



Método DFT na investigação do Butano (C₄H₁₀): Sua conformação de energia, modos vibracionais e espectro Raman teórico

Asaf Ribas¹ 

Resumo

O método Teoria Funcional de Densidade (DFT) foi aplicado no processo de investigação vibracional e conformação de energia total no gás Butano. A Teoria Funcional de Densidade (DFT) está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de química computacional e física do estado sólido. A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo permite determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos. Os cálculos DFT foram importantes para definir a assinatura vibracional das ligações químicas, principalmente das O-H, C=C, C-H₃ e C-H₂, presentes no gás e também dos estados de maior e menor energia sendo: (-6,13480441x10⁵ KJ/mol) e (-6,13479817x10⁵ KJ/mol). Através do método DFT, foi possível encontrar e visualizar a geometria otimizada da molécula em estudo. O espectro Raman é conhecido por ser uma espécie de identidade, um RG da molécula, contendo suas características únicas. Através do espectro Raman teórico foi possível identificar o modo vibracional de estiramento: simétrico e assimétrico e o modo de deformação angular: simétrica no plano (tesoura) e angular assimétrica no plano (balanço).

Palavras-Chave: Método DFT, Conformação de energia, Modos vibracionais, Espectro Raman.

DFT method in the investigation of Butane (C₄H₁₀): Its energy conformation, vibrational modes and theoretical Raman spectrum. Density Functional Theory (DFT) has been applied in the process of vibrational investigation and total energy conformation in Butane gas. Density Functional Theory (DFT) is among the most popular and versatile methods available for studies of computational chemistry and state physics. solid. The function of a time-independent determination time reserve system of many electrons and fundamental nucleus. The DFT signatures were important to define the vibrational energy of the largest, H₆, mainly O=C, C=C, C, present in the gas and the smallest being: (1352684x10⁵ KJ/mol) and (-6.13500585x10⁵ KJ/mol) . Through the DFT method, it was possible to find and visualize an optimized geometry of the molecule under study. Raman is known to be a spectrum of a kind of identity, an RG of the molecule, containing its unique characteristics. Through the theoretical Raman spectrum it was possible to identify the vibrational stretching mode: symmetrical and asymmetrical and the angular deformation mode: symmetrical in the plane (scissors) and Angular asymmetrical in the plane (swing).

Keywords: DFT Method, Energy Conformation, Vibrational Modes, Raman Spectrum.

¹ Fundação Universidade Federal de Rondônia - UNIR

1. Introdução

O butano é um hidrocarboneto saturado, pois não possui ligação dupla em sua estrutura molecular, o mesmo pertence à da família dos alcanos e de fórmula C_4H_{10} , é possível visualizar sua forma geométrica e estrutura molecular, composta por átomos de carbono e hidrogênio, como mostrado na Figura 1.

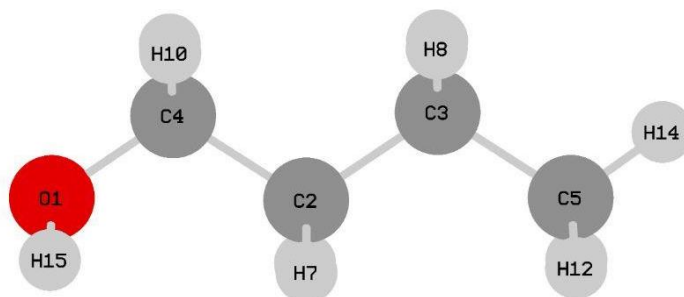


Figura 1: Estrutura molecular do gás Butano.

Mediante a realização deste estudo foram adquiridos conhecimentos peculiares sobre os modos vibracionais ativos em Raman através do espectro teórico, o mesmo propiciou analisar as frequências vibracionais da molécula objetivo de estudo, assim também como propriedades conformacionais da molécula para seu estado fundamental de energia. Estudos anteriores afirmam a relevância de utilizar cálculos computacionais para obter os dados vibracionais e conformacionais. Os métodos quanto-mecânicos ab initio e semi-empírico são baseados no uso de um conjunto de leis chamadas de Mecânica Quântica. A aplicação da mecânica quântica a problemas de química é chamado de Química Quântica. A mecânica quântica permite o cálculo da energia de átomos e moléculas e portanto forma a base de sistemas de modelagem química. Para descrever o estado de um sistema, em mecânica quântica, foi postulada a existência de uma função de coordenadas chamada função de onda ou função de estado Ψ , que é a solução da equação de Schrödinger (Thais Horta Álvares da Silva, p. 8, 2016) ainda segundo Thais Horta Álvares da Silva, iniciando com uma geometria nuclear, com os cálculos de mecânica quântica a equação de Schrödinger é solucionada. São obtidas a energia da molécula e a função de onda associada, para este arranjo de elétrons e núcleos. A função de onda contém todas as informações sobre a molécula e a partir dela podem ser calculadas todas propriedades eletrônicas da molécula.

