicloroetileno, que são as condições iniciais da dinâmica nuclear. Os isômeros do dicloroetileno podem ser apreciados na Fig. 1, juntamente com os ângulos e distâncias de ligação, relativos às geometrias otimizadas (teórico) e dados experimentais (SCHAFER, et AL, 1988) e (NAKATA, et al, 1982).

As simulações computacionais das dinâmicas nucleares induzidas pela ionização dos elétrons de camada interna do cloro foram realizadas utilizando o programa

BODY (Born-Oppenheimer Dynamics) (GUIMARÃES, et al, 2009), que calcula o movimento nuclear utilizando a mecânica clássica e os campos de força por meio de cálculos de estrutura eletrônica. As dinâmicas foram calculadas a partir de um tempo zero quando é considerada uma transição do tipo Franck-Condon (LEVINE, 1999) até um tempo de 500 fs. A modelagem da ionização de camada interna foi feita de duas maneiras distintas: a aproximação Z+1 e o cálculo do buraco de camada real.

A aproximação Z+1 consiste em substituir no cálculo de estrutura eletrônica o átomo ionizado de número atômico Z pelo átomo de número atômico Z+1. Deste modo o cloro (Cl) é substituído pelo Argônio (Ar) nos cálculos DFT. Vale salientar que durante o cálculo da dinâmica clássica a massa do átomo do Cl é mantida constante, ou seja, ela *não* é substituída pela massa do átomo de Ar. Já no cálculo de buraco de camada real, o elétron correspondente ao orbital 1s do Cl é realmente removido nos cálculos de estrutura eletrônica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As simulações computacionais das ionizações ClK das espécies cis-, iso-, e trans-dicloroetileno levaram a dinâmicas qualitativamente semelhantes entre os dois métodos. Neles a dinâmica de ionização dos isômeros do dicloroetileno mostra a quebra da ligação entre o carbono e o átomo de cloro que está sendo ionizado. Para a aproximação Z+1 este fato já era esperado, pois o cloro é substituído pelo átomo de Ar que é um gás nobre.

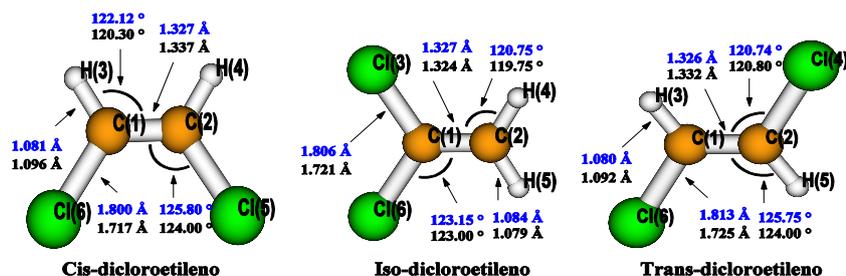


Figura 1. Geometrias mais estáveis dos isômeros do dicloroetileno obtidos através de cálculos DFT B3LYP/6-31G. Os valores seguem de cima para baixo na ordem: teórico e dados experimentais. As distâncias são dadas em Angstrom e os ângulos em Graus.

A variação da energia potencial em relação ao tempo de propagação da dinâmica dos núcleos é mostrada na Fig.2. Como pode ser observado, apesar das curvas não serem exatamente iguais, elas possuem comportamento qualitativo equivalentes. A diferença de energia entre as curvas de potencial é de no máximo 0.3 eV. Esta energia corresponde a ordem de um modo de vibração de estiramento, o que explica a semelhança entre a descrição dos métodos empregados. A principal diferença entre as curvas de energia potencial ocorre na dinâmica do trans-dicloroetileno, onde o potencial calculado utilizando a aproximação Z+1 possui dois ligeiros aumentos de energia durante a dinâmica. Esse aumento de energia ocorre devido a uma ressonância do Cl(4) entre os carbonos. Já na ionização onde foi utilizado o cálculo de buraco de camada real, não visualizamos tais aumentos de energia.

As simulações computacionais da dinâmica nuclear provocada pela foto-ionização CIK do iso-dicloroetileno mostram que tal ionização leva ao rompimento da ligação C(1)-Cl⁺(6) (linha com triângulos da Fig. 3) no cálculo utilizando a aproximação Z+1, assim como, o rompimento da ligação C(1)-Cl⁺(3) (linha contínua da Fig. 3) utilizando o cálculo de buraco de camada real. Onde o símbolo Cl⁺ representa Cl1s⁻¹.

Vale ressaltar que devido a molécula do iso-dicloroetileno ser simétrica, não há distinção dos átomos de cloro; portanto, a comparação do Cl(3) com o Cl(6) é válida. A comparação das geometrias do fragmento C₂H₂Cl⁺ no tempo de propagação 500 fs, mostra não haver diferenças significativas entre os métodos.

