

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO*  
*SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

LARYSSA MISSIAS DE FARIA

**CORRELAÇÕES ENTRE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS,  
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E SOLUBILIDADE DO FULERENO  
C<sub>60</sub> EM ALCANOS**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS  
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

LARYSSA MISSIAS DE FARIA

**CORRELAÇÕES ENTRE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS,  
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E SOLUBILIDADE DO FULERENO  
C<sub>60</sub> EM ALCANOS**

Anápolis – Goiás  
2019

LARYSSA MISSIAS DE FARIA

**CORRELAÇÕES ENTRE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS,  
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E SOLUBILIDADE DO FULERENO  
C<sub>60</sub> EM ALCANOS**

Dissertação do Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Luciano Ribeiro

Anápolis- Goiás  
2019

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

d336c de Faria, Laryssa Missias  
CORRELAÇÕES ENTRE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS,  
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E SOLUBILIDADE DO FULERENO  
C60 EM ALCANOS / Laryssa Missias de Faria; orientador  
Luciano Ribeiro. -- Anápolis, 2019.  
48 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus  
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual  
de Goiás, 2019.

1. Constantes espectroscópicas. 2. Dunham. 3. DVR.  
4. Propriedades termodinâmicas. 5. Solubilidade. I.  
Ribeiro, Luciano, orient. II. Título.

**CORRELAÇÕES ENTRE CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS,  
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E SOLUBILIDADE DO FULERENO C<sub>60</sub> EM  
ALCANOS**

**LARYSSA MISSIAS DE FARIA**

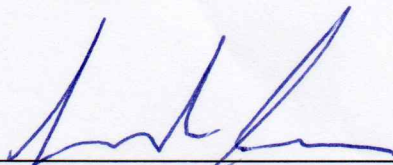
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Ciências Moleculares.

Aprovada em 24/07/2019 por:



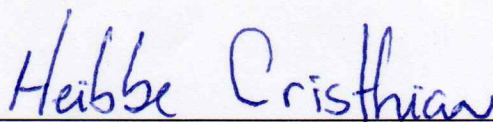
---

Prof. Dr. Luciano Ribeiro (Orientador/UEG)



---

Dr. Leonardo Evaristo de Sousa (UEG)



---

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira (UFG)

## **AGRADECIMENTOS**

- Agradeço a Deus pela minha existência e pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos.
- Agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano Ribeiro, pela dedicação, paciência e bom humor durante as orientações.
- Agradeço a todos os professores que contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico.
- Agradeço meus pais, Divaldo e Marly, pelo amor e dedicação que sempre me ofereceram.
- Agradeço meus irmãos, Analú e Lucas, pelo apoio e motivação.
- Agradeço meus sobrinhos, Pedro, João Paulo e Filipe, por alegrar meus dias com brincadeiras, sorrisos e carinho.
- Agradeço meu namorado, Jovair Miranda, pelo apoio, dedicação e amor.
- Agradeço minha prima e amiga, Edlainy Reis, que me acolheu em sua casa no período do mestrado.
- Agradeço todos os meus amigos que participam da minha vida e contribuíram de alguma forma nesse trajeto.
- Agradeço ao grupo QTEA pelo suporte.
- Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O estudo da solubilidade dos fulerenos é de fundamental importância tendo em vista a possibilidade de sua aplicação nas mais diversas áreas. O presente trabalho se dedica a investigação da solubilidade do fullereno  $C_{60}$  em alcanos. O sistema formado pelo fullereno e o solvente foi considerado uma aproximação de um sistema diatômico. Para a descrição do potencial da parte eletrônica foi utilizada a função analítica de Rydberg. As constantes espectroscópicas foram obtidas por duas metodologias distintas, o método de Dunham e o método da Representação da Variável Discreta. Através das constantes espectroscópicas são calculadas as propriedades termodinâmicas pela função de partição. Foi realizada a análise das propriedades espectroscópicas e termodinâmicas para os sistemas  $C_{60}$ -metano,  $C_{60}$ -propano,  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano,  $C_{60}$ -nonano,  $C_{60}$  undecano e  $C_{60}$ -tridecano. Para uma maior confiabilidade dessas análises, foram investigados alguns funcionais e conjunto de bases para os cálculos de estrutura eletrônica. Também foi investida qual a configuração do sistema é mais sugerida. Os valores calculados para a energia de dissociação demonstram uma tendência de aumento de acordo com o aumento do número de átomos do sistema. As constantes espectroscópicas calculadas através do método de Dunham e método da Representação da Variável Discreta apresentam uma satisfatória concordância. A variação da entropia para os sistemas analisados apresenta valor inferior ao valor da variação da entalpia, atrás dessa análise pode-se afirmar que as propriedades termodinâmicas obtidas demonstram que a espontaneidade é influenciada principalmente pela variação da entalpia. Foi observado ainda que a variação da entalpia seja governada pela variação de energia do sistema e que a maior contribuição relativa para a variação de energia é fornecida pelos valores da energia de dissociação. Para finalizar o trabalho foi realizada a análise da solubilidade versus parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos. Tal análise indica correlação entre solubilidade, constantes espectroscópicas e propriedades termodinâmicas.

**Palavras-chaves:** Constantes espectroscópicas; Dunham; DVR; Propriedades termodinâmicas; Função de partição; Solubilidade.

## ABSTRACT

The fullerenes solubility studies is it of fundamental importance in view of the possibility of their application in the most diverse areas. The present work is dedicated to investigate the solubility of C<sub>60</sub> fullerene in alkanes. The system formed by the fullerene and the solvent was considered an approximation of a diatomic system. The Rydberg analytical function was used to describe the potential of the electronic part. The spectroscopic constants were obtained by two different methodologies, the Dunham method and the Discrete Variable Representation method. Through the spectroscopic constants the thermodynamic properties are calculated by the partition function. Analyzes of the spectroscopic and thermodynamic properties for the C<sub>60</sub>-methane, C<sub>60</sub>-propane, C<sub>60</sub>-pentane, C<sub>60</sub>-heptane, C<sub>60</sub>-nonane, C<sub>60</sub>-undecane and C<sub>60</sub>-tridecane systems were carried out. For a greater reality from these analyzes, was investigated some functional and bases sets for the electronic structure calculations. It was also investigated which system configuration its most suggested. The calculated values for the dissociation energy showed tendency to increase as the number of atoms in system. The spectroscopic constants calculated by the Dunham method and the Discrete Variable Representation method present satisfactory agreement. The entropy variation for the analyzed systems has a value lower than the enthalpy change, behind this analysis can affirmed that the thermodynamic properties obtained show that the spontaneity is influenced mainly by the enthalpy variation. It was also observed that the enthalpy change is governed by the energy variation of the system and that the largest relative contribution to the energy variation is provided by the dissociation energy values. To finish the work was done the solubility analysis was carried out versus spectroscopic and thermodynamic parameters. Such analysis indicates correlation between solubility, spectroscopic constants and thermodynamic properties.

**Key words:** Spectroscopic properties; Dunham; DVR; Thermodynamic properties; Partition function; Solubility.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema molecular diatômico, onde A e B são os núcleos dos átomos, i e j são os elétrons. ....	13
Figura 2 – Descrição dos sistemas estudados (a) C <sub>60</sub> -metano, (b) C <sub>60</sub> -propano, (c) C <sub>60</sub> -pentano, (d) C <sub>60</sub> -heptano, (e) C <sub>60</sub> -nonano, (f) C <sub>60</sub> -undecano e (g) C <sub>60</sub> -tridecano. ....	22
Figura 3 – Representação esquemática na forma de um fluxograma da metodologia utilizada. ....	25
Figura 4 - CEPs calculadas com diferentes níveis de cálculo para o sistema C <sub>60</sub> -propano. ....	27
Figura 5- Sistema C <sub>60</sub> -pentano frontal em (a) e lateral em (b). ....	28
Figura 6 - Curva de energia potencial C <sub>60</sub> -pentano em duas configurações. ....	29
Figura 7 - CEPs calculadas para os sistemas C <sub>60</sub> -metano, C <sub>60</sub> -propano, C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano, C <sub>60</sub> -nonano, C <sub>60</sub> -undecano e tridecano usando o nível de cálculo $\omega$ B97XD/6-31G(d) com a configuração perpendicular a direção do <i>scan</i> rígido. ....	30
Figura 8 - Ajuste através da função Rydberg sobre o potencial de interação do sistemas C <sub>60</sub> -metano, C <sub>60</sub> -propano, C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano C <sub>60</sub> -nonano, C <sub>60</sub> -undecano e C <sub>60</sub> -tridecano. ....	33
Figura 9 - Variação da entalpia e da entropia para os sistemas analisados. ....	36
Figura 10- Variação de Gibbes para os sistemas C <sub>60</sub> -metano, C <sub>60</sub> -propano, C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano, C <sub>60</sub> -nonano, C <sub>60</sub> -undecano e C <sub>60</sub> -tridecano. ....	36
Figura 11 -Variação da capacidade térmica para os sistemas analisados. ....	38
Figura 12 - Valores da solubilidade dos sistemas C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano e C <sub>60</sub> -nonano versus $D_e$ (a) e $R_0$ (b). ....	39
Figura 13 - Valores da solubilidade dos sistemas C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano e C <sub>60</sub> -nonano versus $\omega_e$ (a) e $\omega_{exe}$ (b). ....	39
Figura 14 - Valores da solubilidade dos sistemas C <sub>60</sub> -pentano, C <sub>60</sub> -heptano e C <sub>60</sub> -nonano versus $\Delta G$ (a) e $\Delta S$ (b). ....	40
Figura 15 - Ajustes realizada através da função analítica de Rydberg para as níveis de cálculo $\omega$ B97XD/6-31G(d), $\omega$ B97XD/6-31+G(d), $\omega$ B97XD/6-311G(d), $\omega$ B97XD/LanI2dz, b3lyp/6-31G(d), m062x/6-31G(d) e b3lyp-GD3/6-31g(d). ....	46
Figura 16 - Ajustes realizado através da função analítica de Rydberg para as configurações do sistema C <sub>60</sub> -propano frontal em (a) e lateral em (b). ....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Energia de dissociação $D_e$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distância de equilíbrio $R_0$ ( $\text{Å}$ ) e a constante rotacional $B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as teorias de cálculo $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d)}$ , $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G(d)}$ , $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{G(d)}$ , $\omega\text{B97XD}/\text{Lanl2dz}$ , $\text{b3lyp}/6\text{-}31\text{G(d)}$ e $\text{m062x}/6\text{-}31\text{G(d)}$ para um único ponto. ....	28
Tabela 2 - Energia de dissociação $D_e$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), da distância de equilíbrio $R_0$ ( $\text{Å}$ ) e a constante rotacional $B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) para diferentes configurações.....	29
Tabela 3 - Energia de dissociação $D_e$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), da distância de equilíbrio $R_0$ ( $\text{Å}$ ) e a constante rotacional $B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os sistemas $\text{C}_{60}$ -metano, $\text{C}_{60}$ -propano, $\text{C}_{60}$ -pentano, $\text{C}_{60}$ -heptano, $\text{C}_{60}$ -nonano, $\text{C}_{60}$ undecano e $\text{C}_{60}$ -tridecano. ....	31
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o ajuste do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os sistemas $\text{C}_{60}$ -metano, $\text{C}_{60}$ -propano, $\text{C}_{60}$ -pentano e $\text{C}_{60}$ -heptano.....	32
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para o ajuste do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os sistemas $\text{C}_{60}$ -nonano, $\text{C}_{60}$ -undecano e $\text{C}_{60}$ -tridecano. ....	32
Tabela 6 - Constantes espectroscópicas para os sistemas $\text{C}_{60}$ -metano, $\text{C}_{60}$ -propano, $\text{C}_{60}$ -pentano, $\text{C}_{60}$ -heptano, $\text{C}_{60}$ -nonano, $\text{C}_{60}$ -undecano e $\text{C}_{60}$ -tridecano em $\text{cm}^{-1}$ . ....	34
Tabela 7 - Variação de Gibbs, da entalpia em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e da entropia a 300 K em $\text{kcal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os sistemas estudados. ....	37
Tabela 8- Valores da solubilidade dos sistemas $\text{C}_{60}$ -pentano, $\text{C}_{60}$ -heptano e $\text{C}_{60}$ -nonano versus $D_e$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), $R_0$ ( $\text{Å}$ ), $\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), $\omega_{\text{exe}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), $B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), $\Delta G$ ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e $\Delta S$ ( $\text{kcal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).....	40
Tabela 9 - Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os níveis de cálculo $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d)}$ , $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G(d)}$ e $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{G(d)}$ . ....	47
Tabela 10- Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os níveis de cálculo $\omega\text{B97XD}/\text{Lanl2dz}$ , $\text{b3lyp}/6\text{-}31\text{G(d)}$ , $\text{m062x}/6\text{-}31\text{G(d)}$ e $\text{b3lyp-GD3}/6\text{-}31\text{g(d)}$ . ....	47
Tabela 11 Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para a configuração frontal e lateral. ....	48

# Sumário

RESUMO .....	6
ABSTRACT .....	7
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS.....	9
1 INTRODUÇÃO .....	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	13
2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR.....	13
2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER .....	14
2.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL .....	15
2.4 MÉTODO DE REPRESENTAÇÃO DAS VARIÁVEIS DISCRETAS .....	16
2.5 EQUAÇÃO DA ENERGIA ROVIBRACIONAL DIATÔMICA .....	16
2.6 MÉTODO DE DUNHAM .....	18
2.7 CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	19
3 METODOLOGIA .....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	26
4.1 MAPEAMENTO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS .....	26
4.1.1 Elaboração de Curvas de Energia Potencial.....	26
4.1.2 Análises Espectroscópicas .....	31
4.1.3 Propriedades termodinâmicas.....	35
4.1.4 Solubilidade, parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos .....	38
5 CONCLUSÕES .....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
Apêndice A – Ajuste das CEPs para os níveis de cálculo $\omega$ B97XD/6-31G(d), $\omega$ B97XD/6-31+G(d), $\omega$ B97XD/6-311G(d), $\omega$ B97XD/LanI2dz, b3lyp/6-31G(d), e m062x/6-31G(d).....	46
Apêndice B – Ajuste realizado através da função de Rydberg para configuração frontal e lateral.....	48

# 1 INTRODUÇÃO

Os fulerenos constituem uma classe de nanomoléculas formados por dezenas de átomos de carbono. Tais moléculas geralmente são organizadas em uma rede de hexágonos ligados por pentágonos, que dão a curvatura de esfera da molécula. Os primeiros relatos do fulereno  $C_{60}$  ocorreram em 1985 por Robert F. Curl, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley (KROTO et al., 1985).

