



ESTUDO ROVIBRACIONAL DE BOROFULERENO B₂₈ COM METAIS Na E Li USANDO O FUNCIONAL ω B97xD

Rávilla Horrana Ferreira de Souza* (IC), Diullio Pereira dos Santos (PG); Luciano Ribeiro (PQ);
ravillahorrana@hotmail.com;

Universidade Estadual de Goiás – Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, BR-153, 3105 -
Fazenda Barreiro do Meio, Anápolis - GO, 75132-400.

Resumo: A partir das recentes descobertas com a possibilidade de encapsular um átomo de metal ou uma pequena molécula no interior do borofulereo, este trabalho teve como objetivo principal realizar cálculos de interações eletrônicas desses metaloborofulerenos. Neste trabalho obtivemos a construção da curva de energia potencial da interação dos metaloborofulerenos MB₂₈, com metais Li e Na, assim como a obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais. Foi efetuado o ajuste da curva de energia potencial com a função de analítica de Rydberg e o cálculo das constantes espectroscópicas com o método Dunham. As constantes espectroscópicas foram calculadas também através do método DVR para validação dos resultados.

Palavras-chave: Metaloborofulerenos; Propriedades espectroscópicas; Curva de energia potencial.

Introdução

Com a descoberta do fulereno C₆₀ em 1985 (KROTO, 1993) e dos nanotubos de carbono em 1991 (IIJIMA, 1991) iniciou-se uma nova era na nanotecnologia. A partir disso, outras moléculas com estruturas semelhantes ao fulereno começaram a ser estudadas, como um bom exemplo, o borofulereo que também mantêm cadeias homonucleares. (COLHERINHAS; FILETI; CHABAN, 2017).

Através de cálculos de pesquisa estrutural, previu-se um borofulereo B₂₈, apresentado na Fig. 1, estável, tendo dois furos octogonais e um hexagonal com uma simetria C₁, ou seja, assimétrica (XU et al., 2016).

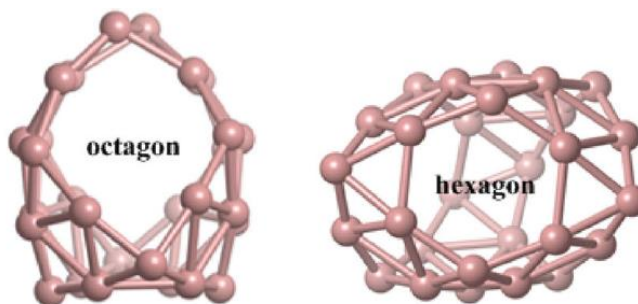


Figura 1 - Representação da molécula de borofulfereno – B₂₈

Os borofulferenos não apresentam ocorrência natural e sua síntese ainda é uma área que requer muitas pesquisas. Recentemente o borofulfereno B₄₀ foi sintetizado com sucesso em fonte supersônica de vaporização a laser (ZHAI et al., 2014).

Os borofulferenos podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, materiais de imagem, gravação magnética, processos ambientais, armazenamento de hidrogênio, e assim por diante são tópicos de numerosos estudos (MORADI; BAGHERI; BODAGHI, 2017).

Resultados teóricos mostram que borofulferenos podem ser usados para o desenvolvimento de nanosensor químico para detectar moléculas de CO e NO (CHANDIRAMOULI; NAGARAJAN, 2017). Um exemplo é o fullereno B₄₀ que por causa de sua grande área de superfície e múltiplos locais de adsorção, exibe uma boa seletividade para CO₂ e, portanto, tem grande potencial para aplicação na separação de gases (DONG et al., 2015).

Em 2016, Qianhui Xu e colaboradores (XU et al., 2016) por meio da teoria do funcional da densidade calcularam propriedades eletrônicas, estruturais e estabilidades dos metaloborofulferenos MB_n (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La e Ti com n= 28 e 38 átomos de boro).

Pesquisas recentes mostram estudos das interações de lítio com borofulfereno B₄₀, no interior e exterior do borofulfereno B₄₀ como apresentado na Fig. 2, e suas respectivas aplicações em baterias íon-lítio e as interações do átomo de Na, ambos também podem ser encapsulados de forma estável dentro do borofulfereno B₄₀ (MORADI; BAGHERI; BODAGHI, 2017).

