

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



**UFAM**

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE ARMAZENAGEM E ESTABILIDADE DE GASES  
EM NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

**Julio Rodolfo Pessoa Iank**

**Manaus - AM 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE ARMAZENAGEM E ESTABILIDADE DE GASES  
EM NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

**Julio Rodolfo Pessoa Iank**

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

**Manaus – AM 2014**

Ficha Catalográfica  
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Iank, Julio Rodolfo Pessoa

*111e* Estudo teórico sobre armazenagem e estabilidade de gases em nanoestruturas de carbono / Julio Rodolfo Pessoa Iank. – Manaus, 2014.

173f. il. color.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira

1. Dinâmica dos gases 2. Nanoestruturas 3. Química I. Oliveira, Kelson Mota Teixeira (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 2007 542.26(043.2)

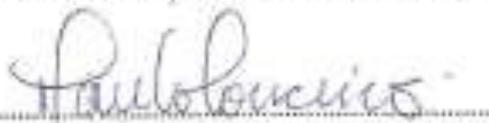
Título: “Estudo Teórico sobre Estabilidade e Armazenagem de Gases em Nanoestruturas de Carbono”

29 de janeiro de 2014

Manaus, Am.



Prof. Dr. Kelson Mota Teixeira de Oliveira – Presidente (UFAM)



Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro – Membro (UFAM)



Prof. Dr. Alberto dos Santos Marques – Membro (UFAM)



Prof. Dr. Denilson da Silva Borges - Membro (UFAM)



Prof. Dr. Sérgio Duvoisin Júnior - Membro (UEA)

## RESUMO

O estudo atual de nanoestruturas de carbono, dentre as quais se podem citar as buckyballs e os nanotubos de carbono, tem gerado um grande interesse em pesquisadores teóricos e experimentais devido à aplicação das propriedades químicas e físicas destas estruturas. Entre estas se encontra a capacidade de encapsulamento de diferentes substâncias químicas em seu interior, especialmente gases, sob condições específicas de reação, temperatura, pressão e taxa de velocidade. Neste trabalho se analisou a estabilidade das nanoestruturas de carbono do tipo buckyballs, como meio de armazenagem de gases. Foi utilizada uma abordagem teórico-computacional, em nível PM3 (Parametric Method 3). Para tanto se utilizou um conjunto de processadores Quad Core com o pacote computacional GAUSSIAN, existente no Laboratório de Química Teórica e Computacional na UFAM. As estruturas das buckyballs analisadas com moléculas de gases inseridas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ) apresentaram diferentes estabilidades frente ao limite máximo de armazenamento de gases:  $\text{C}_{60}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}@4\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{60}@5\text{O}_2$  e  $\text{C}_{60}@4\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{70}@6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{70}@3\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{70}@6\text{O}_2$  e  $\text{C}_{70}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{78}@10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{78}@6\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{78}@8\text{O}_2$  e  $\text{C}_{78}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{80}@14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{80}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{80}@8\text{O}_2$  e  $\text{C}_{80}@10\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{82}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{82}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{82}@7\text{O}_2$  e  $\text{C}_{82}@9\text{N}_2$ . Estes resultados mostram o limite máximo de armazenamento das buckyballs analisadas em relação aos gases mencionados e os mesmos poderão ser utilizados como modelos para possíveis sistemas de armazenagem de gases.

## ABSTRACT

The current study of carbon nanostructures, among which we can cite the buckyballs and carbon nanotubes, have generated a great interest in theoretical and experimental researchers due to the application of chemical and physical properties of these structures. Among these is the ability to encapsulate different chemicals inside, especially gases under specific conditions of reaction temperature, pressure and speed rating. This work analyzed the stability of carbon nanostructures like buckyballs, as the storage of gases. We used a theoretical-computational level PM3 (Parametric Method 3). For that we used a set of Quad Core processors with computational package GAUSSIAN existing at the Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry in UFAM. The structures of buckyballs analyzed with gas molecules inserted ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ ) showed different stabilities against the maximum storage of gases:  $\text{C}_{60}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}@4\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{60}@5\text{O}_2$  and  $\text{C}_{60}@4\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{70}@6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{70}@3\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{70}@6\text{O}_2$  and  $\text{C}_{70}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{78}@10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{78}@6\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{78}@8\text{O}_2$  and  $\text{C}_{78}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{80}@14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{80}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{80}@8\text{O}_2$  and  $\text{C}_{80}@10\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{82}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{82}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{82}@7\text{O}_2$  and  $\text{C}_{82}@9\text{N}_2$ . These results show the maximum storage of buckyballs analyzed in relation to the gases mentioned and these may be used as models for possible gas storage systems.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AM1 – Austin Model 1

BSSE – Basis Set Superposition Error

CNDO – Complet Neglect of Diferential Overlap

DFT – Teoria do Funcional de Densidade

DZVP – função de base denominada como Double Zeta Valence Polarization

EMF – Fullerenos Endoedrais Metálicos (Endohedral Metallo Fullerenes)

ESP – Superfície do Potencial Eletrostático (Electronic Surface Potential)

ESR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (Electron Spin Resonance)

GTO – Função de base do tipo Gaussiana (Gaussian Type Orbital)

HF – Hartree-Fock

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

INDO - Intermediate Neglect of Different Overlap

IPR – Isolated Pentagon Rule (regra do pentágono isolado)

IR – Infrared (infravermelho)

MM – Mecânica Molecular

MNDO - Modified Neglect of Differential Overlap

MWNT – Nanotubos de Parede Múltipla (Multiple Walled Nano Tubes)

NDDO - Neglect of Diatomic Differential Overlap

PM3 – Paramatric Method 3

PAHs Poly Aromatic Hidrocarbons

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SAM1 – Semiempirical *ab initio* Model 1

STO – Função orbital de tipo *Slater*

UV-vis – Ultravioleta visível

XPS – Espectroscopia de Fotoeletrônica de Raios X (X-ray photoelectron spectroscopy)

ZDO – Zero Diferential Overlap

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Psi$  – Função de Onda

$\hat{H}$  – Operador Hamiltoniano

$\hat{T}_e$  - Energia cinética dos elétrons

$\hat{V}_e$  - Energia potencial dos elétrons

$\hat{V}_{ne}$  - Energia de atração elétron-núcleo

$\hat{V}_{ee}$  - Energia potencial elétron-elétron

$\hat{V}_{nn}$  - Energia de repulsão núcleo-núcleo

$S_{\mu\nu}$  – Matriz de Overlap

$\gamma_{AB}$  - Integral de dois elétrons para os átomos A e B

$G_{ss}$ ,  $G_{sp}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{pp'}$  e  $L_{sp}$  - Integrais de dois centros

$F_{\mu\mu}$  - Matriz de Fock

$U_{\mu}$  - Potencial de ionização do orbital atômico

$Z_B$  - Atração entre os núcleos

$P_{vv}$  - Termo que leva em conta as interações de Coulomb e de troca dos elétrons

$V_N$  - Energia de repulsão nuclear

$Z$  - Número atômico de valência

$V_{AB}^{MNDO}$  - Potencial de força que existe entre os dois átomos A e B

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01. Espectro de massa dos clusters de carbono.	21
Figura 02. Projeção esterográfica do C <sub>60</sub> .	22
Figura 03. (a) Vista do topo e (b) vista de lado da subunidade da molécula coranuleno. (c) subunidade da molécula piracleno.	23
Figura 04. Procedimento esquemático adotado na obtenção dos resultados.	44
Figura 05. Sistemas modelo C <sub>60</sub> e C <sub>70</sub> .	45
Figura 06. Sistema C <sub>60</sub> @9H <sub>2</sub> O	51
Figura 07. Sistemas C <sub>60</sub> @2CO <sub>2</sub> e (b) C <sub>60</sub> @4CO <sub>2</sub>	52
Figura 08. Sistema C <sub>60</sub> @5O <sub>2</sub>	53
Figura 09. Sistema C <sub>60</sub> @6H <sub>2</sub> O	56
Figura 10. Sistema C <sub>60</sub> @4CO <sub>2</sub>	57
Figura 11. Sistemas (a) C <sub>60</sub> @2O <sub>2</sub> e (b) C <sub>60</sub> @5O <sub>2</sub> .	59
Figura 12. Sistemas (a) C <sub>60</sub> @2H <sub>2</sub> O e (b) C <sub>60</sub> @4CO <sub>2</sub> .	68
Figura 13. Sistema C <sub>70</sub> @3CO <sub>2</sub> .	73
Figura 14. Sistemas (a) C <sub>70</sub> @2O <sub>2</sub> e (b) C <sub>70</sub> @4O <sub>2</sub> .	74
Figura 15. Sistema C <sub>70</sub> @6O <sub>2</sub> .	75
Figura 16. Sistema C <sub>70</sub> @5N <sub>2</sub> .	76
Figura 17. Sistema C <sub>70</sub> @7N <sub>2</sub> .	76
Figura 18. Sistemas (a) C <sub>70</sub> @2H <sub>2</sub> O, (b) C <sub>70</sub> @4H <sub>2</sub> O e (c) C <sub>70</sub> @6H <sub>2</sub> O.	78
Figura 19. Sistema C <sub>70</sub> @7O <sub>2</sub> com destaque para o rompimento estrutural.	81
Figura 20. Sistema C <sub>70</sub> @CO <sub>2</sub> .	89
Figura 21. Sistema C <sub>78</sub> @10H <sub>2</sub> O.	95
Figura 22. Sistema C <sub>78</sub> @6CO <sub>2</sub> .	96
Figura 23. Sistema C <sub>78</sub> @8O <sub>2</sub> .	97
Figura 24. Sistema C <sub>78</sub> @7N <sub>2</sub> .	98
Figura 25. Sistema C <sub>78</sub> @8N <sub>2</sub> com destaque para a área do rompimento estrutural	103
Figura 26. Sistema (a) C <sub>80</sub> @7H <sub>2</sub> O, (b) C <sub>80</sub> @10H <sub>2</sub> O e (c)C <sub>80</sub> @14H <sub>2</sub> O com destaque para o hidrogênio dissociado.	115
Figura 27. Sistemas (a) C <sub>80</sub> @2CO <sub>2</sub> e (b) C <sub>80</sub> @5CO <sub>2</sub> com destaque para	116

o oxigênio dissociado.

Figura 28. Sistemas (a) $C_{80}@2O_2$ , (b) $C_{80}@5O_2$ e (c) $C_{80}@8O_2$ .	117
Figura 29. Sistemas (a) $C_{80}@4N_2$ , (b) $C_{80}@7N_2$ e (c) $C_{80}@10N_2$ .	118
Figura 30. Sistemas (a) $C_{82}@3H_2O$ , (b) $C_{82}@6H_2O$ e (c) $C_{82}@9H_2O$ .	134
Figura 31. Sistemas (a) $C_{82}@2CO_2$ e (b) $C_{82}@5CO_2$ .	135
Figura 32. Sistemas (a) $C_{82}@2O_2$ , (b) $C_{82}@4O_2$ e (c) $C_{82}@7O_2$ com o átomo de oxigênio dissociado em destaque.	136
Figura 33. Sistemas (a) $C_{82}@3N_2$ , (b) $C_{82}@6N_2$ e (c) $C_{82}@9N_2$ .	137
Figura 34. Sistema $C_{82}@7O_2$ com a molécula $O_3$ em destaque.	141

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{60}$ versus $C_{60}@$ (2, 4, 6 e 9) $H_2O$ .	50
Gráfico 02. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{60}$ versus $C_{60}@$ (2 e 4) $CO_2$ .	51
Gráfico 03. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{60}$ versus $C_{60}@$ (2 e 5) $O_2$ .	53
Gráfico 04. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{60}$ versus $C_{60}@$ (2 e 4) $N_2$ .	54
Gráfico 05. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2, 4, 6 e 9) $H_2O$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	55
Gráfico 06. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 4) $CO_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	56
Gráfico 07. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 5) $O_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	58
Gráfico 08. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 4) $N_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	59
Gráfico 09. Número Comparativo de Moléculas $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ nas Buckyballs $C_{60}$ .	61
Gráfico 10. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2, 4, 6 e 9) $H_2O$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	62
Gráfico 11. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 4) $CO_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	63
Gráfico 12. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 5) $O_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	64
Gráfico 13. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{60}$ e $C_{60}@$ (2 e 4) $N_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	66
Gráfico 14. Energias das Buckyballs $C_{60}$ com $H_2O$ e $CO_2$ .	67
Gráfico 15. Energias das Buckyballs $C_{60}$ com $O_2$ e $N_2$ .	68
Gráfico 16. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{60}$ e as Buckyballs Analisadas $C_{60}@$ (2, 4, 6 e 9) $H_2O$ e $C_{60}@$ (2 e 4) $CO_2$ .	69
Gráfico 17. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{60}$ e as Buckyballs	70

Analizadas $C_{60}@ (2 \text{ e } 5)O_2$ e $C_{60}@ (2 \text{ e } 4)N_2$ .	
Gráfico 18. GAP Comparativo entre o $C_{60}$ e as Respectivas Buckyballs $C_{60}@ (2, 4, 6 \text{ e } 9)H_2O$ e $C_{60}@ (2 \text{ e } 4)CO_2$ .	71
Gráfico 19. GAP Comparativo entre o $C_{60}$ e as Respectivas Buckyballs $C_{60}@ (2 \text{ e } 5)O_2$ e $C_{60}@ (2 \text{ e } 4)N_2$ .	71
Gráfico 20. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{70}$ versus $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)H_2O$ .	72
Gráfico 21. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{70}$ versus $C_{70}@ (1 \text{ e } 3)CO_2$ .	73
Gráfico 22. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{70}$ versus $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)O_2$ .	74
Gráfico 23. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{70}$ versus $C_{70}@ (3, 5 \text{ e } 7)N_2$ .	75
Gráfico 24. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)H_2O$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	77
Gráfico 25. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (1 \text{ e } 3)CO_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	79
Gráfico 26. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)O_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	80
Gráfico 27. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (3, 5 \text{ e } 7)N_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	81
Gráfico 28. Número Comparativo de Moléculas $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ nas Buckyballs $C_{70}$ .	83
Gráfico 29. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)H_2O$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	84
Gráfico 30. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (1 \text{ e } 3)CO_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	85
Gráfico 31. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)O_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	86
Gráfico 32. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{70}$ e $C_{70}@ (3, 5 \text{ e } 7)N_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	88
Gráfico 33. Energias das Buckyballs $C_{70}$ com $H_2O$ e $CO_2$ .	89
Gráfico 34. Energias das Buckyballs $C_{70}$ com $O_2$ e $N_2$ .	90

Gráfico 35. Momento de Dipolo Comparativo entre o C <sub>70</sub> e as Buckyballs Analisadas C <sub>70</sub> @(2, 4 e 6)H <sub>2</sub> O e C <sub>70</sub> @(1 e 3)CO <sub>2</sub> .	91
Gráfico 36. Momento de Dipolo Comparativo entre o C <sub>70</sub> e as Buckyballs Analisadas C <sub>70</sub> @(2, 4 e 6)O <sub>2</sub> e C <sub>70</sub> @(3, 5 e 7)N <sub>2</sub> .	92
Gráfico 37. GAP Comparativo entre o C <sub>70</sub> e as Respectiveas Buckyballs C <sub>70</sub> @(2, 4 e 6)H <sub>2</sub> O e C <sub>70</sub> @(1 e 3)CO <sub>2</sub> .	93
Gráfico 38. GAP Comparativo entre o C <sub>70</sub> e as Respectiveas Buckyballs C <sub>70</sub> @(2, 4 e 6)O <sub>2</sub> e C <sub>70</sub> @(3, 5 e 7)N <sub>2</sub> .	94
Gráfico 39. Distâncias Interatômicas do Sistema C <sub>78</sub> versus C <sub>78</sub> @(2, 4, 7 e 10)H <sub>2</sub> O.	95
Gráfico 40. Distâncias Interatômicas do Sistema C <sub>78</sub> versus C <sub>78</sub> @(2, 4 e 6)CO <sub>2</sub> .	96
Gráfico 41. Distâncias Interatômicas do Sistema C <sub>78</sub> versus C <sub>78</sub> @(2, 5 e 8)O <sub>2</sub> .	97
Gráfico 42. Distâncias Interatômicas do Sistema C <sub>78</sub> versus C <sub>78</sub> @(2, 4 e 7)N <sub>2</sub> .	98
Gráfico 43. Ângulos de Ligação dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 4, 7 e 10)H <sub>2</sub> O para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	99
Gráfico 44. Ângulos de Ligação dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 4 e 6)CO <sub>2</sub> para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	100
Gráfico 45. Ângulos de Ligação dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 5 e 8)O <sub>2</sub> para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	101
Gráfico 46. Ângulos de Ligação dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 4 e 7)N <sub>2</sub> para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	102
Gráfico 47. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>78</sub> .	104
Gráfico 48. Cargas em Mülliken dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 4, 7 e 10)H <sub>2</sub> O para série de 30 carbonos (a) e (b).	105
Gráfico 49. Cargas em Mülliken dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 4 e 6)CO <sub>2</sub> para série de 30 carbonos (a) e (b).	106
Gráfico 50. Cargas em Mülliken dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(2, 5 e 8)O <sub>2</sub> para série de 30 carbonos (a) e (b).	107
Gráfico 51. Cargas em Mülliken dos Sistemas C <sub>78</sub> e C <sub>78</sub> @(3, 5 e 7)N <sub>2</sub>	108

para série de 30 carbonos (a) e (b).	
Gráfico 52. Energias das Buckyballs $C_{78}$ com $H_2O$ e $CO_2$ .	109
Gráfico 53. Energias das Buckyballs $C_{78}$ com $O_2$ e $N_2$ .	110
Gráfico 54. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{78}$ e as Buckyballs Analisadas $C_{78}@ (2, 4, 7 \text{ e } 10)H_2O$ e $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 6)CO_2$ .	111
Gráfico 55. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{78}$ e as Buckyballs Analisadas $C_{78}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ e $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 7)N_2$ .	112
Gráfico 56. GAP Comparativo entre o $C_{78}$ e as Respectiveas Buckyballs $C_{78}@ (2, 4, 7 \text{ e } 10)H_2O$ e $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 6)CO_2$ .	113
Gráfico 57. GAP Comparativo entre o $C_{78}$ e as Respectiveas Buckyballs $C_{78}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ e $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 7)N_2$ .	113
Gráfico 58. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{80}$ versus $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ .	114
Gráfico 59. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{80}$ versus $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	116
Gráfico 60. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{80}$ versus $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ .	117
Gráfico 61. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{80}$ versus $C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ .	118
Gráfico 62. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	120
Gráfico 63. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	121
Gráfico 64. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	122
Gráfico 65. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	123
Gráfico 66. Número Comparativo de Moléculas $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ nas Buckyballs $C_{80}$ .	124
Gráfico 67. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	125
Gráfico 68. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	126

Gráfico 69. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	128
Gráfico 70. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{80}$ e $C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ para série de 30 carbonos (a) e (b).	129
Gráfico 71. Energias das Buckyballs $C_{80}$ com $H_2O$ e $CO_2$ .	130
Gráfico 72. Energias das Buckyballs $C_{80}$ com $O_2$ e $N_2$ .	131
Gráfico 73. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{80}$ e as Buckyballs Analisadas $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ e $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	132
Gráfico 74. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{80}$ e as Buckyballs Analisadas $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ e $C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ .	132
Gráfico 75. GAP Comparativo entre o $C_{80}$ e as Respectiveas Buckyballs $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ e $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	133
Gráfico 76. GAP Comparativo entre o $C_{80}$ e as Respectiveas Buckyballs $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ e $C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ .	134
Gráfico 77. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{82}$ versus $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)H_2O$ .	135
Gráfico 78. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{82}$ versus $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	136
Gráfico 79. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{82}$ versus $C_{82}@ (2, 4 \text{ e } 7)O_2$ .	137
Gráfico 80. Distâncias Interatômicas do Sistema $C_{82}$ versus $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$ .	138
Gráfico 81. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (3, 6, \text{ e } 9)H_2O$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	139
Gráfico 82. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	140
Gráfico 83. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (2, 4 \text{ e } 7)O_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	141
Gráfico 84. Ângulos de Ligação dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$ para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).	142
Gráfico 85. Número Comparativo de Moléculas $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ nas Buckyballs $C_{82}$ .	144
Gráfico 86. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (3, 6, \text{ e } 9)H_2O$	145

para série de 30 carbonos (a) e (b).	
Gráfico 87. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$	146
para série de 30 carbonos (a) e (b).	
Gráfico 88. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (2, 4 \text{ e } 7)O_2$	147
para série de 30 carbonos (a) e (b).	
Gráfico 89. Cargas em Mülliken dos Sistemas $C_{82}$ e $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$	148
para série de 30 carbonos (a) e (b).	
Gráfico 90. Energias das Buckyballs $C_{82}$ com $H_2O$ e $CO_2$ .	149
Gráfico 91. Energias das Buckyballs $C_{82}$ com $O_2$ e $N_2$ .	150
Gráfico 92. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{80}$ e as Buckyballs	151
Analisadas $C_{82}@ (3, 6, \text{ e } 9)H_2O$ e $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	
Gráfico 93. Momento de Dipolo Comparativo entre o $C_{80}$ e as Buckyballs	151
Analisadas $C_{82}@ (2, 4 \text{ e } 7)O_2$ e $C_{80}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$ .	
Gráfico 94. GAP Comparativo entre o $C_{82}$ e as Respectivas Buckyballs	152
$C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)H_2O$ e $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ .	
Gráfico 95. GAP Comparativo entre o $C_{82}$ e as Respectivas Buckyballs	153
$C_{82}@ (2, 4 \text{ e } 7)O_2$ e $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$ .	
Gráfico 96. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o $C_{60}$ e as Respectivas	154
Buckyballs $C_{60}@ (2, 4, 6 \text{ e } 9)H_2O$ , $C_{60}@ (2 \text{ e } 4)CO_2$ , $C_{60}@ (2 \text{ e } 5)O_2$ e	
$C_{60}@ (2 \text{ e } 4)N_2$ .	
Gráfico 97. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o $C_{70}$ e as Respectivas	155
Buckyballs $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)H_2O$ , $C_{70}@ (1 \text{ e } 3)CO_2$ , $C_{70}@ (2, 4 \text{ e } 6)O_2$ e	
$C_{70}@ (3, 5 \text{ e } 7)N_2$ .	
Gráfico 98. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o $C_{78}$ e as Respectivas	155
Buckyballs $C_{78}@ (2, 4, 7 \text{ e } 10)H_2O$ , $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 6)CO_2$ , $C_{78}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$	
e $C_{78}@ (2, 4 \text{ e } 7)N_2$ .	
Gráfico 99. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o $C_{80}$ e as Respectivas	156
Buckyballs $C_{80}@ (4, 7, 10 \text{ e } 14)H_2O$ , $C_{80}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ , $C_{80}@ (2, 5 \text{ e } 8)O_2$ e	
$C_{80}@ (4, 7 \text{ e } 10)N_2$ .	
Gráfico 100. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o $C_{82}$ e as	157
Respectivas Buckyballs $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)H_2O$ , $C_{82}@ (2 \text{ e } 5)CO_2$ , $C_{82}@ (2, 4$	
e $7)O_2$ e $C_{82}@ (3, 6 \text{ e } 9)N_2$ .	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características Estruturais das Buckyballs Analisadas	43
Tabela 2. Valores de Volume Comparativo para o Armazenamento de Moléculas pelas Buckyballs	50

## SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE ABREVIATURAS	III
LISTA DE SÍMBOLOS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE GRÁFICOS	VII
LISTA DE TABELAS	XIII
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO GERAL	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1. Origem dos Fullerenos	20
3.2. Estrutura do C <sub>60</sub>	22
3.3. Fullerenos Dopados	24
3.3.1. Síntese de Fullerenos Endohedrais	24
3.3.2. Síntese dos Metalofullerenos Endohedrais (EMFs)	25
3.3.3. Síntese de Nitretos Clusters de Fullerenos (NCFs)	25
3.3.4. Síntese por meio do bombardeio de íons	26
3.3.5. Método de Alta Pressão	26
3.4. Solubilidade e Extração de Fullerenos Endohedrais	26
3.5. Estruturas Moleculares dos EMFs	27
3.6. Estruturas Eletrônicas dos EMFs	28
3.7. Propriedades Químicas dos EMFs	30
3.8. Estudos Teóricos de Fullerenos Endohedrais	31
3.9. Propriedades Termodinâmicas dos Fullerenos	34
3.10. Fundamentos Teóricos	35
3.11. Método Hartree-Fock-Roothaan (HF)	35
3.12. Métodos Semi-Empíricos	37
3.12.1. Método INDO	39
3.12.2. Método NDDO	40
3.12.3. Método MNDO	40
3.12.4. Método AM1	41

3.12.5. Método PM3	42
4. METODOLOGIA	42
4.1. Construção do Modelo Teórico Utilizado	42
4.2. Equipamentos Utilizados	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.1. Distâncias Interatômicas do C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	50
5.2.1. Ângulos de Ligação do C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	54
5.3.1. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>60</sub> .	60
5.4.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	61
5.5.1. Energia das Buckyballs C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	66
5.6.1. Momento Dipolo das Buckyballs C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	69
5.7.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs C <sub>60</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	70
5.8.1. Distâncias Interatômicas do C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	72
5.9.1. Ângulos de Ligação do C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	76
5.10.1. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>70</sub> .	82
5.11.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	83
5.12.1. Energia das Buckyballs C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	88
5.13.1. Momento Dipolo das Buckyballs C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	90
5.14.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs C <sub>70</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	92
5.15.1. Distâncias Interatômicas do C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	94
5.16.1. Ângulos de Ligação do C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	98
5.17.1. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>78</sub> .	103
5.18.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	104
5.19.1. Energia das Buckyballs C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	109
5.20.1. Momento Dipolo das Buckyballs C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	110
5.21.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs C <sub>78</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	112
5.22.1. Distâncias Interatômicas do C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	114
5.23.1. Ângulos de Ligação do C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	119
5.24.1. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>80</sub> .	124

5.25.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	125
5.26.1. Energia das Buckyballs C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	130
5.27.1. Momento Dipolo das Buckyballs C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	131
5.28.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs C <sub>80</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	133
5.29.1. Distâncias Interatômicas do C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	134
5.30.1. Ângulos de Ligação do C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	139
5.31.1. Número Comparativo de Moléculas H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> nas Buckyballs C <sub>82</sub> .	143
5.32.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	144
5.33.1. Energia das Buckyballs C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	149
5.34.1. Momento Dipolo das Buckyballs C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	150
5.35.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs C <sub>82</sub> com H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> .	152
5.36.1. Energias de Entalpia e de Gibbs Comparativo das Buckyballs Analisadas	153
6. CONCLUSÃO	158
Agradecimentos	159
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160
8. Cronograma de Execução das Atividades por Meta	170

## 1. INTRODUÇÃO

O carbono forma uma rica variedade de compostos binários com metais e ametais não excluindo a formação de compostos organometálicos. Duas formas puras mineradas do elemento carbono são encontradas: o diamante e o grafite. Existem outras formas menos puras, tais como o coque originário da pirólise do carvão e o negro de fumo que é o produto da combustão incompleta dos hidrocarbonetos. A sua ocorrência também se dá na atmosfera como  $\text{CO}_2$  e nas águas como carbonato de cálcio e de magnésio [1].

A outra forma alotrópica incomum mas que também é estudada são os fulerenos. Os fulerenos e principalmente a molécula esférica  $\text{C}_{60}$  tem atraído muito atenção nos anos recentes que sucederam a descoberta do  $\text{C}_{60}$  em 1985, com amplo interesse dos cientistas de diversas especialidades. Algumas razões podem ser citadas como: a propriedade de supercondutividade com  $T_c$  em 33 K, simetria icosaédrica; natureza molecular da fase sólida, ampla espectro de novos compostos que pode ser formados dos fulerenos; possibilidade de encontrar fulerenos em minerais ricos em carbono (grafite); fonte de nanoestruturas monodispersas que podem ser moldadas em filmes e na forma de cristal e suas propriedades que podem ser controladas por dopagem e intercalação; potencial uso em dispositivos ópticos com aplicações fotocondutoras [2].

Em 1991, foram descobertas pequenas estruturas de carbono grafite com diâmetro externo de 4-30 nm e comprimento de pelo menos até 1 mm. Estes túbulos consistiam de duas ou mais folhas de grafeno cilíndricos dispostos concentricamente. O diâmetro interno dos tubos apresentaram aproximadamente 2,2 nm em algumas das amostras analisadas pelo cientista Iijima. As análises de difração de elétrons mostraram que o eixo cristalino das folhas de grafeno em alguns dos tubos possuía um arranjo helicoidal em relação ao eixo do tubo. Nesta época, denominaram-se estas estruturas de nanotubos de carbono de parede múltipla (MWNT), porque o diâmetro do tubo era da ordem do nanômetro. As propriedades intrínsecas destas estruturas prometiam interessante aplicabilidade e, assim, atraiu um grande interesse que persiste até hoje [3].

Atualmente, o estudo de nanoestruturas de carbono tem despertado um real interesse na aplicação de suas propriedades físicas e químicas, entre as quais se podem citar sua capacidade de armazenar gases, grande resistência estrutural, física e mecânica superior ao diamante, densidade menor que o alumínio, propriedades magnéticas intrínsecas [4-6]. Aplicações atuais incluem também o uso de metalofulerenos que pode ser usado como supercondutores, materiais fotoluminescentes e materiais ferromagnéticos [6]. Estima-se que para o ano de 2015, o lucro será de 1 trilhão de dólares em produtos de nanotecnologia, sendo que parte deste lucro se deve à pesquisa científica de nanoesferas como produtos de limpeza, e possivelmente futuros armazenadores de gases [7-11]. No entanto, questões referentes à sua estabilidade em especial no que se refere ao armazenamento de gases permanece em aberto.

Ao longo dos anos, a química teórica computacional tem se mostrado extremamente útil em descrever muitas das propriedades de nanoestruturas, cuja síntese experimental ainda é financeiramente inviável [12-15]. Neste contexto, este trabalho busca elucidar o limite máximo de armazenamento de das buckyballs  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  e  $C_{82}$  frente às substâncias como  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ , e com estes resultados relacionar na aplicação que poderá se estender desde monopeneiras e monofiltros até o transporte de drogas a sítios moleculares específicos.

## **2. OBJETIVO GERAL**

- Caracterizar as propriedades estruturais e eletrônicas em nanoestruturas de carbono, sua interação com gases, sua estabilidade como armazenadores de gases como água, nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, tendo em vista a sua aplicação tecnológica, a partir de uma abordagem teórico-computacional, com cálculos mecânicos-quânticos em nível semi-empírico.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Verificar quais nanoestruturas são estáveis decorrentes do cálculo de otimização estrutural.
- Analisar as propriedades estruturais e eletrônicas das nanoestruturas buckyballs selecionadas.
- Descrever as propriedades decorrentes do armazenamento máximo de gases em estruturas escolhidas e estabelecer conclusões que expliquem estas propriedades.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Origem dos Fullerenos

A identificação da ciência do fulereno  $C_{60}$  foi resultado da colaboração de duas áreas, astrofísica e química. Os astrofísicos trabalharam em conjunto com espectroscopistas para identificação de emissão de infravermelho proveniente de estrelas gigantes vermelhas [16-17], ao mesmo tempo na Rice University, Smalley e colaboradores em 1985 trabalhando no desenvolvimento de uma técnica de vaporização a laser para produção de clusters, em particular clusters de carbono [18], no qual os produtos de tal técnica apresentam os mesmos espectros de infravermelho vistos na emissão de estrelas vermelhas gigantes. Resulta numa colaboração entre Kroto e Smalley e colaboradores em usar a técnica de vaporização a laser de um alvo grafite para a síntese e estudo de cianopolienos [19]. E durante estes estudos um tipo diferente de cluster (aglomerado) com 60 átomos de carbono foi produzido e proposto que sua estrutura apresentasse simetria icosaédrica [20], estes avanços foram um trampolim no entendimento astrofísico com respeito ao papel de clusters de carbono observado no ciclo de carbono estelar [21].

A síntese de fullerenos inicialmente foi feita usando um feixe de laser (10-100 mJ de energia) em um alvo de grafite em atmosfera de gás hélio para criar fullerenos em fase gasosa [20]. Inicia-se a vaporização da superfície do grafite em seguida é criado um plasma quente de carbono, este plasma é conduzido num fluxo de gás hélio inerte para formar clusters de carbono. Ao ajustar o fluxo de gás permitiu-se expandir e resfriar o crescimento dos clusters, cujas amostras estavam na forma de fuligem no qual foi analisada por espectrometria de massa [19].

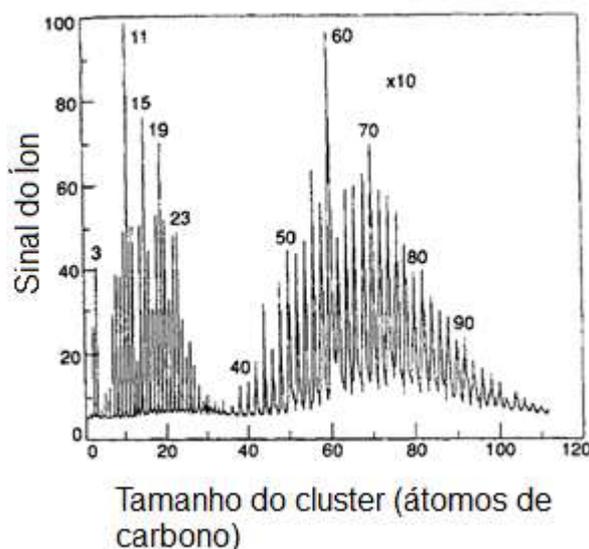


Figura 01. Espectro de massa dos clusters de carbono [19].

O espectro de massa da Figura 01 mostra dois grandes conjuntos de clusters de carbono: (1) aqueles com menor massa (abaixo de 30 átomos de carbono) contendo predominantemente números ímpares de carbono e (2) clusters de maior massa (acima de 36 carbonos) contendo somente números pares de carbono. Este espectro foi a primeira prova para mostrar que clusters de grande massa existiam experimentalmente e que há uma preponderância de massa de 60 átomos a partir de 40 átomos de carbono (ver figura 01) [19]. Kroto ao analisar por cálculos via modelo de Hückel [20] sugeriu do espectro de massa que o pico 60 tem uma estrutura de caixa formada por hexágonos e pentágonos, no qual os átomos são os vértices de um icosaedro truncado. Nesta estrutura as ligações são rígidas de maneira que os pentágonos são isolados de um do outro criando uma grande estabilidade química e eletrônica. A estabilidade da molécula  $C_{60}$ , a principal molécula estável formada, é tão grande que pode suportar colisões de espécies no intervalo de centenas de eletrovolts e ser aquecida acima de  $1000^{\circ}\text{C}$ . A projeção estereográfica desta estrutura é mostrada na figura 02 [20].

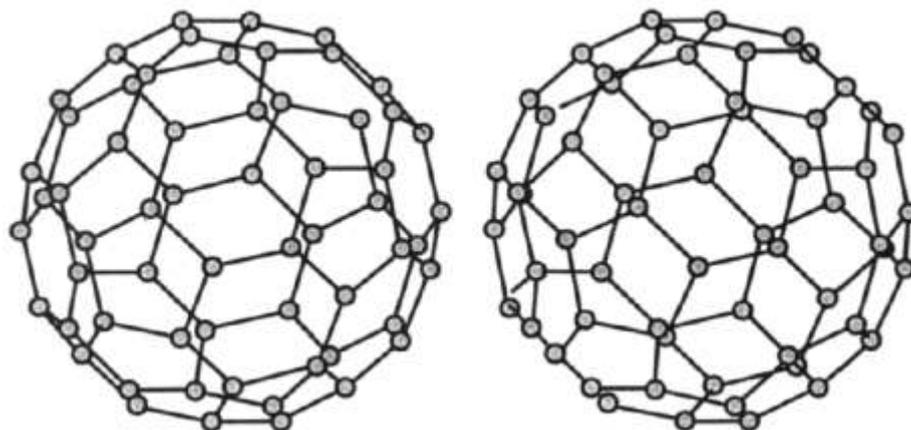


Figura 02. Projeção esterográfica do C<sub>60</sub>. [20]

### 3.2. Estrutura do C<sub>60</sub>

Os 60 átomos de carbono no C<sub>60</sub> estão localizados nos vértices de um icosaedro truncado onde todos os carbonos são equivalentes, isto é consistente com a observação de uma linha estreita fina no espectro de RMN. As seguintes características desta estrutura são: (1) a média da distância de ligação é cerca de 1,44 Å que é quase idêntica à distância do grafite (1,42 Å); (2) cada átomo de carbono no grafite e no C<sub>60</sub> é trigonalmente ligado a três átomos de carbono de configuração sp<sup>2</sup> e (3) as principais faces no icosaedro regular truncado são hexágonos, ou seja, a molécula C<sub>60</sub> é como uma folha de grafite enrolada [21, 22].

Um icosaedro regular tem 90 arestas de igual comprimento, 60 vértices equivalentes, 20 faces hexagonais e 12 faces pentagonais que formam uma célula fechada, consistente com o teorema de Euler. O teorema de Euler consiste na seguinte fórmula:  $f + v = a + 2$ , onde o  $f$  representa o número de faces (hexágonos e pentágonos),  $v$  o de vértices (carbonos) e  $a$  o de arestas (ligações). Portanto aplicado para o C<sub>60</sub> o teorema nos diz que possui 90 arestas, 60 vértices e 32 faces.

No C<sub>60</sub> as duas ligações simples C-C estão localizados ao longo de uma aresta localizada na fusão de um hexágono e um pentágono. Os comprimentos das ligações simples são aproximadamente 1,46 Å como medido por RMN e 1,455 Å por espalhamento por nêutron [23]. Outro tipo de ligação está localizado na fusão de dois hexágonos que é uma dupla ligação com comprimento medido por RMN em 1,40 Å e 1,391 Å por difração de nêutrons.

Com estas características de ligação o  $C_{60}$  tem níveis moleculares de elétrons preenchidos e por causa das propriedades de célula-fechada do  $C_{60}$  (e também de outros fulerenos), a ligação  $sp^2$  entre os carbonos adjacentes ocorre numa superfície curvada, ocorre numa superfície curvada em contraste com o grafite onde as ligações trigonais  $sp^2$  são planares. Esta curvatura planar de ligações trigonais em  $C_{60}$  conduz a alguma mistura de ligação  $sp^3$  característica de ligação tetraédrica do diamante, mas ausente no grafite [23].

A inspeção da estrutura molecular do  $C_{60}$  mostra que cada pentágono é rodeado por cinco hexágonos; e o pentágono com os cinco hexágonos forma a molécula do coranuleno (Figura 03 (a)), com sua curvatura característica (figura 03 (b)). Outra subunidade molecular na molécula  $C_{60}$  é o piracleno (também chamado de piracileno) (ver figura 03 (c)), no qual consiste de dois pentágonos e dois hexágonos.

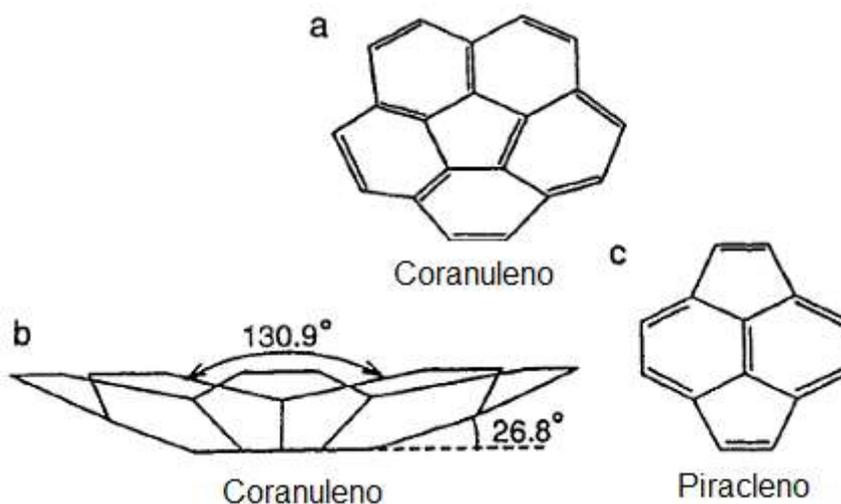


Figura 03. (a) Vista do topo e (b) vista de lado da subunidade da molécula coranuleno. (c) subunidade da molécula piracleno [23].

A regra do pentágono isolado descreve a estabilidade das nanoestruturas do tipo buckyballs, esta regra é enunciada da seguinte maneira “quando a máxima distância entre os pentágonos na estrutura do fulereno é maximizada, é reduzida a tensão e, portanto resulta em estabilidade extra á estrutura”, esta regra é obedecida para o  $C_{60}$  a fim de reduzir a curvatura e a tensão local [24]. O diâmetro de 7,09 Å calculado para a molécula  $C_{60}$  é proveniente das considerações geométricas (teorema de Euler) tratando os carbonos como pontos [25] e tomando 1,40 Å para as ligações nos hexágonos e 1,46 Å para as ligações nos pentágonos. Experimentalmente, o diâmetro para

a molécula  $C_{60}$  é determinado por medidas RMN como  $7,10 \pm 0,07 \text{ \AA}$ . Levando em conta o tamanho da nuvem de elétrons associada com os átomos de carbono, o diâmetro externo do  $C_{60}$  é estimado em  $(7,10 + 3,35) \text{ \AA} = 10,45 \text{ \AA}$ , onde  $3,35 \text{ \AA}$  é uma estimativa da espessura da nuvem de elétrons  $\pi$  ao redor dos carbonos na estrutura do  $C_{60}$ . O volume para a molécula de  $C_{60}$  é estimado ser em  $1,87 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$  [24].

### 3.3. Fullerenos Dopados

Uma das características mais interessantes dos fullerenos ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  etc.) é a possibilidade destas substâncias agirem como armazenadores de espécies químicas. O termo proposto e recomendado pela IUPAC é “fulereno incar” para designar fullerenos que encapsulam átomos, íons ou moléculas, mas o termo apropriado de uso corrente é “endohedral” que é usado para fullerenos com espécies no seu interior. Este termo vem do grego por uma combinação de palavras (endo – dentro) e (hedra – face de uma figura geométrica), no qual foi cunhado pela primeira vez por Cioslowski e pelos cientistas Schwartz e Krätschmer em 1991 [26, 27].

Depois da maciça produção de fullerenos em 1985, os metalofulerenos endohedrais (EMF) atraíram grande atenção por parte da comunidade científica, pois se descobriu que diferentes metais poderiam ser colocados dentro dos fullerenos [28]. Um melhor entendimento dos princípios que governam a produção dos EMFs foi então desenvolvido, e nos últimos 15 anos o campo de pesquisa destas substâncias avançou rapidamente.

Em 1999, foi encontrado a presença de pequenas quantidades de gás nitrogênio em um reator de queima-de-arco resultando no produto de clusters de fullereno de nitreto metálico (NCFs) com composição  $M_3C@C_{2n}$  ( $M = \text{Sc, Y, Gd-Lu}$ ;  $2n = 68-98$ ). Esses produtos exibiram maiores rendimentos e estabilidade cinética do que os EMFs convencionais. Diversos EMFs foram então produzidos com as seguintes substâncias: clusters de metano, de óxido, de ciano e de sulfetos metálico. Os últimos mostram a versatilidade dos EMFs na estabilização de espécies incomuns dos quais não podem existir fora da cavidade interna do fullereno [29-30].

### 3.3.1. Síntese de Fullerenos Endohedrais

Semelhantes à produção de fullerenos no qual envolve vapor rico em carbono ou plasma em hélio ou atmosfera de gás inerte em argônio, três estratégias têm sido desenvolvidas no preparo de fullerenos endohedrais. Estas técnicas incluem vaporização de grafite [31], vaporização a laser [31], descarga de arco [32], aquecimento resistivo [33], forno em radiofrequência [34] e lâmpada de plasma [35], implantação de átomos através da parede do fullereno (bombardeio de íon) [36], tratamento de alta pressão [37], implantação baseada na explosão [38] e rotas químicas via abertura dos orifícios [39]. De maneira geral, os métodos mais utilizados são os métodos descarga de arco.

### 3.3.2. Síntese dos Metalofulerenos Endohedrais (EMFs)

Vaporização a laser foi o primeiro método que indicou a existência dos EMFs. Neste método há uma pastilha ou disco composto de uma mistura grafite/óxido de metal que é colocada num forno a 1200 °C, um laser de frequência dupla, Nd:YAG em 532 nm, é focado na pastilha em fluxo de gás argônio, após isso são produzidos os EMFs pela vaporização a laser através de um tubo com o argônio que é finalmente capturado na parede do tubo de quartzo presente no forno [40].

Para o método de arco-descarga (DC – *arc discharge*) os rendimentos dos EMFs variam conforme a pressão do gás hélio durante a síntese. Uma ótima pressão para a síntese dos EMFs depende de condições específicas (tamanho da pastilha que contém o composto, da corrente, da diferença de potencial dos eletrodos etc.) e o tamanho da câmara, que é próximo da pressão do hélio usado também para sintetizar fullerenos de maior número de carbono como C<sub>82</sub> e C<sub>84</sub> [41].

### 3.3.3. Síntese de Nitretos de Clusters Fullerenos (NCFs)

Um novo tipo de cluster de fullereno surgiu com a introdução do elemento nitrogênio denominado como nitreto de clusters fullereno (NCFs – *nitride clusterfullerene*) a primeira amostra produzida deste tipo de cluster foi o C<sub>80</sub>@N<sub>3</sub>Sc. Com uma pequena amostra de gás nitrogênio introduzida a partir da vaporização numa superfície de grafite/óxido de metal. Esta substância descoberta em 1999 com pouco rendimento serviu de base para um novo

método de síntese que ficou conhecido como processo modelo nitreto trimetálico (TNT – *trimetallic nitride template*) proposto por Dorn [42].

### 3.3.4. Síntese por meio do bombardeio de íons

Os fulerenos endohedrais não metálicos que compreendem o nitrogênio e o fósforo constituem uma classe especial de fulerenos, no qual o  $C_{60}@N$  foi o primeiro sintetizado por Weidinger pelo bombardeio do  $C_{60}$  com íons nitrogênio em descarga de plasma com intervalo de pressão de 10-5 mbar. Outros fulerenos também foram sintetizados usando o método de bombardeio de íons  $C_{60}@P$ ,  $C_{70}@N_2$  e  $C_{70}@N$  [43, 44].

### 3.3.5. Método de Alta Pressão

Em 1993, Saunders e Cross descobriram a possibilidade de inserção de gases nobres em fulerenos pelo método da alta pressão. Uma pequena quantidade da mistura de  $C_{60}/C_{70}$  foi aquecida em 600°C na pressão de gás hélio, em 250 atm resultando na formação de 0,1% de moléculas de fulereno contendo hélio ( $C_{60}@He_3$  e  $C_{70}@He_3$ ). De maneira similar produziu diferentes tipos de fulerenos contendo neônio, argônio, kriptônio e xenônio incluindo os dímeros destes gases. A partir destes experimentos foi proposto que quanto maior o átomo do gás nobre maior é a interação com os carbonos do  $C_{60}$ , que é explicado pela maior interação com os orbitais  $\pi$  dos carbonos [45].

## 3.4. Solubilidade e Extração de Fulerenos Endohedrais

A estrutura do tipo de caixa fechada conjugado fazem como que os fulerenos sejam solúveis em uma ampla variedade de solventes orgânicos como  $CS_2$  ou solventes de benzeno, pois as interações especiais (interações  $\pi$ - $\pi$ ) com os solventes permitem que o estudo de sua solubilidade forneça novas informações. Ruoff e colaboradores [46] determinou a solubilidade do  $C_{60}$  puro em 47 solventes e encontrou que as solubilidades cobrem um intervalo de 0,01 mg/mL em metanol para 50 mg/mL em 1-cloro naftaleno. A mais alta solubilidade do  $C_{60}$  foi alcançado em solventes com o maior índice de refração, constante de dielétrica próxima de quatro, maior volume molecular, parâmetro de solubilidade Hildebrand próximo a  $10 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-2/3}$  e tendência a agir como um nucleófilo moderado. Levando em conta a vantagem das

diferentes interações existentes entre os fulerenos e os solventes pôde-se criar métodos de purificação mais baratos e rentáveis, vantagem evidenciada pelas experiências de solubilidade conduzidas em CS<sub>2</sub>, tolueno e o-diclorobenzeno. Entretanto existe diferença entre as solubilidades de fulerenos endohedrais e fulerenos vazios na qual está baseada nas suas diferentes estruturas eletrônicas, nas quais estão relacionadas aos diferentes momentos dipolo dos metalofulerenos, o que facilita na extração por solvente polar como o DMF em experimentos de HPLC [46].

### 3.5. Estruturas Moleculares dos EMFs

A elucidação estrutural é um passo necessário para síntese de novos compostos, e o EMFs não são exceção e requer precisa determinação estrutural das estruturas do tipo caixa de carbono (fulerenos). Apesar dos avanços que começaram desde a década 1990, o progresso das pesquisas de estudo estrutural teve um desempenho modesto [21]. O principal obstáculo decorrente de tal desenvolvimento surge no momento de classificar estas estruturas em dois grupos: o primeiro surge dos baixos rendimentos dos EMFs aliado ao baixo desenvolvimento das técnicas de separação e disponibilidade amostras puras para EMFs de alto peso molecular; o segundo no uso de ferramentas padrão de elucidação estrutural encontra sérias limitações devido às propriedades intrínsecas dos EMFs. Com baixa disponibilidade da qualidade de difração de cristais únicos dos EMFs, estudos de difração de raios X de cristais únicos são de difícil obtenção devido às desordens rotacionais da molécula de fulereno nos seus cristais, na qual impedem a determinação direta das estruturas do tipo caixa de carbono [42].

Por causa de um amplo leque de informações sobre cristais únicos, Shinohara e colaboradores forneceram estudos estruturais de EMFs baseado em informações de difração de raios X em pó obtida com radiação síncrotron e subsequente análise por Rietveld/MEM [47]. Outra ferramenta comum de elucidação estrutural, o RMN <sup>13</sup>C, requer quantidades significativas de amostras puras isomericamente que só se tornaram disponíveis depois de 1990. Por causa da baixa abundância do isótopo <sup>13</sup>C, fator como baixa razão giromagnética e longo tempo de relaxação, são necessários em estudos espectroscópicos e indisponíveis em muitos laboratórios. Portanto, este método

fornece somente a simetria da caixa de carbono, mas a estrutura permanece ambígua quando diferentes isômeros de mesma simetria são possíveis, por isso faz-se necessário realizar estudos teóricos de modo a escolher quais isômeros estão presentes. Outra desvantagem é o fato dos EMFs serem paramagnéticos (materiais suscetíveis ao campo eletromagnético), nos quais limitam o uso do RMN  $^{13}\text{C}$  para elucidação estrutural, em adição, têm-se outras técnicas espectroscópicas úteis como espectroscopia vibracional uma ferramenta sensível, mas não fornece informação estrutural de maneira direta.

Comumente, ao determinar a estrutura baseada no espectro vibracional, é necessário o uso de modelagem teórica do espectro de diversos isômeros estruturais possíveis. Os sucessos de tais estudos dependem não somente da disponibilidade e qualidade das amostras EMFs, mas também da confiabilidade dos estudos teóricos e do intervalo dos isômeros considerados. Portanto, quaisquer estudos espectroscópico vibracional de EMFs deverão ter (i) quão amplo deverá ser o intervalo de isômeros tanto quanto possível e o uso de algum critério para distinção de tais isômeros que são razoáveis e quais serão negligenciáveis; (ii) o espectro deverá ser computado em um nível alto de teoria para fornecer confiáveis espectros vibracionais [48].

