



Ajuste de Curvas de Energia Potencial para Dímeros de Fullerenos Usando o Modelo de Girifalco.

João Paulo de Araujo Martins¹ (IC)*, Luciano Ribeiro¹ (PQ). 752martins@gmail.com

1. Universidade Estadual de Goiás – Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Henrique Santillo/Curso de Licenciatura em Física – CCET.

Resumo: Neste trabalho apresentamos as propriedades termodinâmicas do dímero de fulereno C_{60} . Para tal, foi necessário ajustar uma função analítica para a curva de energia potencial. Utilizamos o modelo proposto por Girifalco, que se trata de uma aproximação para uma distribuição esférica de densidade uniforme de átomos de carbono também pode ser usada para essas moléculas, visto que as moléculas giram com grande liberdade, onde o potencial total é a soma dos potenciais individuais de cada átomo de carbono em uma molécula interagindo com o outro. Por conseguinte, Girifalco usou o Potencial Lennard-Jones para as interações de carbono entre as moléculas e, integrando a superfície desta esfera com 60 átomos de carbono, obteve a expressão conhecida como Potencial de Girifalco. Esta proposta nos permite investigar as propriedades de uma molécula C_{60} . Por conseguinte, os valores das constantes espectroscópicas rovibracionais foram obtidas pela metodologia de Dunham e pela Representação das Variáveis Diretas.

Palavras-chave: Carbono. *Buckminsterfullerenes*. Potencial de Girifalco. Método de Dunham

Introdução

Fullerenos são moléculas constituídas de carbono que interagem uns com os outros através das forças de van der Waals (GIRIFALCO, 1991, 1992). Sua primeira síntese ocorreu em 1985 por Kroto (KROTO, 1985). O fulereno C_{60} é o tipo mais abrangente de fullerenos, porém existem outros tipos, contendo quantidades diferentes de átomos de carbono, por exemplo, C_{20} , C_{24} , C_{36} , C_{70} , C_{84} , entre outras.

Buckminsterfullerenes, como também são chamados, são compostos por 60 átomos de carbono e sua simetria apresenta caráter icosaédrico, no entanto, sua forma pode ser aproximada como uma esfera, devido ao fato de que as moléculas giram bastante livremente (ABRAMO, 1998; DRESSELHAUSS; DRESSELHAUSS; EKLUND, 1996; GIRIFALCO, 1992; ZUBOV et al., 1997).



Suas aplicações abrangem vários campos, podendo atuar como limitadores ópticos, supercondutores, síntese de materiais, e principalmente na nanotecnologia, sendo ideais para manipular materiais em escala molecular (DRESSELHAUSS; DRESSELHAUSS; EKLUND, 1996; ZUBOV et al., 1997). Além disso, nós estamos considerando que um dímero C_{60} pode ser considerado uma molécula diatômica, sendo cada fulereno um monômero. Assim como as ligações entre os carbonos do mesmo fulereno, as interações entre os dímeros C_{60} também se estabilizam pelas forças de van der Waals.

Através do Potencial de Girifalco, nosso objetivo é poder descrever de forma analítica a curva de energia potencial do dímero C_{60} . A curva de energia potencial será obtida a partir das energias eletrônicas da interação de van der Waals obtidas por cálculos *ab initio*. Através do ajuste não-linear dos parâmetros da função analítica e da construção da curva de energia potencial, obtemos as constantes de forças e constantes espectroscópicas utilizando os métodos Dunham e Representação de Variáveis Discretas (DVR) (DUNHAM, 1932; J. J. S. NETO, 1998).

Material e Métodos

Curvas de Energia Potencial e Função Analítica de Girifalco

A Aproximação de Born-Oppenheimer nos permite obter a Equação de Schrödinger Eletrônica, cujo Hamiltoniano (Equação 1) descreve o movimento dos elétrons num espaço ao redor de um núcleo (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

Por conseguinte, o Hamiltoniano nos fornece a energia eletrônica do sistema. Entretanto, para obter a energia total do sistema para núcleos fixos (Equação 2) iremos acrescentar o termo $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$ que representa a repulsão nuclear (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$



As Equações 1 e 2 constituem o problema eletrônico. A energia total é responsável pela descrição da Energia Potencial do sistema. Para construir a curva de energia potencial em todo o espaço analisado, é necessário ajustar os resultados conforme uma função analítica.