2. Metodologia

2.1 Gás Butano

O butano é um gás natural, retirado do petróleo, é plausível dizer que o mercado de gás natural é recente. A ingressão deste energético como atividade econômica no cenário mundial se deu no início do século XX, desenvolvendo-se irregularmente nas diversas regiões do planeta (LAUREANO, 2002). Já o uso do gás natural como fonte de suprimento energético se deu principalmente a partir dos choques do petróleo, ocorridos nos anos de 1973 e 1979, caracterizados pela elevação dos preços provocada pela Organização dos Países Exportadores do Petróleo (OPEP), que levou as grandes potências consumidoras a diversificarem seus



suprimentos de energia (GOMES, 1996). O butano objeto de estudo deste artigo é utilizado pela maioria dos brasileiro no seu dia-a-dia, seja na utilização da botija gás de cozinha; é matéria-prima na produção de borracha sintética e também é utilizado para aquecer saunas e piscinas, entre outras utilidades. Por se tratar de um componente químico importante para o nosso dia-a-dia, o presente artigo retirou do banco de dados MolView o arquivo em formato **.Mol**, para as análises já mencionadas. O MolView é um site que visa difundir ainda mais a ciência compartilhando dados com os mais diversos pesquisadores de todo o mundo de forma gratuita.

2.2 Espectro Raman

O espectro é uma imagem e as imagens são uma maneira poderosa de compartilhar a ciência da amostra objeto de estudo. O brilho, o contraste e a cor da imagem podem ser usados para enfatizar informações importantes. Ao sobrepor ou combinar imagens individuais, você pode exibir várias espécies ou parâmetros ao mesmo tempo e fazer análises valiosas e precisas. O espectro Raman é compreendido como a impressão digital da amostra, como se fosse o nosso RG ou CPF cada pessoa tem um é único, assim também as moléculas possuem características únicas e podem ser visualizadas pelo espectro Raman seu "RG". Para esse estudo em especial o espectro Raman foi obtido através do software GAUSSIAN 09, com faixa espectral de 0 a 4000 cm^{-1} , por compreender uma região de interesse (região de impressão digital da amostra). Para o estudo em questão foi utilizado o conjunto de base 6-311G(d,p).

2.3 Método DFT

O Método Teoria Funcional de Densidade (DFT) foi empregado no pacote computacional GAUSSIAN 09 (FRISCH *et al.* 2009), concedendo energia harmônica e frequências vibracionais da molécula do gás butano. Dentre os parâmetros do cálculo DFT, utilizou-se a função híbrida (BECKE 1993; HUANG 2016) de três parâmetros (B3), usada para uma troca de termos funcionais (LYP) não locais. A função de correlação LYP é aceita como a abordagem mais econômica para calcular a estrutura molecular, frequências vibracionais e energia de estruturas otimizadas (LEE 1988; WU 2012). A polarização ("d" e "p") indicam uma performance mais apurada sobre átomos de hidrogênio e oxigênio respectivamente.

3. Resultados e Discussão

3.1 Conformação de Energia do gás Butano

Barreira de rotação ou barreira energética são termos associados a resistência de rotacionar que uma determinada ligação química possui, para cada modo de ligação existe um valor de barreira rotacional associado. Através do software Gaussian 09, foi realizado o cálculo computacional, o mesmo teve 02 horas, 19 minutos e 14 segundos de duração, optando pelo tipo de cálculo **SCAN**, pelo método DFT, no conjunto: B3LYP, com base 6-31G(d), com a realização de tal cálculo obtivemos perfis de conformação de energia da molécula para 51 coordenadas escaneadas, é possível visualizar pelo gráfico mostrado na Figura 2.