A última característica para elucidação estrutural é a implicação de cálculos DFT com um conjunto de base na última qualidade DZVP (Double Zeta Valence Polarization), nos anos de 1990, o uso de cálculos em nível DFT foi extenso para espectros vibracionais dos EMFs, embora diversos relatos de estudos espectro vibracional eles não tem por objetivo a elucidação estrutural. Os problemas nos experimentos de espectro vibracional são devido às impurezas de hidrocarbonetos lineares e PAHs (poli-hidrocarbonetos aromáticos – poly aromatic hydrocarbons) presentes nas colunas do HPLC, tais impurezas exibem bandas muito fortes de IR. Em geral, a pureza dos fulerenos é analisada por espectrometria de massas e HPLC com relação a outros fulerenos, um detalhe adicional é que uma cuidadosa purificação é necessária para determinação do espectro vibracional [48].

### **3.6. Estruturas Eletrônicas dos EMFs**

Desde o isolamento do primeiro EMFs em 1990, a estrutura eletrônica destes compostos foi de principal interesse para a química dos fulerenos por

causa da sua estreita relação com a estabilidade dos EMFs. A alta afinidade eletrônica dos fulerenos naturalmente sugere estruturas iônicas do tipo sal de EMFs, como se pode ver quando cátions metálicos são encapsulados nos fulerenos (exemplo,  $C_{82}^{3-}@La^{3+}$ ). Graças à natureza radical de  $C_{82}@M$  ( $M = La, Y$ ), normalmente constantes de acoplamento hiperfina de átomos de metal observadas nos espectros ESR indicam que a densidade de spin em  $C_{82}@M$  é localizada preferencialmente na estrutura do fulereno. Esta evidência corresponde bem com as estruturas, nos quais os elétrons de valência dos átomos metálicos são completamente transferidos para a caixa do carbono [49].

A mesma conclusão também segue das análises de orbitais moleculares, que mostram que os orbitais de fronteira dos EMFs podem ser descritos como orbitais moleculares core dos fulerenos com elétrons adicionais dos metais. As contribuições dos átomos metálicos para esses orbitais são imperceptíveis na maioria dos EMFs. Com relação aos monometalfulerenos o modelo iônico é usado também para espécies mais complexas como dimetalofulerenos ( $C_{80}^{6-}@La^{3+}$ ), cluster fulereno de nitreto ( $C_{80}^{6-}@N_3Sc^{3+}$ ), clusters fulereno de carbeto ( $C_{82}^{24-}@C_2^{2-}Sc^{3+}$ ) e entre outros EMFs [50, 51].

Seguindo no estudo de EMFs iônicos, os estudos de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) revelam que no intervalo de diferentes metais correspondem bem com os espectros de óxidos metálicos nos seus correspondentes estados de oxidação, dos quais são analisados pelas técnicas como espectroscopia de absorção UV-vis e IR próximo e eletroquímica [51]. Experimentalmente os valores de gap eletroquímicos para uma série de compostos  $C_{2n}@M_3N$  (com transferência de seis elétrons) mostram uma boa correlação com os gaps computados em DFT entre os orbitais  $LUMO^{2+}$  e  $LUMO^{3+}$  de correspondentes fulerenos vazios [52].

Estudos computacionais tem também mostrado que a ordem de estabilidade dos isômeros do EMFs corresponde bem com a ordem de estabilidade dos isômeros de fulerenos vazios [53, 54]. A distribuição espacial do potencial eletrostático (ESP) dentro dos fulerenos também concorda com o modelo iônico de ligação. Em 1996, Nagase e colaboradores tem mostrado que ESP tem valores muito negativos dentro de caixas de carbono carregadas

negativamente. Isto resulta na estabilização forte de cátions metálicos se eles são localizados dentro dos anions de fulereno [55-57].

### 3.7. Propriedades Químicas dos EMFs

Funcionalização química dos fulerenos endohedrais tem um grande interesse em potenciais aplicações. Embora um maior número de estudos experimentais na funcionalização química de fulerenos vazios tais como o  $C_{60}$  e  $C_{70}$  foram relatados, métodos desenvolvidos para funcionalização exohedral de fulerenos endohedrais não são tão extensos e incluem reações fotoquímicas, reações Diels-Alder, reações Bingel-Hirsch, reações de adição de radical e algumas outras reações de adição. A reatividade dos fulerenos é principalmente determinada pelo sistema- $\pi$  e em diversas reações os fulerenos se comportam como polialcenos estendidos com uma rica química de adição. Em vista dos múltiplos sítios de adição disponíveis em cada carbono, a questão da regioseletividade da derivação química é um dos principais desafios da química do fulereno [58-61].

Nos EMFs, o sistema- $\pi$  é modificado pelos elétrons dos átomos de metal ou clusters e pela distribuição não homogênea do excesso de densidade de elétrons sobre toda a superfície do fulereno. A questão reside no quanto os átomos encapsulados ou os clusters e os grupos exohedrais influenciam nas propriedades físico-químicas dos derivados EMFs. Deste modo, as propriedades nos EMFs são diferentes daquelas dos fulerenos vazios. Esta observação é vista nos múltiplos materiais funcionais que podem surgir pela funcionalização química que é importante para fulerenos endohedrais, posto que isto fornece uma maneira alternativa de elucidar a estrutura molecular destes fulerenos e caracterizá-los por cristalografia de raios X, que é difícil na forma natural.

Embora as primeiras reações químicas dos EMFs tenham sido relatadas no começo de 1995, um explosivo crescimento deste campo de modificação química dos EMFs começou na primeira metade de primeira década deste século. Na década passada, a funcionalização química dos fulerenos endohedrais tem atraído grande atenção entre a comunidade científica e alcances neste campo têm sido sumarizado em diferentes artigos de revisão.

De maneira específica, uma visão geral da funcionalização química dos fulerenos endohedrais foi primeiramente dada por Echevoyen e colaboradores [62]. Em 2010, Akasaka e colaboradores revisaram a funcionalização química dos EMFs convencionais tais como  $C_{82}@M-C_{2v}(9)$ ,  $C_{72}@M_2-D_2(10611)$ ,  $C_{78}@M_2-D_{3h}(5)$ ,  $C_{80}@M_2-I_h(7)$  e  $C_{80}@M_2-D_{5h}(6)$  (os números entre parênteses se referem aos números de isômeros estruturais) focando nas posições e na dinâmica do comportamento dos átomos metálicos encapsulados nas estruturas primárias e nas caixas dos fulerenos funcionalizados [62].

Em 2011, Akasaka e colaboradores revisaram também a funcionalização química e a química supramolecular do  $C_{82}@M$  enquanto que a principal revisão compreensiva e sistemática sobre a química de todos os tipos dos EMFs foi apresentada recentemente por Lu, Akasaka e Nagase e uma visão ampla da funcionalização dos EMFs foi publicada por Cardona [63-64]

### 3.8. Estudos Teóricos de Fulerenos Endohedrais

Os fulerenos endohedrais como foi dito são uma parte recente derivada da funcionalização dos fulerenos. Este tópico procura mostrar alguns desenvolvimentos recentes do que se tem feito com estes sistemas a partir de uma abordagem teórico-computacional. No trabalho desenvolvido por Kumar e Rani, foi investigado a estabilidade e transferência de carga que ocorre no  $C_{60}@H_n$  e se observou a formação de molécula triangular de hidrogênio no  $C_{60}$  aliado a transferência de carga dos hidrogênios para os carbonos [65]. Posteriormente, através de cálculos em nível DFT, eles investigaram as interações provenientes dos hidrogênios dentro do  $C_{20}$ , conclui-se que o  $C_{20}$  pode armazenar no máximo oito moléculas de  $H_2$ , e que as estruturas com maior número de hidrogênio formam estruturas metaestáveis com quimiosorção na superfície interna do  $C_{20}$  e formação de ligação C-H, também a deformação estrutural é observada em estruturas com elevado número de hidrogênios o que é indicado pelas medidas do diâmetro interno do sistema  $C_{20}@H_n$  [65].

Fengao e colaboradores estudaram a possibilidade de uso dos sistemas  $C_{60}$  dopados com nitrogênio e investigaram através de cálculos em nível DFT para simulação em reações eletrocatalíticas presentes em células de combustível. Estes resultados mostraram que moléculas de oxigênio podem

ser adsorvidas e, parcialmente, reduzir sítios N-C sem qualquer barreira de ativação [66].

Outra abordagem interessante foi explorada no intuito de avaliar diferentes caminhos de escape das moléculas de nitrogênio em sistema tipo  $C_{60}@N$  usando métodos como PM3, DFT e Hartree-Fock (HF), através da avaliação de superfícies de energia potencial (PES). Nesse caso, foi possível investigar estes escapes para sistemas fulereno carregados negativamente e positivamente e também sem carga. O pesquisador Xueneng Song, concluiu que todos os sistemas estudados para o átomo de nitrogênio localizado no centro do fulereno  $C_{60}$  torna a estrutura instável. A mudança de energia potencial ocorre efetivamente quando o nitrogênio se move do centro em direção as ligações dupla e simples do  $C_{60}$  numa distância aproximada de 1,5 Å na qual a interação entre o átomo de N e os carbonos do fulereno é visível e somente estruturas com carga negativa parecem favorecer o escape de N do  $C_{60}$  [67].

Gangi e Coli investigaram a possibilidade de formação de complexos envolvendo moléculas de  $NH_3$  e fulereno  $C_{60}$  pelo uso de métodos DFT. Os resultados obtidos sugerem que uma molécula de  $NH_3$  dentro do  $C_{60}$  pode formar uma estrutura estável e ao encapsular 8 moléculas de  $NH_3$  a estrutura do fulereno é quebrada, permitindo o mecanismo, ser estudado por simulação em dinâmica molecular a fim de investigar a viabilidade do complexo. As energias de ligação dos sistemas foram calculadas em função do número de moléculas de  $NH_3$  inseridas, o que revelou que estruturas do  $C_{60}$  com menor número de  $NH_3$  inserida são metaestáveis, e dentro delas ocorreu mais uma vez o fenômeno da quimissorção e formação covalente de ligação C-N. No entanto, quando se insere 8 moléculas de  $NH_3$  também há quimissorção tanto de hidrogênio quanto de nitrogênio o que enfraquece as ligações C-N e que pode ter um importante papel na abertura do fulereno [68].

Messaouda e colaboradores estudaram os produtos da reação do  $C_{60}$  com glicina para uma possível síntese com aplicações biológicas. A influência da topologia desta reação foi levada em conta, pois afetam as propriedades moleculares que são importantes no transporte de moléculas de glicina via  $C_{60}$ . Esta síntese foi estudada através de cálculos AM1 (Austin Model 1) comuns em

otimização de geometria dos fulerenos e que favorecem possíveis caminhos de reação destas moléculas para formação do produto  $C_{60}$  e glicina encapsulada. Ele concluiu que a adição de moléculas de glicina no  $C_{60}$  é teoricamente possível e a adição favorece a transferência de próton da glicina para o  $C_{60}$ . Ao considerar aspectos termodinâmicos é mais factível formar  $C_{60}$  com duas glicinas do que somente uma e, finalmente, fatores como as repulsões de efeito estérico e a distribuição da densidade eletrônica influenciam na reação [69],

Yi-Peng An e colaboradores, estudaram a substituição intersticial no  $C_{20}$  para avaliação na estabilização de tais sistemas, por átomos alcalinos, através de otimização estrutural e análise de frequência para confirmar a estabilidade energética. Os cálculos em nível DFT utilizaram a aproximação gradiente generalizada (GGA) e funcional PW91, e as informações coletadas foram: energia de ligação, momento magnético total, orbitais moleculares HOMO e LUMO e GAP (diferença dos orbitais HOMO-LUMO) com intuito de analisar as propriedades eletrônicas do  $C_{20}@M$  ( $M = Li, Na, K, Rb$  e  $Cs$ ). As conclusões deste estudo residem que os átomos alcalinos podem estabilizar o  $C_{20}$  quando estão localizados no centro da caixa, estes efeitos podem ser confirmados pelas análises por população de carga de Mülliken nos carbonos e nos metais alcalinos inseridos. Os momentos magnéticos destes sistemas foram afetados pelos átomos alcalinos o que pode ser comprovado pela degenerescência dos orbitais HOMO e diferença no GAP calculado, isto significa que estes sistemas desempenham um papel importante na configuração de novos dispositivos eletrônicos moleculares [70].

Chen e colaboradores investigaram fulerenos menores do que o comumente citado  $C_{60}$ ,  $C_{32}$  e derivados, no que se referem à propriedade de encapsular gases nobres. Propriedades como aromaticidade e estabilidades energéticas foram calculadas em B3LYP/6-31+G(d) e em complemento energias de encapsulação corrigidas por valores de BSSE (Basis Set Superposition Error) foram analisadas. O estudo se baseou na relação entre as estabilidades e propriedades moleculares e a influência da estrutura de caixa o que possibilitou o controle da síntese destes fulerenos  $C_{32}$  e derivados endohedrais com gases nobres (He, Ne, Ar e Kr). Destas informações obtidas do cálculo, ficou conhecida a relação entre a estabilidade dos fulerenos  $C_{32}$  e

os números de diferentes ligações C-C, sendo que os fatores que ajudaram na elucidação desta relação foram a simetria e a distribuição de carga [71].

Ramachandran, utilizando aproximações do tipo Hartree-Fock e MP2/6-31g estudou interações entre H<sup>+</sup>, He, Li<sup>+</sup> e H<sub>2</sub> com a molécula de fulereno C<sub>60</sub>. Adicionalmente, também foi estudada, a barreira de penetração destas espécies para os hexágonos do fulereno, e foi notado que ocorreu uma mudança perceptível na energia GAP (HOMO-LUMO) para o complexo C<sub>60</sub> quando o íon próton é inserido. Este dado (GAP) é correlacionado com os orbitais das espécies inseridas e mais a superfície do potencial eletrostático fora e dentro do C<sub>60</sub> é analisado. As diferentes localizações destas espécies são importantes, pois configura uma característica importante dos sistemas analisados por potencial eletrostático, isto mostra que a polarização desenvolvida é estabilizada quando as espécies estão localizadas fora do centro do fulereno. E por último, ocorrência de formação de ligação covalente das espécies inseridas com o C<sub>60</sub> [72].

Em se tratando do C<sub>70</sub>, propriedades estruturais e eletrônicas foram estudadas do sistema C<sub>70</sub>@Be em diferentes níveis de teoria como AM1, PM3, funcional de densidade B3LYP e o método MP2 para otimização de geometria e cálculo das superfícies de energia potencial, LUMO-HOMO, afinidade eletrônica, potencial de ionização e população de Mülliken. Estes resultados mostraram que o berílio mantém sua configuração eletrônica dentro do C<sub>70</sub> e que a interação deste com o C<sub>70</sub> é atrativa, deformações foram mínimas na presença do Be inserido o que não afetou de maneira significativa as propriedades de doação e aceitação de elétrons do C<sub>70</sub> e finalmente houve pouca hibridização do Be com os carbonos [73].

### 3.9. Propriedades Termodinâmicas dos Fulerenos

O primeiro trabalho realizado para a determinação do calor de formação do fulereno C<sub>60</sub> foi feito por Steele em 1992 [74] e diversos pesquisadores realizaram a determinação dos calores de combustão para C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub> em diferentes métodos calorimétricos. Estas pesquisas foram dificultadas pela baixa quantidade de material disponível destes materiais, das condições dos experimentos realizados e da análise do principal produto da combustão, o CO<sub>2</sub>

[75-77]. Para remediar tais dificuldades, foram empregadas quantidades de ácido benzóico e filme de trileno para catalisar a reação de combustão, com o intuito de melhorar a eficiência na medição calorimétrica das diferentes formas cristalinas do  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , na qual é comprovada pelos resultados obtidos destes novos métodos de combustão que são  $(-36123,7 \pm 9,7) \text{ J.g}^{-1}$  e  $(-35587 \pm 20) \text{ J.g}^{-1}$  [78-79].

Slanina e colaboradores [80] estudaram o problema termodinâmico de avaliação de calores padrões de formação em clusters de fulereno  $C_{60}$  e  $C_{70}$  nos mais diversos tamanhos. Os resultados foram realizados em condições de síntese dos respectivos fulerenos (pressão de 1 atm e temperatura ambiente de 298 K) através de cálculos semi-empíricos (MNDO, AM1, PM3 e SAM1) e uso de tratamento termodinâmico em equilíbrio dos clusters relacionados. Os resultados mostraram que clusters do  $C_{70}$  são mais populados do que no  $C_{60}$ , mas numa condição à uma pressão de vapor de carbono saturada, a estabilidade dos clusters favorecem os do  $C_{60}$ , a conclusão deste estudo reside no fato da escolha racional de valores de temperatura e de pressão presentes na síntese destes fulerenos [80].

Trabalhos experimentais são importantes, no entanto faz-se necessário estudar propriedades moleculares do ponto de vista teórico, pois com o desenvolvimento concomitante da teoria da física quântica em aplicação à química teórica e computacional podem-se comparar estes valores com os valores teóricos nos mais diversos níveis de teoria vigente entre eles o método Hartree-Fock-Roothaan que foi o primeiro método matemático aproximativo para resolução da equação de Schrödinger [81].

### **3.10. Fundamentos Teóricos**

#### **3.11. Método Hartree-Fock-Roothaan – (HF)**

Os métodos de estrutura eletrônica baseiam-se em geral no conceito de orbitais de elétrons independentes que se movem num campo médio produzido pela presença dos elétrons, a teoria define também que os elétrons se movem e o núcleo permanece parado, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer. A estrutura eletrônica é descrita em termos de um conjunto de orbitais

ocupados e desocupados (orbitais virtuais), as quais são designadas como funções monoelétrônicas e as energias dos orbitais são descritas em termos de diagrama de níveis de energia preenchido. É definida uma função de onda polieletrônica segundo um dos métodos mais utilizados em cálculos de estrutura eletrônica, que é o método de Hartree-Fock-Roothaan (HF). Neste método calcula-se as propriedades eletrônicas pela resolução da equação de Schrödinger não relativística:

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

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo  $\hat{H}$  o operador hamiltoniano que contém os termos de energia cinética dos elétrons  $\hat{T}_e$  e energia potencial dos elétrons  $\hat{V}_e$ , energia da atração elétron-núcleo  $\hat{V}_{ne}$ , energia potencial elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$  e energia de repulsão entre os núcleos  $\hat{V}_{nn}$ . As características das funções monoelétrônicas, pois todo o sistema da estrutura eletrônica é descrito por tais funções como exposto no método de Hartree-Fock, são que: (1) tem que ser normalizável; (2) antissimétrica com relação à troca dos elétrons (férmions partículas com spin fracionário) e (3) monovalorada (um só valor determinado).

A teoria do HF é de um método puramente iterativo, sendo, portanto um método de campo auto-consistente (self consistent field, SCF), no entanto é uma aproximação baseado no método variacional, onde a energia do estado fundamental é calculada como o mínimo do funcional  $E[\psi(\lambda)]$ , ou seja,  $E_0 = \min E[\psi(\lambda)]$ . O objetivo da maneira em que é calculada a energia é que esta é minimizada a um conjunto de valores variacionais, de modo a obter um valor acima da energia do sistema (energia ideal). Os passos para tal método são os seguintes:

- Definir o hamiltoniano específico que será utilizado na equação de Schrödinger (exemplo da equação 2);
- Determinar a função de onda eletrônica tentativa,  $\psi$ , para que a partir desta calcular o valor da energia eletrônica;
- Examinar os possíveis parâmetros variacionais que permitam minimizar a energia.

O problema do método de Hartree-Fock é que na função de onda os termos são difíceis de serem obtidos computacionalmente, pois se leva em conta o problema de muitos corpos como é no caso de aglomerados moleculares, polímeros, superfícies para adsorção (catálise), quebra e formação de ligações, estados de transição, avaliação de propriedades termodinâmicas, espectros de RMN e IV. Estes problemas foram tratados com a utilização de métodos baseado em densidade eletrônica, métodos pós-hartree-fock e finalmente métodos semi-empíricos do qual apenas um deles foi utilizado neste trabalho, que foi o método PM3 [81-83].

### 3.12. Métodos Semi-Empíricos

Pelo método de Hartree-Fock os termos que descrevem as interações de troca e de correlação são necessariamente negligenciadas de tal maneira a fazer interpretações úteis de cálculos no nível HF, embora a intrínseca natureza imprecisa da teoria do método HF esta modificação sugere uma simplificação do formalismo matemático de modo a levar em conta a energia de correlação eletrônica. Tais modificações envolvem adaptações de forma paramétrica em algum aspecto do cálculo onde parâmetros são escolhidos da melhor maneira possível para reproduzir dados experimentais – por isso cunhou-se o termo “semi-empírico” uma vez que empregam alguns parâmetros experimentais, em geral obtidos de modelos aceitáveis de átomos ou de moléculas relacionadas, como aproximações de alguns elementos da base teórica [84-85].

Os métodos semi-empíricos são baseados nos seguintes esquemas:

- **A eliminação de elétrons core do cálculo.** Elétrons internos (core) não contribuem na atividade química, então a possibilidade de remoção do tratamento destes elétrons é viável no cálculo do Hamiltoniano, no qual é feito pela substituição por uma função parametrizada que leva em conta os elétrons de valência.
- **O uso do conjunto mínimo de base.** Na introdução de funções que descrevem os elétrons de valência, um conjunto mínimo de bases é utilizado de modo a reduzir a complexidade do cálculo.

- **A redução do número de integrais de dois elétrons.** Esta aproximação é introduzida com base mais em experimentação do que em fundamentos químicos. A maioria da realização dos cálculos é realizada na avaliação de integrais de dois elétrons (Coulomb e troca). Todos os métodos semi-empíricos estão baseados na aproximação MNDO (sobreposição diferencial desprezível modificada – modified neglect of differential overlap). Neste método os parâmetros são modificados para diferentes tipos de átomos de modo a reproduzir propriedades como calores de formação, variáveis da geometria, momentos de dipolo e energias de ionização. As últimas versões do MNDO são referidas como AM1 (Austin Model 1) ou PM3 (Parametric Model 3). Outro método que negligencia a integral de dois elétrons é aproximação de sobreposição diferencial zero ZDO (zero differential overlap), que negligencia todos os produtos de funções de base que dependem das coordenadas do elétron quando localizadas em diferentes átomos.

A aproximação CNDO (complet neglect of differential overlap) adota as seguintes convenções:

- O conjunto de funções de base é formado por funções para descrição do orbital do tipo Slater STO (Slater Type Orbital), uma STO para cada orbital de valência, numa utilização CNDO (Complet Neglect of Differential Overlap) somente os orbitais de valência s e p são considerados.
- No determinante secular, elementos da matriz overlap são definidos por:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (\text{equação 3})$$

onde  $\delta$  é delta de Kronecker.

- Todas as integrais de dois elétrons são parametrizadas de acordo com o seguinte esquema  $\langle \mu\nu || \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu || \lambda\lambda \rangle$ , no qual as integrais que são diferentes de zero tem somente  $\mu$  e  $\nu$  como orbitais idênticos no mesmo átomo e  $\lambda$  e  $\sigma$  também são orbitais idênticos no mesmo átomo, mas o segundo pode ser diferente do primeiro.

- Para integrais de dois elétrons  $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \gamma_{AB}$ , A e B são átomos dos orbitais  $\mu$  e  $\lambda$ , respectivamente. O termo  $\gamma_{AB}$  é computado em STO tipos (somente depende dos átomos A e B) e pode ser tratado como um parâmetro. Outra aproximação conhecida é a aproximação Pariser-Parr para o termo de um centro, onde  $\gamma_{AA} = IP_A - EA_A$  com IP e EA designados como energia de ionização e afinidade eletrônica respectivamente [84].

### 3.12.1. Método INDO

Transições espectroscópicas (UV-Vis) nas moléculas são localizadas normalmente em um centro como acontece em compostos inorgânicos mononucleares, este tipo de interação é um problema atômico encontrado inicialmente no método CNDO e que foi tratado no método INDO. Pople e colaboradores (1967) sugeriram modificações no formalismo CNDO para permitir tratar transições de elétron-elétron no mesmo centro que lidam com transições espectroscópicas e denominam esta aproximação como sobreposição diferencial intermediário modificado (INDO – intermediate neglect of different overlap), a mudança ocorre no uso de diferentes valores para integrais de dois elétrons de um centro. Quando o átomo é limitado ao conjunto de base de orbitais s e p, existem cinco únicas integrais:

$$\begin{aligned}\langle ss | ss \rangle &= G_{ss} \\ \langle ss | pp \rangle &= G_{sp} \\ \langle pp | pp \rangle &= G_{pp} \\ \langle pp | p' p' \rangle &= G_{pp'} \\ \langle sp | sp \rangle &= L_{sp}\end{aligned}$$

$G$  e  $L$  são valores que podem ser referidos parâmetros livres, mas na prática eles podem ser estimados de informações espectroscópicas. Quando os orbitais de valência atômicos incluem funções d e f, o número de integrais únicas aumenta consideravelmente e a estimação de valores apropriados da espectroscopia se torna mais difícil, a vantagem deste método reside numa boa precisão dos valores de ângulos de ligação de valência melhor do que o CNDO, embora a geometria predita por INDO seja ruim, contudo o melhor

tratamento é conseguido pela avaliação das interações eletrônicas de um centro presente nos experimentos de espectroscopia UV/Vis [85-86].

### 3.12.2. Método NDDO

O método da sobreposição diatômica diferencial negligenciada (NDDO – neglect of diatomic differential overlap) relaxa nos limites das integrais de dois elétrons de dois centros em uma similar maneira como é realizado no método INDO. Todas as integrais  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  são retidas e  $\mu$  e  $\nu$  estão no mesmo centro atômico e  $\lambda$  e  $\sigma$  também no mesmo centro, mas não necessariamente no mesmo centro que contém  $\mu$  e  $\nu$ . A ordem de  $\mu$  e  $\nu$  não afeta o valor da integral, somente é dada atenção às combinações que são 10 únicas combinações de s,  $p_z$ ,  $p_y$  e  $p_x$ . Com 10 únicas combinações em cada átomo, existem 100 possíveis combinações para integrais, se for incluído as funções d, o número salta para 2025. Os principais modelos semi-empíricos são os modelos NDDO [85-86].

### 3.12.3. Método MNDO

Dewar e Thiele em 1977 relataram o método sobreposição diferencial negligenciada modificada MNDO (modified neglect differential overlap) baseado no formalismo NDDO para os elementos C, H, O, e N, com as convenções especificadas pelo NDDO na qual algumas integrais são descartadas para avaliação de integrais de um elétron e é descrito por elementos da matriz Fock NDDO, com o elemento diagonal:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | s_B s_B \rangle + \sum_{v \in A} P_{vv} \left[ \langle \mu\mu | vv \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $\mu$  é localizado no átomo A. o primeiro termo é potencial de ionização do orbital atômico, o segundo termo é a atração com os núcleos onde cada termo nuclear é proporcional ao termo de repulsão do elétron s de valência do outro núcleo, o terceiro termo reflete as interações de Coulomb e de troca com outros elétrons no átomo A e o termo final reflete a repulsão de Coulomb com outros elétrons do outro átomo B. Os elementos fora da diagonal da matriz de Fock para duas funções de bases  $\mu$  e  $\nu$  no mesmo átomo A são escritos como:

$$F_{\mu\mu} = -\sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\nu | s_B s_B \rangle + P_{\mu\nu} \left[ \frac{3}{2} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$$

(equação 4)

onde cada termo é análogo à equação 2. Quando  $\mu$  está no átomo A e  $\nu$  no átomo B, este elemento de matriz é escrito como

$$F_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_\mu + \beta_\nu) S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle \quad (\text{equação 5})$$

onde o primeiro termo é a integral de ressonância que engloba as energias cinéticas de um elétron e os termos de atração nuclear, na qual é calculada numa média de integrais atômicas que multiplica  $\beta$  vezes o overlap dos orbitais. Para completar a energia de repulsão nuclear MNDO é computada como:

$$V_N = \sum_{k < l}^{\text{núcleo}} Z_k Z_l \langle s_k s_k | | s_l s_l \rangle (1 + \tau e^{-\alpha_{Z_k} r_{kl}}) \quad (\text{equação 6})$$

onde  $Z$  é o número atômico de valência,  $\alpha$  é um parâmetro com valor específico para cada átomo,  $r$  é a distância interatômica e  $\tau$  é igual a 1 com dois núcleos  $k$  e  $l$  para os pares O/H ou N/H. a repulsão nuclear é proporcional a repulsão entre os elétrons  $s$  do mesmos centros, e a repulsão é ligeiramente aumentada em comprimentos curtos de ligação para compensar desequilíbrios na parte eletrônica do cálculo [85-86].

### 3.12.4. Método AM1

Reconhecendo que no método MNDO a principal desvantagem que é a descrição da ligação de hidrogênio e suas energias, Dewar e colaboradores modificaram a forma funcional do modelo NDDO que foi o termo de repulsão nuclear. No modelo Austin 1 (AM1 – Austin Model 1), originalmente descrito para elementos C, H, O e N em 1985, a energia de repulsão nuclear entre qualquer dos dois núcleos A e B é computada na equação: e cada átomo é descrito pelos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  que descrevem funções gaussianas centrada em várias distâncias  $c$  que modificam o potencial da força que existe entre dois átomos ( $V_N(A,B)$ ).

$$V_N(A,B) = V_{AB}^{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \sum_{i=1}^4 \left[ a_{A,i} e^{-b_{A,i} r_{AB} - c_{A,i}} + a_{B,i} e^{-b_{B,i} r_{AB} - c_{B,i}^2} \right] \quad (\text{equação 7})$$

Desde que parametrizações para C, H, O e N foram relatadas, parametrizações para os elementos B, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I e Hg foram

realizadas, características como método rápido e robusto fazem do AM1 ser incluído nos diversos pacotes de modelagem molecular e relatórios numa variada gama de aplicações [86].

### **3.12.5. Método PM3**

Um dos autores do artigo original que divulgou o método AM1 Jame Stewart, percebeu que o AM1 tinha gerado falhas das quais são: (i) a otimização tem sido acompanhada de forma gradual, (ii) a procura de um espaço parametrizado tem sido menos exaustiva do que o desejável; (iii) a intervenção humana percebida em parâmetros ocorreu em alguns casos, por esses motivos Stewart desenvolveu dentro da estrutura do modelo NDDO algoritmos de otimização mais complexos para otimizar parâmetros, entre eles foram em H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, e I. Ele adotou o funcional NDDO idêntico no AM1, exceto pela limitação de duas funções gaussianas em vez de quatro na eq. 6, por causa disso uma melhora significativa do conjunto de parâmetros foi alcançada. Ele relatou seus resultados em 1989, como considerado terceira lista de parâmetros (MNDO e AM1) ele denominou o método PM3 (Parametric Model 3). O mínimo global advindo do conjunto de parâmetros calculados pelo PM3 é o mínimo global parametrizado pela forma funcional Dewar-NDDO, que é influenciada pela escolha de moléculas num conjunto de informações e medida pela influência dos erros em diferentes observáveis (energia de ligação, comprimento de ligação, energia de formação, etc). Este método embora seja mais robusto apresenta algumas desvantagens como erros em cálculos de afinidades de prótons [86].

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Construção do Modelo Teórico Utilizado**

Neste trabalho foi realizada uma abordagem teórico-computacional, a partir de cálculos mecânicos-quânticos em nível PM3, tendo sido usado o programa GAUSSIAN e visualizadores Gaussview, Avogadro e Gabedit em sistema operacional Linux e Windows. O método PM3 foi escolhido com base na diferença em relação ao AM1, no que se refere ao tipo de parametrização realizada. Neste método, todos os parâmetros são ajustados de forma a

reproduzir dados experimentais, enquanto no AM1 alguns parâmetros são derivados diretamente de dados experimentais e outros baseados na intuição química, esta intuição química vem do próprio pesquisador Michael Dewar e seus colaboradores que desenvolveu o método PM3 para o cálculo de propriedades moleculares (calor de formação, calor de energia livre de Gibbs, etc) e adição de duas funções Gaussianas para função de repulsão core em vez de uma como no AM1 o que melhorou o desempenho do PM3 [87].

Inicialmente foram inseridas moléculas de H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> dentro do C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>82</sub> já previamente modelados pelo próprio programa Gaussian, após isso se submeteu estes sistemas, por exemplo, (C<sub>60</sub>@(espécie inserida)) aos cálculos mecânicos-quânticos para obter a máxima estabilidade estrutural e eletrônica dos sistemas analisados frente às quantidades arbitrárias das espécies inseridas: H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Estes cálculos consistiram em otimização de geometria e single point energy, no qual não se considerou interação com o meio reacional, ou seja, foram realizados sob condições à vácuo.

É importante destacar que inicialmente foram submetidas diferentes nanoestruturas do tipo carbono, tanto buckyballs e nanotubos, mas com base nos diferentes tempos computacionais de cálculo e na metodologia vigente objetivou-se estudar as buckyballs nas diferentes formas como C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>82</sub>.

Abaixo seguem os resultados parciais referentes aos cálculos de otimização das buckyballs C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>82</sub> em interação com as substâncias H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, e N<sub>2</sub> nas quais foram escolhidas com base nas seguintes constatações:

- Abundância relativa;
- Estado físico nas CNTP;
- Importância biogeoquímica (ciclos biogeoquímicos);

As propriedades analisadas se dividem em: distâncias interatômicas, ângulos de ligação, volume molecular, cargas em Mülliken, energia, momento dipolo, energia da diferença dos orbitais HOMO e LUMO (GAP (HOMO-LUMO)). Foi escolhida uma amostra das medidas referentes às distâncias e ângulos interatômicos com base no modelo das buckyballs, com intuito de esclarecer a metodologia aplicada segue abaixo um esquema do procedimento

adotado. O primeiro passo consistiu das buckyballs modeladas previamente pelo programa Gaussian na interface gráfica Gaussview e Gabedit sendo que este último tem as estruturas das buckyballs previamente construídas, e posterior inserção de diferentes moléculas  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $N_2$  no interior das buckyballs, em seguida estes sistemas foram submetidos ao cálculo de otimização de geometria para obter a estrutura mais estável, depois com o critério de convergência do cálculo satisfeito, foram obtidas as propriedades (momento dipolo, GAP e energia), em seguida foram tabelados os resultados e por último realizou-se a análise dos mesmos segundo o esquema descrito abaixo:

1. Construção da molécula de fulereno e sistemas fulereno- $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ ;
2. Cálculo de otimização de geometria dos fulerenos e dos sistemas fulereno- $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  e  $N_2$ ;
3. Obtenção das propriedades;
4. Tabelamento dos dados;
5. Análise dos resultados.

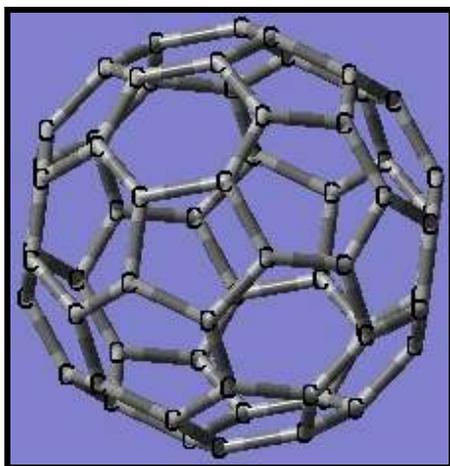
Figura 04. Procedimento esquemático adotado na obtenção de resultados

Na Tabela 01 abaixo, está presente a característica estrutural da buckyballs  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$  e  $C_{80}$  e informações como grupo de simetria, o número de arestas, o número de ligações e o número de ângulos de ligações, a partir dessa informação foram submetidos os cálculos mecânicos-quânticos em nível PM3.

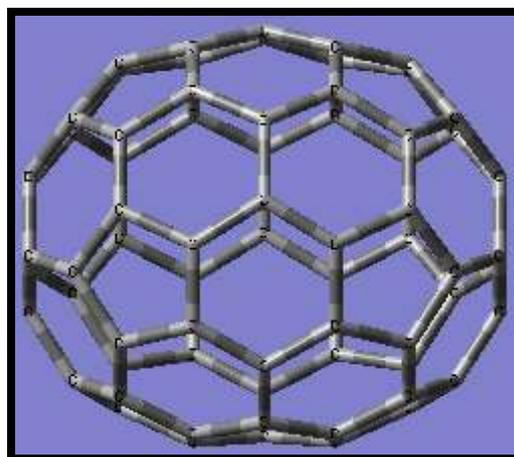
Tabela 01. Características Estruturais das Buckyballs Analisadas

Estrutura	Aberturas (Faces)	Grupo de Simetria	Ligações	Ângulos de Ligação
$C_{60}$	12 pentágonos e 20 hexágonos	$I_h$	90	180
$C_{70}$	12 pentágonos e 25 hexágonos	$D_{5h}$	105	210
$C_{78}$	12 pentágonos e 29 hexágonos	$C_{2v}$	117	234
$C_{80}$	12 pentágonos e 30 hexágonos	$I_h$	120	240
$C_{82}$	12 pentágonos e 31 hexágonos	$C_2$	123	246

Na Figura 05 abaixo estão os sistemas modelo que serviram de padrão para a análise dos resultados.



(a)



(b)

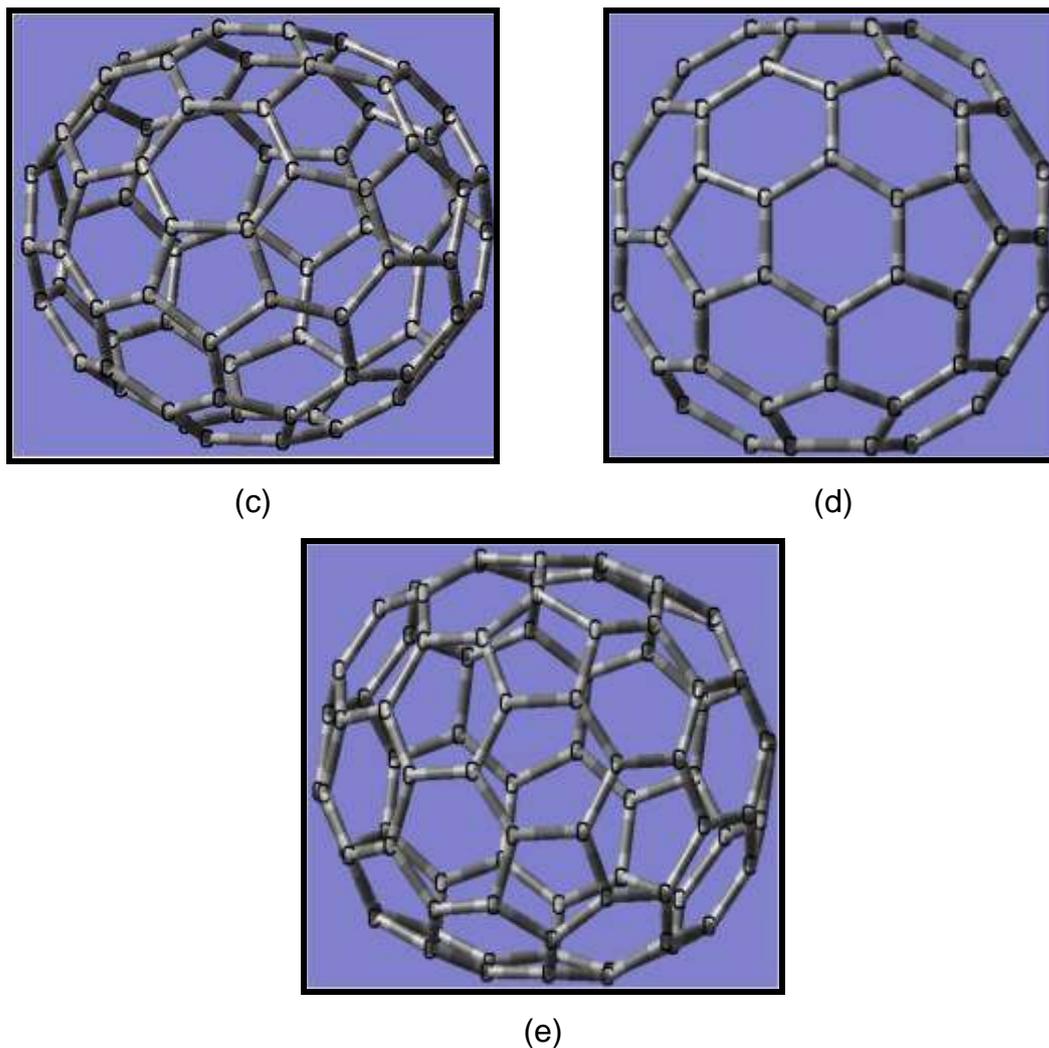


Figura 05. Sistemas modelo (a) C<sub>60</sub>, (b) C<sub>70</sub>, (c) C<sub>78</sub>, (d) C<sub>80</sub> e (e) C<sub>82</sub>.

## 4.2. Equipamentos Utilizados

Os equipamentos de *hardware* utilizados foram basicamente computadores com denominação e configuração descritas da seguinte maneira: 8 processadores Quad Core Duo com 4 GB de memória RAM e 180 GB de HD.

Como equipamentos de software proprietário foram utilizados basicamente os pacotes de mecânica quântica *Gaussian 98<sup>TM</sup>* e *Gaussian 2003<sup>TM</sup>*. O pacote Gaussian baseado na metodologia de estrutura eletrônica, métodos *ab initio*, métodos de mecânica molecular e método semi-empírico, dentre outros softwares de mecânica quântica, o pacote computacional

GAUSSIAN é usado para prever algumas propriedades importantes no estudo da química [88].

- Energias moleculares e suas estruturas
- Energias e estruturas de estados de transição
- Energias de ligação
- Momentos dipolo
- Cargas atômicas e potenciais eletrostáticos
- Frequências vibracionais
- Espectro de IR e Raman
- Propriedades RMN
- Polarizabilidade e hiperpolarizabilidade
- Propriedades termoquímicas

Nem todas as propriedades listadas acima foram utilizadas no presente estudo, apenas as relevantes no que se refere ao objetivo explicitado, pois estas constituem as propriedades químicas e físicas que podem ser obtidas do pacote computacional Gaussian 03.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão separados em dados estruturais e eletrônicos. Os dados estruturais estão classificados em: distâncias interatômicas, ângulos de ligação e volume molecular. Os dados eletrônicos estão classificados em: cargas em Mülliken, energias eletrônicas, momento dipolo e GAP (HOMO-LUMO), sendo que o valor do GAP é a medição da diferença de energias dos orbitais HOMO e LUMO. Os dados termodinâmicos foram classificados em: energia de entalpia e energia de Gibbs.

Os sistemas analisados foram as buckyballs  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  e  $C_{82}$  em interação com as substâncias compostas  $H_2O$  e  $CO_2$  e as substâncias simples  $N_2$  e  $O_2$  e são denominados segundo a fórmula genérica  $C_{60,70,78,80,82}@nM$  (onde  $n$  significa o número de moléculas inseridas e  $M$  significa espécie química inserida) nos quais são:  $C_{60}@2H_2O$ ,  $C_{60}@4H_2O$ ,  $C_{60}@6H_2O$ ,  $C_{60}@9H_2O$ ,  $C_{60}@2CO_2$ ,  $C_{60}@4CO_2$ ,  $C_{60}@2O_2$ ,  $C_{60}@5O_2$ ,  $C_{60}@2N_2$  e  $C_{60}@4N_2$ ;  $C_{70}@2H_2O$ ,  $C_{70}@4H_2O$ ,  $C_{70}@6H_2O$ ,  $C_{70}@CO_2$ ,  $C_{70}@3CO_2$ ,  $C_{70}@2O_2$ ,  $C_{70}@4O_2$ ,  $C_{70}@6O_2$ ,  $C_{70}@3N_2$ ,  $C_{70}@5N_2$  e  $C_{70}@7N_2$ ;  $C_{78}@2H_2O$ ,  $C_{78}@4H_2O$ ,  $C_{78}@7H_2O$ ,  $C_{78}@10H_2O$ ,  $C_{78}@2CO_2$ ,  $C_{78}@4CO_2$ ,  $C_{78}@6CO_2$ ,  $C_{78}@2O_2$ ,  $C_{78}@5O_2$ ,  $C_{78}@8O_2$ ,  $C_{78}@2N_2$ ,  $C_{78}@4N_2$  e  $C_{78}@7N_2$ ;  $C_{80}@4H_2O$ ,  $C_{80}@7H_2O$ ,  $C_{80}@10H_2O$ ,  $C_{80}@14H_2O$ ,  $C_{80}@2CO_2$ ,  $C_{80}@5CO_2$ ,  $C_{80}@2O_2$ ,  $C_{80}@5O_2$ ,  $C_{80}@8O_2$ ,  $C_{80}@4N_2$ ,  $C_{80}@7N_2$  e  $C_{80}@10N_2$ ;  $C_{82}@3H_2O$ ,  $C_{82}@6H_2O$ ,  $C_{82}@9H_2O$ ,  $C_{82}@2CO_2$ ,  $C_{82}@5CO_2$ ,  $C_{82}@2O_2$ ,  $C_{82}@4O_2$ ,  $C_{82}@7O_2$ ,  $C_{82}@3N_2$ ,  $C_{82}@6N_2$  e  $C_{82}@9N_2$ .

A quantidade química limite de espécie inserida foi alcançada para todos os sistemas de maneira que houve rompimento da buckyball quando tal quantidade foi ultrapassada. Os diâmetros das moléculas inseridas são:  $H_2O$  (2,5 Å),  $CO_2$  (3,30 Å),  $O_2$  (3,46 Å) e  $N_2$  (3,64 Å); e seus respectivos comprimentos de ligação: O-H (0,96 Å), C=O (1,15 Å), O=O (1,20 Å) e  $N\equiv N$  (1,10 Å) [89-93]. Com relação aos gráficos foi apresentada uma amostra do conjunto de medidas das distâncias interatômicas e dos ângulos de ligação como forma de inferência sobre possíveis deformidades estruturas das substâncias químicas inseridas nas buckyballs. Em relação aos dados das cargas em Mülliken foi mostrado todo o espectro de cargas de todos os sistemas analisados.

Na tabela 02 abaixo estão as relações de números de moléculas com base nos valores de diâmetro das buckyballs estudadas, estes valores de diâmetro foram obtidos por RMN para o C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub> que são 7,09 Å e 7,96 Å respectivamente [24] e os valores para o C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>82</sub> que são 7,45 Å, 7,56 Å e 7,65 Å respectivamente foram obtidos por dinâmica molecular quântica (QMD – quantum molecular dynamics) [94] e nos valores de diâmetro molecular de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Com estes valores foram inseridos na fórmula matemática para o cálculo do volume da esfera, considerando que todas as buckyballs são esferas:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{equação 7})$$

Onde V é o valor do volume estimado de moléculas inseridas (Å<sup>3</sup>), R é o valor do raio das buckyballs e das moléculas analisadas (Å) (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>). O volume obtido (n) é o valor teórico calculado em PM3, obtido mediante à quantidade de moléculas inseridas em cada uma das estruturas das buckyballs. No cálculo do número de moléculas estimado realizou-se a divisão do volume (V da equação 7) das buckyballs pelo volume (V da equação 7) das moléculas inseridas, em todos os gráficos de volume este foi o método empregado para estimar quanto de moléculas são inseridas dentro das buckyballs a fim de analisar sua capacidade de armazenamento.

Com o uso do método teórico utilizado PM3, é necessário definir a energia de potencial dentro dos parâmetros que levam em conta as distâncias de ligação, os valores de coordenadas de equilíbrio e de ângulos de ligação provenientes do banco de dados padrão para os átomos estudados H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, e I. É no cálculo destes diversos parâmetros, que resultou nos valores diferentes de armazenamento de moléculas por parte das buckyballs como é mostrado na tabela 02.

Tabela 2. Valores de Armazenamento de Moléculas para as Buckyballs  
Analisadas

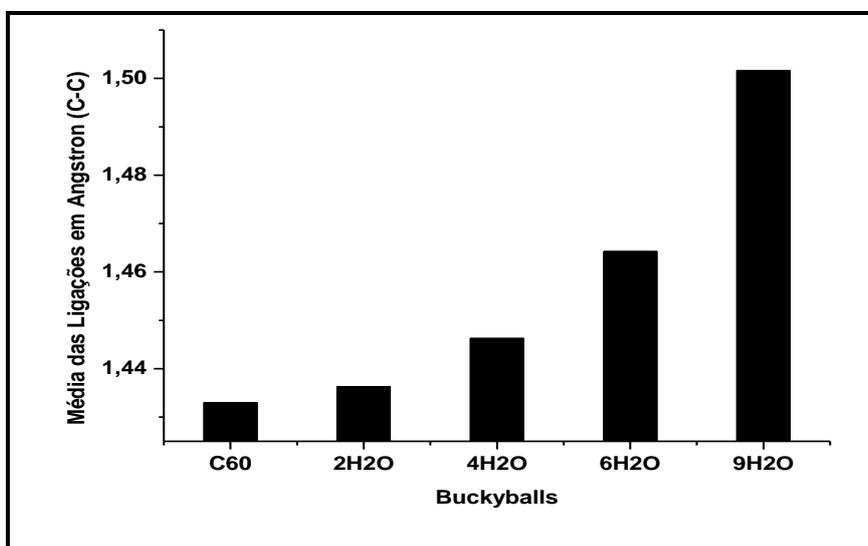
Moléculas	Número de Moléculas Estimado				Número de Moléculas Obtido			
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
C <sub>60</sub>	22,52	9,79	8,50	7,30	9	4	5	4
C <sub>70</sub>	32,28	14,03	12,18	10,46	6	3	6	7
C <sub>78</sub>	26,46	11,51	9,98	8,57	10	6	8	7
C <sub>80</sub>	27,65	12,02	10,43	8,96	14	5	8	10
C <sub>82</sub>	28,65	12,46	10,81	9,28	9	5	7	9

### 5.1.1. Distâncias Interatômicas do C<sub>60</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

As distâncias interatômicas se referem a média ponderal de todas as ligações dos pentágonos e dos hexágonos da estrutura do C<sub>60</sub> e C<sub>60</sub>@nM(H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), o mesmo pode-se dizer dos outros sistemas C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub> e C<sub>82</sub>.

Com a proximidade das moléculas de H<sub>2</sub>O e os carbonos da buckyball obteve-se maior variação nas distâncias interatômicas computadas, esta variação é evidente a partir dos sistemas com seis e nove moléculas de H<sub>2</sub>O respectivamente, sendo que o sistema com nove moléculas de H<sub>2</sub>O apresentou maior variação, pois forçou a estrutura para uma maior acomodação das moléculas inseridas decorrentes do processo de otimização de geometria (ver gráfico 01 e figura 06).

Gráfico 01. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema C<sub>60</sub> versus C<sub>60</sub>@nH<sub>2</sub>O.



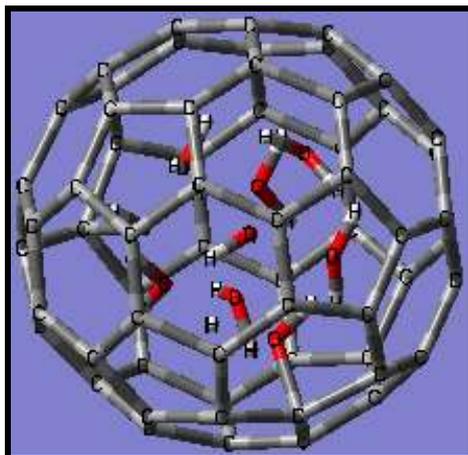
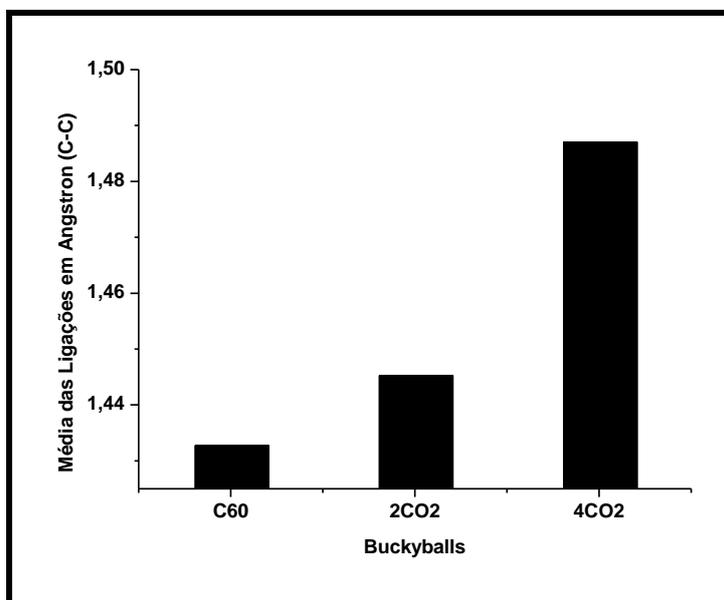


Figura 06. Sistema  $C_{60}@9H_2O$ .