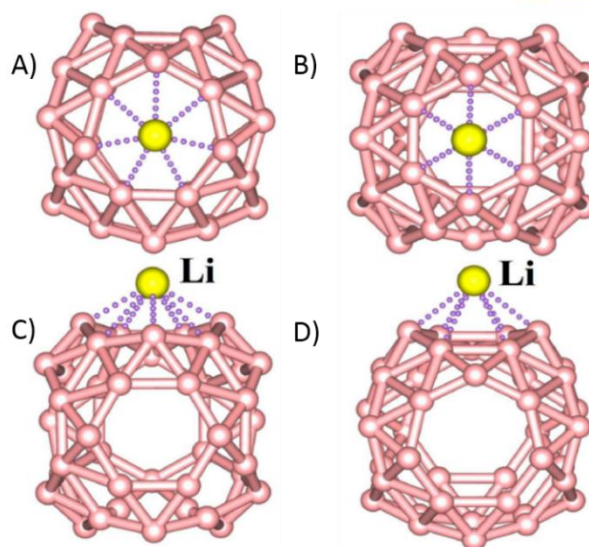


Figura 2 - Interação do lítio com o borofulfereno B_{40} no interior pelo furo heptagonal (A), no interior pelo furo hexagonal (B), no exterior pelo furo heptagonal (C) e no exterior pelo furo hexagonal (D).

(Adaptado de Moradi et al., 2017)

As curvas de energia potencial das interações do lítio com o borofulfereno foram obtidas e representadas na Fig. 3.

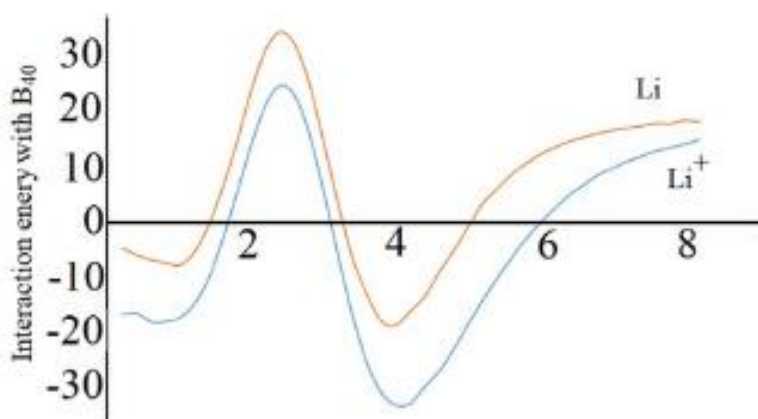


Figura 3 - Curva de Energia Potencial da interação do lítio com borofulfereno B_{40} , primeiro mínimo interação no interior e segundo mínimo no exterior.

(Adaptado de Moradi et al., 2017)

Sugerindo a possibilidade de interagir um átomo de metal com o borofulfereno, os metaloborofulferenos podem ser explorados para aplicações em nanomateriais a base de boro (FA et al., 2015).

A interação de um metal é conhecida como uma abordagem eficaz para modificar ligações químicas e ocupação de níveis de energia de aglomerados, alterando assim as suas propriedades termodinâmicas e físicas (LV et al., 2015).

Material e Métodos

Para descrever teoricamente um sistema molecular devemos encontrar a solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

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

em que $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano e o E representa a energia total do sistema.

O 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.

Para contornar esses problemas, utilizamos as funções de potencial analíticas para a completa descrição do potencial efetivo, destacando-se a função de Rydberg (Ryd) (RAGNAR RYDBERG, 1933), descrita pela Eq.2 como sendo;

$$V = -D_e \left(1 + \sum_{j=1}^6 a_j (R - R_0)^j \right) e^{-a_1 (R - R_0)}, \quad (2)$$

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 $R - R_0$ representa a distância entre os núcleos que constituem o sistema e a distância de equilíbrio do sistema.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados empregando-se o nível de teoria ω B97xD/6-31G(d) (CHAI; HEAD-GORDON, 2008), todo o cálculo foi implementado no programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009) por meio de um procedimento chamado *scan* rígido, no qual o monômero B₂₈ foi mantido fixo e o metal transladou, afastando-se em intervalos de 0,1 Å.

