

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA**



JULIO RODOLFO PESSOA IANK

MANAUS-AM

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO DE BUCKYBALLS $C_n@H_2$

JULIO RODOLFO PESSOA IANK

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

MANAUS - AM

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA

JULIO RODOLFO PESSOA IANK

ESTUDO TEÓRICO DE BUCKYBALLS $C_n@H_2$

Orientador: Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira
Colaborador: Dr. Moacyr Comar Júnior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química.

MANAUS - AM

2009

JULIO RODOLFO PESSOA IANK

"ESTUDO TEÓRICO DE BUCKYBALLS $C_n@H^2$ "

BANCA EXAMINADORA



.....
Prof. Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira – Orientador
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Raimundo', is written over a horizontal dotted line.

.....
Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos – Membro
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Sergio', is written over a horizontal dotted line.

.....
Prof. Dr. Sergio Duvoisin Junior – Membro
Universidade Estadual do Amazonas - UEA

IANK, Julio Rodolfo Pessoa

ESTUDO TEÓRICO DE BUCKYBALLS Cn@H₂

Julio Rodolfo Pessoa Iank

Manaus, UFAM, 2009.

Dissertação de Mestrado, 103 p.

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. Química Teórica | 4. Hidrogênio |
| 2. DFT | 5. B3LYP |
| 3. Buckyballs | 6. Nanotecnologia |

Agradecimentos

A Cristo Jesus que me deu a vida eterna e a minha Querida Família por seu incentivo e cooperação.

Aos meus colegas do curso de pós-graduação, Jaqueline, Elson, Vera, Rélem, Radamés, Ercila, Alex, Andreza, Renilto, Joelma, e a todos os outros colegas que me ajudaram a finalizar esta nobre tarefa.

Aos colegas do Laboratório de Química Teórica, Cleuton, Antônio, Madson, Adriana, Greta, Ariovaldo, Elizabete, Alexandre, Tâmisa, Alana, pela parceria e colaboração.

Ao meu orientador Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira e colaborador Dr. Moacyr Comar Júnior pelo incentivo e apoio necessários nesta fase acadêmica da minha vida.

À FAPEAM pelo incentivo financeiro na realização deste mestrado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Molécula modelo C_{60}	14
Figura 02. Bola de futebol ilustrativa do formato do C_{60}	18
Figura 03. Espectro de massa da distribuição de clusters do carbono grafite	19
Figura 04. Esquema da reação de síntese do $C_{60}@H_2$	26
Figura 05. Esquema adotado na obtenção dos resultados	45
Figura 06. Sistema $C_{16}@H_2$. (A) antes e (B) depois do processo de otimização no qual se dá o rompimento da estrutura	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. As vantagens da eficiência utilização do hidrogênio	29
Tabela 02. Linha de aplicação e experiências nos métodos de estrutura eletrônica	34
Tabela 03. As buckyballs analisadas com e sem H ₂ respectivamente e suas respectivas aberturas classificadas geometricamente.	43
Tabela 04. As buckyballs analisadas sem e com H ₂ , respectivamente.	44

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$	53
Gráfico 02. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$	54
Gráfico 03. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$	55
Gráfico 04. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$	56
Gráfico 05. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$	57
Gráfico 06. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$	58
Gráfico 07. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b)	59
Gráfico 08. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b)	60
Gráfico 09. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b)	61
Gráfico 10. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$.	63
Gráfico 11. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$	64
Gráfico 12. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$	64
Gráfico 13. Volume Comparativo das Buckyballs Analisadas Sem e Com H_2 , respectivamente.	66
Gráfico 14. Volume Comparativo do C_{60} e as Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$	67
Gráfico 15. As Buckyballs Sem e Com H_2 e seus Respetivos GAPS	68

HOMO-LUMO (em eV)

Gráfico 16. GAP Comparativo entre o C_{60} e as Respectivas Buckyballs 69

$C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV)

Gráfico 17. Energias em Hartrees das Buckyballs Sem e Com H_2 , 69
respectivamente.

Gráfico 18. Energias em Hartrees Teórica e Obtida entre o C_{60} e as 70
Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$

Gráfico 19. Momento de Dipolo das Buckyballs Analisadas Sem e Com 71
 H_2 , respectivamente.

Gráfico 20. Momento de Dipolo Comparativo entre o C_{60} e as Buckyballs 72
Analisadas $C_n@H_2$

Gráfico 21. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$ para os 30 73
Primeiros Carbonos

Gráfico 22. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$ para os 30 74
Carbonos Restantes

Gráfico 23. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$ para os 30 75
Primeiros Carbonos

Gráfico 24. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$ para os 28 75
Carbonos Restantes

Gráfico 25. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$ para os 30 76
Primeiros Carbonos

Gráfico 26. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$ para os 26 76

Carbonos Restantes

Gráfico 27. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$ 77

Gráfico 28. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$ 78

Gráfico 29. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$ 78

Gráfico 30. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@2H_2$ para os 30 79

Primeiros Carbonos

Gráfico 31. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@2H_2$ para os 30 80

Carbonos Restantes

Gráfico 32. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@5H_2$ para os 30 81

Primeiros Carbonos

Gráfico 33. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@5H_2$ para os 30 81

Carbonos Restantes

Gráfico 34. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@8H_2$ para os 30 82

Primeiros Carbonos

Gráfico 35. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@8H_2$ para os 30 82

Carbonos Restantes

Gráfico 36. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@11H_2$ para os 83

30 Primeiros Carbonos

Gráfico 37. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@11H_2$ para os 84

30 Carbonos Restantes

Gráfico 38. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@15H_2$ para os 84

30 Primeiros Carbonos

- Gráfico 39. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@15H_2$ para os 85
30 Carbonos Restantes
- Gráfico 40. Dureza Molecular Comparativa entre o C_{60} e as Respectivas 86
Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$
- Gráfico 41. Potenciais de Ionização (PI) Comparativo entre o C_{60} e as 87
Respectivas Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV)
- Gráfico 42. Afinidade Eletrônica (AE) Comparativa entre o C_{60} e as 88
Respectivas Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV)
- Gráfico 43. Eletronegatividade Comparativa entre o C_{60} e as Respectivas 89
Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV)

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM – Microscopia de Força Atômica

B3LYP – Becke 3-Parameter (Exchange), Lee, Yang and Parr

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

DNA – Ácido Desoxirribonucléico

GGA - generalized gradient approximation

GAP – Diferença de Energia entre HOMO-LUMO

HOMO – Orbital Ocupado de Alta Energia

IR – Espectroscopia de Infravermelho

LUMO – Orbital Desocupado de Menor Energia

LSDA - local spin density approximation

MWNT – Multi Wall Carbon Nanotubes

PM3 – Parametric Method 3

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SWNT – Single Wall Nanotubes

SCF – Self Consistent Field

TOM – Teoria do Orbital Molecular

TFD – Thomas-Fermi-Dirac

XC – Exchange-Correlation

H – Hamiltoniano

E – Energia

Ψ, Φ – Função de Onda

m – massa do elétron

V – Energia Potencial

$\rho_j(r)$ - Densidade Eletrônica

\hat{S}^2 - operador de spin

n – Dureza Molecular

PI – Potencial de Ionização

AE – Afinidade Eletrônica

χ - Eletronegatividade

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE GRÁFICOS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO GERAL	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1. Buckyminsterfulereno (C ₆₀)	18
3.1.1. Descoberta	18
3.1.2. Propriedades físicas e químicas	20
3.1.3. Abordagem Teórica – Buckyballs	21
3.1.4. Fullerenos Dopados	21
3.1.5. Hidrofullerenos – C ₆₀ @H ₂	25
3.2. O hidrogênio	27
3.3. Hidrogênio – A vantagem de seu uso como fonte de energia limpa	28
3.4. Química Computacional	29

3.4.1. Método de Hartree-Fock	34
3.4.2. Método Matemático Utilizado – DFT	37
3.5 Funcionais de densidade	38
3.6. Funcional híbrido B3LYP	39
3.7. Correlação eletrônica	41
4.0. METODOLOGIA	42
4.1. Critério de Descrição dos Resultados	46
4.2. Escolha do conjunto de bases	46
4.3. Equipamentos utilizados	47
4.4. Dados Teóricos	48
4.4.1. Energia	48
4.4.2. Momento de Dipolo	49
4.4.3. Cargas em Mülliken	50
4.4.4. Dureza Molecular	50
5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Dados Estruturais	52
5.1.1. Distâncias Interatômicas	52
5.1.2. Ângulos de Ligação	58
5.1.3. Volume	65
5.2. Dados Eletrônicos	67

5.2.1. Orbitais – GAP	67
5.2.2. Energias	69
5.2.3. Momento de Dipolo	70
5.2.4. Cargas em Mülliken	72
5.2.4.1. Distribuição de Cargas de Mülliken dos Sistemas C(60, 58, 56, 20, 18 e 16)@H ₂	73
5.2.4.2. Distribuição de Cargas em Mulliken Comparativo entre o Sistema C ₆₀ e os Sistemas C ₆₀ @(2, 5, 8, 11 e 15)H ₂	79
5.3. Dureza e Moleza Molecular	85
5.4. Potencial de Ionização, Afinidade Eletrônica e Eletronegatividade	86
6.0 CONCLUSÃO	90
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

RESUMO

Atualmente o estudo de fulerenos ou buckyballs C_{60} , C_{70} , C_{82} , etc tem gerado um grande interesse para pesquisa teórica e experimental em desvendar suas propriedades químicas e físicas, entre elas a capacidade de encapsulamento de diferentes substâncias químicas. Estas pesquisas resultaram no desenvolvimento e possível produção por síntese de novas buckyballs, como também séries homólogas com moléculas de C_{70} , que podem ser usados como supercondutores, materiais fotoluminescentes, materiais ferromagnéticos e também no desenvolvimento de novos sistemas de acumulação e armazenamento de gás hidrogênio. Este trabalho tem por objetivo analisar as estabilidades relativas do C_{60} e seus derivados, através de uma abordagem teórico-computacional, em nível DFT com funcional híbrido B3LYP utilizando bases 3-21G e 6-31 G++. Os resultados mostraram que as buckyballs e seus derivados são estáveis frente à fragmentação estrutural, tendo sido observadas mudanças somente a partir do C_{20} , C_{18} e C_{16} , sendo que a última buckyball não suporta hidrogênio encapsulado. A caracterização de sistemas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ demonstra uma grande transferência de carga entre hidrogênios e carbonos em todos os sistemas estudados o que sugere uma alta probabilidade de aceitação de elétrons e limitada capacidade de confinamento de pelo menos 15 moléculas de H_2 encapsuladas do C_{60} , ao mesmo tempo em que demonstra a grande capacidade de encapsulamento de H_2 . Outros resultados relevantes mostraram alta reatividade molecular somente para dois sistemas $C_{60}@11H_2$ e $C_{60}@15H_2$, demonstrando que o C_{60} é mais reativo com alto índice de H_2 encapsulado..

Palavra-chave: buckyballs, DFT, B3LYP, hidrogênio.

ABSTRACT

Currently the study of fullerene or buckyballs C_{60} , C_{70} , C_{82} , etc. has generated great interest for theoretical research and experimental in discover its chemical and physical properties, including the ability of encapsulation of different chemicals species. These searches resulted in the development and possible production by synthesis of new buckyballs, but also with homologous series of C_{70} molecules with encapsulated metal ions that can be used as superconducting, photoluminescent materials, ferromagnetic materials and also in developing new systems of accumulation and storage of hydrogen gas. This study aims to examine the relative stability of C_{60} and its derivatives, through a theoretical and computational approach in DFT level with B3LYP hybrid functional using bases 3-21G and 6-31 G++. The results showed that buckyballs and their derivatives are stable against the fragmentation structural, changes were observed only from the C_{20} , C_{18} and C_{16} , and the latter buckyball does not support encapsulated hydrogen. The characterization of systems $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ and } 15)H_2$ shows a large transfer of charge between hydrogens and carbons in all systems studied which suggests a high probability of acceptance of electrons and limited capacity of the containment least 15 molecules of H_2 of encapsulated C_{60} , at the same time demonstrates the great capacity of encapsulation of H_2 . Other relevant results showed high reactivity to only two molecular systems $C_{60}@11H_2$ and $C_{60}@15H_2$, demonstrating that the C_{60} is more reactive with high index of H_2 encapsulated.

Keywords: buckyballs, DFT, B3LYP, hydrogen.

1.0. INTRODUÇÃO

Pesquisas no campo da nanotecnologia têm beneficiado diversas áreas tais como: química, física, matemática, ciências de materiais, biologia, etc. Torna-se importante neste ramo científico o estudo de nanomateriais, em geral, nanotubos de carbono que foram sintetizados em 1991 [1], pois são um pouco diferente dos seus primeiros nanomateriais sintetizados em 1985 [2] os chamados “bulk ou bulkmunsterfulereno”, ou seja, a quarta forma alotrópica do carbono (ver figura 01).

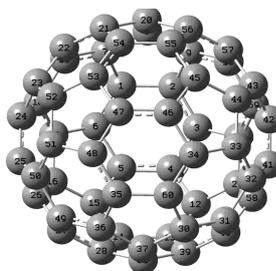


Figura 01. Molécula Modelo C₆₀.

Aqui, a título de iniciação ao assunto, cabe uma rápida classificação. Os nanotubos de carbono, quanto ao número de camadas, podem ser classificados em duas formas: nanotubos multicamadas (“multi-wall carbon nanotubes - MWNTs”) e camada simples (“single-wall carbon nanotubes - SWNTs”), enquanto que as buckyballs podem ser classificadas em: ‘buckybabies’ – moléculas de carbono de forma esferóide contendo um pouco mais de 60 átomos de carbono ou menos [3,4]; ‘fuzzyballs’ – buckyballs do tipo C₆₀ com átomos de hidrogênio ou de outro elemento químico ligados exteriormente [5]; ‘fulerenos gigantes’ – fulerenos contendo milhares de átomos de carbono [6] e C₇₀ – moléculas com 70 átomos de carbono da forma de uma bola de rugby (esporte variante do futebol) [7].

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes. Esses materiais têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica (AFM) e, quando combinados a outros materiais, como polímeros e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas [8].

As propriedades dos fulerenos ou buckyballs são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma sintonia com suas propriedades físico-químicas. Os exemplos mais claros e ilustrativos dessas propriedades seriam: no uso de pequenos condutores elétricos, esponjas para absorção de radicais do tipo peróxido, catalisadores, supercondutores, peneiras moleculares importantes no uso de transplante de órgãos e excelentes substitutos no melhoramento de resolução de Xerox.

Buckyballs intrigam cientistas devido à sua química e incomum característica de serem uma *nano-caixa-oca*. Buckyballs são extremamente estáveis e podem resistir a temperaturas e pressões muito elevadas. Os átomos de carbono das buckyballs podem reagir com outros átomos e moléculas, deixando a estrutura esférica intacta. Atualmente, o foco das pesquisas neste tipo de estrutura está na criação de novas moléculas, acrescentando outras moléculas no exterior de uma buckyball e também na possibilidade de encapsulamento de pequenas moléculas dentro de uma buckyball.

Fulerenos endoedrais (incluindo certos gases nobres, He, Ne; e sólidos como La, Sc e U) têm sido sintetizados há algum tempo [9]. Desde então, esses fulerenos dopados com átomos ou moléculas constituem uma classe de potenciais compostos

de encapsulamento de gases, com interessantes propriedades físicas e químicas. Seu comportamento no encapsulamento de hidrogênio em fortes dímeros de C_{60} , C_{116} tem sido relatados [10].

Este trabalho investiga numa abordagem teórico-computacional a capacidade de confinamento do hidrogênio em sistemas $C_n@H_2$, a partir do C_{60} , com a redução gradual da buckyball pela retirada de fragmentos de C_2 e a estabilidade decorrente da inserção de uma molécula de H_2 em seu interior, uma vez que estes sistemas poderão se constituir em possíveis sistemas de armazenamento, acúmulo e outras possíveis aplicabilidades científicas envolvendo o hidrogênio num futuro próximo.

2. OBJETIVO GERAL

- Caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas das buckyballs (C_{60}) e derivados em interação com a molécula de hidrogênio tendo em vista a sua possível aplicação, a partir de uma abordagem teórico-computacional, com cálculos mecânicos-quânticos em nível DFT.

2.1. Objetivos Específicos

- Calcular as conformações geométricas mais estáveis da molécula $C_n@H_2$ para cada retirada de fragmento de dois átomos de carbono e recomposição de sua estrutura para uma nova buckyball visando se há possibilidade de saída de hidrogênio em cada remoção.
- Calcular o sistema de referência – padrão que são as estruturas de buckyballs de carbono sem hidrogênio e posterior comparação com as estruturas que contêm hidrogênio.
- Calcular o sistema C_{60} - buckminsterfulereno e posterior inserção de moléculas de hidrogênio de modo a obtenção da máxima capacidade de confinamento destas moléculas no mesmo.
- Analisar e comparar os dados referentes a estes sistemas, para posterior conclusão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Buckminsterfulereno (C_{60})

3.1.1. Descoberta

Em 1985 W. H. Kroto e *et. al.* sintetizaram uma estrutura de carbono parecida com a figura de um icosaedro, um polígono com 60 vértices e 32 faces, das quais são 12 pentagonais e 20 hexagonais. Na época foi denominada de buckminsterfulereno (C_{60}), que em português significa “fulereno em forma de bola de futebol” (ver a figura 02).



Figura 02. Bola de futebol ilustrativa do formato do C_{60} .

O C_{60} possui as valências satisfeitas para todos os átomos de carbono consistindo de duas ligações simples e uma ligação dupla, com propriedades de ressonância que é comum em compostos com ligações duplas alternadas como no caso do benzeno. Os pesquisadores usaram a técnica de vaporização a laser nos quais as espécies de carbono grafite foram vaporizadas numa alta densidade de fluxo de hélio, usando um pulso de laser focado, a partir deste experimento

obtiveram-se clusters de carbono, no qual foram foto ionizados por laser e detectados por espectrometria de massa. (ver figura 03).

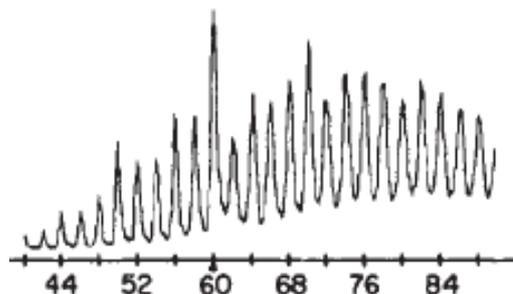


Figura 03. Espectro de massa da distribuição de clusters de carbono do carbono grafite.

A figura 03 mostra a distribuição de uma série de clusters que foram detectados por espectrometria de massa resultante das condições de vaporização, segundo os pesquisadores o íon molecular é atribuído ao C_{60} em mais de 50 % em abundância relativa, já o do C_{70} permaneceu um pouco proeminente junto do C_{60} correspondendo aproximadamente a 5% em abundância relativa [1].

Num consenso geral destes pesquisadores, acharam por definir a partir desta primeira evidência por espectroscopia que o buckminsterfulereno C_{60} deve-se parecer como uma molécula aromática estável, pois a estrutura tinha que ser esferoidal com todas as valências sp^2 dos carbonos satisfeitas. De acordo com cálculos teóricos estima-se que existam 12.500 estruturas de ressonância possíveis para o C_{60} [11]. A presença de ligações duplas curtas na sua estrutura na tensão do anel produz o efeito Mills-Nixon, que ocorre em moléculas aromáticas resultando em um arranjo de ligações duplas e simples em vez de um arranjo simétrico para explicar a reatividade e estrutura destes sistemas [12].

A estrutura originalmente obtida para o C_{60} não tem quaisquer ligações duplas em anéis pentagonais, logo duas características são conseqüências deste fato. A primeira é que a deslocalização de elétrons é pobre, o que significa que o C_{60} é

muito mais reativo do que o esperado. Segundo, a molécula não apresenta aromaticidade semelhante à de um grande cicloalceno fechado [13].

3.1.2. Propriedades físicas e químicas

Diferente dos compostos aromáticos, os fulerenos não têm nenhum átomo de hidrogênio ou grupos ligados aos carbonos, e também são compostos não reagentes em típicas reações de substituição. Seus derivados podem sofrer reações de substituição, mas que também podem ser formados por reações de adição. Devido à hibridização sp^2 dos carbonos tais quais possuem um pronunciado efeito eletrônico indutivo $-I$, ou seja, são fortemente eletro-atrativos, reagindo com nucleófilos. [14].

Os fatores que tornam difícil a pesquisa na caracterização das suas propriedades físicas e químicas se devem ao fato do alto custo operacional e da pouca disponibilidade de amostras para análise. Diversos de seus derivados são difíceis de analisar por determinação estrutural de raios-X, devido à dificuldade de cristalização da amostra, e também em análises de espectrometria de massa os principais derivados tendem resultar em picos comuns de 720 u.m.a. Outro fator preocupante é a baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, por isso a análise espectroscópica dos derivados do C_{60} e do próprio C_{60} é difícil [15].

No entanto em colunas de sílica gel é possível obter o C_{60} de alto grau de pureza e cristalinidade, por reação de foto catálise. Filmes de C_{60} quando expostos a alta radiação a laser podem ser excelentes materiais de revestimentos contra radiação, também radiações UV causam nestes filmes fotopolimerização e deslocamento de picos para 1459 cm^{-1} [16]. Moléculas de C_{60} tem sido moldadas em estruturas lineares para serem introduzidas em nanotubos de carbono pelo uso de

alcanos e determinados filmes moleculares juntamente com ouro em superfícies de níquel, este estudo demonstra a possibilidade que o melhoramento destes modelos podem ser benéficos para ordenar linearmente estruturas do tipo C_{60} [17].

3.1.3. Abordagem Teórica – Buckyballs

Existem simulações com o C_{60} em diversas abordagens teóricas: DFT [18], mecânica molecular [19], Hartree-Fock [20-21] e cálculos semi-empíricos [22]. Os objetivos de tais cálculos visam esclarecer propriedades físicas e químicas, por exemplo a energia de solvatação em ambiente aquoso. Uma propriedade interessante seria a aplicação em sistemas biológicos principalmente por causa de suas propriedades ópticas. Nestes ambientes, estuda-se as interações entre os sistemas nano e as moléculas na sua vizinhança baseados em espectros de absorção e emissão de luz. Aspectos importantes como o comprimento e confinamento espacial afetam propriedades do sistema nano.

Simulações de dinâmica molecular e de Monte Carlo caracterizaram interações água- C_{60} como fortes atrações de Van der Waals que podem ser observadas em estruturas de nanotubo de carbono e superfícies úmidas de grafite, também caracterizou-se por espectros UV-vis de fulerenos hidratados em diversas condições termodinâmicas e por espectros de absorção nos quais se mostraram em bom acordo com resultados experimentais. Este estudo também revelou a suposta existência de clusters hidratados supramoleculares em ambientes aquosos em conexão ao que ocorre na degradação do DNA em linfócitos humanos [19].

3.1.4. Fulerenos Dopados

Quando os fulerenos são dopados com diversos compostos químicos, os fulerenos exibem propriedades físicas interessantes como transferência de carga quando dopados com aminas aromáticas, colóides semicondutores, porfirinas, polímeros e fenilmetilpolisilanos, os últimos sendo os mais visados em transferência de carga. Átomos e moléculas como argônio, criptônio, gás carbônico, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio podem ser colocados no interior da caixa do fulereno, quantidades pequenas destes produtos são obtidas sem grandes decomposições. A presença de átomos de gases inertes muda a temperatura de fase de transição de estrutura cúbica de face centrada para estrutura cúbica simples ou muda o valor de pressão induzindo esta transição na temperatura ambiente. Em altas pressões e intervalos maiores de temperatura gases inertes são colocados em fulerenos de modo a produzir compostos como $C_{60}Ar_1$, $C_{60}Kr_{0,9}$ e $C_{60}Xe_{0,66}$. Quando o fulereno é exposto ao ar pode-se absorver nitrogênio, monóxido de carbono, gás carbônico, argônio, água e oxigênio molecular, fenômeno comprovado por medidas de RMN [23].

Já na redução eletroquímica de filmes fulereno- C_{60} em solução aquosa tem sido amplamente divulgada desde meados da década de 1990. Normalmente estes filmes são depositados em um substrato de eletrodo adequado utilizando o método "casting" no qual consiste de uma suspensão do fulereno em um solvente aquoso não-volátil, como tolueno ou diclorometano (DCM). Para aplicações eletro-analíticas estes filmes normalmente requerem certa "ativação", reduzindo o filme- C_{60} em uma solução aquosa em um pH elevado, tipicamente em eletrólitos NaOH ou KOH. Os filmes- C_{60} ativados são, então, muitas vezes aplicados para a detecção eletroanalítica para uma variedade de analitos seletivos. Muitas vezes, nestes estudos, as alegações desta aparente "eletrocatalise" relatada geralmente

evidenciada pela observação do aumento da densidade de corrente e a diminuição do potencial eletroanalítico ou ambos. No entanto, Kachoosangi et al. sugeriu para explicação da eletrocatalise destes filmes, que este efeito surge como um resultado da presença de 1 a 5% de impureza de grafite encontradas em algumas amostras C₆₀ comercialmente disponíveis [24].