As moléculas  $CO_2$  sofreram deformações angulares e encurtamento nas distâncias C=O no qual alterou estas distâncias das ligações carbono-carbono da buckyball. Como houve formação de ligação entre as moléculas de  $CO_2$  e entre  $CO_2$  e os carbonos da buckyball isto resultou numa deformação visível da estrutura como se pode ver no gráfico 02 e figura 06.

Gráfico 02. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{60}$  versus  $C_{60}@nCO_2$ .



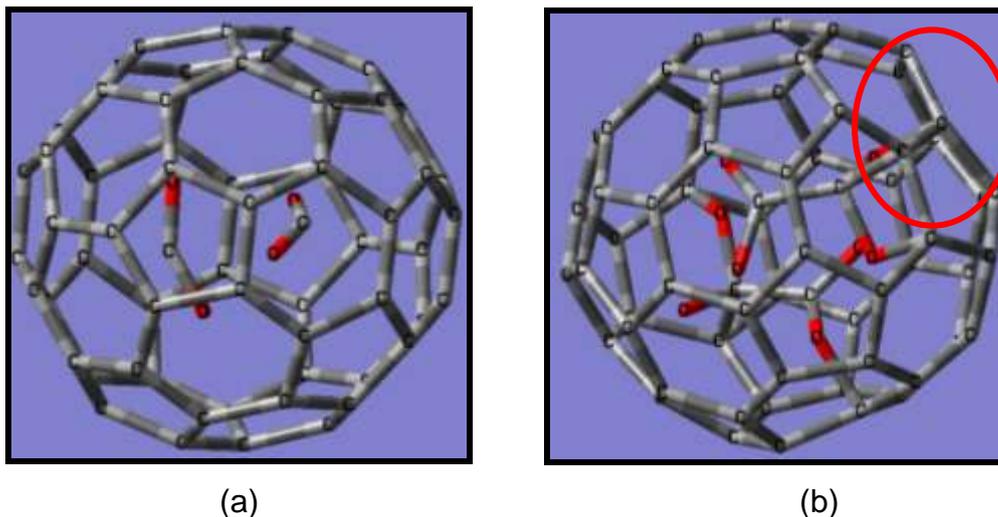


Figura 07. Sistemas  $C_{60}@2CO_2$  e (b)  $C_{60}@4CO_2$  com área de deformação das distâncias de ligação em destaque.

Existem dois fatos para explicar a baixa variação nas distâncias do gráfico 07: (1) é que o  $O_2$  é uma molécula linear, pois segundo a Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons de Valência o carbono central está duplamente ligado aos oxigênios por seus pares de elétrons compartilhados ao ponto que a repulsão destes conduz à uma repulsão eletrônica de  $180^\circ$  [95] e (2) a disposição das moléculas é planar o que não força a estrutura da buckyball, também válido para o sistema  $C_{60}@N_2$  pois a molécula  $N_2$  é linear (ver gráfico 04).

É inesperado uma ligeira variação nas distâncias do  $C_{60}@5O_2$  em comparação ao  $C_{60}$ , fato relatado por Kobayashi e colaboradores [96] para o  $C_{72}@Ca$  havendo possibilidade de violação da regra do pentágono isolado e formação de isômeros pois ocorreu rompimento na ligação de duas moléculas  $O_2$  e formação de duas ligações oxigênio-carbono do  $C_{60}$ , isso se deve a maior dispersão das moléculas de  $O_2$  que favoreceu as interações carbono-oxigênio no centro da estrutura (ver figura 08).

Gráfico 03. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{60}$  versus  $C_{60}@nO_2$ .

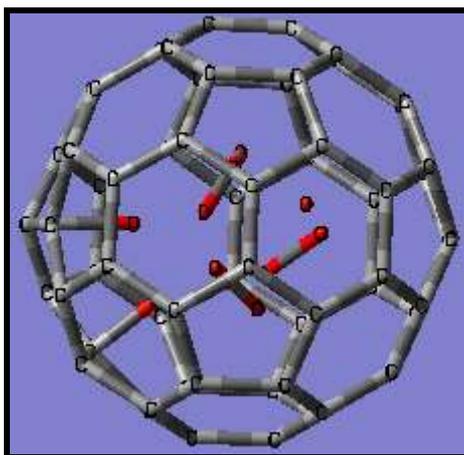
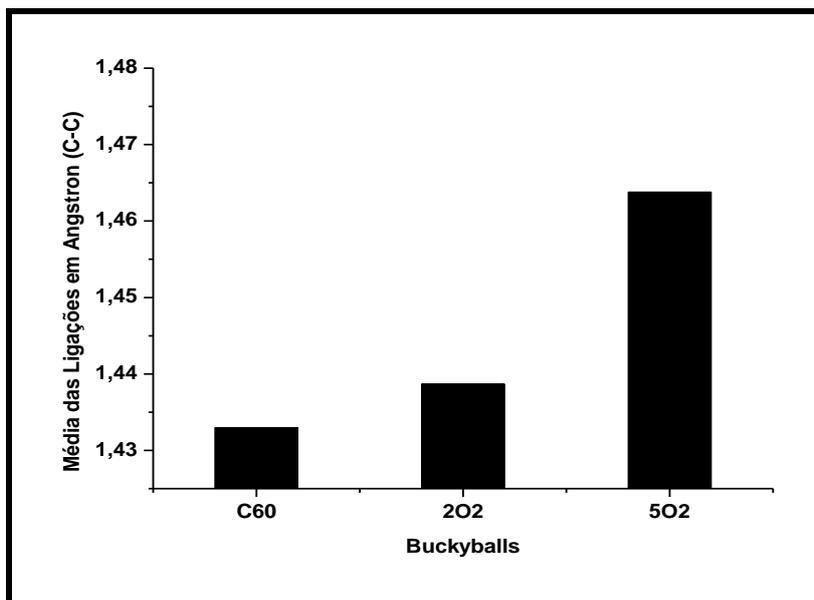
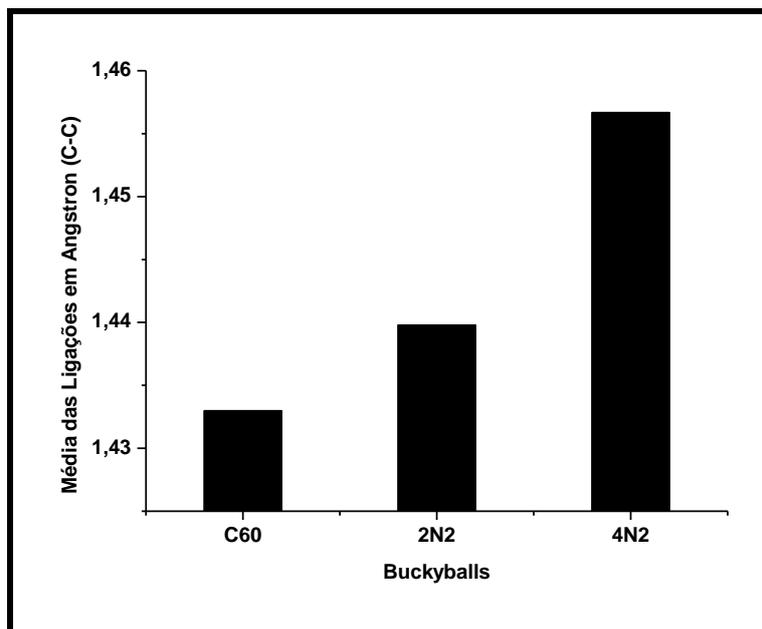


Figura 08. Sistema  $C_{60}@5O_2$ .

As moléculas  $N_2$  não mudaram significativamente as distâncias, o que lhe confere estabilidade estrutural do  $C_{60}$ . Como a molécula  $N_2$  é linear e sua posição central interna isto possibilita menor proximidade com os carbonos da buckyball o que favoreceu menor variação nas distâncias interatômicas do  $C_{60}$  quando comparado com as moléculas  $H_2O$  (ver gráfico 01 e 04).

Gráfico 04. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{60}$  versus  $C_{60}@nN_2$ .



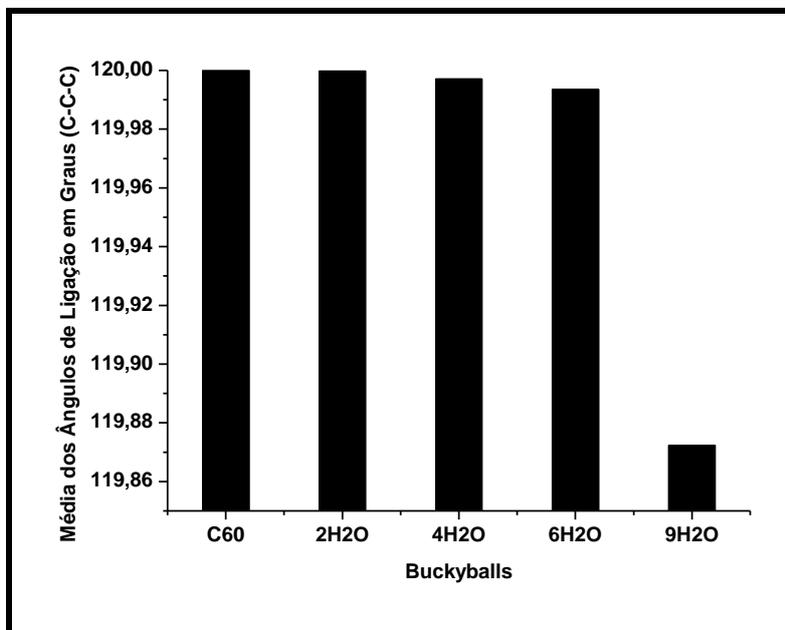
### 5.2.1. Ângulos de Ligação do $C_{60}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

As medidas dos ângulos de ligação se referem às médias ponderais de todos os ângulos pentagonais e hexagonais do  $C_{60}$  em comparação aos seus derivados  $C_{60}@nM(H_2O, CO_2, O_2 \text{ e } N_2)$ , o mesmo pode-se dizer dos outros sistemas  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$  e  $C_{82}$ . Apesar da adição de duas moléculas de  $H_2O$  dentro da buckyball, esta sofreu variação de  $0,5 \text{ \AA}$  na maioria dos ângulos de ligação dos hexágonos e pentágonos em comparação aos ângulos de ligação do  $C_{60}$ , fato incomum comparado a pouca variação nas distâncias interatômicas (ver gráfico 01 e 05). Isso pode ser explicado pela capacidade de não comprimir da buckyball para manter duas moléculas de  $H_2O$ .

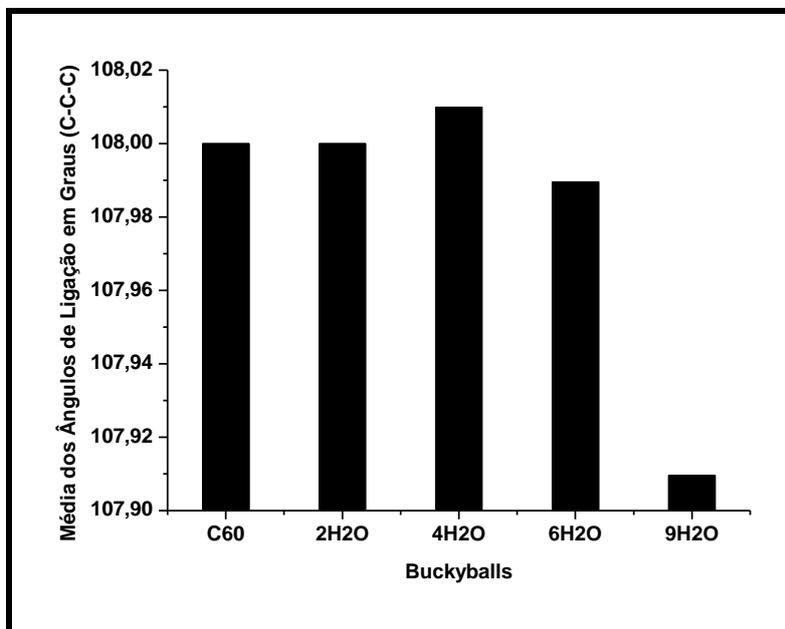
Fato incomum onde há menor variação dos ângulos para os pentágonos com maior número de  $H_2O$ , pois a disposição das moléculas está na forma de um octaedro, ou seja, cada vértice é ocupado por uma molécula de  $H_2O$  no interior da buckyball, o que explica o fato dos pentágonos sofrerem tensão com menor intensidade e tensão de maior intensidade em relação aos hexágonos da buckyball (ver figura 08). Com 9 moléculas de  $H_2O$  houve rompimento de ligação hidrogênio-oxigênio e formação de ligação simples oxigênio-carbono

aliado ao fato de algumas delas estarem próximas dos hexágonos e pentágonos o que provocou diferentes tensões (ver gráfico 05 e figura 09).

Gráfico 05. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nH_2O$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

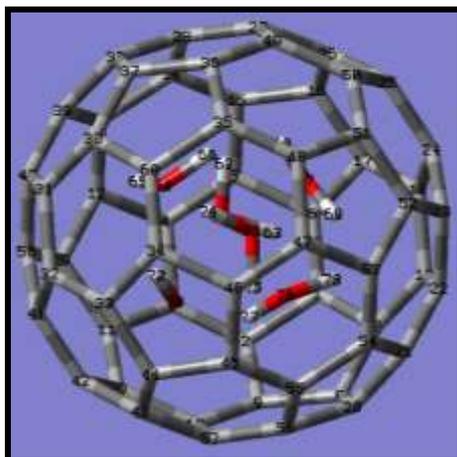
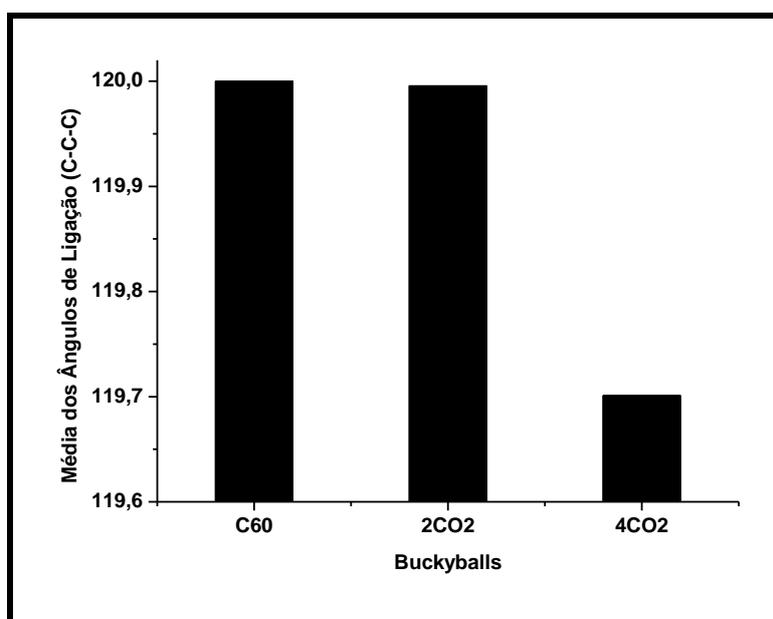


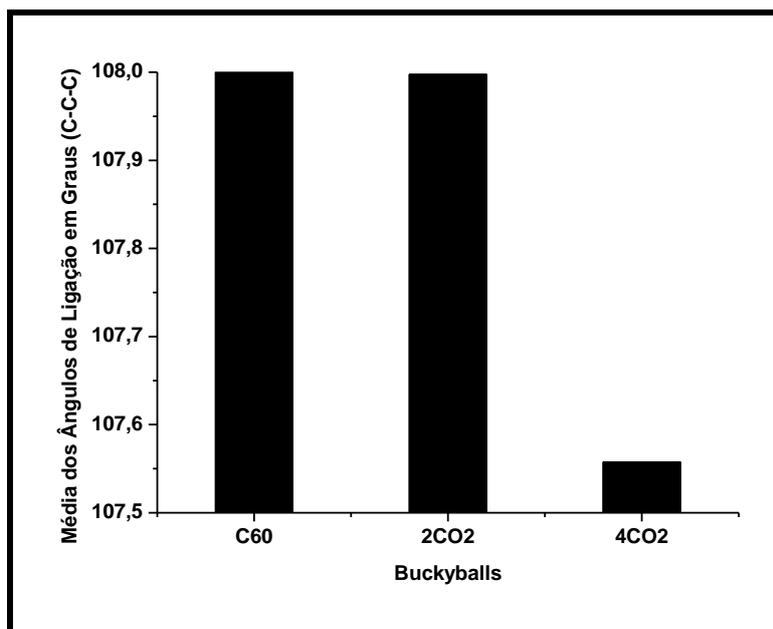
Figura 09. Sistema  $C_{60}@6H_2O$ .

Como ocorreu deformação angular nas moléculas  $CO_2$  a estrutura buckyball somente se deformou nos hexágonos e não nos pentágonos onde há maior tensão de anel, devido a estabilidade pela regra do pentágono isolado. Como ocorreu formação de ligação simples entre  $CO_2$  e o buckyball distorceu-se completamente em ambas as aberturas, uma deformação comparável a uma bola murcha (ver gráfico 06 e figura 10).

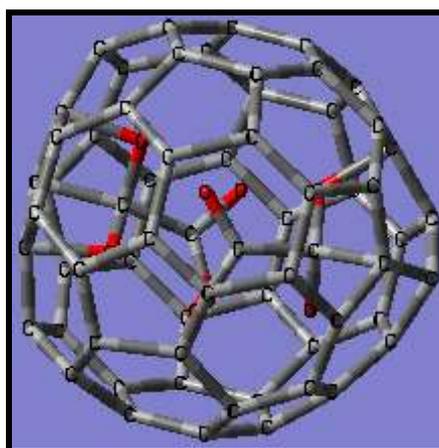
Gráfico 06. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nCO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

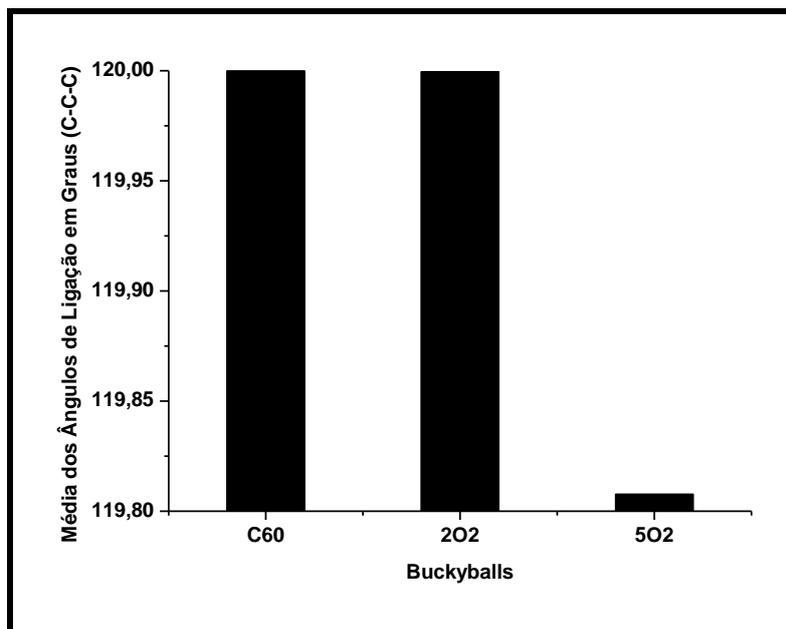


(b)

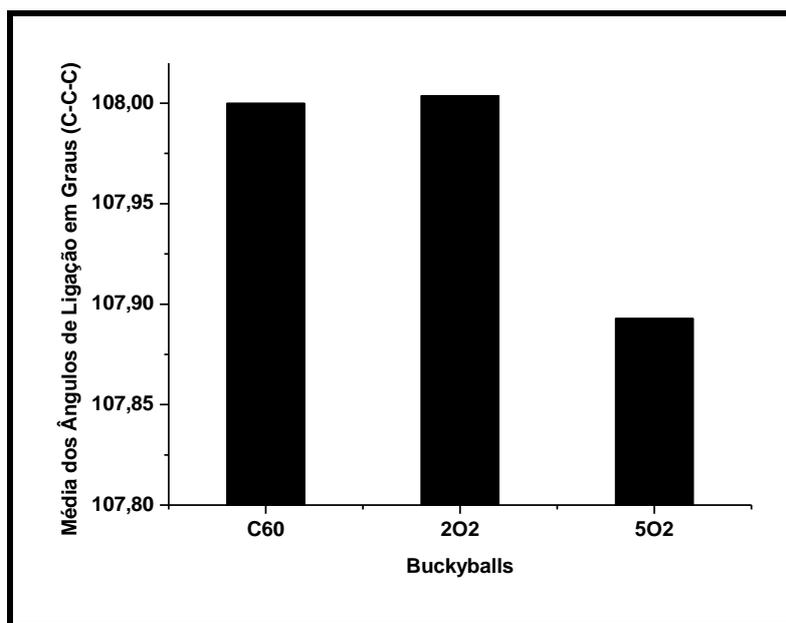
Figura 10. Sistema  $C_{60}@4CO_2$ .

Talvez os pentágonos respondam menos acentuadamente a adição das moléculas de  $O_2$  do que os hexágonos, uma vez que as moléculas  $O_2$  estão no mesmo plano (sistema  $C_{60}@2O_2$ ). A menor variação nos pentágonos em relação aos hexágonos se dá na formação de ligação oxigênio-carbono o que ocasionou a distorção do hexágono e nenhuma distorção nos pentágonos (ver gráfico 07 e figura 11).

Gráfico 07. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

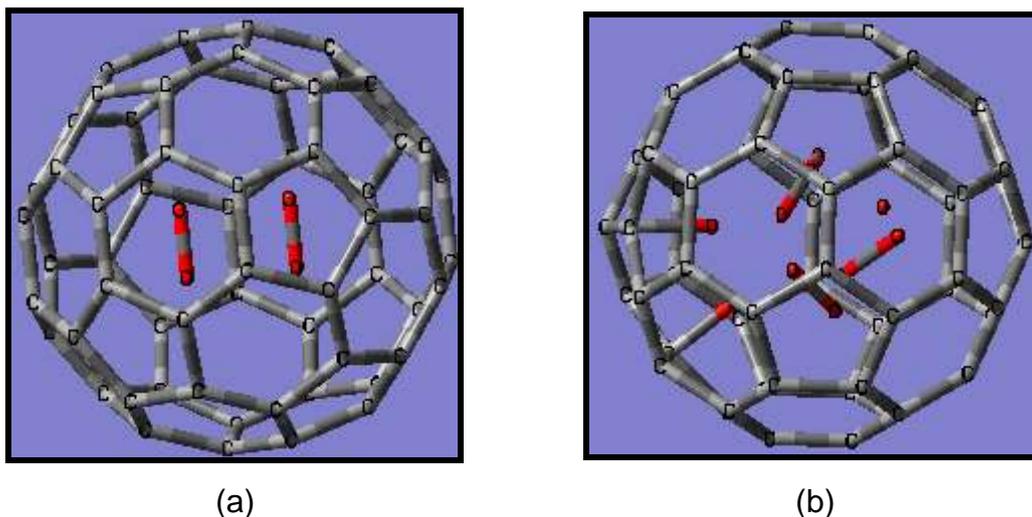
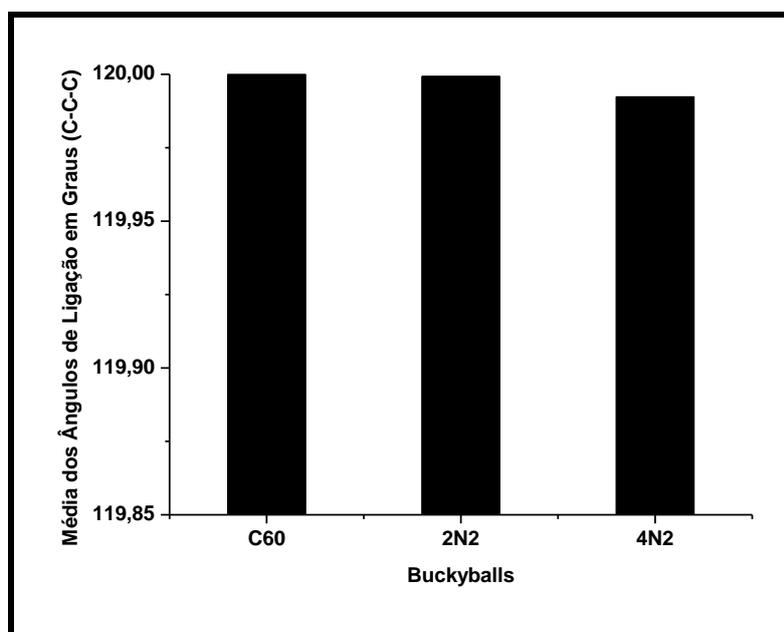


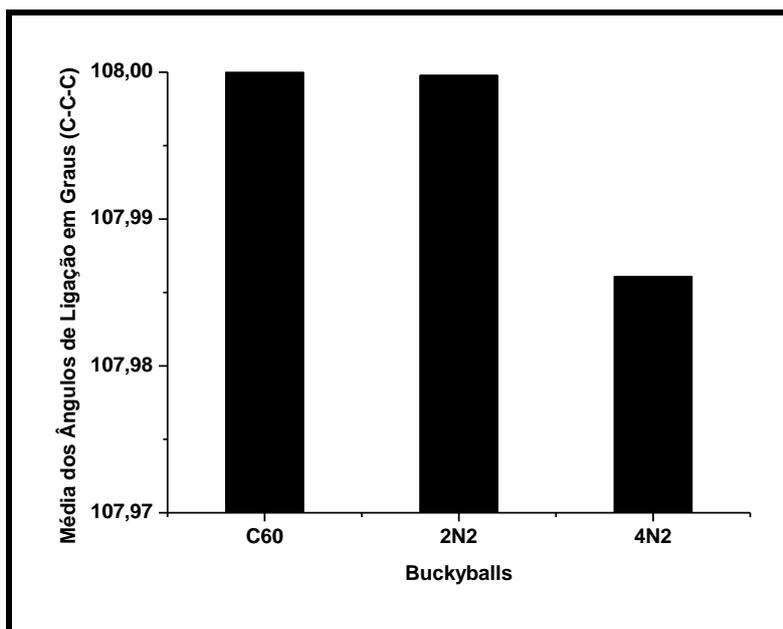
Figura 11. Sistemas (a)  $C_{60}@2O_2$  e (b)  $C_{60}@5O_2$ .

A influência de apenas duas e quatro moléculas de  $N_2$  foi capaz de variar em muito os ângulos de ligação do  $C_{60}$ , pois a molécula  $N_2$  possui um elevado diâmetro molecular o que força a estrutura da buckyball, contudo maior variação perceptível observada (para hexágonos e pentágonos) entre o  $C_{60}$  e o  $C_{60}@4N_2$  (ver gráfico 08).

Gráfico 08. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nN_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



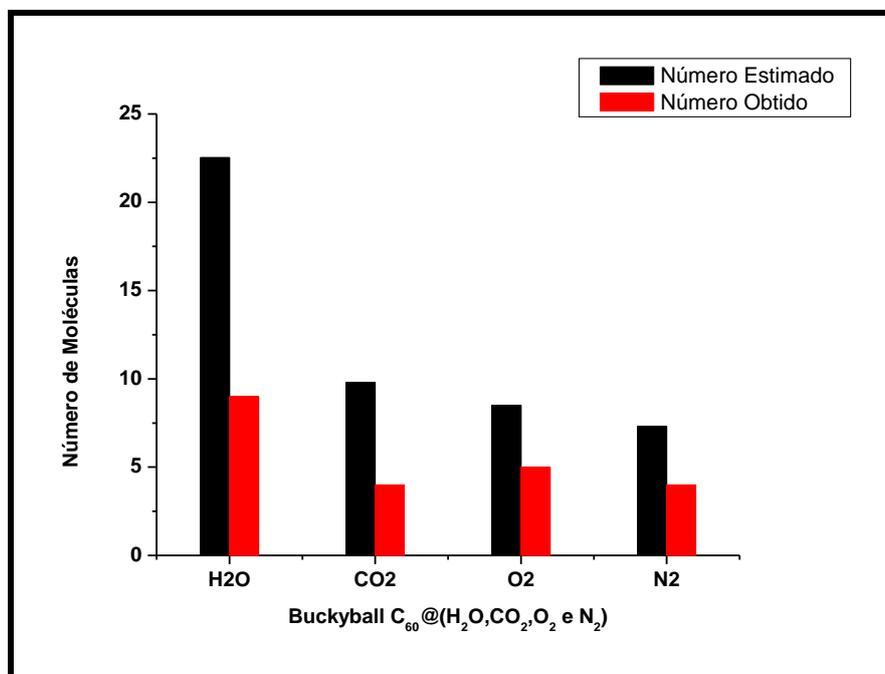
(b)

### 5.3.1. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>60</sub>

Observação: em todos os gráficos onde é discutido o volume, este termo se refere ao número de moléculas inseridas, pois foi com base no cálculo do volume estimado e do obtido por meio do método PM3, é que tal discussão está baseada. Quando comparado o volume do C<sub>60</sub> com os outros sistemas de confinamento este apresenta menor valor com 9 moléculas de H<sub>2</sub>O (maior do que C<sub>60</sub> isolado), pois provavelmente isto deve-se às dissociações provocadas pelo processo de otimização que fez com que a buckyball se distorcesse ao ponto de uma pequena contração proveniente do processo de otimização de geometria, o que não ocorreu com outros sistemas com H<sub>2</sub>O inserido. Em relação aos sistemas com CO<sub>2</sub>, o sistema C<sub>60</sub> apresentou redução de volume com 4 moléculas de CO<sub>2</sub> inseridas devido ao alcance do limite máximo de confinamento (maior pressão interna inserida), o contrário se deu com C<sub>60</sub>@5O<sub>2</sub> (aumento de volume) e sistemas com N<sub>2</sub> confinado foi observado aumento de volume para C<sub>60</sub>@4N<sub>2</sub>, pois neste as moléculas de nitrogênio forçaram a expansão da buckyball (ver gráfico 09). Como é evidente há ligeira diferença entre os volumes estimados e obtidos na qual foi explicada no

comentário da tabela 2 e que pode ser estendida para o próximo gráfico de volume comparativo.

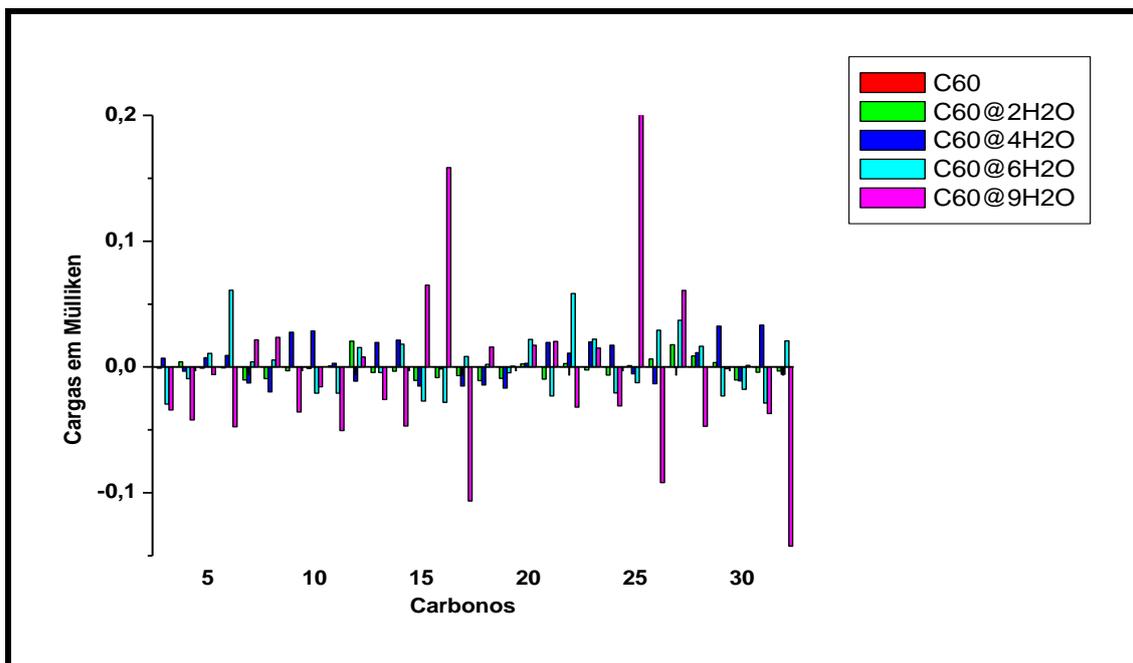
Gráfico 09. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>70</sub>.



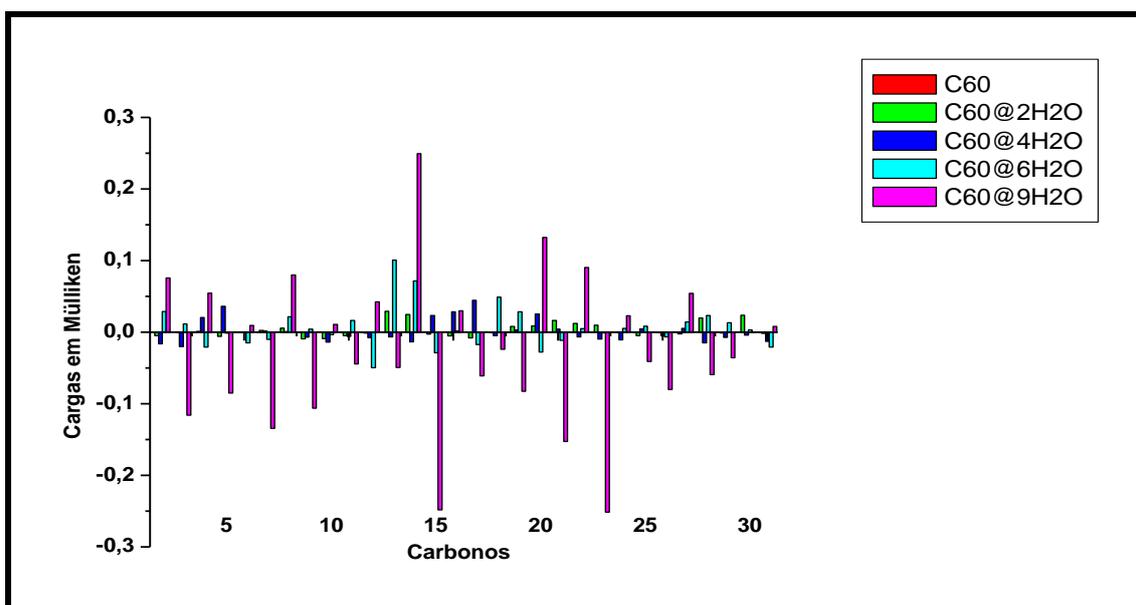
#### 5.4.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C<sub>60</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Em referência ao gráfico 10, houve deformação nos ângulos de ligação (interatômicos) ocorreu uma redistribuição de carga na buckyball de maneira que aumentou a concentração de carga positiva em relação à negativa. Como houve adição de seis moléculas de H<sub>2</sub>O há maior transferência de carga entre oxigênio e os carbonos pelo fato da maior eletronegatividade do oxigênio o que ocasionou perda de carga para a buckyball. Duas formações de ligação entre oxigênio e carbono afetaram a distribuição de carga da estrutura além do fato de haver nove (9) átomos de oxigênio culminando no aumento da carga dos oxigênios, o que resultou em diferentes picos de carga (gráfico 10 (a) C23 no ponto 13 e gráfico 10 (b) C43 no ponto 13, C44 no ponto 14 e C52 no ponto 22, respectivamente). Observação: para todos os gráficos os valores de carga do C<sub>60</sub> não aparecem, pois são quase nulos.

Gráfico 10. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nH_2O$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

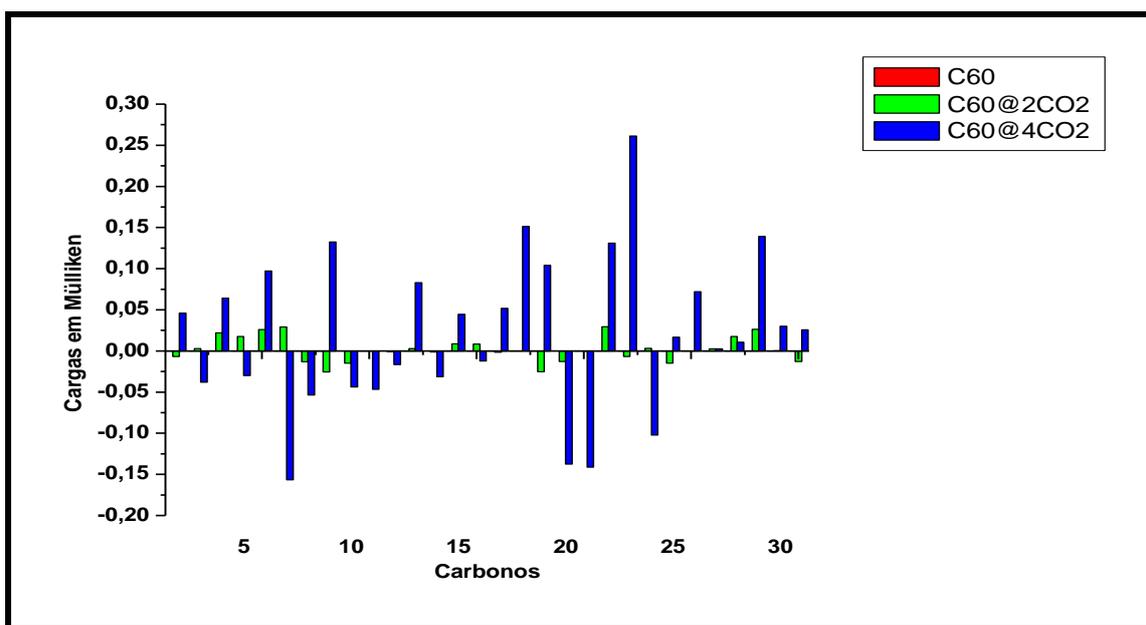


(b)

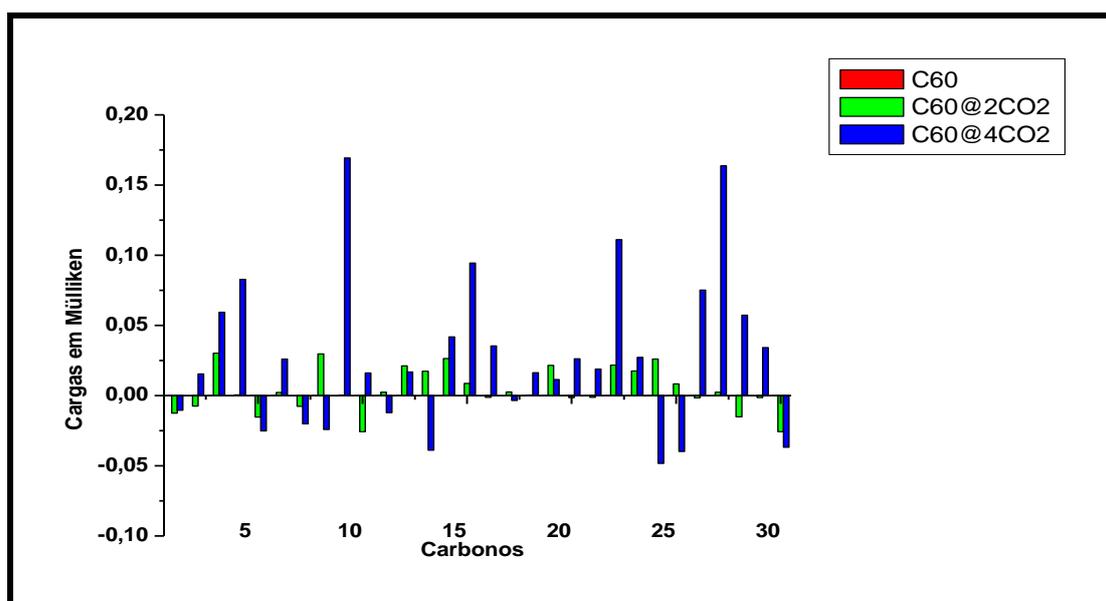
Por haver distorção angular ( $O=C=O$ ) e dos ângulos de ligação ( $C-C-C$ ) da buckyball aliado ao fato da maior eletronegatividade do oxigênio ocorreu maior transferência de carga carbono-oxigênio na estrutura da buckyball e os carbonos 22, 9 e 57 (ponto 22 – gráfico 11 (a), ponto 9 – gráfico 11 (b) e ponto

27 – gráfico 11 (b) respectivamente) foram os que apresentaram maior carga pois estão envolvidos na ligação oxigênio-carbono. Por existir no sistema  $C_{60}@4CO_2$  quebra e formação de ligação das moléculas de  $CO_2$  com os carbonos da buckyball aliado ao fato maior tensão dos pentágonos (ver gráfico 11).

Gráfico 11. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@ (2 \text{ e } 4)CO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



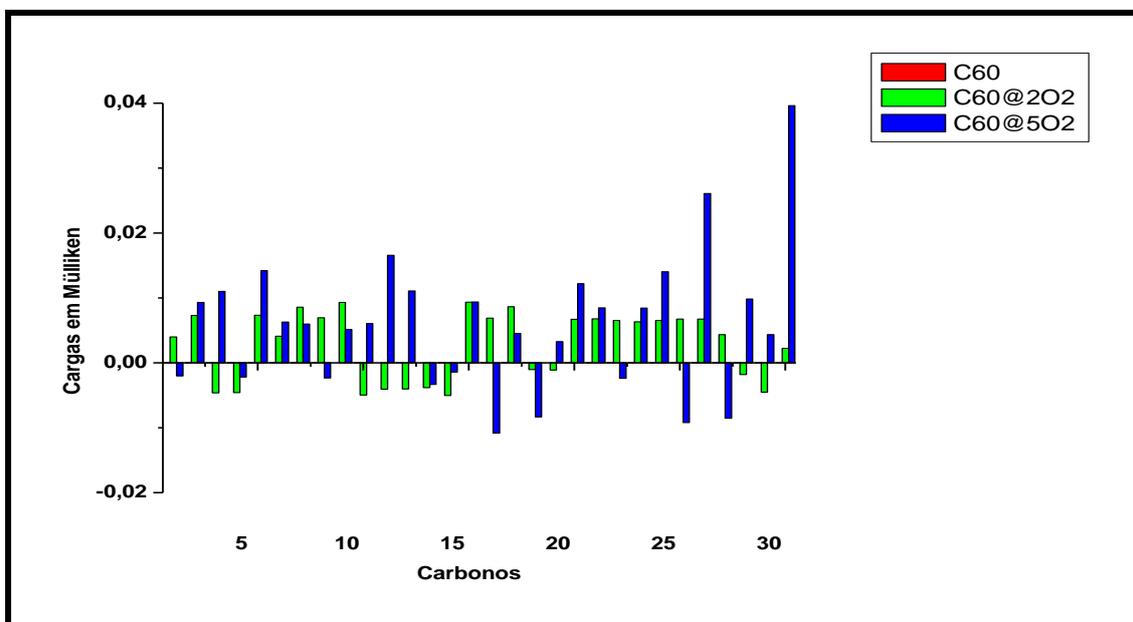
(a)



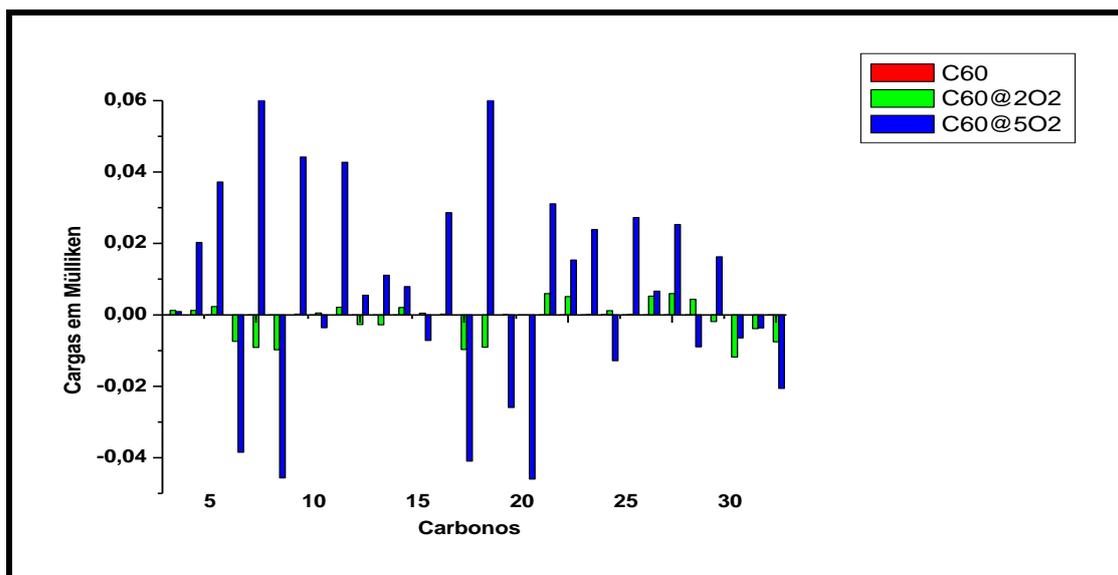
(b)

Os oxigênios inseridos no  $C_{60}$  por serem eletronegativos um pouco mais que os nitrogênios adquiriram maior carga, que como consequência redistribuíram mais acentuadamente as cargas dos carbonos. Por haver quebra de ligação da molécula de oxigênio houve maior transferência de carga do carbono para o oxigênio e formação de duas ligações carbono-oxigênio o que culminou na redistribuição de carga e como consequência perda de carga dos carbonos para os oxigênios nos carbonos 30, 35 e 46 (ponto 30 – gráfico 12 (a), ponto 5 – gráfico 11 (b) e ponto 16 – gráfico 11 (b) respectivamente) (ver gráfico 12 e figura 10).

Gráfico 12. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



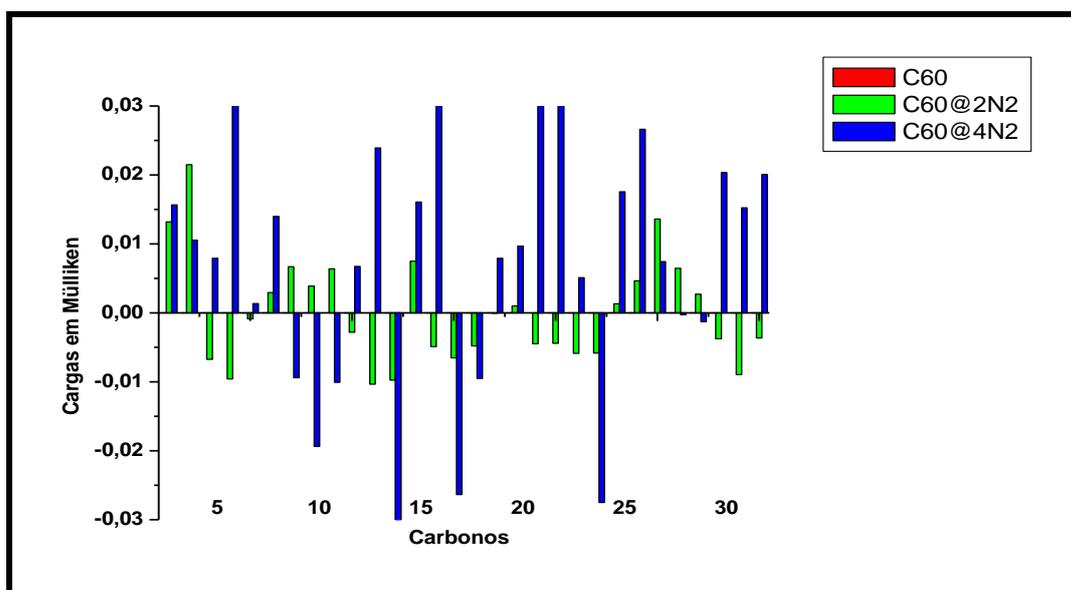
(a)



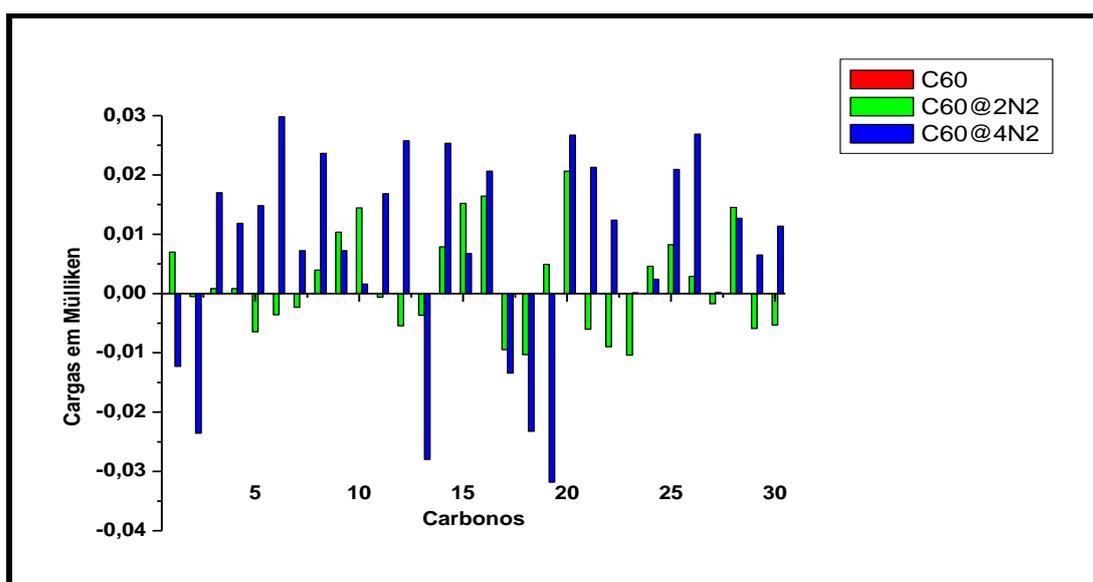
(b)

Com apenas duas moléculas de  $N_2$  é de se esperar que o  $C_{60}$  ficará positivo uma vez que está implícito a alta eletronegatividade do nitrogênio (presença de ligação tripla – maior densidade de carga). Pelos resultados das cargas de Mülliken praticamente os nitrogênios de cada molécula do total de quatro adquiriram carga de -0,11 aproximadamente, portanto aumentou assim a redistribuição de carga da buckyball, o que explica os picos de carga positiva dos carbonos (ver gráfico 13).