A energia de interação entre os monômeros foi obtida empregando-se a Eq.3,



$$E_{int} = E_{Dimero} - (E_{mon1} + E_{mon2}), \quad (3)$$

onde; E_{int} representa a energia de interação entre os monômeros e E_{mon1} e E_{mon2} representam a energia do borofulerenos B₂₈ e a energia do metal respectivamente.

Para o ajuste do potencial foi utilizado a função analítica de Rydberg, apresentada pela Eq. 2 expandida até a sexta ordem. Os parâmetros a_i foram otimizados empregando-se o método de otimização de mínimos globais *Generalized Simulated Annealing* (GSA) (MUNDIM; TSALLIS, 1998). O cálculo do erro do ajuste sobre a CEP, foi realizado utilizando-se a função objetivo chi-quadrado, apresentada pela Eq. 4,

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2, \quad (4)$$

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

Visando assegurar a qualidade dos resultados, as constantes espectroscópicas foram obtidas também através do método DVR.

Resultados e Discussão

As geometrias para a construção das interações dos metais Na e Li com o borofulerenos B₂₈, foram retiradas do artigo *Computational investigation on MB_n* (XU et al., 2016), publicado na *J Mol Model*.

Na figura 4 é apresentada a curva de energia potencial para o metaloborofulerenos NaB₂₈. A partir do resultado obtido, para efetuar o ajuste a curva de energia potencial foi separada em duas partes, primeiro e segundo mínimo, que serão analisadas separadamente, visto que não foi encontrado uma função analítica que ajustasse a curva por inteiro.

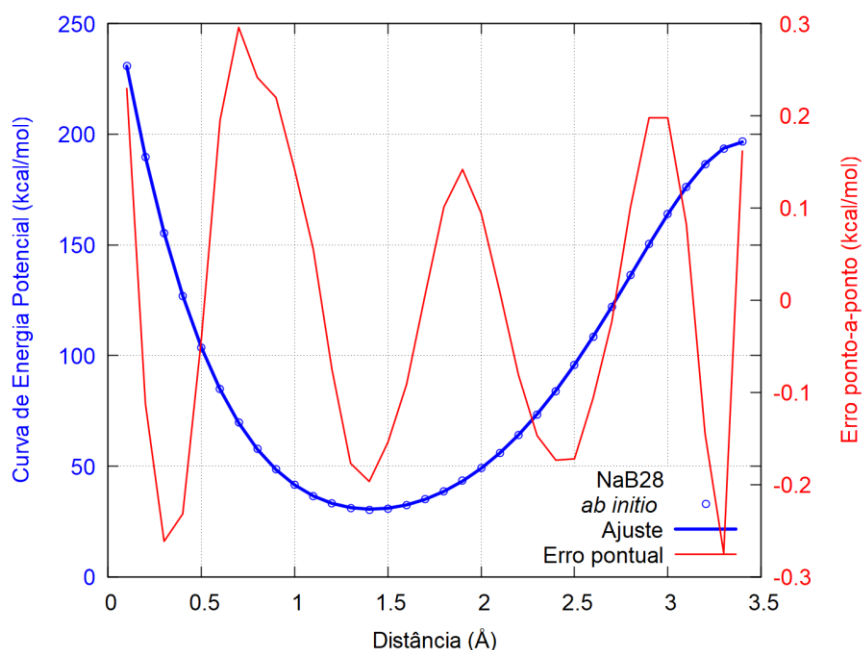


Figura 4 - Corte da primeira região da curva de energia potencial do NaB₂₈

Na Fig. 1 o ajuste da região é indicado pela linha azul e a linha vermelha representa o erro do ajuste, usando a Eq. 4. Pode-se observar que o erro do ajuste na posição de equilíbrio ficou próximo de 0,20 kcal/mol, com a energia de dissociação igual a 30,0 kcal/mol e uma distância de equilíbrio de 1,40 Å.

