

Estudos da Fragmentação de Confômeros Cis e Trans do ácido Fórmico Induzidas por Excitações Eletrônicas

Robson de Souza VIEIRA; Freddy Fernandes GUIMARÃES

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

v.robsonsouza@yahoo.com.br; freddy@quimica.ufg.br

Palavras-chave: ionização, fotofragmentação, simulações computacionais.

1- INTRODUÇÃO

Estudos de fotoionização e fotofragmentação de pequenas moléculas como o ácido fórmico, tem levado a uma melhor compreensão dos fenômenos de formação de biomoléculas que por sua vez podem esclarecer vários aspectos a respeito da origem da vida [1]. Este fato contribui para um maior desenvolvimento de estudos de fotofragmentação, sejam eles teóricos ou experimentais, no âmbito experimental o domínio de tecnologias como a radiação síncrotron fornece fótons de alta energia que, ao interagir com uma molécula podem fazê-la atingir um estado eletrônico excitado ou ionizado, ocorrendo em alguns casos a fragmentação molecular [2]. Quanto ao estudo teórico, a obtenção de computadores mais potentes torna possível a aplicação de métodos computacionais mais rigorosos, que permitem o estudo de estados excitados e dinâmicas de ionização, os resultados obtidos podem ilustrar de forma mais clara os fenômenos observados experimentalmente [1,2].

Este trabalho tem como objetivo a realização de cálculos de ionização de elétrons de valência e de camada interna para as conformações “cis” e “trans” do ácido fórmico. As simulações computacionais apresentadas mostram a dinâmica observadas pela indução de tais ionizações eletrônicas. Os resultados apresentados consistem em um estudo sistemático da indução de reações químicas intramoleculares, que podem ser experimentalmente provocadas pelo uso de lasers de frequência apropriada.

2- MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Os cálculos da dinâmica de foto-ionização foram feitos com o programa BODy [3], o programa Gamess [4] para a obtenção das geometrias otimizadas e obtenção dos potenciais de interação interatômicos, para construção e visualização de moléculas foram utilizados os

programas Molden e Xmakemol. Os cálculos de estrutura eletrônica são feitos no nível DFT com o funcional de correlação e troca B3LYP e a base TZV.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa do trabalho consistiu na determinação das geometrias de equilíbrio para as estruturas “cis” e “trans”, que são as geometrias com menor energia e que representam melhor as estruturas observadas experimentalmente. Tais geometrias podem ser apreciadas na Fig.1. As moléculas “cis” e “trans” apresentaram uma pequena diferença de energia de 0.2 eV, como pode ser observado na Tab. 1. Como esperado, devido à posição dos hidrogênios, a estrutura “Trans” apresenta uma menor energia, sendo a mais abundante em condições normais experimentais [5].

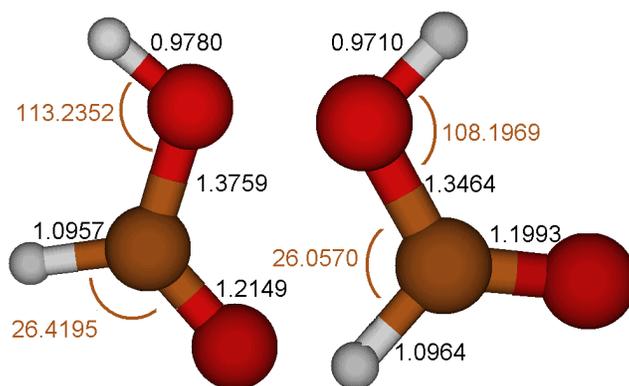


Figura 1. Geometrias otimizadas no nível de cálculo DFT-TZV dos confôrmeros “Cis” (esquerda) e “Trans” (direita). Ambas espécies são planares.

As geometrias obtidas neste estudo apresentam energia levemente menor que as obtidas em outros cálculos [5], apresentando uma diferença de energia entre os confôrmeros dentro da variação média esperada (ver Tab. 1). Esta diferença entre os resultados obtidos aqui em relação à literatura são devidos, principalmente, aos diferentes conjuntos de bases atômicas utilizados [5,6]. Bases maiores fornecem resultados com menores valores de energia; que entretanto, levam a uma maior dificuldade para convergir a função de onda eletrônica e um maior tempo computacional. Em cálculos de dinâmica Born-Oppenheimer[7] onde as funções de onda eletrônica são calculadas milhares de vezes, isto pode inviabilizar os cálculos tanto devido a impossibilidade de obter os resultados em um tempo razoável quanto na interrupção do cálculo devido a impossibilidade de obter os gradientes necessários para calcular a dinâmica dos núcleos.

Tabela 1. Valores obtidos para geometrias otimizadas dos confôrmeros de ácido fórmico.

Espécie	Energia / eV	ΔE / eV
Cis	-5161.2	0,2
Trans	-5161.4	
Valor médio encontrado em outros experimentos	-5137.5	0.1951 – 0.41996

Na Tab. 2 são representados os valores encontrados para as energias dos estados excitados. Conforme esperado, os valores da energia aumentam para ionizações de elétrons mais internos e as estruturas “cis” apresentam energias maiores em relação às moléculas “trans”. Apesar de estarmos tratando de um sistema molecular os orbitais moleculares de camada interna, como os da camada K, apresentam, em geral, uma grande contribuição de um único orbital atômico, permitindo interpretar de maneira efetiva o caráter atômico do orbital molecular e conseqüente atribuição deste como pertencente um determinado átomo da molécula. Para as camadas mais externas, ocorre a deslocalização dos orbitais e essa interpretação é inviabilizada.

Tabela 2. Valores de energia para excitação e ionização das moléculas de ácido fórmico.

