



Crescimento da Energia de Dissociação versus Número de Átomos em Dímeros de Fullerenos

Nathália Moura Pires¹ (IC)*, Luciano Ribeiro² (PQ)

¹ Licenciatura em Física, VIC/UEG, Campus Ciências Exatas e Tecnológicas de Anápolis - Henrique Santillo: BR-153, 3105 - Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis - GO, 75132-903, *moura.pires.nathalia@gmail.com

² Docente, Campus Ciências Exatas e Tecnológicas de Anápolis – Henrique Santillo

Resumo: O presente trabalho se trata de um estudo do crescimento da energia de dissociação em função do número de átomos de carbono em cada monômero de dímeros de fullerenos. Depois que um grupo de pesquisadores propuseram a construção e a análise das curvas de energia potencial dos dímeros de fullerenos para estudar as propriedades espectroscópicas destes sistemas, realizou-se uma observação que mostrou que energia de dissociação dos fullerenos estudados crescia conforme o número de átomos de carbono crescia. Porém, havia algumas exceções. Em alguns fullerenos era possível observar uma energia de dissociação menor que a dos dímeros anteriormente analisados. Como foi o caso do dímero C₈₄, que apresentou um valor de energia de dissociação ligeiramente inferior ao observado para o dímero C₇₀ e os demais com o número de carbono inferiores. Dessa maneira, esse trabalho realizou o mapeamento das curvas de energia potencial de vários dímeros e, ainda, descreveu perfis que representa a linearidade entre determinados monômeros.

Palavras-chave: formação de moléculas, carbono, monômeros, energia potencial.

Introdução

O presente plano de trabalho dedicou-se a promover um estudo do crescimento da energia de dissociação em função do número de átomos de carbono, em cada monômero de dímeros de fullerenos.

Embora os cálculos teóricos já demonstrassem, a possibilidade teórica da existência de fullerenos, somente em 1985 Kroto e colaboradores (KROTO, 1993, 1987; KROTO et al., 1985; KROTO; WALTON, 1993; OSAWA et al., 1993) conseguiram comprovar experimentalmente a existência dos fullerenos. O experimento mostrou a formação de moléculas grandes constituídas exclusivamente

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



por átomos de carbono. Os fulerenos possuem quantidades diferentes de átomos de carbono, podendo ser formados por 20, 24, 26, 28, ..., 60, 70, 72, ..., 84, ..., 96, 98, ..., 260, 320 e maiores.

Recentemente, no programa de pós-graduação em Ciências Moleculares, um grupo de pesquisadores (SILVA, 2016) propuseram a construção e análises de curvas de energia potencial (CEPs) dos dímeros de fulerenos C₂₀, C₂₄, C₃₆, C₆₀, C₇₀ e C₈₄ com o interesse de se estudar as propriedades espectroscópicas destes sistemas.

Em virtude das análises realizadas (SILVA et al., 2018) observou-se que os valores da energia de dissociação D_e aumentam conforme o número de carbonos aumenta, nos dímeros. Porém, os resultados mostraram uma exceção a esta regra. O dímero C₈₄, o qual apresentou um valor de energia dissociação D_e ligeiramente inferior ao observado para o dímero C₇₀ e os demais com o número carbono inferiores.

Portanto, esse plano de trabalho mapeou as curvas de energia potencial de vários dímeros. Iniciaremos com um monômero de 20 e fomos aumentando para 24, 36, 60, 70 e 72, 76, 80, 84, 90, 94 e 98 átomos em cada monômero. Em todos os cálculos, nos concentramos na região da posição de equilíbrio da CEP, já que o objetivo é avaliar o comportamento da energia de dissociação em termos no número de carbonos em cada monômero do dímero.

Material e Métodos

A energia de interação entre os monômeros será feita pela Eq.1.

$$E_{\text{int}} = E_{\text{Dimero}} - (E_{\text{mon1}} + E_{\text{mon2}}), \quad 1$$

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. Os efeitos de BSSE (do inglês - *Basis Set Superposition Error*) serão corrigidos empregando-se o método counterpoise (BOYS; BERNARDI, 1970).