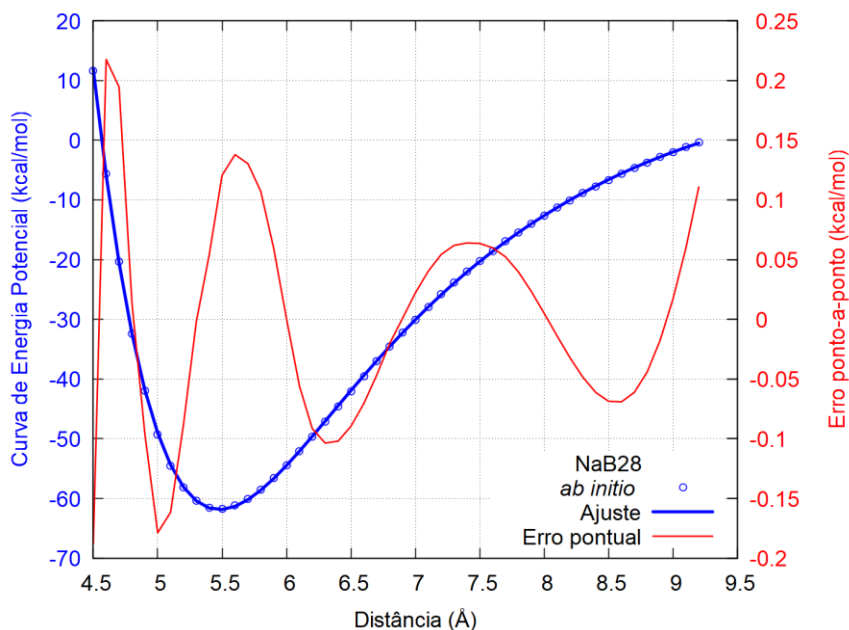


Figura 5 - Corte da segunda região da curva de energia potencial do NaB₂₈

Na segunda região da curva observada pela Fig. 5, o erro do ajuste na posição de equilíbrio próximo de 0,15 kcal/mol, com a energia de dissociação igual a -61,8 kcal/mol e uma distância de equilíbrio de 5,47 Å.

A Fig. 6 representa a primeira região da curva de energia potencial obtida para o metaloborofulerenos LiB_{28} . As regiões obtidas também foram analisadas separadamente, e ajustadas através da Eq.2.

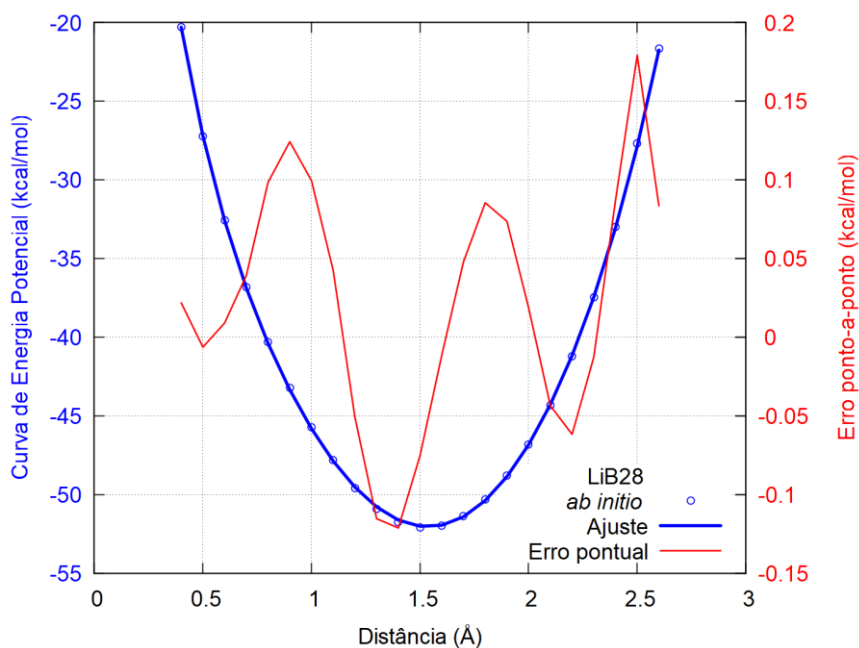


Figura 6 - Corte da primeira região da curva de energia potencial do LiB_{28}

No ajuste da primeira região do metaloborofulerenos LiB_{28} observa-se que o erro do ajuste ficou próximo de 0,075 kcal/mol, com a energia de dissociação D_e igual a -52,4 kcal/mol e uma distância de equilíbrio de 1,53 Å.