Outra descoberta seria evidência do comportamento magnético em fulerenos que foi primeiramente relatada em 1991 por Fred Wull e colaboradores [26], que sintetizaram o primeiro composto ferromagnético de nome tetrakisdimetil-etileno-fulereno (TDAE-C₆₀) com uma temperatura de Curie de 16K, temperatura na qual a substância ferromagnética se desmanta por completo. Inspirados neste trabalho diversos grupos de pesquisa fizeram grandes esforços para síntese de fulerenos-ferromagnéticos. Dois compostos pioneiros neste campo foram 1-3-amino-1-H-metano-fulereno dopado com cobaltoceno (APHF-CO) que exibiu a mais baixa temperatura de fase magnética e o 1-(3-nitrofenil)-1H-metano-fulereno também dopado com cobaltoceno (NIPHF-CO) que mostrou sinais claros de ferromagnetismo. No caso de fulerenos dopados com metalloceno é importante destacar que o dopante cobaltoceno não tem nenhum sinal de spin possuindo carga +1 e logo não contribui para as propriedades ferromagnéticas dos fulerenos dopados com cobaltoceno. O fato da unidade cobaltoceno não ter spin em APHF-CO e NIPHF-CO fornece uma evidência conclusiva que o spin é alinhado ferromagneticamente nos fulerenos e não nos cobaltocenos [25].

Outro estudo relevante está ligado à miniaturização de dispositivos eletrônicos portáteis e sua aplicação em veículos híbridos elétricos que são movidos a bateria de íon-lítio, a necessidade de melhorar a bateria de íon-lítio está em procurar materiais que substituem o ânodo dessas baterias que podem produzir uma

quantidade de corrente muito maior do que a capacidade específica dos ânodos de grafite (capacidade teórica de 372 mAh.g^{-1}). O silício é o material mais visado para substituir o grafite, devido à alta capacidade específica teórica (cerca de 4.200 mAh.g^{-1} para $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). No entanto, sabe-se que ânodos baseados em silício mostram má performance eletroquímica. O enorme volume de mudanças na estrutura do silício durante a inserção e extração do lítio e contínua formação do filme de eletrólito sólido de interfase, é devido ao contato direto com o eletrólito que parece ser responsável pela instabilidade das propriedades da interface entre eletrodo de silício e a solução do eletrólito. Baseados nisso, características da bateria de lítio são afetadas como a segurança, a capacidade de potência e ciclo de vida, logo novos estudos focam sobre os fenômenos relacionados com a interface e sua estabilidade são extremamente necessários. Neste estudo, foi feita uma tentativa de obter uma interface estável entre o ânodo de silício e do eletrólito através da aplicação de fulereno- C_{60} como material de revestimento no ânodo de silício [26].

Sabe-se que as moléculas do C_{60} podem se ligar uma a outra para formar compostos poliméricos sob excitação por plasma, ou seja, esta propriedade até ao momento nunca foi explorada, de modo a permitir a sua utilização como um material de revestimento. Arenst e colaboradores pensaram na hipótese de que a camada polimérica do C_{60} provavelmente poderia estabilizar as propriedades do silício na interface eletrodo-eletrólito e proporcionar estabilidade mecânica durante o longo período. Assim, o desempenho eletroquímico do filme fino do ânodo de silício seria reforçado pela existência de tal tipo de camada. Especificamente, o efeito do plasma no processo de deposição sobre a estrutura e as propriedades eletroquímicas de fulereno- C_{60} revestido de filmes finos de silício poderá ser utilizado como um material do ânodo de lítio em pilhas secundárias de lítio [26].

3.1.5. Hidrofulerenos – C₆₀@H₂

Estudos foram conduzidos em diversos materiais como nanotubo, nanofibras e buckyballs de carbono. De início, cientistas deram atenção maior a nanotubos de carbono devido a sua maior área de superfície e de núcleo oco. Contudo fulerenos, especialmente os dopados com hidrogênio, exibem interessantes propriedades, embora primeiramente estes materiais estivessem em descrédito quanto ao armazenamento do gás H₂.

Previamente, uma equipe de cientistas chefiadas por Komatsu *et. al.* [27] sintetizou o primeiro hidrofulereno C₆₀@H₂ em 4 passos de reação: O primeiro passo envolve a oxidação da unidade sulfureto (-S) em H₂@2 a sulfóxido (>S=O) para dar H₂@3. A unidade resultante (>S=O) foi removida por reação fotoquímica para produzir H₂@4 (Fig. 4, passos A e B). Ambas as reações procedem na temperatura ambiente com rendimento de 99% e 42% (68% para o passo B baseado no produto consumido H₂@3), respectivamente. O espectro de massa de H₂@4 exibiu pico íon molecular de C₆₀@H₂ como pico base, indicando a sua acessibilidade reforçada a partir de H₂@4 em comparação com o H₂@2. O espectro, contudo, também mostrou a presença de vazios do C₆₀ em 20% de rendimento em relação ao C₆₀@H₂ e além disso indicou que a redução do tamanho do orifício foi necessária. Portanto, no próximo passo dois grupos carbonil em H₂@4 foram ambos reduzidos pelo uso de Ti(0) em 80°C, para dar H₂@5 como um orifício em forma anel de oito carbonos (Fig. 4, passo C).

Finalmente, o completo fechamento do orifício foi alcançado por aquecimento do H₂@5 em um tubo de vidro a vácuo em 340°C por 2 horas. O produto desejado C₆₀@H₂ (118 mg, contaminado com 9% de C₆₀) foi obtido em 67% de rendimento por passar o mesmo em uma solução de sulfureto de carbono do produto cru

através de uma coluna sílica de gel. Resultados similares foram obtidos quando o $H_2@5$ foi aquecido em 300°C por 24 horas, em 320°C por 8 horas, ou em 400°C por 2 minutos. Desta maneira, o $C_{60}@H_2$ foi sintetizado com rendimento de 22% de $H_2@2$, no qual foi obtido com 40% de rendimento do reagente consumado C_{60} . [figura 04].

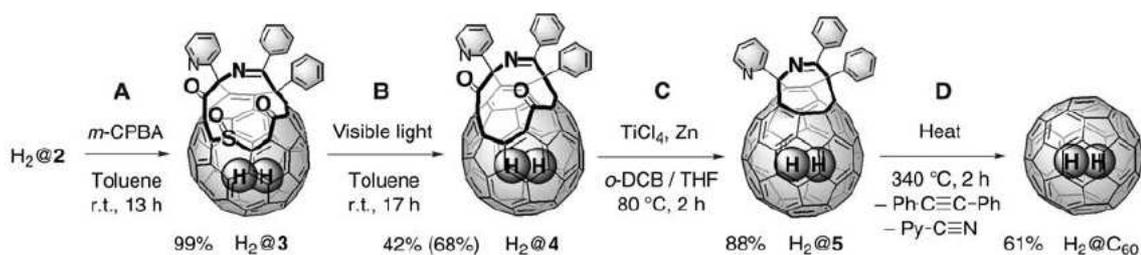


Figura 04. Esquema da reação de síntese do $C_{60}@H_2$ [27].

Estudos feitos com clusters de C_{60} em simulação mecânica molecular investigaram da entrada de hidrogênio nas aberturas pentagonais e hexagonais em dois ensembles o NTP e o NPH. Resultados interessantes deste estudo são: cálculo single point energy de entrada do H_2 para o pentágono é igual dentro e fora do C_{60} , a barreira de energia potencial de entrada de H_2 na abertura hexagonal é mais fácil do que na pentagonal com confinamento estável em 298 K e 0,1 MPa, que é confirmado também para 5 MPa e a energia requerida de descarga do H_2 é similar a materiais comuns de armazenamento de H_2 [28].

Cálculos feitos em sistemas $C_{60}@Se$ com inserção de diversas moléculas de hidrogênio são interessantes, pois não se tem dados experimentais que comprovam a existência destes sistemas, deste estudo teórico utilizando a abordagem PM3 algumas observações são feitas: todas as estruturas otimizadas são estáveis, mas são endotérmicas (valores positivos de ΔH obtidos segundo o método PM3),

conforme o número de hidrogênios adicionados aumenta-se a repulsão core-core e os calores de formação e também ocorre um aumento das energias HOMO e LUMO. Este tipo de sistema $C_{60}@Se$, não suporta mais do que nove hidrogênios inseridos, pois acima disso há uma expulsão do mesmo no processo de otimização. Contudo, o cálculo teórico de energia eletrostática é muito mais favorável para quatro do que para nove hidrogênios inseridos. Estes resultados demonstram mais uma alternativa como dispositivo no armazenamento desse gás em condições moderadas [29].

3.2. O hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundantemente no universo e o décimo quinto mais abundante na Terra. É um dos elementos mais importantes na crosta terrestre, onde é encontrado nos minerais, nos oceanos, e em todas as coisas vivas. Pelo fato de que um átomo de hidrogênio possuir somente um elétron, pode-se pensar que as propriedades químicas do elemento são simples, mas isto está longe de ocorrer.

O hidrogênio possui propriedades químicas muito variadas, apesar de seu único elétron e, sob certas circunstâncias, pode se ligar a mais do que um átomo simultaneamente. Este elemento é algumas vezes colocado no início dos metais alcalinos no Grupo I, considerando que o hidrogênio e os metais alcalinos têm somente um elétron de valência. Em particular, o hidrogênio não é um metal sob condições normais, mas ele pode ser metálico em condições extremas de alta pressão no qual pode ser encontrado no centro de Júpiter [30]. Com menos freqüência ele é classificado como um dos tipos de halogênios, considerando que os halogênios requerem um elétron para completar sua camada de valência [30].

3.3. Hidrogênio – A vantagem de seu uso como fonte de energia limpa

Quão rapidamente se aproxime o fim da era dos combustíveis fósseis, torna-se necessário cada vez mais o desenvolvimento de fontes de energia alternativa. Contudo, o critério de seleção tem que ser minuciosamente avaliado com base em importantes fatores tais como utilização, eficiência, compatibilidade ambiental e custo. Uma avaliação comparativa destes vários combustíveis pode ser obtida por considerar a eficiência utilização do combustível. De fato, todos os combustíveis são convertidos em várias formas de energia como: mecânica, elétrica e térmica.

As características abaixo fazem do hidrogênio uma atrativa fonte de energia renovável, das quais são:

- Pode ser obtido de uma variedade de fontes comuns como água, biomassa, carvão e gás natural.
- Não é tóxico, não é venenoso e não irá contribuir na poluição da água. Não cria fumos ou outras emissões danosas;
- Ele é o combustível mais visado em desenvolvimento com ampla implementação em tecnologias de energia renovável, resultando em produtos mais eficientes e limpos no mercado. [31]

Na tabela 01 mostra a eficiência na utilização do combustível hidrogênio com sua respectiva área de aplicação. A eficiência na utilização, no contexto, é definida como a razão da eficiência na utilização do combustível fóssil (gasolina, por exemplo) em relação à eficiência na utilização do hidrogênio para diversas áreas de aplicação. Em geral, um dos principais limites de transporte de qualquer combustível é que deve ser muito leve e ocupar um menor espaço quanto possível [32].

Tabela 01. As vantagens da eficiência na utilização do hidrogênio [32].

Aplicação	Fator eficiência na utilização
Combustão de chama	1,00
Combustão catalítica	0,80
Geração de vapor	0,80
Fonte elétrica, células a combustível	0,54
Células a combustível/motor elétrico	0,40
Combustível fóssil	0,72

3.4. Química Computacional

Entre 1925 e 1926, foram estabelecidas as equações fundamentais da mecânica quântica, sendo que as equações desenvolvidas por Werner Heisenberg foram baseadas na álgebra de matrizes, enquanto que as equações desenvolvidas por Erwin Schrödinger se valiam de equações diferenciais de segunda ordem. Os dois tipos de equações são soluções matemáticas para a mesma equação básica da mecânica quântica. Tem-se a equação fundamental da mecânica por Erwin Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

As energias permitidas são E_1 , E_2 , E_3 , etc, obtidas quando o operador Hamiltoniano \hat{H} é aplicado sobre as funções de onda ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , etc. O resultado é denominado autovalor na condição de que somente quando H operar sobre uma função de onda adequada ψ_1 , a resultante será o produto da função inicial ψ_1 com seu autovalor E_1 . O primeiro problema que aparece na resolução da equação 1 é justamente a definição do Hamiltoniano que deve obedecer operações como a multiplicação e a diferenciação, as quais são aplicadas sobre funções de onda que se constituem de funções matemáticas usuais. Então, o operador Hamiltoniano pode ser escrito como a soma da energia cinética T e da energia potencial V, ambos na forma de operadores. Num caso simples da aplicação da equação de Schrödinger onde uma

partícula é submetida a um determinado potencial V movendo-se numa única dimensão x [33]:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (2)$$

Ao resolvê-la são determinados o valor de E , o autovalor para a partícula, e a função de onda ψ . Quando estas equações são aplicadas a sistemas reais tal como o átomo de hidrogênio, elas só podem ser resolvidas para certos valores de E , relacionados por meio de números quânticos. Assim, a quantização de energia e os números quânticos aparecem naturalmente da teoria de Schrödinger. Pela interpretação do significado físico da função de onda segundo Max Born, tem-se a definição de densidade de probabilidade, $|\psi|^2$, ou seja, se a função de onda vale ψ num certo ponto x , a probabilidade de encontrar a partícula entre x e $x+dx$ é proporcional a $|\psi|^2 dx$.

Para resultados práticos da mecânica quântica, envolvendo átomos ou moléculas com mais de um elétron, os problemas devem ser resolvidos por meio de métodos numéricos e de forma aproximada. Tais resultados são muito precisos, mas requerem um grande número de operações aritméticas. Devido ao advento de modernos processadores computacionais tornou-se rotina a realização de cálculos mecânico-quântico e o desenvolvimento de novos métodos matemáticos derivados do método de Hartree-Fock [34]

Na década de 1960, a Química e a Ciência tem emergido como um todo a encontrar suporte financeiro; por atrair diversos fundos de investimento financeiro a química computacional se inseriu no chamado mundo da “Grande Ciência” outrora ocupado pela física e astronomia.

A química computacional, como disciplina, possui a peculiar característica de ser construída não em torno de um campo específico, mas em torno de uma máquina que é capaz de executar uma série de tarefas. “*O computador tem a faculdade de simular partes do mundo físico e químico, que lhe permite executar o que são essencialmente experiências o que dá lugar a uma enorme capacidade computacional de processamento de informação*”. [35]

A tecnologia de computadores evoluiu e melhorou muito durante a década de 60 e até final da mesma a computação de estruturas moleculares começava a tornar-se praticável pelos não-especialistas; os primeiros documentários sobre síntese orgânica assistida por computador apareceram nos Estados Unidos.

Alguns jornais científicos, como os abaixo mencionados, refletem o contínuo desenvolvimento da química computacional:

- *Computers in Chemistry* – 1976;
- *Teochem* (que começou em 1981 como parte do *Journal of Molecular Structure*);
- *The Journal of Computational Chemistry* (1980);
- *Quantitative Structure-Activity Relationships* (1982);
- *Journal of Molecular Graphics* (1983);
- *Journal of Chemometrics* (1987);
- *Journal of Computer-Aided Molecular Design* (1987);
- *Journal of Molecular Modelling* (1995).

As principais características destes periódicos são:

- Tempo de publicação reduzido;
- Inteiramente citáveis;
- Inteiramente aceitáveis;

- Grande difusão de pesquisa pela Internet;
- Imagens totalmente coloridas;
- Possibilidade de incorporação de sofisticados meios de apresentação;
- Publicação de textos inteiramente hiperligados em formato PDF;
- CD-ROM anual e edição em arquivo impresso.

Finalmente, em 1998, surge a primeira enciclopédia de Química Computacional – *Encyclopaedia of Computational Chemistry*, consistindo em cinco volumes e publicada por John Wiley and Sons, N.Y.

Convém destacar que não só foi possível o desenvolvimento de software e criação e confecção de periódicos em química computacional como também o desenvolvimento da teoria do orbital molecular na descrição da ligação química e implementada em pacotes de química computacional. Na teoria do orbital molecular (TOM), que também é a mais comum entre a mecânica quântica usadas pelos pesquisadores, os elétrons são distribuídos em volta do núcleo atômico até atingirem um estado de *campo-autoconsistente*, ou seja, até que as forças repulsivas e atrativas entre todas as partículas (elétrons e núcleos) estejam num estado de equilíbrio, e a energia seja tão baixa quanto possível. A energia pode ser calculada para diferentes configurações nucleares (geometrias moleculares), permitindo, assim, aquilo que se chama otimização geométrica. Existem três implementações na (TOM) [36]:

- Cálculos *ab initio* – A distribuição de elétrons é descrita usando certos conjuntos padrão de funções, chamados conjuntos de base;
- Cálculos semi-empíricos – são feitas aproximações adicionais, como tratar apenas os elétrons da camada de valência, enquanto se assume que os elétrons do centro neutralizam parte da carga nuclear, e parametrizam muitas

das integrais escolhidas para que as propriedades obtidas pelo computador estejam em concordância com os dados experimentais;

- Cálculos com o uso da Teoria do Funcional de Densidade (do inglês DFT density functional theory) – consiste em calcular a energia de um sistema em termos de densidade de elétrons, em vez do movimento individual de cada elétron, o que simplificou bastante as equações para descrever a estrutura eletrônica dos átomos e a natureza das forças intermoleculares.

O trabalho de Pople (Prêmio Nobel de 1998) foi inventar uma abordagem que reduziu bastante os custos computacionais ao desenvolver métodos para calcular simples estruturas de equilíbrio em reações e estados de transição, tornando-o úteis para a química [37].

Os programas Gaussian criados por Pople traduzem os fundamentos matemáticos presentes nos métodos mecânicos quânticos numa instrução adaptada a um computador digital, de forma a compreender as propriedades moleculares. Os cálculos de estruturas eletrônicas são apropriados para prever:

- Uma variedade de sistemas moleculares (estados fundamentais, excitados e de transição);
- Propriedades como, comprimentos e ângulos de ligações, preferências conformacionais, potencial de ionização, afinidades de elétrons, distribuições de cargas, ligação de hidrogênio, etc.

Maiores avanços em tecnologias de hardwares e softwares feitos na década passada têm feito progresso em cálculos mecânicos-quânticos aplicáveis a sistemas de real interesse químico, pois são agora úteis para pesquisa química. E o mais importante, o papel de métodos computacionais em geral está fazendo parte do desenvolvimento da química. Métodos de estrutura eletrônica podem ser divididos

em quatro níveis diferentes: métodos Hartree-Fock *ab initio*, métodos correlatados *ab initio*, métodos de funcional de densidade e métodos semi-empíricos. Dentro de cada classe, diferentes variações podem ocorrer, por exemplo, variações no conjunto de base, métodos e níveis de inclusão de correlação eletrônica para métodos *ab initio*, escolha de funcionais e conjunto de base para métodos de funcional de densidade, e para modelos semi-empíricos, detalhes de parametrização. Um sumário de um intervalo de aplicações de cada classe de métodos, junto com indicação do presente nível de experiência é fornecido de acordo com a Tabela 02 [38].

Tabela 02 - Linha de aplicação e experiências nos métodos de estrutura eletrônica [38].

Métodos de Estrutura Eletrônica	Elementos Fornecidos	Número de Átomos
<i>Ab initio</i> Hartree-Fock	1ª metade da tabela periódica	50
<i>Ab initio</i> correlatados	Principais grupos leves	20
Funcional de densidade	1ª metade da tabela periódica	50
Semi-empírico	Principais grupos leves	200

3.4.1. Método de Hartree-Fock – HF

A primeira aproximação matemática a ser publicada para resolução da equação de Schrödinger foi o método de Hartree em 1928. Este modelo matemático postula que a função de onda que descreve N-elétrons pode ser expressa como um produto de N-funções de onda de apenas um elétron. Levando-se em conta que a equação de Schrödinger para um elétron que está num potencial efetivo em interação com os outros elétrons (excluindo a dependência dos orbitais):

$$\Phi(R, r) = \prod_i \varphi_i(r_i) \quad (3)$$

$$H\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (4)$$

Note que a eq. 4 é a equação de Schrödinger para um elétron.

Com

$$V_{eff}^{(i)}(R, r) = V(R, r) + \int \sum_{j \neq i}^N \frac{\rho_j(r')}{|r - r'|} dr' \quad (5)$$

Onde

$$\rho_j(r) = |\varphi_j(r)|^2 \quad (6)$$

é a densidade eletrônica (6) da partícula j . O segundo termo do lado direito da equação (5) é o potencial clássico eletrostático gerado pela distribuição de carga. Uma observação é que esta densidade de carga não está associada com a carga da partícula i , pois na aproximação de Hartree tem-se a correta auto-interação-livre independente. Os autovalores da equação (4) em termos de potencial efetivo levam em conta a interação elétron-elétron que é definida da seguinte forma:

$$E_H = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \iint \frac{\rho_i(r)\rho_j(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (7)$$

O conjunto de N equações diferenciais parciais do tipo (eq. 4) pode ser resolvido por minimizar a energia com respectivo conjunto de parâmetros variacionais numa função de onda tentativa (função de onda para um elétron excluindo a correlação eletrônica), alternativamente, por recalcular as densidades eletrônicas (eq. 6) usando as soluções da (eq. 4), então volta para o cálculo da expressão do potencial efetivo (eq. 5) e resolve-se de novo a equação de Schrödinger (eq. 4). Este procedimento ao ser repetido diversas vezes até alcançar a auto-consistência na função de onda (função de onda tentativa na entrada do cálculo e o resultado desta neste cálculo) ou o potencial sendo alcançado, num parâmetro determinado, se chama aproximação *auto-consistente* de Hartree [39].

Nesta aproximação os elétrons são tratados como partículas distinguíveis, há a introdução do princípio de Pauli (estatística de Fermi para os elétrons), ou seja, a função de onda de N-elétrons é antissimétrica que está na forma de determinante de Slater:

$$\Phi(R, r) = SD\{\varphi_j(r_i, \sigma_i)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \sigma_1) & \varphi_1(r_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_1(r_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(r_1, \sigma_1) & \varphi_2(r_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_2(r_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1, \sigma_1) & \varphi_N(r_2, \sigma_2) & \cdots & \varphi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Esta aproximação veio a se chamar aproximação de Hartree-Fock ou aproximação do campo-autoconsistente (do inglês SCF self-consistent-field) e tem sido por muito tempo o principal método matemático ao se estudar a estrutura eletrônica de moléculas. As equações de HF são parecidas com as equações de Hartree, exceto pelo fato que as integrais de troca introduzem termos adicionais acoplados em equações diferenciais:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(R, r) + \int \sum_{\sigma, j=i}^N \frac{\rho_j(r', \sigma')}{|r-r'|} dr' \right) \varphi_i(r, \sigma) - \sum_{j=1}^N \left(\sum_{\sigma'} \int \frac{\varphi_j^*(r', \sigma') \varphi_i(r', \sigma')}{|r-r'|} dr' \right) \varphi_j(r, \sigma) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_j(r, \sigma) \quad (9)$$

Fato importante é que o HF cancela o termo da alta-interação de um elétron. Deste ponto em diante, passaram-se a desenvolver métodos derivados do HF tais como a teoria de perturbação de segunda-ordem (MP2) ou métodos por interação de configuração (CI). Paralelamente a este desenvolvimento os pesquisadores Thomas e Fermi propuseram nos anos 1927-1928 que a densidade eletrônica poderia ser uma variável para o estudo da estrutura eletrônica, sem levar em conta os termos de

troca e correlação e os orbitais de um elétron. Este método foi amplamente aceito pela comunidade científica de químicos teóricos, apresentando grandes vantagens computacionais em relação aos métodos baseados no HF [39].

3.4.2. Método Matemático Utilizado – DFT

O modelo da teoria do funcional de densidade foi derivado do teorema de Thomas-Fermi, no qual se partiu do pressuposto que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço. Este modelo utiliza aproximações estatísticas para descrição da distribuição dos elétrons, portanto com a contribuição de Dirac ficou conhecida com o modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), sendo que a contribuição de Dirac se dá exclusivamente na adição do termo de troca. O funcional de energia (E) do TFD é dado por:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (10)$$

Onde $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ e $C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

Os quatro termos da direita da equação (10) correspondem à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb, e à energia de troca, respectivamente. ρ e r correspondem a densidade eletrônica e as coordenadas, respectivamente. Pelo método variacional do TFD produz-se uma equação:

$$\partial\{E_{TFD}[\rho]\} - \mu N(\rho) = 0 \quad (11)$$

Onde μ é o potencial químico e N é o número de partículas, é essencialmente independentemente do número de partículas. No entanto, o modelo TFD falha em reproduzir a estrutura quântica de camadas dos átomos, pois esta teoria é simplificada e não permite predições quantitativas. Foi em 1964, com a publicação de dois teoremas de Hohenberg e Kohn, que o uso da densidade eletrônica como

variável básica foi legitimado. A partir deste trabalho pioneiro surgiram os fundamentos da teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) e mostrou-se que os modelos baseados no funcional de energia TFD devem ser vistos como uma aproximação de uma teoria exata, na qual seria uma teoria que reproduzisse bem a densidade eletrônica do sistema.