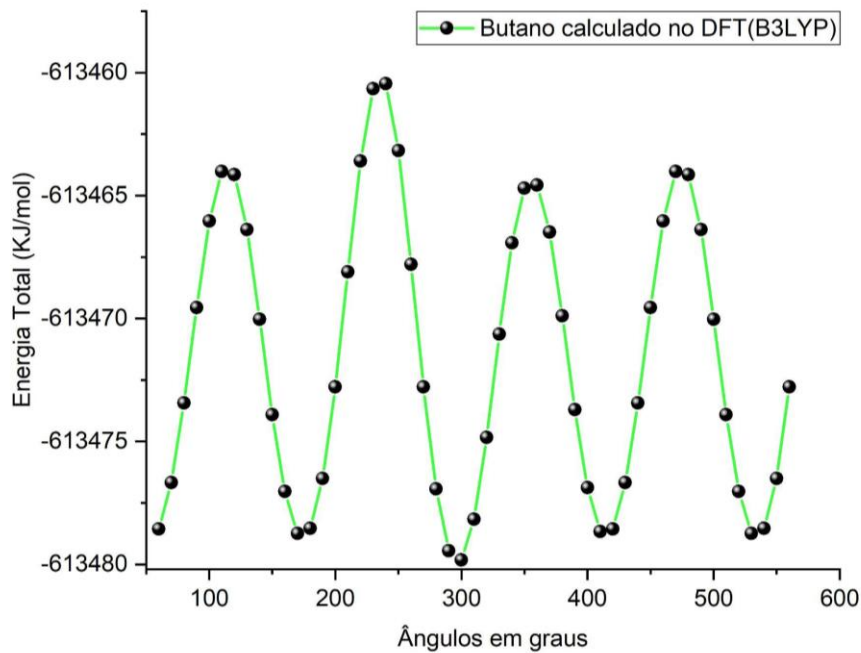


Figura 2: Barreira à rotação interna na molécula de gás butano calculada no nível de teoria DFT(B3LYP) com o conjunto de base 6-31G(d)

O estado de maior energia para a molécula do gás butano assume o perfil geométrico mostrado na Figura 3, com um valor energético de $-6,13480441 \times 10^5$ KJ/mol.

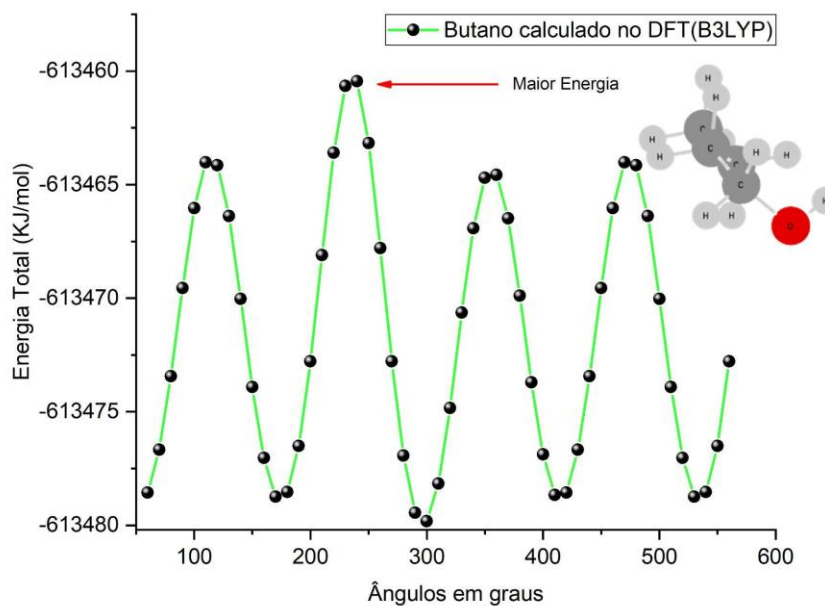


Figura 3: Espectro e Geometria otimizada de maior energia do gás butano calculada no nível de teoria DFT(B3LYP) com o conjunto de base 6-31G(d).

Como resultado, ainda obtivemos o perfil geométrico para o estado de menor energia como mostrado na Figura 4, com valor de energia $-6,13479817 \times 10^5$ KJ/mol.