Como estamos tratando de moléculas interagindo através de forças de Van der Waals, podemos associar uma energia potencial para nosso sistema. As características simétricas do fulereno C_{60} e sua aproximação a um formato esférico nos permite tratar um fulereno como uma esfera de densidade eletrônica uniforme, seguindo o formato de nossa aproximação, que nos fornece uma expressão para energia potencial, conforme a Equação 1 (GIRIFALCO, 1991, 1992).

$$V(r) = \sigma^2 \int e \, d\Sigma_1 d\Sigma_2 \quad (3)$$

onde, σ é a densidade atômica de carbono. Podemos também analisar um par de fulerenos como se fosse um par de moléculas, e conseqüentemente, este fato nos permite utilizar o Potencial de Lennard-Jones – também conhecido como Potencial 6-12 – para determinar a energia potencial do nosso dímero.

$$e(x) = \frac{-A}{x^6} + \frac{B}{x^{12}} \quad (4)$$

em que x é a distância entre os dois fulerenos. Integrando a equação 2 como uma função de potência inversa x^{-n} sobre as superfícies esféricas e aplicando o resultado à equação 1 nos fornece a equação 3. A qual representa o Potencial de Girifalco (GIRIFALCO, 1991, 1992; ZUBOV et al., 1997)

$$V(s) = -\alpha \left[\frac{1}{s(s-1)^3} - \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[\frac{1}{s(s-1)^9} - \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right] \quad (5)$$

onde $s = r/2a$, a é o raio da esfera, $\alpha = \frac{N^2 A}{12(2a)^6}$, $\beta = \frac{N^2 B}{90(2a)^{12}}$, N é o número de átomos de carbono, no caso do C_{60} , $N = 60$, e r é a distância entre os núcleos.

Equação de Schrödinger Nuclear

A Equação de Schrödinger Nuclear, obtida através da aproximação de Born-Oppenheimer, pode ser resolvida para o dímero através da resolução do problema de dois corpos. O Hamiltoniano clássico deste sistema é separado em dois, conforme



mostra a Equação 6, representando o movimento translacional dos núcleos em relação ao centro de massa e movimentos rovibracionais.

$$\hat{H} = -\frac{\nabla_{CM}^2}{2M} + \left[-\frac{\nabla_{12}^2}{2\mu} + V(\vec{R}_{12}) \right] \quad (6)$$

A energia obtida através deste Hamiltoniano nos fornece a energia translacional e a energia interna dos núcleos (Equação 7), que são importantes para obtermos as propriedades termodinâmicas do nosso sistema (SZABO; OSTLUND, 1996). A energia interna, por sua vez, é a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional.

$$E = E_{trans} + E_{elec} + E_{rot} + E_{vib} \quad (7)$$

Adotando o problema de força central ao nosso problema, já que o potencial depende da separação dos núcleos, podemos reduzir a Equação de Schrödinger Nuclear a um problema radial, cuja resolução pode ser feita numericamente através do Método de Representação da Varável Discreta (DVR), de forma que as constantes espectroscópicas de nosso sistema podem ser obtidas (J. J. S. NETO, 1998).

Método de Dunham

As constantes espectroscópicas da equação da energia rovibracional diatômica podem ser obtidas pela metodologia de Dunham, que consiste em expandir a função de potencial usada no ajuste em uma série de Taylor em torno da distância de equilíbrio (Equação 8) e relacionar suas respectivas derivadas com as próprias constantes espectroscópicas que multiplicam os termos $\left(v + \frac{1}{2}\right)$ na Equação de energia rovibracional (DUNHAM, 1932).

$$V(R_{12}) = V(R_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dR^2} \right) (R_{12} - R_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dR^3} \right) (R_{12} - R_0)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4V}{dR^4} \right) (R_{12} - R_0)^4 + \dots \quad (8)$$

A Equação 9 mostra a derivada segunda do potencial,

$$\frac{d^2V}{dR^2} = 4\pi^2\mu c^2\omega_e^2 \quad (9)$$

A derivada terceira do potencial é dada pela Equação 10 como,



$$\frac{d^3V}{dR^3} = -\frac{3}{R_0} \frac{d^2V}{dR^2} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) \quad (10)$$

A derivada quarta do potencial é

$$\frac{d^4V}{dR^4} = \frac{1}{R_0^2} \frac{d^2V}{dR^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right] \quad (11)$$

As derivadas de ordem maior também podem ser calculadas conforme seus termos correspondentes na Equação 8.