Gráfico 13. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{60}$  e  $C_{60}@nN_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)



(b)

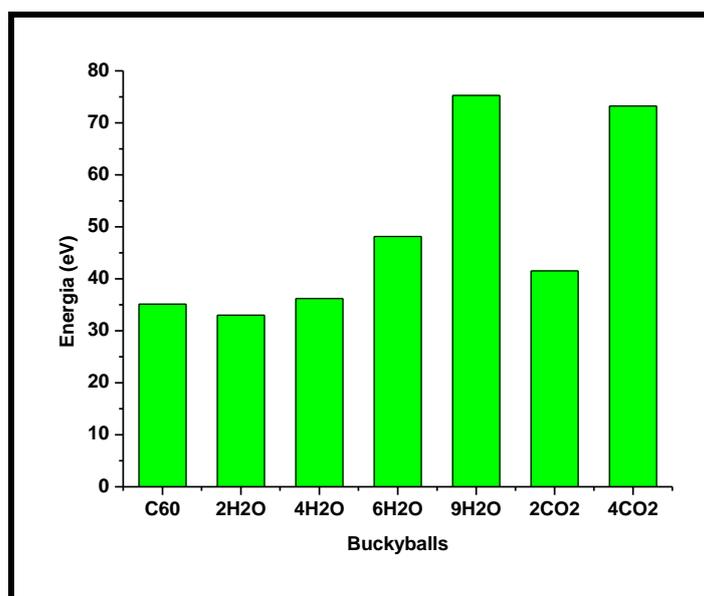
### 5.5.1. Energia das Buckyballs $C_{60}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

A energia a que se refere aos gráficos de energia das buckyballs é a energia eletrônica total do sistema buckyballs com as moléculas inseridas, isso é válido para todos os gráficos de energia das buckyballs estudadas. Quando determinado sistema de armazenamento como as buckyballs são submetidas à inserção de espécies químicas no seu interior é de se esperar que diminua sua

estabilidade estrutural, mas observa-se que esta tendência não é seguida completamente, pois o sistema  $C_{60}@2H_2O$  (menor energia) é mais estável que o  $C_{60}$ , fato incomum que explica a menor distribuição de moléculas no mesmo plano o que lhe conferiu estabilidade (ver gráfico 14).

O sistema  $C_{60}@4CO_2$  tem energia maior devido certamente à formação de ligação entre os átomos de carbono e oxigênio com os carbonos do  $C_{60}$  o que não aconteceu para o  $C_{60}@2CO_2$  que por isso apresentou baixo valor de energia (ver gráfico 14 e figura 12). Mais um comentário, os sistemas  $C_{60}@2H_2O$  e  $C_{60}@2CO_2$  possuem diferentes energias e os sistemas  $C_{60}@9H_2O$  e  $C_{60}@4CO_2$  possuem pequena diferença de energia, portanto sistemas distintos.

Gráfico 14. Energias das Buckyballs  $C_{60}$  com  $H_2O$  e  $CO_2$ .



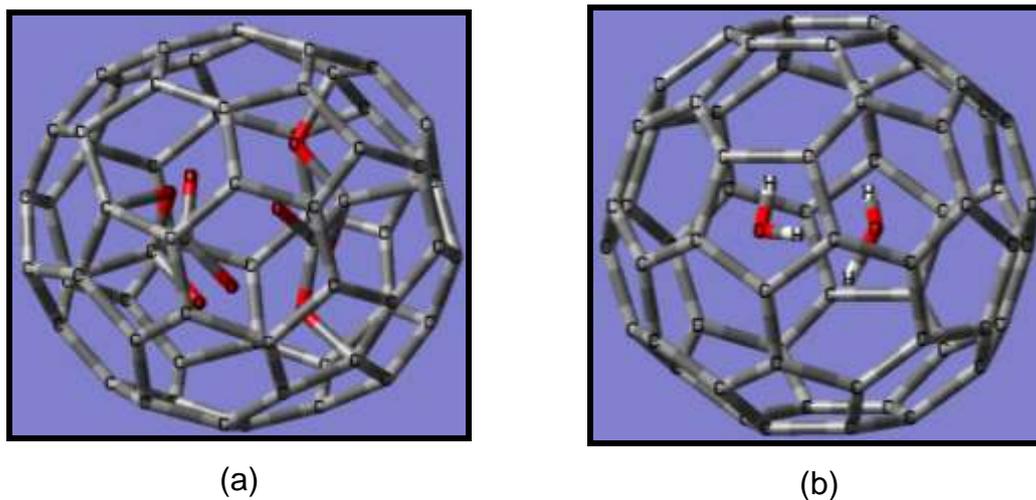
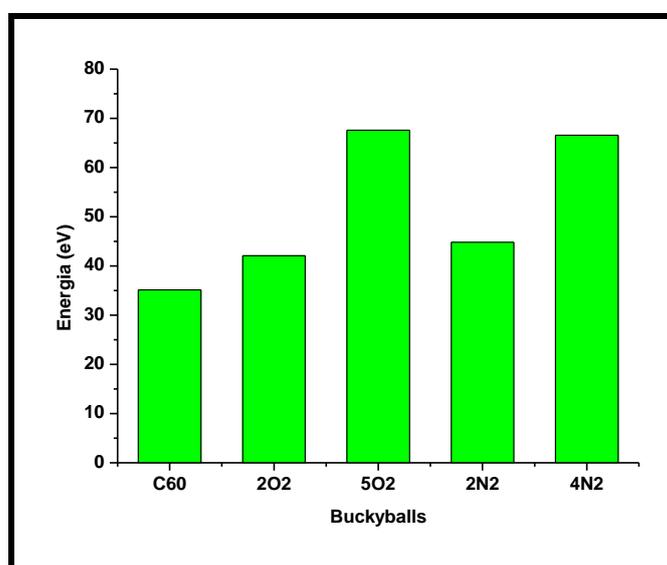


Figura 12. Sistemas (a)  $C_{60}@2H_2O$  e (b)  $C_{60}@4CO_2$ .

Em relação ao gráfico 15, o alto valor da energia do  $C_{60}@5O_2$  é explicado pela deformação nos ângulos interatômicos, em relação ao sistema  $C_{60}$ . Tem-se alta deformação nos ângulos dos hexágonos, todavia não há variação perceptível nos pentágonos o que explica o baixo valor de energia deste sistema. Uma tendência de estabilidade é seguida rigorosamente, o que é provavelmente explicado pela alta simetria do  $C_{60}$  que não é afetada pela distribuição aleatória das moléculas de  $N_2$ . Os sistemas  $C_{60}@2O_2$  e  $C_{60}@2N_2$  possuem pequena diferença de energia, devido às localizações moleculares internas do  $O_2$  e  $N_2$  respectivamente estarem no centro da molécula o que distribui homogeneamente a energia eletrônica total.

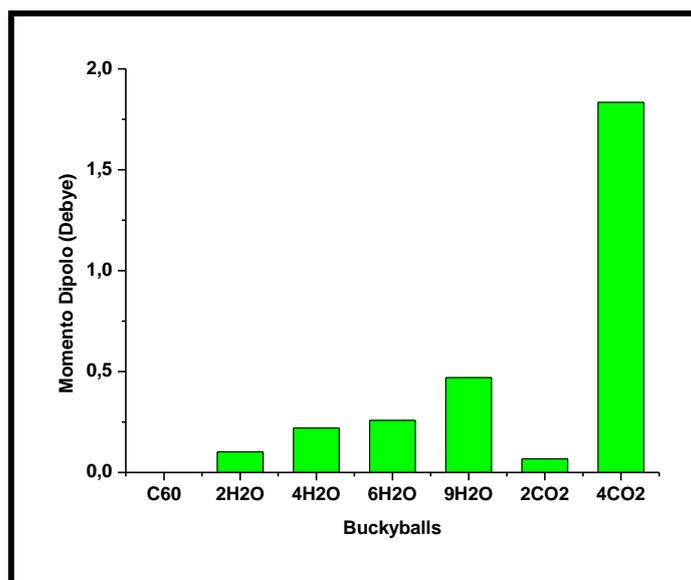
Gráfico 15. Energias das Buckyballs  $C_{60}$  com  $O_2$  e  $N_2$ .



### 5.6.1. Momento Dipolo das Buckyballs $C_{60}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

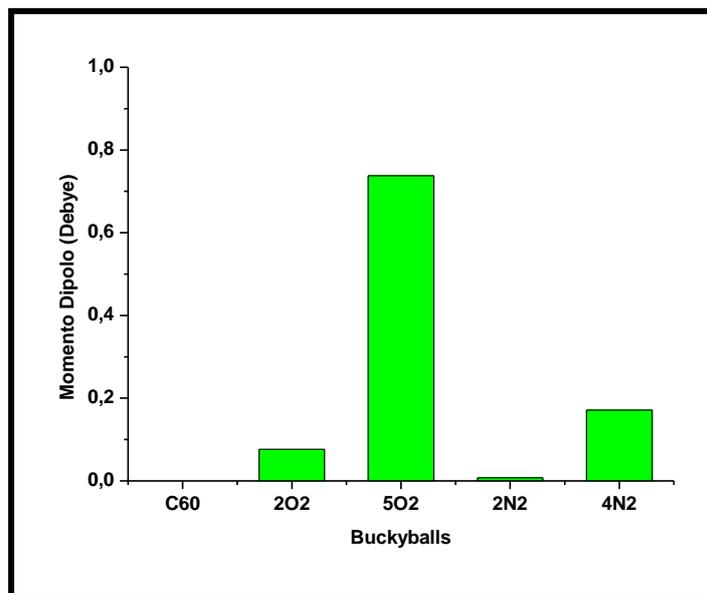
Em relação ao gráfico 16, pode-se observar que quando ocorre inserção de substâncias químicas dentro da outra, ocorre como consequência distorção estrutural acompanhada de alteração no momento de dipolo, tanto quanto maior for a concentração da substância inserida, esta tendência é observada neste gráfico, isso é explicado pela transferência de carga dos carbonos para os oxigênios da molécula de  $H_2O$ . Em seguida, a mudança de momento dipolo do sistema  $C_{60}@4CO_2$  que é devido a maior concentração de carga nos oxigênios das moléculas de  $CO_2$  resulta no maior momento de dipolo observado, o que contribui para maior anisotropia do dipolo (ver gráfico 16).

Gráfico 16. Momento de Dipolo Comparativo entre o  $C_{60}$  e as Buckyballs Analisadas  $C_{60}@nH_2O$  e  $C_{60}@nCO_2$ .



No gráfico 17, a mudança perceptível no momento dipolo do sistema  $C_{60}@5O_2$  é ligada à formação e quebra de ligação de duas moléculas de  $O_2$  e formação de duas ligações de oxigênio e carbono, o que distorce a buckyball  $C_{60}$ , este fato não se verificou com  $C_{60}@2O_2$  e de menor dipolo. Fazendo referência ao gráfico 15, a tendência é observada aqui aliada a maior concentração de carga por nitrogênio do que em  $C_{60}@2N_2$ .

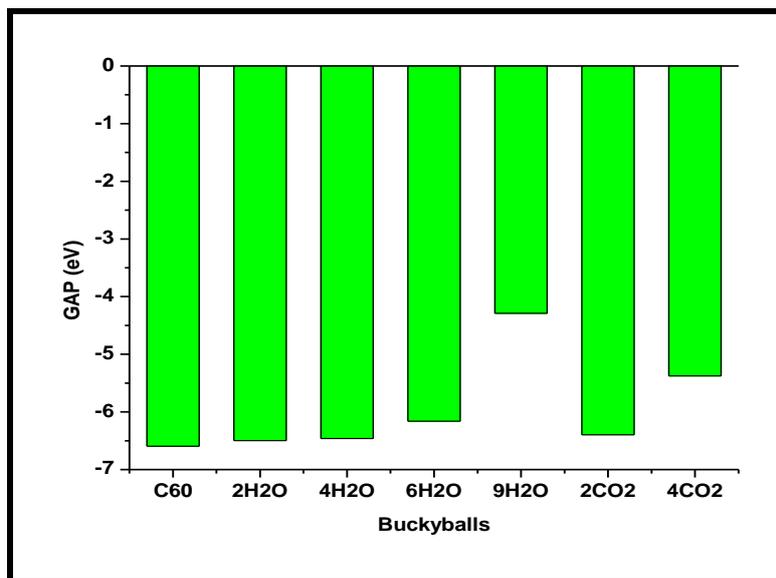
Gráfico 17. Momento de Dipolo Comparativo entre o  $C_{60}$  e as Buckyballs Analisadas  $C_{60}@nO_2$  e  $C_{60}@nN_2$ .



#### 5.7.1. GAP (HOMO-LUMO) das Buckyballs $C_{60}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

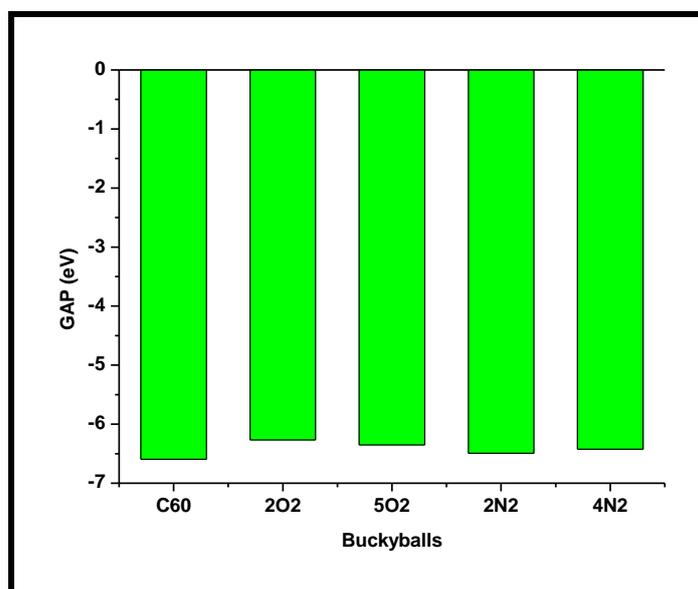
No gráfico 18, de acordo com [97] a energia GAP (HOMO-LUMO) tem sido usado como índice cinético de estabilidade para os fulerenos. De acordo com este critério, a molécula de fulereno com a maior energia GAP (HOMO-LUMO) será menos reativa quimicamente. Nada de anormal (nenhuma mudança dos valores de GAP) na observação dos sistemas com  $CO_2$  referente ao GAP aliado a maior número de moléculas, distorção angular na ligação dupla  $C=O$  e nos hexágonos e pentágonos. Somente o sistema  $C_{60}@9H_2O$  é mais reativa (menor energia GAP).

Gráfico 18. GAP Comparativo entre o  $C_{60}$  e as Respectiveas Buckyballs  $C_{60}@nH_2O$  e  $C_{60}@nCO_2$ .



No gráfico 19, o sistema com 5 moléculas de  $O_2$  apresentou maior GAP, provavelmente explicado pela distorção do hexágono da buckyball o que foi compensado pela transferência de carga dos carbonos aos oxigênios. o sistema com 2 moléculas de  $N_2$  apresentou maior GAP, o que significa que tem maior probabilidade de encapsular nitrogênio do que o sistema  $C_{60}@4N_2$  mesmo com maior concentração de elétrons (ligação tripla) [97].

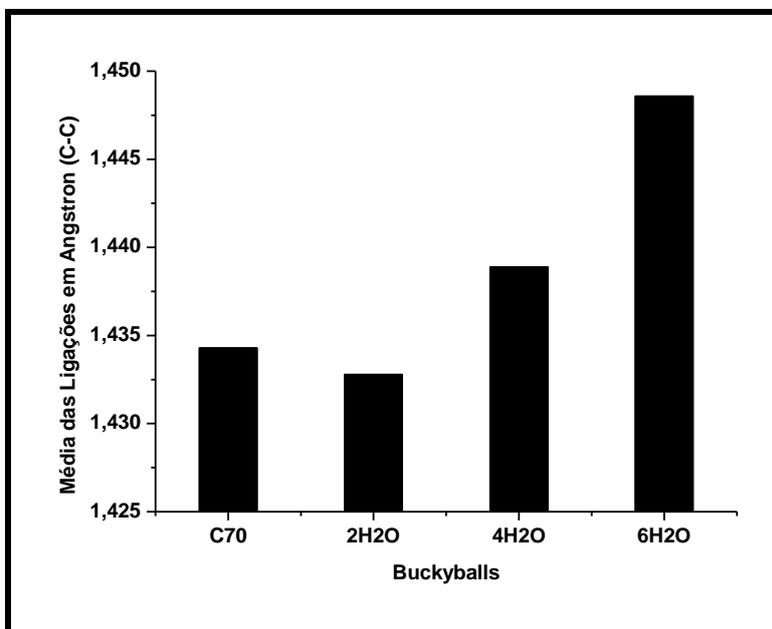
Gráfico 19. GAP Comparativo entre o  $C_{60}$  e as Respectiveas Buckyballs  $C_{60}@nO_2$  e  $C_{60}@nN_2$ .



### 5.8.1. Distâncias Interatômicas do C<sub>70</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Como há somente duas moléculas de H<sub>2</sub>O inseridas dentro do C<sub>70</sub> é de se esperar pouca variação nas distâncias interatômicas. Considerando sua alta simetria  $D_{5h}$  a buckyball C<sub>70</sub> manteve-se 0,5 Å distorcida em relação ao número de 6 e 4 moléculas de H<sub>2</sub>O inseridas, sendo com 6 moléculas de H<sub>2</sub>O apresentou variação perceptível causada pela aproximação das moléculas H<sub>2</sub>O com a superfície do C<sub>70</sub> (ver gráfico 20).

Gráfico 20. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema C<sub>70</sub> versus C<sub>70</sub>@nH<sub>2</sub>O.



Com apenas uma molécula CO<sub>2</sub> inserida, a buckyball C<sub>70</sub> não foi deformada perceptivelmente havendo poucas mudanças nas medições das distâncias interatômicas. Com 3 moléculas CO<sub>2</sub> inseridas houve grande deformação nas ligações do C<sub>70</sub> o que é devido as deformações angulares do CO<sub>2</sub> (ver gráfico 21 e figura 13).

Gráfico 21. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{70}$  versus  $C_{70}@nCO_2$ .

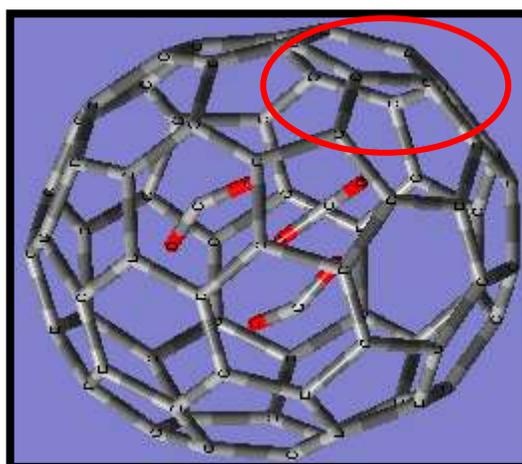
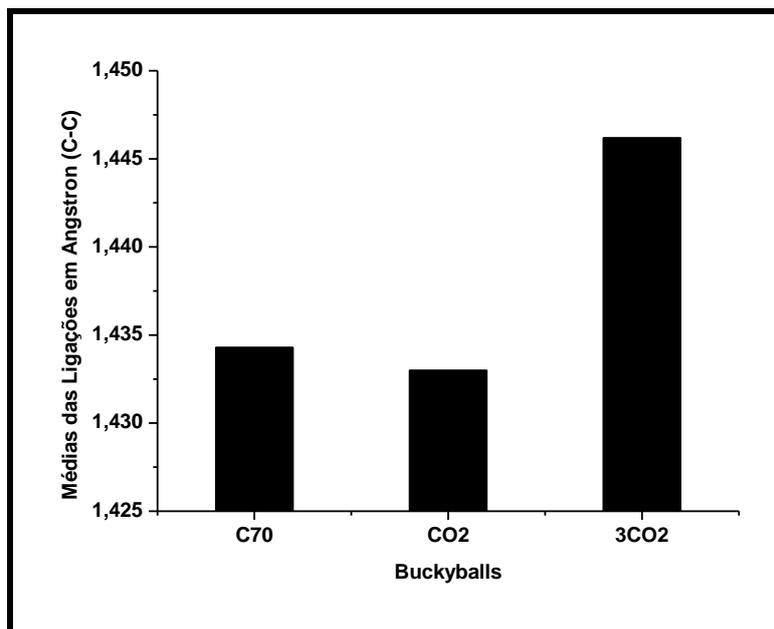
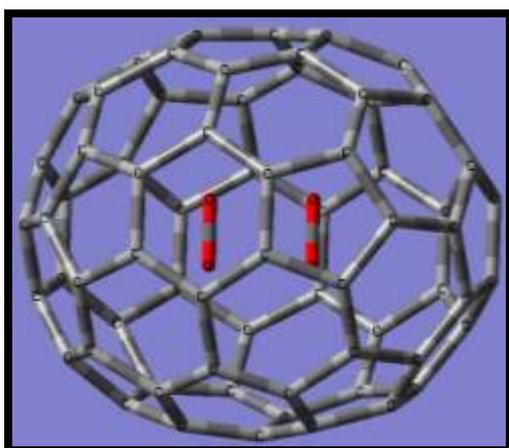
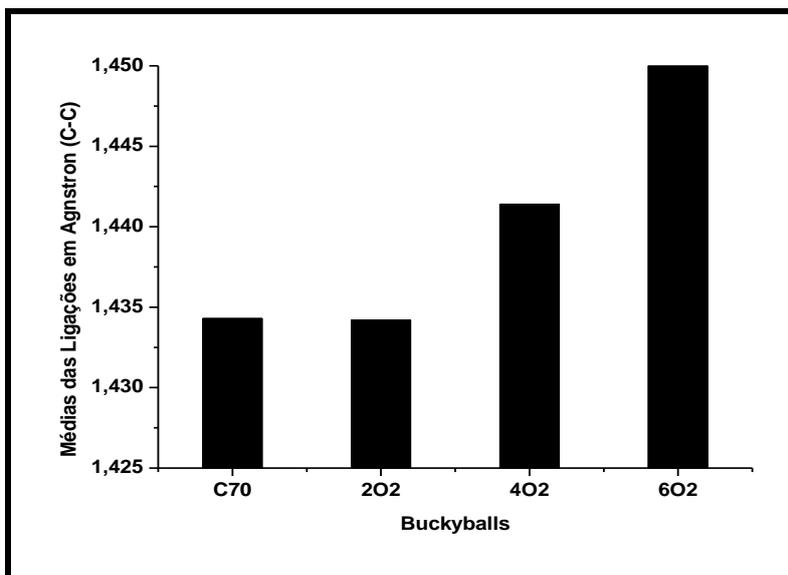


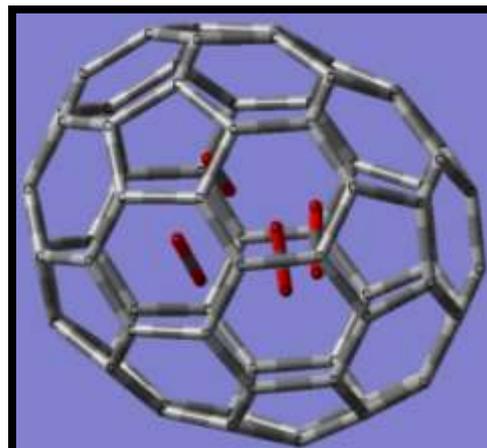
Figura 13. Sistema  $C_{70}@3CO_2$ , pode-se ver a estrutura otimizada do sistema  $C_{70}@3CO_2$  com pequena deformação perceptível em destaque

Não havendo formação de ligação de oxigênio-carbono não ocorreu alteração significativa nas distâncias interatômicas do  $C_{70}$ , pois alcançou o limite máximo de encapsulamento (seis moléculas de  $O_2$ ), o que explica o não rompimento estrutural permanecendo como sistema  $C_{70}@6O_2$ , as maiores medições foram no intervalo de 1,5-1,55° podendo esse fato ser atribuído à linearidade do  $O_2$  e ao diâmetro interno do  $C_{70}$  (ver gráfico 22 e figuras 14 e 15).

Gráfico 22. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{70}$  versus  $C_{70}@nO_2$ .



(a)



(b)

Figura 14. Sistemas (a)  $C_{70}@2O_2$  e (b)  $C_{70}@4O_2$ , estruturas otimizadas dos respectivos sistemas a e b.

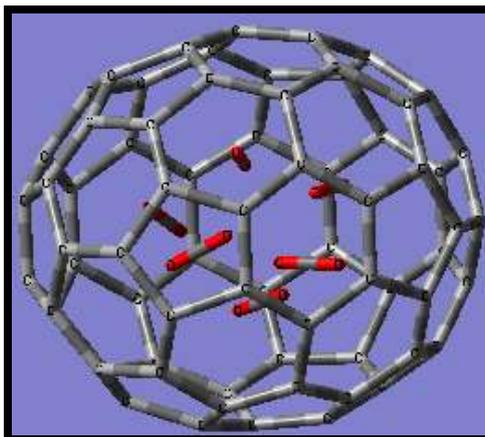
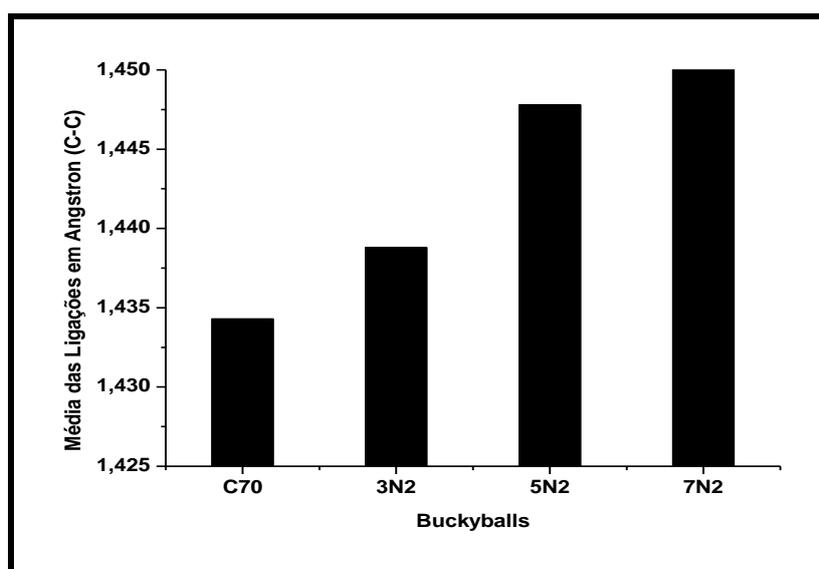


Figura 15. Sistema  $C_{70}@6O_2$ , estrutura otimizada do  $C_{70}$  com 6 moléculas de  $O_2$  inseridas.

Como a molécula de  $N_2$  é linear, a repulsão de seus pares de elétrons isolados não foi suficiente para alterar as distâncias interatômicas da buckyball apesar de haver formação de ligação de nitrogênio. Como a buckyball  $C_{70}$  chegou ao seu limite máximo de encapsulamento, houve significativa mudança estrutural nas distâncias interatômicas devido ao número de sete moléculas  $N_2$  inseridas e formação de ligação nitrogênio-nitrogênio e nitrogênio-carbono (ver abaixo gráfico 23 e figuras 16 e 17).

Gráfico 23. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{70}$  versus  $C_{70}@nN_2$ .



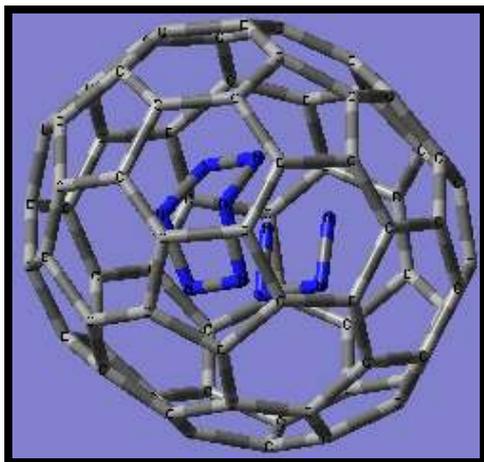


Figura 16. Sistema  $C_{70}@5N_2$ .

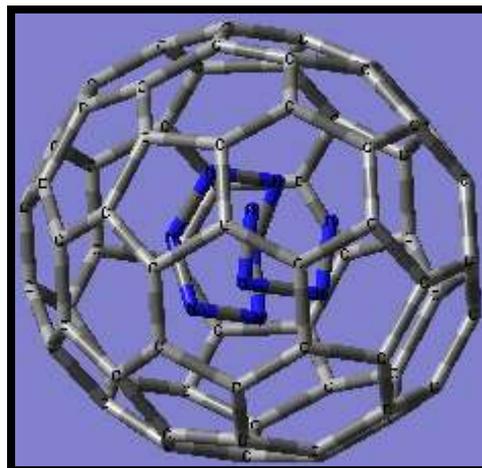


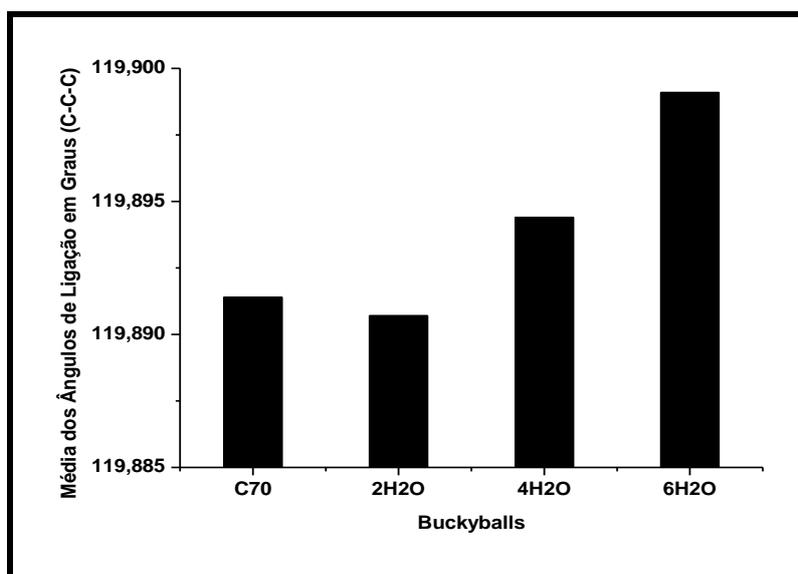
Figura 17. Sistema  $C_{70}@7N_2$ .

As figuras 16 e 17 mostram as estruturas otimizadas do  $C_{70}$  com 5 e 7 moléculas de  $N_2$  respectivamente.

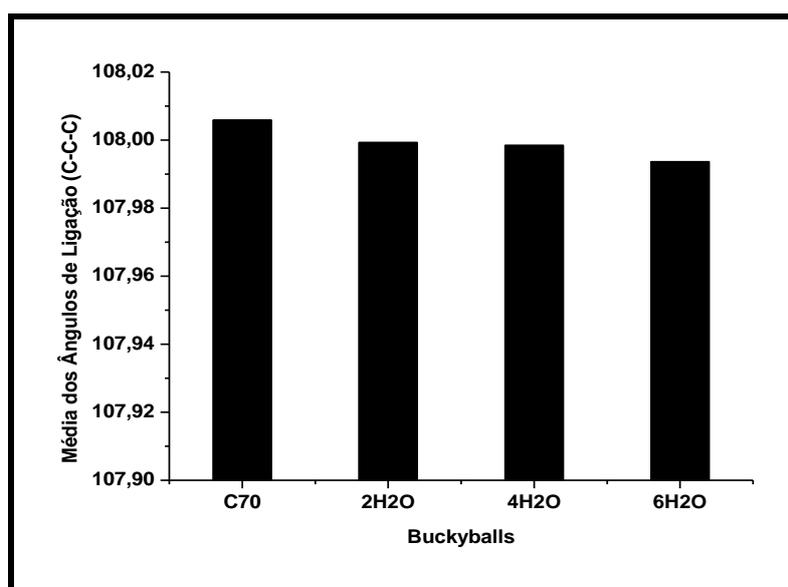
### 5.9.1. Ângulos de Ligação do $C_{70}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Com apenas 2 e 4 moléculas de  $H_2O$  inseridas não se alterou os ângulos de ligação do  $C_{70}$  apesar do formato angular da água o que confirma nenhuma interação do tipo formação de ligação dos carbonos e átomos da molécula de água. Fazendo referência a tensão do anel dos hexágonos é de se esperar que ocorra menor tensão angular pois há maior sobreposição dos orbitais dos carbonos o que torna as ligações menos torcidas [95], em conjunto com maior aglutinação das moléculas de  $H_2O$  isto fez com que os pentágonos não deformassem fortemente a estrutura do  $C_{70}$ , pois o  $C_{70}$  apresenta volume molecular maior que o  $C_{60}$  [24] e simetria  $D_{5h}$  o que modifica na aglutinação dessas moléculas no interior da buckyball (ver a seguir gráfico 24 e figura 18).

Gráfico 24. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nH_2O$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

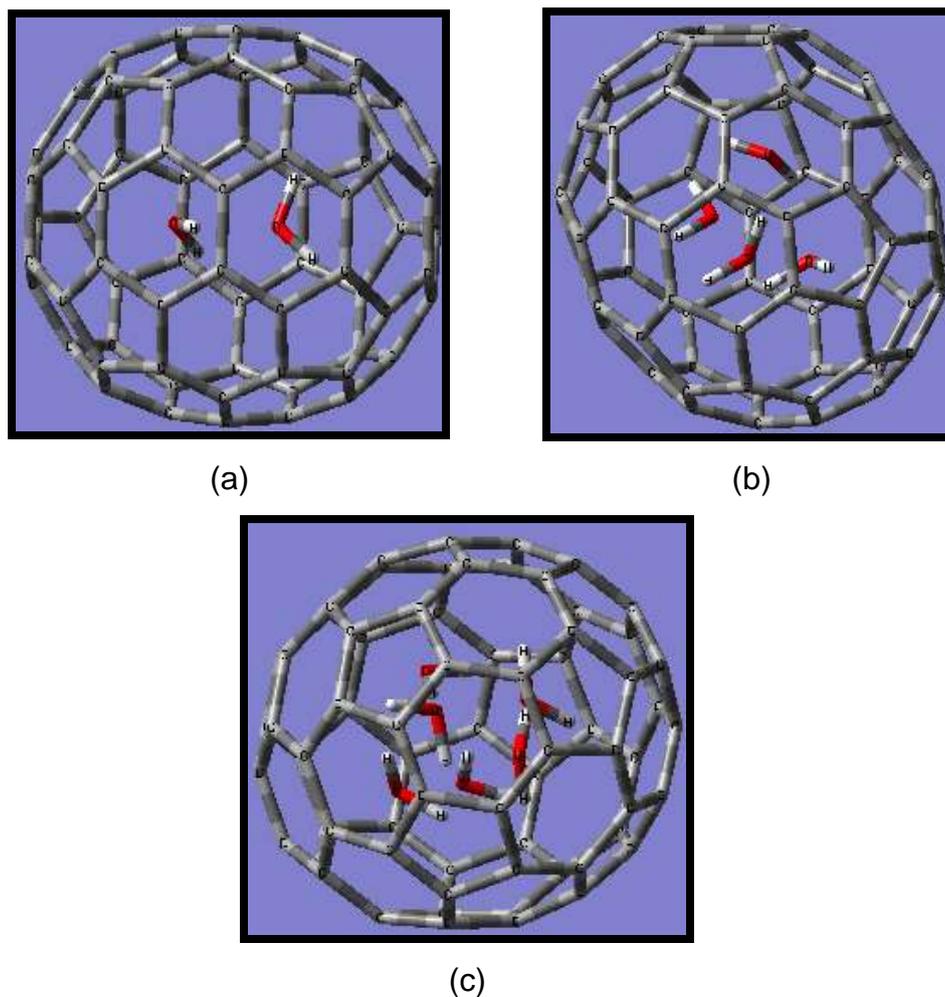
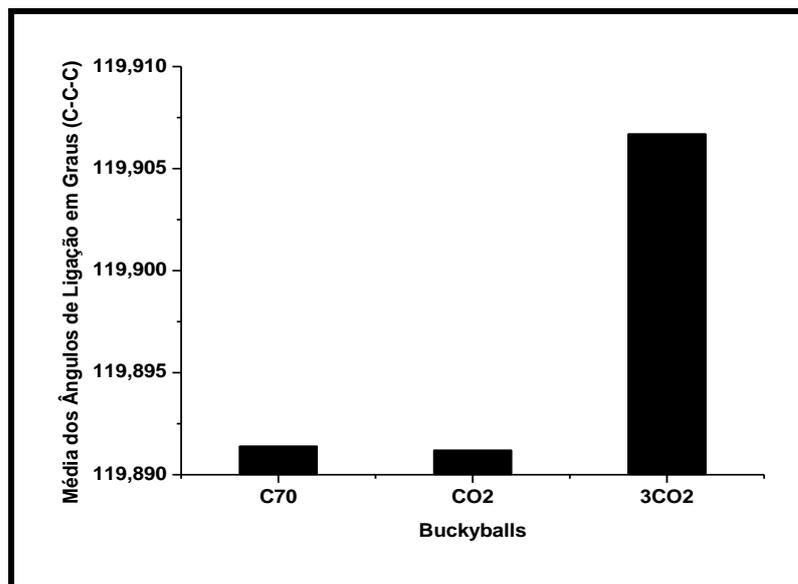


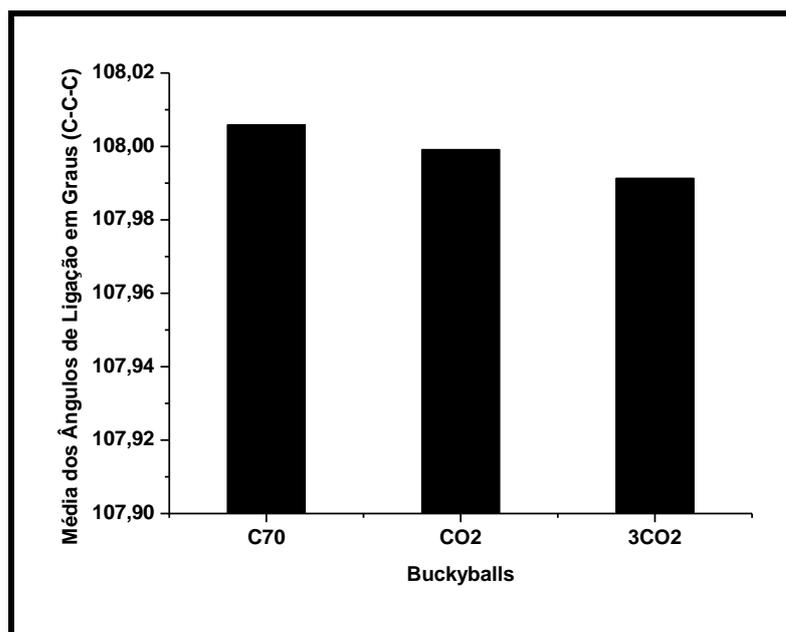
Figura 18. Sistemas (a)  $C_{70}@2H_2O$ , (b)  $C_{70}@4H_2O$  e (c)  $C_{70}@6H_2O$ . Sistema  $C_{70}$  com 2, 4 e 6 moléculas de  $H_2O$  inseridas respectivamente.

Com inserção de 1 e 3 moléculas  $CO_2$  não houve grande mudança nos ângulos de ligação dos hexágonos e dos pentágonos da buckyball, isto pode ser atribuído à capacidade do  $C_{70}$  não reagir às ligações duplas lineares  $C=O$ , o que lhe confere estabilidade estrutural (ver gráfico 25).

Gráfico 25. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nCO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

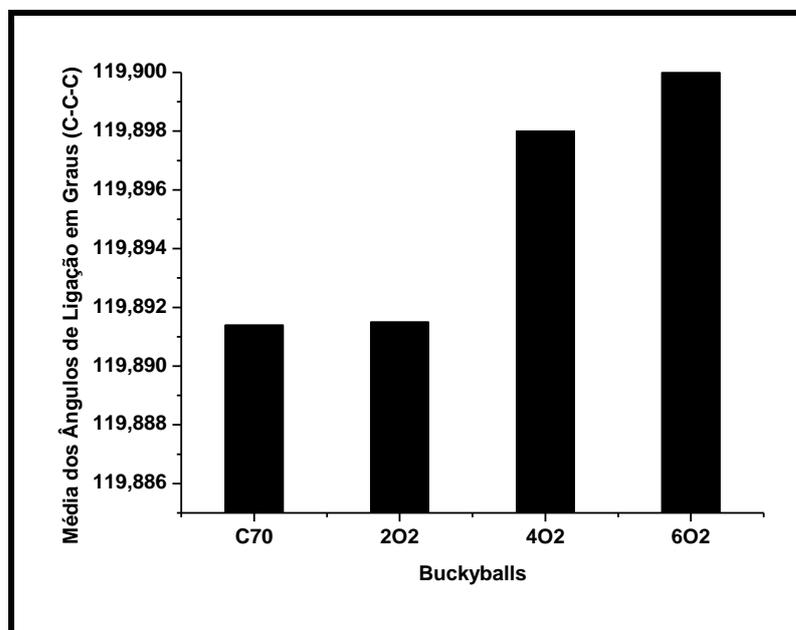


(b)

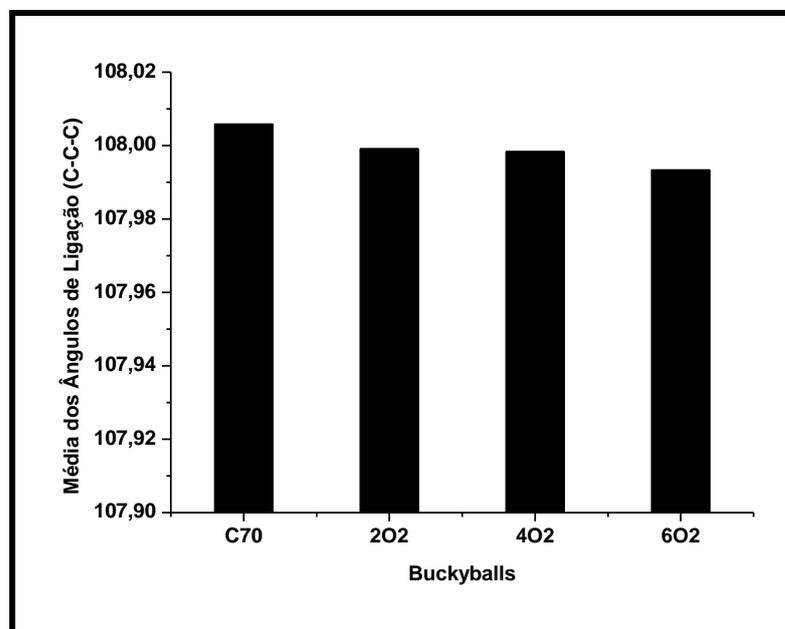
Tendo em vista as propriedades físico-químicas do  $C_{70}$  que são menor estabilidade termodinâmica em relação ao grafite e o diamante e energia de ligação por átomo de carbono um pouco menor que o grafite [39], isto favorece a abrupta deformação frente à inclusão de 2 e 4 moléculas  $H_2O$ . Devido à organização dos átomos de oxigênio no interior da buckyball notou-se pequena deformidade nos ângulos de ligação dos hexágonos e dos pentágonos o que é

fora do comum, pois na adição de 7 moléculas de  $O_2$  rompeu-se a buckyball (ver na página anterior gráfico 26 e figura 19).

Gráfico 26. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

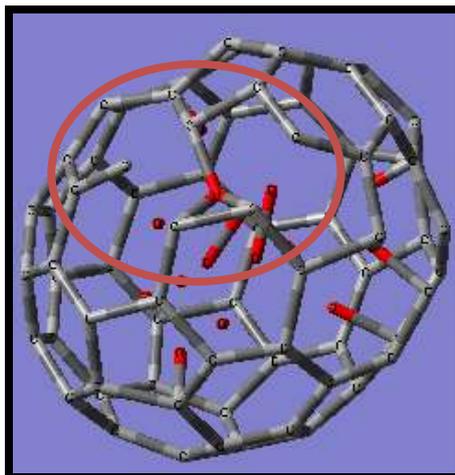
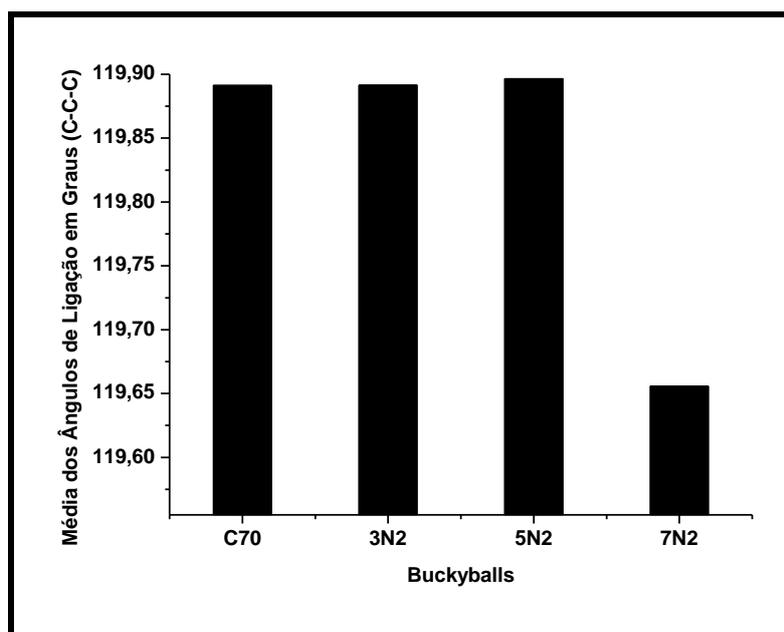


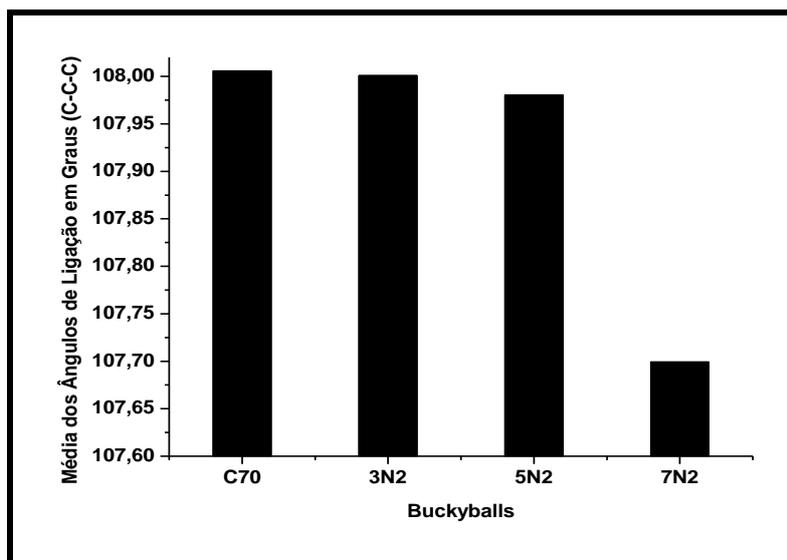
Figura 19. Sistema  $C_{70}@7O_2$  com destaque para o rompimento estrutural.

Com três e cinco moléculas de  $N_2$  os ângulos de ligação dos hexágonos e dos pentágonos não variaram notavelmente, o que é devido à formação de ligação nitrogênio-nitrogênio no interior da buckyball. Fazendo referência à explicação do gráfico 26, a buckyball apresenta significativa deformidade estrutural frente à inserção de sete moléculas  $N_2$  adicionado ao fato do pequeno espaço disponível da buckyball para acomodar essas moléculas (ver gráfico 27 e figuras 14 e 15).

Gráfico 27. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nN_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

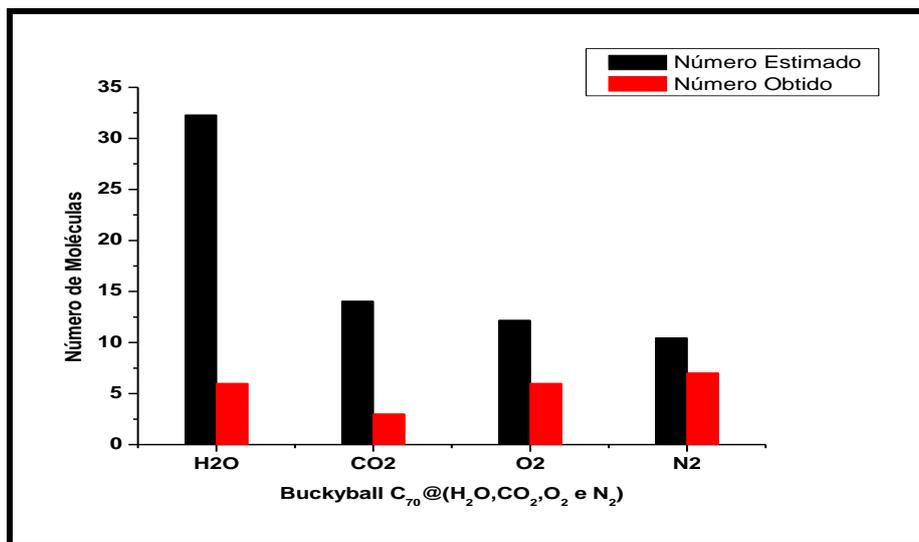


(b)

### 5.10.1. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>70</sub>

A tendência normal do aumento do volume do C<sub>70</sub> com o maior número de moléculas inseridas, é seguida rigorosamente para os sistemas com H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> inserido, já com CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> observa-se o contrário. A existência de uma distorção estrutural (angular) perceptível nas moléculas de CO<sub>2</sub> no sistema C<sub>70</sub>@3CO<sub>2</sub> conduz à uma diminuição do volume e com relação as interações com nitrogênio, ocorre a contração da buckyball devido à formação da ligação de nitrogênio-carbono (C<sub>70</sub>@7N<sub>2</sub>) o que finalmente resulta numa diminuição de volume (ver gráfico 28).

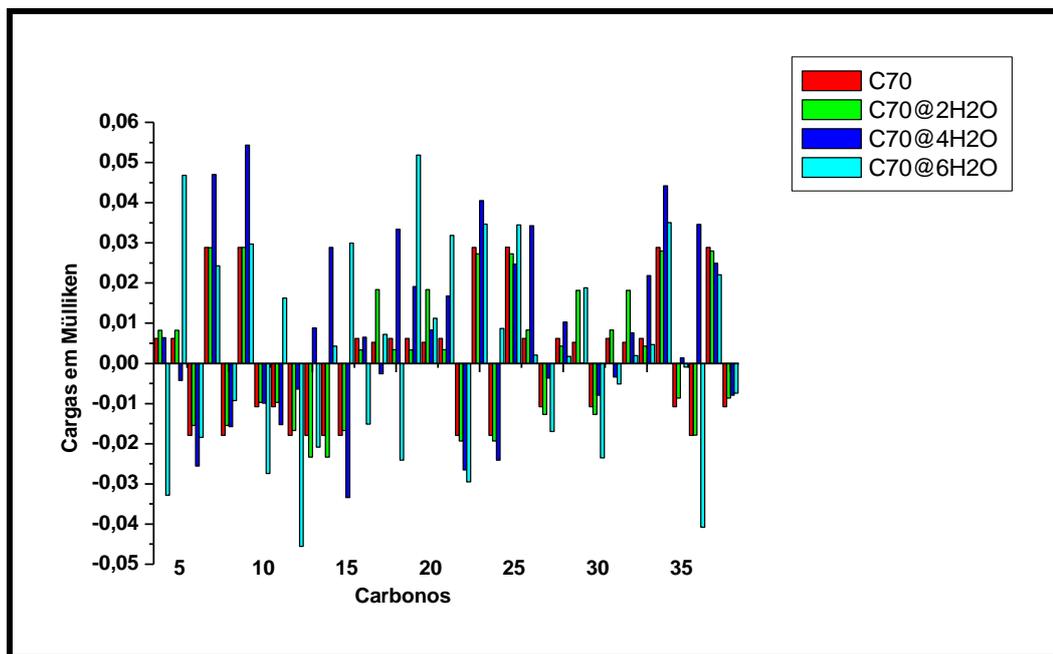
Gráfico 28. Número Comparativo de Moléculas  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$  nas Buckyballs  $C_{70}$ .



