

Dímeros de Boro-Fulerenos: construção de curvas de energia potencial e obtenção das constantes espectroscópicas

Diullio Pereira dos Santos¹ (IC)*, Luciano Ribeiro² (PQ). ¹diullio@hotmail.com

Universidade Estadual de Goiás - Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas - BR 153, KM 98, Anápolis, GO

Resumo: Este trabalho conta como objetivo principal a obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais de dímeros de borofulerenos. Para tal obteve-se curvas de energia potencial (CEP) desses sistemas a partir de energias eletrônicas obtidas por cálculos *ab initio*. Estas CEPs foram ajustadas para forma analítica do tipo Rydberg generalizada. Desta forma, as constantes espectroscópicas foram obtidas para esses sistemas em estudo, a partir das CEPs ajustadas, por via da procura de mínimos globais usando o algoritmo *generalized simulated annealing* (GSA).

Palavras-chave: Borofulereo. Dímeros. CEP. Constantes Espectroscópicas.

Introdução

A estrutura e as propriedades exóticas do *buckminsterfullerene*, que abriu uma era de nanociência há três décadas, continuam a inspirar os químicos a procurarem seus análogos. Não só o carbono, mas também alguns outros elementos, incluindo o boro, que mantêm as cadeias homonucleares. O boro (juntamente com o nitrogênio) é o vizinho mais próximo do carbono na Tabela Periódica, sendo sua diferença estrutural apenas um elétron. Além disso, o boro dá origem a muitos tipos de *nanoclusters* notavelmente estáveis (Colherinhas, Fileti, & Chaban, 2017).

A química do boro se assemelha à do carbono na sua capacidade de catenar e formar redes moleculares. Ao contrário do carbono, o boro em massa não pode ser encontrado na natureza e todos os alótropos de boro conhecidos são obtidos no laboratório (Gonzalez Szwacki, 2008).

Os cálculos da estrutura eletrônica oferecem um importante apoio às investigações experimentais, graças à sua capacidade sem precedentes de classificar diferentes isômeros em termos de suas energias potenciais relativas (Colherinhas, Fileti, & Chaban, 2016). As estabilidades cinéticas das partículas recém-obtidas a temperaturas finitas também podem ser, até certo ponto,

avaliadas por simulações de dinâmica molecular ab initio capacitadas pelas técnicas de amostragem melhoradas(Cheng, 2012).

Enquanto as partículas de *all-boron* não estão disponíveis em quantidades macroscópicas, cálculos quântico-químicos continuam a ser a única ferramenta, que permite a caracterização das propriedades químicas eletrônicas, ópticas, e físicas destes novos compostos, suas geometrias de equilíbrio, e estabilidades (Muya, Gopakumar, Nguyen, & Ceulemans, 2011). Por exemplo, Wang(Wang, 2010) demonstrou uma estabilidade inesperada do B80 usando cálculos da teoria da densidade funcional (DFT). Outro trabalho digno de nota foi realizado por Cheng(Cheng, 2012), que mostrou que o cluster B14 é uma gaiola plana com uma estrutura eletrônica de concha fechada, em vez de ser planar ou quasi-planar, como considerado anteriormente. Utilizaram-se métodos ab initio altamente precisos e conjuntos de bases grandes.

Por meio de cálculos de pesquisa estrutural, previu-se um fullereno B38 extremamente estável, que tem quatro furos hexagonais com uma simetria D_{2h} e um grande intervalo de energia ($\sim 2,25$ eV), bem como alta aromaticidade(Jin, Hou, Tang, & Chen, 2015).