Metodologia

Para validarmos o potencial de Girifalco, é necessário inicialmente obtermos as energias *ab initio* da interação entre dois fulerenos. Portanto, os cálculos de energia serão realizados com o pacote Gaussian 09. Para os cálculos de otimização de geometria e estrutura eletrônica, será utilizado a teoria do DFT onde adotaremos o funcional ω B97xD com a base 6-31G(d) (CHAI; HEAD-GORDON, 2008). A energia eletrônica de interação entre os monômeros foi obtida, com o uso da equação 12.

$$E_{ele} = E_{Dímero} - (E_{mon1} + E_{mon2}) \quad (12)$$

onde E_{ele} é a energia de interação dos monômeros, $E_{Dímero}$ a energia do dímero de fulereno e tanto E_{mon1} quanto E_{mon2} nos dizem as energias dos monômeros 1 e 2.

Utilizou-se a função de Girifalco, mostrada na Equação 5, para realizar o ajuste da curva de energia potencial. A função objetivo chi-quadrado (Equação 13) foi utilizada para calcular o erro do ajuste das curvas de energia potencial.

$$\chi^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2 \quad (13)$$

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

Para determinar as constantes espectroscópicas do dímero C_{60} foi utilizado o método de Dunham, que consiste em expandir a função de potencial analítica em uma série de Taylor, relacionando as seguintes constantes espectroscópicas às derivadas deste mesmo potencial e pelo método de DVR.

Resultados e Discussão

Por meio da Equação 12 construímos o gráfico da Figura 1, que descreve a curva de energia potencial do dímero C_{60} .

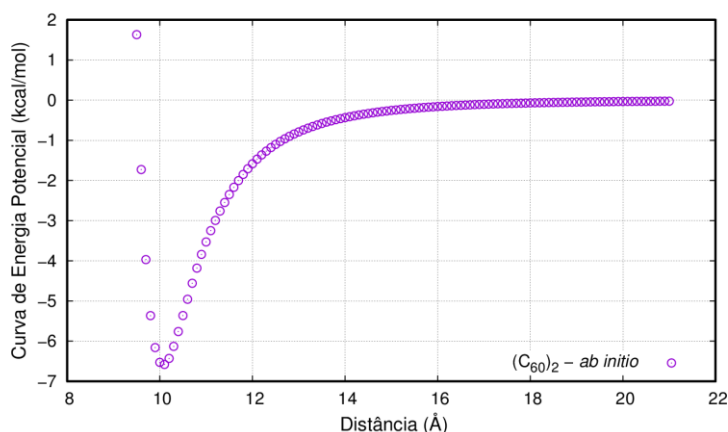


Figura 1 – CEP calculada em *ab initio* para C_{60} .

Para obter a curva de energia potencial através da expressão de Girifalco, utilizamos um ajuste não linear dos parâmetros α , β e a da equação 5, conforme apresentado na Figura 2 e na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros da função de Potencial de Girifalco.

α [kcal/mol]	1.4714
β [kcal/mol]	4.4411×10^{-3}
a [Å]	3.4502

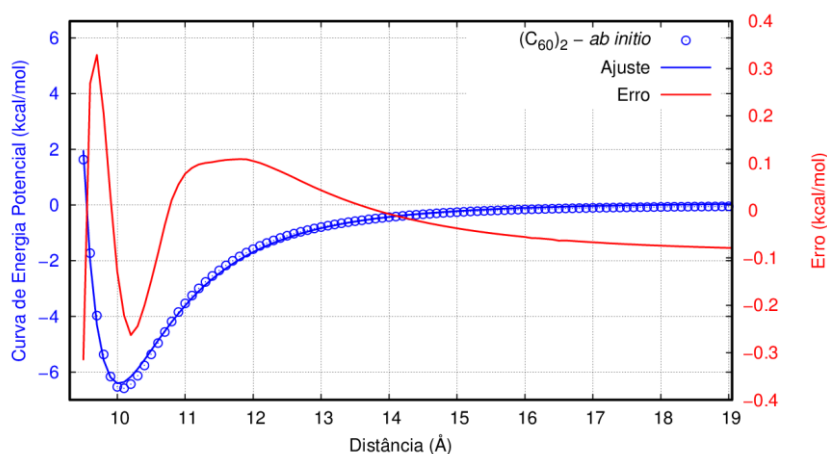


Figura 2 – Ajuste realizado com o Potencial de Girifalco para o Dímero C_{60} .