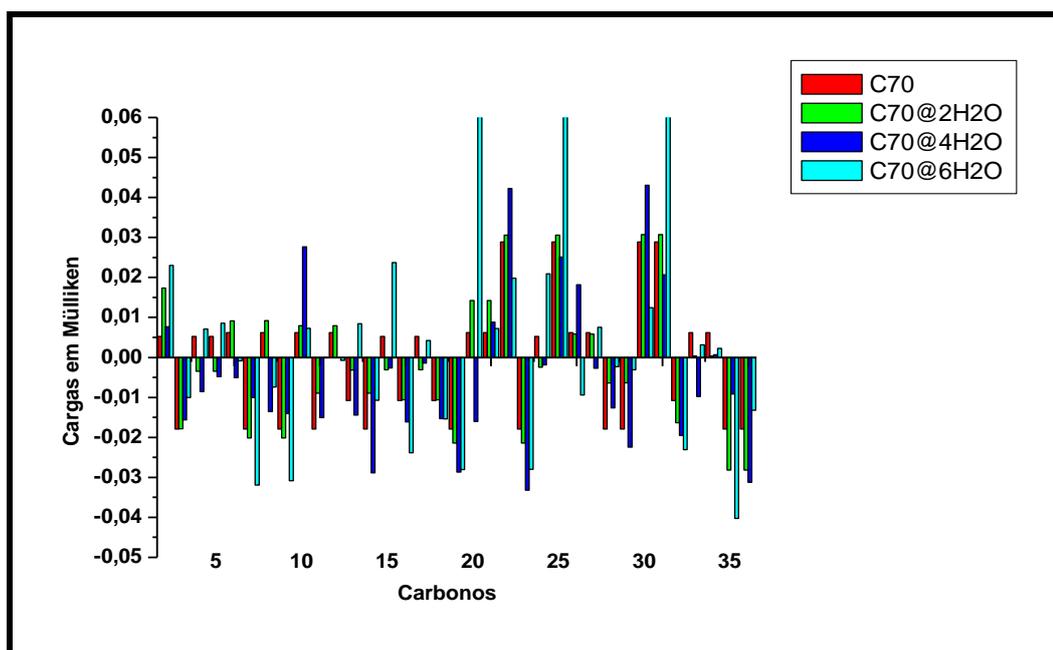
#### 5.11.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs $C_{70}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

O que contribui para uma redistribuição de carga na buckyball, além da presença das moléculas  $H_2O$  que apresenta diferentes orientações, o que facilita a transferência de carga entre os carbonos e os hidrogênios e principalmente entre os oxigênios e os carbonos da buckyball. Com um arranjo semelhante a uma pirâmide hexagonal das moléculas  $H_2O$ , os carbonos perderam carga (elevado valor positivo) para os oxigênios que são mais eletronegativos segundo as medidas das cargas de Mülliken (ver gráfico 29). A magnitude desta transferência de carga está relacionada a desordem estrutural de filmes sólidos de  $C_{70}$  [98] o que explica os valores positivos dos carbonos 49, 54 e 60 respectivamente (ponto 19, 24 e 30 do gráfico 29 respectivamente).

Gráfico 29. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nH_2O$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

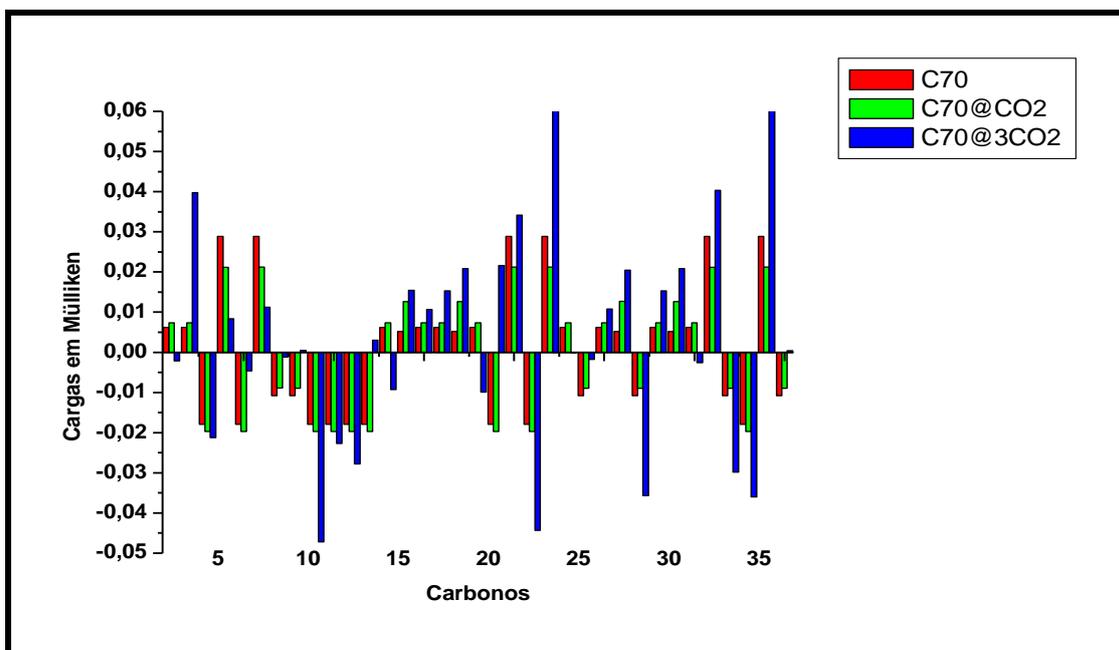


(b)

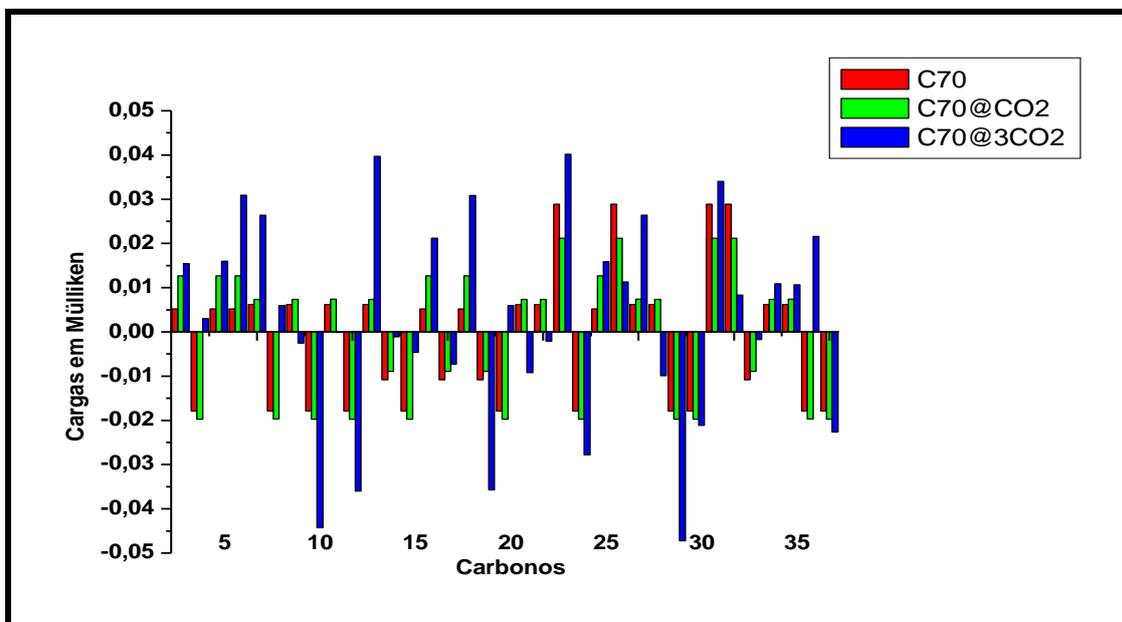
Houve grande variação de carga nos carbonos apesar da presença de ligação  $C=O$ , isto se deve ao fato de maior concentração de elétrons na superfície oca do  $C_{70}$  o que dificultou transferência de carga para o  $CO_2$ . Com pouca deformação angular  $O=C=O$  pode-se constatar transferência de carga dos carbonos do  $C_{70}$  para as moléculas de  $CO_2$  o que influenciou na

distribuição de carga total da buckyball e isto explica os maiores valores positivos apresentados nos carbonos 22 e 34 respectivamente (ponto 22 e 34 do gráfico 30 (a) respectivamente) (ver gráfico 30).

Gráfico 30. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nCO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



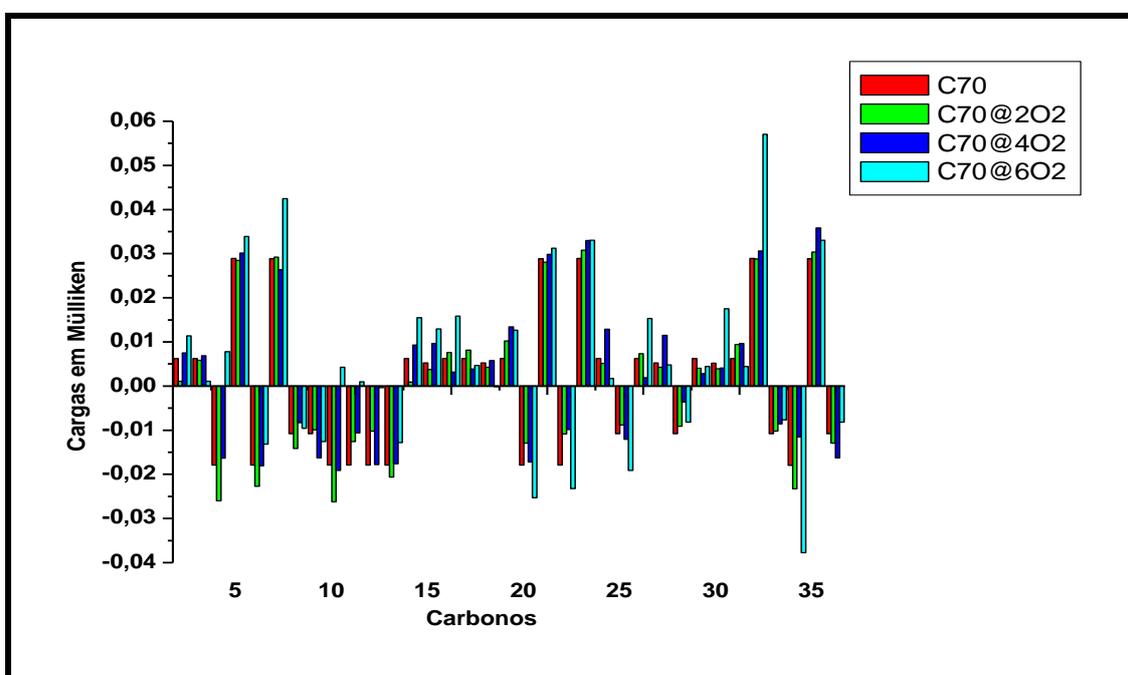
(a)



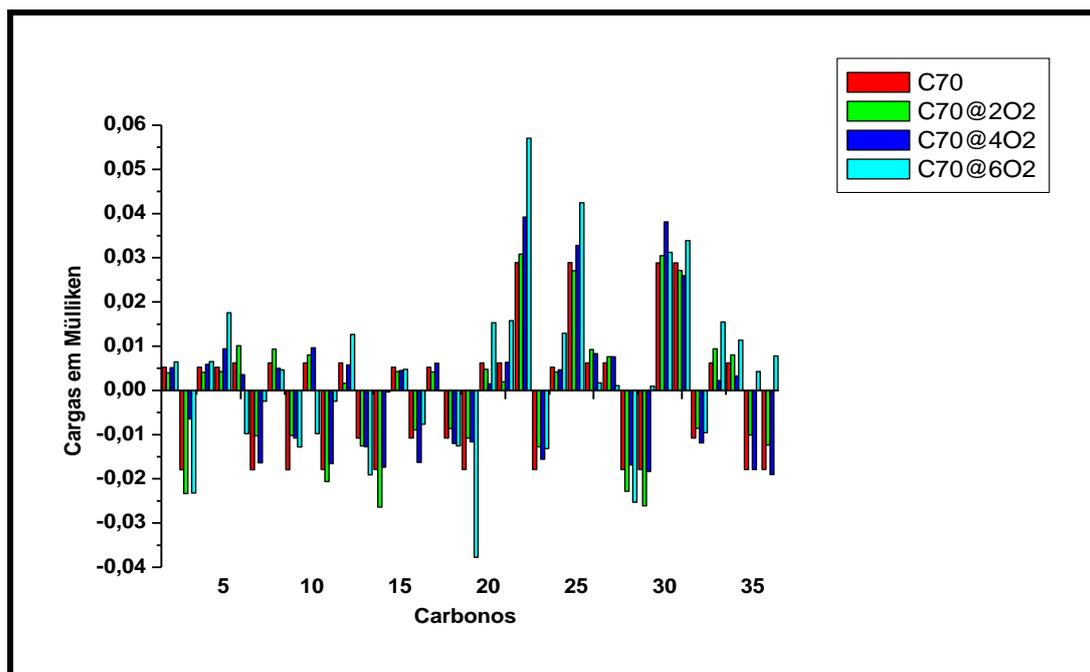
(b)

Existem evidências experimentais que o  $C_{70}$  reage com o oxigênio quando excitado por luz ultravioleta e conseqüentemente matando células cancerígenas [90], mas em uma análise computacional à vácuo, a buckyball não interagiu fortemente com as moléculas de oxigênio (baixa transferência de carga) apesar da presença de ligações duplas, que é característico de seu estado fundamental [99]. Quando houve inserção de seis moléculas  $O_2$ , a buckyball interagiu fortemente com os oxigênios (maior variação de carga), o que pode ser explicada pela presença de mais ligações duplas no interior da buckyball e maior eletronegatividade presente (ver gráfico 31).

Gráfico 31. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



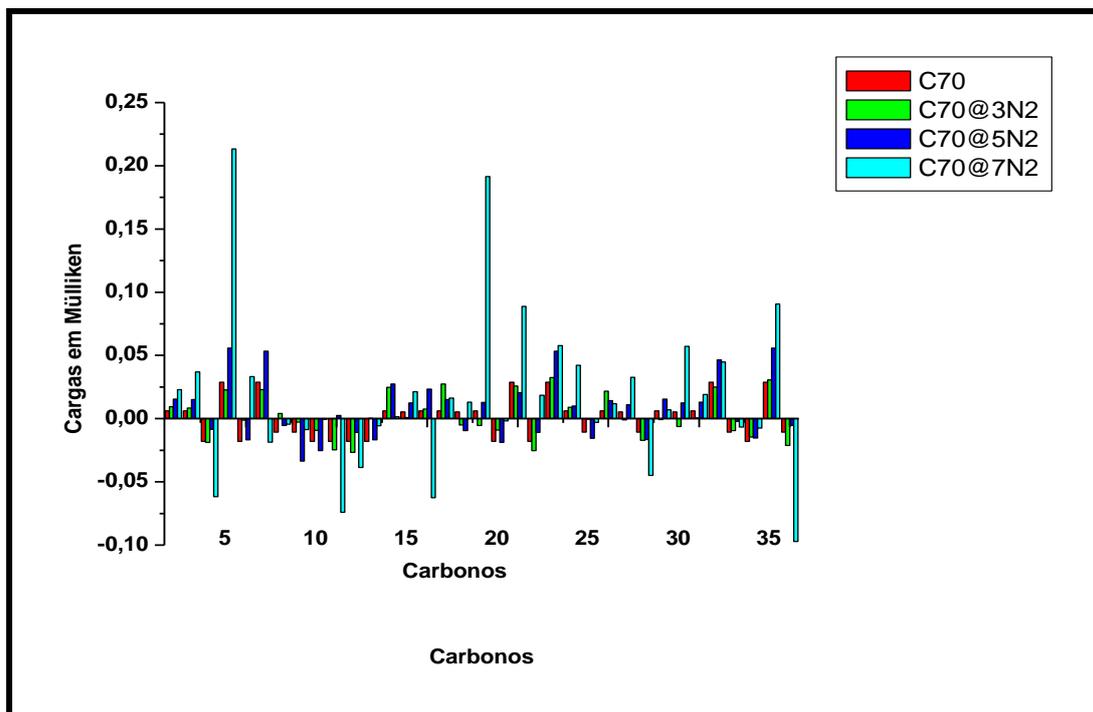
(a)



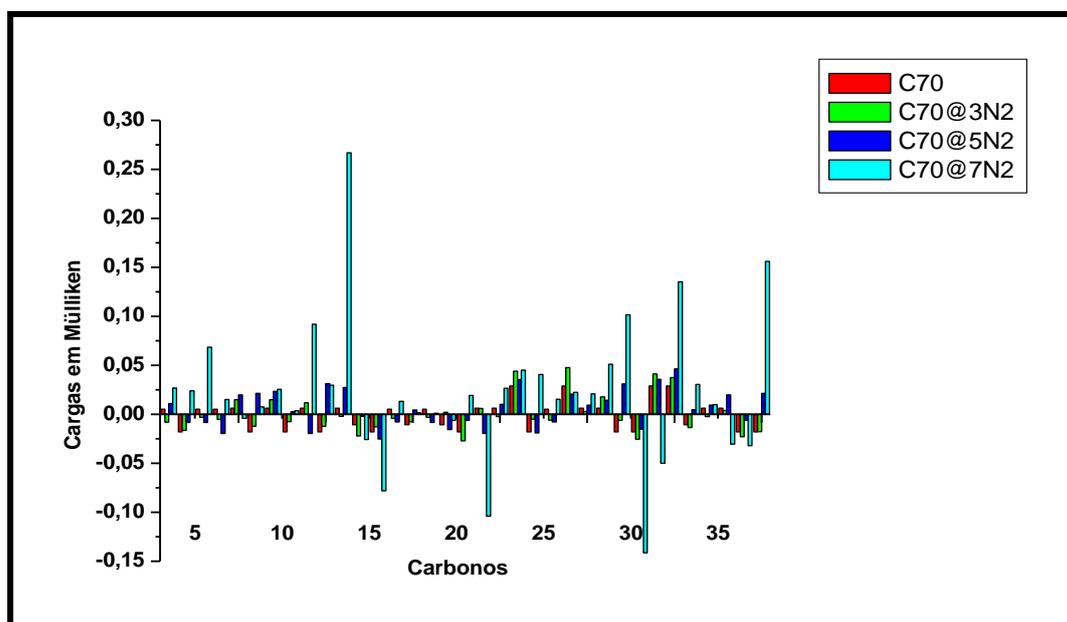
(b)

Como as moléculas  $N_2$  são lineares, não houve transferência de carga acentuada apesar de haver ligações nitrogênio-nitrogênio no interior da buckyball [98] (ver figuras 16 e 17). Como formação de ligação nitrogênio-nitrogênio as 7 moléculas de  $N_2$  causaram transferência de carga dos nitrogênios para os carbonos (ver gráfico 32).

Gráfico 32. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{70}$  e  $C_{70}@nN_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)



(b)

### 5.12.1. Energia das Buckyballs $C_{70}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Como explicado para o gráfico 31, o sistema que tem mais moléculas inseridas em seu interior tende a ser mais instável (aumento linear de energia

como aumento do número de moléculas inseridas), mas essa tendência não é seguida, pois o sistema  $C_{70}@2H_2O$  e o sistema  $C_{70}@4H_2O$  são mais estáveis do que o sistema  $C_{70}$ , provavelmente isto se deve a ocorrência de maior transferência de carga dos carbonos para os átomos de oxigênios da água (ver gráfico 33) em adição à maior energia de tensão introduzida (25 hexágonos) do  $C_{70}$  [100]. Observação incomum ao constatar que o sistema  $C_{70}@CO_2$  é mais estável do que a buckyball, pois a inserção de uma molécula  $CO_2$  no meio do interior no  $C_{70}$  acabou por estabilizar a estrutura e conseqüentemente diminuir sua energia (ver gráfico 33 e figura 20).

Gráfico 33. Energias das Buckyballs  $C_{70}$  com  $H_2O$  e  $CO_2$ .

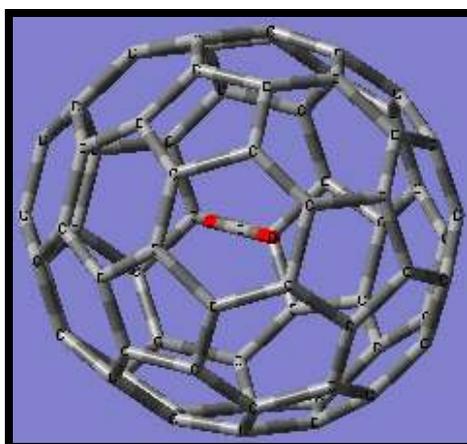
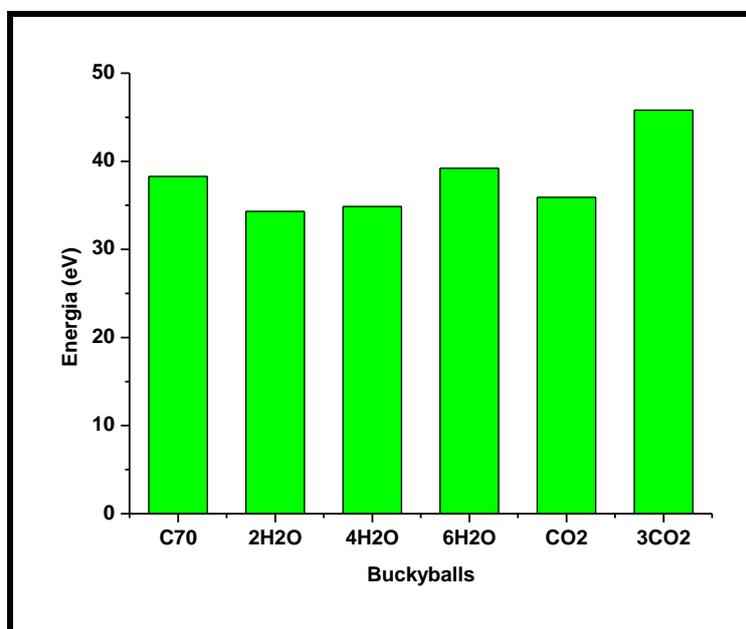
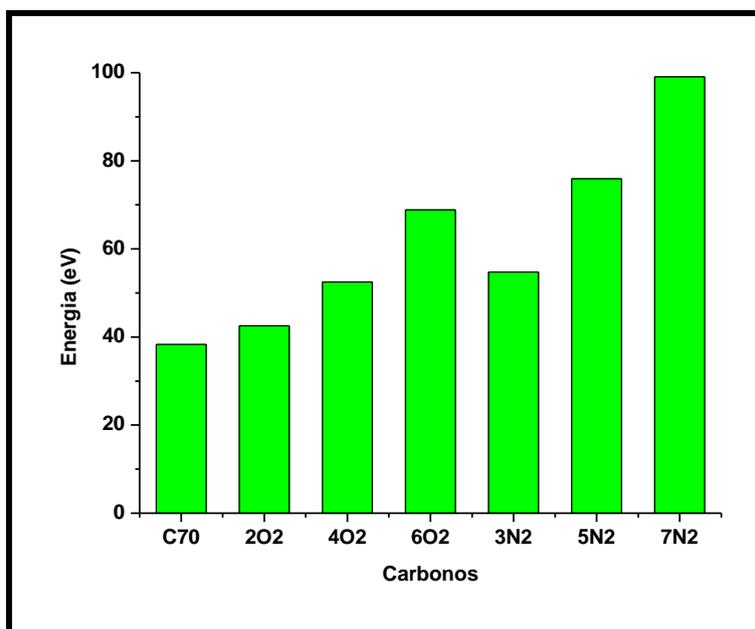


Figura 20. Sistema  $C_{70}@CO_2$ .

Tendência seguida de instabilidade da buckyball, pois quando mais moléculas inseridas e energia de tensão dos hexágonos adicionada [100] maiores são as instabilidades para os sistemas  $C_{70}$  com moléculas de  $O_2$  e moléculas de  $N_2$ , respectivamente. Ligações duplas e triplas presentes (pares eletrônicos isolados) nos oxigênios e nos nitrogênios respectivamente [99], contribuem para maior densidade eletrônica o que altera significativamente as energias eletrônicas conforme mostrado no gráfico 34.

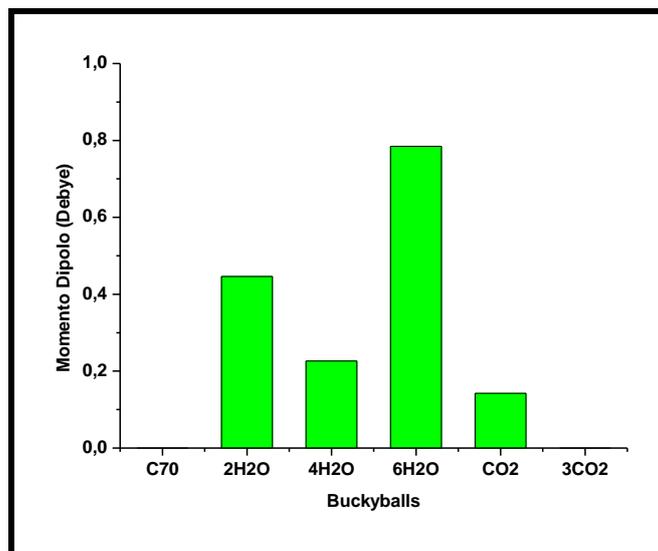
Gráfico 34. Energias das Buckyballs  $C_{70}$  com  $O_2$  e  $N_2$ .



### 5.13.1. Momento Dipolo das Buckyballs $C_{70}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

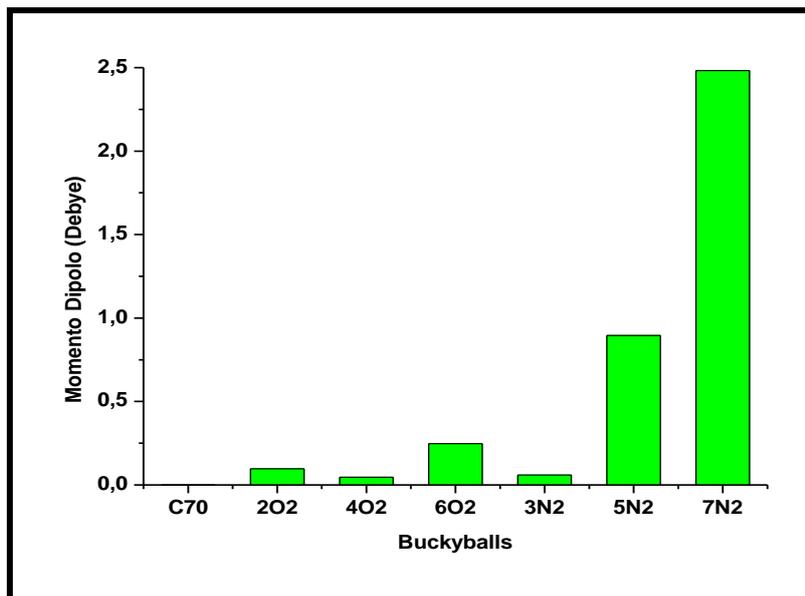
Com relação ao gráfico 35, o sistema que tem mais moléculas inseridas em seu interior tende a apresentar maior momento dipolo, mas essa tendência não é seguida, pois o sistema  $C_{70}@2H_2O$  apresenta maior momento dipolo do que o sistema  $C_{70}@4H_2O$ , isto é devido ao fato de há mais moléculas  $H_2O$  próximas da superfície interna da buckyball aumentarem a dispersão de carga e conseqüentemente aumentando o dipolo (ver gráfico 35). Apesar de maior transferência de carga dos carbonos para as moléculas  $CO_2$  o sistema  $C_{70}@3CO_2$  não apresentou maior momento dipolo do que o  $C_{70}@CO_2$  por causa de um possível cancelamento do momento dipolo das moléculas  $CO_2$  dentro da buckyball.

Gráfico 35. Momento de Dipolo Comparativo entre o  $C_{70}$  e as Buckyballs Analisadas  $C_{70}@nH_2O$  e  $C_{70}@nCO_2$ .



Tendência comum de aumento do momento dipolo conforme a quantidade de moléculas inseridas é seguida. No sistema  $C_{70}@2O_2$  tem menos moléculas inseridas do que no sistema  $C_{70}@4O_2$  e portanto tem maior momento dipolo, isso se deve ao fato de que existe um pouco mais de transferência de carga em dois carbonos no  $C_{70}@4O_2$  do que em  $C_{70}@2O_2$  (ver gráfico 31). Maior magnitude momento dipolo é apresentada no sistema  $C_{70}@7N_2$ , conforme tendência comum, esta tendência comum também é explicada pela polarizabilidade do nitrogênio que induz o momento dipolo no  $C_{70}$  [101] (ver gráfico 36).

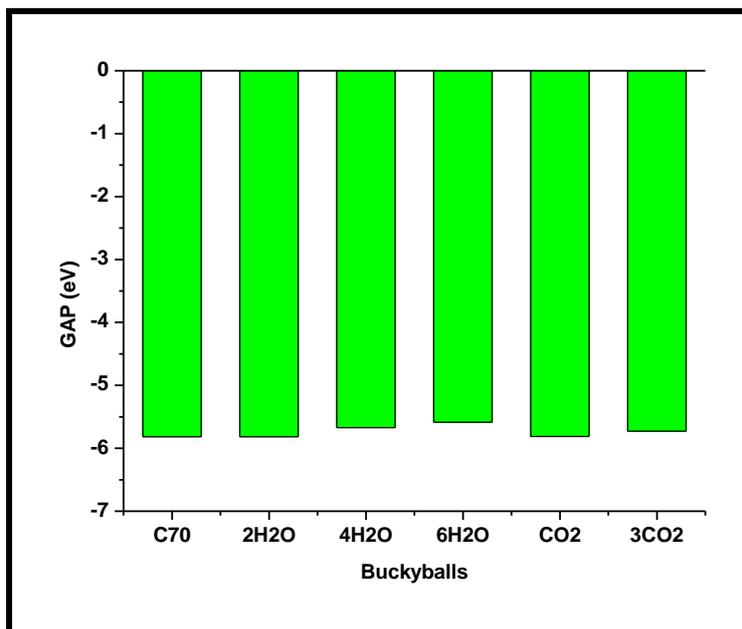
Gráfico 36. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>70</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>70</sub>@nN<sub>2</sub>.



#### 5.14.1. GAP (HOMO-LUMO) Comparativo das Buckyballs C<sub>70</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

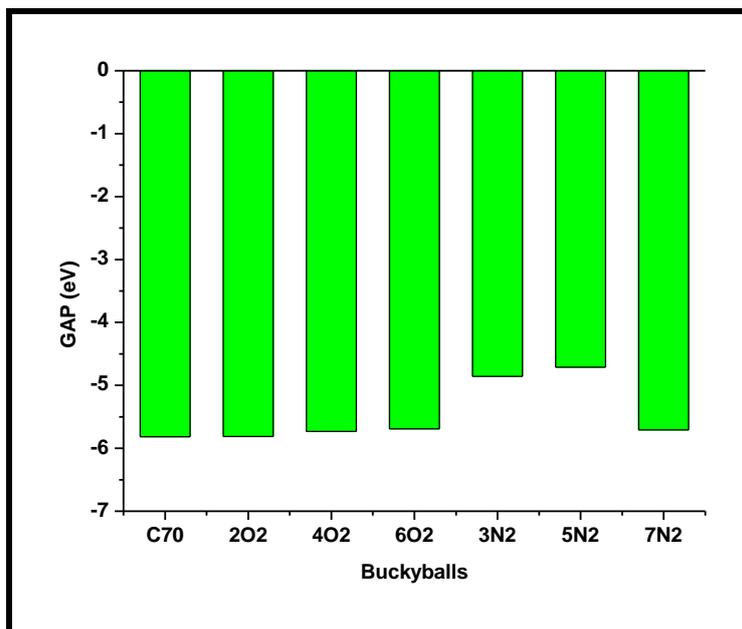
Considerando que em um sistema que apresenta menor energia GAP, mais reativa é a molécula [98], os sistemas mais reativos analisados foram: C<sub>70</sub>@4H<sub>2</sub>O e C<sub>70</sub>@6H<sub>2</sub>O, principalmente o último pois força a buckyball C<sub>70</sub> ao limite máximo encapsulamento (ver gráfico 35). Não ocorreu mudança perceptível quanto ao momento dipolo dos sistemas buckyball com CO<sub>2</sub>, pois devido ao procedimento de otimização da estrutura as moléculas de CO<sub>2</sub> não sofreram acentuadas deformações angulares O=C=O, que explica os menores valores GAP observados (ver gráfico 37).

Gráfico 37. GAP Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Respectiveas Buckyballs C<sub>70</sub>@nH<sub>2</sub>O e C<sub>70</sub>@nCO<sub>2</sub>.



Com relação ao gráfico 38, a tendência química observada de que em sistema com maior número de moléculas é apresentado menores valores de GAP e maiores são as suas reatividades, portanto segue-se que a ordem decrescente de reatividade é esta: C<sub>70</sub>@6O<sub>2</sub>>C<sub>70</sub>@4O<sub>2</sub>>C<sub>70</sub>@2O<sub>2</sub>>C<sub>70</sub>, além da observação no sistema C<sub>70</sub>@3N<sub>2</sub> que tem maior valor de GAP do que o sistema C<sub>70</sub>@5N<sub>2</sub>, isto é devido á ocorrência de ligação nitrogênio-nitrogênio em C<sub>70</sub>@5N<sub>2</sub> (ver figura 15) o que influenciou na diminuição do GAP.

Gráfico 38. GAP Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Respectiveas Buckyballs C<sub>70</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>70</sub>@nN<sub>2</sub>.



#### 5.15.1. Distâncias Interatômicas do C<sub>78</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Fato incomum é que em todos os sistemas C<sub>78</sub>@nH<sub>2</sub>O não ocorreram formação e rompimento de ligação das moléculas H<sub>2</sub>O, o que denota grande capacidade de armazenamento do C<sub>78</sub>, pois há muitas aberturas hexagonais contribuindo para o maior grau de liberdade de confinamento das moléculas no interior da buckyball (ver gráfico 39 e figura 21).

Gráfico 39. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{78}$  versus  $C_{78}@nH_2O$ .

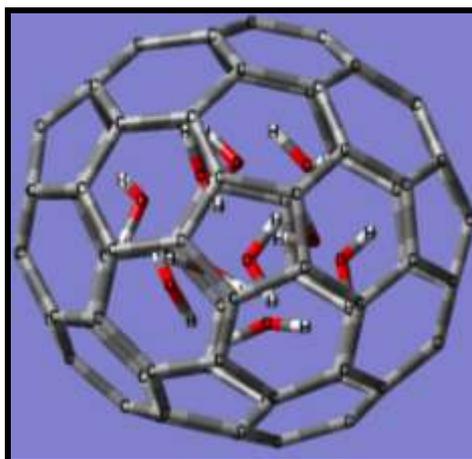
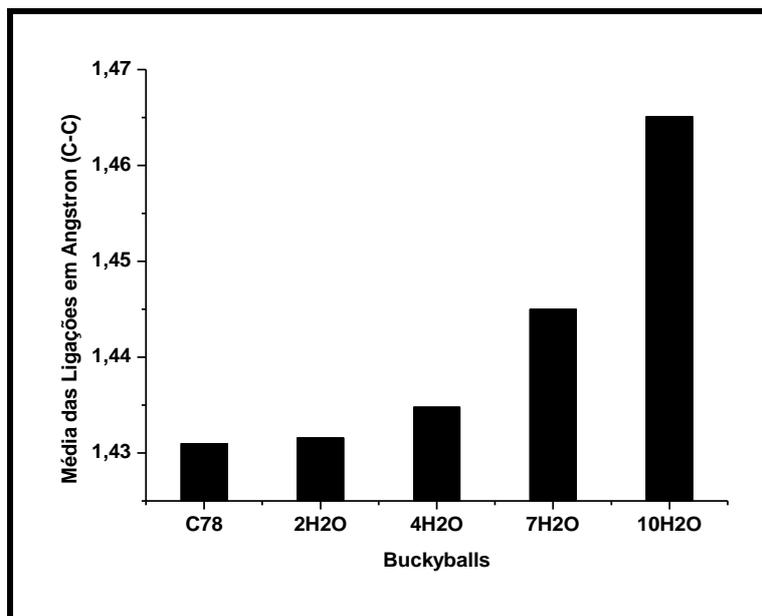


Figura 21. Sistema  $C_{78}@10H_2O$ ,  $C_{78}$  com 10 moléculas de  $H_2O$  inseridas.

Como ocorreu variação nas medidas das distâncias interatômicas nos sistemas  $C_{78}@nCO_2$  pode-se observar que ocorreu deformação angular nas ligações  $O=C=O$  para todos os sistemas analisados como  $CO_2$  para o  $C_{78}@6CO_2$  houve formação de ligação entre as moléculas do  $CO_2$  entre si e a formação da ligação entre as moléculas  $CO_2$  e os carbonos do  $C_{78}$  (ver abaixo gráfico 40 e figura 22).

Gráfico 40. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{78}$  versus  $C_{78}@nCO_2$ .

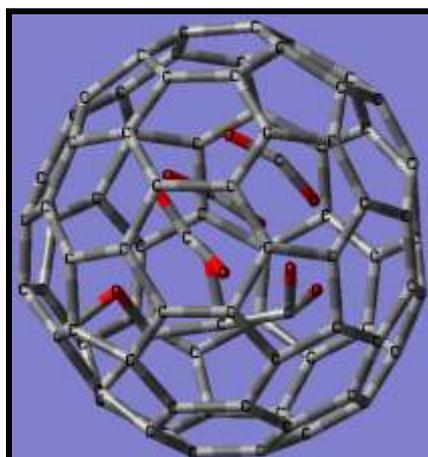
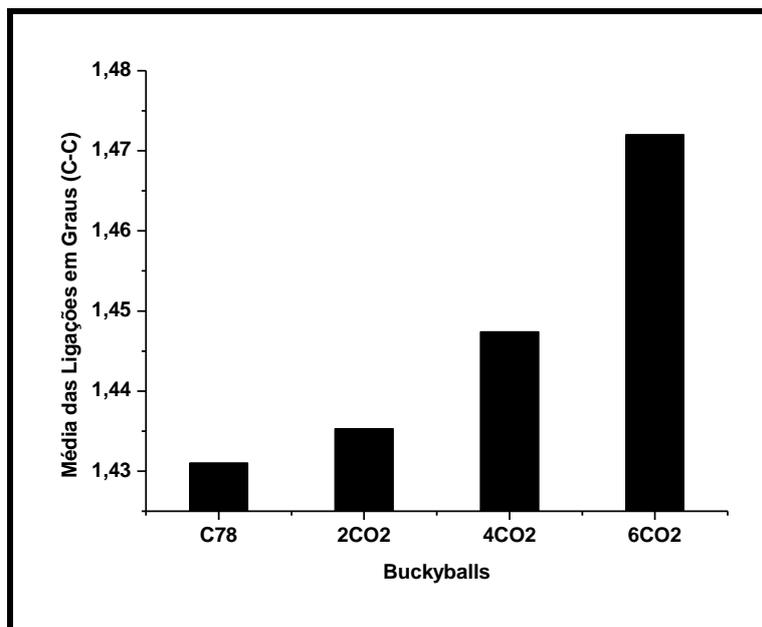


Figura 22. Sistema  $C_{78}@6CO_2$ ,  $C_{78}$  com 6 moléculas de  $CO_2$  inseridas.

Pode-se ver claramente pelo gráfico 39, que houve variação das medidas das distâncias interatômicas, pois as moléculas de oxigênio interagiram em maior magnitude a partir de 8 moléculas inseridas no  $C_{78}$ , e neste sistema ( $C_{78}@8O_2$ ) houve formação de ligação envolvendo três moléculas de oxigênio e distribuição aleatória das mesmas no interior da buckyball (ver abaixo gráfico 41 e figura 23).

Gráfico 41. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{78}$  versus  $C_{78}@nO_2$ .

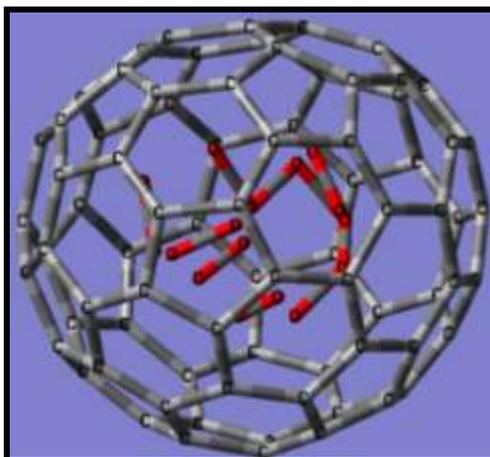
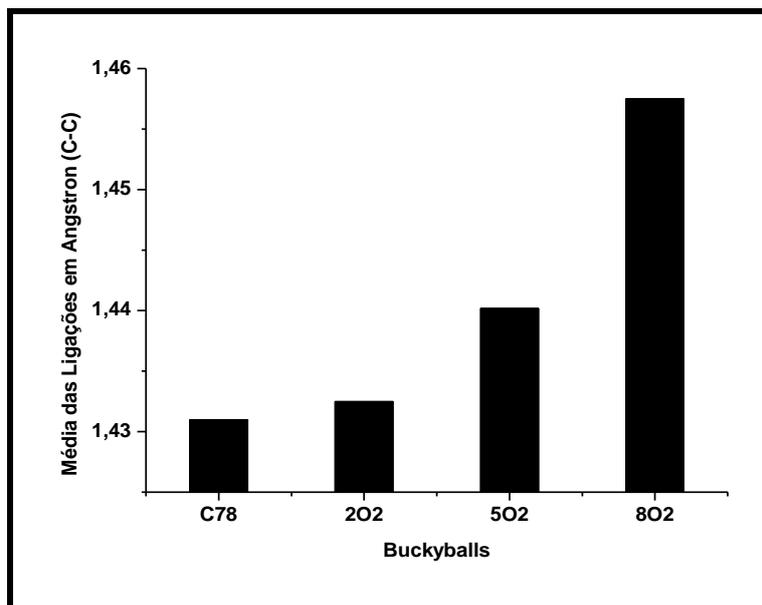
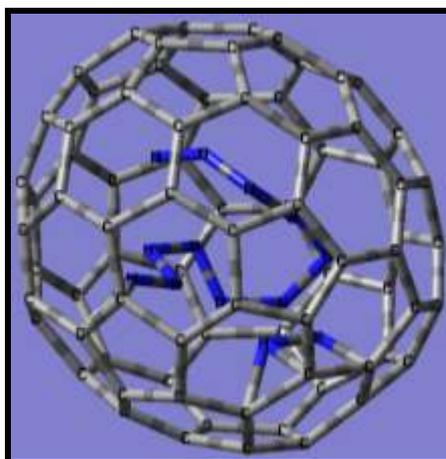
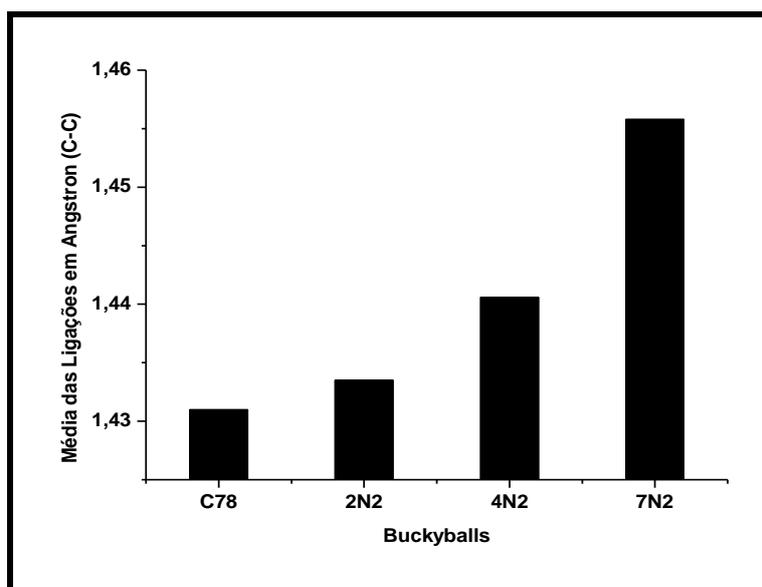


Figura 23. Sistema  $C_{78}@8O_2$ ,  $C_{78}$  com 8 moléculas de  $O_2$  inseridas.

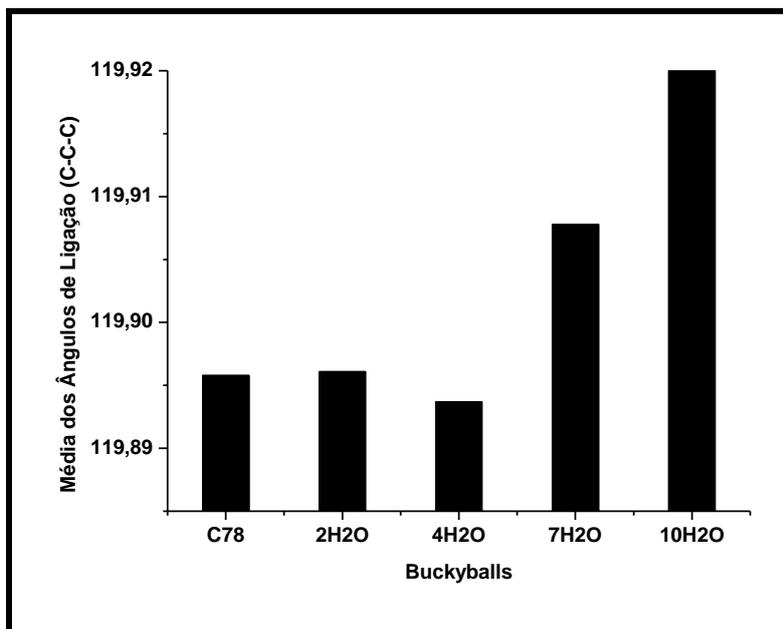
Houve alteração das medidas nas distâncias interatômicas principalmente quando houve a inserção de sete moléculas de nitrogênio, sendo que somente neste sistema ( $C_{78}@7N_2$ ) ocorreu formação de ligação nitrogênio-nitrogênio (6 moléculas  $N_2$ ) e formação de duas ligações nitrogênio-carbono (1 molécula  $N_2$ ) no interior do  $C_{78}$  (ver abaixo gráfico 42 e figura 24).

Gráfico 42. Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{78}$  versus  $C_{78}@$ (2, 4 e 7) $N_2$ .Figura 24. Sistema  $C_{78}@7N_2$ ,  $C_{78}$  com 7 moléculas de  $N_2$  inseridas.

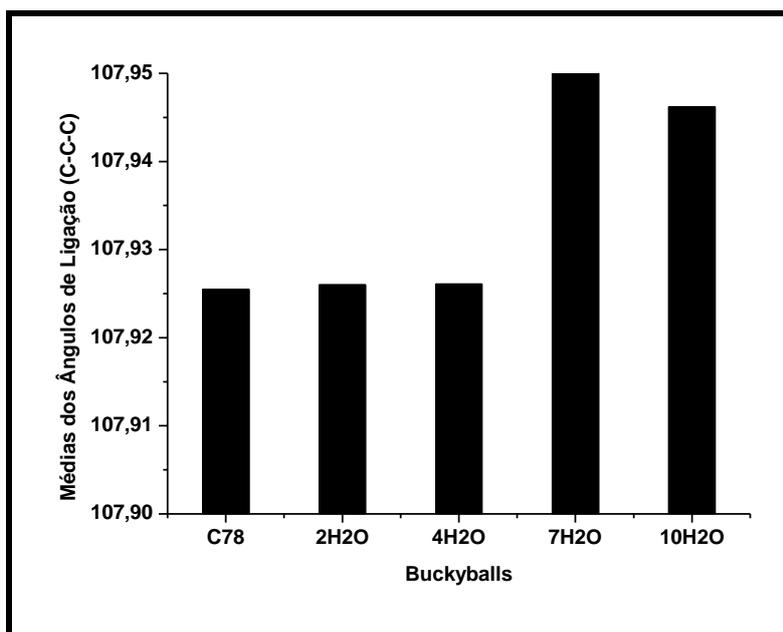
### 5.16.1. Ângulos de Ligação do $C_{78}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Ocorreu pouca distorção angular para todos os sistemas  $C_{78}@nH_2O$  mesmo inserindo sete e dez moléculas de  $H_2O$ , o que não provocou significativas distorções nos hexágonos e nos pentágonos, provavelmente devido à compensação das distorções angulares das ligações da água com as distorções da buckyball e grande volume de ocupação não preenchido, favorece as poucas variações dos ângulos interatômicos (ver abaixo gráfico 43).

Gráfico 43. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nH_2O$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

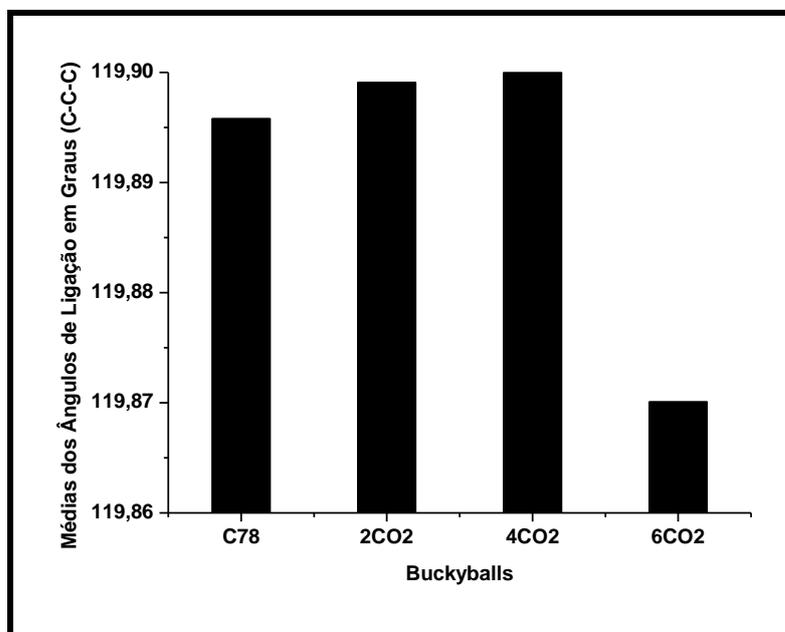


(b)

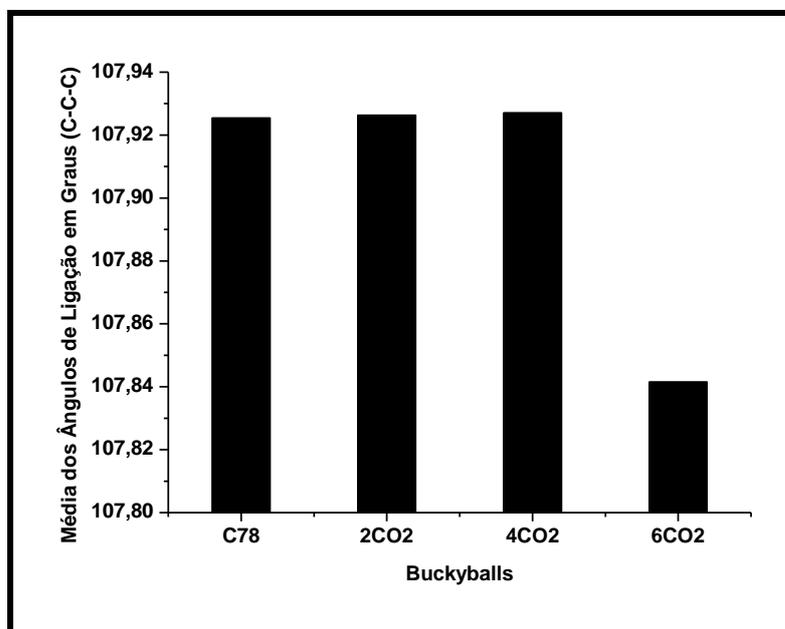
Como ocorreu formação de ligação entre as moléculas de  $CO_2$  e os carbonos do  $C_{78}$  houve significativa distorção angular nos hexágonos (0,13 Å na média das ligações) e nos pentágonos (0,10 Å na média das ligações) no sistema  $C_{78}@6CO_2$ . O mesmo não ocorreu com os outros sistemas  $C_{78}@2CO_2$  (0,004 Å nos hexágonos e 0,001 Å nos pentágonos) e  $C_{78}@4CO_2$  (0,01 Å nos

hexágonos e 0,002 Å nos pentágonos) apesar da distorção angular das moléculas de CO<sub>2</sub> (ver abaixo gráfico 44).