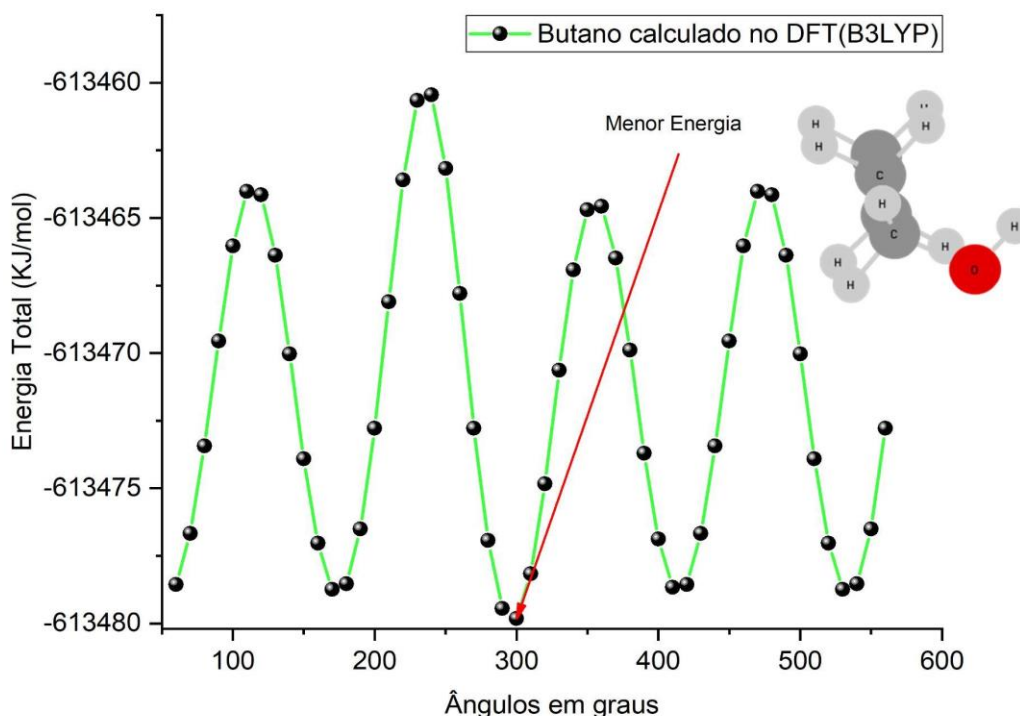


Figura 4: Espectro e Geometria otimizada de menor energia do gás butano calculada no nível de teoria DFT(B3LYP) com o conjunto de base 6-31G(d)..

A Análise Conformacional é a análise da variação de energia que a molécula sofre com os grupos girando em torno de uma determinada ligação simples. Para o C_4H_{10} ambos os estados de energia maior e menor a conformação é denominada eclipsada, “A conformação eclipsada, contém as ligações do átomo da frente encobrindo exatamente as ligações do átomo que fica para trás (mais distante do observador)” (Patrícia Bulegon Brondani, 2021). Como é mostrado na figura 5, indicado pelas setas de cor azul, os átomos de ligação H-C-H cobrem outro grupo de átomos com a mesma ligação.

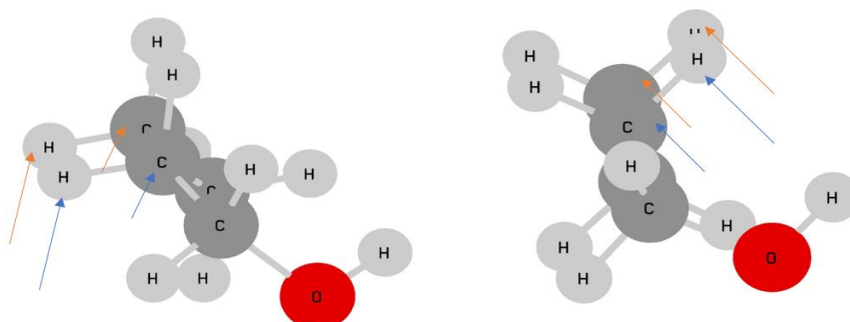


Figura 5: Geometria otimizada de maior e menor energia do gás butano calculada no nível de teoria DFT(B3LYP) com o conjunto de base 6-31G(d).

3.2 Espectro Raman e Análise

O segundo cálculo com duração de 00 horas, 10 minutos e 59 segundos, optando pelo tipo de cálculo **OPT+FREQ**, pelo método DFT, no conjunto: B3LYP, com base 6-311G(d,p), apresentou o espectro Raman como mostrado na Figura 6.