Com a exposição destes dois teoremas surgiu o problema de se encontrar um funcional de energia exato da densidade de energia eletrônica $E[\rho]$, problema que só foi resolvido em 1965, com a publicação de um artigo de Kohn e Sham. Desde a publicação destes dois artigos, a DFT tem atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica e, atualmente, ela é usada para estudar sistemas cada vez mais complexos.

O desenvolvimento da metodologia computacional para fazer cálculos DFT leva, invariavelmente, as equações matemáticas semelhantes as equações do método de Hartree-Fock-Roothaan. Diferentemente de outros métodos, tais métodos semi-empíricos, que tentam se aproximar do método de Hartree-Fock tanto quanto possível, a DFT está relacionada com a solução exata do problema de muitos elétrons [40].

3.5. Funcionais de densidade

Nas últimas décadas de pesquisa foi feito um progresso notável no desenvolvimento e validação de funcionais de densidade de troca-correlação (XC). [41]. A primeira geração de funcionais de densidade local é chamada de aproximação de spin local de densidade (LSDA local spin density approximation), em que os funcionais de densidade dependem apenas das densidades spin local up e down. Embora o LSDA produza previsões surpreendentemente exatas para a

física de estado sólido, não é um modelo útil para química devido a sua severa subestimação nas medidas de ligações químicas e de barreiras de energia de ativação.

A segunda geração de funcionais de densidade é chamada de aproximação de gradiente generalizado (GGA generalized gradient approximation), na qual os funcionais dependem da ρ_σ (densidade eletrônica) e de seus gradientes $\nabla\rho_\sigma$. Os funcionais GGA são mais precisos do que as previsões do LSDA para a termoquímica, mas eles ainda erram na reprodução do cálculo de barreiras de energia de ativação.

Na terceira geração de funcionais, a densidade do spin da energia cinética, $\tau_\sigma(r)$, está incluída na forma funcional. Tais funcionais são chamados de meta-GGAs. LSDAs, GGAs, e meta-GGAs são funcionais "locais" porque a densidade energética eletrônica espacial em um único ponto depende apenas do comportamento da densidade eletrônica e da energia cinética, os funcionais locais podem ser misturados com a troca não-local do método Hartree-Fock (HF).

Os funcionais contendo o termo de troca do Hartree-Fock são usualmente chamados de funcionais híbridos, e eles são muitas vezes mais precisos do que os funcionais locais para grupos principais de átomos em termoquímica. Nos últimos anos, o desenvolvimento de novas formas de funcionais para a meta-GGAs e híbridos meta-GGAs e a sua validação entre as diversas bases de dados têm produzido novos funcionais de densidade com ampla aplicabilidade a muitos domínios da química. Houve também muito interesse em incluir interações não-covalentes no DFT [41].

3.6. Funcional híbrido B3LYP

Apesar do funcional B3LYP, que é um híbrido GGA, ser em grande parte responsável por tornar a DFT uma das mais populares ferramentas computacionais em química, contudo ele possui desempenho insatisfatório em determinadas questões como:

- Na medida de altura de barreiras de energia de ativação o B3LYP subestimou a barreira por uma altura média de 4,4 kcal / mol para uma base de dados de 76 barreira de energia de ativação. Isto é geralmente atribuída ao erro da auto-interação (uma interação não-física do elétron com ele mesmo) em funcionais locais DFT.
- Interações não-covalentes: o B3LYP é incapaz de descrever complexos de van der Waals vinculados por meio de uma gama de interações, tais como as interações em dímeros de metano e de benzeno. Essa incapacidade do B3LYP (e outros funcionais), para descrever com precisão essa gama de energia média-XC (troca-correlação) limita sua aplicabilidade para os sistemas biológicos e materiais onde as interações de dispersão média desempenham um papel vital. Além disso, alguns estudos recentes têm mostrado que a imprecisão desta energia média-XC leva a grandes erros na previsão de calores de formação de moléculas orgânicas e erros na medida de energia de ligação de sistemas organometálicos catalíticos.
- Química de metais de transição: no B3LYP e muitos outros funcionais híbridos foram encontrados resultados de pouca confiabilidade na química de metais de transição, onde o melhor desempenho é obtido com outros funcionais locais. Por exemplo, funcionais populares contendo o termo de troca de Hartree-Fock muitas vezes superestimam a polarização do spin de sistemas contendo metais de transição [42-43].

3.7. Correlação eletrônica

O método de Hartree-Fock trata do problema da interação elétron-elétron de uma forma média, ou como uma interação auto-consistente. Cada elétron participa do potencial que dá origem ao movimento de todos os elétrons. Isto significa que não há tratamento detalhado onde o movimento de cada elétron é correlacionado com o movimento de todos os outros. Ao contrário, no método de Hartree-Fock cada partícula se move num campo médio. A inclusão da contribuição do movimento correlacionado é a principal preocupação dos métodos *ab initio*. É comum se definir a contribuição da energia de correlação como a diferença entre a energia exata não relativística e a energia de Hartree-Fock.

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{RHF} \quad (12)$$

Normalmente, a equação acima se refere ao método de Hartree-Fock restrito (RHF). No caso de camada aberta isto significa que a função empregada é autofunção exata do operador de spin \hat{S}^2 . Assim sendo, como a energia obtida pelo método não restrito é menor que a energia de Hartree-Fock restrito, pode-se concluir que a quebra de simetria de spin dá uma contribuição para energia de correlação. Embora seja difícil de visualizar a energia de correlação obtida numa quebra de simetria; ela é simplesmente consequência da definição acima.

Uma outra forma muito em voga nos últimos anos é tentar obter a solução exata do sistema em estudo diretamente sem ter necessariamente uma partição entre o campo médio e sua correção. Como é o caso das teorias de densidade, onde é possível, pelo menos, obter a densidade eletrônica exata do sistema e a partir daí a energia exata, sem passar por uma solução de partículas independentes. Na verdade, sem passar sequer pela função de estado.

Os métodos moleculares mais tradicionais utilizam o método de Hartree-Fock como ponto de partida. É conveniente mencionar que uma solução regular da equação de Hartree-Fock pode obter até 99% da energia total exata não relativística. É de se esperar, portanto, que este seja um bom ponto de partida. Correlação é então obtida ou por uma superposição de configurações ou por tratamento perturbativo. No primeiro caso, a solução de Hartree-Fock dá um conjunto completo (em princípio) de funções de uma partícula através do qual é possível se escrever um conjunto completo de funções de N partículas. Assim, por expansão é possível se obter soluções numericamente muito próximas da solução exata [44].

4.0. METODOLOGIA

Neste trabalho foi realizada uma abordagem teórico-computacional, a partir de cálculos quantum-mecânicos, em nível DFT, utilizando os conjuntos de base 6-31G++ e 3-21G, com funcional híbrido B3LYP, tendo sido usado o programa Gaussian03W e visualizador Gaussview, em plataforma Windows. Os cálculos consistiram em otimização de geometria e energia de ponto estacionário (single point energy). Considera-se que em todos os cálculos realizados sob condições a vácuo.

O método consistiu na retirada de fragmentos de C_2 a partir da nanobola (buckyball) C_{60} . Após a retirada reconstituiu-se a estrutura, seguida da adição uma única molécula de hidrogênio no seu interior. Admitiu-se no modelo, inicialmente, que as buckyballs se recompõem em uma nova esfera, conforme a retirada dos fragmentos de C_2 , podendo ser chamados de sistemas com-recomposição. A cada

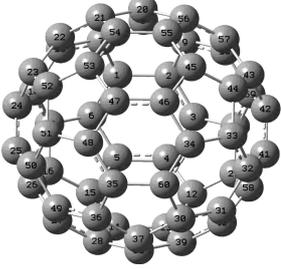
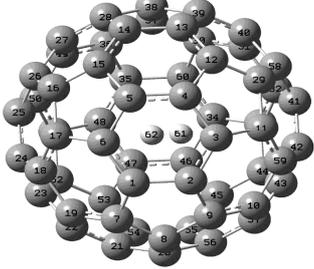
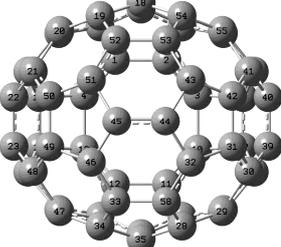
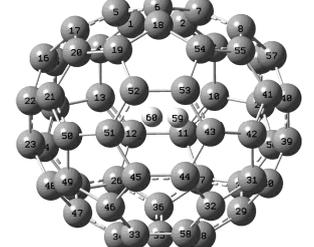
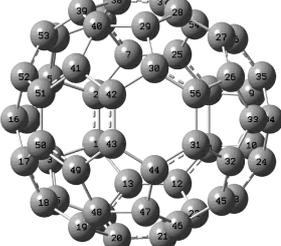
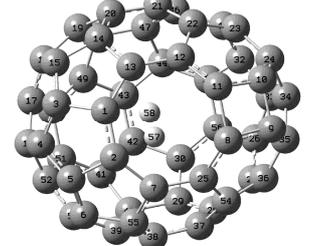
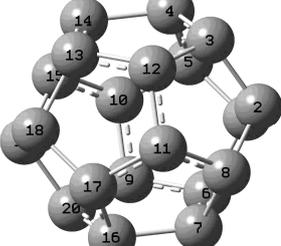
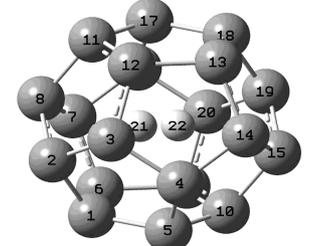
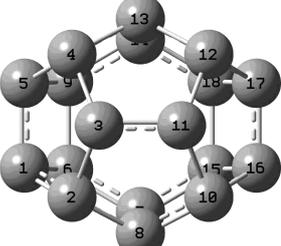
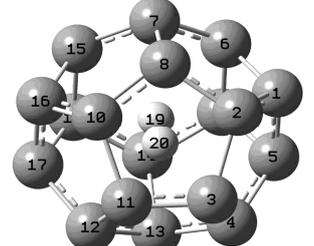
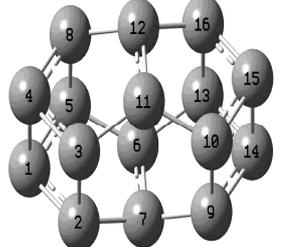
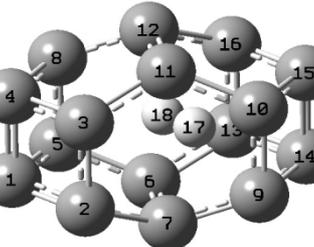
nova etapa, um novo fragmento de C_2 foi retirado da buckyball, sendo esta recomposta.

Este procedimento foi realizado para as seguintes estruturas com recomposição: $C_{60}@H_2$, $C_{58}@H_2$, $C_{56}@H_2$, $C_{20}@H_2$, $C_{18}@H_2$ e $C_{16}@H_2$, utilizando a função de base 6-31G++. Posteriormente realizou-se a comparação dos mesmos com o sistema padrão de referências otimizado com a mesma abordagem, que são as respectivas buckyballs: C_{60} , C_{58} , C_{56} , C_{20} , C_{18} e C_{16} . A finalidade deste procedimento é através da análise das propriedades estruturais (distâncias interatômicas, ângulos interatômicas e volume) e eletrônicas (orbitais, momento dipolar, energias, distribuição de cargas de Mulliken) inferir na estabilidade estrutural e eletrônica dessas estruturas. A escolha de tais sistemas analisados se dá exclusivamente nas suas semelhanças geométricas e estruturais conforme descrição de suas características nas tabelas 03 e 04.

Tabela 03. As buckyballs analisadas sem e com H_2 respectivamente e suas respectivas aberturas classificadas geometricamente.

Moléculas	Tipos e Números das Aberturas Existentes
C_{60} e $C_{60}@H_2$	20 Hexágonos e 12 Pentágonos
C_{58} e $C_{58}@H_2$	1 Octógono, 16 Hexágonos, 11 Pentágonos e 2 Quadrados.
C_{56} e $C_{56}@H_2$	1 Octógono, 14 Hexágonos, 11 Pentágonos e 1 Quadrado.
C_{20} e $C_{20}@H_2$	12 Pentágonos
C_{18} e $C_{18}@H_2$	1 Hexágono, 8 Pentágonos e 2 Quadrados.
$C_{16}@H_2$	3 Octógonos, 1 Hexágono e 2 Quadrados.
C_{16}	2 Hexágonos, 4 Pentágonos e 4 Quadrados.

Tabela 04. As buckyballs analisadas sem e com H₂, respectivamente*.

Nomenclatura	Buckyballs sem hidrogênio.	Buckyballs com hidrogênio
C ₆₀ e C ₆₀ @H ₂ .		
C ₅₈ e C ₅₈ @H ₂		
C ₅₆ e C ₅₆ @H ₂		
C ₂₀ e C ₂₀ @H ₂		
C ₁₈ e C ₁₈ @H ₂		
C ₁₆ e C ₁₆ @H ₂		

*No ambiente gráfico do visualizador gráfico utilizado Gaussview está automaticamente definida a numeração para todos os átomos de carbono e de hidrogênio.

No caso específico da buckyball $C_{60}@nH_2$, com variação na adição do número de moléculas de hidrogênio inseridas, a buckyball $C_{60}@nH_2$ foi submetida à rotina de otimização e single point. Esta rotina de cálculo de otimização de geometria e single point foi adotada com o fim de saber qual a capacidade máxima de hidrogênios inseridos na buckyball C_{60} . As propriedades estruturais diferiram pouco em relação às medidas de ângulos interatômicos e distâncias interatômicas do C_{60} mesmo com 15 moléculas de hidrogênio inseridas no seu interior, este fato se deve a alta estabilidade estrutural e simétrica do buckymunstefulereo (ver figura 05).

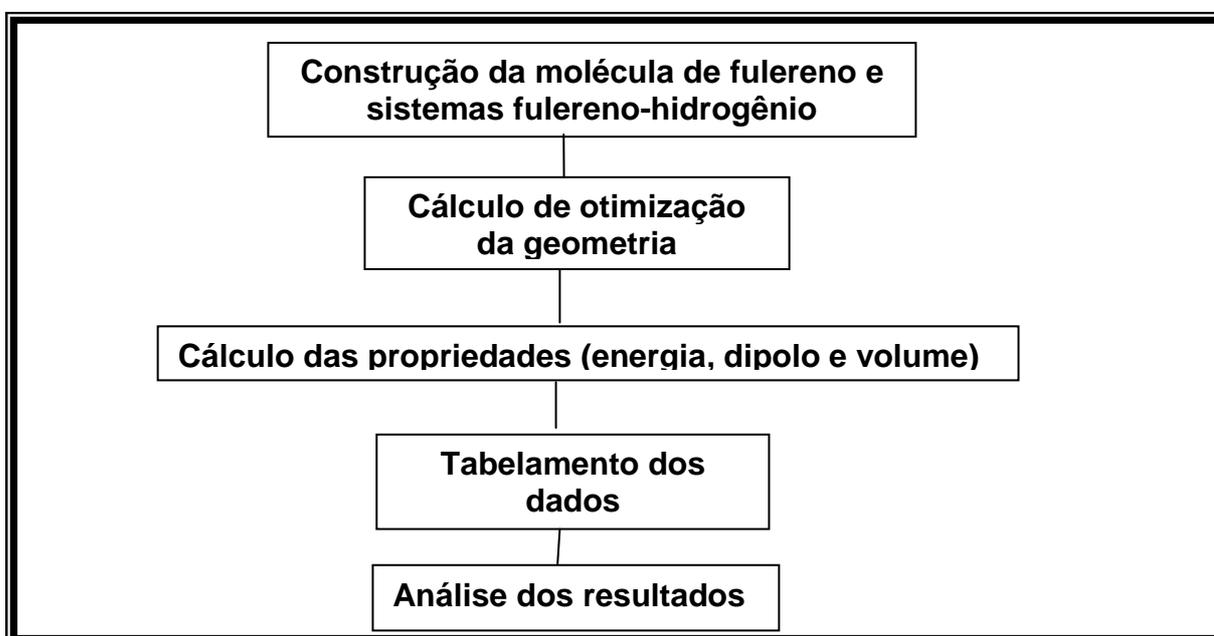


Figura 05. Esquema adotado na obtenção dos resultados.

4.1. Breve Descrição do Método Matemático, Hardware e Software

Um das etapas importantes de um estudo teórico é a escolha do hardware, software e método matemático a serem adotados para tratamento dos resultados e discussão dos mesmos, principalmente no método matemático adotado no qual influencia na precisão e exatidão dos cálculos a serem feitos, ou seja, quão próxima é a descrição da realidade. Levando em conta estes seguintes critérios, o custo computacional pode ser elevado:

- Hardware – quais computadores serão utilizados, qual a capacidade disponível para armazenamento dos dados computacionais e como serão utilizados se em cluster ou individualmente.
- Softwares a serem utilizados – os softwares utilizados devem suportar o método escolhido e apresentar boa reprodutibilidade dos resultados.
- Método matemático – A escolha do método é feita segundo o sistema a ser calculado existem: *Ab initio* que leva em conta todas as possíveis interações sem aproximações na descrição matemática do sistema e métodos semi-empíricos que fazem aproximações na descrição matemática do sistema. Não deixando de considerar o hardware e software disponível.

4.2. Escolha do conjunto de bases

O conjunto de bases, ou simplesmente base, é a representação matemática dos orbitais moleculares presentes em uma molécula e pode ser entendido como o confinamento de um elétron em uma determinada região do espaço. Quanto maior for o conjunto de bases maior será o espaço em que o elétron ficará confinado e isso permite uma melhor aproximação, através de métodos SCF, do orbital molecular exato que existe na molécula. Quanto maior a precisão, mais interações são

necessárias e o custo computacional aumenta com o aumento do conjunto de bases.

Dos conjuntos de bases disponíveis, escolheu-se as bases 3-21 G e 6-31 G (d,p), sendo que a 3-21 G é representada por um grupo de 3 funções primitivas na região interna do átomo e na região de valência dois grupos com 2 primitivas e 1 primitiva respectivamente. A base 6-31G (d,p) é composta por seis funções, sendo três determinantes de Slater e uma função gaussiana, o símbolo (d,p) indica que esta é uma base polarizada, isto é, descreve de forma satisfatória sistemas que apresentam carga elétrica [45]. Na análise de fragmentação utilizou-se a 6-31G (d,p) e para os sistemas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11, 15 \text{ e } 18)H_2$ utilizou-se a 3-21 G por demandar menos tempo computacional.

4.3. Equipamentos utilizados

Os equipamentos de *hardware* utilizados são basicamente dois computadores com denominação e configuração descritas abaixo:

Quantidade	Processador	Memória (bytes)
1	CORE QUAD DUO	4 GB
1	AMD	960 MB
1	Pentium IV	256 MB

O pacote Gaussian03TM, baseado na metodologia de estrutura eletrônica, o método *ab initio* e outros softwares de mecânica quântica foram usados para prever algumas propriedades importantes neste estudo:

- Energias moleculares e suas estruturas
- Energias e estruturas de estados de transição
- Energias de ligação

- Momentos dipolo
- Cargas atômicas e potenciais eletrostáticos
- Freqüências vibracionais
- Espectro de IR e Raman
- Propriedades RMN
- Polarizabilidade e hiperpolarizabilidade
- Propriedades termoquímicas

As simulações computacionais podem ser executadas em sistemas naa mais diversas fases, considerando o estado fundamental ou excitado. O pacote *Gaussian* por ser uma ferramenta muito útil para investigar áreas do interesse da química, como efeito de substituintes, mecanismos de reação, superfícies de energia potencial e energias de transição, foi escolhido como programa de química computacional mais recomendado para este tipo de pesquisa envolvendo estruturas de carbono [46].

4.4. Dados Teóricos

4.4.1. Energia

A propriedade da energia eletrônica obtida em cálculos DFT segue rigorosamente um dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que calcula a energia de uma forma auto-consistente. Para uma dada função normalizada que satisfazem determinadas condições de fronteira, tem-se que o Hamiltoniano desta função dá como resultado um valor da energia eletrônica superior a exata energia eletrônica do estado fundamental. Tem-se pela equação abaixo que:

$$\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = 1$$

Então,

$$\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle \geq E_0$$

Ou seja, a energia é obtida por uma interação auto-consistente começando por uma função de onda tentativa $\tilde{\Phi}$ de certos parâmetros e variando estes parâmetros até que o valor esperado $\langle \tilde{\Phi} | H | \tilde{\Phi} \rangle$ alcance o valor de mínimo. Este valor mínimo obtido considera-se como uma estimativa do valor exato da energia eletrônica do estado fundamental. Este é a forma matemática de calcular variacionalmente a energia do estado fundamental da molécula representada em um algoritmo no pacote computacional Gaussian03 [47].

No presente estudo, a propriedade energia eletrônica é útil a fim de se obter um espectro de uma possível alteração eletrônica nas energias das respectivas buckyballs na presença de hidrogênio. Essa propriedade só pode ser obtida mediante o cálculo da densidade eletrônica no método do DFT e não da função de onda como no método de Hartree-Fock [47].

4.4.2. Momento de Dipolo

O momento eletrônico de uma molécula no seu estado eletrônico é:

$$\mu = \int \psi_{el}^* \hat{\mu} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (14)$$

As funções de onda eletrônica de moléculas diatômicas podem ser classificadas como g (gerpard – par em alemão) ou u (unpard ímpar em alemão), dependendo da paridade eletrônica no último orbital ocupado. Portanto para uma molécula homonuclear com um momento de dipolo permanente nulo, ou seja, as cargas estão distribuídas uniformemente e não localizadas num ponto específico,

isto depende muito de sua simetria. Tem-se a definição de um operador momento dielétrico que faz a soma das cargas nucleares e eletrônicas:

$$\hat{\mu} = \sum_i (-er_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} er_{\alpha} \quad (15)$$

onde r_{α} é o vetor de origem do núcleo de número atômico Z_{α} e r_i é o vetor de elétron i . Ambos os operadores dipolo-momento e a função de onda eletrônica dependem de parâmetros que definem a configuração nuclear de uma determinada molécula. Quando o momento dipolo de uma molécula é medido experimentalmente, esta medida se refere a uma média sobre todas as possíveis vibrações no ponto de energia zero [48]. No caso da molécula do C_{60} e seus derivados espera-se que o momento de dipolo difira com a presença de hidrogênio.

4.4.3. Cargas em Mülliken

As cargas em Mülliken, cujo valor representa a densidade de elétrons ao redor de um determinado núcleo atômico. Assim, uma carga 1+ significa a simples perda equivalente a um elétron de carga. A molécula de C_{60} , nesse sentido, é neutra. A possível interação de uma única molécula de hidrogênio no estado fundamental poderá alterar a distribuição de cargas do sistema. Assim, a análise de cargas é um importante complemento às propriedades estruturais, pois se pode caracterizar o quanto se interagiu em termos eletrônicos.

4.4.4. Dureza Molecular

Devido à alta simetria da maioria dos sistemas fullerênicos, os orbitais HOMO e LUMO são em muitos casos degenerados. Intensidades como dureza e moleza molecular podem ser definidas como medidas de intensidade de atração entre os núcleos e as nuvens eletrônicas de uma molécula. Pode-se considerar uma

molécula mole aquela que possui uma pequena diferença entre as energias dos orbitais HOMO (E_{HOMO}) e LUMO (E_{LUMO}), e uma molécula dura aquela que possui uma grande diferença entre E_{HOMO} e E_{LUMO} , demonstrando pouca reatividade molecular. A dureza molecular global é expressa de acordo com o teorema de Koopmans [49]:

$$n = \frac{\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}}{2}$$

A definição de moleza é o inverso da dureza.

5.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão separados em dados estruturais e eletrônicos. Os dados estruturais são classificados em: distâncias interatômicas, ângulos interatômicos e volume molecular, que dizem respeito às possíveis deformidades resultantes da retirada de fragmentos de carbono e posterior inserção de hidrogênio. Os dados eletrônicos são classificados em: orbitais HOMO e LUMO, energias eletrônicas, momento dipolar, populações eletrônicas e densidade eletrônica.

A fragmentação segue um princípio que rege o processo físico que ocorre em análises espectrométricas, essas análises são úteis em identificação de espécies em questão pela razão carga/massa, logo numa possível análise espectrométrica do $C_{60}@H_2$, pode-se a partir destes resultados concluir quais das estruturas em questão são estáveis frente à inserção da molécula de hidrogênio. A abordagem para o sistemas $C_n@H_2$, já foi explicada na metodologia não necessitando de maiores explicações.