Existem registros desta molécula em meio natural nos mais distintos locais geológicos (BUSECK; TSIPURSKY; HETTICH, 1992), como em uma cratera de um impacto de um meteorito (BECKER et al., 1994), em fósseis de dinossauros (ZHENXIA WANG et al., 1998) e até mesmo no espaço interestelar (BERNE; TIELENS, 2011). As formas de fulerenos mais abundantes na natureza são  $C_{60}$  e  $C_{70}$  (BUSECK, 2002).

Diante da importância dos fulerenos, desde 1985 já foram publicadas várias revisões por diversos grupos de pesquisa. Já foram relatadas aplicações de fulerenos em cosméticos (BENN; WESTERHOFF; HERCKES, 2011), em estudos biológicos, na medicina (ANILKUMAR et al., 2011; CALVARES; ZERBETTO, 2010; CASTRO et al., 2017; NAVARRO et al., 2017; RYAN, J. J., BATEMAN, H. R., STOVER, 2007) e na aplicação em células fotovoltaicas (KA; HWANG; KIM, 2017), dentre outras.

Os fulerenos e seus derivados demonstram uma crescente relevância em biologia e medicina, principalmente devido às propriedades eletrônicas e estruturais únicas que os tornam excelentes candidatos à funcionalização múltipla (CASTRO et al., 2017). Entre as aplicações biomédicas dos derivados ativos de fulereno pode-se citar a atividade antiviral (DURDAGI et al., 2009), terapia fotodinâmica (MROZ et al., 2007), propriedades antioxidantes (CHISTYAKOV et al., 2013), anticancerígenas e imunológicas.

Desde a sua descoberta, as propriedades termodinâmicas (KOLKER et al., 2007; LEIDER; KRIKORIAN; YOUNG, 1973) dos *buckyballs* (como também são conhecidos os fulerenos) bem como a solubilidade (CHENG; CAI, 2017; DANAUSKAS; JURIS, 2001; GHARAGHEIZI; ALAMDARI, 2008; GUPTA; BASANT, 2018; HEYMANN, 1892; MARCUS et al., 2001; MINEVA et al., 2011; RUOFF et al., 1993) tem sido estudadas. A solubilidade dos fulerenos foi

investigada com metodologias distintas, no entanto, não é previsível e não há uma teoria confiável para explicar o comportamento de fulerenos em vários solventes (GOODARZI et al., 2017; PETROVA et al., 2011).

A solubilidade dos fulerenos em alguns solventes apresenta limitações à pesquisa avançada e desenvolvimento tecnológico utilizando esses novos materiais (GUPTA; BASANT, 2018). Diferentes estratégias têm sido exploradas para entender o comportamento dos fulerenos em solventes, uma vez que solubilizados em meio biológico, suas excelentes propriedades tornam útil para aplicações biomédicas (GOODARZI et al., 2017).

Diante da importância de uma compreensão mais profunda da interação de fulerenos com solventes orgânicos, o presente trabalho tem como objetivo calcular algumas propriedades resultantes da interação do fulereno com o solvente que influencia a solubilidade do fulereno C<sub>60</sub> em solventes orgânicos.

O estudo é fundamentado na busca da relação da solubilidade com as propriedades termodinâmicas da interação entre a molécula C<sub>60</sub> e solventes orgânicos. Para a determinação das propriedades termodinâmicas foram utilizadas metodologias baseadas nos conceitos da mecânica quântica, considerando que o sistema formado pelo fulereno e o solvente se comporta como um sistema diatômico.

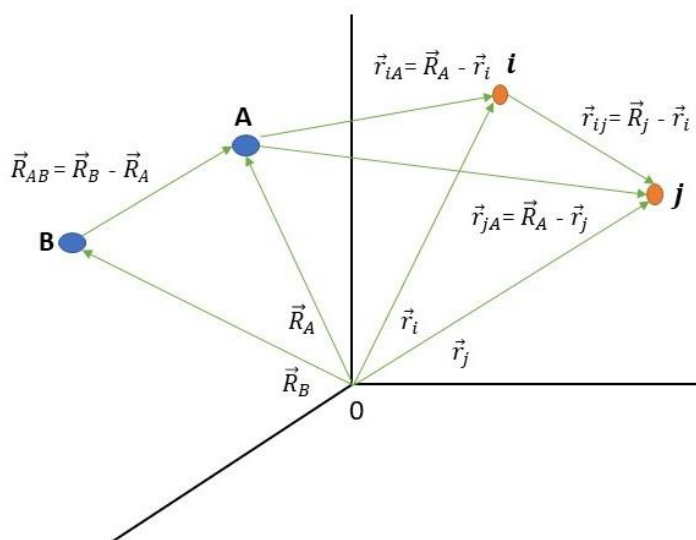
Tendo em vista o apresentado, a primeira etapa do estudo é dedicada a construção e ajuste de curvas de energia potencial (CEPs) para os sistemas em análise. Com isso, buscou-se obter as constantes espectroscópicas de sistemas diatômicos (MACHADO et al., 2012; CUNHA et al., 2014). De posse dessas constantes obtivemos as propriedades termodinâmicas (BAGGIO et al., 2017). Para finalizar o trabalho esboçamos gráficos da solubilidade *versus* constantes espectroscópica e propriedades termodinâmicas com o intuito de encontrar uma correlação entre elas.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR

Para o estudo de qualquer propriedade em nível atômico é necessário a resolução da equação de Schrödinger do sistema molecular, ou seja, é necessário analisar o comportamento dos núcleos e dos elétrons em um sistema molecular simultaneamente. Um sistema molecular diatômico em um eixo de coordenadas euclidianas pode ser representado como, descrito na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática de um sistema molecular diatômico, onde A e B são os núcleos dos átomos, i e j são os elétrons.



A resolução da equação de Schrödinger é possível apenas para sistemas relativamente simples, porém, essas soluções são o ponto de partida para aproximação da solução de problemas mais complexos.

O Hamiltoniano para sistemas moleculares é dado por,

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.1)$$

sendo,  $\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$  o operador energia cinética dos núcleos,  $\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$  operador energia cinética dos elétrons,  $\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$  interação eletrostática

entre os núcleos,  $\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$  é a representação da interação eletrostática entre os elétrons e os núcleos e  $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  corresponde a interação eletrostática entre os elétrons. Os termos  $R_{AB}, r_{iA}$  e  $r_{ij}$  correspondem às distâncias elétron-núcleo, respectivamente. (SZABO; OSTLUND, 1996).

A solução analítica da Eq. 2.1 é inviável para sistemas moleculares devido ao grande número de interações. Para resolver esse impasse são utilizadas algumas aproximações. A aproximação de Born-Oppenheimer apresenta uma proposta importante para contornar a dificuldade de solucionar esses problemas.

## 2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A aproximação de Born-Oppenheimer foi proposta em 1927 por Max Born e J Robert Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Essa aproximação é baseada no teorema adiabático, no qual afirma que se uma alteração no sistema for suficientemente lenta de modo que permita uma adaptação instantânea, o seu auto estado é mantido. A resolução da equação de Schrödinger eletrônica representada pela Eq. 2.2 fornece valores de energia potencial relacionada à interação nuclear. Em um sistema diatômico a equação de Schrödinger eletrônica é resolvida para diferentes configurações moleculares para a descrição da dinâmica nuclear.

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\vec{r}, \vec{R}_{AB}) = -\epsilon(\vec{r}, \vec{R}_{AB}) \phi(\vec{r}, \vec{R}_{AB}). \quad (2.2)$$

A Eq. 2.3 ilustra a equação de Schrödinger nuclear.

$$\left[ -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\vec{R}_{AB}) \right] \chi(\vec{R}_{AB}) = E \chi(\vec{R}_{AB}). \quad (2.3)$$

Para a solução analítica da Eq. 2.3, é necessária para a obtenção das energias rovibracionais associadas aos movimentos de rotação e vibração da molécula.

## 2.3 CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL

A obtenção da curva de energia potencial (CEP) é uma condição indispensável para o estudo das propriedades espectroscópicas e análise dos processos adiabáticos do sistema molecular. A CEP é obtida através da solução da equação de Schrödinger eletrônica para várias configurações nucleares.

Porém, a solução analítica da equação de Schrödinger eletrônica não é possível para todas as configurações moleculares existentes e conseqüentemente a descrição do potencial torna-se incompleto. Essa situação pode ser contornada utilizando-se as funções de potencial analíticas para a completa descrição do potencial efetivo. No presente trabalho foi utilizada a função analítica de Rydberg (RYDBERG, 1933) representada pela Eq. 2.4, expandida até a sexta ordem. A exponencial presente na função analítica representa um fator de amortização, o que garante um comportamento fisicamente aceitável para os potenciais.

$$V(\rho) = -D_e \left( 1 + \sum_{j=1}^6 a_j \rho^j \right) e^{-a_1 \rho}, \quad (2.4)$$

os termos  $a_j$  são os coeficientes a serem determinados,  $D_e$  é a energia de dissociação e  $\rho$  é dado por  $\rho = R - R_0$ , em que  $R_0$  é a distância de equilíbrio. Os cálculos dos erros no ajuste das CEPs ponto a ponto foram realizados utilizando a função objeto (chi-quadrado) representada pela Eq. 2.5

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_I^N (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2, \quad (2.5)$$

onde, N representa o número de pontos,  $E_{fit}$  a energia ajustada e  $E_{cal}$  a energia calculada.

Para um melhor ajuste na curva de energia potencial pode-se utilizar funções analíticas generalizadas. Para otimização da função analítica de Rydberg utiliza-se o método GSA (do inglês – *Generalized Simulated Annealing*) (MUNDIM; TSALLIS, 1998). Esse método computacional de otimização é baseado em dinâmica estocástica que permite a identificação de máximos e mínimo de funções.



O método GSA foi reproduzido a partir da distribuição de Tsallis como distribuição de visitação, aplicando funções de temperatura, distribuição de visitação e probabilidade de aceitação. O método GSA é utilizado e mostra eficiência em problemas para obter os mínimos locais e globais.

## 2.4 MÉTODO DE REPRESENTAÇÃO DAS VARIÁVEIS DISCRETAS

O método de Representação das variáveis discretas (DVR do inglês: *Discrete Variable Representation*) é um método numérico utilizado para a solução de problemas de química quântica. No presente trabalho essa metodologia foi utilizada para resolver a equação de Schroedinger nuclear. Através do método DVR obteve-se um conjunto de energias em função da distância que combinada com a equação da energia rovibracional diatômica é capaz de computar as constantes espectroscópicas de interesse.

O método DVR consiste em uma técnica que possibilita a determinação de soluções para equações da mecânica quântica, para estados em que a dependência temporal ou estacionária. Utilizamos quadraturas gaussianas ao empregarmos o DVR para o cálculo dos elementos da matriz de energia potencial, e ao mesmo tempo, os elementos da matriz de energia cinética podem ser calculados analiticamente.

## 2.5 EQUAÇÃO DA ENERGIA ROVIBRACIONAL DIATÔMICA

Os movimentos rotacionais e vibracionais não ocorrem separadamente, de maneira que podem ser acoplados em um único autovalor. Como os espectros vibracionais e rotacionais estão interligados, pode-se determinar o espectro rovibracional utilizando o modelo do oscilador harmônico simples com o modelo do rotor rígido.

Pode-se escrever o hamiltoniano desse sistema como a Eq. 2.6

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (2.6)$$

Escrevendo-se os autovalores rovibracionais como sendo a soma dos valores vibracionais e rotacionais tem-se a Eq. 2.7

$$\varepsilon^{rov}(v, j) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e + B_e J(J + 1), \quad (2.7)$$

onde,  $B_e$  é a constante rotacional de equilíbrio dada pela Eq. 2.8

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_0^2}. \quad (2.8)$$

Quando a molécula executa movimento de rotação, o momento de inércia  $\mu R_0^2$  sofre uma pequena variação. Essa variação ocorre devido a uma pequena oscilação da distância intermolecular de equilíbrio. Com isso, observa-se que  $B_e$  possui uma dependência com o número quântico vibracional  $v$ . Essa dependência pode ser representada por uma perturbação na energia rotacional, ilustrada na Eq. 2.9

$$\varepsilon^{rot}(J) = \left[ B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J + 1). \quad (2.9)$$

A parte vibracional do espectro pode ser expandida em torno de  $\left(v + \frac{1}{2}\right)$  para a representação de contribuições de ordens superiores. Dessa forma, a energia vibracional pode então ser representada pela Eq. 2.10 como,

$$\varepsilon^{vib}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3. \quad (2.10)$$

Substituindo a Eq. 2.10 e considerando-se a perturbação apresentada pela Eq. 2.9 e na Eq. 2.6, temos a equação da energia rovibracional diatômica apresentada pela Eq. 2.11

$$\begin{aligned} \varepsilon^{rov}(v) = & \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \\ & + \left[ B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J + 1). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Para o cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais relaciona-se os autovalores da equação de Schroedinger nuclear com a Eq. 2.11 e obtêm o seguinte sistema de equações:

$$\omega_e = \frac{1}{24} [14(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 93(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) - 23(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})], \quad (2.12)$$

$$\omega_e x_e = \frac{1}{4} [13(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 11(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})],$$

$$\omega_e y_e = \frac{1}{6} [3(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})],$$

$$\alpha_e = \frac{1}{8} [-12(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) - 4(\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e],$$

$$\gamma_e = \frac{1}{4} [-2(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) - 4(\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e].$$

Dessa forma, computamos as seguintes constantes espectroscópicas,  $\omega_e$  que está associada a frequência de equilíbrio vibracional harmônica,  $\omega_e x_e$  representa a constante anarmônica,  $\omega_e y_e$  é a segunda constante anarmônica e as constantes de acoplamento rotacional  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ .

## 2.6 MÉTODO DE DUNHAM

O método de Dunham foi desenvolvido em 1932 e consiste basicamente em fórmulas de derivadas da teoria da perturbação, no qual o potencial é expandido em uma série de Taylor, em torno da distância de equilíbrio  $R_0$  (DUNHAM, 1932).