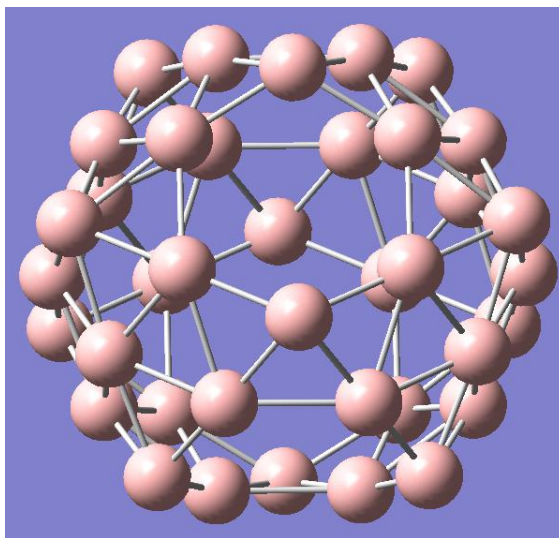


Figura 1 Representação da molécula de boro fullereno - B38

Pesquisas recentes realizadas por Liu (Liu, Zhang, Cheng, & Tang, 2016), utilizando-se cálculos de primeiro princípio baseados na teoria da densidade funcional, mostram que o fullereno B38 decorado com Ti é um material potencial para armazenamento de hidrogênio com alta capacidade e pode motivar esforços experimentais ativos na concepção de meios de armazenamento de hidrogênio.

Material e Métodos

Para descrever teoricamente um sistema molecular devemos encontrar a solução da equação de Schrödinger, no nosso caso, independente do tempo, sem correção relativísticas e efeitos de spin-órbita

$$\hat{H}\psi(\vec{r},\vec{R}) = E\psi(\vec{r},\vec{R}), \quad (1)$$

em que $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano e o E representa a energia total do sistema. O Hamiltoniano de um sistema molecular diatômico em unidades atômicas é dado pela Eq. 2 como sendo,

$$\hat{H} = \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

onde, $\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$ representa a energia cinética associada ao movimento do núcleo e o somatório $\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ corresponde ao potencial de interação entre os núcleos. A energia cinética associada aos elétrons é dada por $\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$, o termo $\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$ representa o potencial de interação entre elétrons e núcleos e enquanto o potencial de interação entre os elétrons é dada pelo termo $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$. Onde, R_{AB} , r_{iA} e r_{ij} representam a distância entre os núcleos A e B , a distância entre os elétrons i e A e a distância entre os átomos i e j respectivamente (Szabo, A.; Ostlund, 1996).

O grande número de interações torna quase que inviável a solução de problemas moleculares de forma direta, sendo, portanto, necessário utilizar aproximações que torne a complexidade do problema em questão mais tratável.

No entanto, não é possível resolver a equação de Schrödinger eletrônica para todas as configurações moleculares existentes. Para contornar esses problemas, usam-se as funções de potencial analíticas para a completa descrição do potencial efetivo. Dentre essas funções analíticas, destacam-se as funções analíticas de Rydberg (Ryd) (Ragnar Rydberg, 1933), Bond Order (BO) (Machado et al., 2012) e Morse (Mr) (MORSE, 1929).

As funções analíticas são funções que permitem um ajuste de uma curva analítica sobre o potencial calculado, tal técnica vem sendo bastante usada na

literatura e tem apresentado resultado satisfatório (Jia & Cao, 2013). A função analítica de Rydberg é apresentada pela Eq.3 como sendo;

$$V^{\text{Ryd}}(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^N a_j \rho^j \right) e^{-a_1 \rho} \quad (3)$$

ou mais explicitamente

$$V^{\text{Ryd}}(\rho) = -D_e (1 + a_1 \rho^1 + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + a_4 \rho^4 + \dots) e^{-a_1 \rho} \quad (4)$$

Onde a_j , são coeficientes a serem determinados, o termo D_e , é a energia de dissociação, que é a energia necessária para separar os átomos da molécula e o termo $\rho = R - R_0$ representa a distância entre os núcleos que constituem o sistema e a distância de equilíbrio do sistema diatômico.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados empregando-se o nível de teoria $\omega\text{B97XD/6-31G(d)}$ (Chai & Head-Gordon, 2008), todo o cálculo foi implementado no programa Gaussian 09 (Frisch et al., 2009).

Para os cálculos de otimização de geometria e estrutura eletrônica, será utilizado a teoria do DFT onde adotaremos o funcional B3LYP com a base 3.21G ou superior. Esse método de cálculo é muito usado para obter geometrias e estrutura eletrônica. Destacamos aqui que a base sugerida ao trabalho é menor do que a 6-31G*, a sua escolha se justifica pelo tamanho dos sistemas e pela possibilidade de comparação com resultados na literatura.

A energia de interação entre os monômeros foi obtida empregando-se a Eq.5. Os efeitos de BSSE (do inglês - *Basis Set Superposition Error*) foram corrigidos empregando-se o método *counterpoise* (Boys & Bernardi, 1970).

$$E_{\text{int}} = E_{\text{Dimerso}} - (E_{\text{mon1}} + E_{\text{mon2}}), \quad (5)$$

onde; E_{int} representa a energia de interação entre os monômeros e E_{mon1} e E_{mon2} representam a energia do monômero 1 e a energia do monômero 2 respectivamente.