Em seguida obtivemos as derivadas da função de Girifalco, conforme a Figura 3. O conhecimento das funções derivadas do Potencial de Girifalco nos é importante pois permite que reconheçamos as constantes de força, conforme a Tabela 2, que, por conseguinte nos permitem obter as constantes espectroscópicas de nosso sistema. Uma breve análise no gráfico das derivadas nos mostra a consistência destas, pois observa-se que para cada região, seja máxima ou mínima, se dá no mesmo ponto em que sua respectiva derivada se iguala a zero.

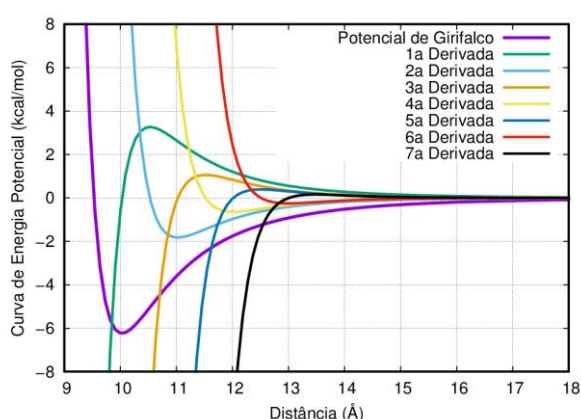


Figura 3 – Derivadas do Potencial de Girifalco para o Dímero C_{60} .

Tabela 2: Constantes de força derivadas para o dímero de fullereno, medidas em Joule.

	$f_2 \times 10^1$	$-f_3 \times 10^{11}$	$f_4 \times 10^{22}$	$-f_5 \times 10^{33}$	$f_6 \times 10^{43}$	$-f_7 \times 10^{54}$
C_{60}	1.0374	5.4626	2.3896	1.0464	4.7815	2.3063

As constantes espectroscópicas calculadas através dos métodos de Dunham e DVR para o dímero C_{60} estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3: Constantes espectroscópicas, em cm^{-1} , calculadas para C_{60} .

	$B_e \times 10^{-4}$	ω_e	$\omega_e x_e \times 10^{-1}$	$\alpha_e \times 10^{-7}$
Dunham	4.586	22.105	1.355	9.549
DVR	-	26.565	1.149	3.001



Considerações Finais

Apesar do ajuste ter sido realizado, o Potencial de Girifalco possui características que o tornam menos viável em relação a outros já existentes, pois existe a dependência em relação a uma simetria esférica da qual a expressão foi deduzida. Os resultados para as constantes espectroscópicas obtidos pela metodologia de Dunham e por DVR são mais próximos para os termos correspondentes às primeiras ordens da expansão de Taylor, representada na Equação 8.

Com as constantes espectroscópicas, é possível trabalhar com as propriedades termodinâmicas das interações entre os Fullerenos por meio da construção da função de partição que se comporta como um oscilador anarmônico não-rígido.

Agradecimentos

Agradeço à PrP pela bolsa BIC/UEG.

Referências

ABRAMO, M. C.; COPPOLINO, G. Molecular-dynamics study of the Girifalco-model C60 at two high-temperature isotherms. **Physical Review B**, v. 58, n. 5, p. 2372–2375, ago. 1998.

CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom – atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics** w. p. 6615–6620, 2008.

DRESSELHAUSS, M. S.; DRESSELHAUSS, G.; EKLUND, P. C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes: Their Properties and Applications**. [s.l: s.n.].

DUNHAM, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. **Physical Review**, v. 41, n. 6, p. 721–731, set. 1932.

GIRIFALCO, L. A. Interaction potential for C60 molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 14, p. 5370–5371, 1991.

GIRIFALCO, L. A. Molecular Properties of C60 in the Gas and Solid Phases. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 6, p. 858–861, 1992.



J. J. S. NETO, L. S. C. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations I The discrete variable representation II Simple examples. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 1, p. 1–11, 1998.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1. ed. Mineona: Dover Publications, 1996.

ZUBOV, V. I. et al. Isotherms, thermodynamic properties and stability of the FCC phase of the C60 fullerite: A Theoretical Study. **Carbon**, v. 35, n. 6, p. 729–734, 1997.