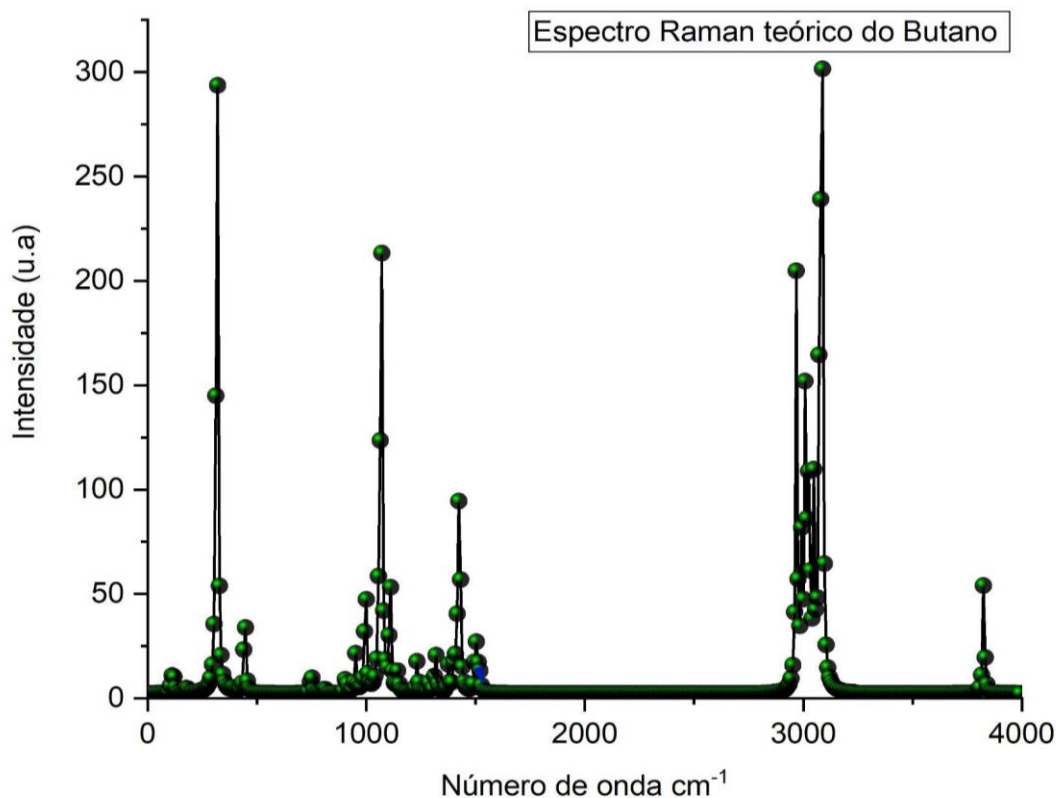


Figura 6: Espectro Raman da molécula de gás butano calculada no nível de teoria DFT(B3LYP) com o conjunto de base 6-311G(d,p).

O espectro Raman da molécula C_4H_{10} , fornece os modos vibracionais da mesma. “Em qualquer grupo de três ou mais átomos, em que pelo menos dois sejam idênticos, há dois modos de estiramento: simétrico e assimétrico” (DONALD L. PAVIA | GARY M. LAMPMAN | GEORGE S. KRIZ | JAMES R. VYVYAN, pag 18, 2012). Como mostrado na Figura 6 os picos de onda 2999 (cm^{-1}) indicado pela seta vermelha e 3051(cm^{-1}) também indicado pela seta vermelha . Tais pontos são modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico respectivamente. É comum nas regiões de grandes picos haver esses modos vibracionais o que nos leva a concluir que em regiões onde os modos de estiramento se encontram a energia é maior que em outras regiões.

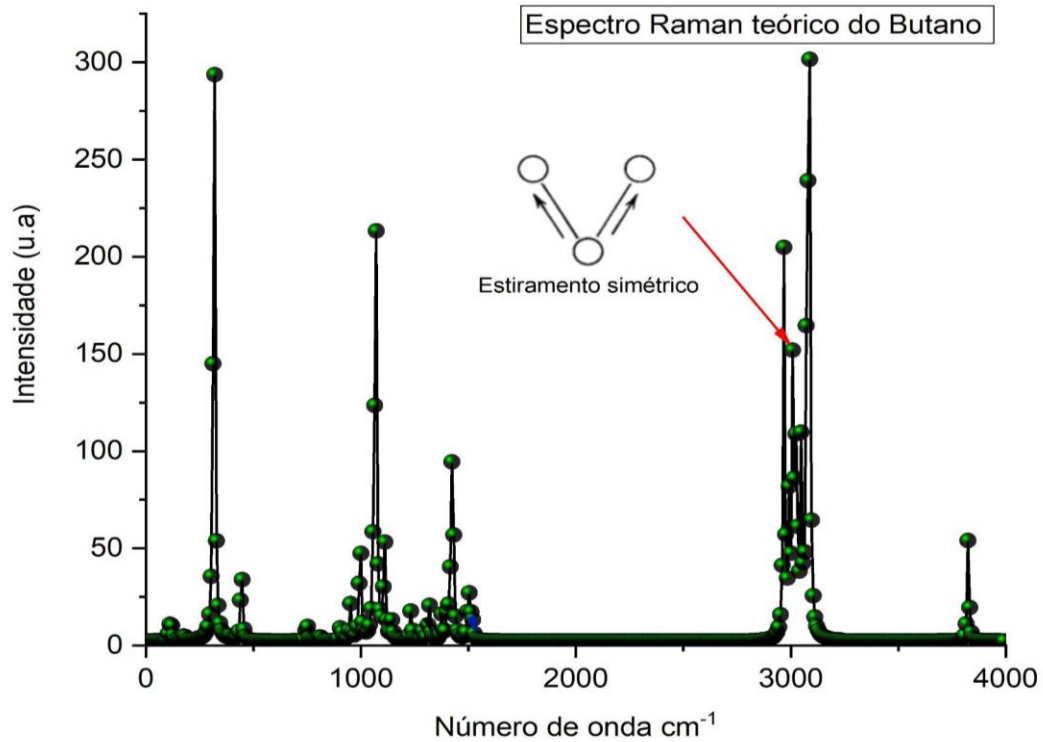


Figura 7: Espectro Raman teórico no pico 2999 cm^{-1} mostrando um modo vibracional de estiramento.

