**[Edital 04/2022 - PIC/PIBIC/PIBITI/PIBIC-AF](https://submissoesic.propes.ufabc.edu.br/index.php/042022PROJ/index)**

**Título do projeto: Investigação sobre as estruturas moleculares e processos de fotoionização e dissociação iônica da molécula de 2-Imidazolidinona.**

1. **Introdução**

O conhecimento das estruturas eletrônicas e moleculares dos compostos, estados neutros e iônicos, assim como os parâmetros físico-químicos, é altamente importante para a busca pelo entendimento das propriedades químicas e físicas, reatividade, e estabilidade dos materiais diversos, e, portanto, permite desvendar as suas possíveis aplicações relevantes.

Tais informações sobre a estrutura da matéria e suas propriedades podem ser obtidas de forma altamente acurada tanto pelo emprego de métodos computacionais baseados em teorias mecânico-quânticas avançadas, quanto por meio do uso de radiação eletromagnética (fótons) em diferentes faixas de comprimentos de onda, em conjunto com técnicas experimentais modernas em espectroscopia fotoeletrônica e espectrometria.

Dentre um universo de sistemas moleculares de interesse no nosso grupo de pesquisa, destacam-se aquele relacionado com moléculas de interesse biológico. Neste contexto, o presente projeto propõe a investigação teórica de um sistema molecular pertencente a este grupo, por exemplo, a molécula de 2-Imidazolidinona (C3H6N2O). Esta molécula compõe do grupo de compostos de cadeia heterocíclica nitrogenada, e muito importantes em processos químicos e principalmente biológicos, assim como por exemplo, as bases nitrogenadas de DNA e RNA. A molécula 2-imidazolidinona possui aplicações em herbicidas, inseticidas, inibidores de corrosão, e ainda é utilizada como intermediário na produção de antibióticos, dentre outras.

O estudo sobre o comportamento dos compostos quando estes são expostos à radiação eletromagnética ionizante, fornecem dados relevantes sobre a dinâmica de como os estados quânticos e estruturas moleculares dos compostos se comportam mediante absorção de fótons (principalmente nas regiões espectrais desde o ultravioleta de vácuo até os raios-x), assim como possibilitam desvendar os complexos mecanismos de formação e quebra de ligações químicas, termoquímica, e prover informações adicionais sobre estabilidade e reatividade de tais sistemas. A exploração destes temas compõe a base fundamental deste projeto.

1. **Objetivos**

Propõe-se, neste projeto de pesquisa (em nível de iniciação científica), o emprego de metodologias de pesquisa científica, e os fundamentos e métodos avançados de mecânica-quântica (baseados em métodos do tipo *ab initio* e da teoria do funcional de densidade-DFT), para o estudo (majoritariamente em nível teórico) de molécula(s) poliatômica(s) de interesse biológico e tecnológico, em fase gasosa.

Seguem as informações mais relevantes sobre o(s) sistema(s) molecular(es) de interesse que serão investigadas/determinadas ao longo do projeto:

1. Estrutura eletrônica e geometrias moleculares, para molécula neutra e íon(s) moleculares em suas configurações mais estáveis;
2. Energias de ionização e dissociação molecular;
3. Termoquímica (entalpias de formação e de reação);
4. Principais rotas de quebra de ligações químicas e formação de fragmentos iônicos (em conjunto com dados experimentais, quando disponíveis).

Além disso, dependendo do seu nível de desenvolvimento no projeto, a discente poderá (adicionalmente) aprender sobre outras importantes técnicas experimentais de espectroscopia eletrônica e espectrometria de massas, e aplicações de radiação síncrotron (com as quais o no nosso grupo de pesquisa também tem vasta experiência de atuação), com a finalidade de prover ainda mais ferramentas para a estudante estender os seus conhecimentos adquiridos, e relacionar/aplicar tais temas com o(s) sistema(s) molecular(es) alvo(s) deste projeto.

Com esta proposta, se espera fornecer à discente um amplo conjunto de novos conhecimentos fundamentais em ciências físicas e químicas, as quais certamente contribuirão para avanços na sua formação acadêmica, de iniciação científica, e profissional.