5.1. Dados Estruturais

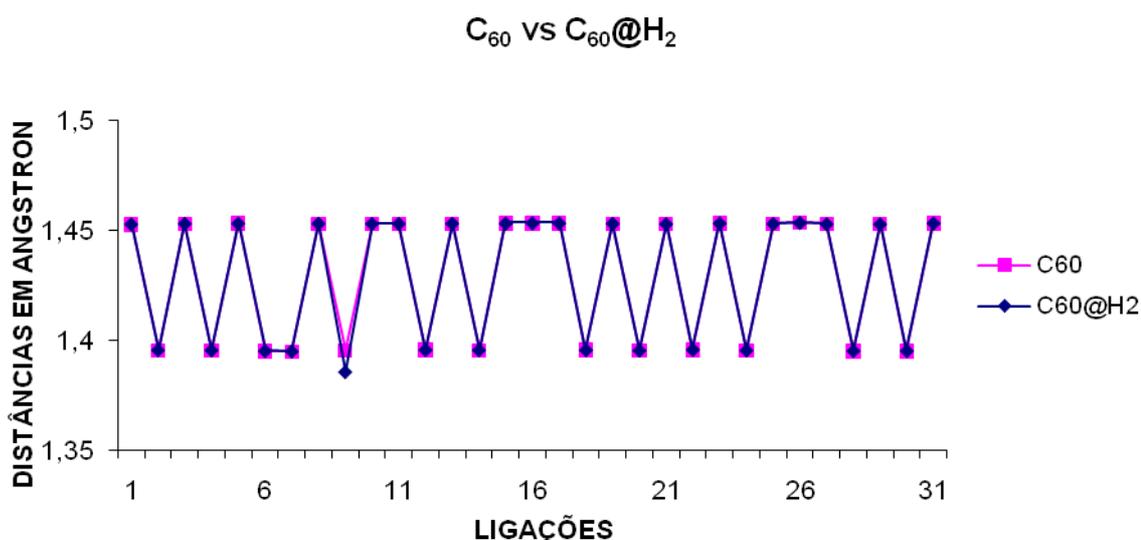
5.1.1. Distâncias Interatômicas

As distâncias interatômicas dizem respeito às possíveis deformidades estruturais decorrentes da retirada de fragmentos de carbonos das espécies analisadas em questão, com recomposição da estrutura e posterior inserção de uma única molécula de hidrogênio. As respectivas distâncias interatômicas analisadas estão de acordo com as características das buckyballs (aberturas) da Tabela 03. Essas aberturas foram originadas do processo físico de fragmentação de carbono, útil em análises espectrométricas, tal abordagem resulta da comparação das

estruturas com e sem hidrogênio a fim de observar uma possível alteração estrutural, para todos os sistemas analisados apenas uma amostra das ligações foi considerada.

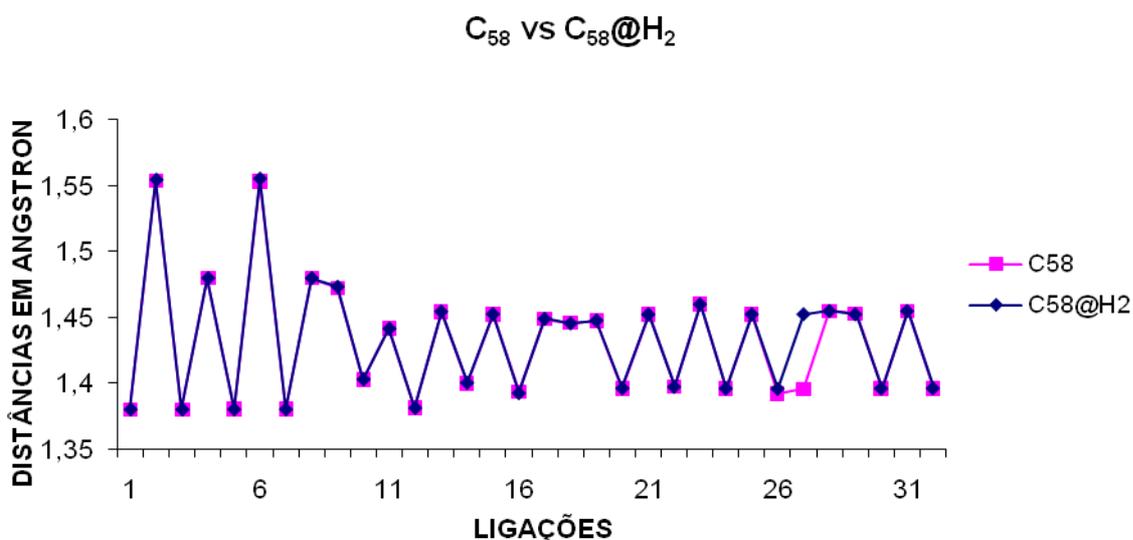
O C_{60} é estável por quatro fatores que dizem respeito a suas propriedades físico-químicas, que são: sua imensa gama de número de estruturas de ressonância, tensão nos anéis hexagonais, presença de ligações simples (tipo de hibridização) nos pentágonos e o efeito de Mill-Nixon presentes nas tensões dos anéis. As distâncias interatômicas experimentais do C_{60} variam entre 1,46 e 1,48 angstroms, sendo que a estrutura obtida no computador varia entre 1,45 e 1,40 angstroms [50]. Logo se pode concluir que as distâncias interatômicas das ligações nos pentágonos e nos hexágonos não são afetadas com a presença da molécula de hidrogênio, havendo somente uma diminuição na distância da ligação de número 9 causada pela interação carbono-hidrogênio (gráfico 01).

Gráfico 01. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$.

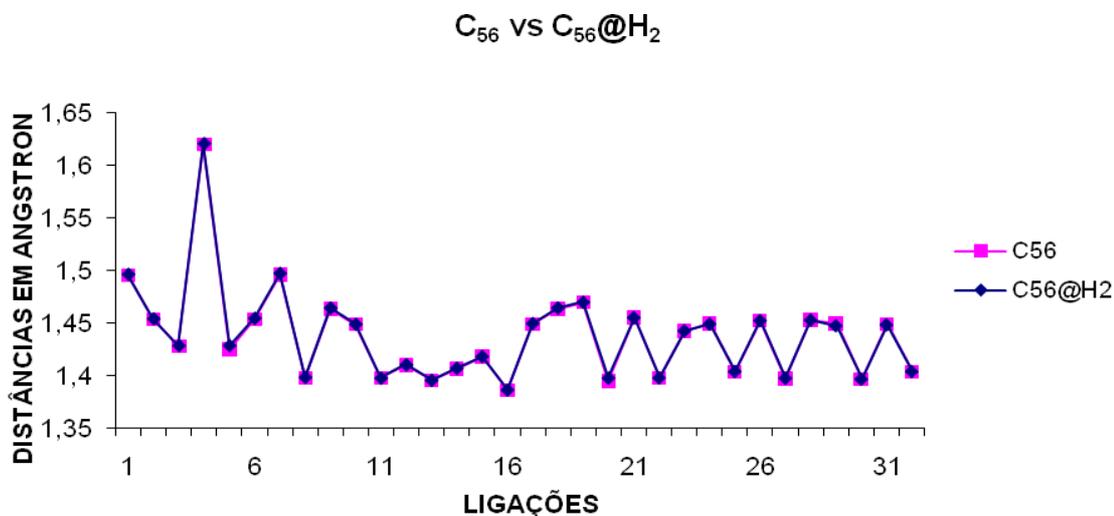


A buckyball C_{58} atualmente existe experimentalmente como filmes sólidos criados por deposição catiônica e comprovação por análise em AFM (microscopia de força atômica) [51], sua semelhança estrutural com a buckyball C_{60} é evidente (ver tabela 03 e 04). O gráfico 02 mostra que as distâncias interatômicas permaneceram inalteradas com a inserção de hidrogênio, o que confirmado pois é semelhante em tamanho e forma em relação à molécula do C_{60} , futuras aplicações talvez em filmes sólidos possam ser possíveis de serem obtidas, a partir de uma possível síntese do $C_{58}@H_2$. (gráfico 02).

Gráfico 02. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$.

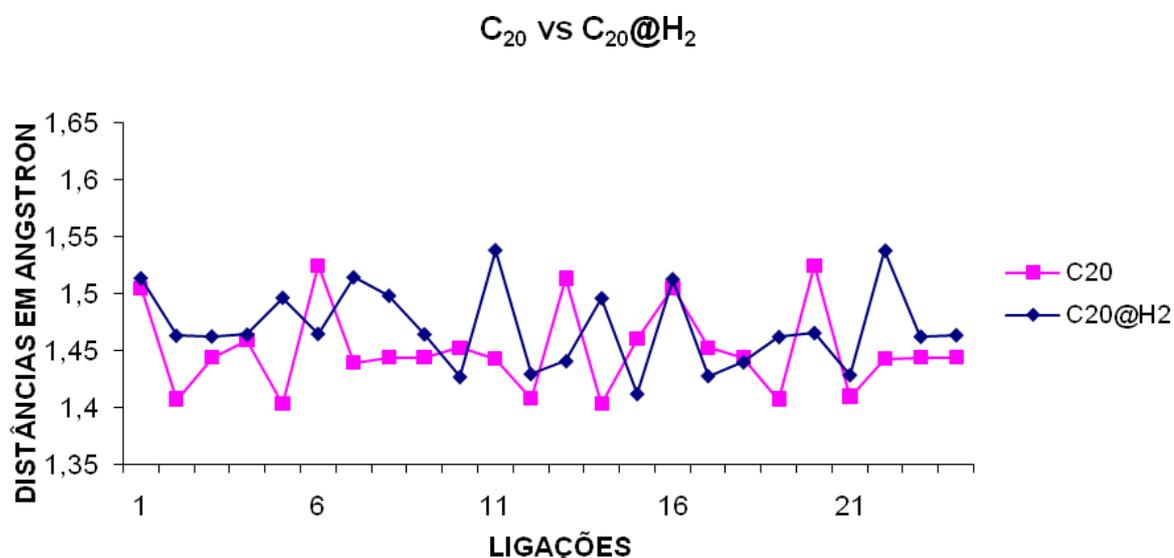


Assim como a buckyball anterior (C_{58}), esta buckyball C_{56} conserva suas características estruturais havendo uma pequena variação de seus comprimentos de ligação, o que indica uma significativa estabilidade estrutural das buckyballs de maior índice de carbono por molécula de hidrogênio (C_{60} , C_{58} e C_{56}) (gráfico 03).

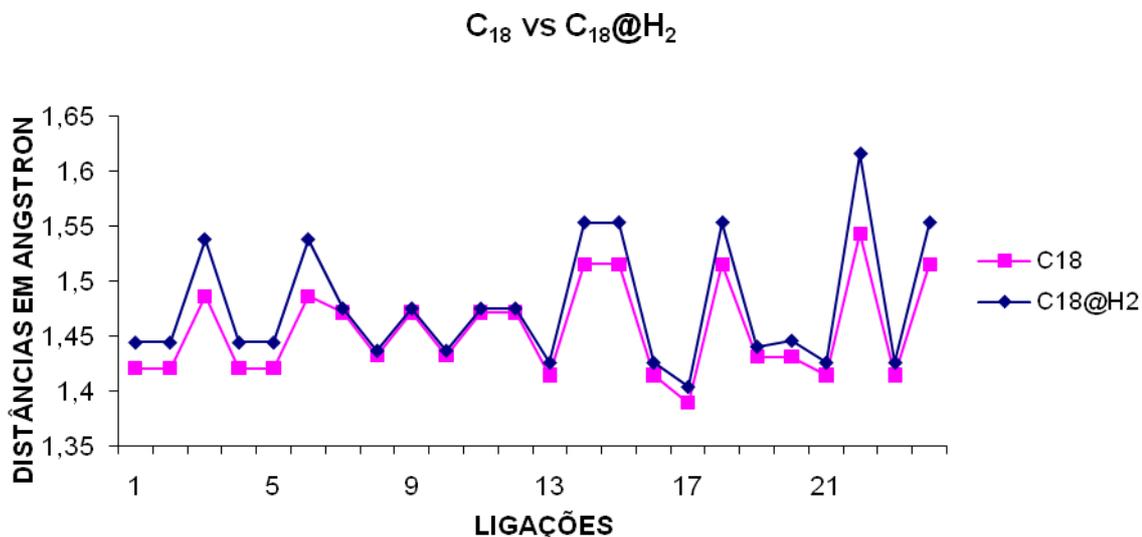
Gráfico 03. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$.

A buckyball C_{20} por ser de tamanho menor e conter 12 pentágonos em sua estrutura (ver tabela 03) apresenta a primeira deformidade das buckyballs, com evidenciável variação nos comprimentos de ligação. É o menor fullereno sintetizado atualmente em estado sólido com três formas de isômero possíveis [52] e distâncias interatômicas em aproximadamente 1,517 angstroms [3]. Pelos resultados, há o indício de uma possível instabilidade em condições a vácuo [vide metodologia], devido ao menor volume por espaço ocupado de confinamento num possível armazenamento de gás hidrogênio (gráfico 04).

Gráfico 04. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$.



Há uma particularidade na estrutura do C_{18} , não há uma significativa variação em comparação ao C_{20} e o $C_{20}@H_2$, nas distâncias interatômicas dos sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$. Este fato é surpreendente, pois se espera uma maior variação nos comprimentos de ligação, devido ao menor número de carbonos e menor volume de contenção para a molécula de hidrogênio (gráfico 05), mas devido a maior tensão nos anéis pentagonais presentes em ambas as buckyballs C_{20} e C_{18} , segundo a regra do pentágono isolado (IPR – isolated pentagons rule) [53] que diz que uma estrutura é estável quando não apresenta quaisquer número de pentágonos adjacentes, logo o C_{18} é mais estável do que o C_{20} por apresentar menor número de pentágonos (ver tabela 3).

Gráfico 05. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$.

A estrutura de menor número de carbonos e de menor tamanho molecular é o C_{16} , segundo a presente abordagem computacional em nível DFT, após o processo de otimização ocorreu rompimento da buckyball $C_{16}@H_2$ frente à inserção de hidrogênio no seu interior com posterior formação de ligação com os carbonos da buckyball (ver figura 06), além de uma grande variação cerca de 0,25 Å nas distâncias interatômicas, quando comparado com o C_{16} , isto é devido à relativa simetria presente nos sistemas analisados em questão (gráfico 6).

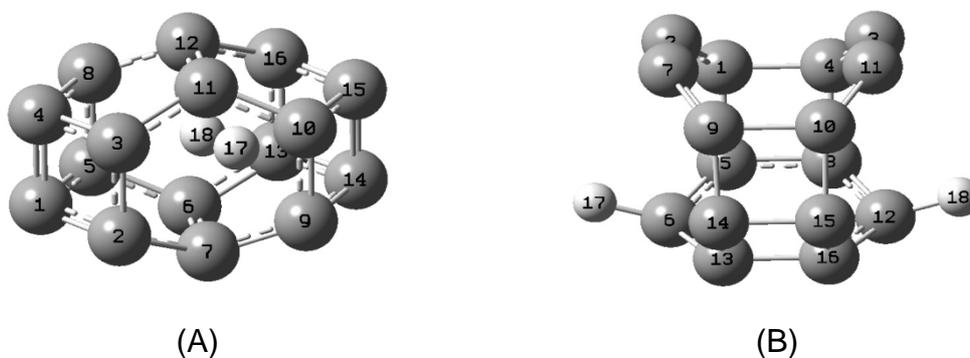
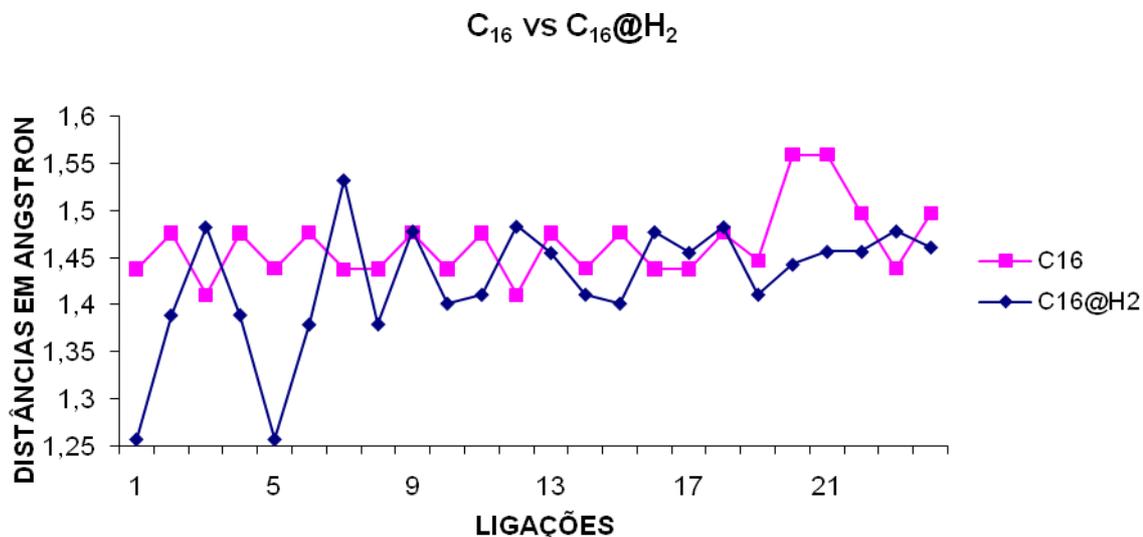


Figura 06. Sistema $C_{16}@H_2$. (A) antes e (B) depois do processo de otimização no qual se dá o rompimento da estrutura.

Gráfico 06. Distâncias Interatômicas dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$.

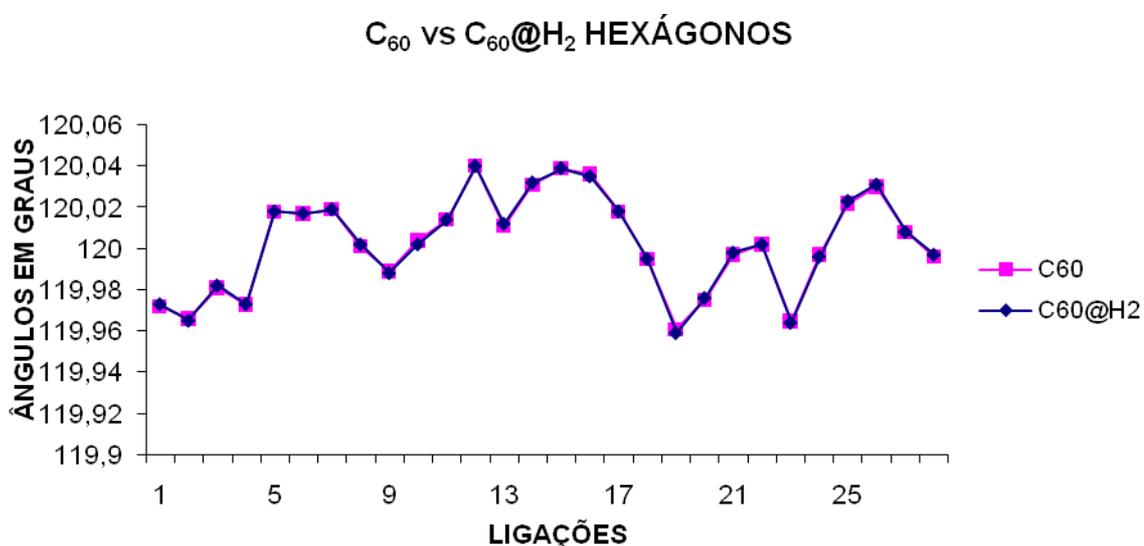
5.1.2. Ângulos de Ligação

Os ângulos de ligação são mais um dado importante na análise estrutural, pois indicam possíveis distorções estruturais das estruturas ou buckyballs e a influência do hidrogênio nas aberturas pentagonais e hexagonais. Esses dados em adição aos comprimentos de ligação demonstram se o hidrogênio é ou não viável num possível encapsulamento dessas estruturas num futuro próximo em especial atenção as estruturas de menor número de carbono. Os ângulos interatômicos foram analisados, segundo a tabela 03, sendo que apenas uma amostra dos ângulos interatômicos de determinadas ligações foi considerada, apesar dos dados das distâncias interatômicas é necessário ter uma visão completa sobre a deformidade estrutural das buckyballs para ter o máximo grau de precisão e confiabilidade com os resultados obtidos até então.

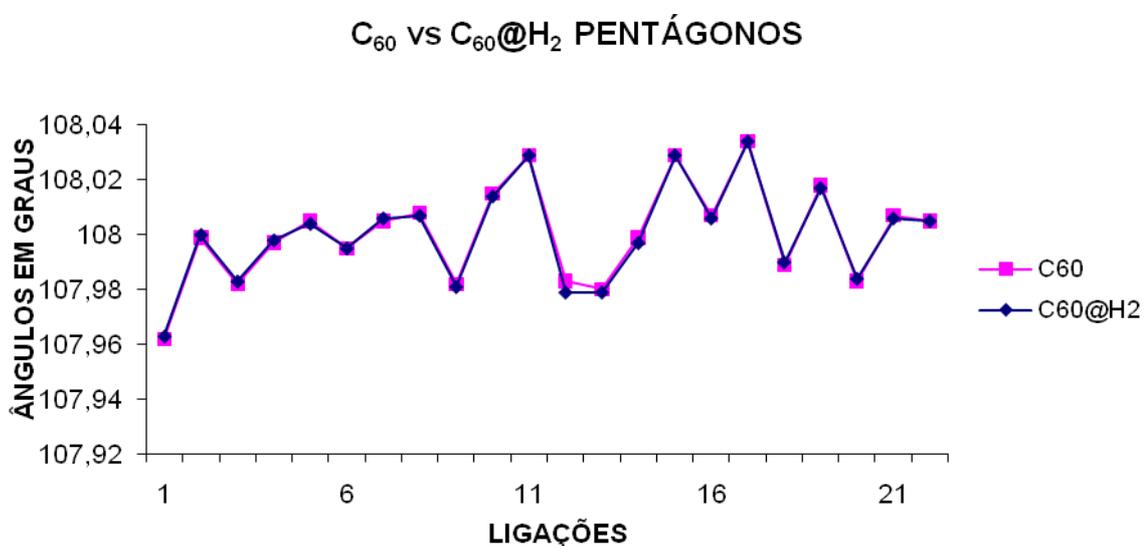
Os ângulos de ligação dos hexágonos e pentágonos do sistema C_{60} após a inserção de hidrogênio permaneceram praticamente inalterados, isto confirma a alta

capacidade de contenção da espécie química H_2 e estabilidade estrutural da buckyball, espera-se que quanto mais hidrogênio inserido no C_{60} possibilitará uma possível variação nos seguintes dados estruturais (distâncias, ângulos interatômicos e volume) (gráfico 07).

Gráfico 07. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



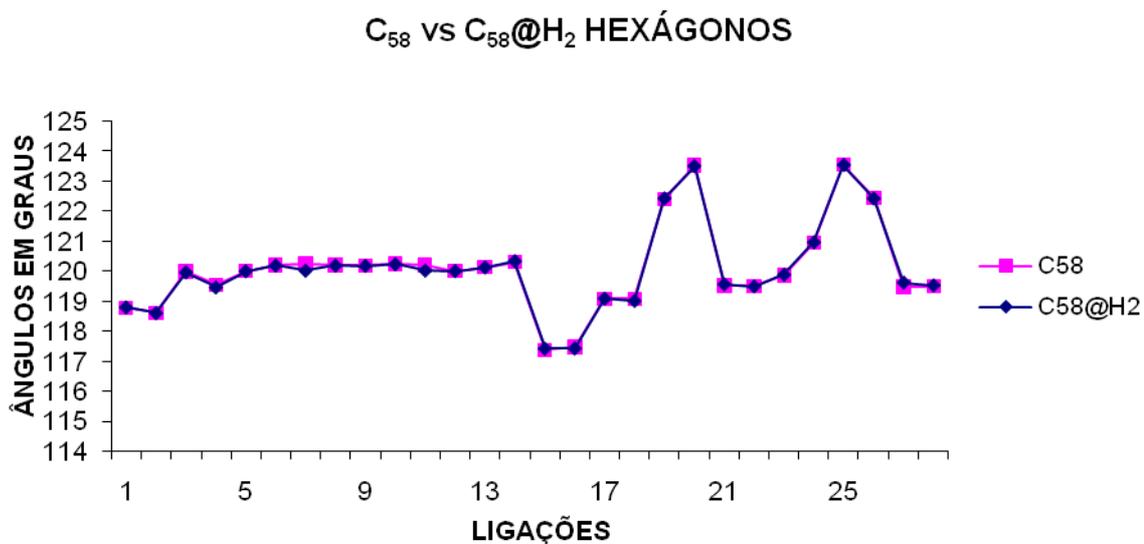
(a)



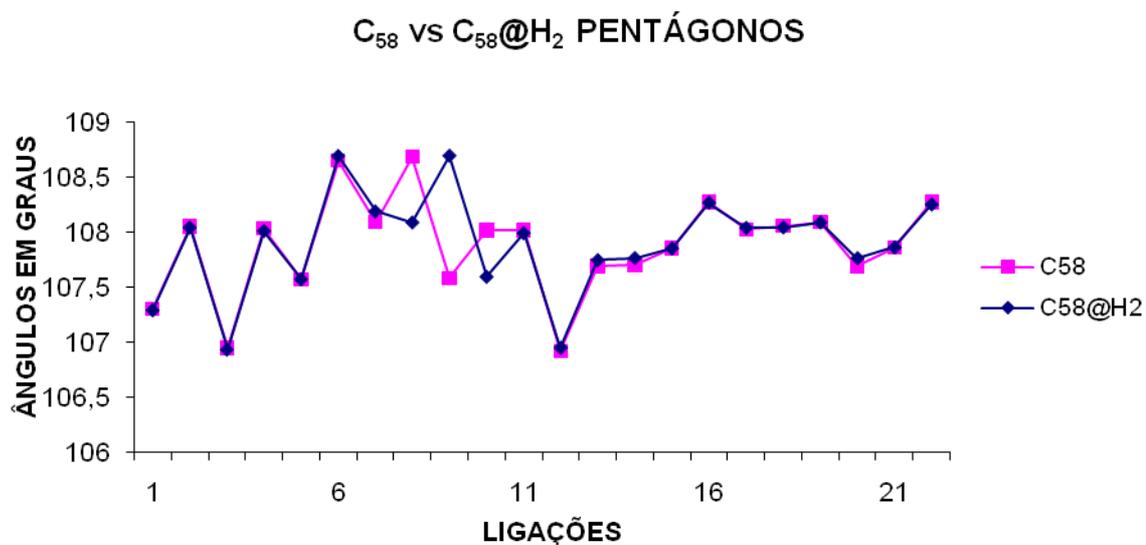
(b)

Nos hexágonos não houve significativa mudança nos ângulos de ligação permanecendo inalterada a estrutura da buckyball quanto a estas aberturas, sendo que pela presença de octógonos e quadrado causou uma pequena variação nos ângulos dos pentágonos (gráfico 8 (b)). O mesmo não foi observado significativa mudança nos ângulos de ligação dos pentágonos indicando alta simetria e estabilidade do C_{58} , depois de inserido a espécie química hidrogênio (gráfico 08).