Gráfico 44. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas C<sub>78</sub> e C<sub>78</sub>@nCO<sub>2</sub> para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

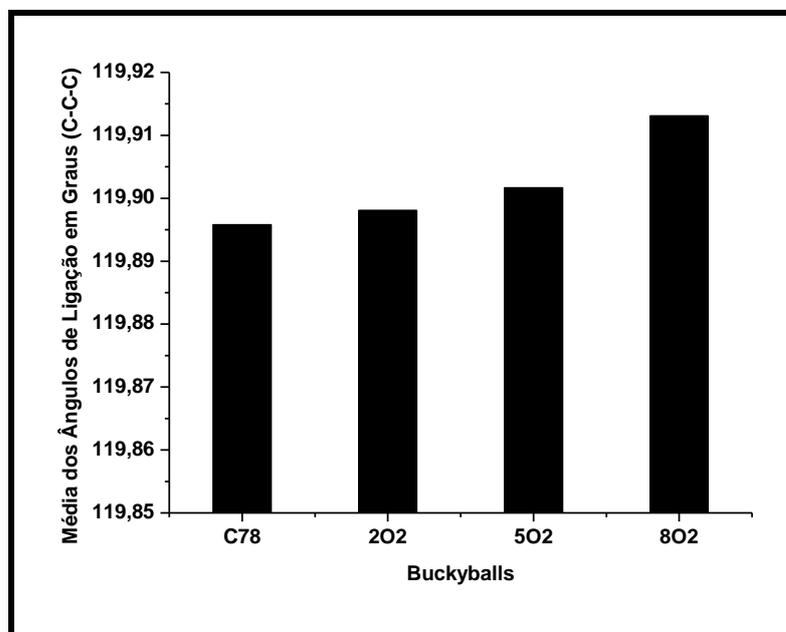


(b)

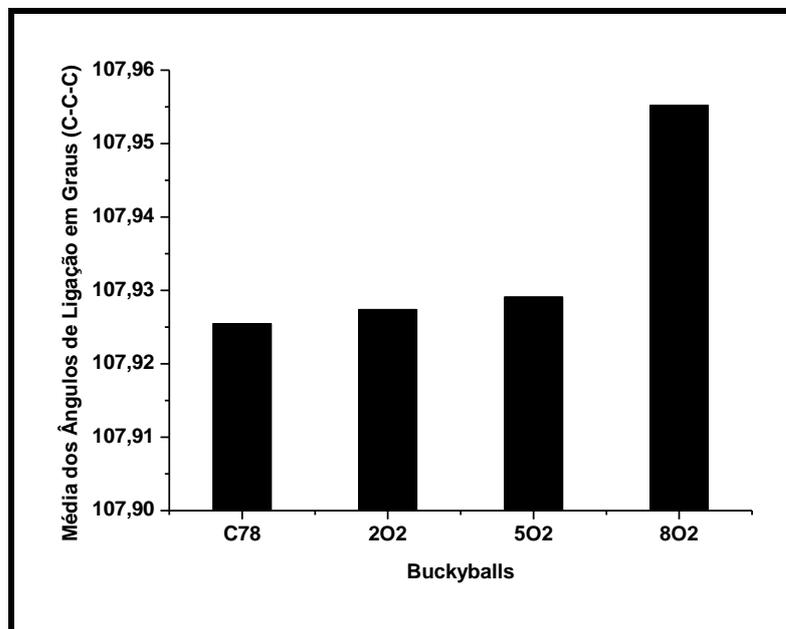
Pela alta capacidade de armazenamento da estrutura do C<sub>78</sub> as moléculas de O<sub>2</sub> não distorceram significativamente os hexágonos e os pentágonos mesmo diferentes regiões do diâmetro interno da buckyball. Talvez

isso deva ao fato que os diâmetro dos oxigênios não influenciaram nas variações dos ângulos de ligação (ver abaixo gráfico 45).

Gráfico 45. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

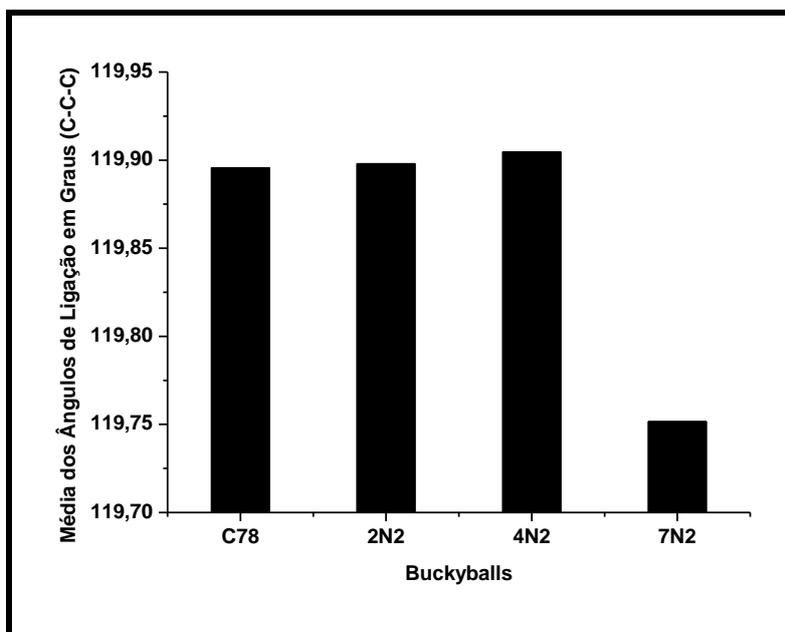


(b)

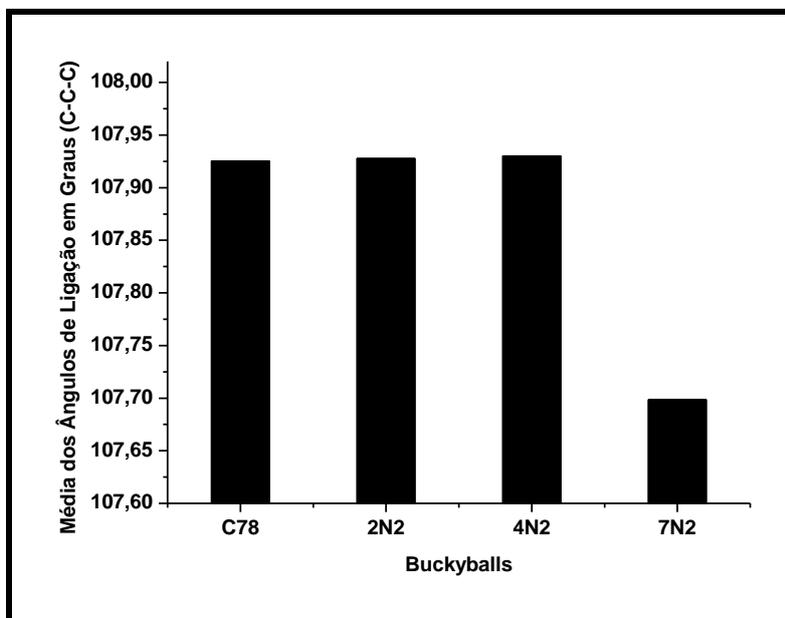
Diferentemente das moléculas dos oxigênios, as moléculas de nitrogênio alteraram perceptivelmente os ângulos de ligação do  $C_{78}$  o que se pode ver

somente no sistema  $C_{78}@7N_2$ , pois a partir daí é que se começa uma distorção da buckyball o que resulta no rompimento da mesma com inserção de oito moléculas de  $N_2$  (ver abaixo gráfico 46 e figura 25).

Gráfico 46. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nN_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

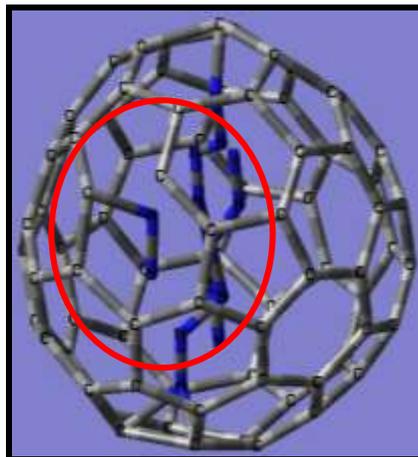
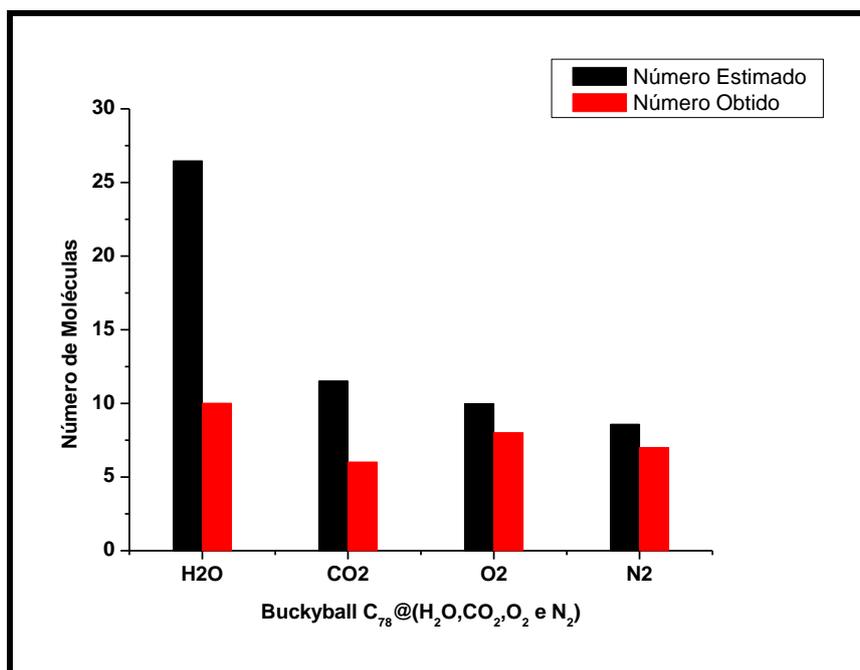


Figura 25. Sistema  $C_{78}@8N_2$  com destaque para a área do rompimento estrutural.

#### 5.17.1. Número Comparativo de Moléculas $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ nas Buckyballs $C_{78}$ .

O aumento de volume significativo é notado no sistema  $C_{78}@7H_2O$ , pois com a distribuição aleatória das moléculas de água, as moléculas se afastaram um pouco entre si o que contribuiu para uma expansão da buckyball. A explicação para a diminuição do volume em  $C_{78}@10H_2O$ , apresenta uma maior concentração de moléculas de água no centro da buckyball e que leva a buckyball a não expansão (diferença de volume). De modo similar, os sistemas  $C_{78}@2CO_2$  e  $C_{78}@6CO_2$  apresentaram volume parecidos e explicados pela deformidade estrutural no sistema com 6 moléculas de  $CO_2$ . A diminuição de volume presente no sistema  $C_{78}@8O_2$  deve-se às moléculas de oxigênio se organizarem no centro da buckyball (interação carbono-oxigênio) para formarem ligação entre si. Quando as moléculas apenas se distribuem de maneira aleatória como ocorre no processo de otimização, resulta na diminuição de volume ( $C_{78}@4N_2$ ). Mas quanto à formação de ligação C-N ocorre aumento de volume, pois ocorreu a desestabilização estrutural (variação dos ângulos de ligação) da molécula de  $C_{78}$  com 7 moléculas de  $N_2$  inseridas (ver abaixo gráfico 47).

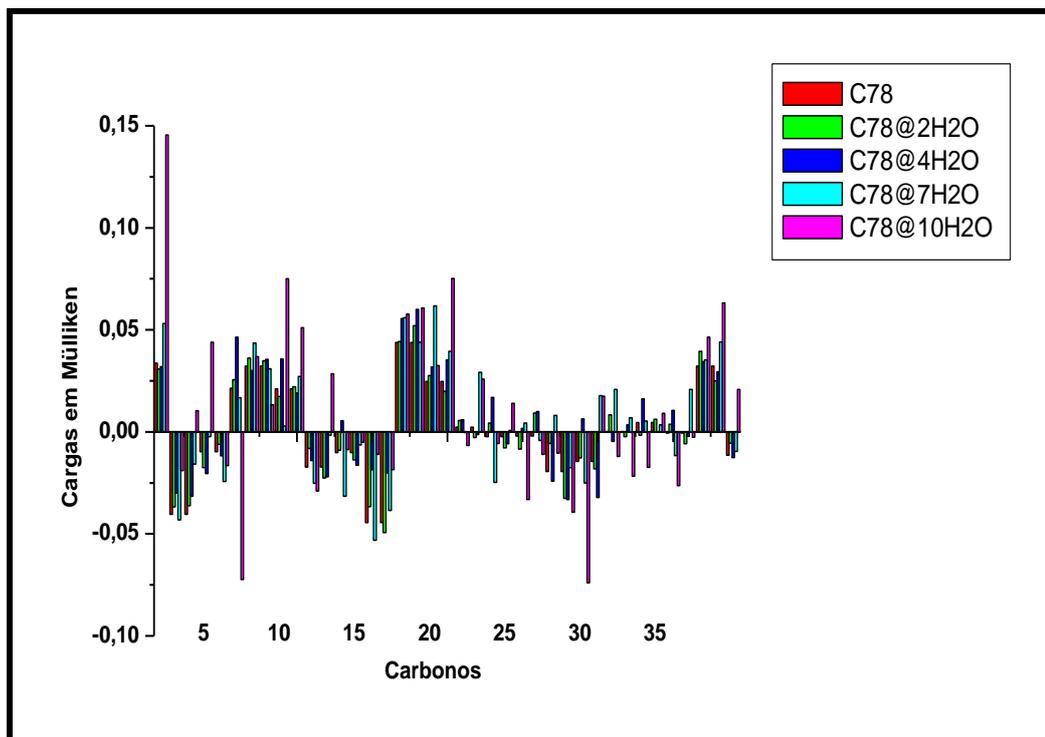
Gráfico 47. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>78</sub>.



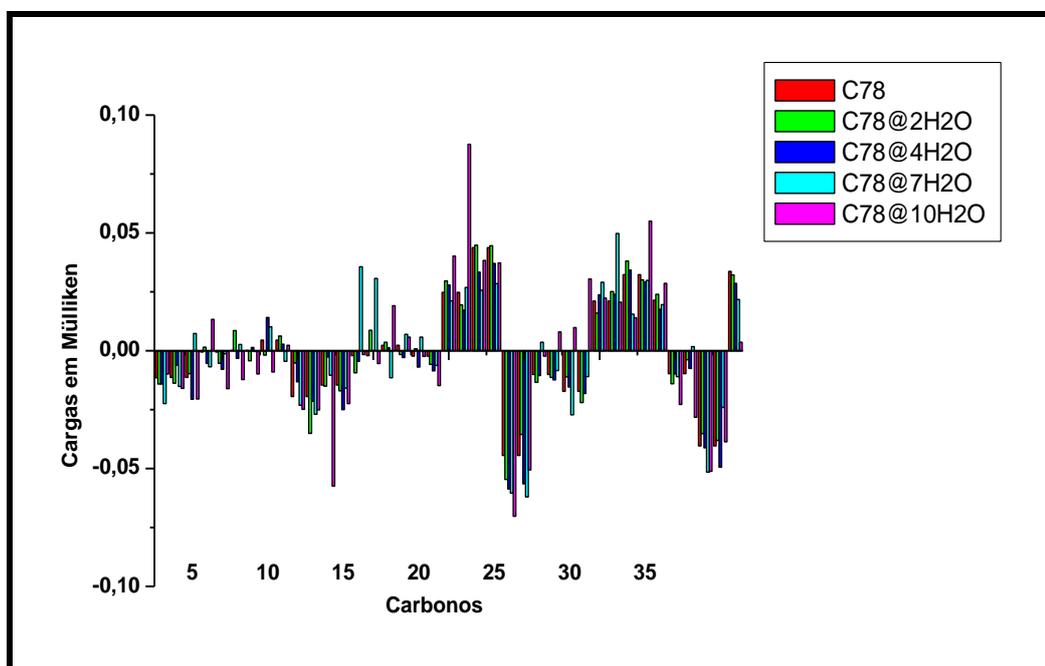
#### 5.18.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C<sub>78</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Pode-se constatar pela análise do gráfico 48 que os carbonos em sua maioria perderam elétrons (carga positiva) para os oxigênios, o que pela diferença de eletronegatividade era de se esperar, sendo que ocorreu maior transferência de carga entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e os carbonos no sistema C<sub>78</sub>@10H<sub>2</sub>O, pois nesse sistema há maior distribuição das moléculas de H<sub>2</sub>O favorecido pela presença de pares de elétrons isolados dos oxigênios, isso também explica os maiores valores positivos do carbonos 1 e 60 (ponto 1 do gráfico 48 (a) e ponto 21 do gráfico 48 (b) respectivamente) (deformação angular da água de 109-111 Å – ver abaixo gráfico 48 e figura 21).

Gráfico 48. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nH_2O$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



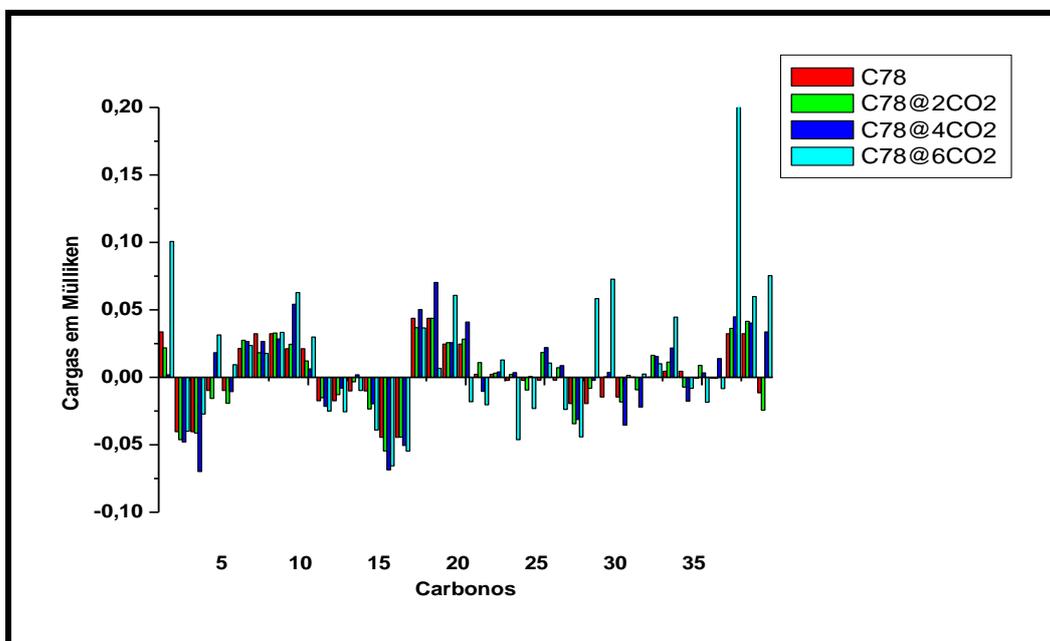
(a)



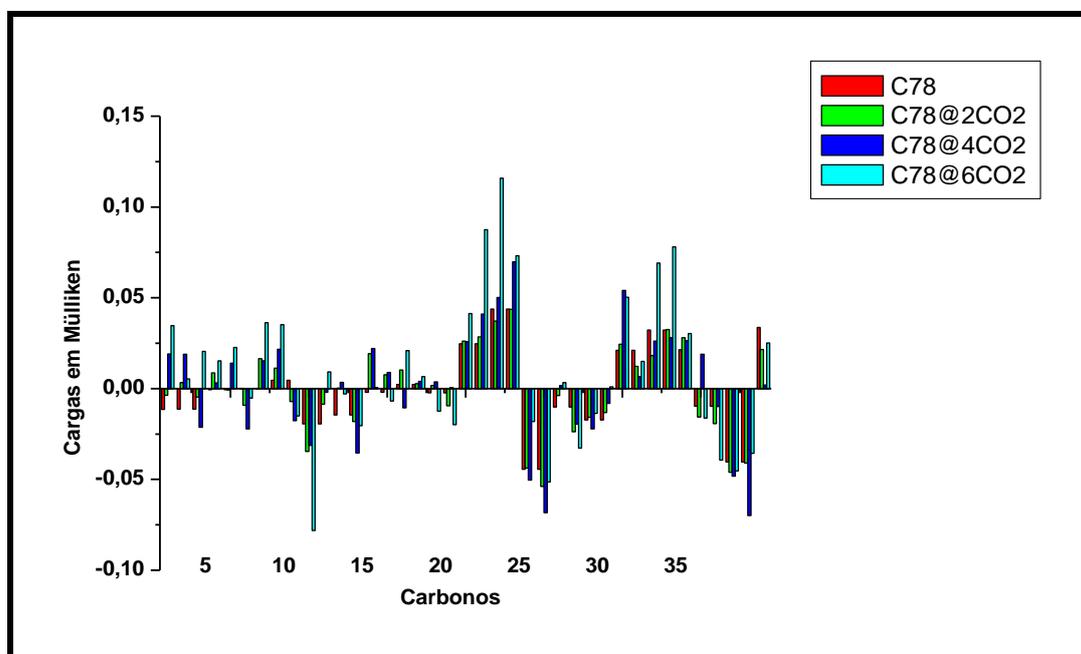
Em todos os sistemas  $C_{78}@nCO_2$  ocorreu transferência de carga dos carbonos para as moléculas de  $CO_2$  sendo o de maior magnitude o sistema  $C_{78}@6CO_2$ , pois neste ocorreu formação de ligação entre uma molécula de  $CO_2$  e os carbonos da buckyball o que redistribuiu as cargas dos carbonos isso

explica os maiores valores de carga dos carbonos 1 e 37 (ver ponto 1 e ponto 37 do gráfico 48 respectivamente) (ver abaixo gráfico 49).

Gráfico 49. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nCO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



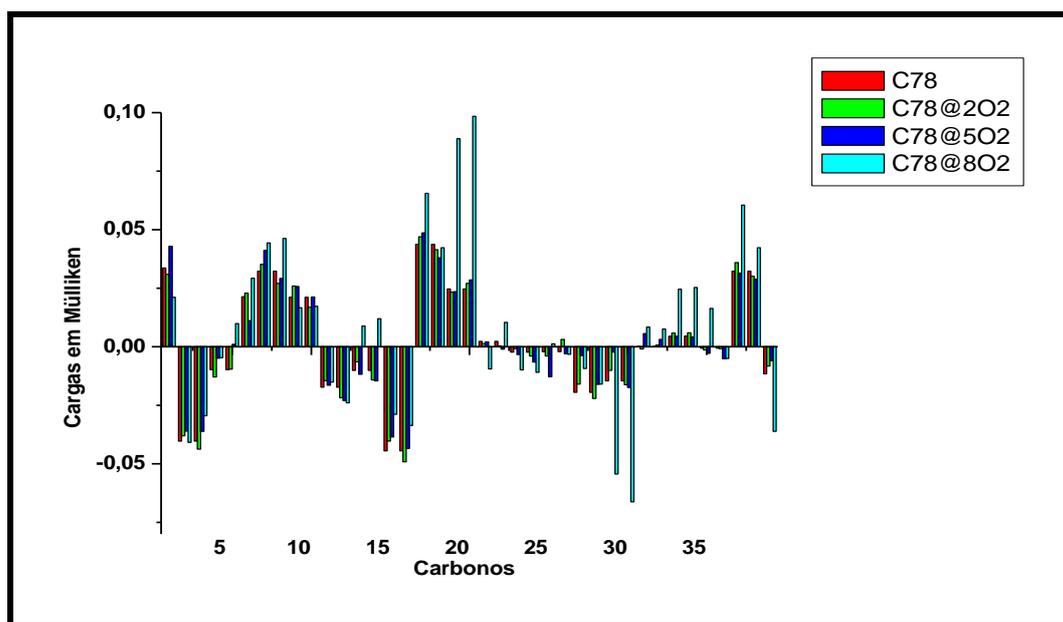
(a)



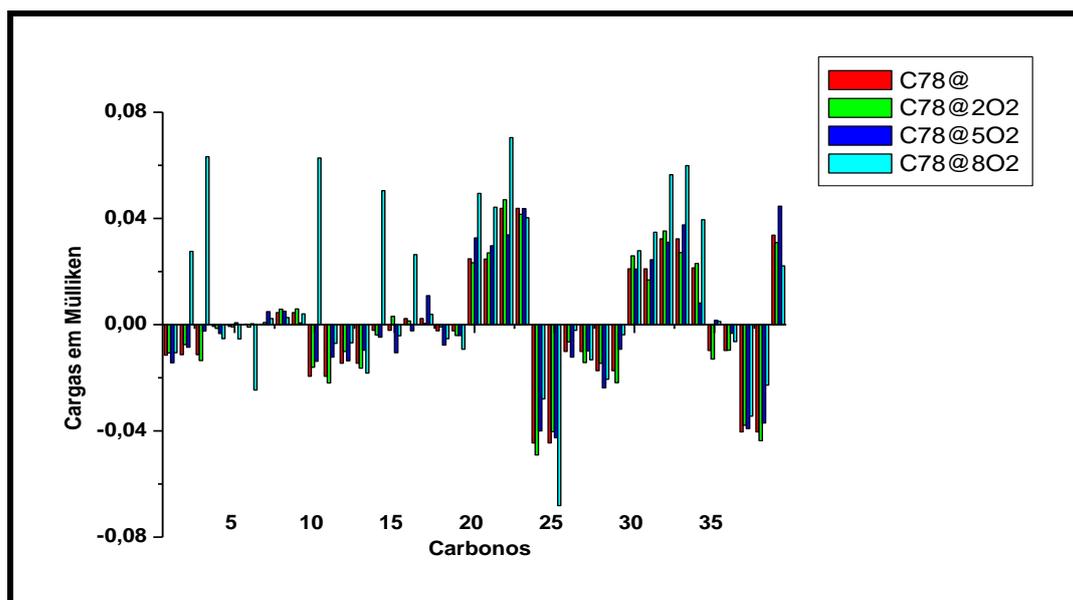
(b)

Praticamente os carbonos perderam carga para os oxigênios, pois os oxigênios são mais eletronegativos e se distribuem mais aleatoriamente no interior da buckyball  $C_{78}$ , talvez devido também ao maior comprimento de ligação oxigênio-oxigênio, houve favorecimento para tais transferências de carga (ver abaixo gráfico 50).

Gráfico 50. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



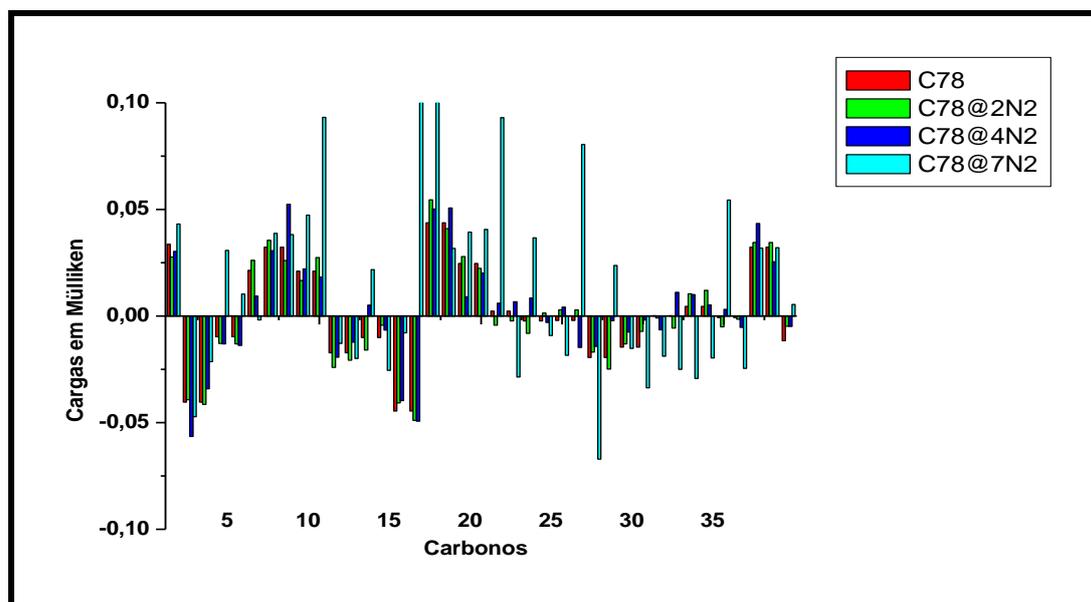
(a)



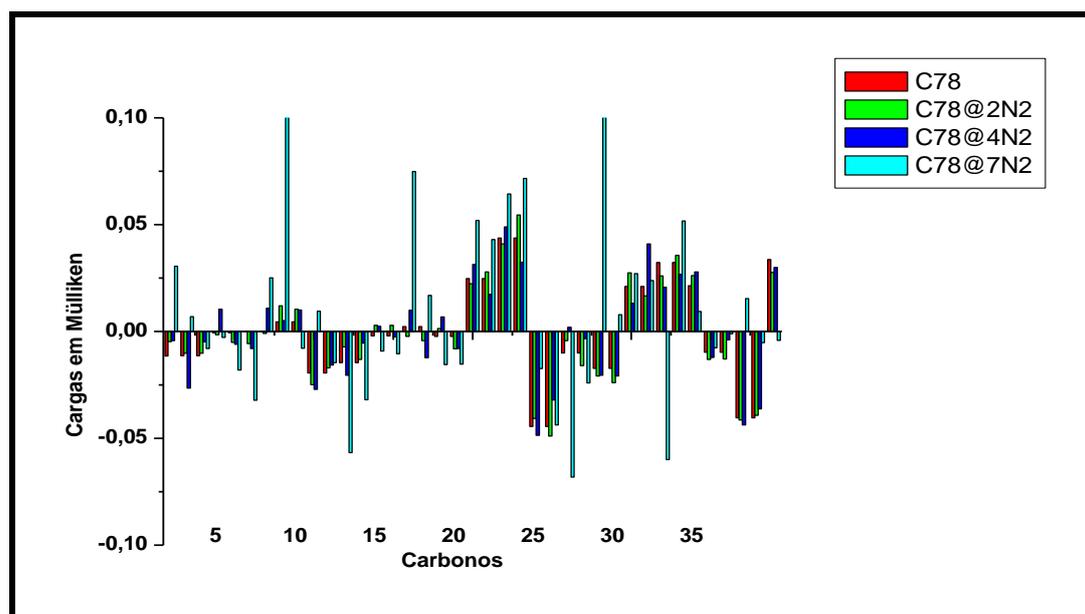
(b)

Como o nitrogênio é menos eletronegativo do que o oxigênio não ocorreu maiores transferências de carga entre estes e os carbonos, mas com sete moléculas de  $N_2$  essas transferências são perceptíveis, pois se formou ligações nitrogênio-nitrogênio e nitrogênio-carbono, resultando na deformação da estrutura e modificação da distribuição de carga da buckyball (ver abaixo gráfico 51).

Gráfico 51. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{78}$  e  $C_{78}@nN_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

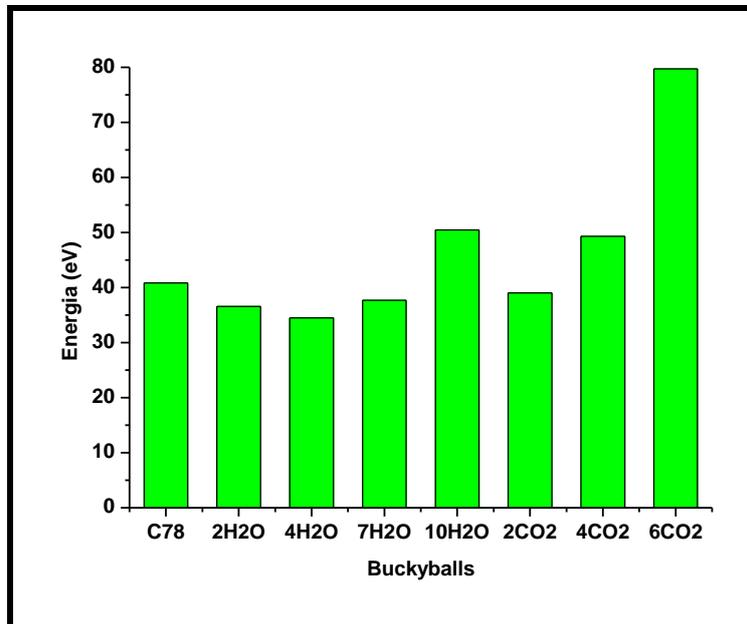


(b)

### 5.19.1. Energia das Buckyballs $C_{78}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Quando no sistema  $C_{78}$  são inseridas moléculas no interior, tendência de apresentar maior energia eletrônica, mas que não é seguida com as moléculas de  $H_2O$ . O  $C_{78}@2H_2O$  apresenta maior energia do que  $C_{78}@4H_2O$  talvez isso se deva as proximidades das moléculas  $H_2O$  entre si, o que favorece maior interação intermolecular resultando em menor energia. Para os sistemas com  $CO_2$  a tendência de maior energia é seguida e a maior energia eletrônica por parte do sistema  $C_{78}@6CO_2$  se deve ao fato da maior proximidade das moléculas com os carbonos da buckyball (comprimento de ligação  $O=C=O$  de 2,30 Å) e também do maior número de moléculas  $CO_2$  [91]. A ligeira diferença de energia entre o  $C_{78}@2H_2O$  e o  $C_{78}@2CO_2$  se deve à maior contribuição de carga dos oxigênios no  $C_{78}@2CO_2$  do que  $C_{78}@2H_2O$ , esta mesma observação vale para a pouca diferença de energia entre  $C_{78}@4H_2O$  e  $C_{78}@4CO_2$  (ver gráfico 52).

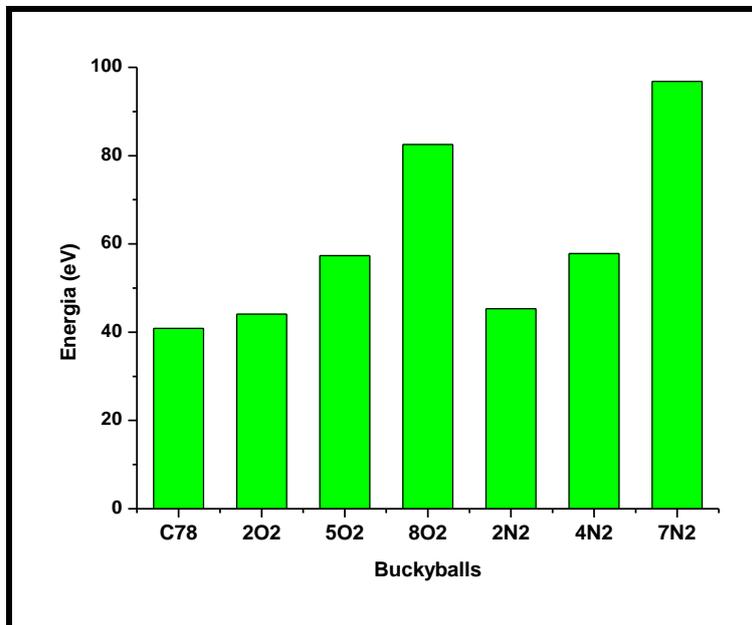
Gráfico 52. Energias das Buckyballs  $C_{78}$  com  $H_2O$  e  $CO_2$ .



Como dito na discussão do gráfico 49, ambos os grupos de sistemas ( $C_{78}@nO_2$  e  $C_{78}@nN_2$ ) apresentaram maiores energias, pois há ligações entre os oxigênios ( $C_{78}@8O_2$ ) e ligações entre os nitrogênios e os carbonos

( $C_{78}@7N_2$ ). O fato das distorções das moléculas inseridas ( $O_2$  e  $N_2$ ) também favoreceu o aumento da energia eletrônica (ver abaixo gráfico 53).

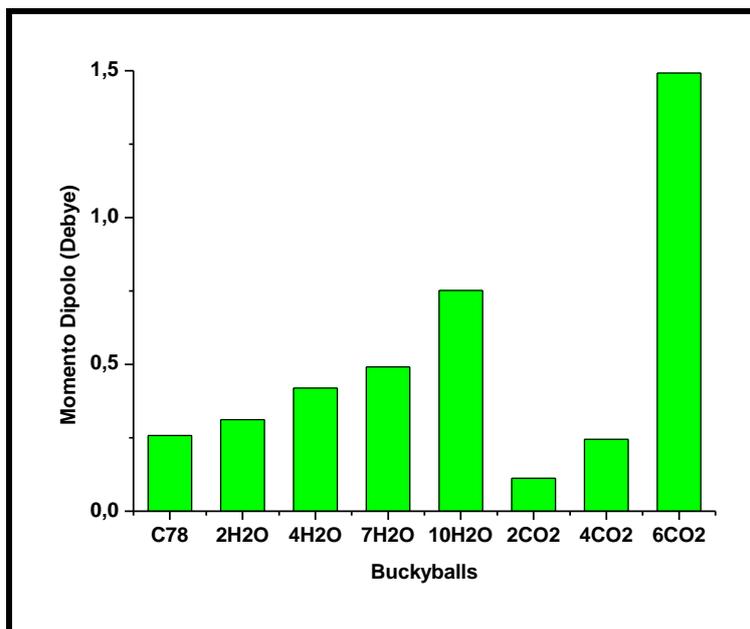
Gráfico 53. Energias das Buckyballs  $C_{78}$  com  $O_2$  e  $N_2$ .



### 5.20.1. Momento Dipolo das Buckyballs $C_{78}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

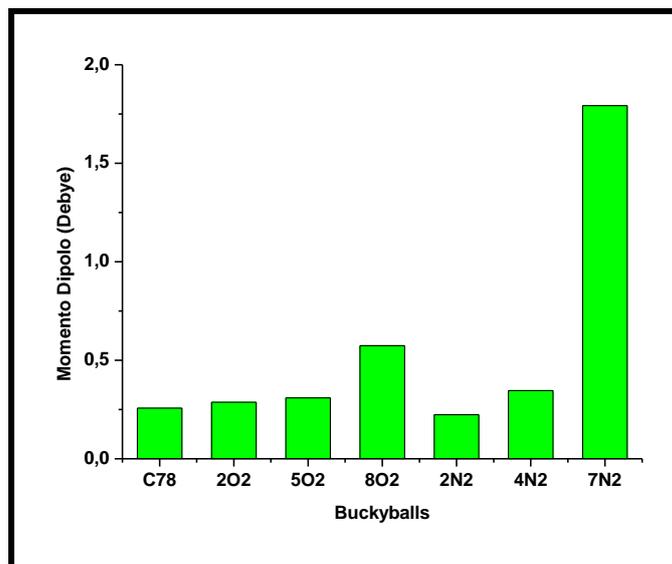
Quando o sistema  $C_{78}$  tem mais moléculas inseridas no seu interior tende a apresentar maior momento dipolo, o que se deve às distribuições aleatórias das moléculas inseridas e as transferências de carga dos carbonos para as moléculas, o momento dipolo do  $C_{78}@2H_2O$  é mais deslocado no plano x e y do que o momento dipolo do  $C_{78}@2CO_2$ , isso explica a diferença de dipolo destes sistemas e a anisotropia dos dipolos. A diferença de dipolo do  $C_{78}@4H_2O$  é devido ao dipolo ser deslocado com maior magnitude no plano x em comparação ao  $C_{78}@4CO_2$  (ver abaixo gráfico 54).

Gráfico 54. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>78</sub>@nH<sub>2</sub>O e C<sub>78</sub>@nCO<sub>2</sub>.



Os sistemas com O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> apresentaram maiores momento dipolo respectivamente, pois não só as transferências de carga influenciaram mais também as proximidades das moléculas próximas à superfície da buckyball C<sub>78</sub>, no qual houve o rearranjo das moléculas no interior este rearranjo contribuiu para alteração do momento dipolo, a maior magnitude de dipolo deslocado do C<sub>78</sub>@2N<sub>2</sub> é direcionado no plano x e z e é contrabalanceado pelo dipolo deslocado no plano y, isto não ocorreu para o C<sub>78</sub>@2O<sub>2</sub> pois houve equilíbrio na anisotropia do dipolo apresentado (ver a seguir gráfico 55).

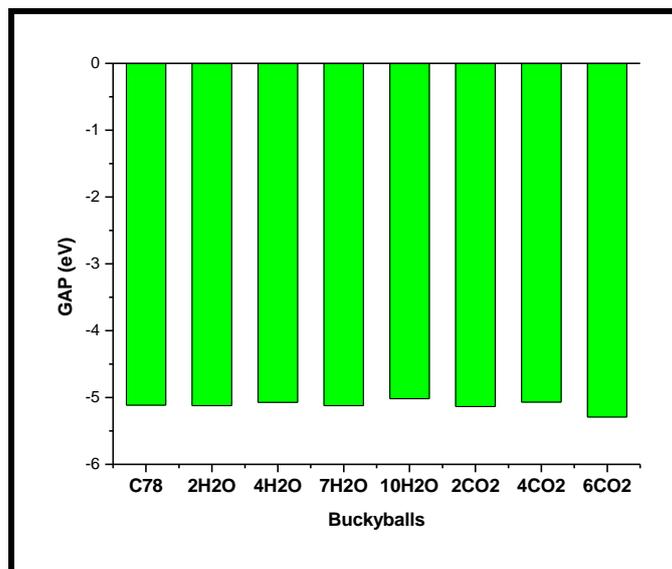
Gráfico 55. Momento de Dipolo Comparativo entre o  $C_{70}$  e as Buckyballs Analisadas  $C_{78}@nO_2$  e  $C_{78}@nN_2$ .



#### 5.21.1. GAP (HOMO-LUMO) Comparativo das Buckyballs $C_{78}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

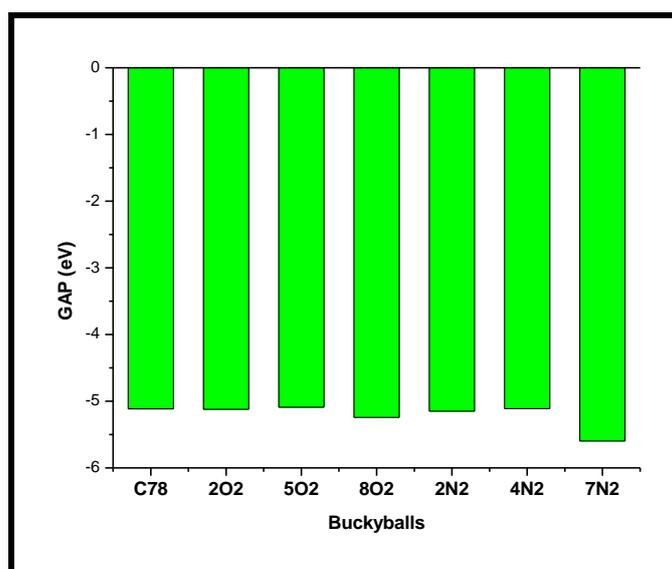
O GAP (HOMO-LUMO) de todos os sistemas sofreu variação o que era esperado, no entanto houve menor GAP com 4 moléculas de  $H_2O$  e de  $CO_2$ , respectivamente, pois possivelmente houve maior interação  $H_2O-H_2O$  e  $CO_2-CO_2$  o que resultou na menor energia entre seus orbitais de fronteira. A pouca diferença dos valores GAP observados entre  $C_{78}@2CO_2$  e  $C_{78}@2H_2O$  e  $C_{78}@4CO_2$  e  $C_{78}@4H_2O$  se deve aos valores semelhantes de energia dos seus respectivos orbitais HOMO e LUMO (ver abaixo gráfico 56).

Gráfico 56. GAP Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Respective Buckyballs C<sub>78</sub>@nH<sub>2</sub>O e C<sub>78</sub>@nCO<sub>2</sub> (em eV).



Tendência de variação na reatividade molecular (medidas do GAP) é apresentada em todos os sistemas, mas os sistemas com cinco moléculas de O<sub>2</sub> e quatro moléculas de N<sub>2</sub>, respectivamente, apresentaram menores GAP, provavelmente devido ao fato de haver menores transferências de carga dos carbonos para as moléculas inseridas (ver abaixo gráfico 57).

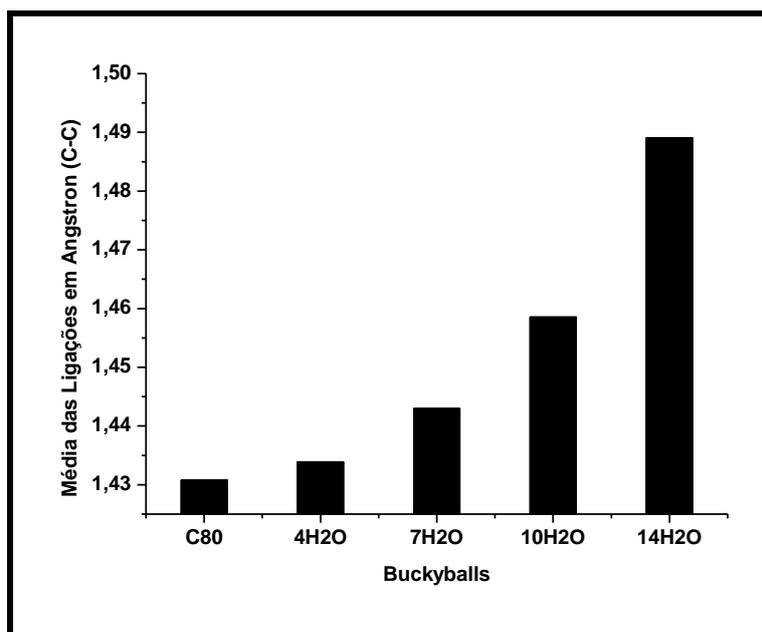
Gráfico 57. GAP Comparativo entre o C<sub>70</sub> e as Respective Buckyballs C<sub>78</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>78</sub>@nN<sub>2</sub> (em eV).



### 5.22.1. Distâncias Interatômicas do C<sub>80</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Em maior magnitude o sistema C<sub>80</sub>@14H<sub>2</sub>O apresentou as maiores variações das distâncias interatômicas dentre todos os demais, pois houve dissociação de um hidrogênio de uma molécula H<sub>2</sub>O decorrente do processo de otimização, adicionado ao fato das proximidades das moléculas de H<sub>2</sub>O com os carbonos, tal comportamento também foi observado para C<sub>80</sub>@7H<sub>2</sub>O e C<sub>80</sub>@10H<sub>2</sub>O respectivamente, tendo em vista também a característica da molécula de água que é angular, pois a distribuição das moléculas acarreta maior dispersão análoga à forma sólida hexagonal do gelo (ver abaixo gráfico 58 e figura 26).

Gráfico 58. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema C<sub>80</sub> versus C<sub>80</sub>@nH<sub>2</sub>O.



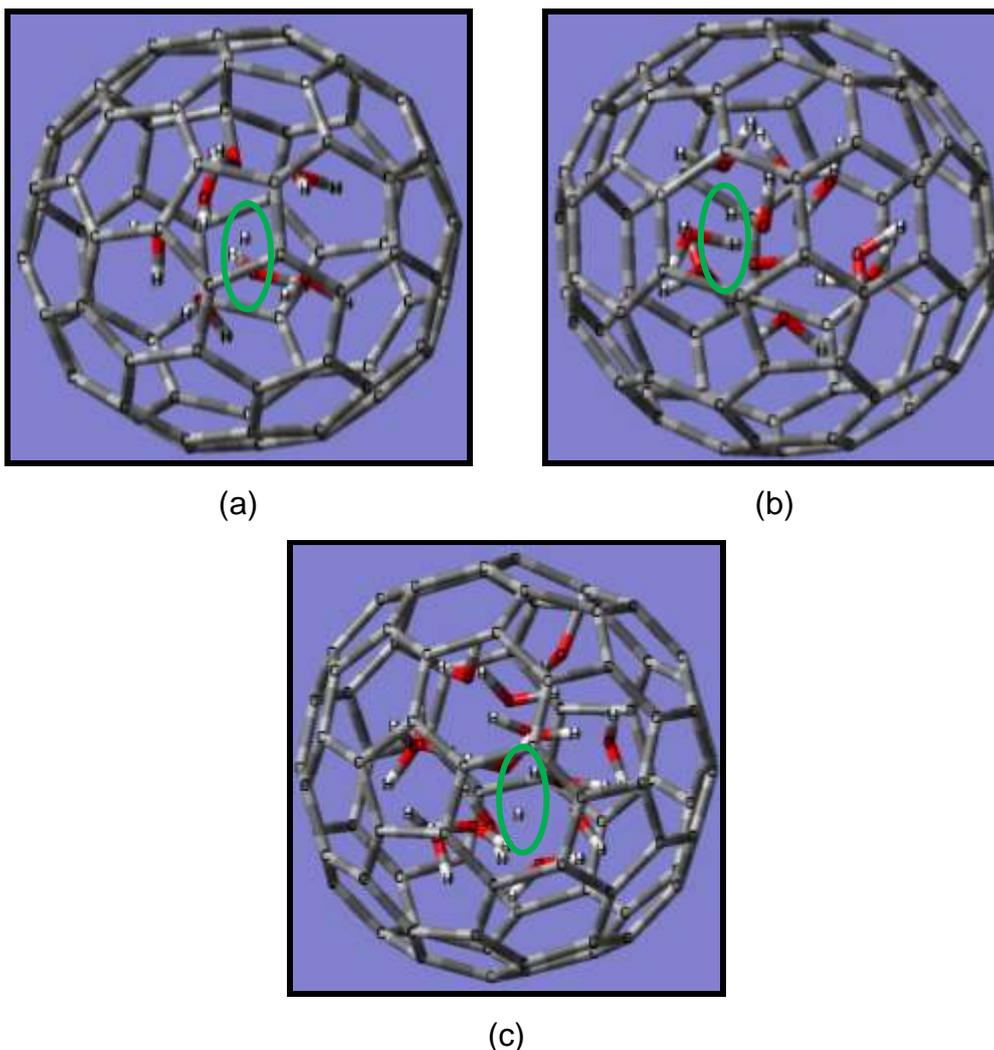
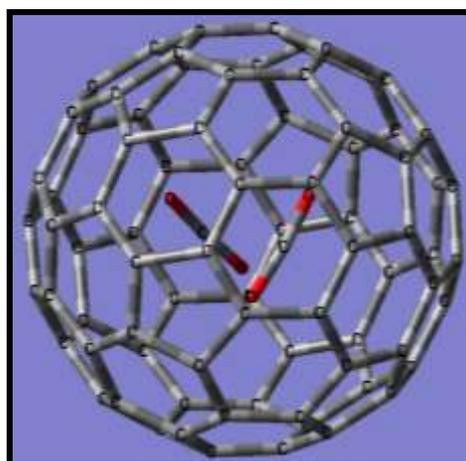
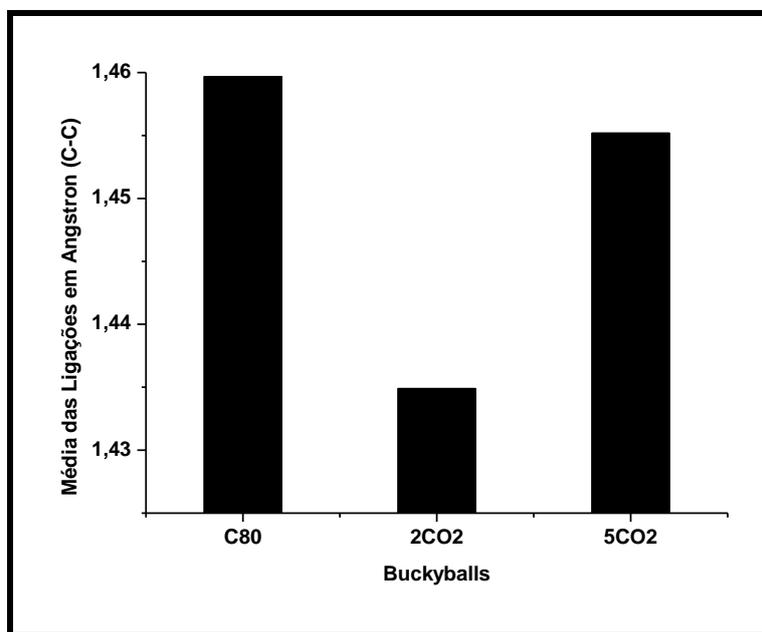


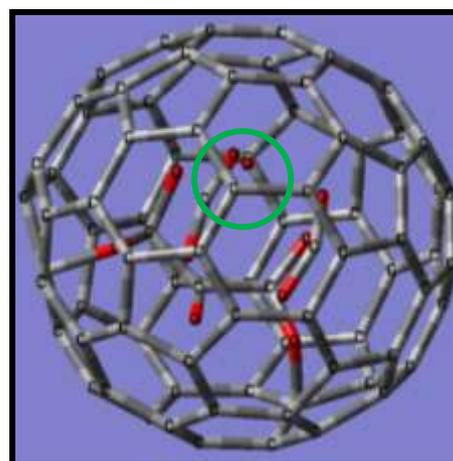
Figura 26. Sistema (a)  $C_{80}@7H_2O$ , (b)  $C_{80}@10H_2O$  e (c)  $C_{80}@14H_2O$  com destaque para o hidrogênio dissociado.