1. **Técnicas e métodos propostos**

Os resultados teóricos a serem buscados neste projeto serão obtidos majoritariamente por meio cálculos computacionais baseados nos métodos e teorias mecânico-quânticas, disponíveis através do software computacional Gaussian 09 (juntamente com o pacote Gaussview), disponíveis nas estações de trabalho do laboratório do nosso grupo de pesquisa. Os métodos de cálculos e procedimentos dos softwares Gaussian 09W e Gaussview estão amplamente disponíveis, e bem descritos na literatura (ver referências).

Os níveis de cálculos e métodos teóricos, os quais serão progressivamente estudados e utilizados no ambiente do pacote Gaussian 09W são: HF (Hartree-Fock), DFT (Teoria Funcional da Densidade), MPn (Teoria da Perturbação de Moller-Plesset de ordem *n=2,3,4*). Estes níveis de teorias, em conjunto com funções de bases de tamanhos adequados (por exemplo: 6-311+G\*\*, AUG-CC-PVTZ, dentre outras), são reconhecidos na literatura por serem bastantes consistentes e suficientemente acurados determinação dos parâmetros moleculares de interesse para este projeto.

Em caso(s) de necessidade, métodos mais sofisticados (e consequentemente, muito mais custosos computacionalmente) tais como o *Coupled Cluster* (CCSD, CCSD-T) poderão ser usados.

Para a determinação de energias de ionização e parâmetros termoquímicos, além dos métodos acima citados, os chamados “métodos compostos” do tipo Gn (Gaussian-n)e CBS (Complete Basis Set), reconhecidos por sua elevada acurácia, poderão ser utilizados.

O passo inicial é a otimização das geometrias da(s) molécula(s), com a finalidade de encontrar os estados estáveis (de mínima energia, ou estados fundamentais), seja no estado de carga eletrônica neutra, e em estados de carga não-nula, como nos íons moleculares. A partir da correta determinação das estruturas estáveis, pode-se então extrair as informações relevantes sobre energias e termoquímica das respectivas espécies em estudo.

Além disso, os prováveis fragmentos iônicos e neutros, que podem ser produzidos mediante absorção, por parte da molécula, de quantidades de energia suficientes (induzidas por radiação eletromagnética, por exemplo) também podem ser investigados/determinados por meio destes métodos teóricos, e comparados com dados experimentais (quando disponíveis). Vale ressaltar que o nosso grupo já dispõe de um vasto conjunto de dados experimentais e teóricos para moléculas do grupo proposto neste projeto, bem como diversas publicações com sistemas similares.

Embora não esteja no foco de objetivos principais deste projeto proposto, com base no seu progresso, eventualmente a estudante de iniciação científica poderá também aprender, de forma introdutória, sobre algumas técnicas experimentais de espectroscopia/espectrometria que são usadas no âmbito de outros projetos do nosso grupo de pesquisa. Se destacam, as técnicas experimentais de espectroscopia de fotoelétrons, e de coincidências elétron-íon, as quais têm sido utilizadas (separadas ou em conjunto) com a finalidade de investigar com elevada acurácia os processos de caracterização estrutural, fotoionização, energias de dissociação, e mecanismos de fotofragmentação de moléculas poliatômicas: espectrometria de massas por tempo de voo (TOF-MS), espectroscopia de fotoelétrons (UPS, XPS, NEXAFS), e coincidências fotoelétron-fotoíon (PEnPICO, com n=1,2,3).

A aplicação de tais técnicas de excitação eletrônica e fotoionização se dá por meio do emprego de uma fonte de radiação monocromática (proveniente do laboratório síncrotron LNLS, por exemplo) cobrindo desde o ultravioleta de vácuo (UVV) até os raios-X moles (~ 7 – 3000 eV). A absorção desta radiação por parte de uma molécula pode induzir os processos de ionização, seguido de fragmentação iônica molecular, com a correspondente coincidência entre elétron-íons gerados. As análises adequadas destes dados fornecem os meios para determinação de propriedades moleculares e físico-químicas dos compostos em estudo.

Como exemplo, a técnica de coincidência simples, fotoelétron-fotoíon, é conhecida como PEPICO (PhotoElectron PhotoIon Coincidence), e consiste basicamente na detecção em coincidência de um fotoelétron ejetado a partir da ionização da molécula M e do íon (m1+ ) correspondente produzido neste processo.