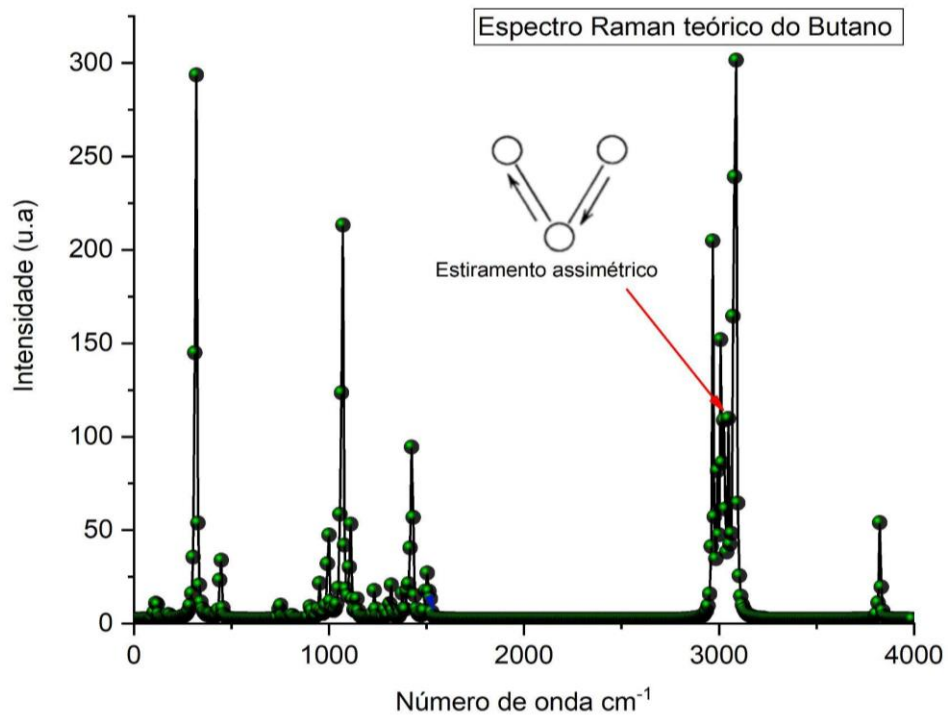


Figura 8: Espectro Raman teórico no pico 3051 cm^{-1} mostrando um modo vibracional de estiramento.

Outro pico de onda interessante para se analisar encontra-se na posição 1426 cm^{-1} , como mostrado na Figura 9, uma deformação caracterizada tesoura, regiões onde permeiam essas deformações são conhecidas por regiões de baixa energia.

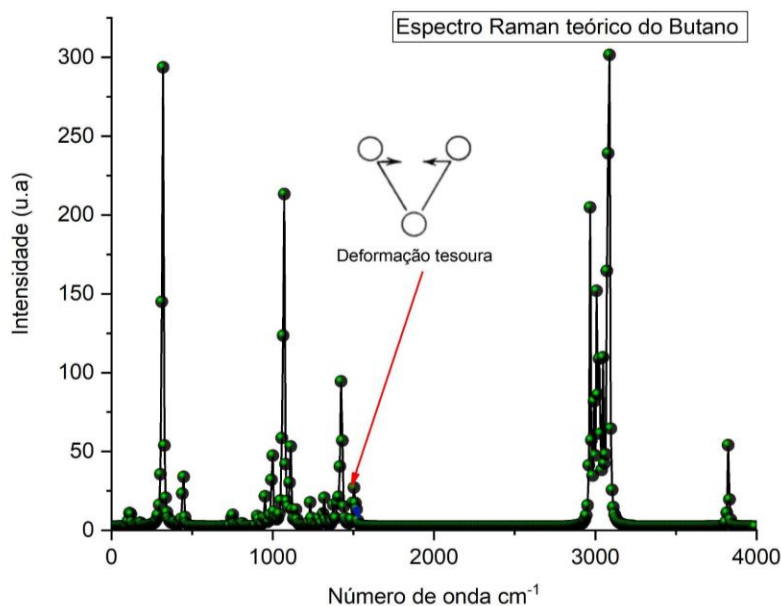


Figura 9: Espectro Raman teórico no pico 1426 cm^{-1} mostrando um modo vibracional de deformação.

