Propriedades Termodinâmicas da Interação de Solventes Orgânicos com Fullerenos

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

laryssamissias3@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás, CCET. BR 153 Quadra Área km 99, Anápolis – GO. 75132-903

Palavras-chave: Fullerenos, Constantes Espectroscópicas, Funções termodinâmicas

Introdução

Os fullerenos constituem uma classe de nanomoléculas formados por dezenas de átomos de carbono¹. Suas aplicações vão desde a produção de cosméticos e medicamentos até a aplicação em células fotovoltaicas². Diante da diversidade de suas aplicações esse trabalho buscou relacionar os cálculos das energias e constantes rovibracionais espectroscópicas com as propriedades termodinâmicas dos fullerenos 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 fullereno e o solvente se comporta como um sistema diatômico.

Metodologia

Os cálculos de estrutura eletrônica para a construção das curvas de energia potencial foi feito empregando-se o nível de teoria ω B9XD/6-31G(d) no programa Gaussian 09. A obtenção das propriedades espectroscópicas foi realizado com o método da representação da variável discreta³ combinado com a utilização de equação da energia rovibracional diatômica e complementada pela utilização do método de Dunham⁴. As funções termodinâmicas foram obtidas através da função de partição rovibracional⁵.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de energia potencial da interação do fullereno C₆₀ com os solventes mentano (símbolo em triângulo), hexano ao longo do diâmetro (símbolo em quadrado) e perpendicular ao diâmetro (símbolo em círculo). Pode-se notar, Figura 1 que a CEP para o hexano perpendicular ao diâmetro apresenta maior profundidade no poço, evidenciando que essa configuração é a mais indicada para o sistema em questão.

Figura 1. Curva de energia potencial C60-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 fullereno 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 Dunham. 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.

Tabela 1. Valores das constantes espectroscópicas (em cm^{-1}) calculadas pelos métodos de Dunham e DVR.

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	$2.10 \cdot 10^{-5}$
	DVR	-	50.8	0.62	0.0005	-6.0971
C ₆₀ -Hexano	Dunham	0.0211	63.7	3.03	0.5111	$1.69 \cdot 10^{-6}$
	DVR	-	63.8	3.48	0.0665	0.0005

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 .

Conclusões

Os resultados para os ajustes das CEPs 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

- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C. *Nature* **318**, 162 (1985).
- Goodarzi, S., Da Ros, T., Conde, J., Sefat, F. & Mozafari, M. *Fullerene. Mater. Today* **00**, (2017).
- Neto, J. J. S. & Costa, L. S.. *Brazilian J. Phys.* **28**, 1–11 (1998).
- Dunham, J. L. *Physical Review* **41**, 721–731 (1932).
- Baggio, A. R., Machado, D. F. S., Carvalho-Silva, V. H., Paterno, L. G. & de Oliveira, H. C. B. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 10843–10853 (2017).