M + *hν* → m1+ + e- (PEPICO)

Dependendo da energia interna adquirida no processo de fotoionização da molécula e formação do íon m1+, este íon molecular pode sofrer processo(s) de dissociação iônica resultando por exemplo em fragmentos iônicos e neutros: m1+ → m2+ + m3 , os quais também podem ser analisados e estudados.

Devido à presença de um campo elétrico homogêneo na região de interação do espectrômetro de massas por tempo de voo, os elétrons e os íons gerados são acelerados em sentidos opostos. Ao ser detectado, o elétron dá origem a um sinal de inicialização na experiência, enquanto o íon dá origem a um sinal de término. Estes sinais são devidamente amplificados e discriminados através de uma eletrônica rápida antes de atingir um conversor de sinais (TDC). Como resultado, obtém-se um espectro de massas da molécula, na modalidade PEPICO.

A partir da determinação dos tempos de voo das espécies geradas (normalmente da ordem de nanosegundos), os íons detectados são analisados e caracterizados com base em suas razões massa/carga, bem como suas energias e intensidades relativas podem ser determinadas, como função da energia da radiação incidente.

Normalmente, a combinação de dados experimentais e parâmetros teóricos calculados tendem a fornecer as melhores condições científicas para um conhecimento aprofundado e acurado sobre dos sistemas moleculares em estudo, e suas propriedades mais relevantes. Assim, dependendo da performance da estudante, esta temática experimental poderá também eventualmente ser incorporada e/ou aprofundada numa fase mais avançada deste presente projeto de IC, ou num outro projeto subsequente de IC ou pós-graduação.

1. **Metodologia de trabalho**

A fase inicial do projeto consiste no estudo e aprendizado (em nível compatível com iniciação científica) sobre os métodos e teorias abordados nesta proposta, assim como sobre o(s) sistema(s) molecular(es) escolhido(s), e uso adequado dos softwares de cálculos mecânico-quânticos e estatísticos.

A partir da aplicação dos conhecimentos já aprendidos pela discente nos cursos de graduação sobre estrutura da matéria, e avançando em estudos sobre novos conhecimentos sobre os princípios e técnicas teóricas baseadas na mecânica-quântica e técnicas experimentais de espectroscopia eletrônica, conforme já citados nesta proposta, será possível progressivamente buscar os caminhos para objetivos propostos para o sistema escolhido, em princípio, a molécula de 2-Imidazolidinona (C3H6N2O), e/ou sistema similar.

Propriedades moleculares que podem ser determinadas:

1. Geometrias moleculares (parâmetros: distancias interatômicas, ângulos de ligações, diedros, etc.);
2. Configurações eletrônicas (em níveis de valência e camadas internas);
3. Níveis de energia eletrônica;
4. Parâmetros termoquímicos;
5. Energias de ionização moleculares;
6. Energias de fotodissociação iônica;
7. Caracterização de possíveis produtos de fotoionização e fragmentação molecular;
8. Comparação com dados experimentais (quando disponíveis).

As ferramentas primordiais para e execução deste projeto são basicamente os softwares Gaussian 09W e Gaussview (para a determinação dos parâmetros teóricos quânticos, e visualização), juntamente com os softwares Origin Pro e Excel (para análise estatística dos dados), os quais estão disponíveis nos computadores do laboratório do grupo de pesquisa.

O objetivo mais importante deste projeto consiste no domínio adequado sobre métodos mecânico-quânticos mais usados em pesquisas para determinação de estruturas e propriedades físico-químicas e termoquímicas de moléculas poliatômicas, especialmente aquelas classificadas no grupo de espécies orgânicas de interesse biológico e industrial. Para tal, deve-se construir um nível de conhecimentos suficientes sobre o(s) pacotes computacionais mais usados, sendo o pacote Gaussian um dos mais utilizados e eficientes.