O potencial expandido em uma série de Taylor em torno de  $R_0$  é dado pela Eq. 2.13 como,

$$V(R) = V(R_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{d^2V}{dR^2} \right) (R - R_0)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d^3V}{dR^3} \right) (R - R_0)^3 + \frac{1}{4!} \left( \frac{d^4V}{dR^4} \right) (R - R_0)^4. \quad (2.13)$$

Pode-se simplificar a Eq. 2.13 fazendo  $d_2$ ,  $d_3$  e  $d_4$  serem as derivadas de segunda, terceira e quarta ordem,

$$V(R) = V(R_0) + \frac{1}{2!} d_2 \rho^2 + \frac{1}{3!} d_3 \rho^3 + \frac{1}{4!} d_4 \rho^4 + \dots \quad (2.14)$$

Foi demonstrado por Dunham que as constantes espectroscópicas que multiplicam os termos  $\left( \nu + \frac{1}{2} \right)$ , da Eq. 2.14 podem ser escritas em termos das derivadas parciais do potencial.

A derivada segunda do potencial pode ser escrita como Eq. 2.15

$$d_2 = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2. \quad (2.15)$$

A Eq.2.16 apresenta a derivada terceira do potencial como,

$$d_3 = -\frac{3d_2}{R_e} \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right). \quad (2.16)$$

Enquanto a derivada quarta do potencial é dada pela Eq.2.17,

$$d_4 = \frac{d_2}{R_e^2} \left[ 15 \left( 1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right) - \frac{8\omega_e x_e}{B_e} \right]. \quad (2.17)$$

Mediante a resolução do sistema obtido pelas Eqs. 2.15, 2.16 e 2.17, pode-se determinar as constantes espectroscópicas.

## 2.7 CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Empregando-se a função de partição rovibracional do rotor anarmônico não rígido, utilizando-se os valores das constantes espectroscópicas foram obtidas as propriedades termodinâmicas.

Para os cálculos das propriedades termodinâmicas foram considerados dois estágios do sistema, onde para a condição em que as espécies estão completamente separadas a função de partição foi descrita como sendo a de uma molécula monatómica, de modo que a energia do monômero é dada por  $Q_{fulereno} = Q_{solvente}$ . A pressão padrão utilizada foi de 1 bar e as espécies foram tratadas como gases ideais na parte translacional. Para a condição em que ocorre a formação dos sistemas a função de partição foi escrita como  $Q = Q_{ele} Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib}$ , desta maneira, a função de partição vibracional inclui efeitos anarmônicos e rotor não-rígido no modo normal da interação fulereno-solvente.

A função de partição incluindo as energias rotacionais, vibracionais é definida por  $g(v, J) = 2J + 1$  e as energias rovibracionais são demonstradas na eq. 2.11. Para definir  $v_{max}$  fazemos  $J = 0$  na Eq. 2.11 de modo que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,0} = & \left( \omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4} \omega_e y_e \right) v - \omega_e x_e v^2 + \omega_e y_e v^3 \\ & + \left( \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Para que a Eq. 2.18 tenha um significado físico,  $\varepsilon_{v,0} < D_e$ , isto é,  $v_{max}$  é o maior inteiro que satisfaz esta desigualdade. Como a função de partição vibracional não é muito sensível a este limite superior no somatório, devido ao sinal negativo no argumento da função exponencial podemos aproximar o valor de  $v_{max}$ .

A definição do valor máximo do número quântico rotacional  $J(v)_{max}$  para um determinado  $v \leq v_{max}$ , o procedimento é bastante similar:  $J(v)_{max}$  é o maior inteiro em que  $\varepsilon_{v,J} < D_e$ . Portanto, para cada nível, é possível aproximar a contribuição rotacional para a função de partição devido as massas relativamente grandes do sistema “diatômico”. Como as massas são elevadas, os níveis de energia rotacional aproximam-se uns dos outros, podendo considerar que  $J(v)_{max} = \infty$  ao se transformar  $Q_{rot}Q_{vib}(T)$  em

$$Q_{vib,rot}(T) = e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e\right)/k_B T} \times \sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e\right)v + \left(-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e\right)v^2\right]/k_B T} \times \sum_{J=0}^{J_{max}} (2J+1) e^{-\left[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right]/k_B T}.$$

Adotando a formula para somatórios de Euler–Mac Laurin para função contínua temos a função de partição rovibracional do rotor anarmônico não rígido demonstra da na Eq. 2.19.

$$Q_{rov} = e^{-\left[\frac{\omega_e - \omega_e x_e + \omega_e y_e}{2} - \frac{\omega_e x_e}{4} + \frac{\omega_e y_e}{8}\right]/k_B T} \times \sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e\right)v + \left(-\omega_e x_e + \frac{3}{2}\omega_e y_e\right)v^2\right]/k_B T} \times \left\{ \frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)} + \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)}{(15 k_B T)} + \frac{1}{720} \left[ \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^2}{(k_B T)^2} - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^3}{(k_B T)^3} \right] \right\}. \quad (2.19)$$

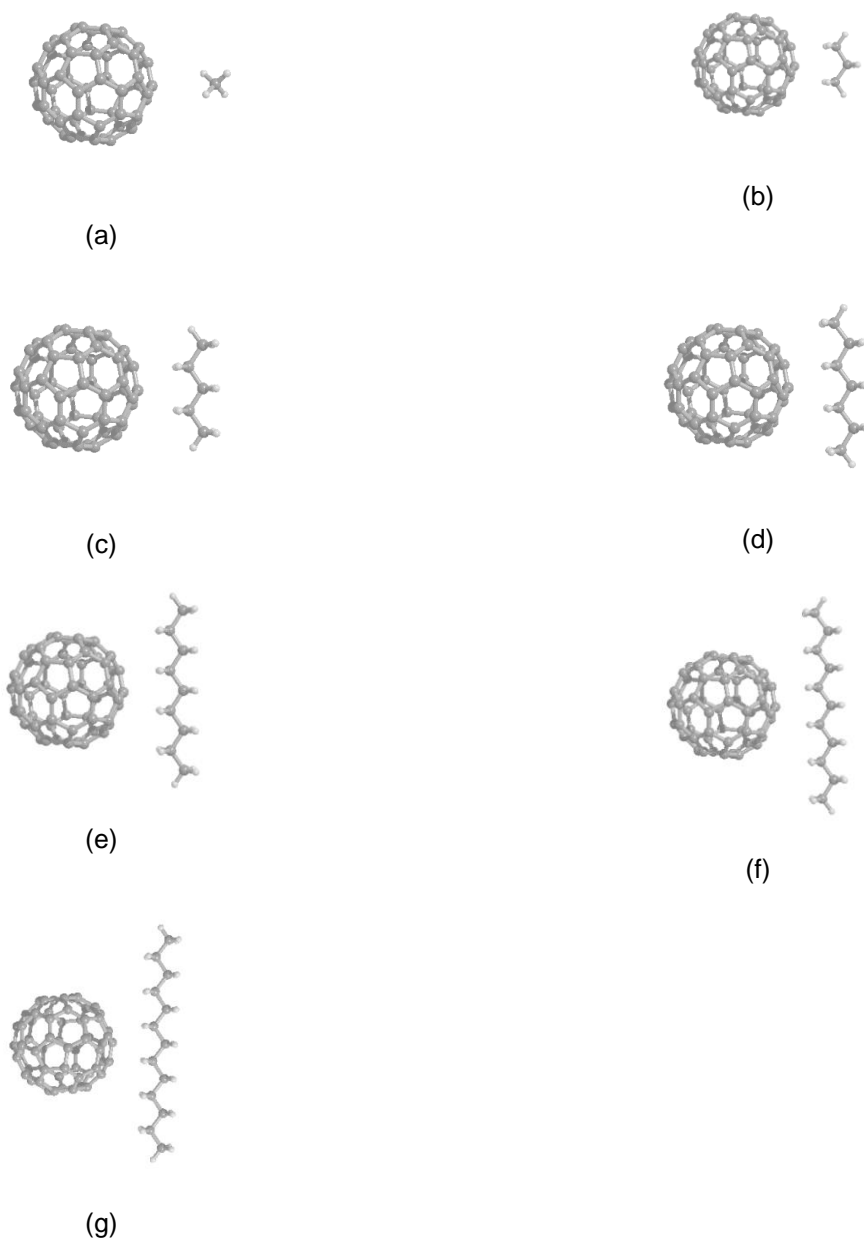
Para a determinação do número de máximos de níveis vibracionais existentes nas CEPs dos sistemas estudados foram observados os valores de  $D_e$ . Com os valores de  $D_e$  convertidos em  $\text{cm}^{-1}$  pode-se verificar qual o valor do último nível energético vibracional para cada sistema.

A função de partição rovibracional do rotor anarmônico não rígido foi escolhida para os cálculos das propriedades termodinâmicas por considerar os efeitos das correções anarmônicas no movimento vibracional e os efeitos gerados por um rotor não rígido na vibração intermolecular. A função é demonstrada na Eq. 2.19, e definida de modo mais detalhado em (BAGGIO et al., 2017).

### 3 METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho é baseada em conceitos da mecânica quântica, na qual foi investigada a energia de interação através de CEPs entre o fulereno e alcanos. A partir da energia das CEPs foram analisadas as constantes espectroscópicas e as propriedades termodinâmicas para os sistemas  $C_{60}$ -metano,  $C_{60}$ -propano,  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano,  $C_{60}$ -nonano,  $C_{60}$ -undecano e  $C_{60}$ -tridecano, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Descrição dos sistemas estudados (a)  $C_{60}$ -metano, (b)  $C_{60}$ -propano, (c)  $C_{60}$ -pentano, (d)  $C_{60}$ -heptano, (e)  $C_{60}$ -nonano, (f)  $C_{60}$ -undecano e (g)  $C_{60}$ -tridecano.



Na elaboração das CEPs, em todos os sistemas, o fulereno foi mantido fixo e os solventes foram afastados em intervalos de 0,10 Å até que os valores da energia de interação não sofressem grandes variações. Esse procedimento é comumente conhecido como de *scan* rígido.

Na técnica de *scan* rígido as energias são calculadas sem que a geometria seja otimizada em cada passo, permitindo assim um menor custo computacional. No entanto, essa aproximação despreza possíveis variações na energia devidas um rearranjo estrutural.

Os cálculos de estrutura eletrônica para a construção das curvas de energia potencial para o sistema C<sub>60</sub>-propano foi realizado empregando-se os níveis de teoria ωB97XD/6-31G(d), ωB97XD/6-31+G(d), ωB97XD/6-311G(d), ωB97XD/LanI2dz e b3lyp/6-31G(d) (CHAI; HEAD-GORDON, 2008), e todo o cálculo foram executados no programa Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009). Através desta análise observou-se o nível de cálculo ωB97XD/6-31G(d) apresentou uma boa reprodução da energia de interação do sistema em um bom custo computacional.

Outro fator observado foi a orientação do alceno em relação ao fulereno. Foi observada a interação do fulereno C<sub>60</sub> com o solvente pentano ao longo do *scan* rígido (0°), posição lateral e perpendicular ao diâmetro do *scan* rígido (90°), posição frontal. Essa análise foi necessária para indicar qual a configuração de menor energia.

A energia eletrônica de interação entre o fulereno e o solvente será obtida através da equação Eq. 3.1

$$E_{\text{eletrônica}} = E_{\text{fulereno+ solvente}} - (E_{\text{fulereno}} + E_{\text{solvente}}), \quad (3.1)$$

onde,  $E_{\text{eletrônica}}$  representa a energia eletrônica de interação entre o fulereno e o solvente,  $E_{\text{fulereno}}$  e  $E_{\text{solvente}}$  representa a energia do fulereno e do solvente respectivamente.  $E_{\text{fulereno+ solvente}}$  representa a energia de interação entre o fulereno e o solvente.

Foi realizada a correção do erro de superposição de função de base (BSSE – *basis set superposition error*), pois quando átomos de moléculas



distintas se aproximam, o conjunto de funções de base dos monômeros se sobrepõe levando à diminuição artificial da energia de interação do sistema.

A função analítica de Rydberg descrita pela Eq. 2.4, foi utilizada para o ajuste da curva de energia potencial. Na função de Rydberg os coeficientes foram otimizados usando o método de otimização global GSA.

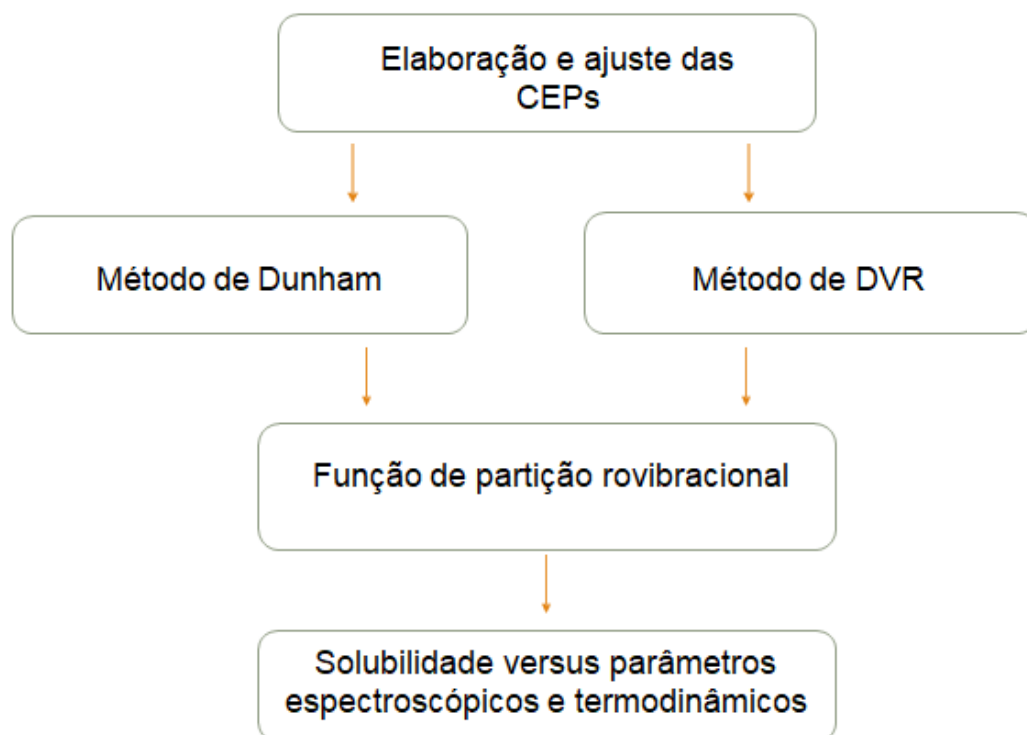
As constantes espectroscópicas foram obtidas por duas metodologias distintas. A constante espectroscópica vibracional harmônica  $\omega_e$ , a constante anarmônica  $\omega_e x_e$  e a constante de acoplamento rotacional  $\alpha_e$  foram obtidas através da combinação das energias rovibracionais (Eq. 2.12) com o método de DVR (LIGHT; HAMILTON; LILL, 1985; NETO; COSTA, 1998). Outra metodologia utilizada para avaliar as constantes espectroscópicas foi o método de Dunham (DUNHAM, 1932).