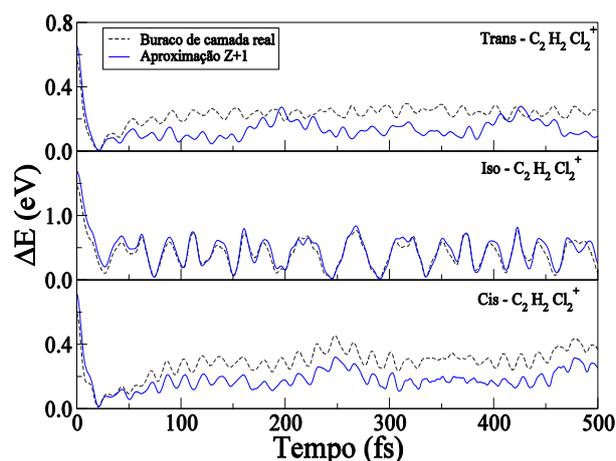


Figura 2. Gráfico comparativo das energias potenciais ΔE encontradas pela aproximação Z+1 e pelo cálculo de buraco de camada real, para as espécies trans-, iso- e cis-dicloroetileno. Todas as energias foram obtidas por cálculos DFT B3LYP/6-31G.

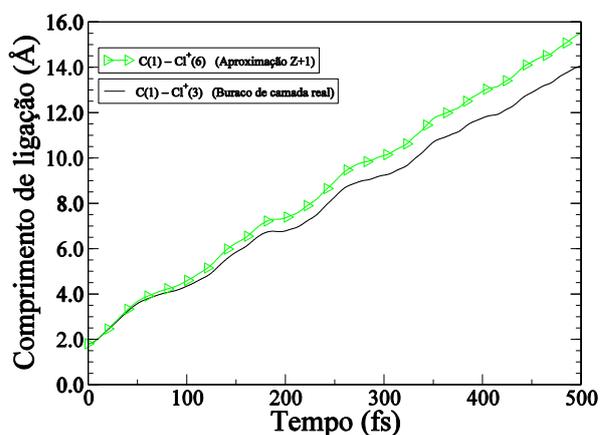


Figura 3. Variação da distância interatômica C-Cl⁺ em função do tempo, após a foto-ionização CIK do iso-dicloroetileno.

A dinâmica nuclear de foto-ionização dos elétrons de camada interna do cis-dicloroetileno também é similar entre os dois métodos de cálculo empregados. Os resultados relativos à quebra da ligação C(1)-Cl⁺(6) são apresentados na Fig. 4. A foto-ionização CIK do cis-dicloroetileno promove a quebra da ligação C-Cl⁺ em ambos os métodos. As linhas, contínua e com triângulos, da Fig. 4, representam a ligação C-Cl⁺ para o buraco de camada real e aproximação Z+1, respectivamente. Logo após a dissociação ocorre a ressonância do Cl(5) entre os dois carbonos, também em ambos os métodos. Essa ressonância é responsável pelo aumento da energia eletrônica entre 200 e 300 fs da dinâmica (Fig. 2). Esta transferência de átomos é geralmente observada para átomos leves como o hidrogênio (CESAR, et al, em manuscrito).

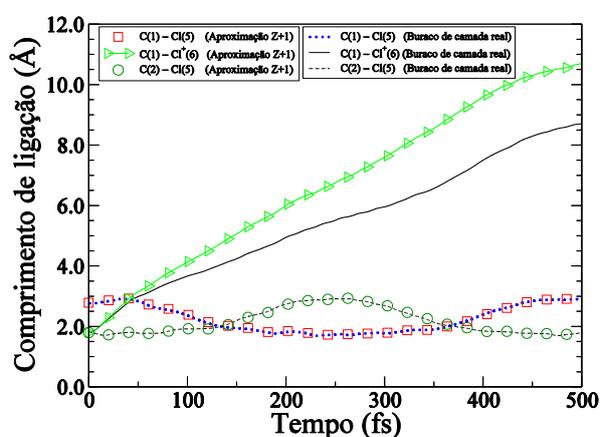


Figura 4. Variação das distâncias interatômicas C(1)-Cl⁺(6) e C(2)-Cl(5) em função do tempo, após a foto-ionização CIK do cis-dicloroetileno.