Outro pico de onda interessante para se analisar encontra-se na posição $1.426,71\text{ cm}^{-1}$, uma deformação angular assimétrica no plano caracterizada balanço é mostrado na Figura 10, regiões onde permeiam essas deformações são conhecidas por regiões de baixa energia.

4. Conclusão

Os espectros Raman via método DFT Teoria Funcional Densidade (B3LYP), mostrou bandas espectrais de interesse no estudo de modos vibracionais para o Butano. **Bandas específicas em 1426 e 3024 e 3051 cm^{-1} foram identificadas e associadas a modos de vibração da molécula, caracterizadas por estiramento simétrico, assimétrico e deformação tipo tesoura e balanço.** Para a molécula alvo do estudo, regiões onde o modo de deformação tipo tesoura se encontra é uma região carente de energia, no caminho inverso para os modos de estiramentos simétrico e assimétrico as regiões são ricas em energia. O cálculo DFT foi importante na atribuição dos modos de conformação de energia, podendo afirmar com precisão quais e onde se localizam os estados de maior $-6,13480441 \times 10^5\text{ KJ/mol}$ e menor energia $-6,13479817 \times 10^5\text{ KJ/mol}$, da molécula, além de **caracterizar os modos conformacionais como eclipsados.**

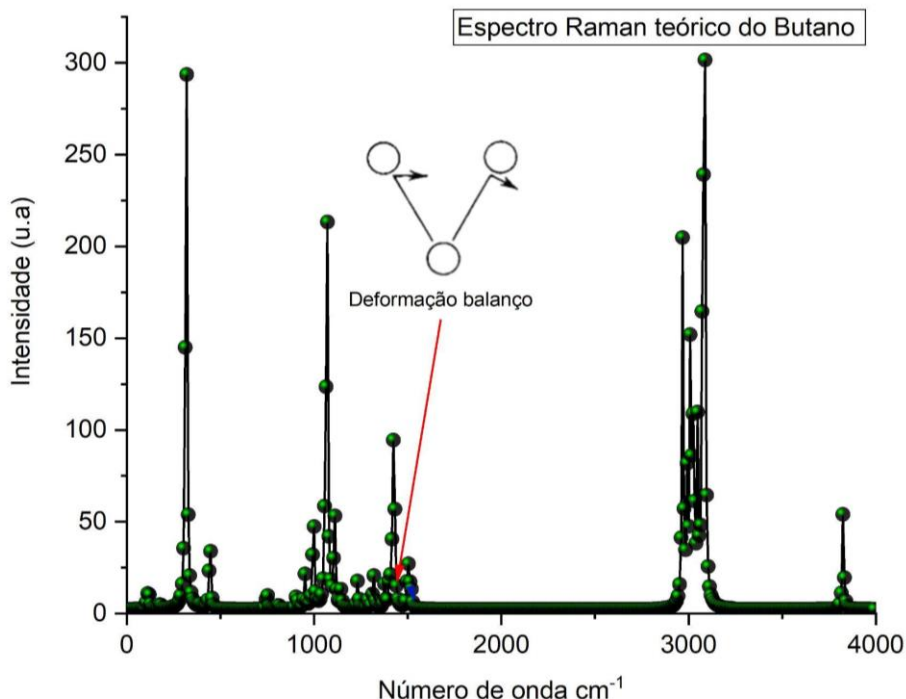


Figura 10: Espectro Raman teórico no pico 1426,71 cm^{-1} mostrando um modo vibracional de deformação.

Agradecimentos

O autor agradece ao Grupo de Pesquisa em Física Experimental e Aplicada - UNIR, aos laboratórios Estrutura da Matéria e Física Computacional e Física Aplicada - DAF/JP/UNIR ao PIBIC-CNPQ (Publicação nº 2021/PIBIC/Dpesq/Propesq/2021), Ao edital FAPER0 009/2022, à Françuela Albuquerque Pereira Ribas, ao Professor e doutor Quesle Silva Martins e aos pais do Autor: Natanael Ribas e Elisa Elvira de Oliveira.

Divulgação

Este artigo é inédito. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação deste artigo, por meio eletrônico".