A função de partição rovibracional do rotor anarmônico não rígido foi o método usado para obtenção das propriedades termodinâmicas. Essa metodologia relaciona as constantes espectroscópicas obtidas pelos métodos de Dunham e DVR para a obtenção das funções termodinâmicas. No trabalho de Baggio e colaboradores (BAGGIO et al., 2017) pode-se encontrar a descrição completa dessa metodologia.

Para investigar a relação da solubilidade com parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos foram esboçado gráficos da solubilidade versus energia de dissociação, distância de equilíbrio, as constantes espectroscópicas  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e as propriedades termodinâmicas  $\Delta G$  e  $\Delta S$ . Os valores das solubilidades foram retirados da literatura do trabalho de Semenov e colaboradores (SEMENOV et al., 2010).

A metodologia por ser simplificada pelo fluxograma da Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática na forma de um fluxograma da metodologia utilizada.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentamos as curvas de energia potencial e seus respectivos ajustes, as constantes espectroscópicas e as propriedades termodinâmicas para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano. Também são descritos as relações entre a solubilidade versus parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos.

### 4.1 MAPEAMENTO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

#### 4.1.1 Elaboração de Curvas de Energia Potencial

Na presente seção, são apresentados os resultados de análises de funcionais, bases e configurações para a construção das CEPs. Também serão analisados os valores da distância de equilíbrio e energia de dissociação para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano.

Foram realizados testes com os funcionais  $\omega$ B97XD, B3lyp, B3lyp-GD3 e M062x e os conjuntos de bases 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-311G(d) e Lanl2dz como apresentados na Figura 4. Os ajustes através da função Rydberg (Eq. 2.4) sobre o potencial de interação rescritos na Figura 15, parâmetros utilizados para a conformação das CEPs e o valor médio do erro do ajuste,  $\chi^2$  (Eq. 2.5) para essas CEPs são apresentados nas Tabelas 9 e 10, que são descritas no Apêndice A. Na Tabela 1 temos a energia de dissociação, a distância de equilíbrio, constante rovibracional e o tempo de cálculo de um ponto para esses níveis de cálculo.

Nota-se que há uma coerência entre os resultados obtidos utilizando o funcional  $\omega$ B97XD combinado com diferentes bases, pois não ocorreu diferenças significativas para os valores de  $D_e$ , a variação do  $R_0$  não ultrapassou 0,09 Å. O nível de cálculo  $\omega$ B97XD/6-31G(d) foi o que apresentou melhor desempenho computacional. O funcional B3lyp não apresenta eficiência na reprodução da energia de interação, mas quando é incluída a correção de dispersão ele apresenta energia de interação com diferença de 0,43 kcal.mol<sup>-1</sup> em relação ao nível de cálculo  $\omega$ B97XD/6-31G(d) e diferença de 0,08 Å para

R<sub>0</sub>. O funcional m062x apresenta uma diferença 1,62 kcal·mol<sup>-1</sup> em relação a energia de interação do ωB97XD/6-31G(d). O nível de cálculo que demonstrou maior eficácia na reprodução das CEPs para os sistemas em questão foi o ωB97XD/6-31G(d) por apresentar um bom custo benefício e uma boa reprodução da energia dos sistemas. O funcional ωB97XD foi selecionado porque inclui o modelo de dispersão empírica. Esse método adiciona um termo extra à energia obtidas pelos cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) para considerar as interações de dispersão de London (SILVA et al., 2018).

Figura 4 - CEPs calculadas com diferentes níveis de cálculo para o sistema C<sub>60</sub>-propano.

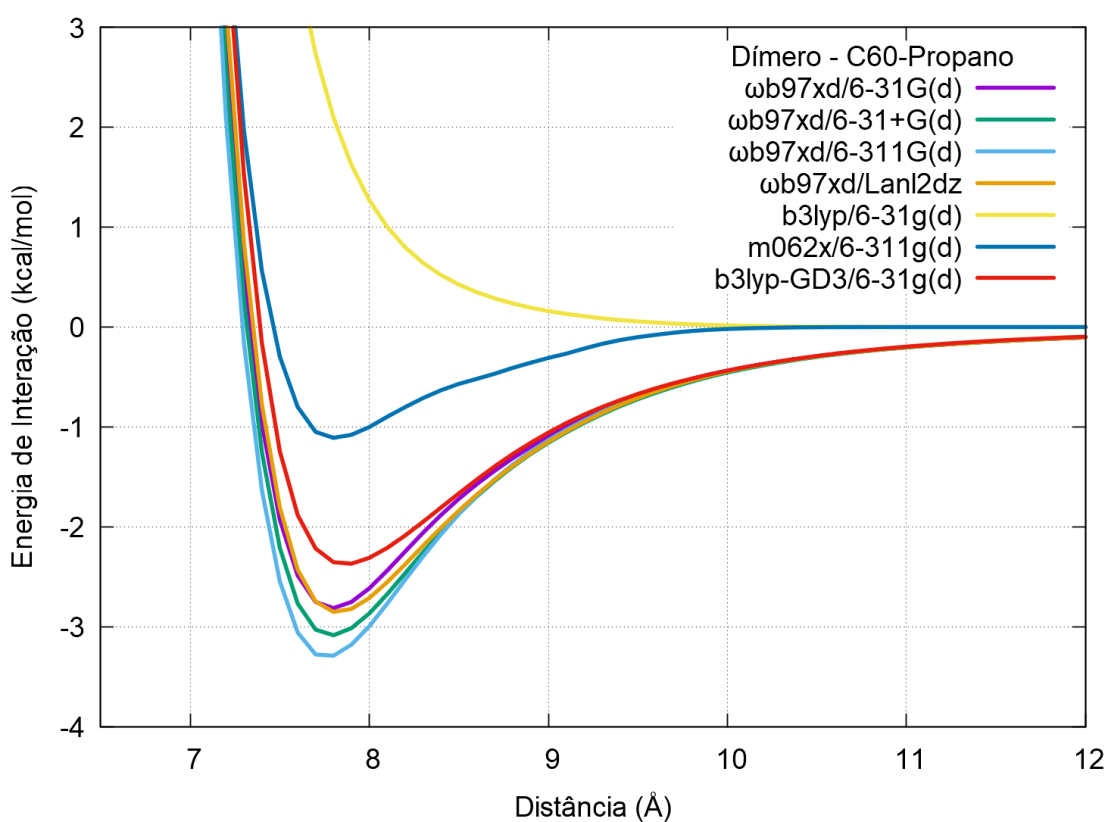
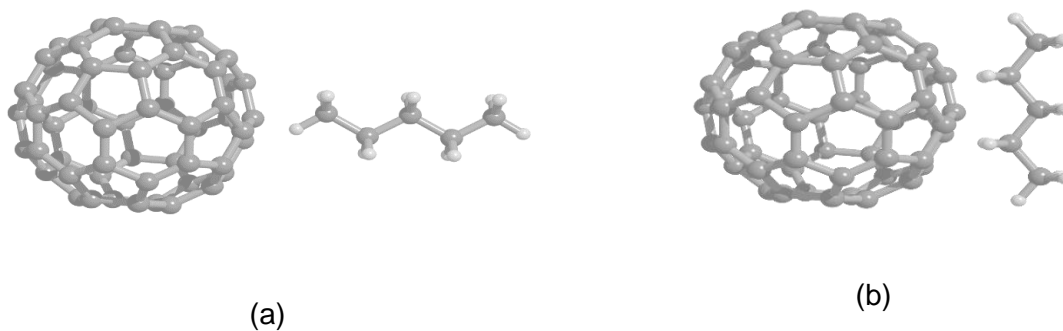


Tabela 1- Energia de dissociação  $D_e$  ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), distância de equilíbrio  $R_0$  ( $\text{\AA}$ ) e a constante rotacional  $B_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os níveis de cálculo  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d)}$ ,  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G(d)}$ ,  $\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{G(d)}$ ,  $\omega\text{B97XD}/\text{Lanl2dz}$ ,  $\text{b3lyp}/6\text{-}31\text{G(d)}$  e  $\text{m062x}/6\text{-}31\text{G(d)}$  para um único ponto.

Nível de cálculo	$D_e$	$R_0$	$B_e \times 10^{-3}$	$\omega_e$
$\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{G(d)}$	2,71	7,79	6,69	60,30
$\omega\text{B97XD}/6\text{-}31\text{+G(d)}$	2,97	7,79	6,68	60,43
$\omega\text{B97XD}/6\text{-}311\text{G(d)}$	3,17	7,73	6,74	63,74
$\omega\text{B97XD}/\text{Lanl2dz}$	2,74	7,82	6,60	56,78
$\text{b3lyp}/6\text{-}31\text{G(d)}$	-	-	-	-
$\text{m062x}/6\text{-}31\text{G(d)}$	1,09	7,82	6,65	45,85
$\text{b3lyp-GD3}/6\text{-}31\text{G(d)}$	2,28	7,87	6,55	50,03

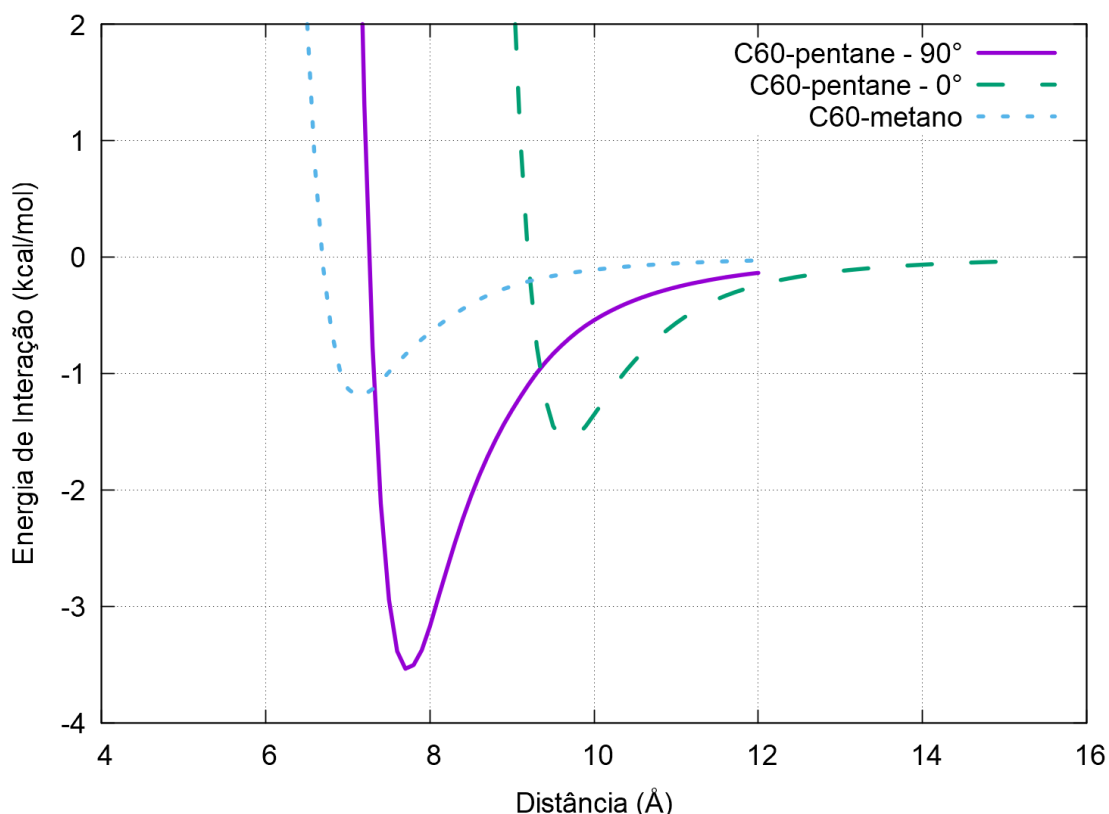
Outro fator observado na construção das CEPs é a orientação do alceno em relação ao fulereno. Na Figura 5 podemos observar a configuração do fulereno  $\text{C}_{60}$  com o solvente pentano frontal em (a) e o fulereno  $\text{C}_{60}$  com o solvente pentano lateral em (b).

Figura 5- Sistema  $\text{C}_{60}$ -pentano frontal em (a) e lateral em (b).



Na Figura 6 são apresentadas as energias de interações do fulereno C<sub>60</sub> com os alcanos metano (tracejado azul), pentano ao longo do diâmetro (tracejado verde) e perpendicular ao diâmetro (linha roxa). Pode-se notar através da Figura 6 e dos valores de D<sub>e</sub> da Tabela 2 que a CEP para o pentano perpendicular ao diâmetro apresenta maior profundidade no poço, evidenciando que essa configuração é a mais indicada para o sistema em questão.

Figura 6 - Curva de energia potencial C<sub>60</sub>-pentano em duas configurações.