Orbital molecular Excitado	Orbital atômico correspondente	Energias das moléculas após ionização / eV	
		“Cis”	“Trans”
11	-	-	-5148.761458337
10	-	-	-5146.813503057
9	-	-5145.423340614328	-5145.184574230
8	-	-	-5144.456587646
7	-	-5141.476636610196	-
6	-	-	-5139.110227831
5	O(2) – 2S	-5128.670629236046	-5128.566354559
4	O(2) – 2S O(3) – 2S	-5126.704517988612	-5126.090280427
3	C – 1S	-4864.578164549012	-4864.495554594
2	O(2) – 1S	-4622.034194625386	-4622.023150305
1	O(3) – 1S	-4620.422132517582	-4620.096991356

A fim de verificar possíveis fragmentos e diferenças entre os resultados para cada estrutura realizamos cálculos de dinâmica para ambos os confôrmeros “cis” e “trans”. Os nossos resultados mostram que a ionização de camada de valência para as espécies “cis” e “trans” do ácido fórmico apresentaram aumento na energia de 11.13 e 11.50 eV respectivamente. Estes valores são coerentes com os descritos em trabalhos experimentais [1], onde este valor de energia é inferior a 11.33 eV. A dinâmica considerando um transição

do tipo Franck-Condon após a ionização, mostra que há apenas uma pequena variação da energia potencial do sistema, com valor inferior a 0.5 eV. Isto indica uma estabilidade destes sistemas, não havendo neste caso a fragmentação do sistema molecular. Resultado análogo ao observado experimentalmente, onde a fragmentação do ácido fórmico só é detectada para energias de foto-ionização superiores a 12.7 eV [1].

Esta energia pôde ser alcançada adicionando-se momento à condição inicial [8], que não é considerada em uma transição do tipo Franck-Condon. Este acréscimo de energia pode ser atingido alterando-se a condição inicial do sistema no estado eletrônico ionizado. A introdução de uma energia cinética inicial para a molécula de cerca de 1.2 eV, na simulação computacional da dinâmica, mostra em alguns casos a formação dos fragmentos HCO e OH. Este resultado para uma fotofragmentação na camada de valência é obtido experimentalmente [1] para energias de ionização acima de 13,01 eV.

Tabela 3. Fragmentos observados nas simulações computacionais da dinâmica de foto-ionização do ácido fórmico.

Orbital molecular	Fragmentos observados	Energia de ionização (eV)
11	HCO(2) ---- O(3)H	12.896335731
10	-	14.814902699
9	HCO(2) ---- O(3)H	16.443777103
8	-	17.171790899
7	-	-
6	-	22.518123502
5	HCO(3)H ---- O(2)	33.091439509
4	HCO(2) ---- O(3)H	35.567513641
3	-	296.897554186
2	-	539.634643763
1	HCO(2) ---- O(3)H	541.296117424

Para a terceira energia de ionização, ionização do *HOMO* – 2, obteve-se uma energia de aproximadamente 14.6 eV. A partir desta energia, experimentalmente, utilizando radiação síncrotron como fonte de luz ionizante [1] foi observada a formação de vários outros fragmentos. As fragmentações previstas em nossas simulações computacionais, assim como, as energias de ionização podem ser observadas na Tab. 3.

Os resultados das dinâmicas de ionização dos orbitais 1, 4, 5, 9 e 11 geram fragmentos que são obtidos experimentalmente, havendo nestes casos apenas uma discrepância entre os valores de energia teóricos e os experimentais. O fragmento HCOO⁺ que experimentalmente é obtido em grande intensidade com energias acima de 14.09 eV não foi observado em nenhuma dinâmica de ionização.

4- CONCLUSÃO

Os cálculos computacionais, realizados para os confôrmeros de ácido fórmico, mostram que é possível fragmentar sua estrutura utilizando uma fonte com energia suficiente para ionizar seus elétrons de camada interna e valência. Os nossos resultados estão consistentes com dados da literatura, foram verificadas fragmentações para dinâmicas de ionização de algumas camadas mais internas. Para a ionização de valência, foram observados fragmentos, somente quando se considerou um momento inicial, obtendo também energias com valores próximos ao experimental. Portanto, observa-se a necessidade de levar-se em consideração várias condições iniciais no estudo da dinâmica para obtenção de resultados compatíveis com resultados experimentais.

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. S. Arruda, *Estudo Teórico-Experimental da Fotofragmentação do Ácido Fórmico na Região da Valência*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, (2009).
- [2] M. S. P. Mundim. *Espectroscopia de Multicoincidência Aplicada ao Estudo da Fotofragmentação de Moléculas Poliatômicas*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília. (2007).
- [3] F. F. Guimarães, L. C. Martins, e A. Cesar, Programa BODY (Born-Oppenheimer Dynamics), Universidade Federal de Goiás, Brasil, (2009).
- [4] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347.
- [5] J. H. V. Lenthe, F. B. V. Duijneveldt, M. M. M. V. Schaik. *Hartee-Fock and Mscfc Calculations on the Cis-Trans Isomerism of Formic Acid*, *Journal of Molecular Structure*, 88 (1982) 333-341, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- [6] L. Ziemczonek, T. Wróblewski. *Interaction of Low Energy Electrons With Formic Acid Monomer, Dimer and Trimer*, *Eur. Phys. J. Special Topics* 144, 251-254 (2007).
- [7] H. Tachikawa, *J Phys. Chem. A* 106, 6915-6921 (2002).
- [8] T. Kaneyasu, Y. Hikosaka, E. Shigemasa. *Electron-ion Coincidence Spectrometer for Studies on Decay Dynamics of Core-excited Molecules*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 156-158 (2007).