Gráfico 08. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

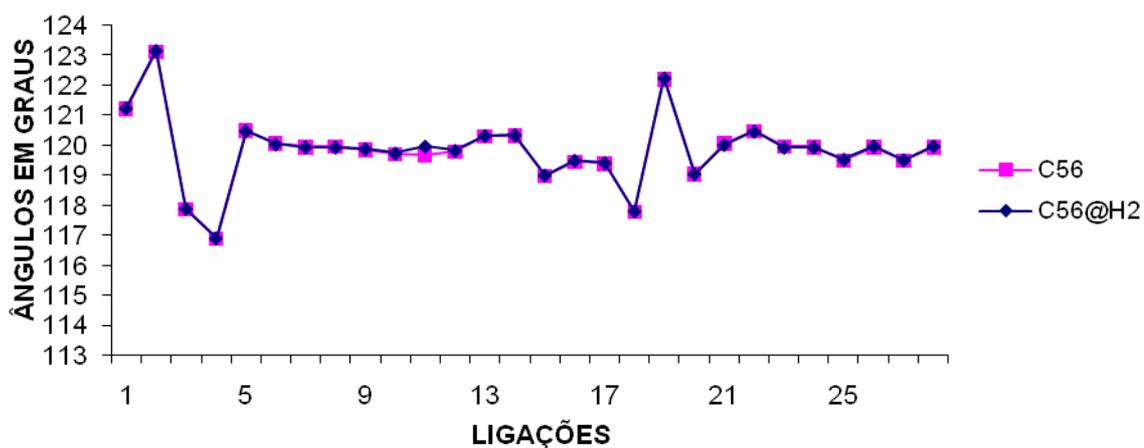


(b)

Os ângulos de ligação do $C_{58}@H_2$ em comparação ao C_{56} , dos hexágonos e pentágonos permaneceram inalterados não havendo nenhuma deformidade estrutural perceptível. Pode-se afirmar que o C_{56} é mais estável estruturalmente do que o C_{58} , por apresentar menor variação nos ângulos de ligação, apesar do C_{56} apresentar menor tamanho e menor número de aberturas mantendo-se intacto sua estrutura frente à inclusão de H_2 (gráfico 09).

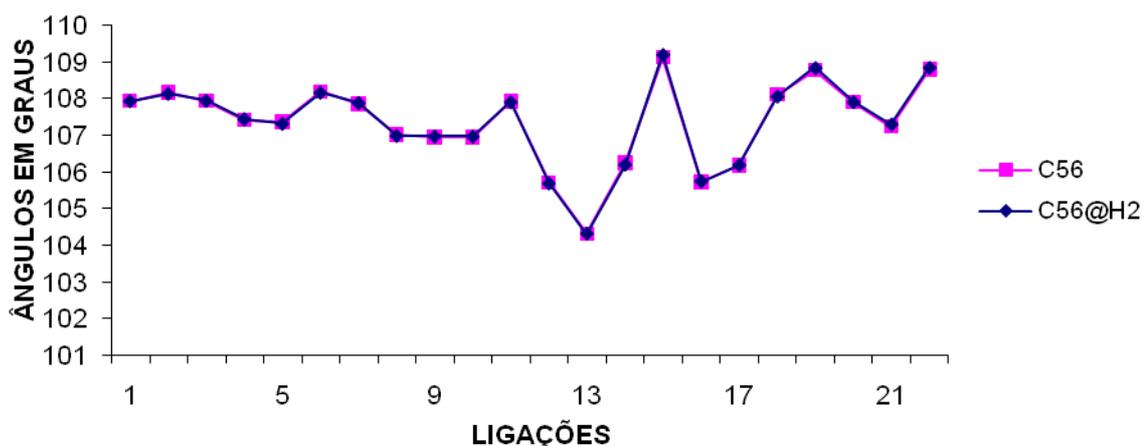
Gráfico 09. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$, para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).

C_{56} vs $C_{56}@H_2$ HEXÁGONOS



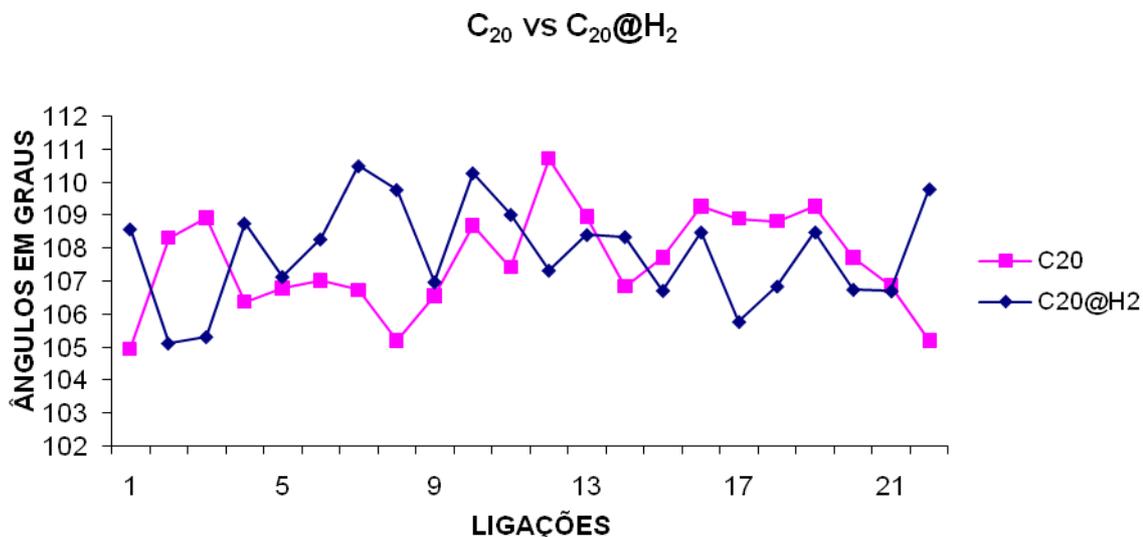
(a)

C_{56} vs $C_{56}@H_2$ PENTÁGONOS

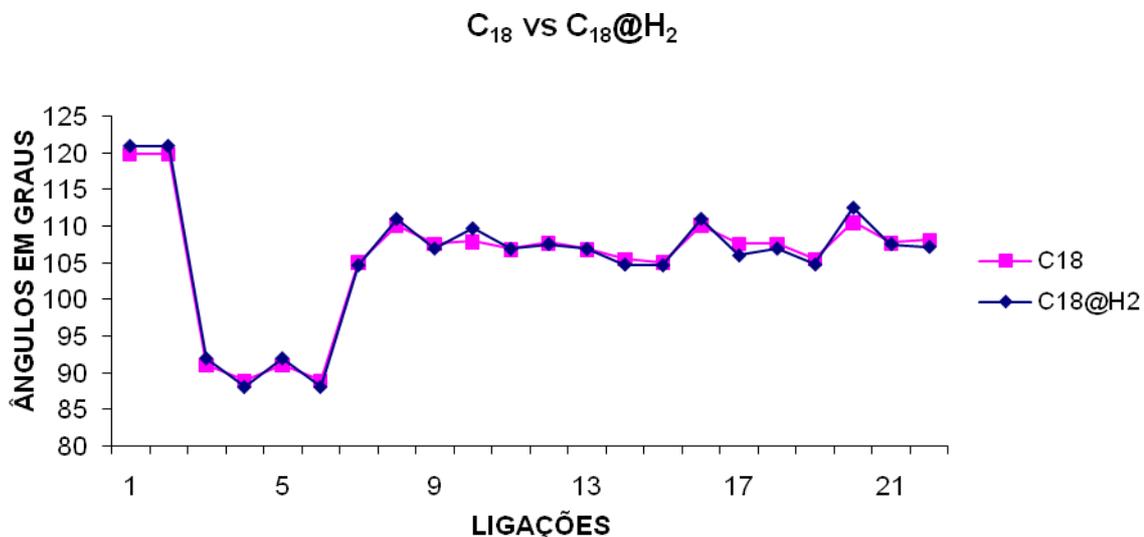


(b)

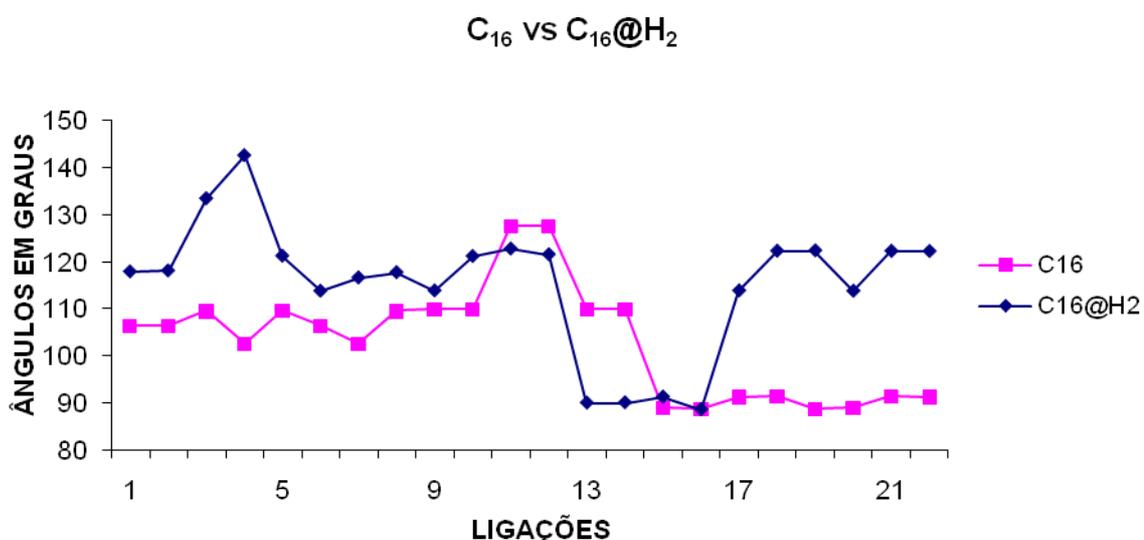
Os pentágonos do C_{20} alteraram significativamente quanto à inclusão de H_2 . Esta alteração confirma o que foi observado nos comprimentos de ligação relatados anteriormente, logo o C_{20} mesmo apresentando uma boa simetria comparável ao C_{60} , não é um bom candidato ao armazenamento ou encapsulamento do H_2 em condições à vácuo [vide metodologia] (gráfico 10).

Gráfico 10. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$.

Os ângulos de ligação do C_{18} e $C_{18}@H_2$, não alteraram significativamente mesmo com a diminuição do número de carbonos de 60 para 18, em termos estruturais neste nível de teoria (DFT) o C_{18} é mais estável do que o C_{20} , apesar de ser menor em tamanho. Falta uma análise bem precisa destes resultados em termos experimentais, que poderão ser efetuadas em modernos laboratórios de espectrometria de massa e difração de raios-X, no entanto não se consegue sintetizar tal estrutura em laboratório, somente o C_{20} o menor fulereno derivado do C_{60} pode-se obter experimentalmente [52] (gráfico 11).

Gráfico 11. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$.

Como dito anteriormente em relação as distâncias interatômicas, era esperada uma grande variação nos ângulos de ligação do C_{16} em relação ao $C_{16}@H_2$, confirmando um rompimento violento da buckyball, logo o C_{16} em condições a vácuo não suportaria de nenhuma maneira o hidrogênio em fase gás.

Gráfico 12. Ângulos de Ligação dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$.

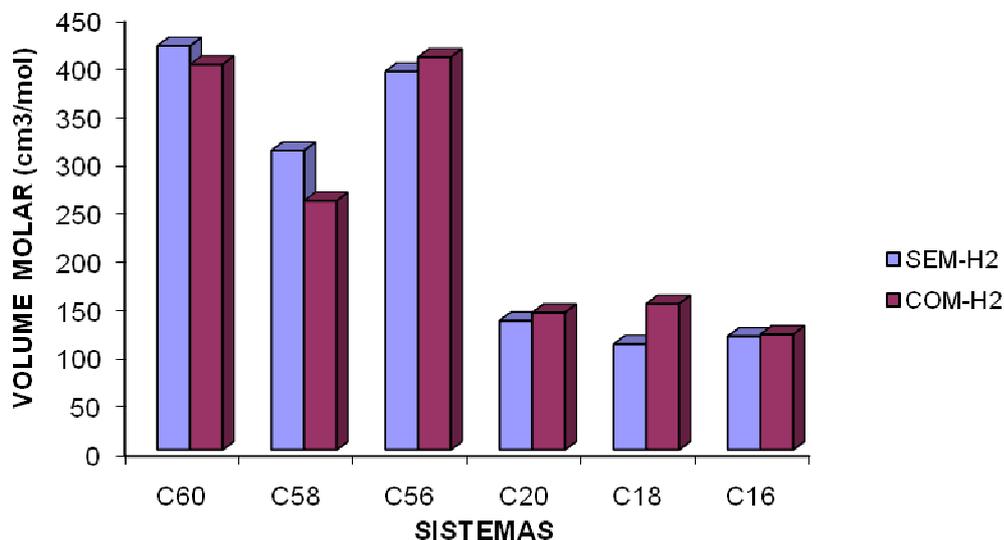
5.1.3. Volume

A propriedade volume molar (Gráfico 13) mostra o grau da tensão causada pela inserção da molécula de hidrogênio, pois se aproxima de um dos requisitos básicos de que materiais como os nanotubos de carbonos e fulerenos devem apresentar como possível alternativa em transporte de gases tais como o argônio, hélio, nitrogênio, ou hidrogênio. Outra possível aplicação seria em sistemas aquosos, catálise, medidas espectroscópicas em RMN e IR [54].

Quando a buckyball (não importando o número de carbonos) é submetida ao processo físico-químico de adição de espécies químicas no seu interior traz como consequência uma possível distorção estrutural podendo ser de aumento ou diminuição de volume da buckyball com a espécie química inserida, esta tendência foi seguida por todos os sistemas analisados.

De todas as moléculas analisadas neste aspecto, provavelmente o $C_{56}@H_2$, por apresentar maior volume molecular, seria a melhor buckyball que obedeceria ao critério de maior espaço ocupado por uma espécie química por mol dentro de um nanomaterial de carbono, talvez este fato esteja associado a menor simetria facilitando um maior confinamento espacial do H_2 .

Gráfico 13. Volume Molar Comparativo das Buckyballs Analisadas Sem e Com H₂, respectivamente.



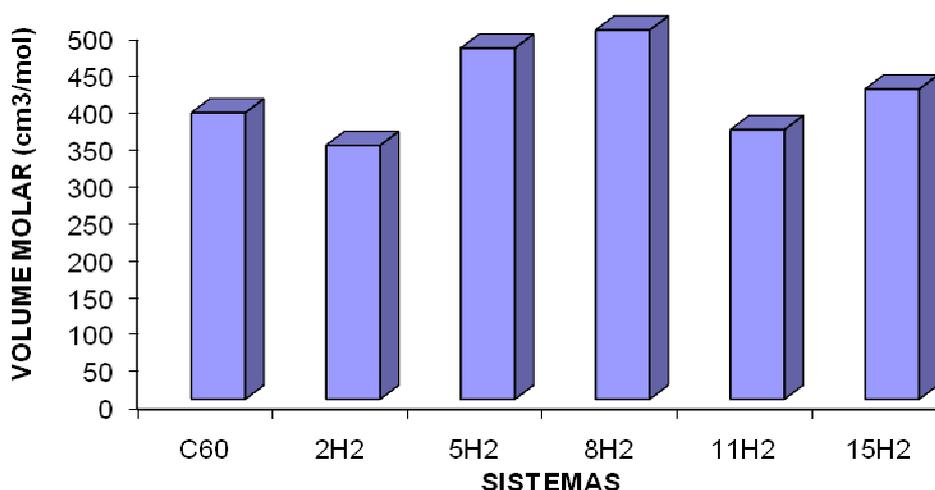
Um dos dados interessantes seria o volume de uma única molécula de hidrogênio que segundo cálculos teóricos da presente abordagem computacional (DFT/6-31G (d,p)), foi de 9,8 cm³/mol fazendo um pequeno cálculo teórico de quanto o C₆₀ suporta H₂:

$$\frac{V_{C_{60}} (cm^3 / mol)}{V_{H_2} (cm^3 / mol)} = \frac{418,404}{9,8} = 42,7$$

Ou seja, aproximadamente 43 moléculas de hidrogênio o C₆₀ poderia comportar em volume (cm³) por mol, tal resultado não foi conseguido com a presente abordagem computacional. A avaliação de quais espécies de buckyballs que satisfazem o critério de quanto maior espaço ocupado de uma espécie química dentro de um nanomaterial é útil em diversas aplicações como em armazenamento de gases, as buckyballs que exibiram uma contração de volume do C₆₀ em vez de uma expansão com inserção de H₂ foram: C₆₀@2H₂ e C₆₀@11H₂. As outras

buckyballs exibiram uma expansão não havendo um rompimento do C_{60} mesmo com 15 moléculas de H_2 demonstrando grande estabilidade e capacidade de armazenamento dessas estruturas (gráfico 14).

Gráfico 14. Volume Molar Comparativo do C_{60} e as Respective Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$.



5.2. Dados Eletrônicos

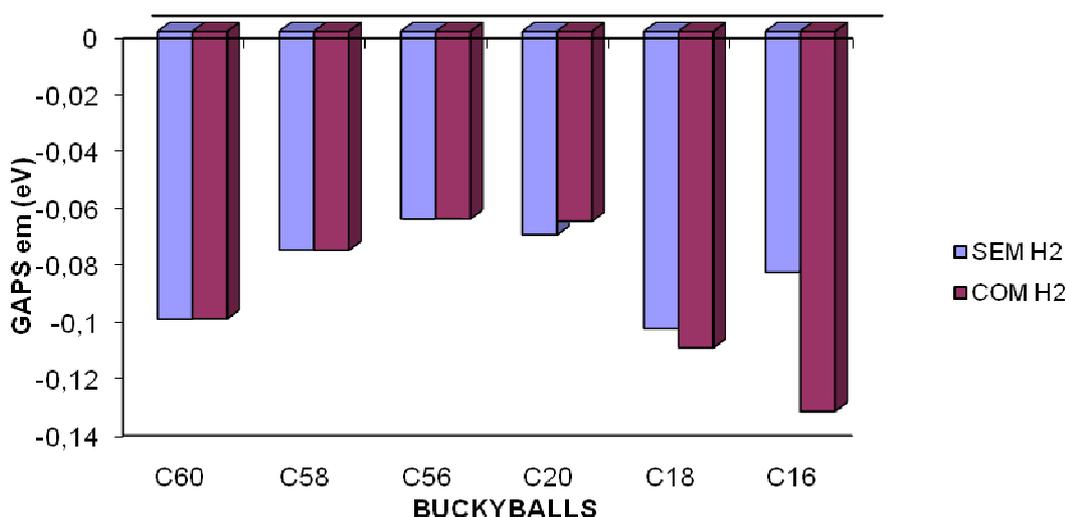
5.2.1. Orbitais - GAP

Os orbitais moleculares de fronteira de uma molécula se classificam como HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). A análise dos orbitais moleculares de fronteira pode ser fonte de informações relevantes sobre o comportamento do sistema.

O gap que é a diferença de energia que existe entre os orbitais HOMO - LUMO é de muita importância e pode ser relacionada com a estabilidade da molécula. Um gap alto pode indicar alta estabilidade molecular ou pouca chance de reatividade da molécula.

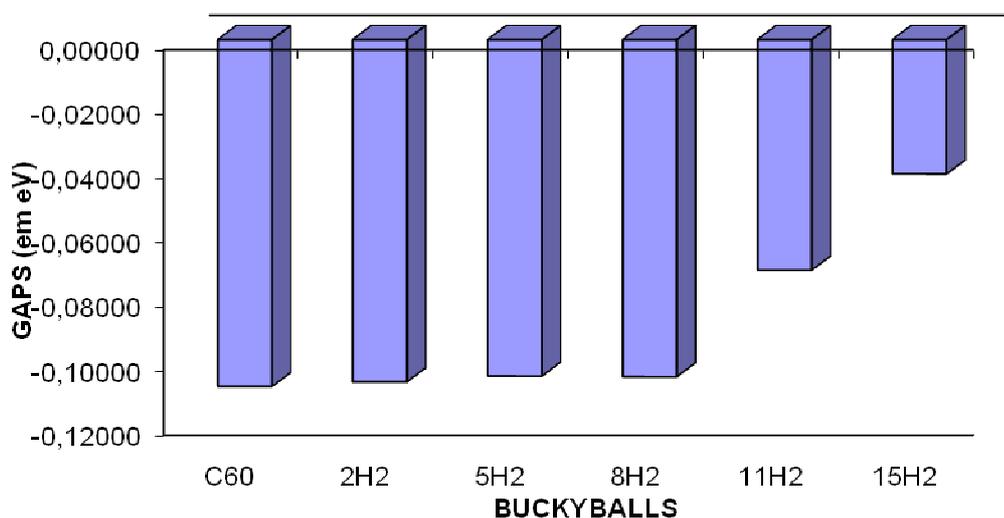
Maior diferença foi observada nos gaps do C_{56} em relação ao C_{60} devido este apresentar menor simetria e maior deformidade estrutural. Esta tendência foi observada a partir da estrutura do C_{20} , C_{18} e do C_{16} , quando se deu o rompimento da buckyball C_{16} (ver gráfico 15). Não existem atualmente dados espectroscópicos referentes para essas estruturas (C_{18} e C_{16}) isoladamente.

Gráfico 15. As Buckyballs Sem e Com Uma Molécula de H_2 e seus Respective GAPS HOMO-LUMO (em eV).



Para a metodologia de inserção de hidrogênios no C_{60} , o menor GAP observado do C_{60} com 15 moléculas, em relação ao GAP do C_{60} , as outras buckyballs mostraram tendências próximas (valores similares) entre si ($C_{60}@$ (2, 5, e 8) H_2) possíveis reações de ciclo adição [55], halogenação [56], polimerização [57], adição nucleofílica [58], reações organometálicas [59], fotoquímica [60] e entre outras podem ser úteis nos estudos das espécies químicas de menor GAP ($C_{60}@$ (11 e 15) H_2), pois quanto menor a diferença entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO mais chances de ocorrer maior reatividade molecular (gráfico 16).

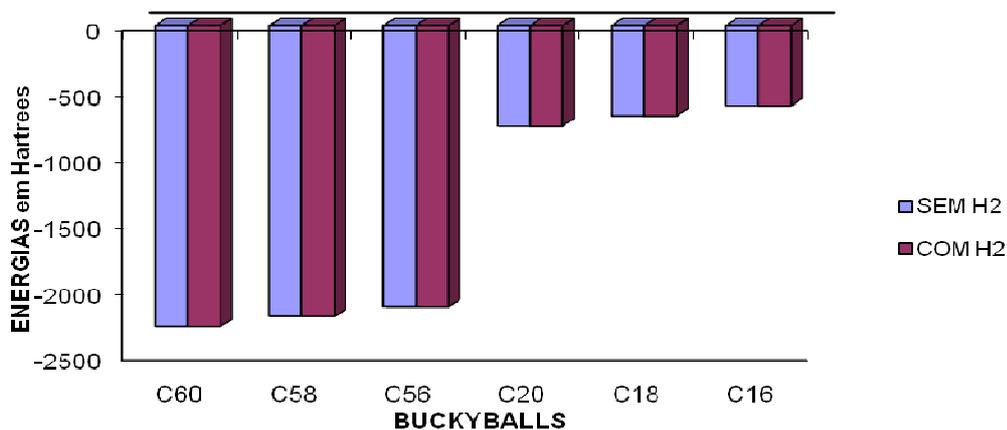
Gráfico 16. GAP Comparativo entre o C_{60} e as Respectiveas Buckyballs $C_{60}@$ (2, 5, 8, 11 e 15) H_2 (em eV).