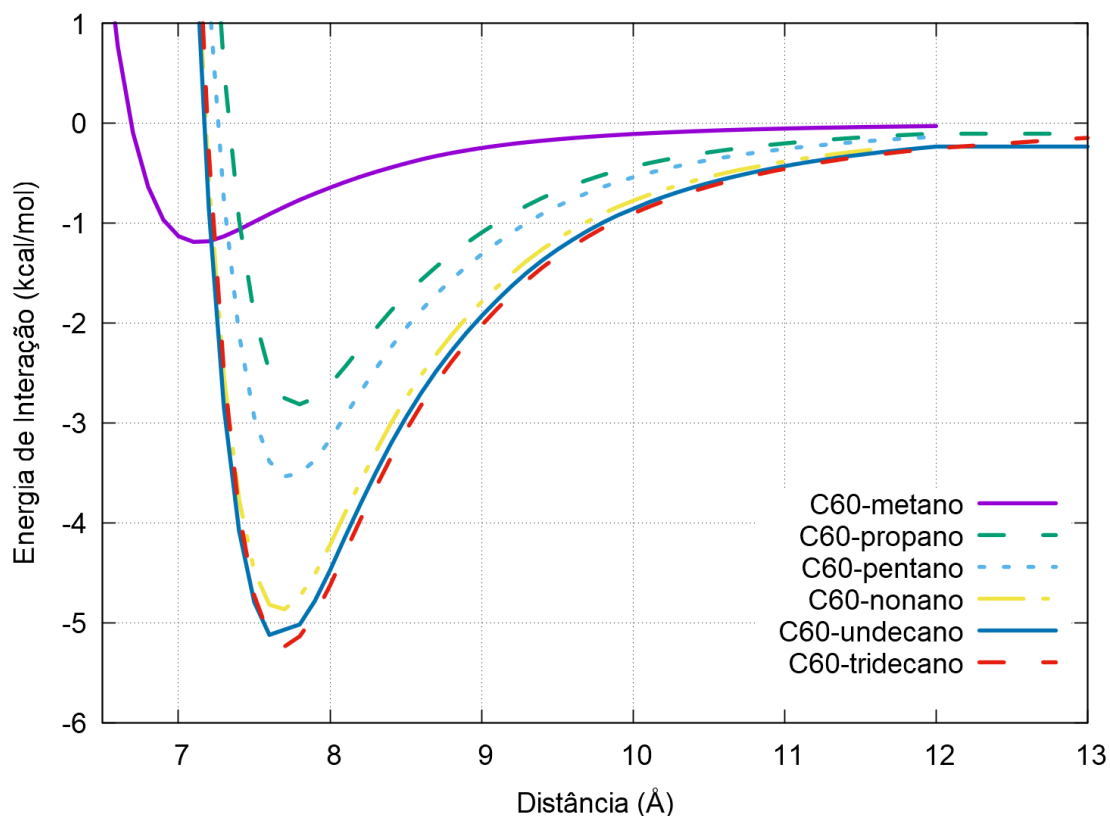
Os valores de D<sub>e</sub>, R<sub>0</sub> e B<sub>e</sub> para o sistema C<sub>60</sub>-pentano em duas configurações estão descritos na Tabela 2. A distância de equilíbrio sofre uma variação de 1,94 Å de um sistema para outro. Os valores da constante rotacional também se divergem. Os ajustes sobre o potencial de interação rescrito na Figura 16, os parâmetros utilizados para a conformação das CEPs e o valor médio do erro do ajuste para essas CEPs são apresentados na Tabelas 11, que são descritas no Apêndice B.

Tabela 2 - Energia de dissociação D<sub>e</sub> (kcal·mol<sup>-1</sup>), da distância de equilíbrio R<sub>0</sub> (Å) e a constante rotacional B<sub>e</sub> (cm<sup>-1</sup>) para diferentes configurações.

Sistema	$D_e$	$R_0$	$B_e$	$\omega_e$
C <sub>60</sub> -pentano – Frontal	3,40	7,73	0,00430	52,66
C <sub>60</sub> -pentano – Lateral	1,53	9,67	0,03287	34,20

Na Figura 7 são apresentadas as curvas de energia potencial para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano.

Figura 7 - CEPs calculadas para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e tridecano usando o nível de cálculo  $\omega$ B97XD/6-31G(d) com a configuração perpendicular a direção do *scan* rígido.



Pode-se notar através da análise da Figura 7, que conforme há aumento no número de átomos nos sistemas a interação intermolecular é intensificada, esse fato pode ser observado através do aumento da profundidade da CEP. Conforme pode ser observado na Figura 7 e nas Tabelas 3 o valor da energia de dissociação  $D_e$  aumenta de acordo com o aumento de átomos no sistema. Os valores de  $D_e$ , a distância de equilíbrio  $R_0$  e as constantes espectroscópicas

rotacional de equilíbrio,  $B_e$  para os sistemas  $C_{60}$ -metano,  $C_{60}$ -propano,  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano,  $C_{60}$ -nonano,  $C_{60}$  undecano e  $C_{60}$ -tridecano são apresentados na Tabela 3.

Outro fato observado é que a diferença de profundidade da CEP diminui significativamente a medida que aumenta os átomos nos alcanos sugerindo que para alcanos mais extensos os átomos da extremidade apresentam menor contribuição na energia de interação. Observando os valores de  $D_e$ , interação de  $0,69 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  do sistema  $C_{60}$ -propano para o sistema  $C_{60}$ -pentano enquanto a diferença da energia para os sistemas  $C_{60}$ -undecano e  $C_{60}$ -tridecano é de  $0,16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Tabela 3 - Energia de dissociação  $D_e$  ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), da distância de equilíbrio  $R_0$  (Å) e a constante rotacional  $B_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os sistemas  $C_{60}$ -metano,  $C_{60}$ -propano,  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano,  $C_{60}$ -nonano,  $C_{60}$  undecano e  $C_{60}$ -tridecano.

Sistema	$D_e$	$R_0$	$B_e$
$C_{60}$ -metano	1,16	7,14	0,02109
$C_{60}$ -propano	2,71	7,79	0,00669
$C_{60}$ -pentano	3,40	7,73	0,00430
$C_{60}$ -heptano	4,46	7,69	0,003247
$C_{60}$ -nonano,	4,62	7,67	0,002634
$C_{60}$ undecano	4,92	7,66	0,002466
$C_{60}$ -tridecano	5,08	7,69	0,001945

Os valores de  $B_e$  se apresentam valores próximos de zero. Este fato pode ser explicado pela Eq. 2.8, que demonstra que  $B_e$  é inversamente proporcional a massa reduzida  $\mu$ . Como consequência do aumento da massa reduzida para os sistemas com maior número de átomos, pode-se observar a redução dos valores destas constantes.

#### 4.1.2 Análises Espectroscópicas

Está seção é dedicada a exposição e análise das constantes espectroscópicas rovibracionais calculadas através do método de DVR e Dunham para os sistemas  $C_{60}$ -metano,  $C_{60}$ -propano,  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano,  $C_{60}$ -nonano,  $C_{60}$  undecano e  $C_{60}$ -tridecano.



As Tabelas 4 e 5 apresentam os parâmetros utilizados para o ajuste do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o ajuste do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano e C<sub>60</sub>-heptano.

Parâmetros	C <sub>60</sub> -metano	C <sub>60</sub> -propano	C <sub>60</sub> -pentano	C <sub>60</sub> -heptano
a <sub>1</sub> (kcal·Å <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	2,1785	2,4333	2,1666	2,0228
a <sub>2</sub> (kcal·Å <sup>-2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,0518	0,5984	0,0696	-0,0557
a <sub>3</sub> (kcal·Å <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,6240	0,4910	0,3127	0,2452
a <sub>4</sub> (kcal·Å <sup>-4</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,3499	0,6297	0,4686	0,3278
a <sub>5</sub> (kcal·Å <sup>-5</sup> .mol <sup>-1</sup> )	-0,1707	-0,0623	-0,1159	-0,0705
a <sub>6</sub> (kcal·Å <sup>-6</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,0371	0,0034	0,0079	0,00002
R <sub>0</sub> (Å)	7,1364	7,7926	7,7305	7,68919
D <sub>e</sub> (kcal·mol <sup>-1</sup> )	1,1610	2,7067	3,4022	4,45634
χ <sup>2</sup> (kcal·mol <sup>-1</sup> )	1,70x10 <sup>-5</sup>	6,61x10 <sup>-5</sup>	9,15x10 <sup>-5</sup>	1,15x10 <sup>-4</sup>

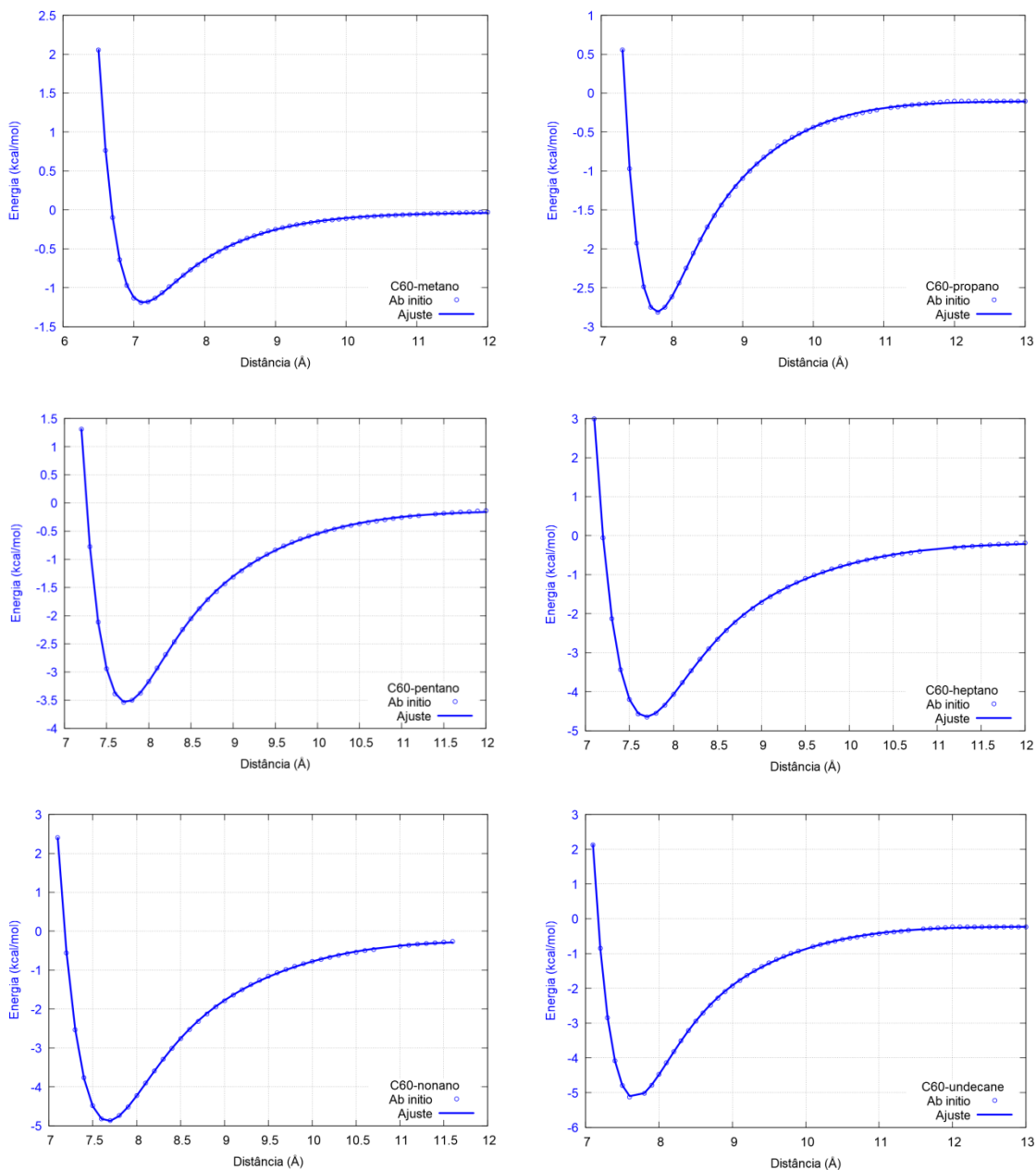
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para o ajuste do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os sistemas C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano.

Parâmetros	C <sub>60</sub> -nonano	C <sub>60</sub> -undecano	C <sub>60</sub> -tridecano
a <sub>1</sub> (kcal·Å <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	2,0689	1,8681	2,1745
a <sub>2</sub> (kcal·Å <sup>-2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,0154	-0,2639	0,3953
a <sub>3</sub> (kcal·Å <sup>-3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,2074	0,2452	0,3747
a <sub>4</sub> (kcal·Å <sup>-4</sup> .mol <sup>-1</sup> )	0,3726	0,2411	0,3803
a <sub>5</sub> (kcal·Å <sup>-5</sup> .mol <sup>-1</sup> )	-0,0599	-0,0606	-0,0840
a <sub>6</sub> (kcal·Å <sup>-6</sup> .mol <sup>-1</sup> )	-0,0098	0,0001	0,0312
R <sub>0</sub> (Å)	7,6729	7,6695	7,6912
D <sub>e</sub> (kcal·mol <sup>-1</sup> )	4,6170	4,9174	5,0801
χ <sup>2</sup> (kcal·mol <sup>-1</sup> )	1,29x10 <sup>-4</sup>	1,47x10 <sup>-4</sup>	1,12x10 <sup>-4</sup>

A Figura 8 apresenta o ajuste realizado através da função analítica de Rydberg descrita pela Eq. 2.4 sobre o potencial de interação entre o fulereno e os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano,

C<sub>60</sub> undecano e C<sub>60</sub>-tridecano. Na Figura 8, a linha azul o ajuste realizado e os círculos abertos os pontos *ab initio*.

Figura 8 - Ajuste através da função Rydberg sobre o potencial de interação do sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub> undecano e C<sub>60</sub>-tridecano.



Através da Figura 8, pode-se observar que o erro do ajuste na região próxima a posição de equilíbrio ficou próximo de 0,01 kcal·mol<sup>-1</sup>. No geral, observa-se que o erro máximo do ajuste ponto a ponto apresentam valores próximos de zero.

A partir dos ajustes realizados na Figura 8 e por meio dos métodos de Dunham e DVR, na Tabela 6 são apresentados os valores para as constantes

espectroscópicas:  $\omega_e$  que está associada a frequência de equilíbrio vibracional harmônica,  $\omega_e x_e$  representa a constante anarmônica e a constante rotacional de acoplamento  $\alpha_e$ .

Tabela 6 - Constantes espectroscópicas para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano em cm<sup>-1</sup>.