Para o ajuste do potencial iremos utilizar a função analítica de Rydberg, apresentada pela Eq. 2 expandida até a sexta ordem.



$$V(R) = -D_e \left(1 + \sum_{n=1}^6 a_n (R - R_e)^n \right) e^{-a_1(R-R_e)} . \quad 2$$

onde, os termos a_n , R_e 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. O termo R representa a distância entre os núcleos que constituem o sistema e a distância de equilíbrio do sistema diatômico é dada por R_e .

Na otimização dos parâmetros o método de otimização de mínimos globais Generalized Simulated Annealing (GSA) será utilizado (DE ANDRADE; MUNDIM; MALBOUISSON, 2008; MUNDIM; TSALLIS, 1998). O cálculo dos erros dos ajustes sobre as curvas de energia potencial será utilizada a função objetivo chi-quadrado, apresentada pela Eq. 3.

$$\chi^2 = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (E_{\text{calculada},i} - E_{\text{ajustada},i})^2, \quad 3$$

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

Resultados e Discussão

Recentemente foi demonstrado que os valores da energia de dissociação aumentam conforme o número de carbonos aumenta nos dímeros de fulerenos (SILVA et al., 2018). A exceção ocorreu para o dímero C84, o qual apresentou um valor da energia de dissociação D_e ligeiramente inferior ao observado para o dímero C70 e aos demais.

Na Figura 1 apresentamos a energia de interação entre os dímeros de C20, C24, C36, C60, C70, C72 realizadas por meio da Eq. 1. Observa-se na Figura 1, a região de mínimo, comumente descrita na literatura como poço da CEP, é variável de acordo com o número de carbonos de cada dímero.

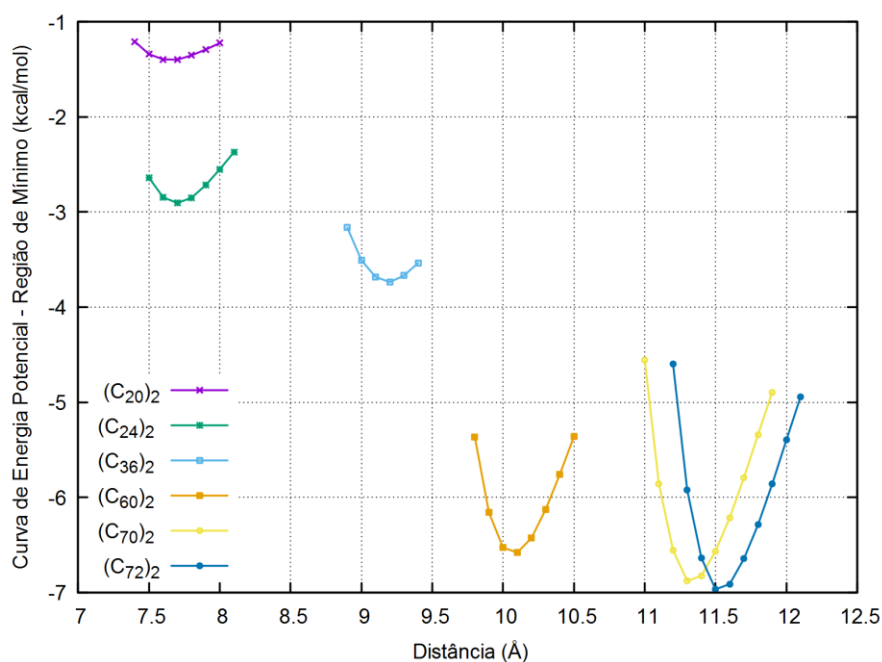


Figura 1- Curva de energia potencial dos dímeros de fulereno C20, C24, C36, C60, C70, C72.

Com a implementação de novos cálculos, para os dímeros de C76, C80, C84, C90, C94 e C98, a Figura 1 foi expandida para a Figura 2 com novas regiões de mínimo.