Referências

Abkari A, I. Chaabane, K. Guidara, DFT (B3LYP/LanL2DZ and B3LYP/6311G+(d,p)) comparative vibrational spectroscopic analysis of organic-inorganic compound bis(4-acetylanilinium) tetrachlorocuprate(II), *Physica E*, 81, 136-144 (2016)

Ali H., Nawaz, H., Saleem, M., Nurjis, F., and Ahmed, M. Qualitative analysis of desi ghee, edible oils, and spreads using Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, 47, 706–711 (2016). doi:10.1002/jrs.4891

C.A. MARTIN,V.V. ALMEIDA, M.M RUIZ, J.E. VISENTAINER, M. MATSHUSHITA, N. SOUZA, J. VISENTAINER, REV. NUTR. 19 (2006) 761-770. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/S1415-52732006000600011](https://doi.org/10.1590/S1415-52732006000600011)



C. LEE, W. YANG, R. G. PARR, *PHYS. REV. B*, 98 (1988) 785-789
[HTTPS://DOI.ORG/10.1103/PHYSREVB.37.785](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785)

Dong W, Zhang Y, Zhang B, Wang X, Rapid prediction of fatty acid composition of vegetable oil by Raman spectroscopy coupled with least squares support vector machines, *J Raman Spectrosc* 44, 1739–1745 (2013). <https://doi.org/10.1002/jrs.4386>

F. HUANG, Y. LI, H. GUO, J. XU, Z. CHEN, J. ZHANG, Y. WANG, *J. RAMAN SPECTROSC.* 47 (2016) 860–864. [HTTPS://DOI.ORG/10.1002/JRS.4895](https://doi.org/10.1002/jrs.4895)

G.I. SMITH, P. ATHERTON, D.N. JUNCOS, B.S. MAOMÉ, D. RANKIN, M.J. RENNIE, B. MITTENDORFER, *AM J CLIN NUTR.* 9 (2011) 402-412. [HTTPS://DOI.ORG/10.3945/AJCN.110.005611](https://doi.org/10.3945/AJCN.110.005611)

Lam H-Y., Roy P.K., Chattopadhyay S., Thermal degradation in edible oils by surface enhanced Raman spectroscopy calibrated with iodine values, *Vibrational Spectroscopy*, 106, 103018 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.103018>

M.J. FRISCH, G.W. TRUCKS, H.B. SCHLEGEL, G.E. SCUSERIA, M.A. ROBB, J.R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J.A. MONTGOMERY, J.E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R.E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J.W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, 330 K. MOROKUMA, V.G. ZAKRZEWSKI, G.A. VOTH, P. SALVADOR, J.J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A.D. DANIELS, O. FARKAS, J.B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, D. J. FOX, *GAUSSIAN 09*, (2009)

M.H. JAMRO ´Z, *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*, 114 (2013) 220–230. [https://DOI.ORG/10.1016/J.SAA.2013.05.096](https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.05.096)

NIST STANDARD REFERENCE DATABASE SRD NUMBER 69. LAST UPDATE TODATA: (2022) DOI: [HTTPS://DOI.ORG/10.18434/T4D303](https://doi.org/10.18434/T4D303)

Q.S. Martins, L.M.S.Santos, J.L.B.Faria, Raman spectra and ab-initio calculations in Bertholletia excelsa oil, *Vib. Spec.*, 106, 102986 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102986>

Q.S. MARTINS, P.V. ALMEIDA, Q.S. FERREIRA, A. OLIVEIRA, C. AGUIRRE, J.L.B.FARIA, *VIB. SPECTROSC.* 104 (2019) 102945. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.VIBSPEC.2019.102945](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102945)

R. HU, T. HE, Z. ZHANG, Y. YANG, M. LIU, *TALANTA*, 191 (2019) 324-332. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.TALANTA.2018.08.074](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.074)

S. SARAVANAN, V.BALACHANDRAN, *SPECTROCHIMICA ACTA. PART A, MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*, 130 (2014) 604–620. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SAA.2014.04.058](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.058)

T.K. LIMA, M. MUSSO, D.B. MENEZES, *FOODY CHEM.*, 333 (2020) 127454. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.FOODCHEM.2020.127454](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127454)

W. RUMIN ´SKA, M. SZYMAN ´SKA-CHARGOT, D. WIACEK, A. SOBOTA, K.H. MARKIEWICZ, A. NAWROCKA, *J. CEREAL SCI.* 93 (2020) 102961. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JCS.2020.102961](https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.102961)

X.WU, S. GAO, J. S.WANG, H.WANG, Y.W. HUANGA, Y. ZHAOD, *ANALYST*, 137 (2012) 4226-34. [HTTPS://DOI.ORG/10.1039/C2AN35378D](https://doi.org/10.1039/C2AN35378D)

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.03.010>

A. D. BECKE, *J. CHEM. PHYS.* 98 (1993) 5648. [HTTPS://DOI.ORG/10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913)