Sistema	Métodos	Constantes espectroscópicas rovibracionais		
		$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\alpha_e$
C <sub>60</sub> -metano	Dunham	63,67	3,0	$4,55 \cdot 10^{-4}$
	DVR	63,79	3,4	$-3,90 \cdot 10^{-3}$
C <sub>60</sub> -propano	Dunham	60,30	1,18	$5,17 \cdot 10^{-5}$
	DVR	60,28	1,19	$-3,13 \cdot 10^{-6}$
C <sub>60</sub> -pentano	Dunham	52,81	0,70	$2,32 \cdot 10^{-5}$
	DVR	51,38	0,70	$5,70 \cdot 10^{-4}$
C <sub>60</sub> -heptano	Dunham	50,17	0,46	$1,31 \cdot 10^{-5}$
	DVR	50,16	0,46	$1,34 \cdot 10^{-6}$
C <sub>60</sub> -nonano	Dunham	46,15	0,37	$9,28 \cdot 10^{-6}$
	DVR	44,62	0,37	$2,00 \cdot 10^{-7}$
C <sub>60</sub> -undecano	Dunham	44,79	0,33	$8,24 \cdot 10^{-6}$
	DVR	44,78	0,33	$8,45 \cdot 10^{-7}$
C <sub>60</sub> -tridecano	Dunham	40,14	0,28	$5,93 \cdot 10^{-6}$
	DVR	40,13	0,28	$6,02 \cdot 10^{-7}$

Observando os resultados das constantes espectroscópicas catalogados na Tabela 6, nota-se que o sistema C<sub>60</sub>-pentano houve uma variação de 1,43 cm<sup>-1</sup> e C<sub>60</sub>-nonano apresentou variação de 2,40 cm<sup>-1</sup> entre os métodos para os valores de  $\omega_e$ , os outros sistemas apresentam boa concordância. Os valores computados para a constante  $\omega_e x_e$  convergiram entre si, a exceção acontece para o sistema C<sub>60</sub>-metano que apresentou diferença de 0,4 cm<sup>-1</sup> entre as metodologias. Para a constante  $\alpha_e$  houve divergência para todos os sistemas. De acordo com os resultados descritos na Tabela 6, pode-se observar ainda, que os valores das constantes espectroscópicas diminuem com o aumento de átomos no sistema.

### 4.1.3 Propriedades termodinâmicas de dissociação

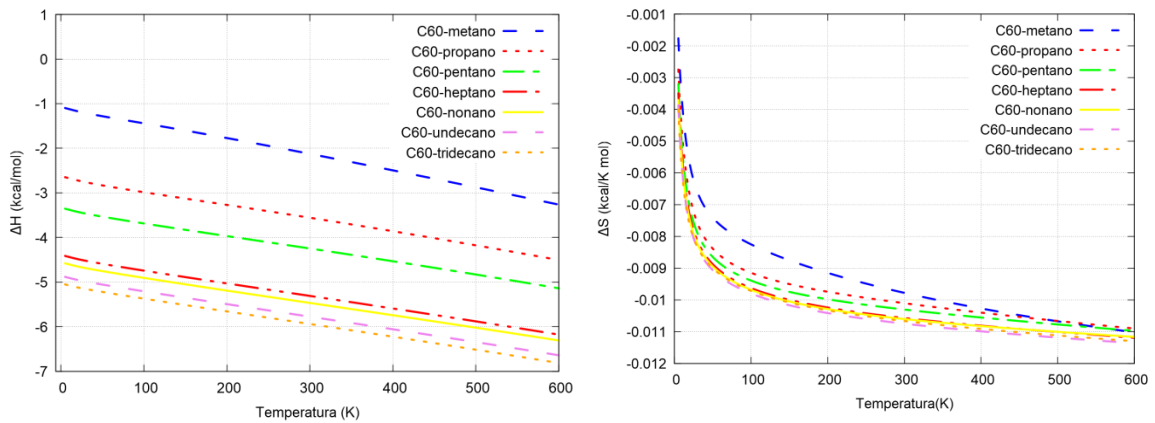
Na presente seção apresentamos os resultados referentes as análises das propriedades termodinâmicas da dissociação para os sistemas em estudo obtidos empregando-se a função de partição rovibracional do rotor anarmônico não rígido. Por meio da Eq. 2.19 e dos valores das propriedades espectroscópicas apresentadas pelas Tabelas 3 e 6, calculamos as funções termodinâmicas.

Os valores energéticos dos últimos níveis vibracionais presentes dentro poço das CEPs para os sistemas estudados são; 405,22598  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -metano; 1003,54328  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -propano, 1184,86508  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -pentano, 1558,82678  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -heptano, 1611,10687  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -nonano, 1820,85202  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -undecano e 1775,93525  $\text{cm}^{-1}$  para o sistema  $\text{C}_{60}$ -tridecano. O número de níveis vibracionais presentes dentro do poço da CEP para os sistemas estudados são respectivamente iguais a 16, 40, 53, 66, 80, 95 e 98.

Foram calculados os valores da variação de Gibbs, variação da entropia, variação da entalpia e capacidade térmica dos sistemas. Todas estas grandezas foram calculadas para um intervalo de temperatura entre a faixa de 5 K a 600 K.

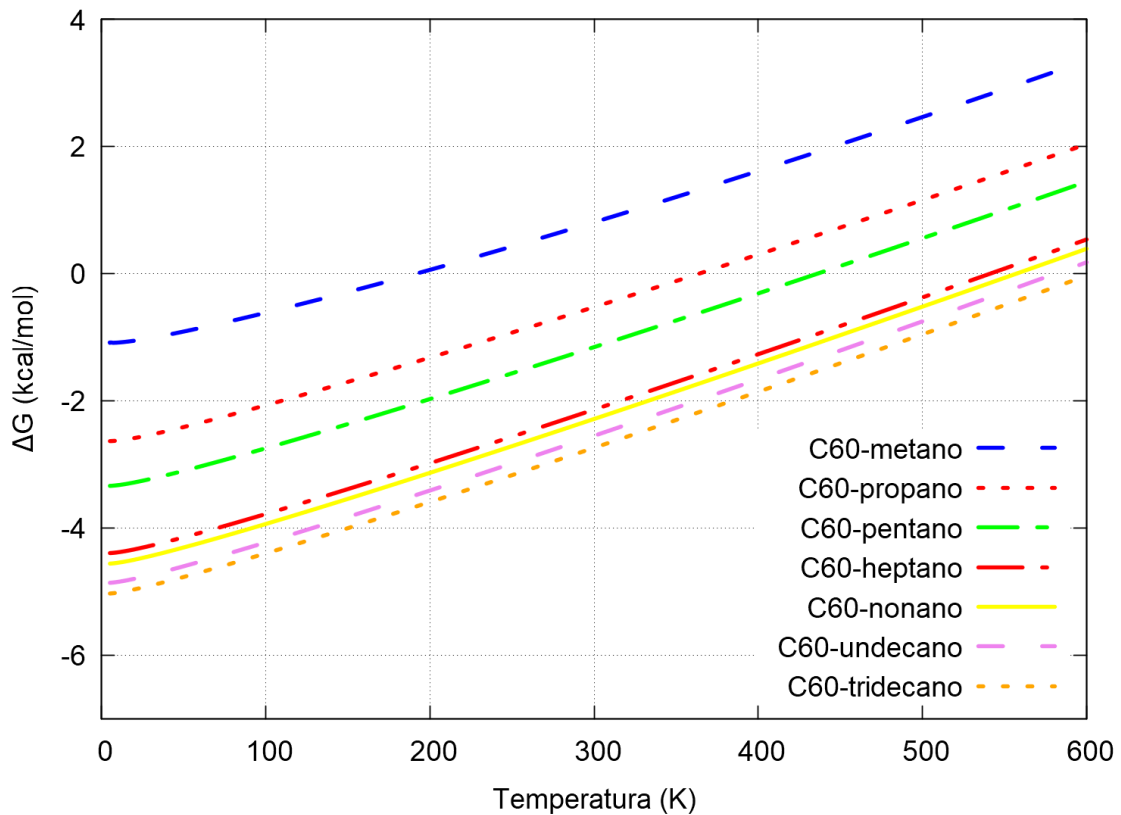
A variação da entalpia e da entropia é descritas na Figura 9. Observando a variação da entalpia nota-se que a interação dos sistemas em estudo é exotérmica e este efeito se acentua com o aumento da temperatura e também com aumento de átomos dos sistemas. As variações da entropia são negativas. Esse fato era o esperado devido à diminuição de graus de liberdade translacional, pois, o modelo utilizado considera os monômeros separados como sistemas monoatômicos.

Figura 9 - Variação da entalpia e da entropia para os sistemas analisados.



A Figura 10 apresenta a variação de Gibbs  $\Delta G$  dos sistemas analisados. Os valores de  $\Delta G$  é calculada através da relação  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Analisando os resultados encontrados podemos notar que  $\Delta G$  é majoritariamente influenciado pela variação da entalpia  $\Delta H$ .

Figura 10- Variação de Gibbs para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub>-undecano e C<sub>60</sub>-tridecano.



Na Figura 9, pode-se observar que a variação da entalpia é pelo menos  $10^3$  maior que a variação da entropia. Desta forma, apenas para elevadas

temperaturas, o termo  $-T\Delta S$  influenciara de forma significativa a espontaneidade da interação para os sistemas analisados. Podemos analisar que a espontaneidade é governada principalmente pela variação da entalpia do sistema, onde:  $\Delta H = \Delta E + PV$ . Considerando os sistemas analisados como um sistema de gás ideal à pressão constante, observa-se que a variação da energia interna possui maior influência na interação dos sistemas analisados.

Sistemas que possuem maiores valores de  $D_e$  tendem a possuir valores de  $\Delta H$  mais negativos, que conduzem a valores mais negativos de  $\Delta G$ . Por essa razão, estes sistemas tendem a ter uma maior espontaneidade. A ordem crescente dos valores de  $\Delta G$  para os sistemas estudados a temperatura de 300 K são  $C_{60}$ -tridecano >  $C_{60}$ -undecano >  $C_{60}$ -nonano >  $C_{60}$ -heptano >  $C_{60}$ -pentano >  $C_{60}$ -propano >  $C_{60}$ -metano.

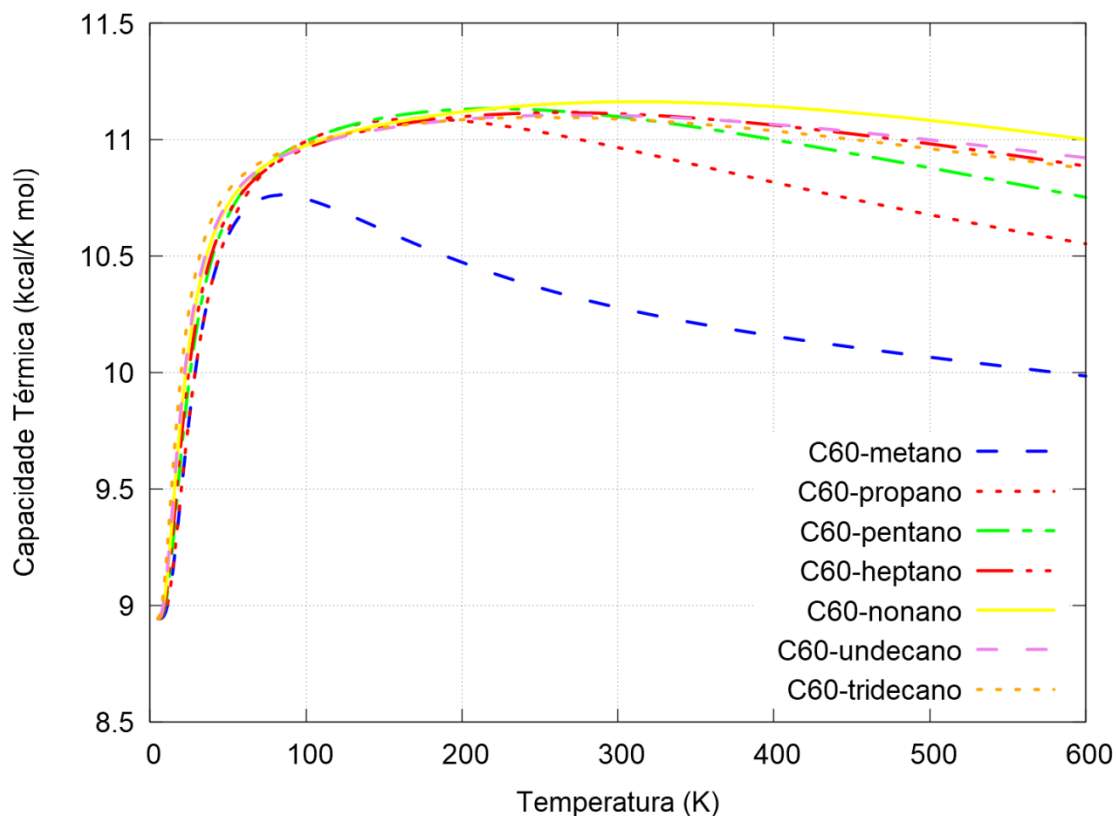
Na Tabela 7 está descrito os valores da variação de Gibbs, da variação da entalpia e variação da entropia a 300 K. Pode-se notar através dos resultados apresentados na Tabela 7 que a espontaneidade do sistema é maior para os sistemas maiores como mencionado anteriormente.

Tabela 7 - Variação de Gibbs, da entalpia em  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e da entropia a 300 K em  $\text{kcal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os sistemas estudados.

Sistemas	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
$C_{60}$ -metano	0,8084	-2,1250	-0,0097
$C_{60}$ -propano	-0,5259	-3,5571	-0,0101
$C_{60}$ -pentano	-1,1556	-4,2467	-0,0103
$C_{60}$ -heptano	-2,1380	-5,3093	-0,0105
$C_{60}$ -nonano	-2,2856	-5,4666	-0,0106
$C_{60}$ -undecano	-2,5500	-5,7745	-0,0107
$C_{60}$ -tridecano	-2,7389	-5,9388	-0,0106

A capacidade térmica  $C_p$  dos sistemas também foram analisados na mesma faixa de temperatura. Os resultados destas análises podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 -Variação da capacidade térmica para os sistemas analisados.



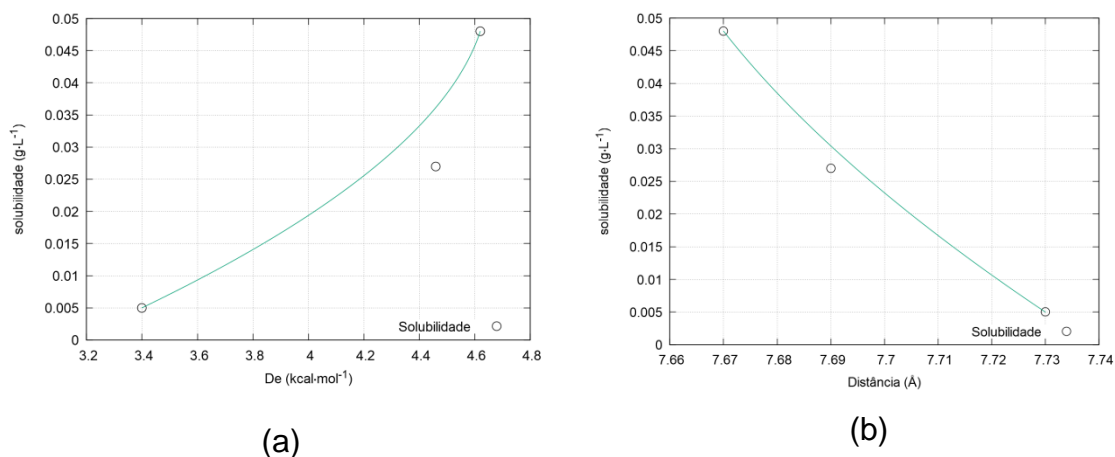
Nota-se que, de maneira geral, os sistemas apresentam um aumento da capacidade térmica com a elevação da temperatura, este comportamento é o esperado. Contudo, comportamentos anômalos foram observado para o sistemas C<sub>60</sub>-metano, conforme apresentado na Figura 10. Características como, o pequeno valor da energia de dissociação, estrutura do sistema surgem como possíveis causas a serem investigadas.

