

Avaliação Termodinâmicas da Interação de Solventes Orgânicos com Fulerenos

Laryssa Missias de Faria^{1*} (PG), Luciano Ribeiro² (PQ)

laryssamissias3@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás - CCET

O estudo das propriedades termodinâmicas dos fulerenos é de fundamental importância tendo em vista a possibilidade de sua aplicação nas mais diversas áreas. O presente trabalho se dedica a investigação das propriedades termodinâmicas do fulereno C_{60} em solventes orgânicos. O sistema formado pelo fulereno e o solvente será considerado uma aproximação de um sistema diatômico. A solução analítica da equação de Schrödinger para este sistema se torna inviável devido ao grande número de interações. Para contornar esse problema será usada a aproximação de Born-Oppenheimer, essa aproximação permite a separação da função de onda em eletrônica e nuclear. Para a descrição do potencial da parte eletrônica será utilizada a função analítica de Rydberg. As constantes espectroscópicas serão obtidas por duas metodologias distintas, o método de Dunham e o método da Representação da Variável Discreta. Através das constantes espectroscópicas são levantadas as propriedades termodinâmicas pela função de partição.

Palavras-chave: Propriedades termodinâmicas, constantes espectroscópicas, DVR, Dunham, Fulereno, Função de Partição.

Introdução

Os fulerenos constituem uma classe de nanomoléculas formados por dezenas de átomos de carbono (KROTO et al., 1985). Suas aplicações vão desde a produção de cosméticos e medicamentos até a aplicação em células fotovoltaicas (GOODARZI et al., 2017). Diante da diversidade de suas aplicações esse trabalho buscou relacionar os cálculos das energias e constantes rovibracionais espectroscópicas com as propriedades termodinâmicas dos fulerenos em solventes orgânicos. Foram construídas curvas de energias potenciais (CEPs) para o sistema em questão. Com isso, buscou-se obter tanto os valores das propriedades espectroscópicas quanto termodinâmicas. Para a determinação das propriedades termodinâmicas foram utilizadas metodologias baseadas nos conceitos da mecânica quântica, considerando que o sistema formado pelo fulereno e o solvente se comporta como um sistema diatômico.

Material e Métodos

Os cálculos de estrutura eletrônica para a construção das curvas de energia potencial foi feito empregando-se o nível de teoria $\omega B97XD/6-31G(d)$ no programa Gaussian 09. A obtenção das propriedades espectroscópicas foi realizado com o método da representação da variável discreta (NETO; COSTA, 1998) combinado com a utilização de equação da energia rovibracional diatômica e complementada pela utilização do método de Dunham (DUNHAM, 1932). As funções termodinâmicas foram obtidas através da função de partição rovibracional (BAGGIO et al., 2017).

Resultados e Discussão

Na avaliação da energia eletrônica de interação entre o fulereno e o solvente foi avaliado duas possibilidades dessa interação. Em ambas, a equação que descreveu a interação foi escrita pela Eq. 1

$$E_{\text{eletrônica}} = E_{\text{fulereno}} + E_{\text{solvente}} - (E_{\text{fulereno}} + E_{\text{solvente}}) \quad (1)$$

onde, $E_{\text{eletrônica}}$ representa a energia eletrônica de interação entre o fulereno e o solvente, E_{fulereno} e E_{solvente} representa a energia do fulereno e do solvente respectivamente. $E_{\text{fulereno}} + E_{\text{solvente}}$ representa a energia de interação entre o fulereno e o solvente. No primeiro caso foi avaliado uma aproximação do solvente em paralelo ao diâmetro do fulereno (ângulo de 0°). Já na segunda configuração a aproximação era feita perpendicularmente ao diâmetro do fulereno (ângulo de 90°). Essa duas análise são discutidas na Figura 1.

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de energia potencial da interação do fulereno C_{60} com os solventes metano (símbolo em triângulo), hexano ao longo do diâmetro (ângulo de 0° e símbolo em quadrado) e perpendicular ao diâmetro (ângulo de 0° e símbolo em círculo). Pode-se notar, na Figura 1 que a CEP para o hexano apresenta a maior profundidade na curva de energia potencial evidenciando que essa configuração é a mais indicada para o sistema em questão.

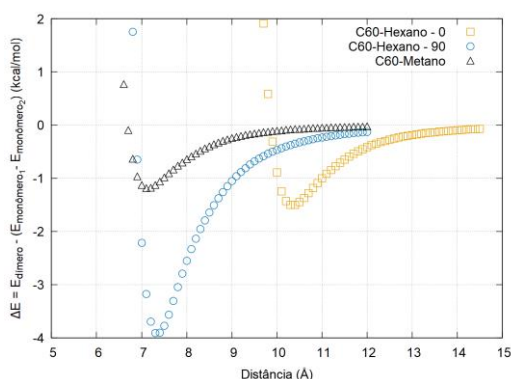


Figura 1. Curva de energia potencial C_{60} -solventes orgânicos

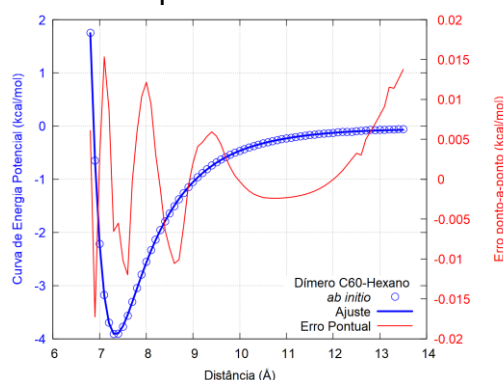


Figura 2. Ajuste através da função Rydberg sobre o potencial de interação do sistema.