Como houve formação de ligação entre  $CO_2$  e os carbonos, mais a dissociação de um oxigênio decorrente do processo de otimização, o sistema  $C_{80}@5CO_2$  apresentou maiores variações nas distâncias interatômicas, e que esta tendência foi também observada para o sistema  $C_{80}@2CO_2$  (ver abaixo gráfico 59 e figura 27).

Gráfico 59. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{80}$  versus  $C_{80}@nCO_2$ .



(a)



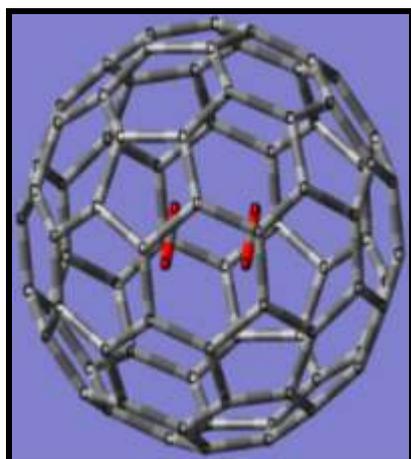
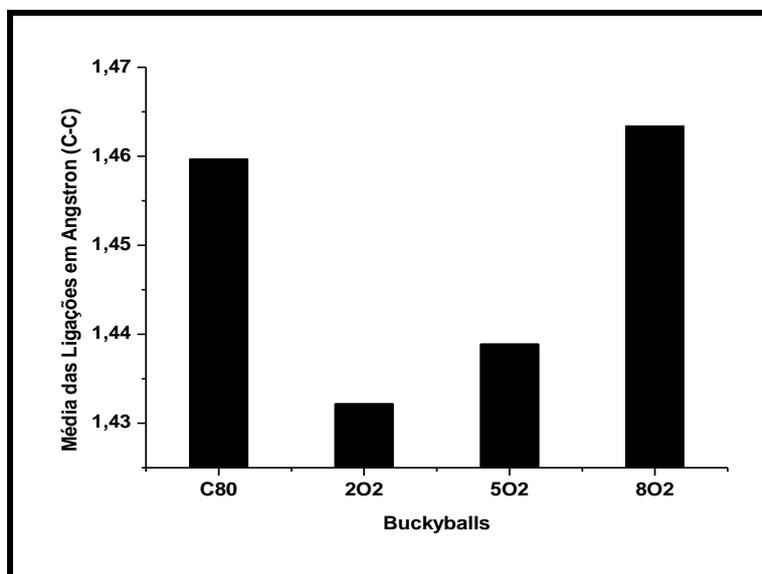
(b)

Figura 27. Sistemas (a)  $C_{80}@2CO_2$  e (b)  $C_{80}@5CO_2$  com destaque para o oxigênio dissociado.

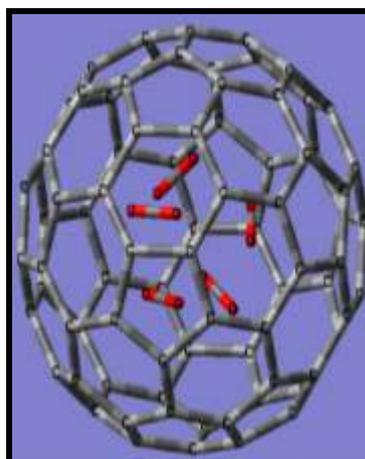
Da mesma forma houve formação de ligação oxigênio-carbono envolvendo duas moléculas de  $O_2$ , os carbonos se distorceram em diferentes regiões do diâmetro interno do  $C_{80}$  de modo a manter essas moléculas no interior da buckyball e, portanto alterou suas distâncias interatômicas ( $C_{80}@8O_2$ ). E também maior variação angular também foi observada para os

sistemas  $C_{80}@2O_2$  e  $C_{80}@5O_2$ , o que demonstra a maior interação oxigênio-carbono (ver gráfico 60 e figura 28).

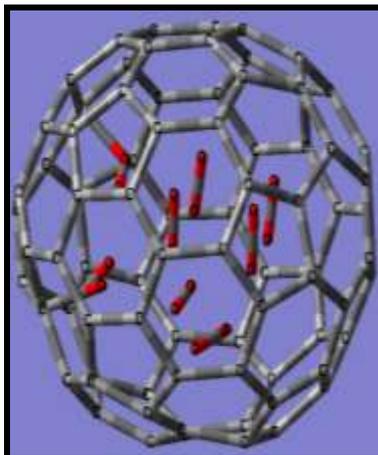
Gráfico 60. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{80}$  versus  $C_{80}@nO_2$ .



(a)



(b)

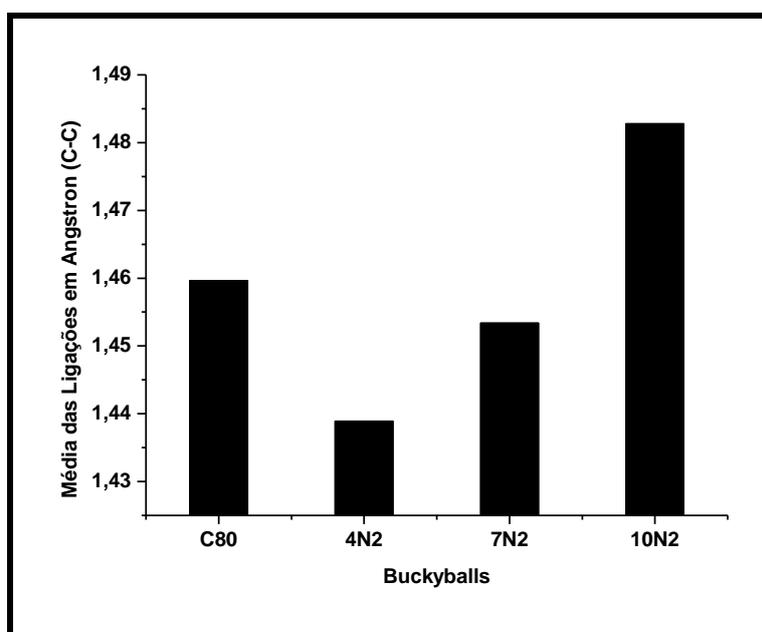


(c)

Figura 28. Sistemas (a)  $C_{80}@2O_2$ , (b)  $C_{80}@5O_2$  e (c)  $C_{80}@8O_2$ .

Como a estrutura do  $C_{80}$  é de alta simetria é de se esperar que se altere muito com quantidades maiores de moléculas inseridas fato que ocorreu com sete e dez moléculas de  $N_2$ , além de ocorrer a formação de ligação nitrogênio-nitrogênio em ambos os sistemas com exceção do  $C_{80}@2N_2$ , isso favoreceu os maiores valores de média das distâncias interatômicas observadas (ver abaixo gráfico 61 e figura 29).

Gráfico 61. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{80}$  versus  $C_{80}@nN_2$ .



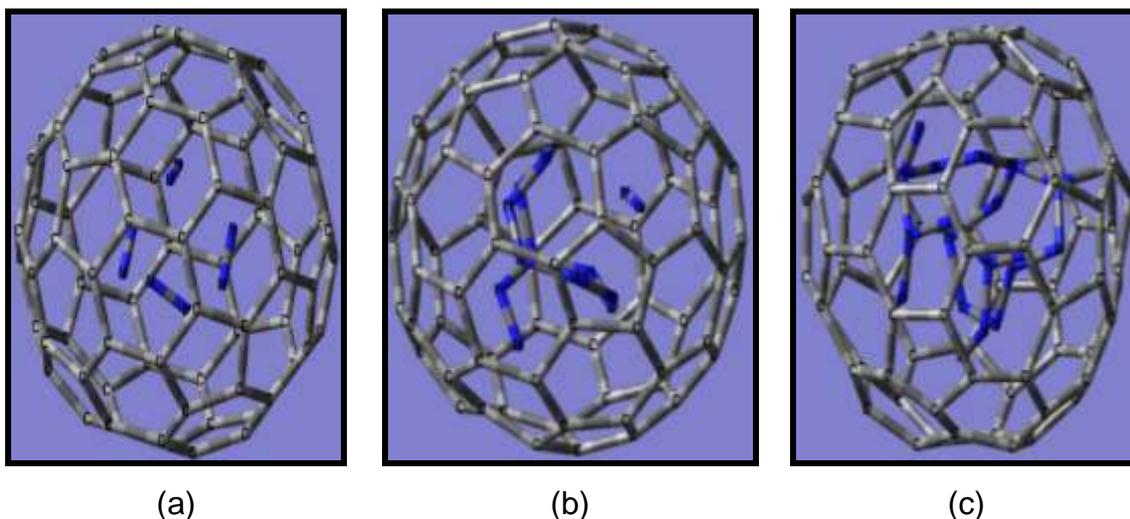
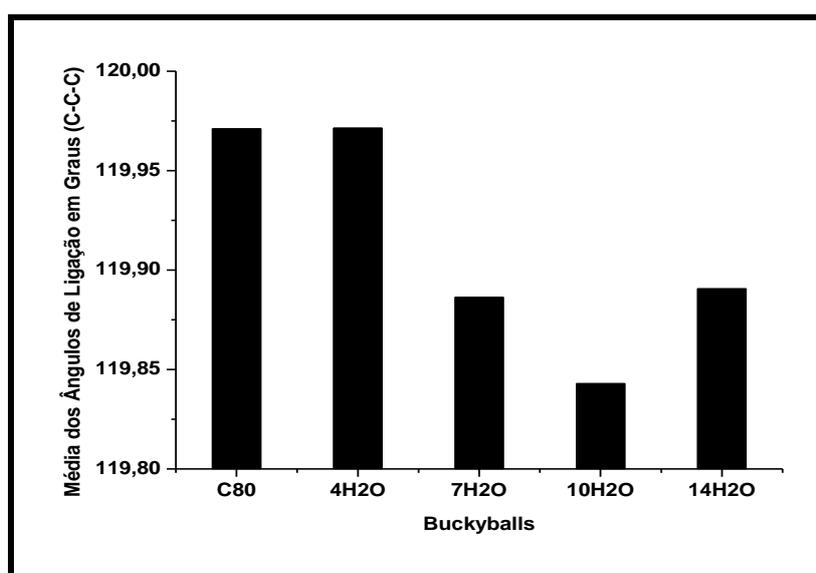


Figura 29. Sistemas (a)  $C_{80}@4N_2$ , (b)  $C_{80}@7N_2$  e (c)  $C_{80}@10N_2$ .

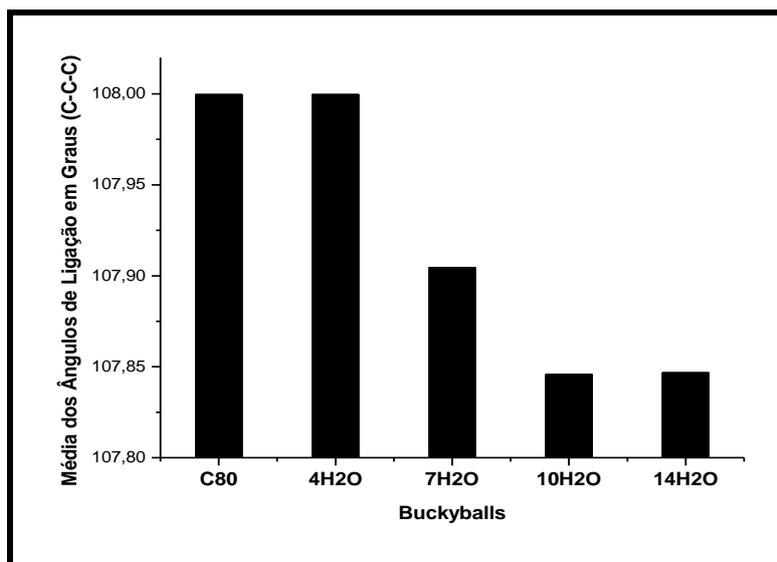
### 5.23.1. Ângulos de Ligação do $C_{80}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

De todos os sistemas  $C_{80}@nH_2O$ , somente os sistemas  $C_{80}@7H_2O$ ,  $C_{80}@10H_2O$  e  $C_{80}@14H_2O$  apresentaram variação angular dos hexágonos e pentágonos, sendo que esses sistemas se destacaram, pois as moléculas interagiram mais fortemente entre si de maneira que houve formação de ligação oxigênio-carbono (ver gráfico 62 e figura 24).

Gráfico 62. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nH_2O$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



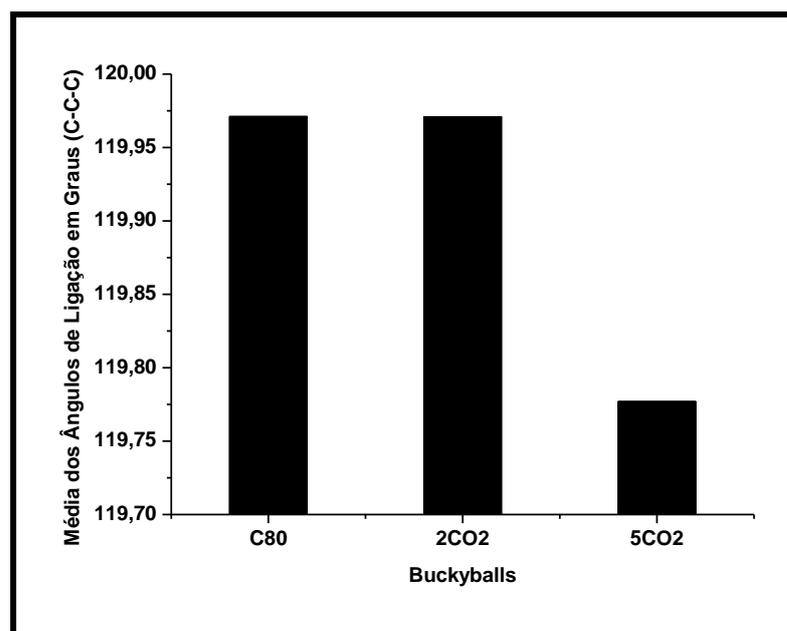
(a)



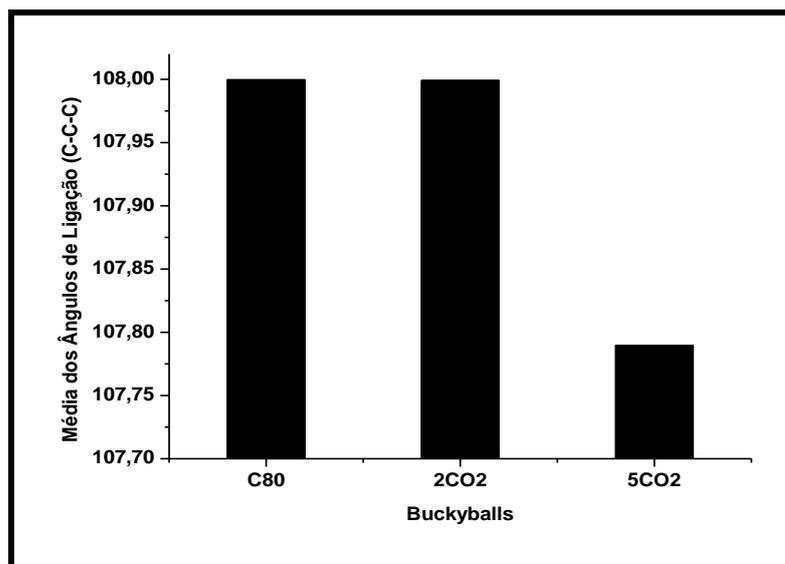
(b)

Era de se esperar que o sistema  $C_{80}@2CO_2$  apresentasse pouca variação angular, pois as moléculas de  $CO_2$  não interagiram fortemente com a buckyball, mas no sistema  $C_{80}@5CO_2$  as moléculas  $CO_2$  interagiram entre si havendo formação de ligação entre  $CO_2-CO_2$  e entre  $CO_2$ -carbono da buckyball o que resulta nas variações angulares perceptíveis dos hexágonos e pentágonos (ver gráfico 63 e figura 25).

Gráfico 63. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nCO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



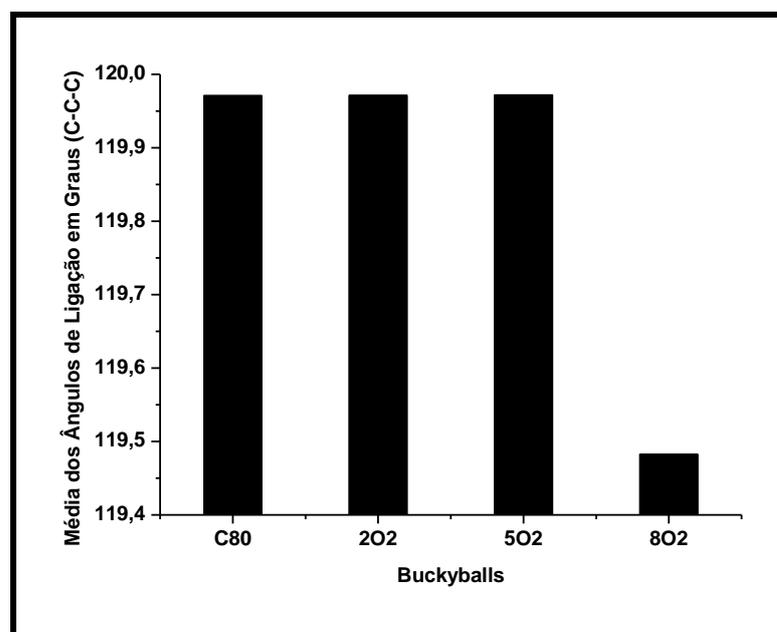
(a)



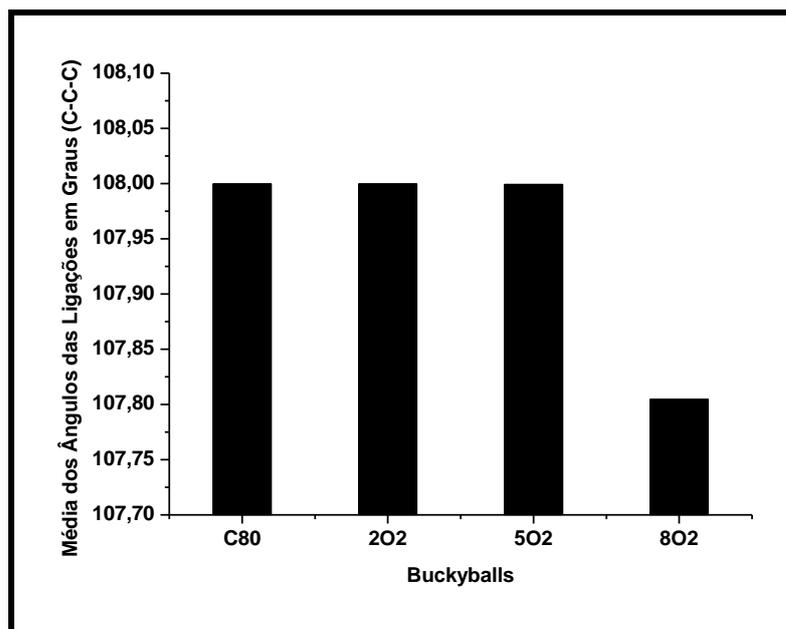
(b)

Como no sistema  $C_{80}@8O_2$ , houve o alcance do limite máximo de confinamento do  $C_{80}$  frente às moléculas de oxigênio, ocorreram variações perceptíveis nos hexágonos e nos pentágonos da buckyball, fato que também explica a não variação perceptível para os sistemas  $C_{80}@2O_2$  e  $C_{80}@5O_2$  (ver gráfico 64).

Gráfico 64. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



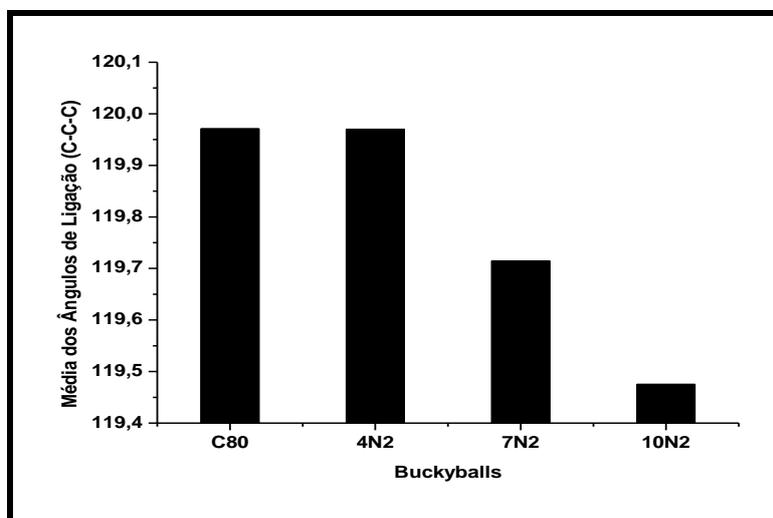
(a)



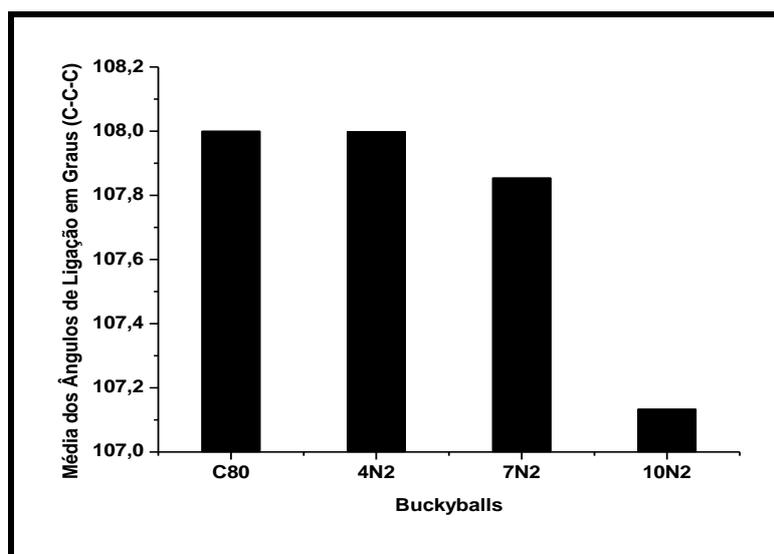
(b)

Fazendo alusão à análise do gráfico 65, a buckyball se comporta como sistema dinâmico ao variar evidentemente os ângulos de ligação dos hexágonos e dos pentágonos apenas com sete e dez moléculas de  $N_2$  respectivamente, não havendo maiores variações angulares no sistema  $C_{80}@4N_2$ , pois neste as moléculas de  $N_2$  não interagem com os carbonos (nenhuma variação angular na ligação tripla  $N\equiv N$ ) apesar da distribuição aleatória (ver gráfico 65 e figura 29).

Gráfico 65. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nN_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

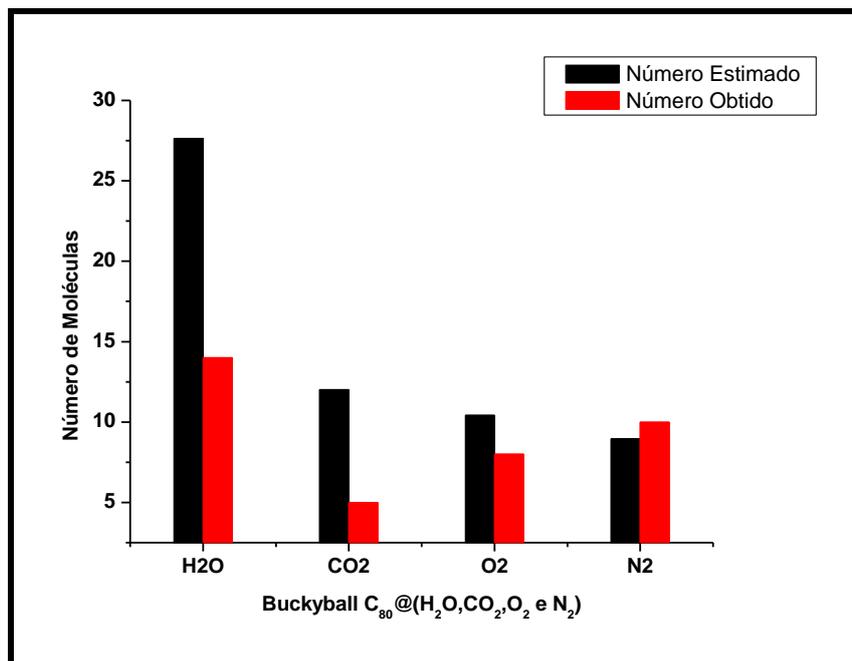


(b)

#### 5.24.1. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>80</sub>.

É observado que na adição de diferentes quantidades de sete, dez e catorze moléculas de H<sub>2</sub>O inseridas, os átomos de oxigênio interagem fortemente com a buckyball causando contração de seu volume, o que ocorre com cinco moléculas de CO<sub>2</sub> inseridas, mas resulta numa expansão da buckyball adicionado ao fato da ligação oxigênio-carbono e CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (C<sub>80</sub>@5CO<sub>2</sub>). Como há maior deformidade nos ângulos hexagonais e pentagonais o sistema C<sub>80</sub>@8O<sub>2</sub> apresenta menor volume dos sistema com O<sub>2</sub> analisado e em relação aos sistemas com N<sub>2</sub> inserido. Maior contração se deu nos sistemas que apresentaram ligação nitrogênio-carbono (C<sub>80</sub>@7N<sub>2</sub> e C<sub>80</sub>@10N<sub>2</sub>, respectivamente), isto significa que os carbonos interagem quando substâncias químicas de maior diâmetro são inseridas, pois há perda de tensão nos anéis hexagonais e pentagonais (ver gráfico 66).

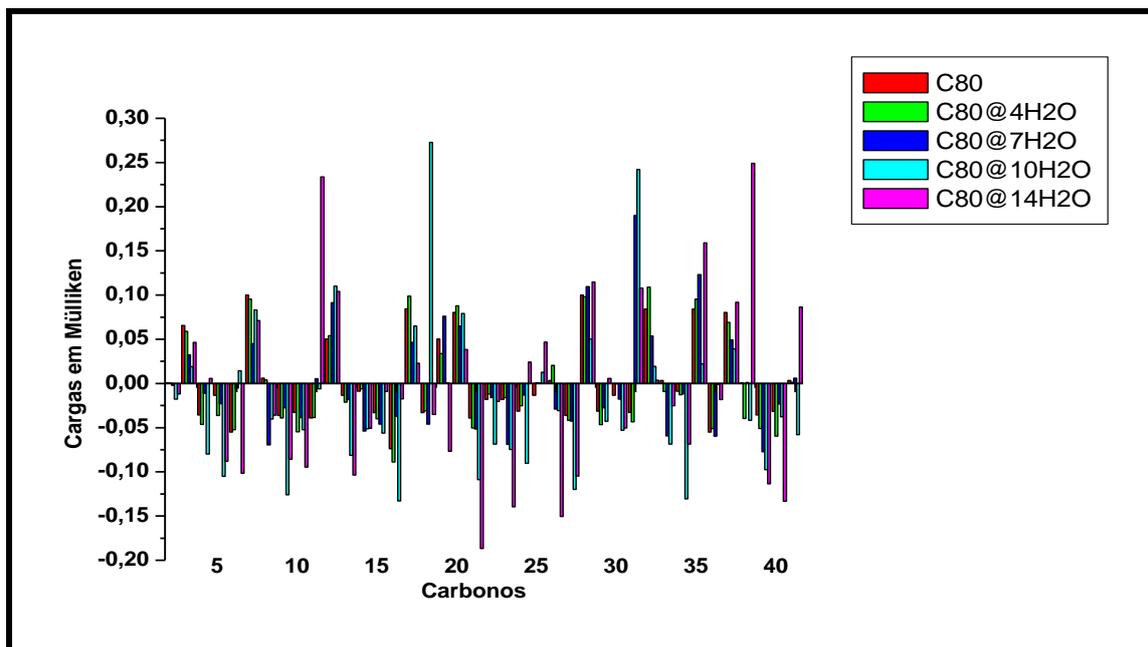
Gráfico 66. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>80</sub>.



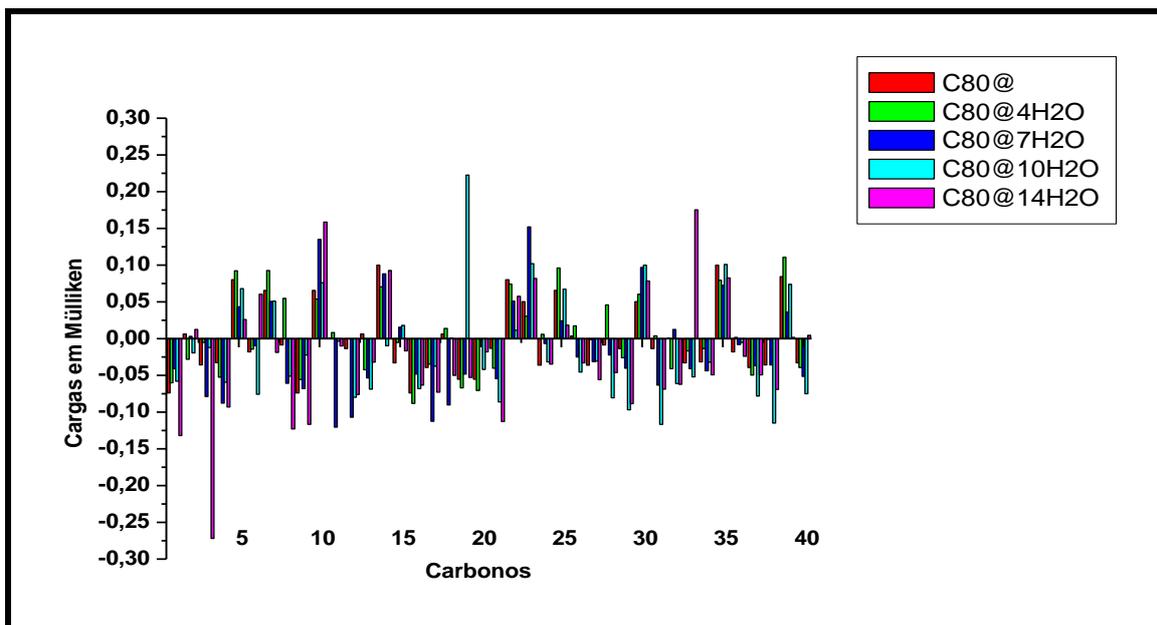
#### 5.25.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C<sub>80</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Para os sistemas C<sub>80</sub>@10H<sub>2</sub>O e C<sub>80</sub>@14H<sub>2</sub>O as moléculas de água interagiram fortemente com estrutura do C<sub>80</sub> ocorrendo transferência de carga dos carbonos para as moléculas H<sub>2</sub>O, isto é devido à presença dos oxigênios que são mais eletronegativos como pode ser evidenciado pela maior magnitude de carga positiva nos carbonos, no C<sub>80</sub>@14H<sub>2</sub>O os carbonos 10 e 37 (ponto 10 e 37 do gráfico 67 (a) respectivamente) por estarem próximos dos oxigênios (C10-O100= 1,51 Å e C37-O82= 1,56 Å) apresentaram maiores valores de carga e o C<sub>80</sub>@10H<sub>2</sub>O os carbonos 17, 30 e 59 (ponto 17 e 30 do gráfico 67 (a) e ponto 19 do gráfico 67 (b) respectivamente) também estarem próximos dos oxigênios (C17-O109= 1,59 Å, C30-O97= 1,57 Å e C59-O106= 1,49 Å) e especificamente o carbono 59 por formar ligação com o oxigênio 106, isso explica os maiores valores de carga (ver gráfico 67).

Gráfico 67. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nH_2O$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

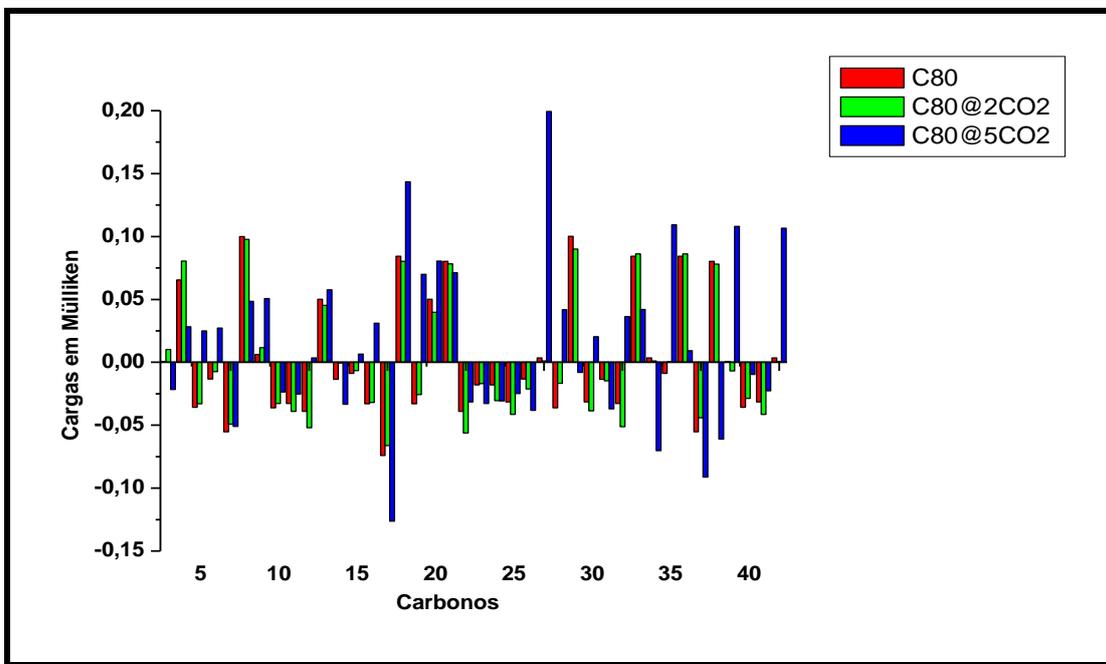


(b)

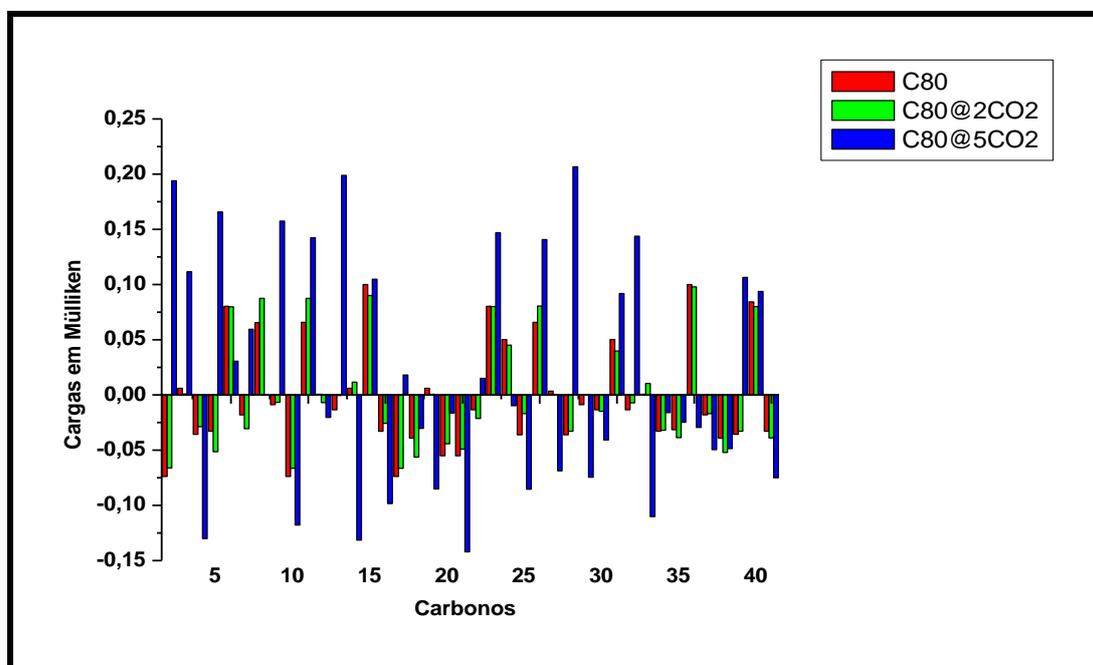
Como esperado pelas análises das distâncias (gráfico 60) e dos ângulos (gráfico 63) no sistema  $C_{80}@5CO_2$ , as moléculas  $CO_2$  modificaram a distribuição de carga da buckyball havendo transferência de carga dos carbonos para estas moléculas, pois houve maior interação ocasionada pela formação de ligação  $CO_2-CO_2$  e  $CO_2$ -carbono da buckyball, o que não

aconteceu para o sistema  $C_{80}@2CO_2$  e explica os maiores valores positivos de carga dos carbonos (ver gráfico 68).

Gráfico 68. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nCO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



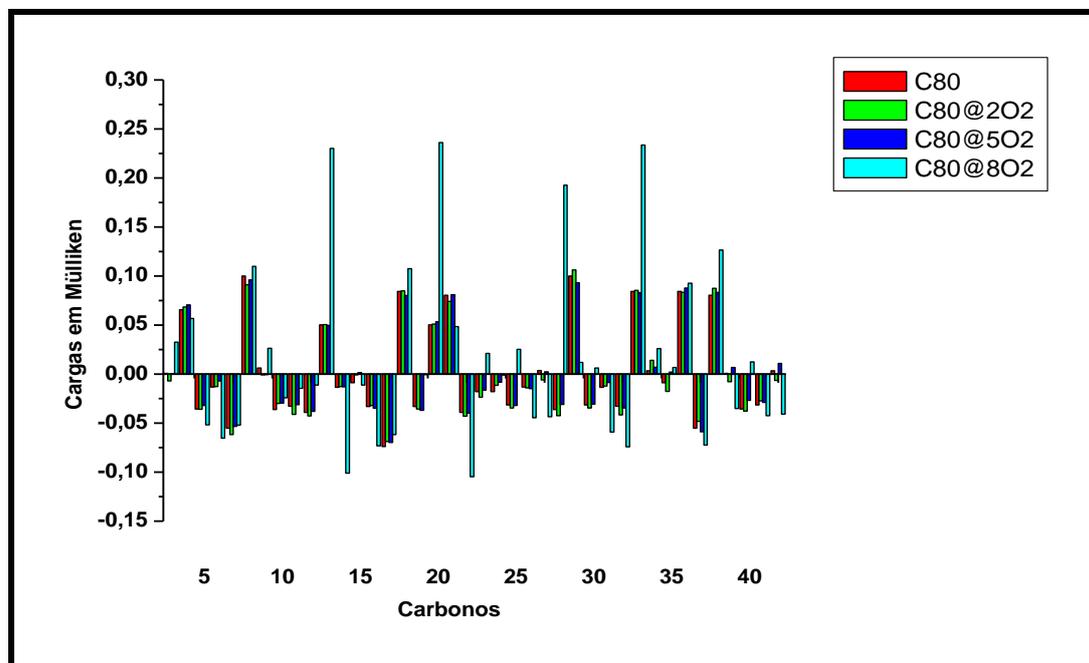
(a)



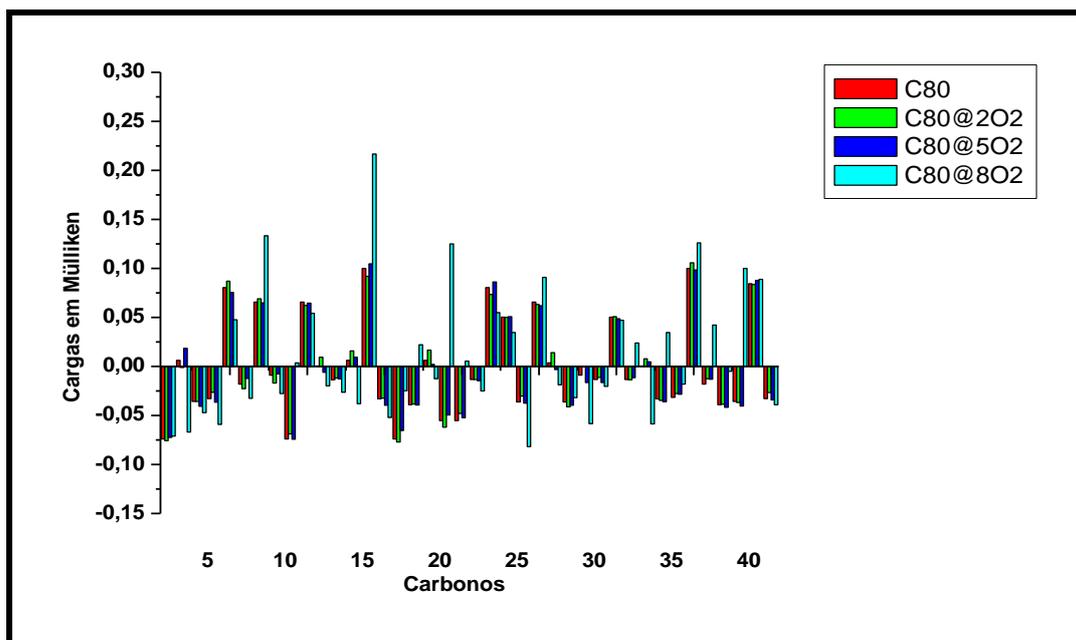
(b)

Como o sistema  $C_{80}$  é altamente simétrico (grupo de simetria  $I_h$ ) é de se esperar interação perceptível de aumento e diminuição de carga para grandes quantidades de moléculas inseridas, o que ocorreu para os sistemas  $C_{80}@5O_2$  e  $C_{80}@8O_2$  ocasionado pela proximidade das moléculas de oxigênio para com a superfície da buckyball (menor distância interatômica carbono-oxigênio), isso favoreceu aumento de carga para os carbonos 11, 18, 31 e 54 (ponto 11, 18 e 31 do gráfico 69 (a) e ponto 14 do gráfico 69 (b) respectivamente) e que não aconteceu para  $C_{80}@2O_2$  (ver gráfico 69).

Gráfico 69. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{80}$  e  $C_{80}@nO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



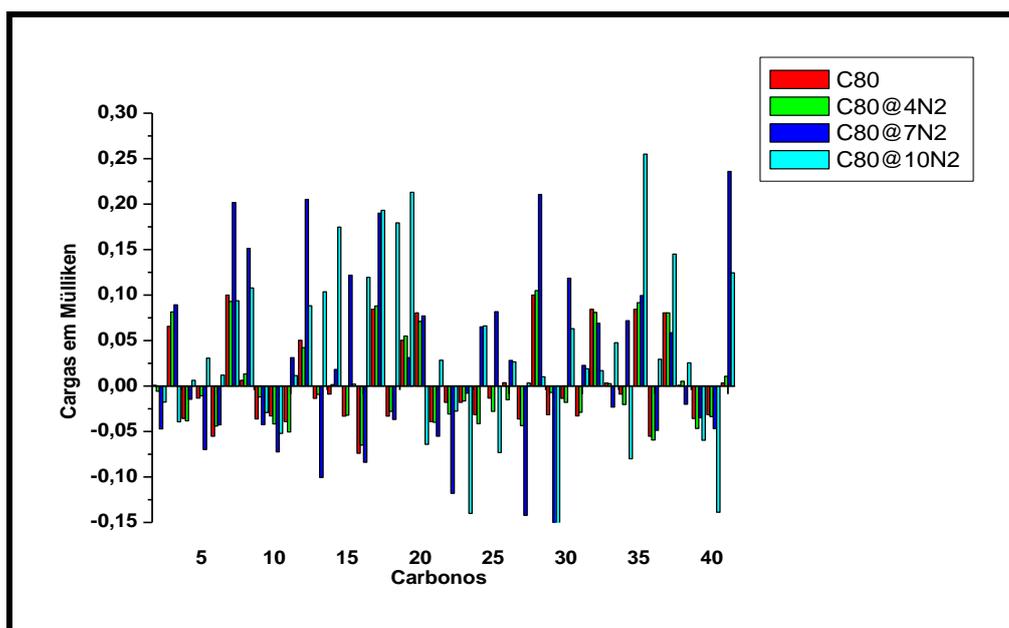
(a)



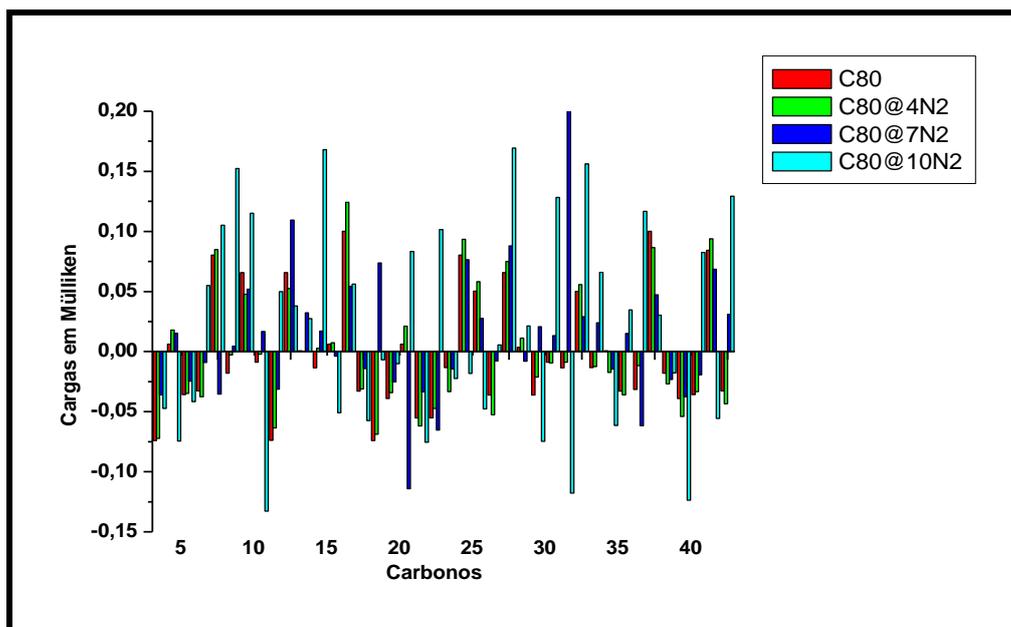
(b)

As moléculas de N<sub>2</sub> interagem fortemente com a estrutura da buckyball (carga positiva para os carbonos), pois as moléculas de nitrogênio possuem ligação tripla (maior população eletrônica), o que justifica o fato da alteração na distribuição de carga da buckyball e evidenciado para os sistemas C<sub>80</sub>@7N<sub>2</sub> e C<sub>80</sub>@10N<sub>2</sub> (maiores valores de carga dos carbonos) (ver gráfico 70).

Gráfico 70. Cargas em Mülliken dos Sistemas C<sub>80</sub> e C<sub>80</sub>@nN<sub>2</sub> para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

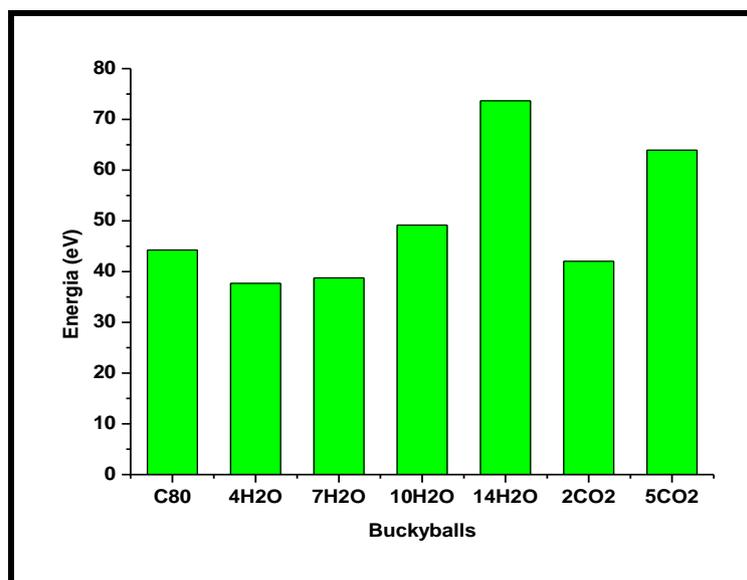


(b)

### 5.26.1. Energia das Buckyballs C<sub>80</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

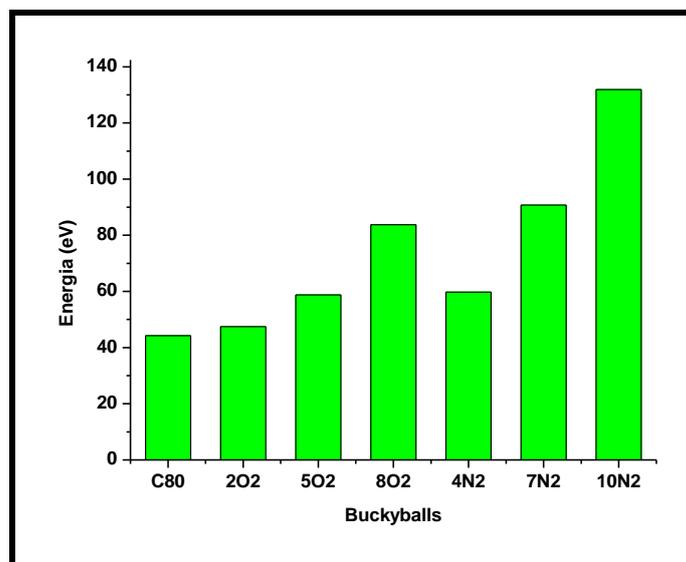
Como nas observações dos gráficos de energia anteriores (gráfico 45), o sistema buckyball apresenta maior energia eletrônica conforme vai ganhando mais moléculas no seu interior o que é perceptível para os sistemas buckyball-C<sub>80</sub> com moléculas H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, respectivamente, pois quando isto ocorre perturba-se o sistema buckyball pela transferência de carga entre os carbonos e as moléculas inseridas (ver gráfico 71).

Gráfico 71. Energias das Buckyballs C<sub>80</sub> com H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.



Fazendo referência à observação do gráfico 68, as moléculas de  $O_2$  e de  $N_2$  interagem fortemente com a buckyball (maior valor de energia eletrônica) e também pelo fato de haver maior população eletrônica proveniente dos orbitais  $\pi$  das ligações duplas ( $O=O$ ) e triplas ( $N\equiv N$ ) (ver gráfico 72).