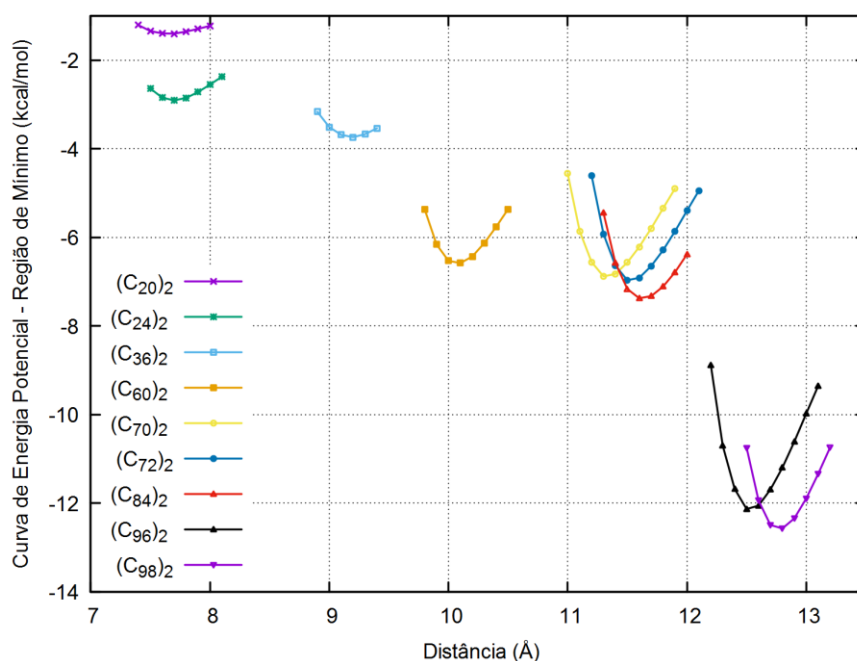


Figura 2 - A região de mínimo da curva de energia potencial dos dímeros de fulereno C20, C24, C36, C60, C70, C72, C84, C96 e C98.

Pode-se notar na Figura 2 que com o aumento no número de carbonos a região de mínimo da CEP fica mais energeticamente, ao ponto que a energia de dissociação do dímero C98 é de aproximadamente quase 12.2 kcal mol⁻¹.

Por meio das análises nas Figura 1 e 2 foi construído um gráfico apresentado na Figura 3, da energia de dissociação versus número de carbono em cada dímero.

Portanto, a Figura 3 descreve a relação da energia de interação, na região de mínimo da CEP, versus o número de carbono de um dos monômero dos dímeros de estudo. Observa-se que a função que descreve essa relação é aproximadamente linear, em três regiões demarcadas no gráfico, por meio da legenda apresentada, na Figura 3, tal como, Perfil 1, Perfil 2 e Perfil 3.

Na Figura 3, observa-se que o Perfil 1 representa uma linearidade ente os monômeros de C20 até o C60, ao passo que o Perfil 2 descreve uma relação entre os monômeros C60 até o C84.