5.2.2. Energias

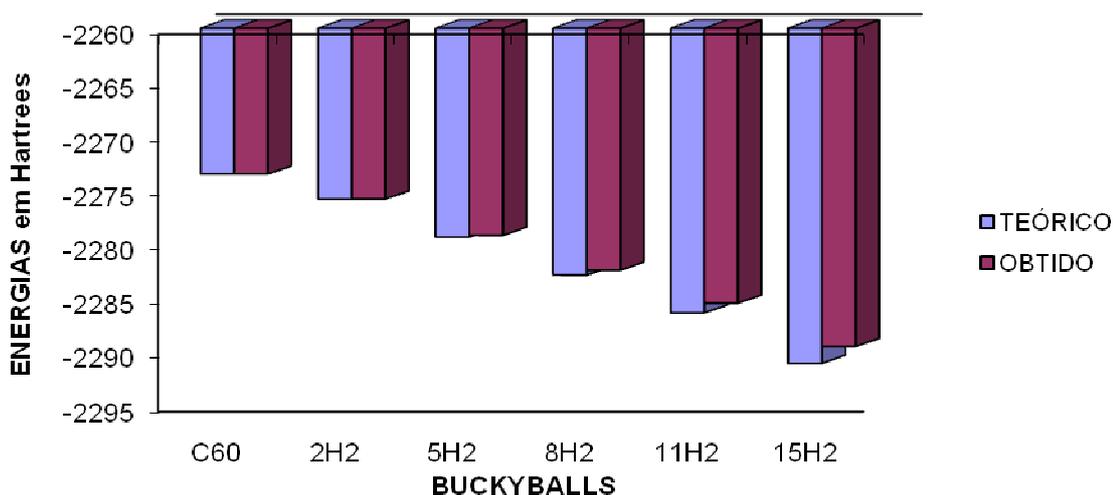
As energias das estruturas de menor tamanho (C_{20} , C_{18} e C_{16}) não mudaram frente à inserção de hidrogênio, isso demonstra dois fatos: a alta estabilidade eletrônica das buckyballs com maior número de carbonos e as buckyballs não são estáveis em condições de menor tamanho molecular como no C_{16} e possivelmente não suportariam sob condições á vácuo gás hidrogênio como possível material para armazenamento (gráfico 17).

Gráfico 17. Energias em Hartrees das Buckyballs Sem e Com H_2 , respectivamente.



Um procedimento muito simples de cálculo foi feito levando-se em conta a comparação quanto à soma das energias do C_{60} (-2273,522 Hartree) mais as energias individuais de cada molécula de H_2 (-1137,9316 Hartree) este é o chamado cálculo teórico e o que foi obtido mediante o procedimento computacional, ou seja, o cálculo obtido. Praticamente pela observação do gráfico 18 pode-se observar que quanto maior número de hidrogênios é inserido mais estável é a buckyball C_{60} comparado aos valores teóricos, este fato talvez seja explicado para todos os processos de otimização de estrutura, que o conteúdo energético dos sistemas analisados não varia muito de um para outro, talvez com abordagem em mecânica molecular ou outros modelos teóricos possam dar análises mais precisas sobre esta observação.

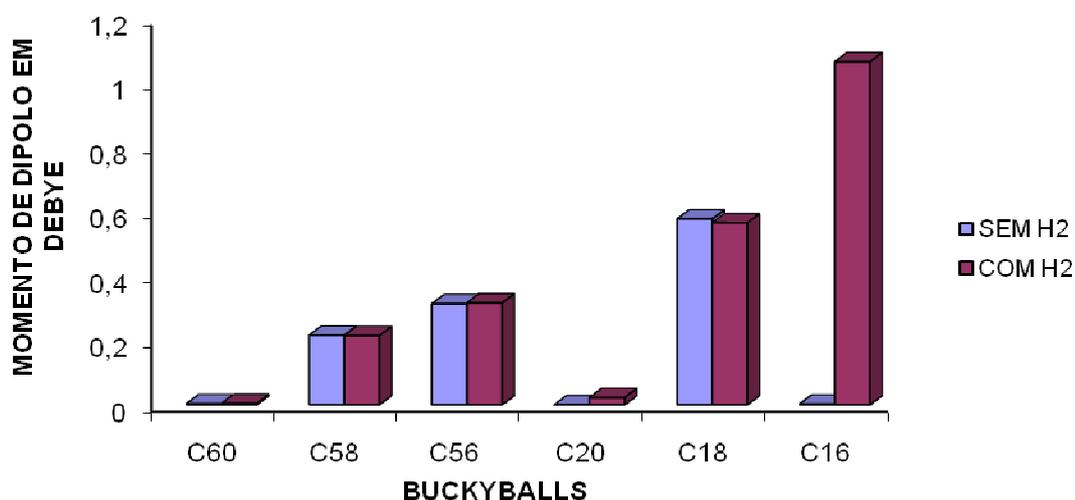
Gráfico 18. Energias em Hartrees Teórica e Obtida entre o C_{60} e as Respective Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$.



5.2.3. Momento de Dipolo

O Gráfico 19 apresenta os valores (em Debye) dos momentos dipolares das respectivas buckyballs. Observa-se que só há diferença perceptível no deslocamento de cargas ou momento de dipolo a partir do C_{16} quando se dá o rompimento da buckyball. Entretanto este dado sozinho não é suficiente para inferir sobre possíveis concentrações de cargas em partes específicas das buckyballs. Nos outros sistemas $C_{58}@H_2$, $C_{56}@H_2$ e $C_{18}@H_2$ ocorreram também mudanças no momento dipolo quando comparado as respectivas buckyballs C_{58} , C_{56} e C_{18} . Este resultado era esperado, pois essa mudança está ligada as distorções estruturais e baixa simetria dessas estruturas, pois sistemas de alta simetria como o C_{60} e C_{20} a distribuição de cargas é uniforme.

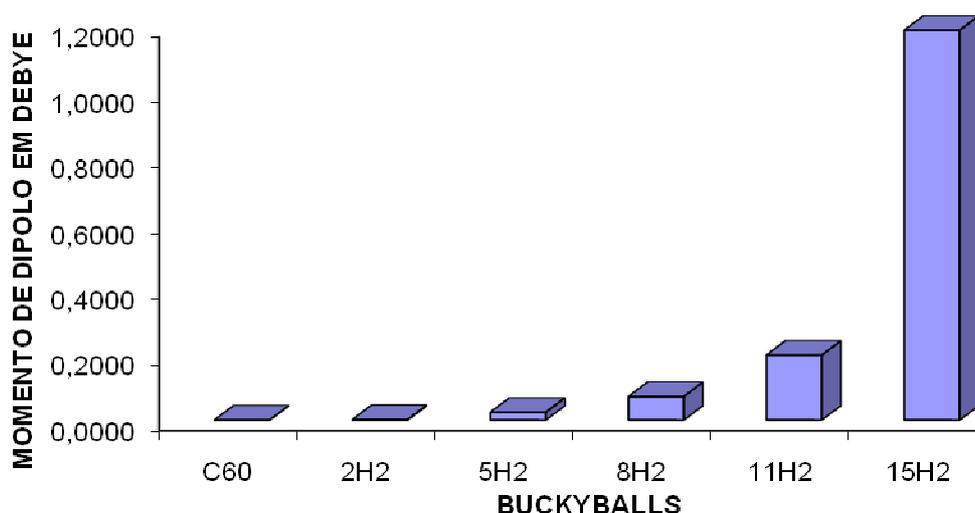
Gráfico 19. Momento de Dipolo das Buckyballs Analisadas Sem e Com H_2 , respectivamente.



Um grande deslocamento de carga se observou para o $C_{60}@15H_2$, como pode ser visto no gráfico 20. Quanto maior a aglomeração de hidrogênio no centro e nas proximidades internas do interior da buckyball como no caso deste sistema tem-

se maior momento dipolo observado do que em outros como o $C_{60}@8H_2$ e $C_{60}@11H_2$. Provavelmente pesquisas envolvendo propriedades de condutibilidade elétrica podem chegar a este resultado, pois a abordagem teórica adotada inclui o efeito de correlação eletrônica e de troca presente na teoria do funcional de densidade utilizando o funcional B3LYP em sistemas polieletrônicos, pois não existe atualmente estudos envolvendo propriedades elétricas de tais espécies endoedrais envolvendo grandes quantidades de moléculas de hidrogênio.

Gráfico 20. Momento de Dipolo Comparativo entre o C_{60} e as Respectivas Buckyballs Analisadas $C_{60}@(2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$.



5.2.4. Cargas em Mulliken

O principal fenômeno de interesse na análise da distribuição de cargas do sistema $C_n@H_2$ é a transferência parcial de carga entre a molécula de hidrogênio e a buckyball, pois neste caso a tal transferência estará caracterizando uma possível interação fraca ou forte. Para todos os gráficos de distribuição de carga os mesmos

carbonos foram considerados para todas as estruturas não diferindo na numeração dos sistemas analisados.

5.2.4.1. Distribuição de Cargas de Mülliken dos Sistemas C(60, 58, 56, 20, 18 e 16)@H₂

Uma breve análise das cargas atômicas dos sistemas C₆₀ e C₆₀@H₂ indica que a maioria dos carbonos que estavam carregados positivamente tiveram aumento de carga positiva e os que estavam carregados negativamente sofreram aumento de carga negativa, ou seja, antes da inserção de hidrogênio. Com este dado e os dados mostrados no gráfico 18 pode-se dizer que houve uma grande concentração de carga positiva em mais da metade da estrutura e menor concentração de carga negativa em determinados átomos de carbonos, pois para os fulerenos-C₆₀ e derivados (C₅₈, C₅₆, C₂₀, C₁₈ e C₁₆) por se comportarem como nucleófilos e é de se esperar que a distribuição de cargas de Mulliken indique maior concentração de carga positiva tendendo para a doação de elétrons numa típica reação de ácido-base sob condições à vácuo [14] (gráficos 21 e 22).

Gráfico 21. Cargas em Mülliken dos Sistemas C₆₀ e C₆₀@H₂ para os 30 Primeiros Carbonos.

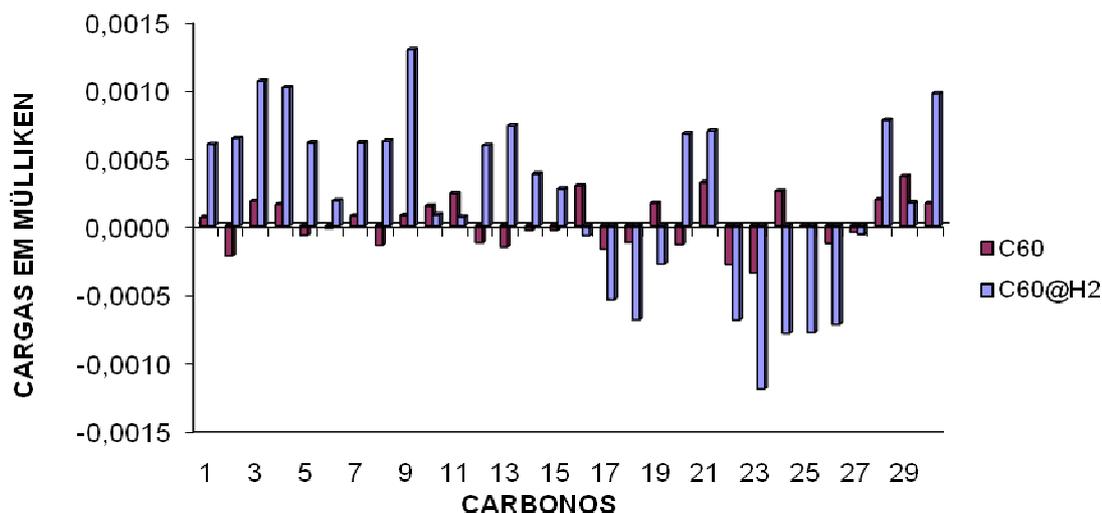
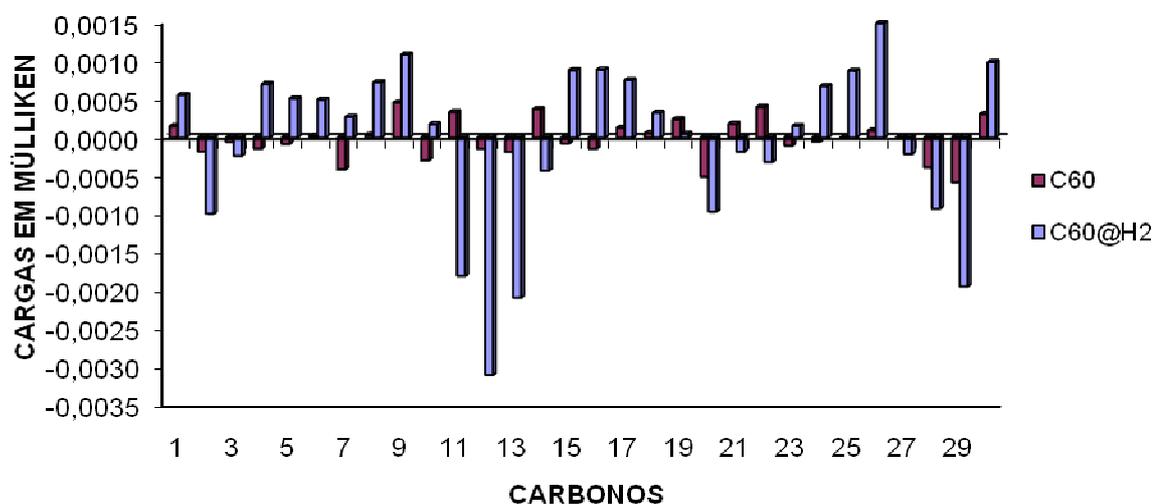


Gráfico 22. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@H_2$ para os 30 Carbonos Restantes.



A análise destes gráficos demonstra que os primeiros 30 carbonos da buckyball C_{58} , ou seja, metade que estava positivamente carregado ao se inserir hidrogênio mostrou-se diminuição de carga positiva, o mesmo se observou na outra metade do C_{58} nos outros carbonos, houve aumento de carga negativa (gráficos 23 e 24).

Gráfico 23. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos.

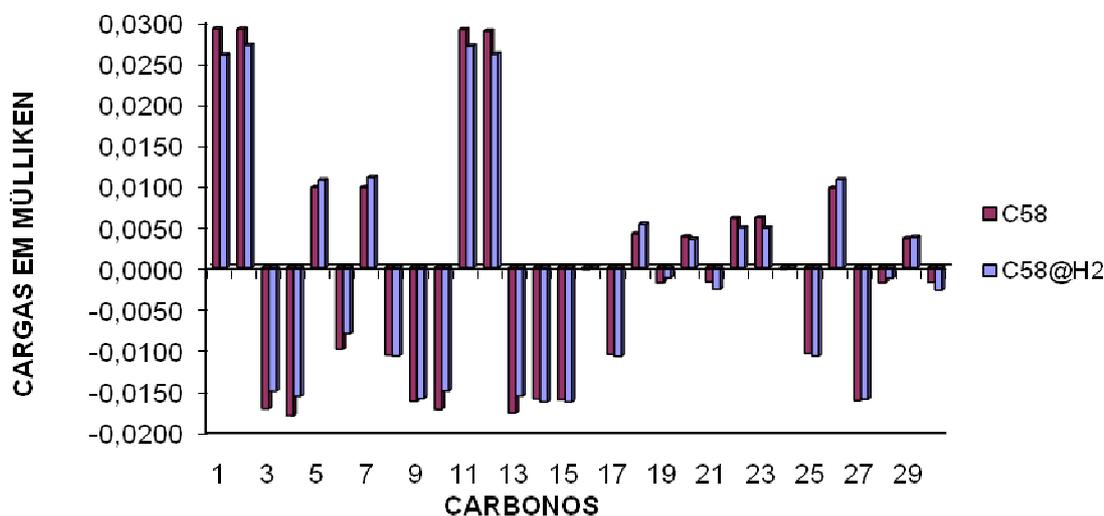
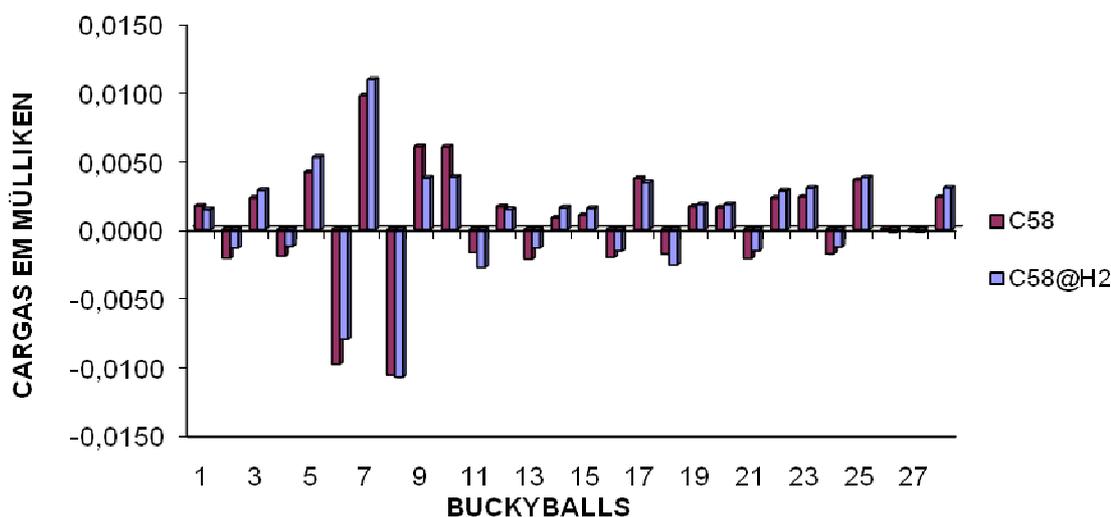


Gráfico 24. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{58} e $C_{58}@H_2$ para os 28 Carbonos Restantes.



Houve aumento de carga positiva e negativa para mais da metade da estrutura do C_{56} , ou seja, este comportamento eletrônico reflete o fato que a buckyball sofreu alteração eletrônica pela inserção de uma única molécula de

hidrogênio, sendo que houve grande concentração de carga positiva e negativa em boa parte da estrutura (gráficos 25 e 26).

Gráfico 25. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos.

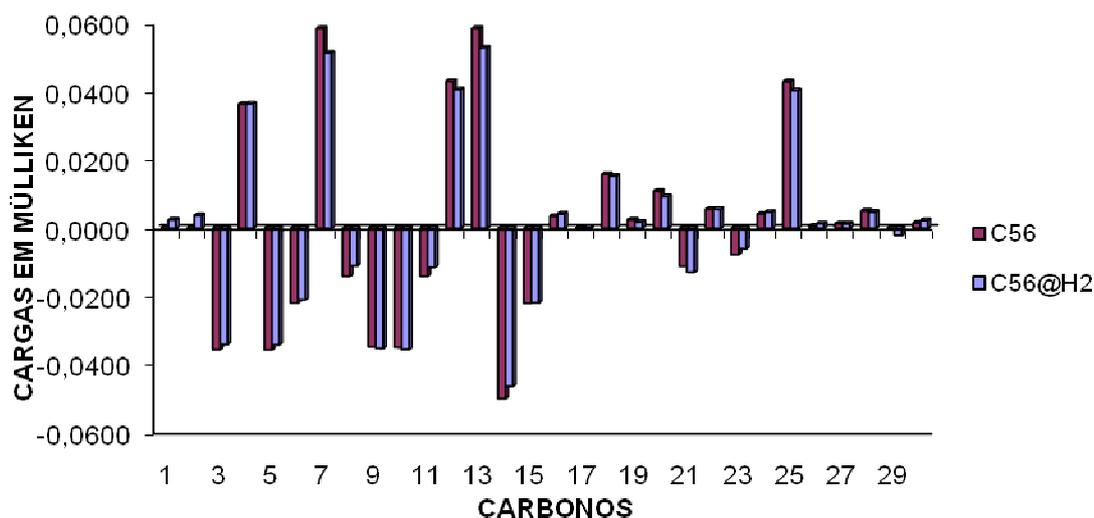
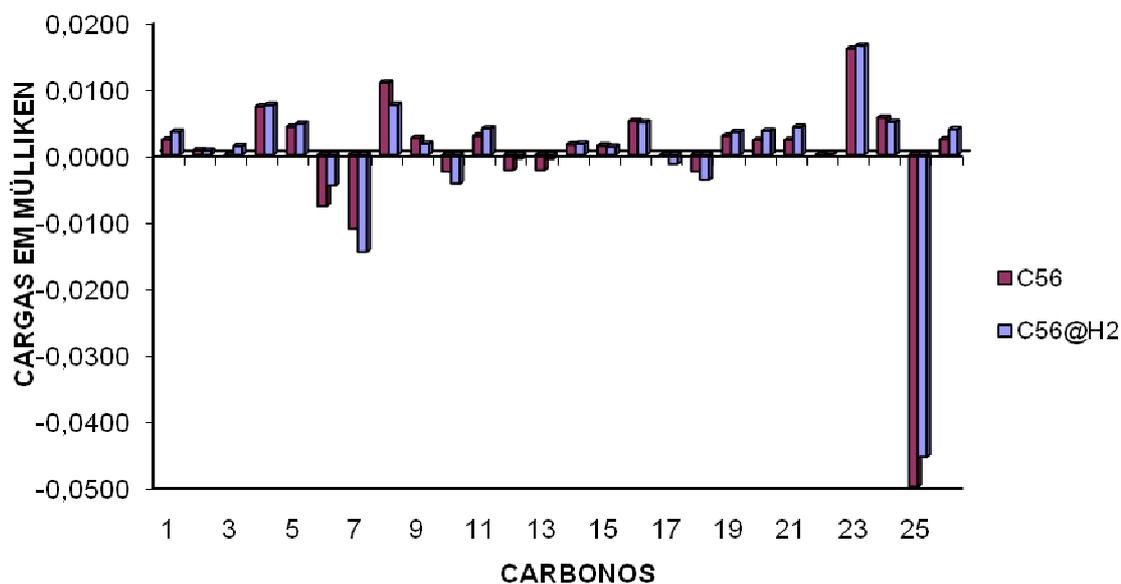
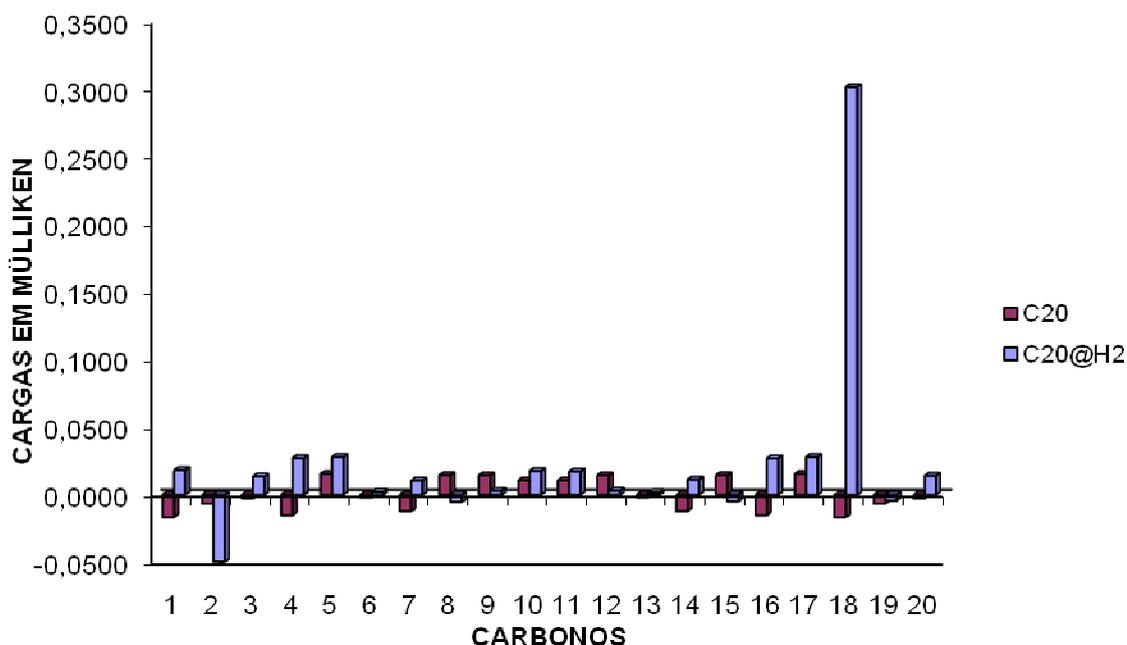


Gráfico 26. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{56} e $C_{56}@H_2$ para os 26 Carbonos Restantes

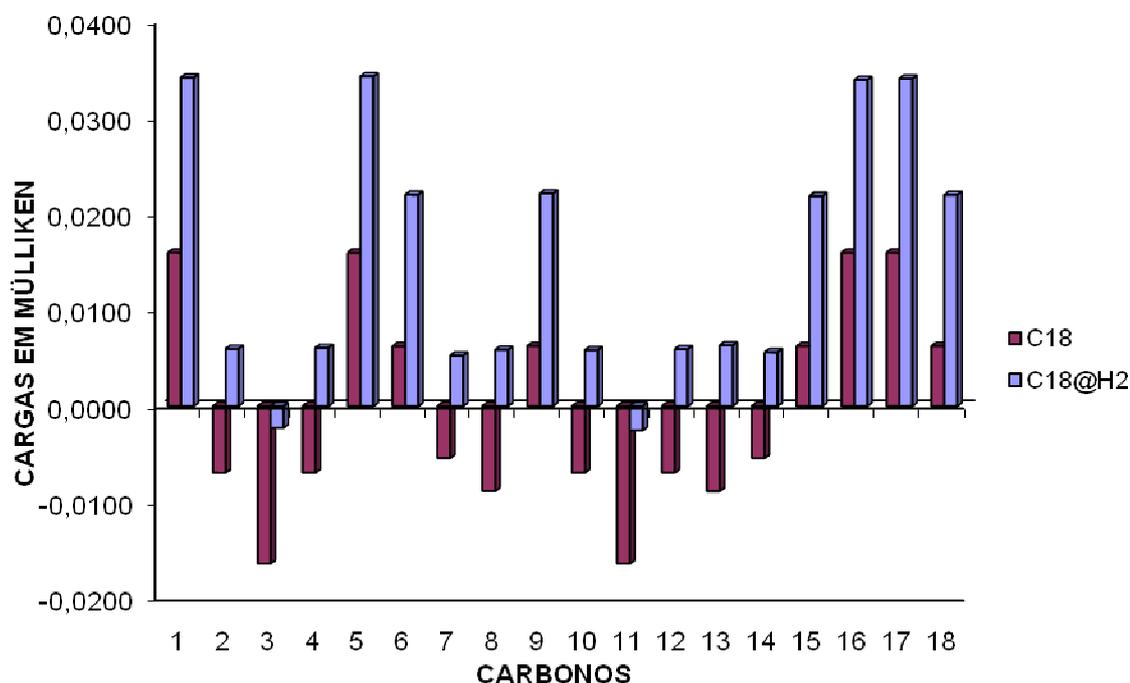


Todos os carbonos que apresentavam carga parcial negativa (C_{20}), passaram a apresentar carga parcial positiva ($C_{20}@H_2$), isto é, houve transferência de carga da buckyball para os hidrogênios. Este é mais um indício de que começa haver transferência de elétrons para todos os carbonos da buckyball, com um aumento pronunciado de carga parcial positiva no carbono 18, explicando o momento de dipolo diferente de zero como mostrado (gráfico 19) ($C_{20}@H_2$) (gráfico 27).