#### 4.1.4 Solubilidade, parâmetros espectroscópicos e termodinâmicos

A presente seção descreve a relação entre a solubilidade, energia de dissociação, distancia de equilíbrio, as constantes espectroscopias  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  e as propriedades termodinâmicas  $\Delta G$  e  $\Delta S$ . Os valores das solubilidades foram retirados da literatura do trabalho de Semenov e colaboradores (SEMENOV et al., 2010). Os solventes utilizados para essas análises foram o pentano,

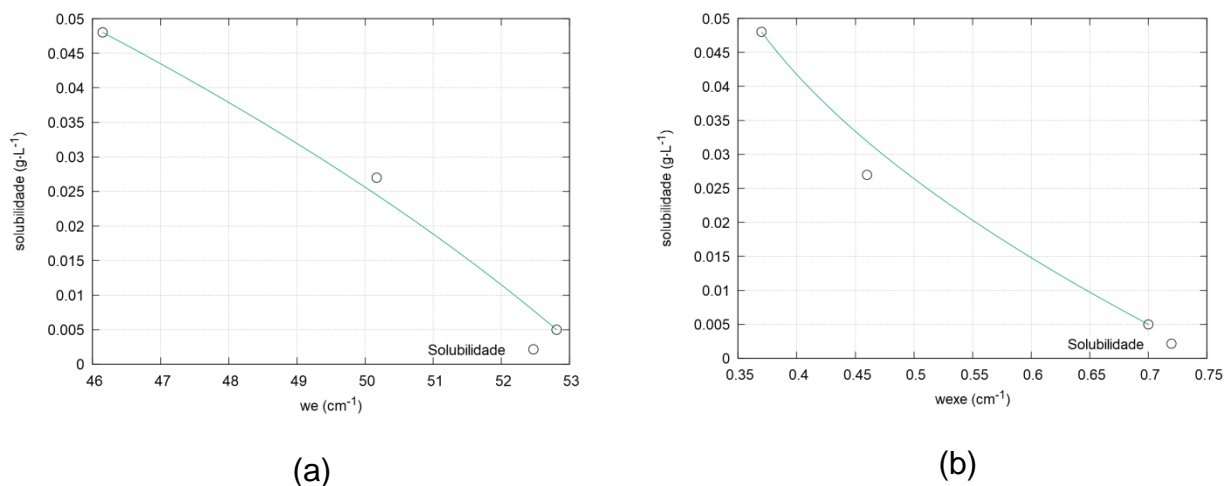
heptano e nonano. A Figura 12 ilustra a solubilidade do  $C_{60}$  em solventes pentano, heptano e nonano comparados com os valores de  $D_e$  e  $R_0$ . Através da Figura 12 (a) pode-se notar que a solubilidade aumenta a medida que  $D_e$  aumenta sugerindo que quanto mais extenso o alceno mais solúvel será em  $C_{60}$ . Em (b) da Figura 12 percebemos que  $R_0$  também é diretamente proporcional.

Figura 12 - Valores da solubilidade dos sistemas  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano e  $C_{60}$ -nonano versus  $D_e$  (a) e  $R_0$  (b).



Na Figura 13 temos a solubilidade do  $C_{60}$  em solventes pentano, heptano e nonano comparados com os valores das constantes espectroscópicas  $\omega_e$  e  $\omega_e x_e$ . A partir da análise da Figura 13 e dos valores de solubilidade e das constantes espectroscópicas catalogadas na Tabela 8, pode-se observar que o valor das constantes espectroscópicas é inversamente proporcional a solubilidade.

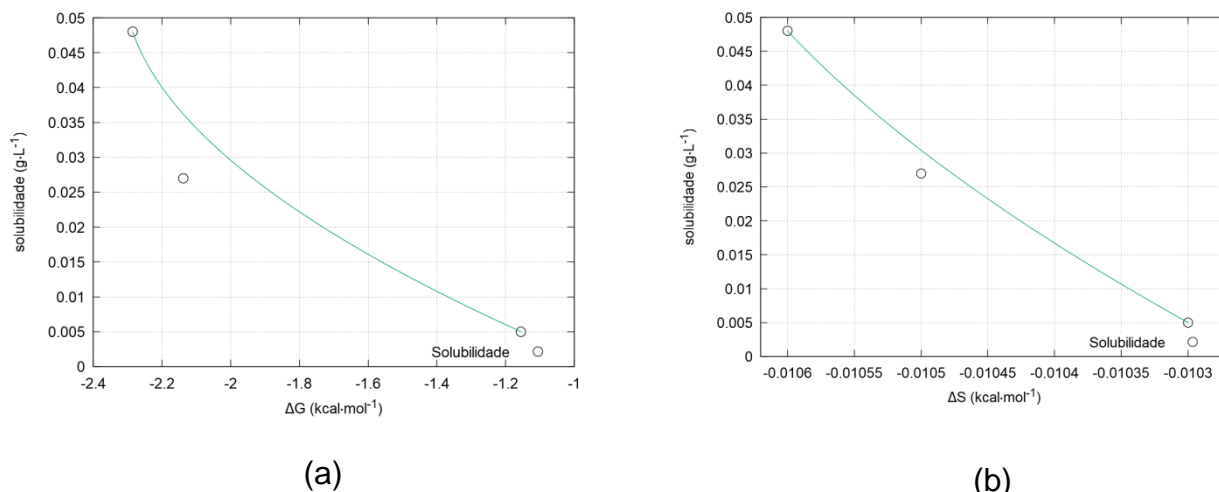
Figura 13 - Valores da solubilidade dos sistemas  $C_{60}$ -pentano,  $C_{60}$ -heptano e  $C_{60}$ -nonano versus  $\omega_e$  (a) e  $\omega_e x_e$  (b).





A Figura 14 descreve a solubilidade do C<sub>60</sub> em solventes pentano, heptano e nonano comparados com os valores das propriedades termodinâmicas  $\Delta G$  e  $\Delta S$ . Através da leitura dos gráficos da Figura 14 e dos valores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$  descritos na Tabela 8 pode-se afirmar que a solubilidade é menor para os sistemas que apresentam valores maiores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$ .

Figura 14 - Valores da solubilidade dos sistemas C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano e C<sub>60</sub>-nonano versus  $\Delta G$  (a) e  $\Delta S$  (b).



Na tabela 8 está descrito os valores de solubilidade para os sistemas, a energia de dissociação, a distância de equilíbrio, as constantes espectroscópicas, variação da energia de Gibbs e variação da entropia.

Tabela 8- Valores da solubilidade dos sistemas C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano e C<sub>60</sub>-nonano versus  $D_e$  (kcal.mol<sup>-1</sup>),  $R_0$  (Å),  $\omega_e$  (cm<sup>-1</sup>),  $\omega_e x_e$  (cm<sup>-1</sup>),  $B_e$  (cm<sup>-1</sup>),  $\Delta G$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta S$  (kcal.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>).

Solvente	ln S	$D_e$	$R_0$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\Delta G$	$\Delta S$
Pentano	0,005	3,40	7,73	52,81	0,70	-1,1556	-0,0103
Heptano	0,027	4,46	7,69	50,17	0,46	-2,1380	-0,0105
Nonano	0,048	4,62	7,67	46,15	0,37	-2,2856	-0,0106

Através da observação das Figuras 12, 13 e 14 e de acordo com os dados da Tabela 8, podemos afirmar que há um indicativo que exista correlação entre as constantes espectroscópicas, propriedades termodinâmicas e solubilidade. Tal indicativo motiva a investigação de um modelo matemático que descreva a correlação entre as constantes espectroscópicas, propriedades termodinâmicas e solubilidade.

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho dedicou-se a realização de análises das propriedades espectroscópicas e termodinâmicas para os sistemas C<sub>60</sub>-metano, C<sub>60</sub>-propano, C<sub>60</sub>-pentano, C<sub>60</sub>-heptano, C<sub>60</sub>-nonano, C<sub>60</sub> undecano e C<sub>60</sub>-tridecano. Buscou-se também a relação de tais propriedades com a solubilidade. Para uma maior confiabilidade dessas análises, foram investigados alguns funcionais e conjunto de bases para os cálculos de estrutura eletrônica.

A teoria de cálculo que apresentou melhor reprodução da energia de interação e um bom custo benefício é o  $\omega$ B97XD/6-31G(d). Também foi investida qual a configuração do sistema e conclui-se que a configuração perpendicular ao diâmetro se apresenta como a melhor reprodução da CEP, pois, apresenta maior profundidade no poço, evidenciando que esta configuração é a mais estável.

Para os ajustes dos potenciais de interação aplicou-se a função analítica de Rydberg expandida até a 6ª ordem. Os resultados para os ajustes se mostraram eficientes, uma vez que os erros para o ajuste ponto a ponto, Figura 7, ficaram próximos de 0,01 kcal·mol<sup>-1</sup> na posição de equilíbrio.

Os valores calculados para D<sub>e</sub> demonstram uma tendência de aumento de acordo com o aumento do número de átomos do sistema. Já os valores de B<sub>e</sub> são inversamente proporcionais ao aumento das massas reduzidas dos sistemas.

As constantes espectroscópicas calculadas através dos métodos de Dunham e DVR apresentam uma satisfatória concordância. Esse fato serviu para se atribuir uma maior confiabilidade aos resultados obtidos, uma vez que não se encontram resultados experimentais para essas constantes.

As propriedades termodinâmicas foram calculadas na faixa de temperatura de 5k a 600k. A variação da entropia para os sistemas analisados apresenta valor inferior ao valor da variação da entalpia, atrás dessa análise pode-se afirmar que as propriedades termodinâmicas obtidas demonstram que a espontaneidade é influenciada principalmente pela variação da entalpia. Foi observado ainda que a variação da entalpia seja governada pela variação de

energia do sistema e que a maior contribuição relativa para a variação de energia é fornecida pelos valores da energia de dissociação.

As análises da solubilidade versus constantes espectroscópicas e propriedades termodinâmicas indica a existir uma correlação entre tais parâmetros. O que motiva a busca de um modelo matemático que permita prever a solubilidade do fulereno  $C_{60}$  nos solventes orgânicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANILKUMAR, P. et al. Fullerenes for Applications in Biology and Medicine. **Current Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 2045–2059, 2011.
- BAGGIO, A. R. et al. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 17, p. 10843–10853, 2017.
- BECKER, L. et al. Fullerenes in the 1.85-Billion-Year-Old Sudbury Impact Structure. **Science**, v. 265, n. 19, p. 642–645, 1994.
- BENN, T. M.; WESTERHOFF, P.; HERCKES, P. Detection of fullerenes (C60 and C70) in commercial cosmetics. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 5, p. 1334–1342, 2011.
- BERNE, O.; TIELENS, A. G. G. M. Formation of buckminsterfullerene (C60) in interstellar space. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 2, p. 401–406, 2011.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BUSECK, P. R. Geological fullerenes: review. **Earth and Planetary Science Letters** v. 203, n. 3-4, p. 781–792, 2002.
- BUSECK, P. R.; TSIPURSKY, S. J.; HETTICH, R. Fullerenes from the Geological Environment Author ( s ): Peter R . Buseck , Semeon J . Tsipursky and Robert Hettich Published by : American Association for the Advancement of Science Stable. v. 257, n. 5067, p. 215–217, 1992.
- CALVARESI, M.; ZERBETTO, F. Baiting proteins with C60. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2283–2299, 2010.
- CASTRO, E. et al. Fullerenes in biology and medicine. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 32, p. 6523–6535, 2017.
- CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615, 2008.
- CHENG, W. DE; CAI, C. Z. Accurate model to predict the solubility of fullerene C60 in organic solvents by using support vector regression. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 25, n. 1, p. 58–64, 2017.
- CHISTYAKOV, V. A. et al. Possible Mechanisms of Fullerene C 60 Antioxidant Action . **BioMed Research International**, v. 2013, p. 1–4, 2013.
- DANAUSKAS, S. M.; JURIS, P. C. Prediction of C60 solubilities from solvent molecular structures. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 41, n. 2, p. 419–424, 2001.
- DUNHAM, J. L. The energy levels of a rotating vibrator. **Physical Review**, v. 41, n. 6, p. 721–731,, 1932.

DURDAGI, S. et al. In Silico drug screening approach for the design of magic bullets: A successful example with anti-HIV fullerene derivatized amino acids. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 49, n. 5, p. 1139–1143, 2009.

FRISCH, M. J. .; TRUCKS, G. W. .; SCHLEGEL, H. B. .; et al. Gaussian 09. , 2009. Wallingford CT: Gaussian, Inc.

GHARAGHEIZI, F.; ALAMDARI, R. F. A molecular-based model for prediction of solubility of C60 fullerene in various solvents. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 16, n. 1, p. 40–57, 2008.

GOODARZI, S. et al. Fullerene: Biomedical engineers get to revisit an old friend. **Materials Today**, v. 00, n. 00, 2017.

GUPTA, S.; BASANT, N. Predictive modeling: Solubility of C60 and C70 fullerenes in diverse solvents. **Chemosphere**, v. 201, p. 361–369, 2018.

HEYMANN, D. Fullerene Science and Technology Solubility of Fullerenes C 60 and C 70 in Seven Normal Alcohols and Their Deduced Solubility in Water. n. September 2012, p. 37–41, 1892.