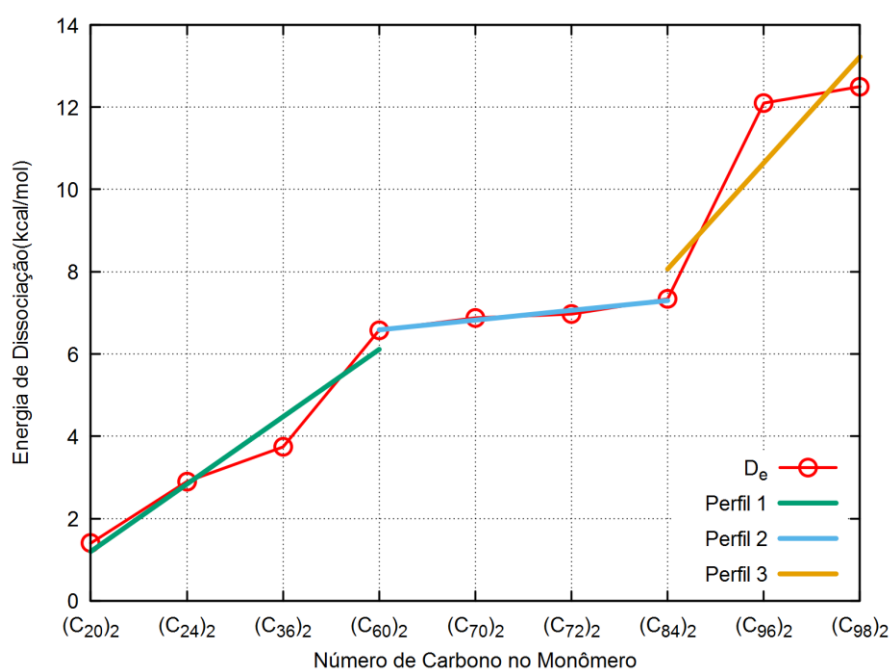


Figura 3 - Energia de dissociação versus o número de carbonos em cada monômero dos dímeros de fulerenos.

E o Perfil 3, na Figura 3 apresenta a relação entre os dímeros de C84, C96 e C98, neste último é visível que a reta ajustada os três pontos não conseguiu descrever bem os pontos. Esperamos que com a inclusão de mais pontos nessa região poderia melhorar essa linearidade.



Considerações Finais

O presente plano de trabalho dedicou-se a promover um estudo do crescimento da energia de dissociação em função do número de átomos de carbono, em cada monômero de dímeros de fulerenos.

Embasado na descrição da Figura 1 e 2 percebemos que a região de mínimo, da CEP, é variável de acordo com o número de carbonos de cada dímero. Essa afirmação foi confirmada pelo perfil da Figura 3, que descreve a energia de dissociação versus o número de carbonos em cada monômero dos dímeros de fulerenos. Observamos que na Figura 3 que existem três regiões, onde duas delas são bem lineares no gráfico e uma terceira com pouca linearidade aos pontos.

Como perspectiva acreditamos que com a inclusão de novos pontos a Figura 3 a linearidade do Perfil 3 possa ser melhorada.

Agradecimentos

Agradecemos a PrP e a UEG pelas condições ofertas na realização dessa Iniciação Científica. Ao Núcleo de Computação de Alto Desempenho da UEG. E ao CEPE pela oportunidade de apresentação da mesma.

Referências

BOYS, S.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, v. 19, n. May 1970, p. 553–566, 1970.

CHAI, J.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.

DE ANDRADE, M. D.; MUNDIM, K. C.; MALBOUISSON, L. A. C. Convergence of the generalized simulated annealing method with independent parameters for the acceptance probability, visitation distribution, and temperature functions. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, n. 13, p. 2392–2397, 2008.

KROTO, H. The Birth of C60: Buckminsterfullerene. In: [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 1993. p. 1–7.



KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 14 nov. 1985.

KROTO, H. W. **The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70** **Nature**, 1987.

KROTO, H. W.; WALTON, D. R. M. **Stable derivatives of small fullerenes** **Chemical Physics Letters**, 1993.

MUNDIM, K. C.; TSALLIS, C. Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 373–381, 6 dez. 1998.

OSAWA, E. et al. The evolution of the football structure for the C60 molecule: a retrospective. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 343, n. 1667, p. 1–8, 1993.

SCHMID, M. et al. References. **Cytogenetic and Genome Research**, v. 138, n. 2–4, p. 341–367, 2012.

SILVA, R. A. L. et al. The influence of the configuration of the (C70)₂ dimer on its rovibrational spectroscopic properties: a theoretical survey. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 9, p. 235, 15 set. 2018.

SILVA, R. A. L. L. R. **ENERGIAS E CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS ROVIBRACIONAIS PARA DÍMEROS BUCKYBALLS**. [s.l.] Universidade Estadual de Goiás, 2016.