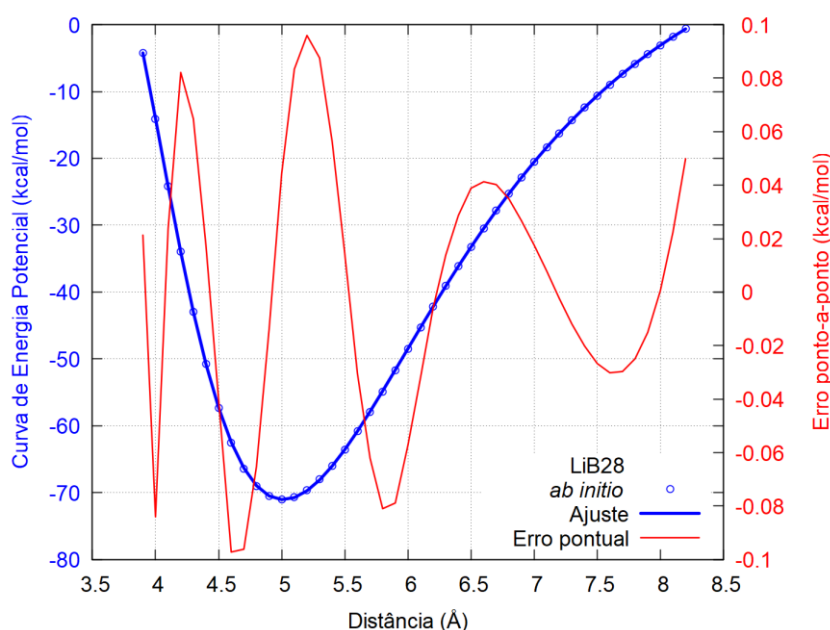


Figura 7 - Corte da segunda região da curva de energia potencial do LiB_{28}

Na segunda região da curva, Fig. 7, observa-se um erro do ajuste na posição de equilíbrio próximo de 0,05 kcal/mol, com a energia de dissociação D_e igual a -70,9 kcal/mol e uma distância de equilíbrio de 5.01 Å.

Após os ajustes foram calculadas as constantes de força do NaB_{28} e LiB_{28} , observadas na tabela 1.

Tabela 1 - Constantes de força em J/mol

Constantes de Força (J/mol)				
	NaB_{28}		LiB_{28}	
	Região 1	Região 2	Região 1	Região 2
f_2	$7,7381 \cdot 10^1$	$5,5292 \cdot 10^1$	$0,2171 \cdot 10^2$	$5,4901 \cdot 10^1$
f_3	$-5,8306 \cdot 10^{11}$	$-1,2076 \cdot 10^{12}$	$0,1259 \cdot 10^3$	$-9,2651 \cdot 10^{11}$
f_4	$3,3511 \cdot 10^{22}$	$1,6540 \cdot 10^{22}$	$-0,2618 \cdot 10^3$	$1,8662 \cdot 10^{21}$

Os valores para as constantes espectroscópicas, obtidos através do método Dunham e DVR, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Constantes espectroscópicas, em cm^{-1} , obtidas para os metaloborofulerenos NaB_{28} e LiB_{28} através do método de Dunham e DVR

Constantes espectroscópicas rovibracionais	NaB_{28}			LiB_{28}		
	Região 1	Região 2		Região 1	Região 2	
	Dunham	Dunham	DVR	Dunham	Dunham	DVR
B_e	0,397	0,026	-	1,053	0,099	-
ω_e	247,9	208,9	208,9	284,7	380,6	380,5
$\omega_e x_e$	-0,334	0,478	0,478	0,347	1,226	1,226
$\alpha_e (10^{-3})$	-2,461	0,059	-62,38	-27,37	0,258	0,291

Na tabela 2, temos calculadas as constantes espectroscópicas, B_e , constante rotacional de equilíbrio, ω_e , associada a frequência de equilíbrio vibracional harmônica, $\omega_e x_e$ representando a constante anarmônica, e por fim; α_e que é chamada constante de acoplamento rovibracionais.