Para o ajuste do potencial foi utilizado a função analítica de Rydberg, apresentada pela Eq. 3 expandida até a sexta ordem. Os parâmetros a_j foram otimizados empregando-se o método de otimização de mínimos globais *Generalized Simulated Annealing* (GSA) [12]. O cálculo do erro do ajuste sobre a CEP, foi realizado utilizando-se a função objetivo chi-quadrado, apresentada pela Eq. 6,

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2, \quad (6)$$

onde; $E_{cal,i}$ corresponde a energia calculada, e $E_{fit,i}$ é a energia ajustada e N é o número de pontos.

Resultados e Discussão

Para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais, utilizaremos duas diferentes metodologias. Os dois métodos requerem um conjunto de energias em função da distância e uma função analítica para representar o potencial. O primeiro método utiliza as soluções da equação de Schrödinger nuclear e uma equação espectroscópica para as energias rovibracionais. A segunda metodologia compara a equação espectroscópica com a forma analítica da curva de energia potencial escrita como uma série de Taylor próximo à posição de equilíbrio.

De uma maneira mais simples, a metodologia a ser utilizada neste trabalho pode ser visualizada na Figura 2.

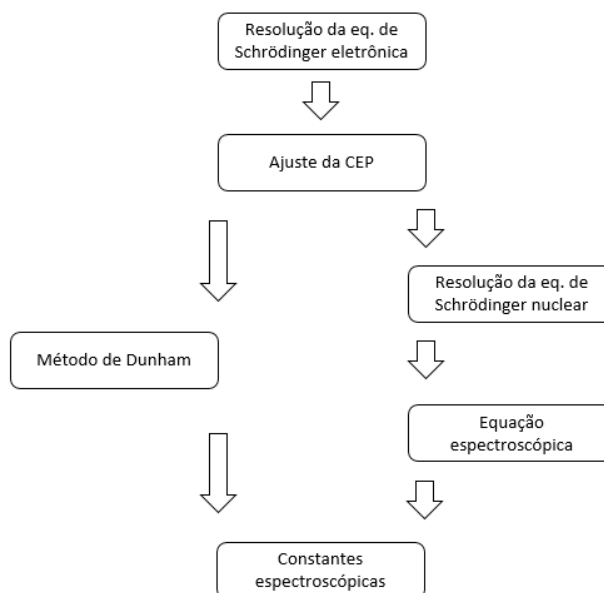


Figura 2 - Representação esquemática na forma de fluxograma da metodologia que será utilizada neste trabalho

Nesse relatório parcial iremos apresentar os resultados da primeira metodologia discutida acima, método de Dunham, lado esquerdo do fluxograma da Figura 2.

Os resultados iniciais relacionados ao desvio máximo (mínimo) e o erro entre as energias *ab initio* e as energias ajustadas estão abaixo e as vezes próximas do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol $\sim$ 0,0016 hartree) e podemos atribuir parte deste êxito à flexibilidade do método de busca global do algoritmo genético e/ou GSA.

As coordenadas para a construção dos dímeros de fulereno, apresentados na Figura 3, foram obtidas do artigo *B38: na all-boronfullerene analogue* (Lv, Wang, Zhu, & Ma, 2014).