Gráfico 27. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{20} e $C_{20}@H_2$.

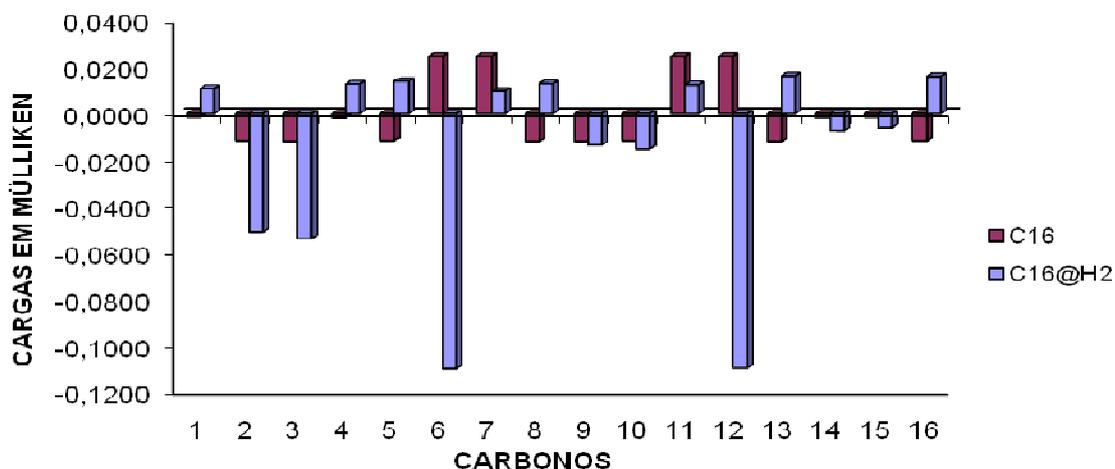


Praticamente quase todos os carbonos do $C_{18}@H_2$ ficaram parcialmente positivos, enquanto que os outros ficaram parcialmente negativos, indício desta alteração pode ser observado no gráfico abaixo. Estudos que dizem respeito a propriedades elétricas de materiais, possam corroborar este dado afirmando possivelmente que o $C_{18}@H_2$ é um material de grande concentração de carga positiva (gráfico 28).

Gráfico 28. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{18} e $C_{18}@H_2$.

A alteração na distribuição de cargas se deu exclusivamente no seguinte sentido para cada carbono que antes da inserção de hidrogênio apresentava carga parcial negativa, ocorreu ganho de carga parcial negativa. E para carbonos que antes apresentavam carga parcial positiva tiveram perda de carga com H_2 inserido, dado este que corrobora o que foi discutido na análise dos momentos de dipolo, ou seja, formação de ligação carbono-hidrogênio (gráfico 29).

Gráfico 29. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{16} e $C_{16}@H_2$.



5.2.4.2. Distribuição de Cargas em Mulliken Comparativo entre o Sistema C_{60} e os Sistemas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$

Na molécula de fulereno- C_{60} os resultados demonstraram o esperado que a molécula possui uma distribuição bastante uniforme e estável, significa que todos os átomos da molécula possuem cargas zero, como mostram os gráficos 30 e 31. Tanto para os pentágonos como para os hexágonos da molécula, a distribuição de forma homogênea se deve ao fato da perfeita simetria não tendo imperfeições, com isso a molécula não tem deficiência ou excesso de elétrons, o que apresenta uma densidade eletrônica uniforme, o contrário é observado nos outros sistemas com hidrogênio, o que comprova que as moléculas de hidrogênio influenciam na distribuição eletrônica do buckminsterfulereno. O $C_{60}@2H_2$ não possui nenhum carbono neutro e concentra em boa parte de sua estrutura carga positiva e sendo em menor extensão carga negativa (gráficos 30 e 31).

Gráfico 30. Cargas em Mulliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@2H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos.

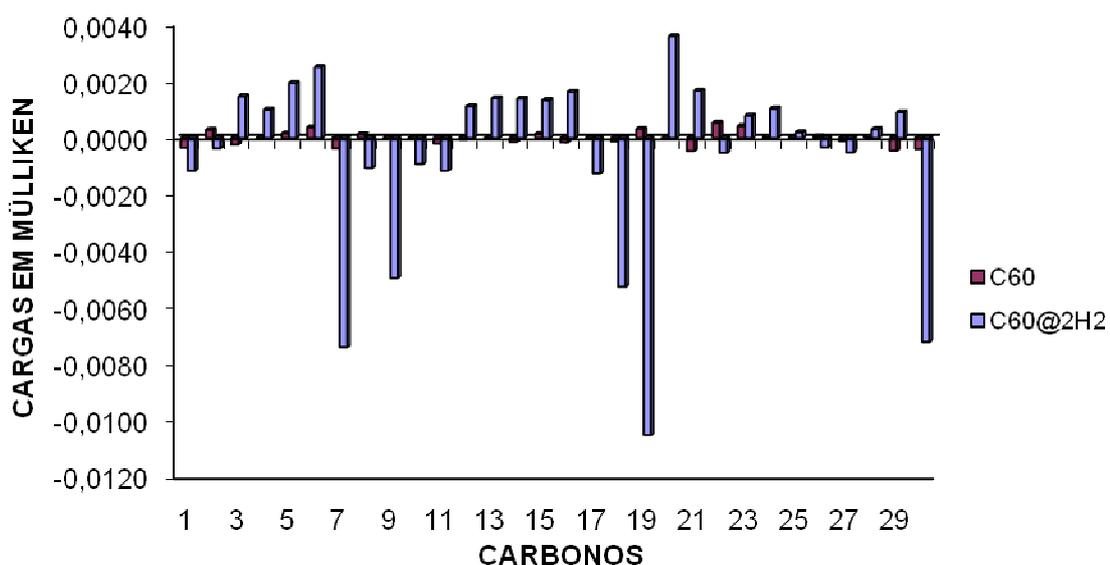
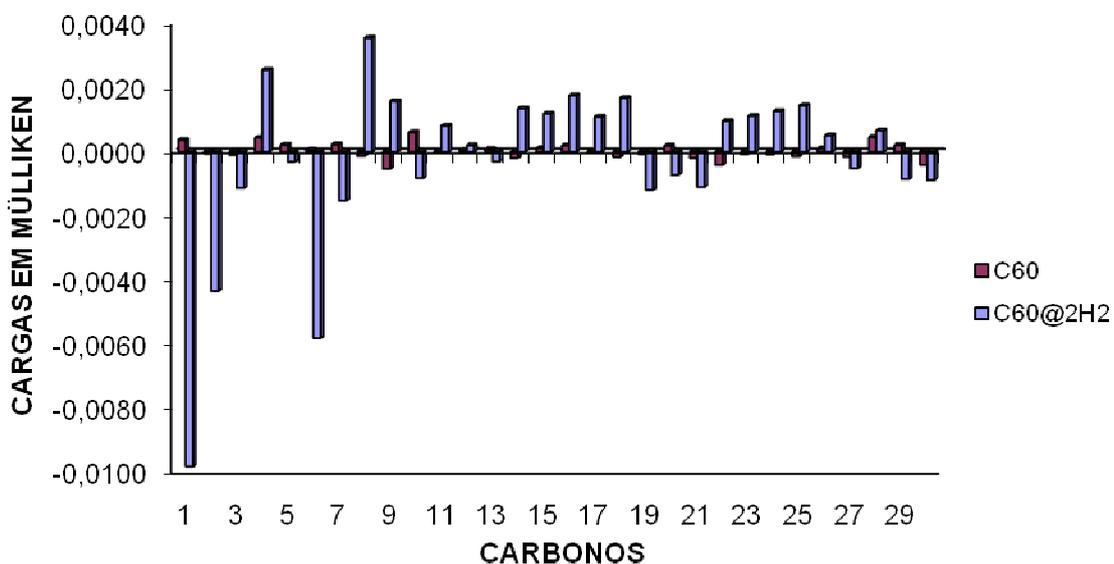


Gráfico 31. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@2H_2$ para os 30 Carbonos Restantes.



Já se começa a observar um deslocamento de carga estrutura $C_{60}@5H_2$, ou seja, maior dispersão de carga negativa, possivelmente esta espécie teria em maior tendência de receber elétron do que doar elétrons como mostram os seguintes gráficos 32 e 33.

Gráfico 32. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@5H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos.

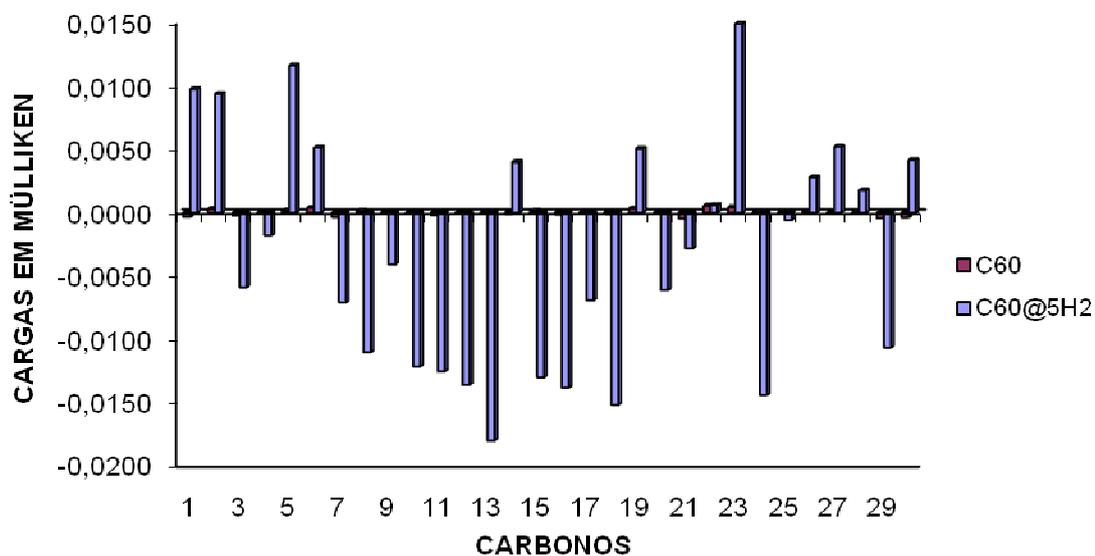
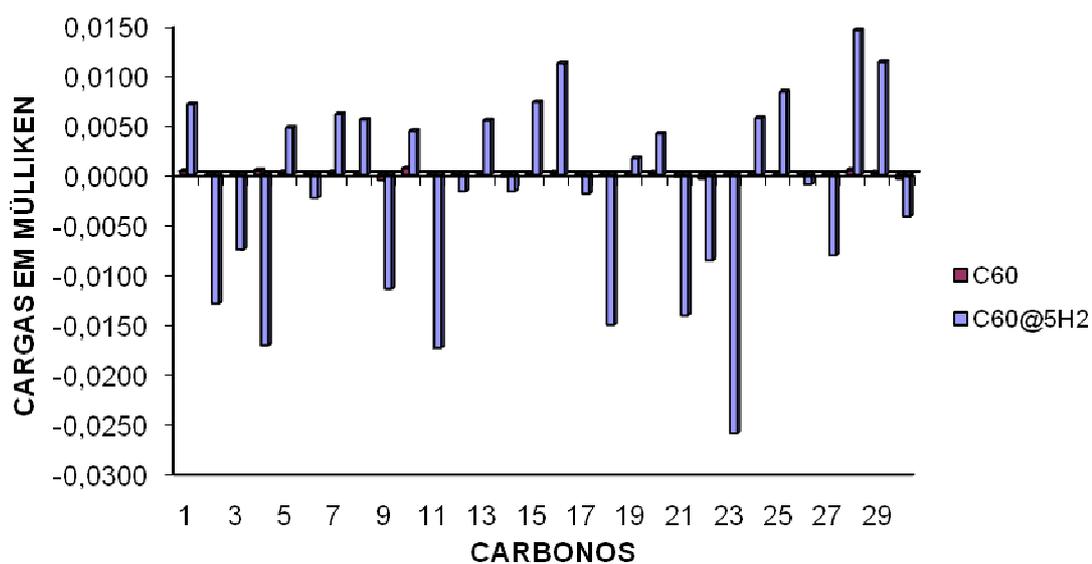


Gráfico 33. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@5H_2$ para os 30 Carbonos Restantes



Maior parte da estrutura $C_{60}@8H_2$ concentra maior dispersão de carga negativa o que significa maior tendência de aceitar elétrons, ou seja, mais da metade pode tender para tal comportamento (gráficos 34 e 35).

Gráfico 34. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@8H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos

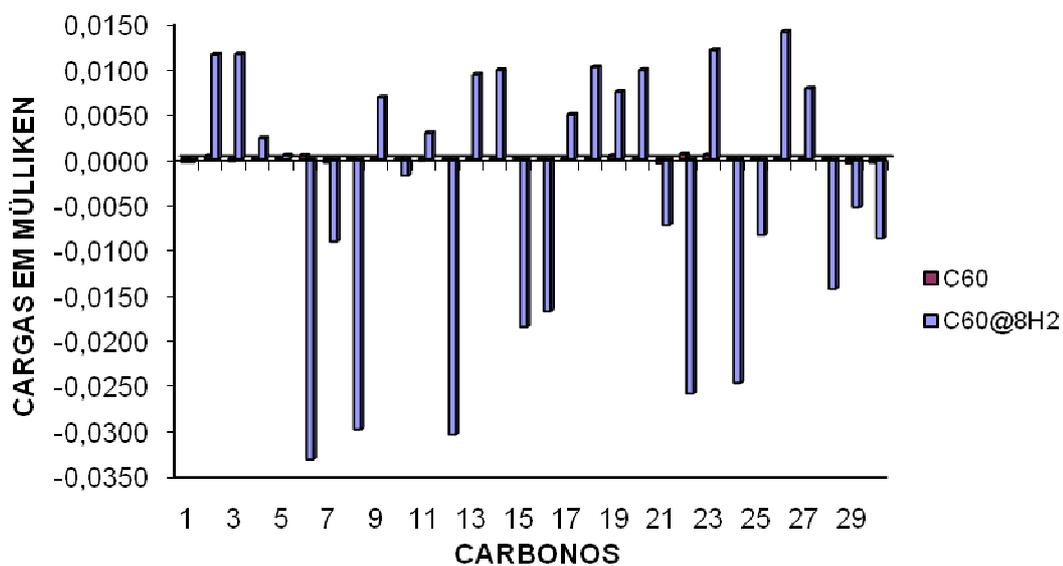
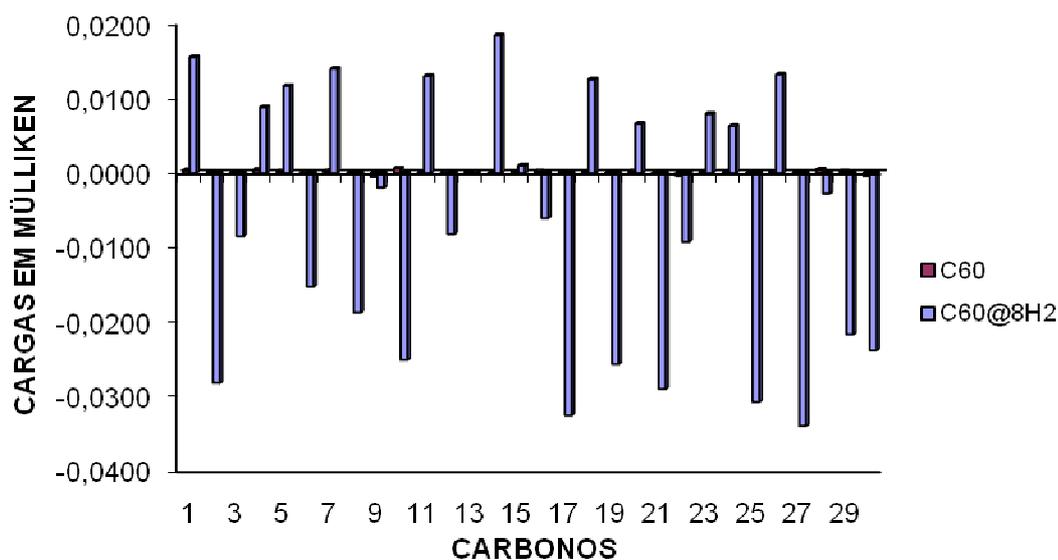


Gráfico 35. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@8H_2$ para os 30 Carbonos Restantes.



Um grande número de carbonos ficou carregado negativamente que positivamente, isto é, devido à presença de hidrogênio, grande parte da molécula C₆₀@11H₂ possui concentração de carga negativa, como no sistema C₆₀@8H₂ (gráficos 36 e 37).

Gráfico 36. Cargas em Mülliken dos Sistemas C₆₀ e C₆₀@11H₂ para os 30 Primeiros Carbonos.

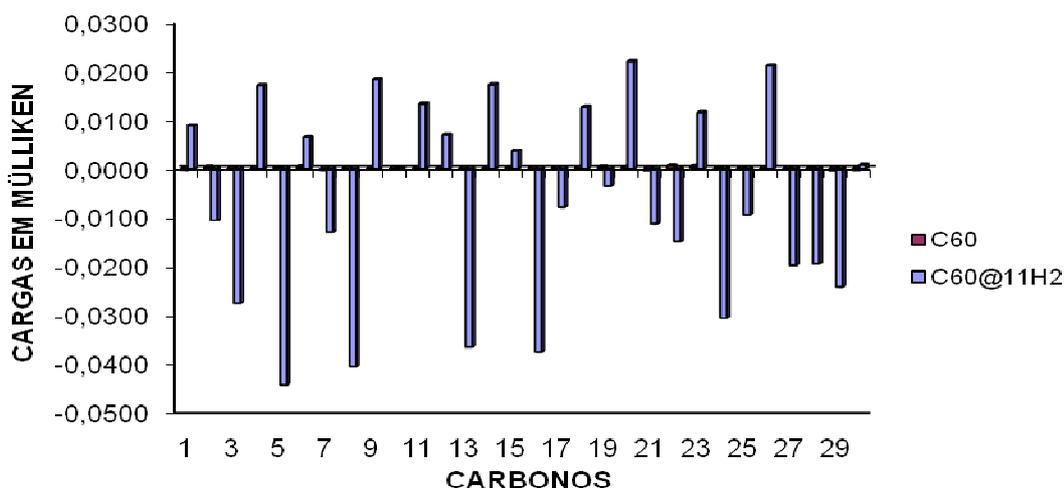
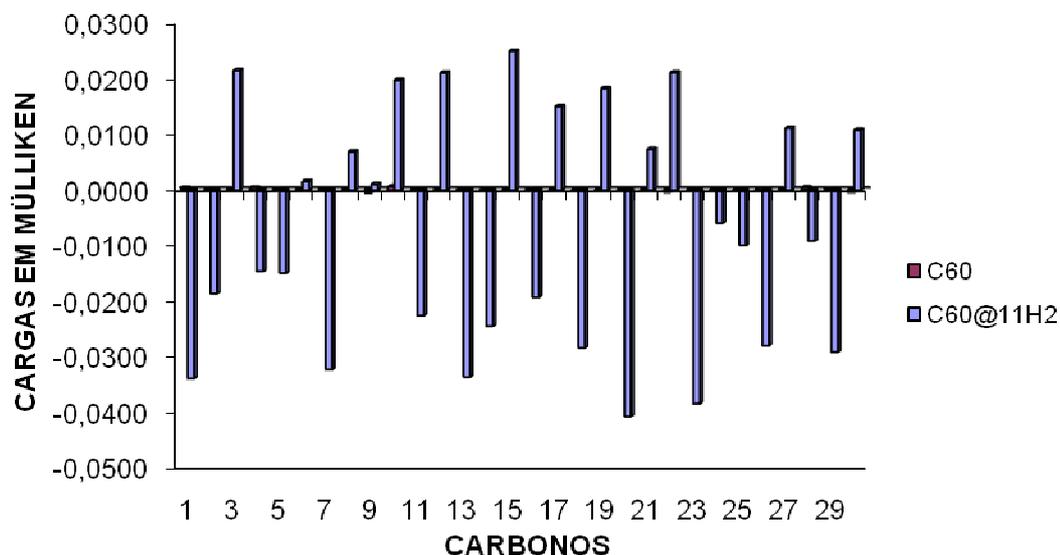


Gráfico 37. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@11H_2$ para os 30 Carbonos Restantes.



O mesmo comportamento é observado para o sistema $C_{60}@15H_2$, até o momento se tem observado que com inserção da molécula de hidrogênio na buckyball C_{60} torna a mesma em sua maior parte parcialmente carregada negativamente para boa parte da estrutura, tendendo para um comportamento eletrófilo (gráficos 38 e 39).

Gráfico 38. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@15H_2$ para os 30 Primeiros Carbonos.

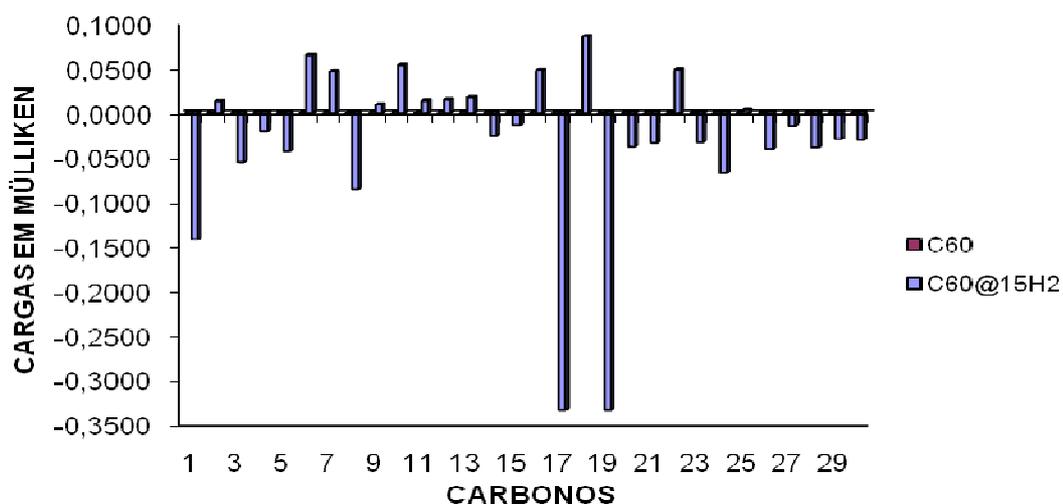
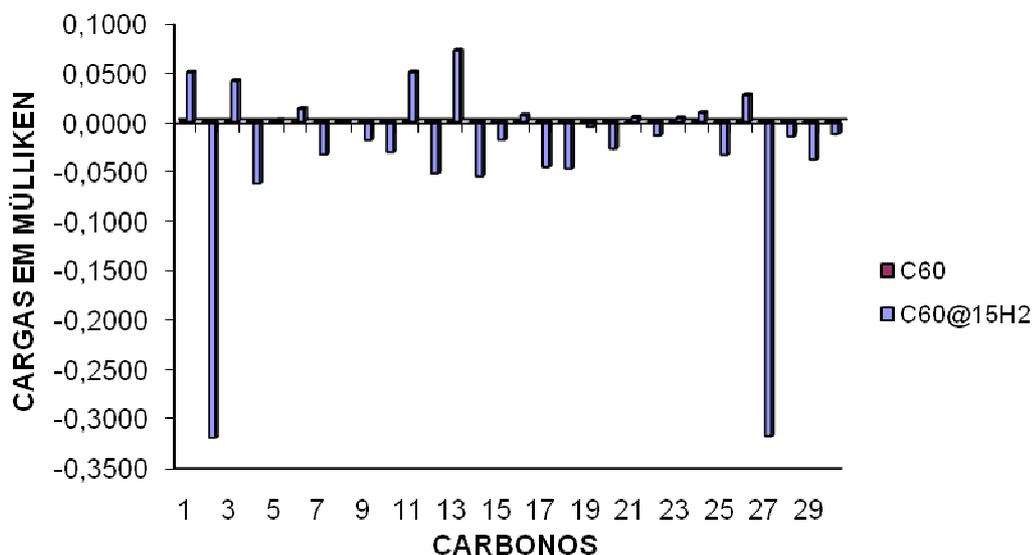


Gráfico 39. Cargas em Mülliken dos Sistemas C_{60} e $C_{60}@15H_2$ para os 30 Carbonos Restantes.