O DVR não pode ser aplicado para as primeiras regiões obtidas por não possuírem energia translacional contínua. O impedimento estaria no fato de a energia translacional ser quantizada.

A constante espectroscópica rotacional de equilíbrio, B_e , é inversamente proporcional a massa reduzida μ , com seus valores dependendo de μ e distância intermolecular R_0 , justificando os valores pequenos obtidos para B_e . Foi observado que em ambos sistemas o B_e possui maiores valores para o metal no interior do borofulereo.

A contribuição harmônica, ω_e , é maior nos sistemas com menor massa reduzida, porém para o NaB_{28} o valor é maior no interior do borofulereo, e para o LiB_{28} é maior no exterior.

A contribuição anarmônica, $\omega_e x_e$, segue um padrão possuindo os menores valores com o metal no interior do borofulereo. Para os dois sistemas a constante de acoplamento rovibracional, α_e , varia entorno de 10^{-2} a 10^{-4} cm^{-1} .



Considerações Finais

Para a obtenção das constantes espectroscópicas rovibracionais de dímeros de borofulerenos, foi obtida a curva de energia potencial dos metaloborofulerenos NaB_{28} e LiB_{28} .

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 curva de energia potencial.

O ajuste realizado pela função analítica Rydberg para a obtenção das constantes espectroscópicas obteve erros que ficaram em média de 0,12 kcal/mol na posição de equilíbrio.

A constante espectroscópica rotacional de equilíbrio é inversamente proporcional a massa reduzida μ , justificando os valores calculados para os sistemas. A contribuição harmônica através da constante, ω_e , possui valores maiores nos sistemas de maior massa reduzida.

Os resultados obtidos pelas duas metodologias adotadas, DVR e Dunham, para as constantes espectroscópicas apresentaram concordância significativa, reforçando a confiabilidade dos resultados.

Agradecimentos

A Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação (PRP/UEG) pela bolsa de iniciação científica concedida para realização do trabalho.

Referências

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.

CHANDIRAMOULI, R.; NAGARAJAN, V. Borospherene nanostructure as CO and





NO sensor – A first-principles study. **Vacuum**, 2017.

COLHERINHAS, G.; FILETI, E. E.; CHABAN, V. V. All-boron fullerene exhibits a strong affinity to inorganic anions. **Chemical Physics Letters**, v. 671, n. January, p. 107–112, 2017.

DONG, H. et al. DONG 1. **Current Applied Physics**, 2015.

FA, W. et al. Stability of Metal-Encapsulating Boron Fullerene B₄₀. 2015.

FRISCH, M. J. . et al. Gaussian 09. **Gaussian Inc.**, p. 2009, 2009.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.

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

LV, J. et al. Stabilization of fullerene-like boron cages by transition metal encapsulation. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10482–9, jun. 2015.

MORADI, M.; BAGHERI, Z.; BODAGHI, A. Li interactions with the B₄₀ fullerene and its application in Li-ion batteries: DFT studies. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 89, n. January, p. 148–154, 2017.

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, dez. 1998.

RAGNAR RYDBERG. Über einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. **Zeitschrift für Physik**, v. 80, p. 514–524, 1933.

XU, Q. et al. Computational investigation on MB_n (M = Li-Cs, Be-Ba, Sc-La and Ti; n = 28 and 38). **Journal of Molecular Modeling**, v. 22, n. 8, p. 184, ago. 2016.

ZHAI, H.-J. et al. Observation of an all-boron fullerene. **Nature Chemistry**, p. 727–731, 13 jul. 2014.