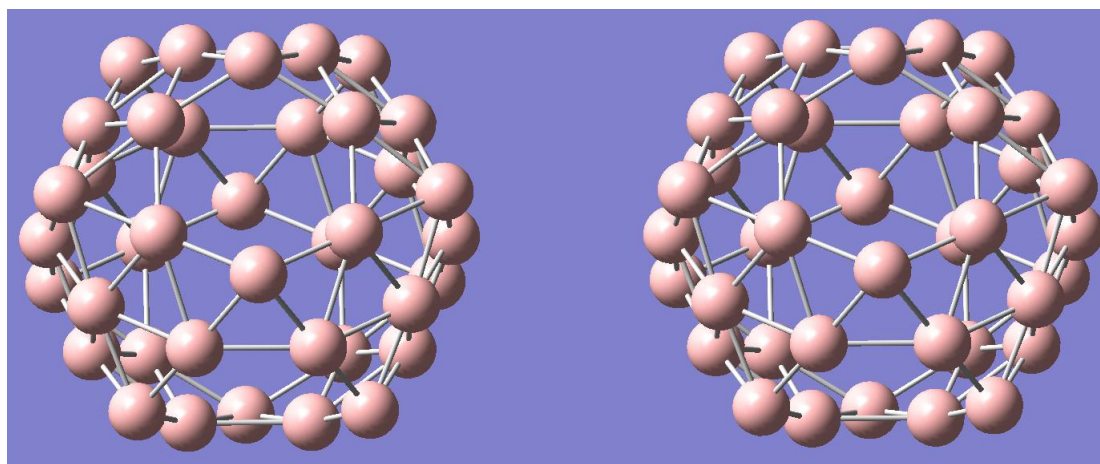


Figura 3- Dímero do borofulereño B38.

Na figura 4 é apresenta a curva de energia potencial para o dímero de B38. Para a construção da CEP, o monômero da esquerda foi mantido fixo e o monômero da direita transladou, afastando-se em intervalos de 0,1 Å, até que os valores da energia de interação não sofressem grandes variações. Os cálculos foram realizados empregando-se o regime de *scan* rígido.

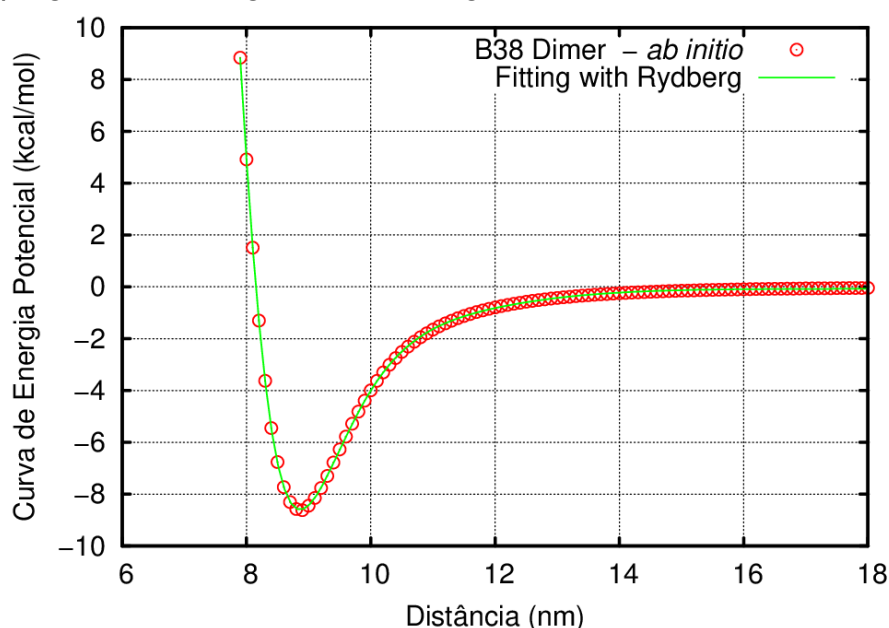


Figura 4- Curva de Energia Potencial de um Dímero B38 - B38. Os pontos representam os valores obtidos por cálculo *ab initio* e a linha sólida representa o ajuste feito com o auxílio de uma função analítica.

A profundidade do poço da CEP está diretamente relacionada com a energia de dissociação D_e , indicando aproximadamente a quantidade de energia necessária para se interromper a interação entre os monômeros que constituem os dímeros.

Além do valor da energia de dissociação D_e , pode-se observar na tabela 1 os parâmetros utilizados para a conformação da CEP.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o ajuste da Curva de Energia Potencial (CEP) dos dímeros B38.

Parâmetros	B38
a_1 (kcal·Å ⁻¹ /mol)	1.178193031295
a_2 (kcal·Å ⁻² /mol)	-0.477701914328
a_3 (kcal·Å ⁻³ /mol)	-0.081309624257
a_4 (kcal·Å ⁻⁴ /mol)	0.162532556282
a_5 (kcal·Å ⁻⁵ /mol)	-0.041409919399
a_6 (kcal·Å ⁻⁶ /mol)	0.003608268782
D_e (kcal/mol)	8.657701853340
R_0 (Å)	8.860517742141
χ^2 (kcal/mol)	$3.1129470155 \times 10^{-4}$

Na Figura 5, é apresentado o resultado do ajuste da CEP para o dímero de B38. A linha azul indica o ajuste da CEP sobre o potencial *ab initio* calculado ponto a ponto. Todo ajuste foi realizado empregando-se a função analítica de Rydberg, expandida até a sexta ordem. A linha vermelha representa o erro do ajuste. O erro foi calculado empregando-se a Eq. 6.