Um nível de teoria é completamente descrito na entrada do software Gaussian fazendo a seguinte combinação: *Method/Basis set,* por exemplo: # B3LYP/6-311+G\*\* (neste caso tem-se como nível teórico definido um dado funcional DFT e uma base tipo triplo-zeta). Uma vez fornecida uma geometria (e estado quântico) inicial do sistema molecular, e adicionando descrição uma chave de entrada (*keyword*: *Opt, Freq, SP, etc.*, para indicar quais propriedades se busca calcular) na linha de comando geral (junto com o nível de teoria desejado) o sistema estará pronto para realizar as rotinas, e ao final fornecer um arquivo de saída com os resultados que serão posteriormente interpretados e analisados.

Estas rotinas serão aprendidas em detalhes, testadas em sistemas mais simples e depois aplicadas intensivamente para investigar o sistema molecular escolhido, em diferentes níveis de teorias, de modo a extrair as propriedades de interesse sobre a molecular neutra, íon(s) molecular(es), e possíveis fragmentos de processos de dissociação.

Em adição, a aluna deverá se familiarizar com as pesquisas em bases bibliográficas, tais como *Web Of Science*, *Science Direct*, *Periódicos CAPES*, etc., fazer leitura de artigos científicos relevantes ao projeto, e consultar bases de dados e informações moleculares relevantes, tais como do NIST, etc.

Finalmente, o principal ingrediente para a execução satisfatória deste projeto é o real interesse e dedicação por parte da estudante de iniciação científica, e contando com a orientação e experiência do professor responsável.

#### Cronograma proposto

Na fase inicial deste projeto (meses 1-3), propõe-se o estudo/aprofundamento sobre fundamentos de estrutura da matéria, métodos mecânico-quânticos, espectroscopia eletrônica, sistemas moleculares de interesse, e ampla pesquisa bibliográfica.

Em seguida (meses 3-6), a aluna aprofundará os estudos sobre os métodos e modelos teóricos de cálculos mais adequados, e aprenderá a usar adequadamente os softwares Gaussian 09W, Gaussview, e Origin Pro.

Nos meses 6-9, espera-se a obtenção dos dados teóricos, e aprender a fazer a análise e interpretação básica de dados obtidos.

A partir daí, e até a fase final do projeto, a aluna deverá estar apta para efetuar a análise aprofundada de um conjunto completo de dados, incluindo dados experimentais (se disponíveis), refinar os cálculos em níveis mais avançados (quando necessário), e determinar as suas propriedades fundamentais conforme consta objetivos propostos.

Finalmente, a aluna deverá produzir os relatórios de atividades parciais, preparar o relatório final (para entrega ao final do mês 12), e apresentar os resultados obtidos em eventos científicos.

Com base nos resultados obtidos (qualidade e nível de aprofundamento), esperamos que os resultados possam resultar posteriormente na produção de publicação científica em revista indexada de qualidade.

**Referências:**

1. Atkins, P. , *Físico-Química*, Ed. 9, vols. 1 e 2, LTC, (2012).
2. Foresman J. B. and Frisch Æ., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed., Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2015).
3. Jensen, F. , *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons; 2nd ed. (2007).
4. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, Ed. 4, Wiley, (2014).
5. Baer T., Hase W.L., *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. (1996) Oxford University Press, New York.
6. De Hoffman, E., *Mass Spectrometry*: *Principles and applications*, (2007), Wiley.
7. Rogério, D. O.; Lago, A. F. . *Investigation of the neutral and cation chloroacetone molecular structures and spectroscopic properties by ab initio and density functional theory methods*. *Journal of Molecular Structure*, v. 1220, p. 128703-8, (2020).
8. Rogério, D. O.; Cavasso-Filho, R. L ; Lago, A. F. . *VUV-Induced Photodissociation of the Chloroacetone Molecule Studied by Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 32, p. 2186-2195, (2021).
9. Lago, A. F. ; Rogerio, D. O.; Farias, D. B.; Cavasso-Filho, R.L.; Dávalos, Juan Z. . *Investigation of the molecular structure and VUV induced ion dissociation dynamics of the 2- azetidinone (C3H5NO)*. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 35, p. e8988-1-e8988-11, (2021).

9. Manual do software Origin Pro 8 (online).

10. Manuais dos softwares Gaussian 09W e Gaussview (online).

11. Bases de dados moleculares (online): https://webbook.nist.gov/chemistry/