A Figura 2 apresenta o ajuste realizado através da função analítica de Rydberg sobre o potencial de interação entre o fulereno e o solvente hexano perpendicular ao diâmetro, como está apresentado na Figura 1. Na Figura 2, a linha vermelha descreve o erro ponto-a-ponto, a linha azul o ajuste realizado e os círculos abertos os pontos *ab initio*. Após o ajuste realizado, nota-se a formação de uma curva de energia potencial característica do sistema estudado. Na Tabela 1 são apresentados os valores das constantes espectroscópicas calculados pelos métodos de DVR e Dunhan.

Sistema	Métodos	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e
C ₆₀ -Metano	Dunham	0.0040	50.8	0.62	0.0137	2.10.10 ⁻⁵
	DVR	-	50.8	0.62	0.0005	-6.0971
C ₆₀ -Hexano	Dunham	0.0211	63.7	3.03	0.5111	1.69.10 ⁻⁶
	DVR	-	63.8	3.48	0.0665	0.0005

Tabela 1. Valores das constantes espectroscópicas (em cm⁻¹) calculadas pelos métodos de Dunham e DVR.

As constantes espectroscópicas associada a frequência de equilíbrio vibracional harmônica ω_e e a contribuição anarmônica $\omega_e x_e$ calculadas para os sistemas mostrados na Tabela 1, apresentam pequenas variações de um método para outro. Já rotacional de acoplamento α_e e a contribuição anarmônica $\omega_e y_e$ apresentam valores distintos. As propriedades termodinâmicas foram obtidas a partir dos valores das propriedades espectroscópicas apresentadas na Tabela 1.

Foram calculadas as funções que descrevem a variação da energia livre de Gibbs ΔG , a variação da entropia ΔS e a variação da entalpia ΔH e ainda a capacidade calorífica.

A Figura 3 apresenta a variação da entalpia para o sistema C₆₀-Metano e C₆₀-Hexano perpendicular ao eixo. Pode-se notar que a variação de entalpia segue o mesmo padrão observado na variação da energia de dissociação.

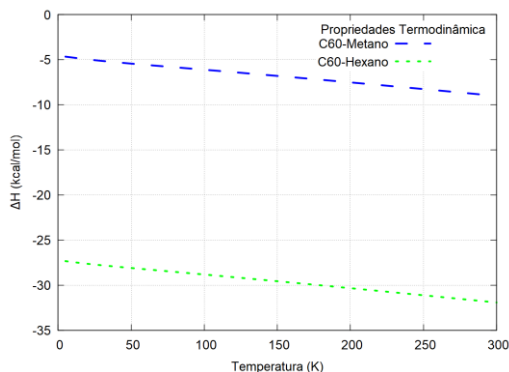


Figura 3. Variação da entalpia para o sistema C₆₀-metano e C₆₀-hexano.

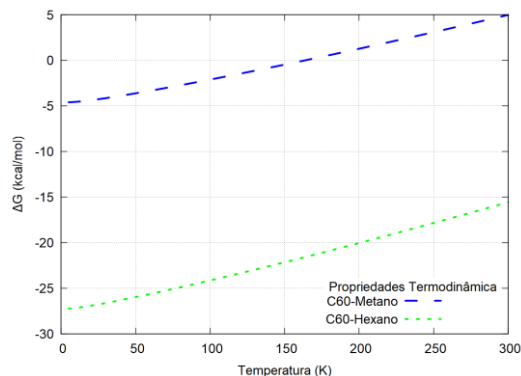


Figura 4. Variação da energia livre de Gibbs para o sistema C₆₀-metano e C₆₀-hexano

A Figura 4 apresenta a variação da energia livre de Gibbs, através dela nota-se que ΔG é majoritariamente influenciada por ΔH .

Considerações Finais

Os resultados para os ajustes das curvas de energia potencial se mostram satisfatórios, uma vez que os erros para ajuste ponto a ponto foram próximo de zero. Através das propriedades termodinâmicas obtidas torna-se possível observar o comportamento do fulereno C₆₀ em solventes orgânicos. Para a continuação do trabalho, pretende-se relacionar as propriedades termodinâmicas com a solubilidade.

Agradecimentos



À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Ao Centro de Computação de Alto Desempenho da Universidade Estadual de Goiás.

Referências

BAGGIO, A. R. et al. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 17, p. 10843–10853, 2017.

DUNHAM, J. L. **The energy levels of a rotating vibrator** *Physical Review*, 1932.

GOODARZI, S. et al. Fullerene: Biomedical engineers get to revisit an old friend. **Materials Today**, v. 00, n. 00, 2017.

KROTO, H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

NETO, J. J. S.; COSTA, L. S. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 1, p. 1–11, 1998.

REALIZAÇÃO

PRG
Pró-Reitoria de
Graduação

PRP
Pró-Reitoria de
Pesquisa e
Pós-Graduação

PRE
Pró-Reitoria de
Extensão, Cultura e
Assuntos Estudantis



Universidade
Estadual de Goiás