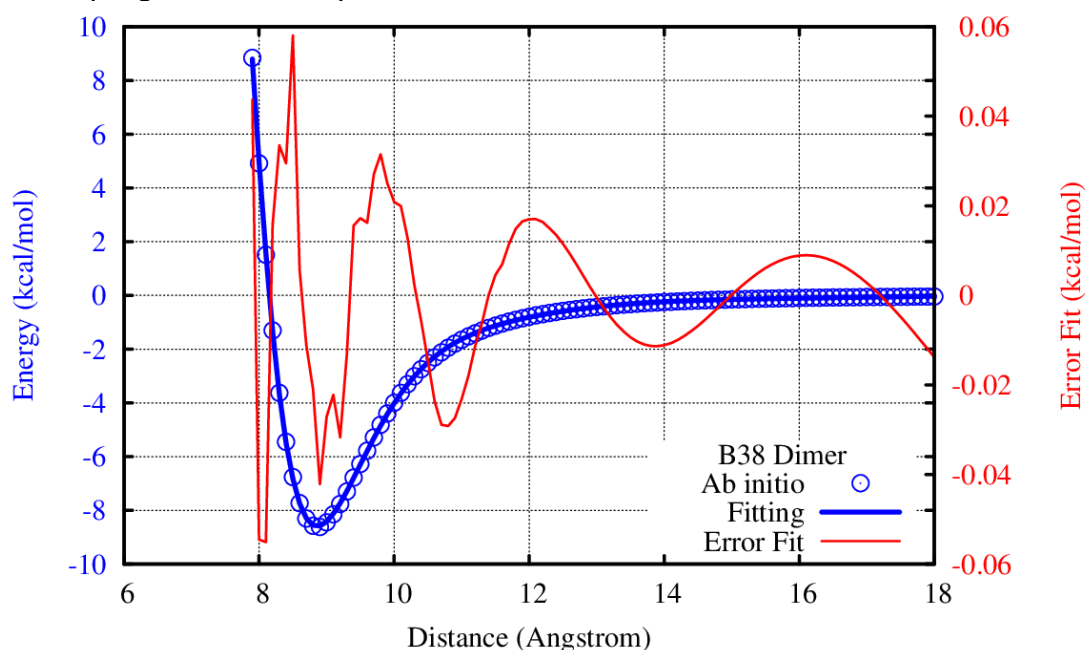


Figura 5- Curva de Energia Potencial com Ajuste

Através da Figura 5, pode-se observar que o erro do ajuste na região entorno a posição de equilíbrio ficou próximo de 0,02 kcal/mol.

Os valores para as constantes de força são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2– Constantes de Força em $\text{kcal}\cdot\text{\AA}^{-1}/\text{mol}$

Sistema	Constantes de Força
	f_2 20.289
B38	f_3 -53.332
	f_4 65.263

Os valores para as constantes espectroscópicas, obtidos através do método Dunham, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes espectroscópicas, em cm^{-1} , obtidas para os dímeros B38-B38 através do método de Dunham

Sistema	Método	Constantes espectroscópicas rovibracionais
		B_e 0.0487
		ω_e 233.1332
		$\omega_e x_e$ 3.9693
B38	Dunham	$\omega_e y_e$ -6.3431×10^{-2}
		α_e 4.1354×10^{-4}
		γ_e -1.3668×10^{-5}

A constante espectroscópica rotacional de equilíbrio, B_e , demonstra que o B_e é inversamente proporcional a massa reduzida μ , justificando o valor encontrado na Tabela 3.

Considerações Finais

Para a obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais de dímeros de borofulerenos, foi obtida a curva de energia potencial do dímero B38. Em nossas análises concluímos que o nível de cálculo $\omega\text{B97xD/6-31G(d)}$ implementado no Gaussian 09 é suficiente para a elaboração da CEP.