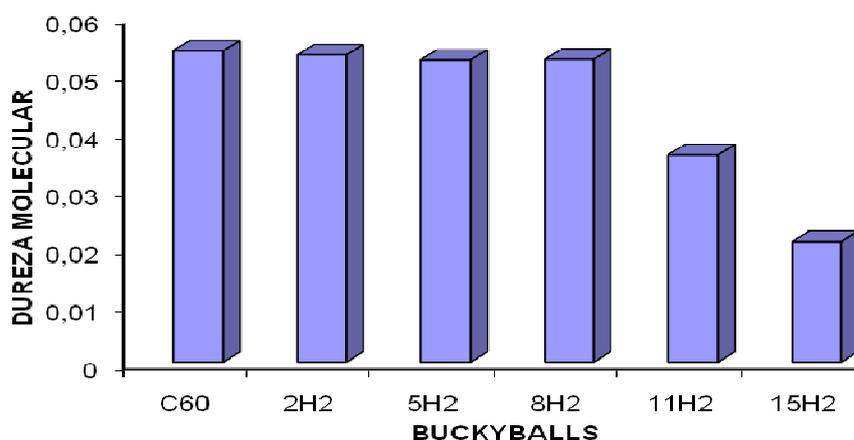


5.3. Dureza Molecular

Os sistemas mais reativos analisados até então são: $C_{60}@11H_2$ e $C_{60}@15H_2$, estes sistemas se constituem uma classe de substâncias que poderão ser as mais reativas e serem submetidas a diversos tipos de reações características de sistemas

benzênicos e de nanomateriais. Logo, estes sistemas apresentam uma alta reatividade química dentro da abordagem computacional adotada (gráfico 40).

Gráfico 40. Dureza Molecular Comparativa entre o C60 e as Respective Buckyballs Analisadas C₆₀@(2, 5, 8, 11 e 15)H₂.



5.4. Potencial de Ionização, Afinidade Eletrônica e Eletronegatividade

O potencial de ionização (PI) é definido como sendo a energia necessária para retirar um elétron de átomo ou molécula no estado gasoso, o PI caracteriza o comportamento nucleofílico de uma molécula, e pode ser relacionado diretamente com a energia do orbital HOMO, como afirma o teorema de Koopmans, que de forma resumida [61]:

$$PI = -\epsilon_{HOMO}$$

Onde o ϵ_{HOMO} significa a energia do orbital molecular HOMO. Deve-se mencionar um fato discutível no teorema de Koopmans no que se refere a PI, que o fato do orbital do estado ionizado ser assumido como sendo o mesmo orbital do estado não ionizado, negligencia o fato de que os orbitais no estado ionizado são diferentes dos orbitais no estado não ionizado.

Afinidade eletrônica (AE) é definida como sendo a energia que um átomo ou molécula perde ao receber um elétron no estado gasoso, AE caracteriza o comportamento eletrofílico de uma molécula, e pode ser relacionada diretamente com a energia do orbital LUMO, como afirma o teorema de Koopmans [61]:

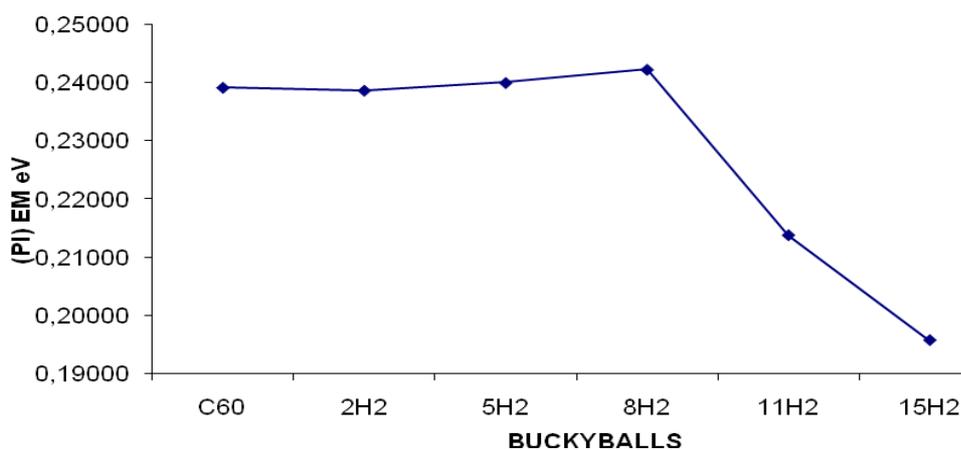
$$AE = -\varepsilon_{LUMO}$$

onde o ε_{LUMO} significa a energia do orbital molecular LUMO.

A molécula do fulereno C_{60} possui um ligeiro potencial de ionização em torno de 0,23 eV como mostra o gráfico 41, a semelhança deste valor com outros sistemas é evidente, ou seja, praticamente não há uma mudança no comportamento nucleofílico do C_{60} até a adição de 8 moléculas de hidrogênio, depois há uma ligeira queda abaixo de 0,2 eV para $C_{60}@15H_2$. Ficando assim estabelecido a seguinte ordem crescente de nucleofilidade: $C_{60}@15H_2 < C_{60}@11H_2 < C_{60}@8H_2 < C_{60}@5H_2 < C_{60}@2H_2 < C_{60}$.

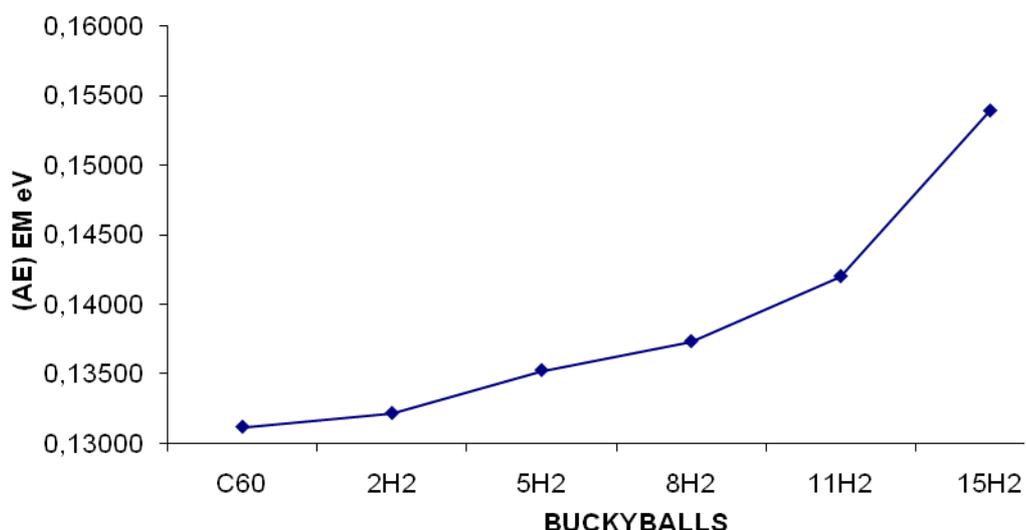
Esse comportamento nucleofílico pode não ser tão eficiente devido ao fato dessa molécula C_{60} possuir um número elevado de átomos, o que pode prejudicar esse tipo de reação, podendo ser que na prática esse tipo de reação não ocorra de forma tão efetiva.

Gráfico 41. Potencias de Ionização (PI) Comparativo entre o C_{60} e as Respective Buckyballs Analisadas $C_{60}@(2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV).



O gráfico 42 dá valores de afinidade eletrônica para as buckyballs analisadas com adição sucessiva de moléculas de H₂ observa-se que a afinidade do fulereno C₆₀ aumenta tendo seu valor maior no C₆₀@15H₂, significa dizer que os hidrogênios influenciam mais no comportamento eletrófilo, a possível causa para tal comportamento seria a maior proximidade dos diferentes orbitais dos hidrogênios com os orbitais dos carbonos.

Gráfico 42. Afinidade Eletrônica (AE) Comparativa entre o C₆₀ e as Respective Buckyballs Analisadas C₆₀@(2, 5, 8, 11 e 15)H₂ (em eV).

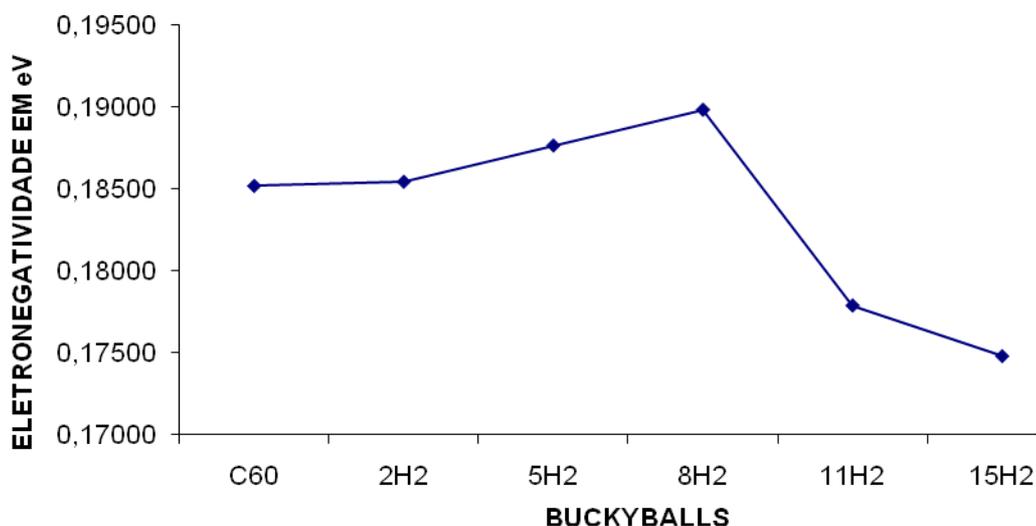


A Eletronegatividade (χ) foi definida por Pauling como sendo a capacidade que um átomo tem de atrair elétrons para si provenientes de outro átomo. Mülliken definiu como sendo a média da soma de seu potencial de ionização e da afinidade eletrônica [62].

$$\chi = \frac{(PI + AE)}{2}$$

As maiores eletronegatividades observadas são atribuídas aos seguintes sistemas em relação ao C_{60} : $C_{60}@2H_2$, $C_{60}@5H_2$ e $C_{60}@8H_2$, tendo uma ligeira queda a partir do $C_{60}@11H_2$, ou seja, a eletronegatividade maior observada para o C_{60} tem seu maior pico com 8 moléculas de H_2 inseridas, sendo que a partir da inserção de apenas 3 moléculas de H_2 decresce este valor para menos de 0,18 eV, talvez isto seja devido a sobreposição dos orbitais HOMO e LUMO dos hidrogênios que levaram a este comportamento.

Gráfico 43. Eletronegatividade Comparativa entre o C_{60} e as Respective Buckyballs Analisadas $C_{60}@ (2, 5, 8, 11 \text{ e } 15)H_2$ (em eV).



6.0 CONCLUSÃO

Os sistemas analisados em questão correspondem aos seguintes resultados observados dos quais são:

- Alta estabilidade estrutural para as estruturas C_{60} , C_{58} e C_{56} .
- Deformidade nas estruturas de menor tamanho C_{20} , C_{18} e C_{16} .
- Pronunciada transferência de carga entre carbonos e hidrogênios em todos os sistemas analisados.
- Maior dispersão de carga negativa nas estruturas de maior número de moléculas H_2 nos sistemas $C_{60}@H_2$, o que facilita para maior probabilidade de aceitação de elétrons.
- Capacidade de confinamento de no máximo 15 moléculas de hidrogênio limitada para o C_{60} .
- Baixa probabilidade de escape do gás hidrogênio para a maioria destas estruturas em condições a vácuo exceto para o C_{16} .

As perspectivas a serem apontadas seriam melhor descrição destes sistemas em outros níveis de teoria como a mecânica molecular, a qual seria bastante útil em termos de simulação para temperatura, pressão e volume com o objetivo de esclarecer mais sobre o comportamento desses sistemas em termos de estudo de estrutura eletrônica.

Como sugestão de estudos futuros, a pesquisa acerca da capacidade de armazenamento máximo de H_2 e He em outras estruturas, como nanotubos, podem ter grande aplicação no campo de geração de altas energias, especialmente para condições controladas combustão de gases confinados em altas pressões.

7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IIJIMA, S.; “*Helical microtubules of graphitic carbon*”, *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [2] KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R., “*C₆₀: Buckminsterfullerene*”. *Nature*, n. 318, p. 162, 1985.
- [3] IQBAL, Z., *e. al.*, “*Evidence for a solid phase of dodecahedral C₂₀*”, *THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B*, vol. 31, p. 509, 2003.
- [4] DIAZ-TENDERO, S., MARTÍN, F., ALCAMI, M., “*Structure of C₅₆^{q+} (q = 0,1,2) fullerenes relevant in C₆₀ fragmentation*”, *Computational Materials Science*, vol. 35 p. 203, 2006.
- [5] NEYTS, E. C., BOGAERTS, A., “*Formation of endohedral Ni@C₆₀ and exohedral Ni–C₆₀ metallofullerene complexes by simulated ion implantation*”, *Carbon*, n. 47, p. 1028, 2009.
- [6] NAKAMURA, Y., MERA, Y., MAEDA, K., “*Giant fullerenes formed on C₆₀ films irradiated with electrons field-emitted from scanning tunneling microscope tips*”, *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 7881, 2008.
- [7] MURATA, M., MAEDA, S., MORINAKA, Y., MURATA, Y., KOMATSU, K., “*Synthesis and Reaction of Fullerene C₇₀ Encapsulating Two Molecules of H₂*”, *Journal American Chemical Society*, vol. 130, p. 15800, 2008.
- [8] DAI, H., “*Carbon nanotubes: opportunities and challenges*”, *Surface Science*, vol. 500, p. 218, 2002.
- [9] TÜRKER, L., ERKOÇ, S.; “*AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped fullerene, nH₂@C₆₀*”. *Journal of Molecular Structure*, n. 638, p. 37, 2003.
- [10] TÜRKER, L., “*Hydrogen storage behavior of C₁₁₆ system — AM1 treatment*”. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, p. 1115, 2003.

- [11] AZAMI, S. M., POOLADI, R., SHEIKHI, M. H., “*Local σ – π mixing in C_{60} buckminsterfullerene*”, Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), vol. 901, p. 153, 2009.
- [12] Stanger, A., “*What is ... aromaticity: a critique of the concept of aromaticity—can it really be defined?*”, Chemical Communications, p. 1939, 2009.
- [13] TAYLOR, R.; “*A valence bond approach to explaining fullerene stabilities*”. Tetrahedron Letters, p. 3731, 1991.
- [14] PALUSIAK, M., SIMON, S., SOLÀ, M., “*The proton transfer reaction in malonaldehyde derivatives: Substituent effects and quasi-aromaticity of the proton bridge*”, Chemical Physics n. 342, p. 46, 2007.
- [15] THILGEN, C., DIEDERICH, F., “*Structural Aspects of Fullerene Chemistry: A Journey through Fullerene Chirality*”, Chemical Reviews, n. 106, p. 5049, 2006.
- [16] KHODORKOVSKII, M. A., *et. al.*, “*Fullerene Films Highly Resistant to Laser Radiation*”, Technical Physics, Vol. 49, p. 258, 2004.
- [17] FENG, M., *et. al.*, “*Nanoscale Templating of Close-Packed C_{60} Nanowires*”, Journal American Chemical Society, n. 129, p. 12394, 2007.
- [18] FENG, M., ZHAO, J., PETEK, H., “*Atomlike, hollow-core-bound molecular orbitals of C_{60}* ”, Science, vol. 320, p. 359, 2008.
- [19] RIVELINO, R., MOTA, F de B., “*Band gap and density of states of the hydrated C_{60} fullerene system at finite temperature*”, Nano Letters, vol. 7, p. 1526, 2007.
- [20] TAMULIENE, J., TAMULIS, A., BALEVICIUS, M. L., GRAJA, A., “*Ab initio quantum chemical methods for investigations of fullerene C_{60} , CS_2 and tetrathiafulvalene molecules and their complexes*”, Fullerene Science and Technology, vol. 08, p. 165, 2000.

- [21] PAULUS, B., "Wave-function-based *ab initio* correlation treatment for the buckminsterfullerene C_{60} ", International Journal of Quantum Chemistry, vol. 100, p. 1026, 2004.
- [22] JABOULT, A. F., TÜRKER, L., "Buckminsterfullerene C_{60} encapsulated ground state atoms: semi-empirical approximate effective volume relations", Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), vol. 639, p. 7, 2003.
- [23] SHUL'GA, YU. M., MARTYNENKO, V. M., SHESTAKOV, A. F., BASKAKOV, S. A., KULIKOV, S. V., VASILETS, V. N., MAKAROVA, T. L., MOROZOV, YU, G., "Doping of fullerite with molecular oxygen at low temperature and pressure", Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 55, p. 687, 2006.
- [24] XIAO, L., WILDGOOSE, G. G., COMPTON, R. G., "Exploring the origins of the apparent "electrocatalysis" observed at C_{60} film-modified electrodes", Sensors and Actuators B, n. 138, p. 524, 2009.
- [25] MIHAILOVIC, D., "Ferromagnetism in Metallocene-Doped Fullerenes", Monatshefte fur Chemie, vol. 134, p. 137, 2003.
- [26] ARIE, A. A., Song, J. O., Lee, J. K., "Structural and electrochemical properties of fullerene-coated silicon thin film as anode materials for lithium secondary batteries", Materials Chemistry and Physics, n. 113, p. 249, 2009.
- [27] Komatsu, K., Murata, M., Murata, Y., "Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C_{60} by Organic Synthesis, Science", vol. 307, p. 238, 2005.
- [28] NARITA, I., OKU, T., "Molecular dynamics calculation of H_2 gas storage in C_{60} and $B_{36}N_{36}$ clusters", Diamond and Related Materials vol. 11, p. 945, 2002.
- [29] TÜRKER, L., "PM3 treatment of some endohedrally Se and H_2 doped C_{60} systems", Journal of Molecular Structure: (THEOCHEM), vol. 717, p. 5, 2005.

- [30] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; “*Química Inorgânica*”, Bookman, Porto alegre – Rio Grande do Sul, 3ª edição, 2003, p. 283.
- [31] - <http://www.hidrogenassociation.org>. Acessado em 02.07.08.
- [32] DAS, L. M. “*On-board hydrogen storage systems for automotive application*”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21, p. 789, 1996.
- [33] MAHAN, M., “*Química: um curso universitário*”, Edgard Blücher, São Paulo – SP, 4ª edição, 1998, p. 281.
- [34] ATKINS, P. W., PAULA, J. de, “*Físico-Química vol. 2*”, LTC, Rio de Janeiro – RJ, 7ª edição, 2002, p. 16.
- [35] MARTINS, M. da C. da Si. C. B., “*A Arquitetura de Novas Moléculas: uma abordagem dinâmica*”, Fundação Calouste Gulbenkian, 1ª edição, Lisboa – Portugal, 2003, p. 83-85, 115-117.
- [36] RAMACHANDRAN, K. I., DEEPA, G., NAMBOORI, K., “*Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications*”, Springer, p. 5-6, Heidelberg, ALEMANHA, 2008.
- [37] STEVENSON, R., “*Prêmio Nobel 1998*”, *Química nova na escola*, nº 8, p. 3-6, 1998.
- [38] – HEHRE, W. J., “*Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*”, 1st Edition, Wavefunction Inc. USA, 1995. p. 1-3, 85-91.
- [39] WILSON, S., BERNATH, P. F., MCWEENY, R., *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ, EUA, 1st Edition, 11-16, 2003.
- [40] DUARTE, H. A., “*Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas*”, *Química Nova*, vol. 24, n. 4, p. 501, 2001.

- [41] WU, Q.; AYERS, P. W.; YANG, W. “*Density-functional theory calculations with correct long-range potentials*”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, p. 2978, 2003.
- [42] ZHAO, Y.; GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; TRUHLAR, D. G. “*Benchmark database of barrier heights for heavy atom transfer, nucleophilic substitution, association, and unimolecular reactions and their use to test DFT*”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, p. 2012, 2005.
- [43] MORI-SÁNCHEZ, P., Cohen, A. J., Yang, W., “*Self-interaction-free exchange-correlation functional for thermochemistry and kinetics*”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 91102, 2006.
- [44] CANNUTO, S.; FAZZIO, A.; VIANNA, J. D. M.; “*Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*”, *Livraria da Física*, 2004, p. 101-102.
- [45] PRAVEENA, G., KOLANDAIVEL, P., “*Interaction of hydrogen halides and water molecules with the isomers of C₂₀ fullerene – A theoretical study*”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 828, p. 154, 2007.
- [46] FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*”, 2nd Edition, Gaussian Inc. EUA, 1996.
- [47] SZABO, A., OSTLUND, N. S., “*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure*”, 1st Edition, Dover Publications INC., EUA, p. 31, 1982.
- [48] LEVINE, I. N., “*Quantum Chemistry*”, 5th Edition, Prentice-Hall, EUA, p. 423, 2000.
- [49] WIŚNIEWSKI, M., GAUDEN, P. A., “*The HSAB principle as a means to interpret the reactivity of carbon nanotubes*”, *Applied Surface Science*, vol. 255, p. 4782, 2009.

- [50] NICHOLLS, R. J., "Calculated loss function of C_{60} : The effect of bond length", *Ultramicroscopy*, vol. 108, p. 1476, 2008.
- [51] BÖTTCHER, A., WEIS, P., JESTER, S-S., LÖFFLER, D., BIHLMEIER, A., KLOPPER, W., KAPPES, M. M., "Solid C_{58} films", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 2816, 2005.
- [52] PRINZBACH, H., WEILER, A., LANDENBERGER, P., WAHL, F., WÖRTH, J., SCOTT, L. T., GELMONT, M., OLEVANO, D., ISSENDORFF, B. v., "Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C_{20} ", *Nature*, vol. 7, p. 60, 2000.
- [53] EDYTA MAOLEPSZA, E., WITEK, H. A., IRLE, S., "Comparison of Geometric, Electronic, and Vibrational Properties for Isomers of Small Fullerenes C-C", *Journal Physics Chemistry A*, vol. 111, n. 29, p. 6649, 2007.
- [54] DILLON, A. C., GILBERT, K. E. H., ALLEMAN, J. L., GENNETT, T., JONES, K. M., PARILLA, P. A., HEBEN, "Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage", *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, 2001.
- [55] LI, Y-J., *et. al.*, "Cycloaddition reactions of hydrofullerenes with cyano-substituted alkenes under basic conditions", *New Journal of Chemistry*, vol. 28, p. 1043, 2004.
- [56] STREET, J. M., CLARE, B. W., KEPERT,‡ D. L., TAYLOR, R., "Isolation and Characterization of $C_{60}F_{38}$: Loss of Aromaticity on F_2 Addition to $C_{60}F_{36}$ ", *Journal of Physics Chemistry B*, vol. 108, p. 19228, 2004.
- [57] LAVRENTIEV, V., VACIK, J., NARAMOTO, H., NARUM, K., "Polymerization of solid C_{60} under C_{60}^+ cluster ion bombardment", *Applied Physics A*, vol. 95, p. 867, 2009.
- [58] IZQUIERDO, M., OSUNA, S., FILIPPONE, S., MARTÍN-DOMENECH, A., SOLÀ, M., MARTÍN, N., "H-Bond-Assisted Regioselective (cis-1) Intramolecular Nucleophilic

Addition of the Hydroxyl Group to [60]Fullerene”, Journal of Organic Chemistry, vol. 74, p. 1480, 2009.

[59] CHAMPEIL, E., *et. al.*, “*Functionalization of C₆₀ via organometallic reagents*”, Tetrahedron, vol. 64 p. 10319, 2008.

[60] CHEHOU, W., JAFVERT, C., “*Photochemistry of Aqueous C₆₀ Clusters: Evidence of ¹O₂ Formation and its Role in Mediating C₆₀ Phototransformation*”, Environmental Science Technology, vol. 43, p. 5257, 2009.

[61] CRAMER, C. J., “*Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, EUA, p. 330-331, 2004.

[62] ATKINS, P., JONES, L., “*Princípios de Química: questionando a vida e o meio ambiente*”, 3^a edição, Bookman, São Paulo, p. 183, 2007.