KA, Y.; HWANG, H.; KIM, C. Hybrid Organic Tandem Solar Cell Comprising Small-Molecule Bottom and Polymer: Fullerene Top Subcells Fabricated by Thin-Film Transfer. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

KOLKER, A. M. et al. Thermodynamic properties of fullerene C60 solutions in a mixture of tetrachloromethane and toluene. **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 10, p. 1622–1625, 2006.

KOLKER, A. M. et al. Thermodynamic properties of C60 fullerene solutions in individual and mixed organic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 131–132, n. SPEC. ISS., p. 95–100, 2007.

KOROBOV, M. V. et al. Calorimetric Studies of Solvates of C 60 and C 70 with Aromatic Solvents. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 8, p. 1339–1346, 1999.

KROTO, H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

LEIDER, H. R.; KRICKORIAN, O. H.; YOUNG, D. A. Thermodynamic properties of carbon up to the critical point. **Carbon**, v. 11, n. 5, p. 555–563, 1973.

LIGHT, J. C.; HAMILTON, I. P.; LILL, J. V. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics @ fa @ f ) Generalized discrete variable approximation in quantum. v. 1400, 1985.

MACHADO, D. F. S. et al. Fully relativistic rovibrational energies and spectroscopic constants of the lowest X:(1)0+g , A':(1)2u, A:(1)1 u, B':(1)0-u and B:(1)0+u states of molecular chlorine. **Journal of Molecular Modeling**, v. 18, n. 9, p. 4343–4348, 2012.

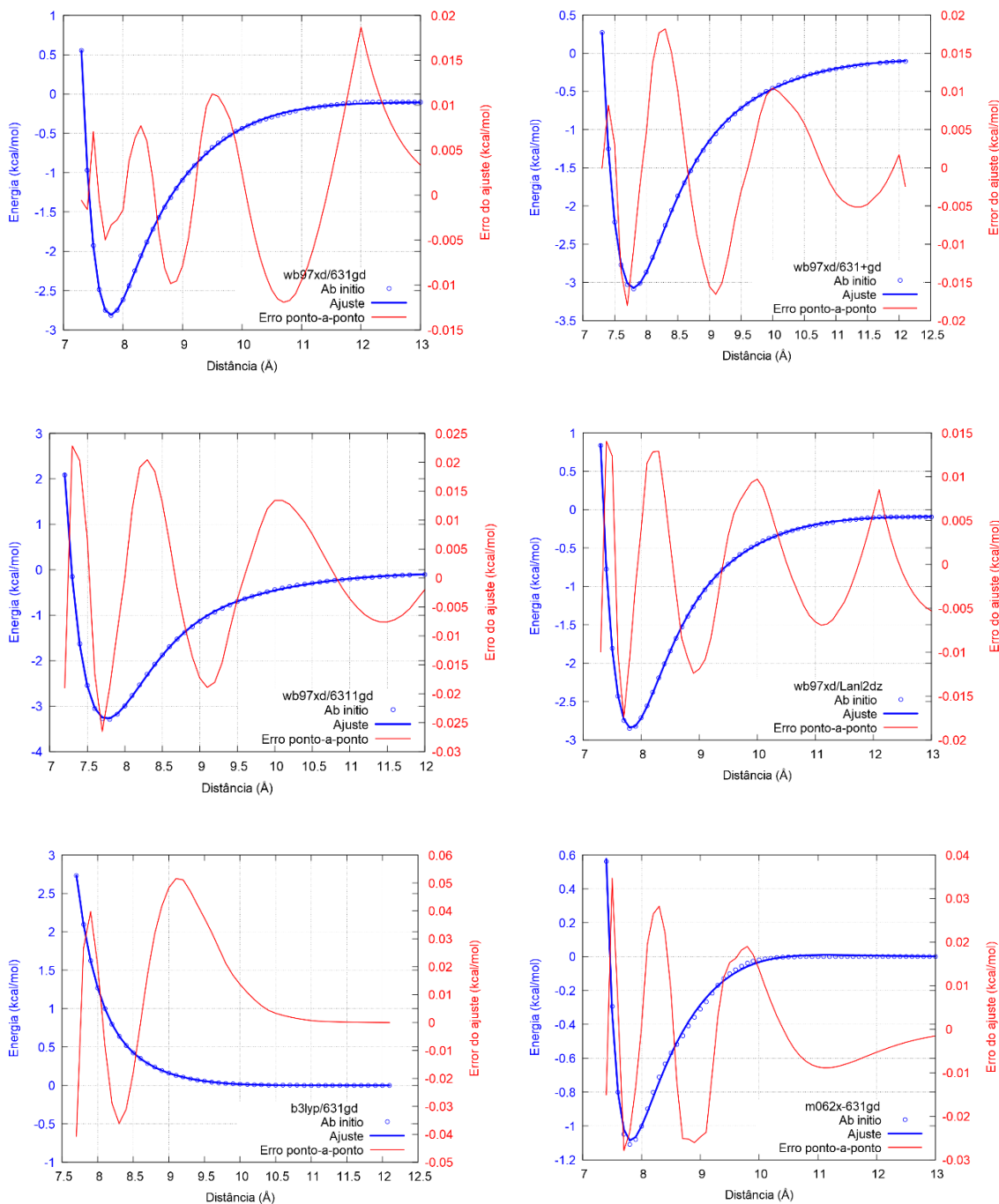
MARCUS, Y. et al. Solubility of C 60 Fullerene. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 13, p. 2499–2506, 2001.

MINEVA, T. et al. Temperature Dependence of the Molecular Conformations of Dilauroyl Functional Study. **International Journal**, v. 000, n. 2012, p. 1–7, 2011.

- MROZ, P. et al. Photodynamic therapy with fullerenes. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 6, n. 11, p. 1139–1149, 2007.
- MUNDIM, K. C.; TSALLIS, C. Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 373–381, dez. 1998.
- NAVARRO, D. A. et al. Fate of radiolabeled C60 fullerenes in aged soils. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 293–300, 2017.
- NETO, J. J. S.; COSTA, L. S. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 1, p. 1–11, 1998.
- PETROVA, T. et al. Improved model for fullerene C60 solubility in organic solvents based on quantum-chemical and topological descriptors. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 8, p. 3235–3247, 2011.
- POLITI, J. R. S. et al. Rovibrational energy and spectroscopic constant calculations of CH<sub>4</sub> ⋯ CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> ⋯ H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ⋯ CHF<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O ⋯ CHF<sub>3</sub> dimers. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 7, 2014.
- RUOFF, R. S. et al. Solubility of fullerene (C60) in a variety of solvents. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 13, p. 3379–3383, 1993.
- RYAN, J. J., BATEMAN, H. R., STOVER, A. Fullerene Nanomaterials Inhibit the Allergic Response. **The Journal of Immunology**, v. 179, n. 1, p. 665–672, 2007.
- RYDBERG, R. ??ber einige Potentialkurven des Quecksilberhydrids. **Zeitschrift für Physik**, v. 80, n. 7–8, p. 514–524, 1933.
- SEMENOV, K. N. et al. Solubility of light fullerenes in organic solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 13–36, 2010.
- SILVA, R. A. L. et al. The influence of the configuration of the (C70)<sub>2</sub>dimer on its rovibrational spectroscopic properties: a theoretical survey. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 9, 2018.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory** Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1996.
- ZHENXIA WANG, X. et al. Fullerenes in the Fossil of Dinosaur Egg. **Fullerene Science and Technology**, v. 6, n. 4, p. 715–720, 1998.

## Apêndice A – Ajuste das CEPs para os níveis de cálculo $\omega$ B97XD/6-31G(d), $\omega$ B97XD/6-31+G(d), $\omega$ B97XD/6-311G(d), $\omega$ B97XD/LanI2dz, b3lyp/6-31G(d), e m062x/6-31G(d).

Figura 15 - Ajustes realizada através da função analítica de Rydberg para as níveis de cálculo  $\omega$ B97XD/6-31G(d),  $\omega$ B97XD/6-31+G(d),  $\omega$ B97XD/6-311G(d),  $\omega$ B97XD/LanI2dz, b3lyp/6-31G(d), m062x/6-31G(d) e b3lyp-GD3/6-31g(d).



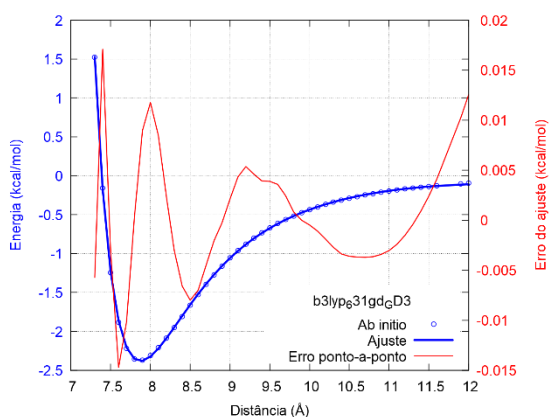


Tabela 9 - Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os níveis de cálculo  $\omega$ B97XD/6-31G(d),  $\omega$ B97XD/6-31+G(d) e  $\omega$ B97XD/6-311G(d).

	$\omega$ B97XD/6-31G(d)	$\omega$ B97XD/6-31+G(d)	$\omega$ B97XD/6-311G(d)
$a_1$ (kcal·Å <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )			
$a_2$ (kcal·Å <sup>-2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	2,178559165992	1,632422702400	1,811073702587
$a_3$ (kcal·Å <sup>-3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,051848446402	-0,829727616183	-0,609640652565
$a_4$ (kcal·Å <sup>-4</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,624032653009	0,435196033465	0,264104937824
$a_5$ (kcal·Å <sup>-5</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,349945817050	0,018385536222	0,076823323666
$a_6$ (kcal·Å <sup>-6</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-0,170792400780	-0,022463930233	0,016471029695
$\chi^2$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	0,037133868538	-0,000214137567	-0,011476800843
$a_1$ (kcal·Å <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$1,7 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$

Tabela 10- Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para os níveis de cálculo  $\omega$ B97XD/ Lanl2dz, b3lyp/6-31G(d), m062x/6-31G(d) e b3lyp-GD3/6-31g(d).

Parâmetros	$\omega$ B97XD/ Lanl2dz	b3lyp/6-31G(d)	m062x/6-31G(d)	b3lyp-GD3/6-31g(d)
$a_1$ (kcal·Å <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	1,930791826441	2,433333978569	6,839262807349	1,925563951429
$a_2$ (kcal·Å <sup>-2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-0,200345264430	0,598481544429	-9,678591575583	-0,073702316661
$a_3$ (kcal·Å <sup>-3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,331874319811	0,491008071063	43,92221055114	0,477593472476
$a_4$ (kcal·Å <sup>-4</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,052546303910	0,629760465048	-26,23348797792	-0,115847424576
$a_5$ (kcal·Å <sup>-5</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,018214713158	-0,062328089426	-15,75065621062	0,084210930991
$a_6$ (kcal·Å <sup>-6</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-0,010373739291	0,003477315408	93,519266360109	-0,018812627879
$\chi^2$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$5,7 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$9,1 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$



## Apêndice B – Ajuste realizado através da função de Rydberg para configuração frontal e lateral.

Figura 16 - Ajustes realizado através da função analítica de Rydberg para as configurações do sistema C60-propano frontal em (a) e lateral em (b).

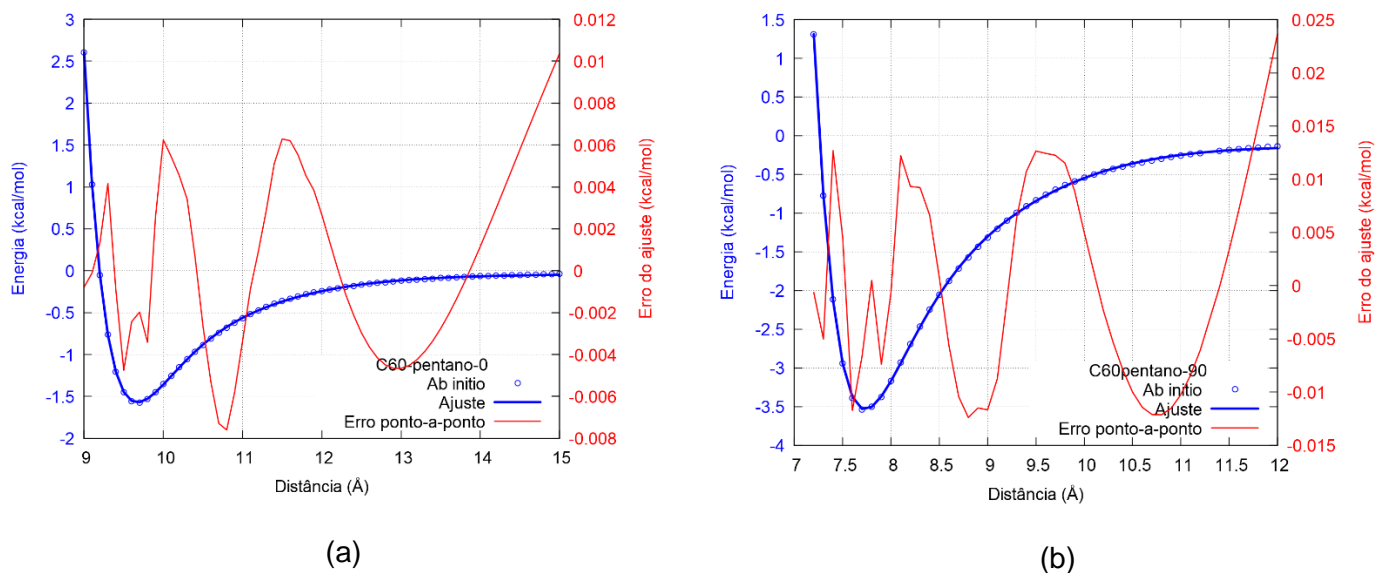


Tabela 11 Parâmetros utilizados para a conformação do potencial através da função analítica de Rydberg de 6ª ordem para a configuração frontal e lateral.

Parâmetros	Frontal (0°)	Lateral (90°)
$a_1$ (kcal·Å <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	1,958551265090	2,047588430811
$a_2$ (kcal·Å <sup>-2</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-0,201767977769	-0,169269703188
$a_3$ (kcal·Å <sup>-3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,385319194099	0,305615573241
$a_4$ (kcal·Å <sup>-4</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,234633994606	0,404652060954
$a_5$ (kcal·Å <sup>-5</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	-0,0844446728404	-0,132720301795
$a_6$ (kcal·Å <sup>-6</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	0,014836829973	0,011035782821
$\chi^2$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	9,6x10 <sup>-5</sup>	1,9x10 <sup>-5</sup>