O ajuste foi realizado com a forma analítica do tipo Rydberg generalizada de ordem seis, mostrando ser suficiente para a obtenção das constantes espectroscópicas.

Referências

- Boys, S., & Bernardi, F. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(May 1970), 553–566.
<https://doi.org/10.1080/00268977000101561>
- Chai, J., & Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>
- Cheng, L. (2012). B14: An all-boron fullerene. *Journal of Chemical Physics*, 136(10), 14–18. <https://doi.org/10.1063/1.3692183>
- Colherinhas, G., Fileti, E. E., & Chaban, V. V. (2016). Versatile interactions of boron fullerene B₈₀ with gas molecules. *RSC Adv.*, 6(82), 78684–78691.
<https://doi.org/10.1039/C6RA15793A>
- Colherinhas, G., Fileti, E. E., & Chaban, V. V. (2017). All-boron fullerene exhibits a strong affinity to inorganic anions. *Chemical Physics Letters*, 671(January), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.025>
- De Andrade, M. D., Mundim, K. C., & Malbouisson, L. A. C. (2008). Convergence of the generalized simulated annealing method with independent parameters for the acceptance probability, visitation distribution, and temperature functions. In *International Journal of Quantum Chemistry* (Vol. 108, pp. 2392–2397).
<https://doi.org/10.1002/qua.21736>
- Frisch, M. J. ., Trucks, G. W. ., Schlegel, H. B. ., Scuseria, G. E. ., Robb, M. A. ., Cheeseman, J. R. ., ... Fox, D. J. (2009). Gaussian 09. *Gaussian Inc.*, 2009.
<https://doi.org/10.1159/000348293>
- Gonzalez Szwacki, N. (2008). Boron Fullerenes: A First-Principles Study. *Nanoscale Research Letters*, 3(2), 49–54. <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9113-1>
- Jia, C.-S., & Cao, S.-Y. (2013). Molecular Spinless Energies of the Morse Potential Energy Model. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(11), 3425–3428.
<https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.11.3425>

- Jin, P., Hou, Q., Tang, C., & Chen, Z. (2015). Computational investigation on the endohedral borofullerenes $M@B_{40}$ ($M = Sc, Y, La$). *Theoretical Chemistry Accounts*, 134(2), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00214-014-1612-4>
- Liu, P., Zhang, H., Cheng, X., & Tang, Y. (2016). Ti-decorated B_{38} fullerene: A high capacity hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(42), 19123–19128. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.223>
- Lv, J., Wang, Y., Zhu, L., & Ma, Y. (2014). B_{38} : an all-boron fullerene analogue. *Nanoscale*, 6(20), 11692–11696. <https://doi.org/10.1039/C4NR01846J>
- Machado, D. F. S., Silva, V. H. C., Esteves, C. S., Gargano, R., Macedo, L. G. M., Mundim, K. C., & de Oliveira, H. C. B. (2012). Fully relativistic rovibrational energies and spectroscopic constants of the lowest $x:10g^+, A':12u$, $B':10u$, and $B:(1)0u^+$ states of molecular chlorine. *Journal of Molecular Modeling*, 18(9), 4343–4348. <https://doi.org/10.1007/s00894-012-1429-9>
- MORSE, P. M. (1929). DIATOMIC MOLECULES ACCORDING TO THE WAVE MECHANICS. II. VIBRATIONAL LEVELS. *Physical Review*, 34(3), 57–64.
- Mundim, K. C., & Tsallis, C. (1996). Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58(4), 373–381.
- Mundim, K. C., & Tsallis, C. (1998). Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58(4), 373–381. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)58:4<373::AID-QUA6>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)58:4<373::AID-QUA6>3.0.CO;2-V)
- Muya, J. T., Gopakumar, G., Nguyen, M. T., & Ceulemans, A. (2011). The leapfrog principle for boron fullerenes: a theoretical study of structure and stability of B_{112} . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(16), 7524–7533. <https://doi.org/10.1039/c0cp02130j>
- Ragnar Rydberg. (1933). Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. *Zeitschrift Für Physik*, 80, 514–524. <https://doi.org/10.1007/BF02057312>
- Szabo, A.; Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1996 (1st ed.). Mineona: Dover Publications.
- Wang, X. Q. (2010). Structural and electronic stability of a volleyball-shaped B_{80} fullerene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(15), 80–83. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.153409>