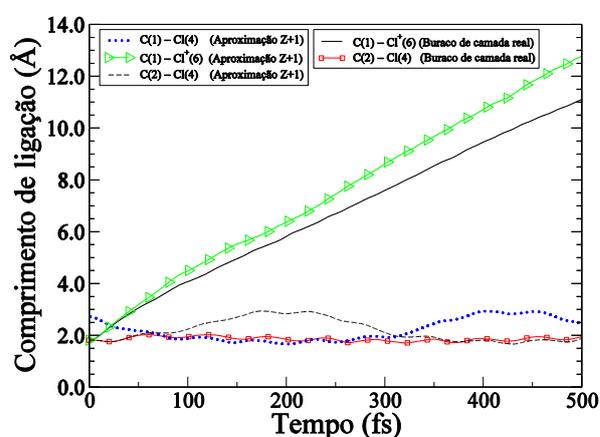


Figura 5. Variação das distâncias interatômicas C(1)-Cl⁺(6) e C(2)-Cl(4) em função do tempo, após a foto-ionização CIK do trans-dicloroetileno.

Na Fig. 5 é analisada a dinâmica de foto-ionização do trans-dicloroetileno. Neste caso há uma diferença na trajetória nuclear entre o cálculo de buraco de camada real e a aproximação Z+1. A dinâmica simulada utilizando a aproximação Z+1 mostra a quebra da ligação C-Cl⁺ (linha com triângulos da Fig. 5), e logo após, uma ressonância do Cl(4) entre os dois carbonos, podendo ser conferida pelas linhas, tracejada e pontilhada, da Fig. 5, indicando a variação da distância C(2)-Cl(4) e C(1)-Cl(4), respectivamente. A ressonância do Cl(4) entre os carbonos é responsável por um ligeiro aumento da energia eletrônica por duas vezes durante a dinâmica, entre 170 e 240 e entre 395 e 460 fs (ver Fig. 2). A dinâmica simulada utilizando o cálculo de buraco de camada real prevê a quebra da ligação C-Cl⁺, representada pela linha contínua da Fig. 5, porém não é observado o fenômeno da ressonância do Cl(4) entre os carbonos, observa-se apenas o estiramento da ligação C(2)-Cl(4) (linha com quadrados).

Os tempos de quebra das ligações C-Cl⁺ foram de 8.8 e 8.6 fs para a espécie iso-, 10.2 e 10.4 fs para a cis- e 9.8 e 10.0 fs para o trans-dicloroetileno, considerando respectivamente a aproximação Z+1 e o cálculo de buraco de camada real. Nos dois casos foi considerada a quebra da ligação C-Cl para comprimentos maiores que 1.97 Å. É interessante observar que em todos os casos são obtidos uma diferença de tempo de 0.2 fs para a quebra da ligação C-Cl⁺. Essa diferença é muito pequena, e como os aparatos experimentais existentes atualmente não têm sensibilidade suficiente para distinguir tempos de fragmentação da ordem de décimos de femtosegundos, podemos considerar que ambas as simulações são válidas na descrição da fragmentação molecular.

4. CONCLUSÃO

A dinâmica de ionização de um elétron do orbital 1s do cloro (Cl1s⁻¹) dos isômeros do dicloroetileno foi simulada usando dinâmica molecular com potenciais encontrados por meio de cálculos de estrutura eletrônica. Essa ionização promove a quebra da ligação C-Cl⁺ nas três espécies: cis-, iso- e trans-dicloroetileno, portanto é possível obter novas moléculas a partir deste tipo de ionização. Observamos também que a aproximação Z+1 gera resultados bem semelhantes ao cálculo de buraco de camada real, principalmente nos primeiros 100 fs da dinâmica, tempo bem maior que o tempo de meia-vida de um estado ionizado de camada interna.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CESAR A., COUTO, R. C., Da COSTA, M. S., GUIMARÃES, F. F., (em manuscrito)
GUIMARAES, F. F., GELMUKHANOV, F., CESAR, A., ÅGREN, H., **Chem. Phys. Letters**. 405, 398-403, 2005.
- GUIMARÃES, F. F., MARTINS, L. C., CESAR, A., Programa BODy (Born-Oppenheimer Dynamics), Universidade Federal de Goiás – Brasil, (2009).
- KUIPER, P., DUNLAP, I., **J. Chem. Phys.** 100, 4087 (1994).
- LEVINE, I. N., **Quantum Chemistry, Prentice Hall**, 5ª. edição (1999).
- NAKATA, M., KUCHITSU, K., **J. Mol. Struct.** 95, 205 (1982).
- POULSEN, M. D., SKOVSEN E., STAPEFELDT, H. J., **J. Chem. Phys.** 117, 2097-2102 (2002).
- SCHAFFER, L., EWBANK, J. D., SIAM, K., PAUL, D. W., MONTS, D. L., **J. Mol. Struct.** 145, 135 (1986).
- SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., ELBERT, S. T., GORDON, M. S., JENSEN, et al., **J. Comput. Chem.** 14, 1347 (1993).