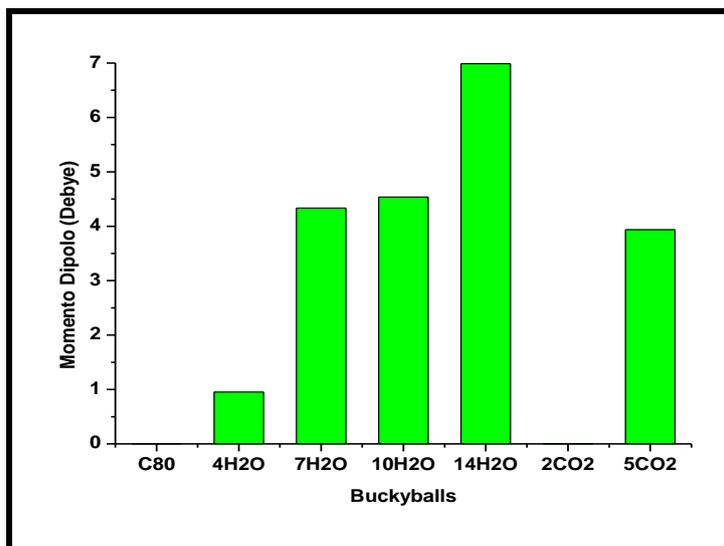
Gráfico 72. Energias das Buckyballs  $C_{80}$  com  $O_2$  e  $N_2$ .



### 5.27.1. Momento Dipolo das Buckyballs $C_{80}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

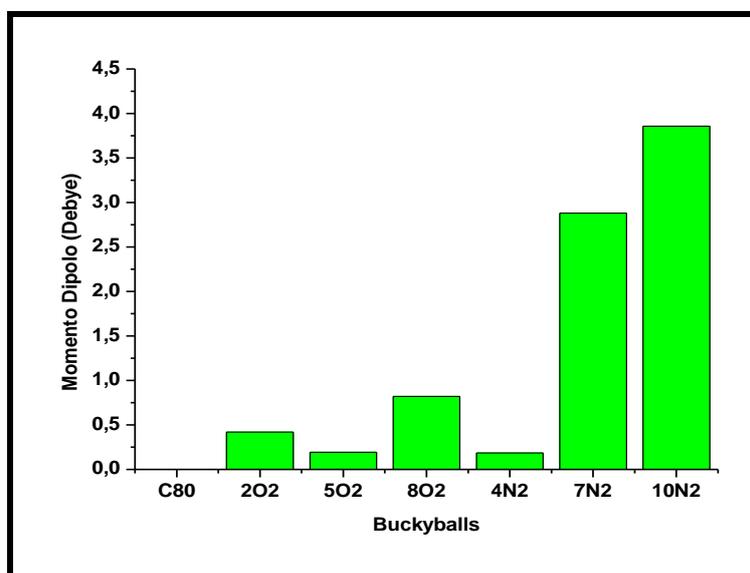
As ligações existentes  $H_2O$ -carbono nos sistemas  $C_{80}@7H_2O$ ,  $C_{80}@10H_2O$  e  $C_{80}@14H_2O$  são a causa dos maiores valores de momento dipolo apresentados. Para as interações com  $CO_2$  as ligações  $CO_2$ -buckyball, explicam o maior valor momento dipolo apresentado ( $C_{80}@5CO_2$ ) a explicação para isso reside no fato dos carbonos interagirem mais (maior carga positiva – ver gráfico 68) com as moléculas inseridas (ver gráfico 73).

Gráfico 73. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>80</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>80</sub>@nH<sub>2</sub>O e C<sub>80</sub>@nCO<sub>2</sub>.



Observação incomum pode-se constatar nos sistemas buckyball-O<sub>2</sub>, porque nestes ocorreu menores valores de momento dipolo o que provavelmente é explicado pela presença de menor interação oxigênio-carbono, em contraste os sistemas buckyball-N<sub>2</sub> apresentaram maiores momento dipolo, porque nestes há maior caráter- $\pi$ , o que significa maior interação da população eletrônica destes orbitais com a população eletrônica dos orbitais dos carbonos (ver em seguida gráfico 74).

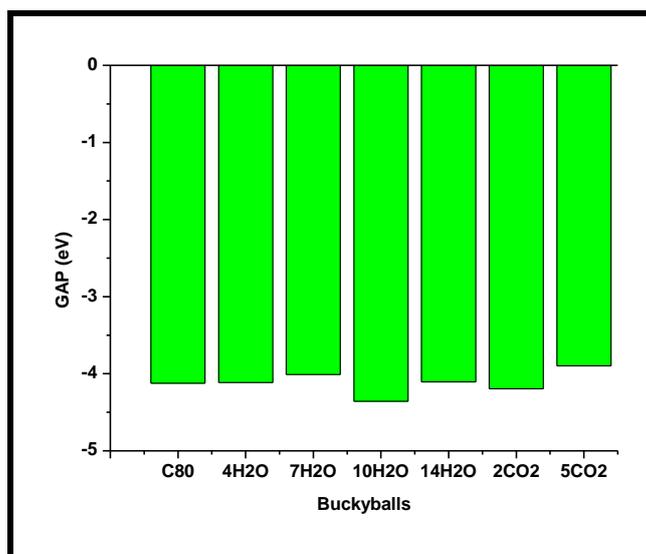
Gráfico 74. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>80</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>80</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>80</sub>@nN<sub>2</sub>.



### 5.28.1. GAP (HOMO-LUMO) Comparativo das Buckyballs $C_{80}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Valor incomum de GAP é encontrado no sistema  $C_{80}@10H_2O$ , pois houve dissociação de hidrogênio e de íon hidrônio  $H_3O^+$  o que acarretou num alto valor de GAP, essas constatações não são observadas nos outros sistemas com  $H_2O$  (ver figura 24). Para os sistemas buckyball- $CO_2$  houve diferença percebida nos valores de GAP como causado pelas maiores interações  $CO_2$ -carbono buckyball (maior valor de carga positiva – ver gráfico 68) e arquitetura molecular de ligação das moléculas de  $CO_2$  entre si, o que influenciou nas interações dos orbitais destas para com os carbonos da buckyball (ver gráfico 75).

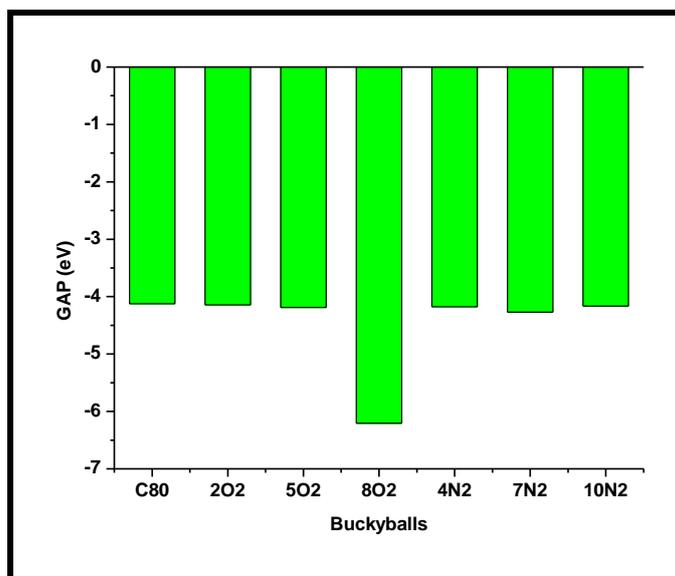
Gráfico 75. GAP Comparativo entre o  $C_{80}$  e as Respective Buckyballs  $C_{80}@nH_2O$  e  $C_{80}@nCO_2$ .



Valores menores de GAP são observados para  $C_{80}@2O_2$  e  $C_{80}@8O_2$  e valor maior para  $C_{80}@5O_2$  o que é explicado pela deformidade perceptível da buckyball com cinco moléculas de  $O_2$  e de menores transferências de carga (ver gráfico 65). Com relação aos valores de GAP, o sistema  $C_{80}@8O_2$  apresentou maior valor GAP logo o menos reativo [98] por apresentar ligações oxigênio-carbono deformando a buckyball  $C_{80}$  (ver gráfico 76 e figura 28). Para os sistemas  $C_{80}@nN_2$ , não houve alteração dos valores do GAP comparado

com o valor padrão do  $C_{80}$ , o que pode ser explicado pela maior interação entre as ligações triplas dos nitrogênios com os orbitais- $\pi$  dos carbonos (ver gráfico 76).

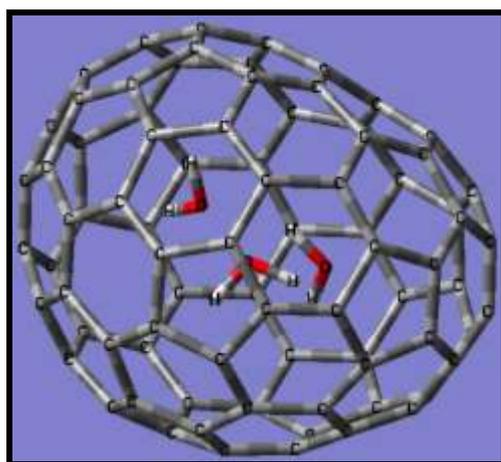
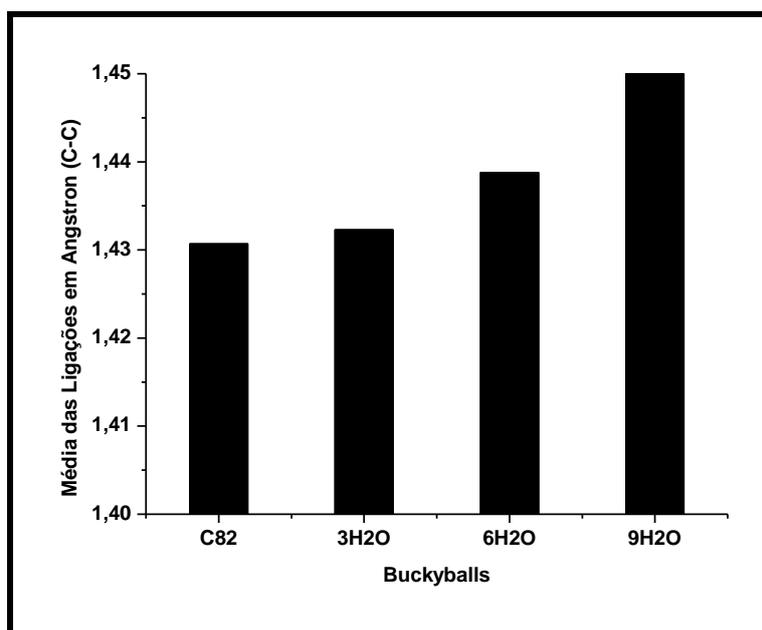
Gráfico 76. GAP Comparativo entre o  $C_{80}$  e as Respective Buckyballs  $C_{80}@nO_2$  e  $C_{80}@nN_2$ .



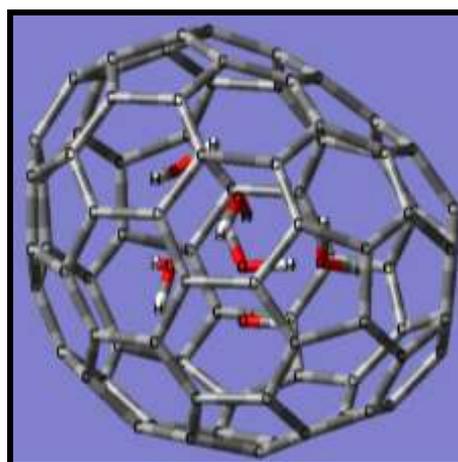
### 5.29.1. Distâncias Interatômicas do $C_{82}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Em todos os sistemas  $C_{82}@nH_2O$  não houve formação e nem quebra de ligação, pois quanto mais moléculas são inseridas tanto maior é a tendência de tais fenômenos ocorrerem. Apesar do limite atingido de nove  $H_2O$  inseridas, a buckyball deformou somente 0,05 Å acima do valor padrão (1,41 Å), isto indica alta simetria da estrutura do  $C_{82}$  em suportar grande número de moléculas inseridas (ver gráfico 77 e figura 30).

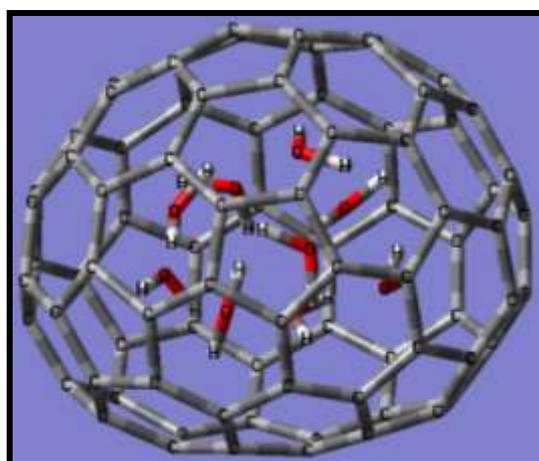
Gráfico 77. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{82}$  versus  $C_{82}@nH_2O$ .



(a)



(b)

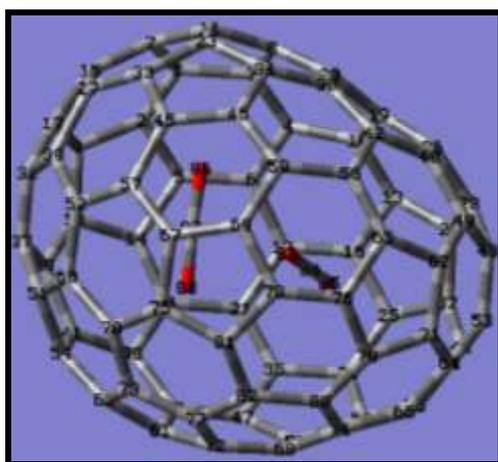
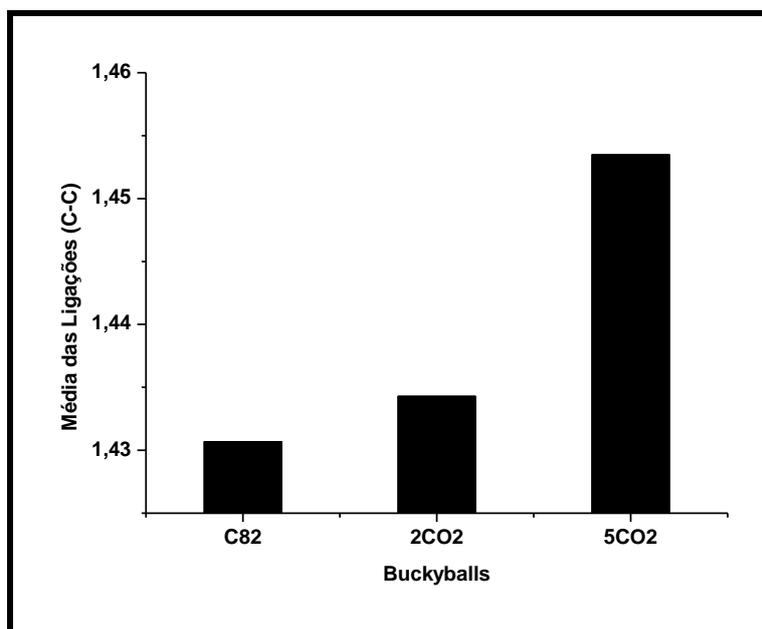


(c)

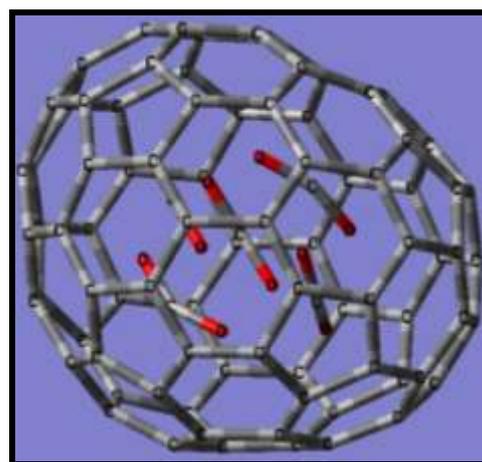
Figura 30. Sistemas (a)  $C_{82}@3H_2O$ , (b)  $C_{82}@6H_2O$  e (c)  $C_{82}@9H_2O$ .

Dos sistemas analisados  $C_{82}@nCO_2$ , somente o  $C_{82}@5CO_2$  corresponde ao limite máximo de armazenamento da buckyball  $C_{82}$ , não havendo, portanto nenhuma ligação  $CO_2-CO_2$  e  $CO_2$ -carbono buckyball. O que é de estranhar, pois as moléculas inseridas possuem comprimento de ligação de 1,15 Å [41], viabilizando a possibilidade de interação com a buckyball (ver gráfico 78 e figura 31).

Gráfico 78. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{82}$  versus  $C_{82}@nCO_2$ .



(a)



(b)

Figura 31. Sistemas (a)  $C_{82}@2CO_2$  e (b)  $C_{82}@5CO_2$ .

Nos sistemas  $C_{82}@nO_2$ , o sistema  $C_{82}@7O_2$  apresentou dissociação de uma molécula  $O_2$ , tal que o átomo dissociado se ligou a outra molécula de oxigênio decorrente do processo de otimização, culminando nas maiores variações das distâncias interatômicas (ver figura 32). Tal fato não ocorreu nos outros sistemas ( $C_{82}@2O_2$  e  $C_{82}@4O_2$ ) e portanto menores variações apresentadas (ver gráfico 79).

Gráfico 79. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{82}$  versus  $C_{82}@nO_2$ .

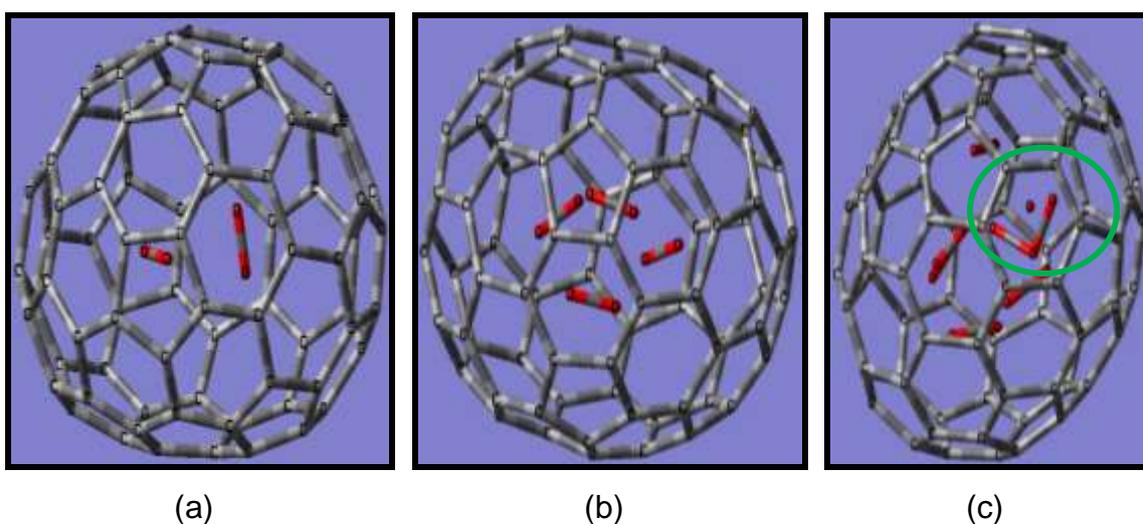
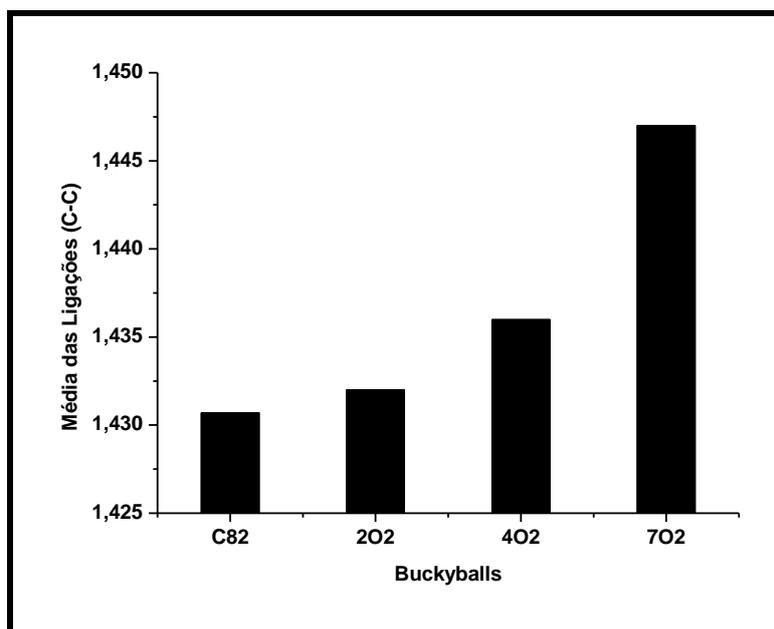


Figura 32. Sistemas (a)  $C_{82}@2O_2$ , (b)  $C_{82}@4O_2$  e (c)  $C_{82}@7O_2$  com o átomo de oxigênio dissociado em destaque.

De todos os sistemas  $C_{82}@nN_2$ , somente o sistema  $C_{82}@9N_2$  apresentou ligação carbono-nitrogênio envolvendo apenas uma molécula de  $N_2$ , pois como resultado do processo de otimização ocorreram variações nas distâncias e interações com os carbonos. Em relação aos outros sistemas ocorreram interações das moléculas de nitrogênio com maior intensidade entre si do que com os carbonos da buckyball (ver gráfico 80 e figura 33).

Gráfico 80. Média das Distâncias Interatômicas do Sistema  $C_{82}$  versus  $C_{82}@nN_2$ .

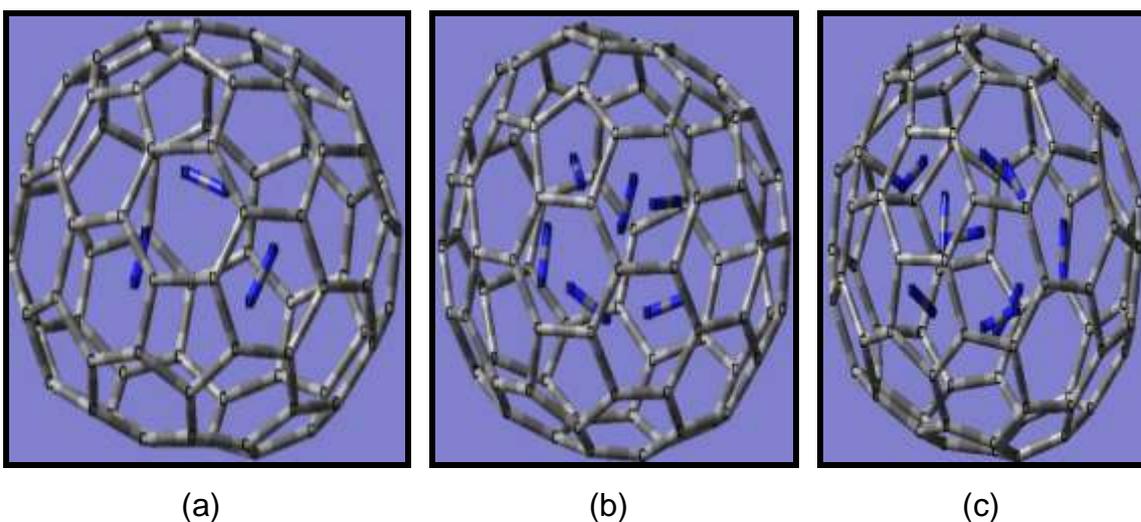
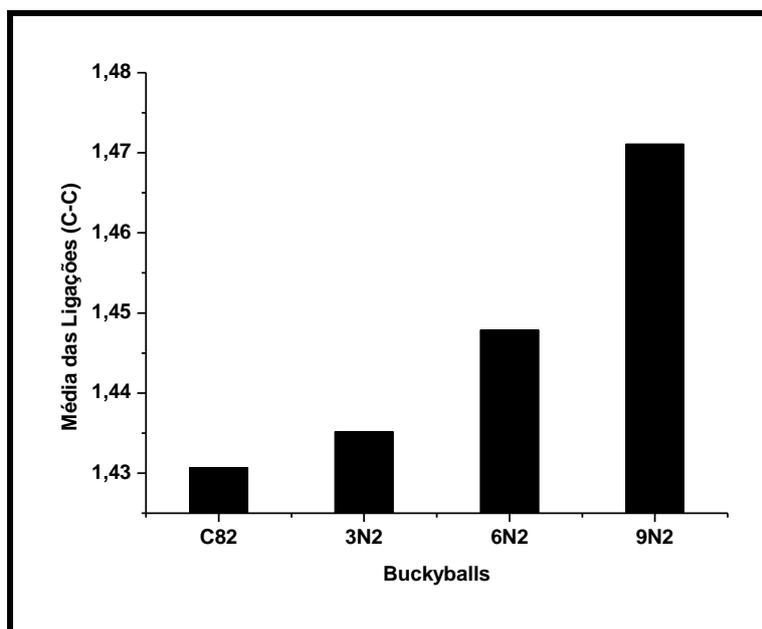
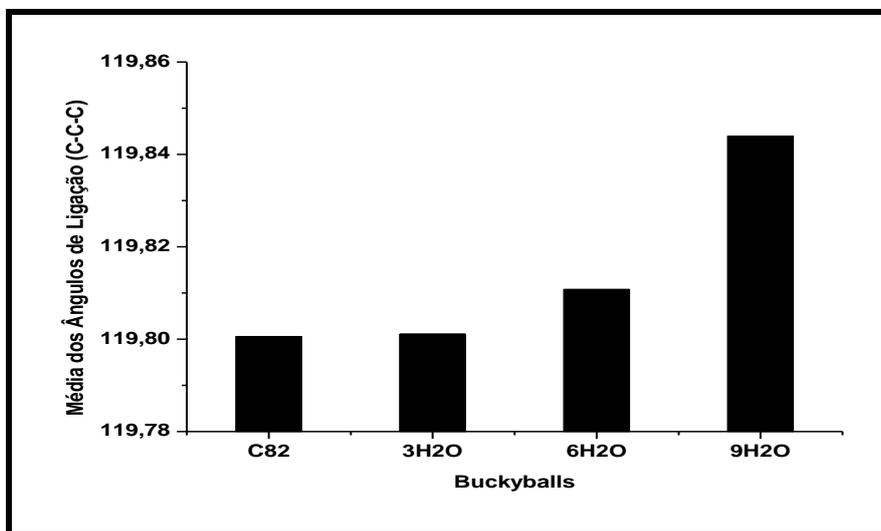


Figura 33. Sistemas (a)  $C_{82}@3N_2$ , (b)  $C_{82}@6N_2$  e (c)  $C_{82}@9N_2$ .

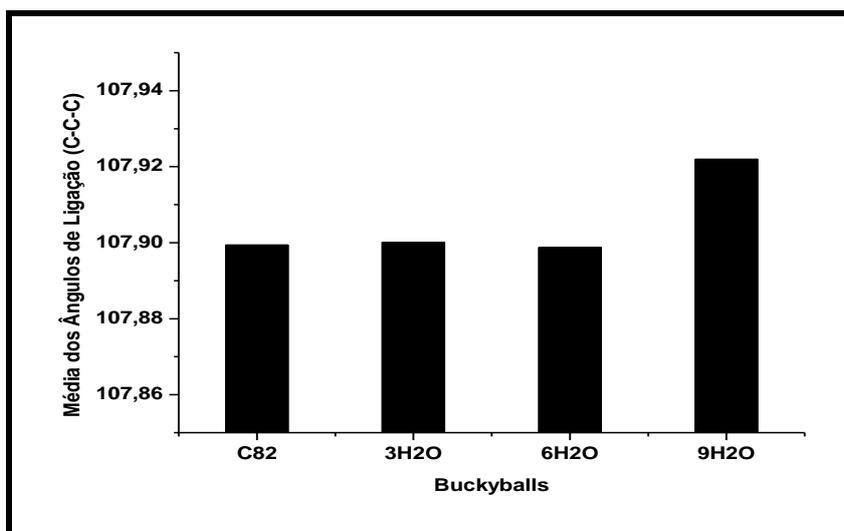
### 5.30.1. Ângulos de Ligação do $C_{82}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

Fato incomum pode-se ver na pouca variação angular dos hexágonos e dos pentágonos do  $C_{82}$ , isto provavelmente pode ser atribuído ao fato da igualdade de simetria entre a molécula  $H_2O$  ( $C_2$ ) e a da estrutura  $C_{82}$  ( $C_2$ ) e grandes espaços internos de armazenamento da buckyball o que contribuiu para esta pouca variação angular para os sistemas com 2 e 4 moléculas de  $H_2O$  respectivamente (ver gráfico 81).

Gráfico 81. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nH_2O$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



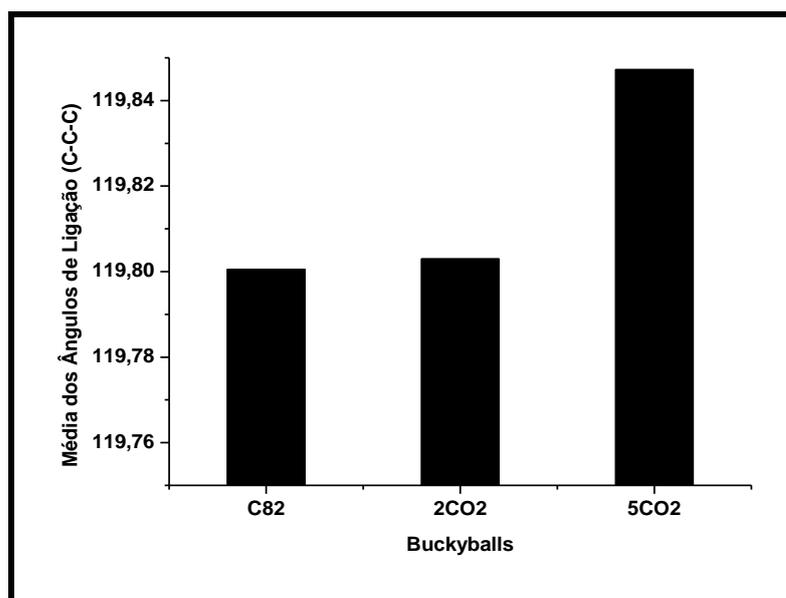
(a)



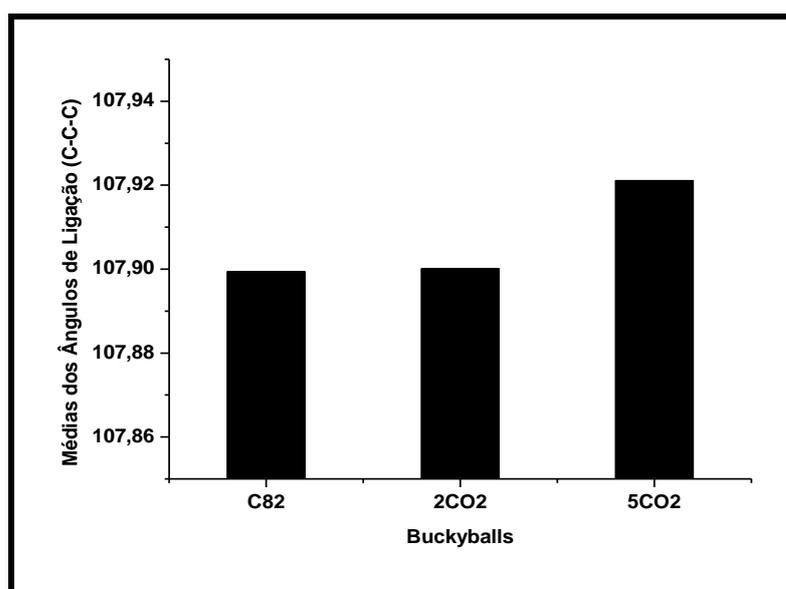
(b)

Como existe pouca tensão nos hexágonos do que nos pentágonos, estes variam em maior magnitude em  $C_{82}@5CO_2$ , causada pela maior proximidade das moléculas  $CO_2$  com os carbonos, pela distribuição aleatória das moléculas inseridas e também nenhuma formação de ligação com a buckyball (ver gráfico 82).

Gráfico 82. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nCO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



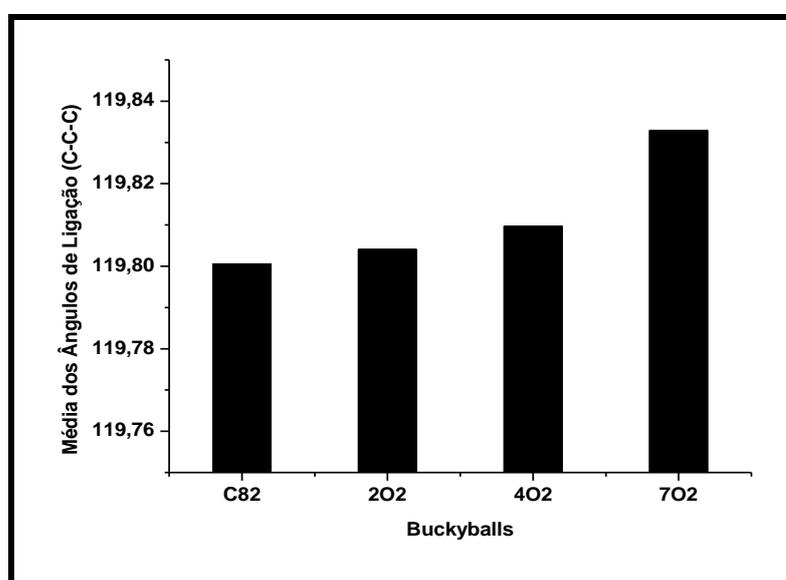
(a)



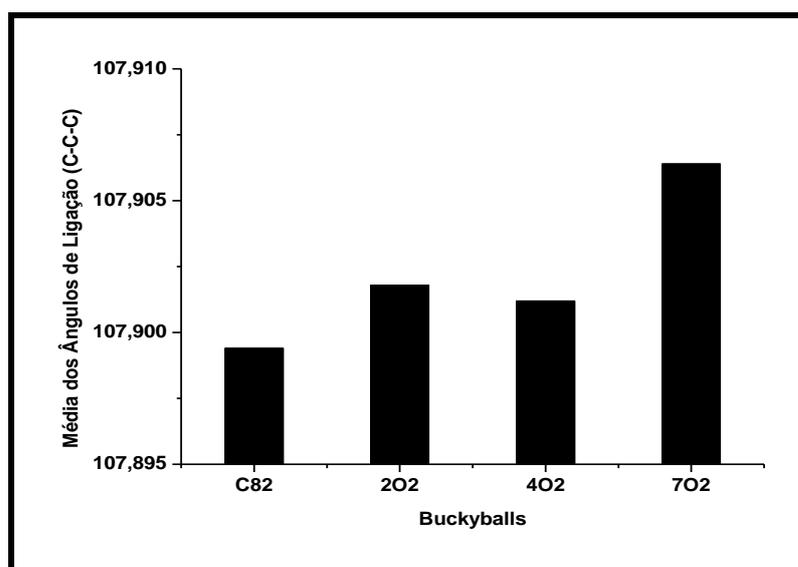
(b)

Apesar do fato da dissociação de uma molécula de oxigênio, os hexágonos e pentágonos não variaram significativamente. Contudo o fato da quebra de simetria de uma molécula de  $O_2$  (formação de  $O_3$ ) permite inferir que houve maior interação entre os oxigênios do que com os carbonos, e que possivelmente pode haver formação de ozônio em maiores quantidades dependendo de quais condições de armazenamento alcançadas (ver gráfico 83 e figura 34).

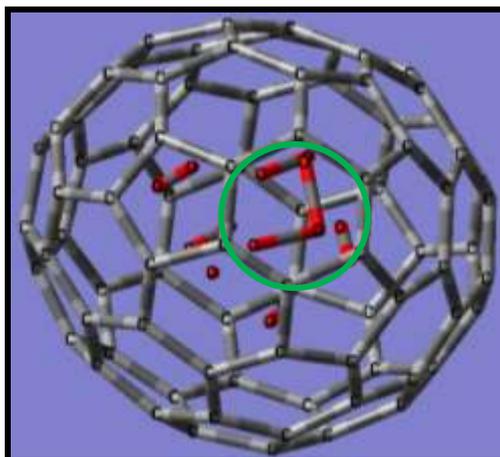
Gráfico 83. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nO_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)



(b)

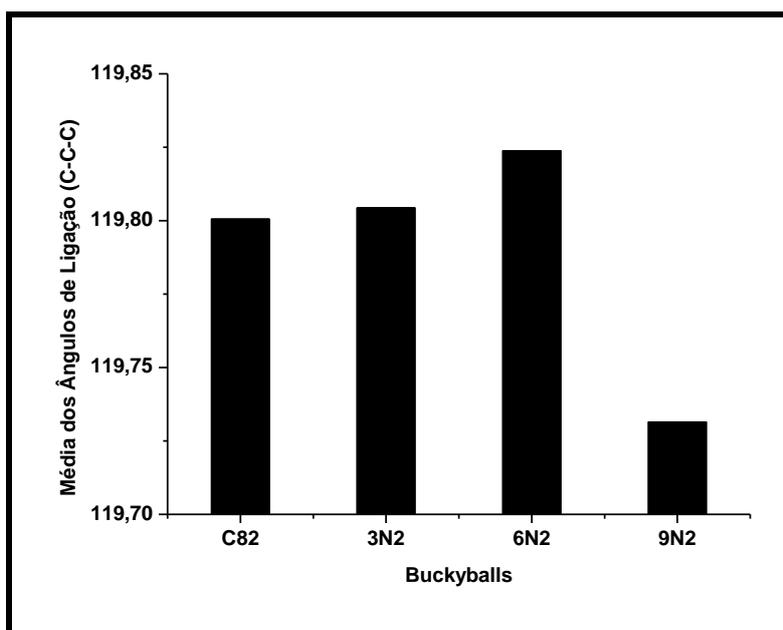


(a)

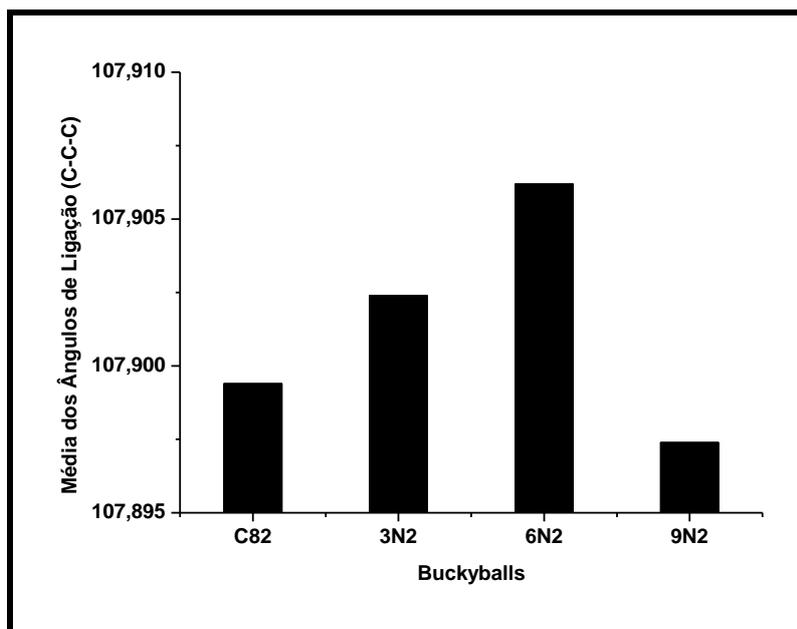
Figura 34. Sistema  $C_{82}@7O_2$  com a molécula  $O_3$  em destaque.

Na buckyball há poucas interações com as moléculas de nitrogênio (pouca variação angular provocada pelo armazenamento), o que se dá somente nos pentágonos (ver gráfico 84 (b)), isso é devido à observação de que os pentágonos como os seus orbitais interagem fortemente com os orbitais- $\pi$  dos nitrogênios – sistema  $C_{82}@9N_2$  – o que favorece ligação fraca nitrogênio-carbono.

Gráfico 84. Média dos Ângulos de Ligação dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nN_2$  para as aberturas nos hexágonos (a) e pentágonos (b).



(a)

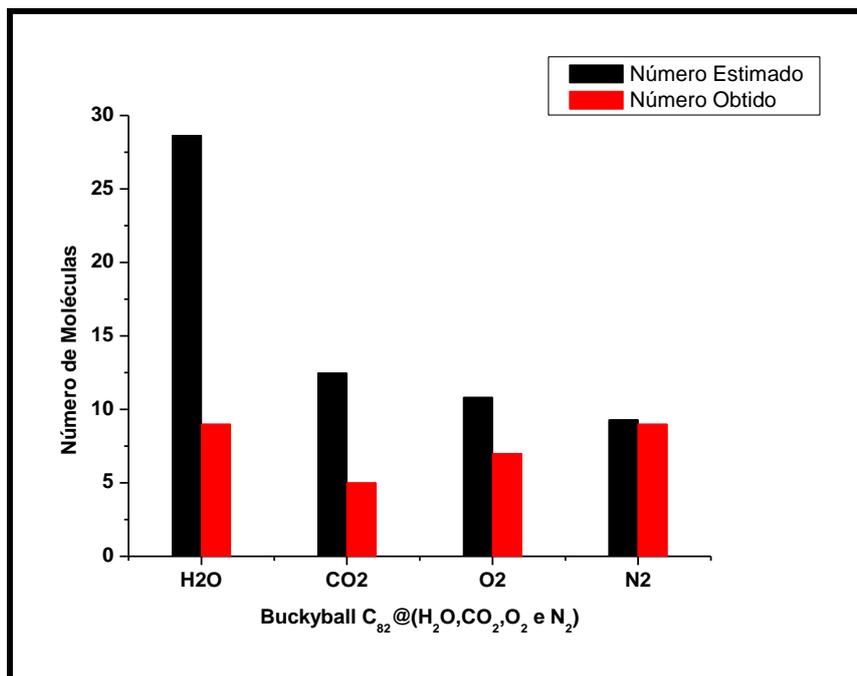


(b)

### 5.31.1. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>82</sub>.

Como um sistema sensível às reações químicas, a buckyball C<sub>80</sub> se contrai de modo a manter as moléculas de H<sub>2</sub>O no centro de sua estrutura o que indica maior interação carbono-água além do fato da pouca variação nas distâncias interatômicas dos hexágonos e dos pentágonos (o que denota a rigidez do C<sub>82</sub>). As moléculas de CO<sub>2</sub> modificaram o volume da buckyball, fato causado pelas deformações angulares presentes no CO<sub>2</sub>, apesar de que houve dissociação dos oxigênios nos sistema C<sub>82</sub>@7O<sub>2</sub> não houve significativa diferença de volume entre este e o sistema C<sub>82</sub>@4O<sub>2</sub>. De certa forma isto pode ser atribuído à simetria do C<sub>82</sub> (C<sub>2</sub>) que apresenta dois planos de simetria levando ao maior grau de liberdade para a dispersão das moléculas de oxigênio, pois este fato é influenciado pela alta concentração molecular no interior da buckyball (ver gráfico 85).

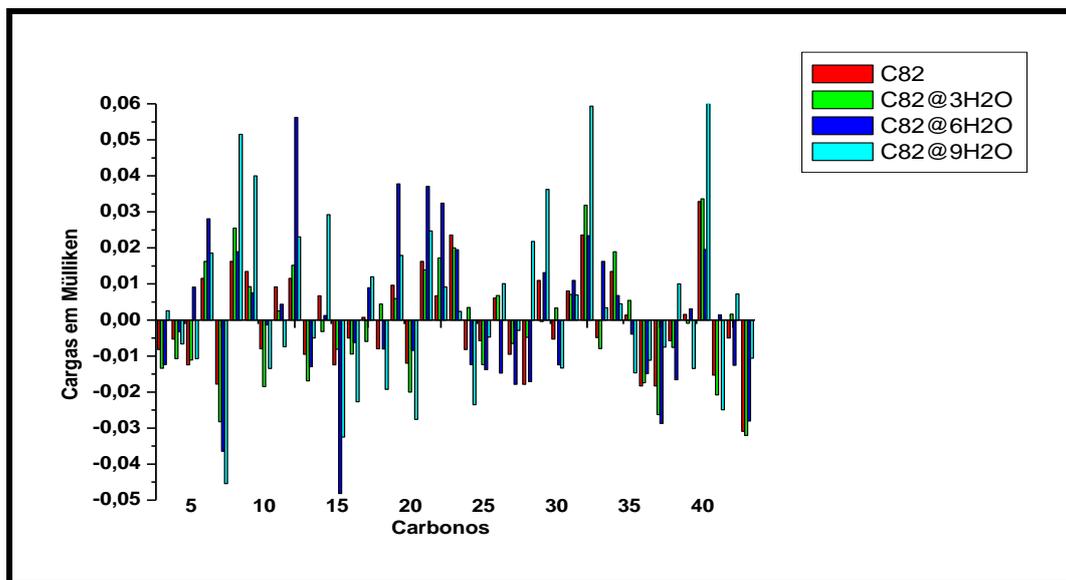
Gráfico 85. Número Comparativo de Moléculas H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas Buckyballs C<sub>82</sub>.



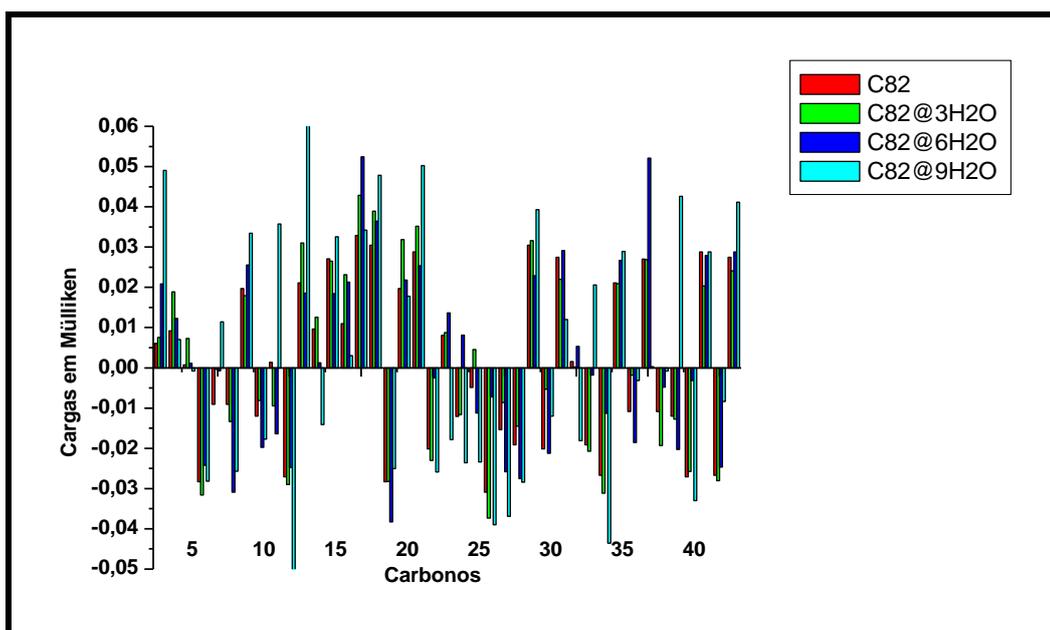
### 5.32.1. Cargas de Mülliken das Buckyballs C<sub>82</sub> com H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Todos os sistemas mostraram grande transferência de carga (água para carbono), isto pode ser atribuído ao alto momento dipolo da água que perturbou de maneira significativa a distribuição de carga da buckyball C<sub>82</sub>, que se comportou como grupo eletro aceitador [102] resultando em valores de carga positiva para os carbonos 38 e 52 (ponto 38 do gráfico 86 (a) e ponto 11 do gráfico 86 (b) respectivamente) (ver gráfico 86).

Gráfico 86. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nH_2O$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

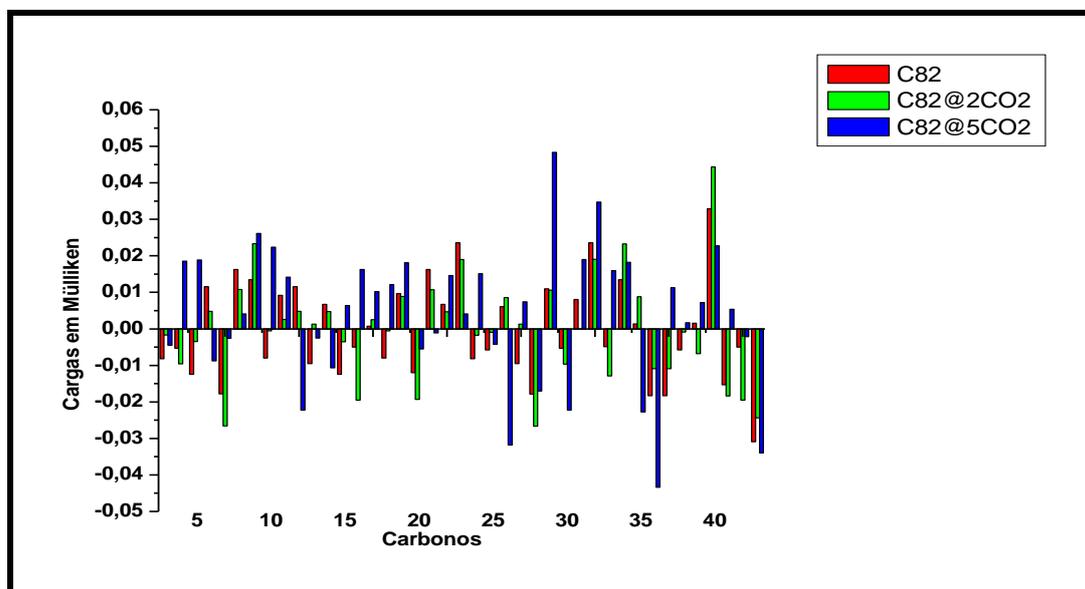


(b)

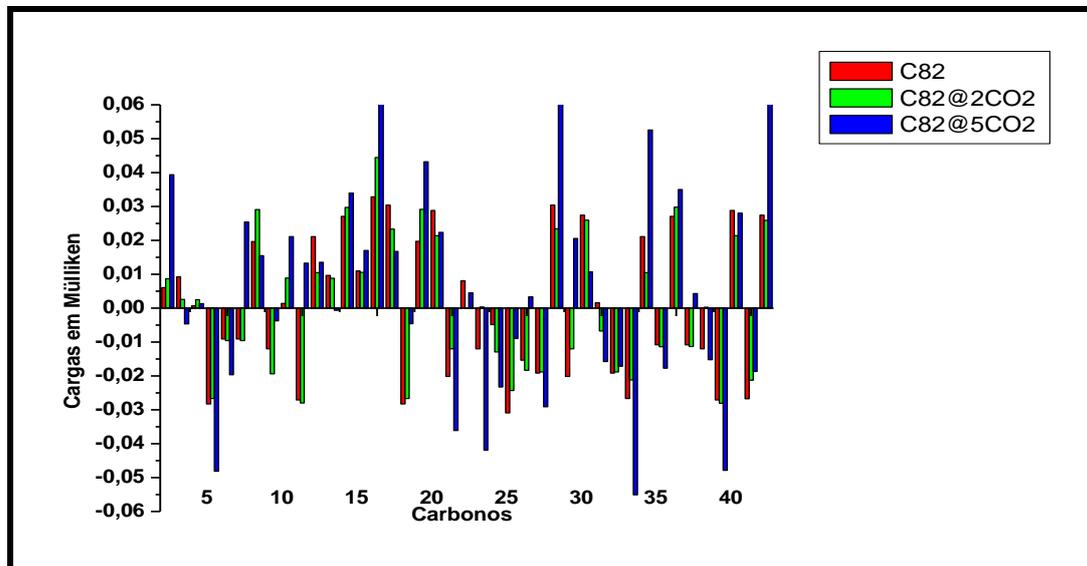
Somente o sistema com cinco moléculas de  $CO_2$  inseridas apresentou maiores cargas positivas, pois é o limite máximo de armazenamento conseguido para a buckyball  $C_{82}$ , aliado ao fato de uma ligeira deformidade angular presente em três moléculas  $CO_2$ , o que favorece a repulsão para eletrônico do  $CO_2$  com a interação do sistema  $\pi$  do  $C_{82}$  [45] e isso explica o

maior valor de carga positiva do carbono 27 (ponto 27 do gráfico 87 (a)) (ver gráfico 87 e figura 31).

Gráfico 87. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nCO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

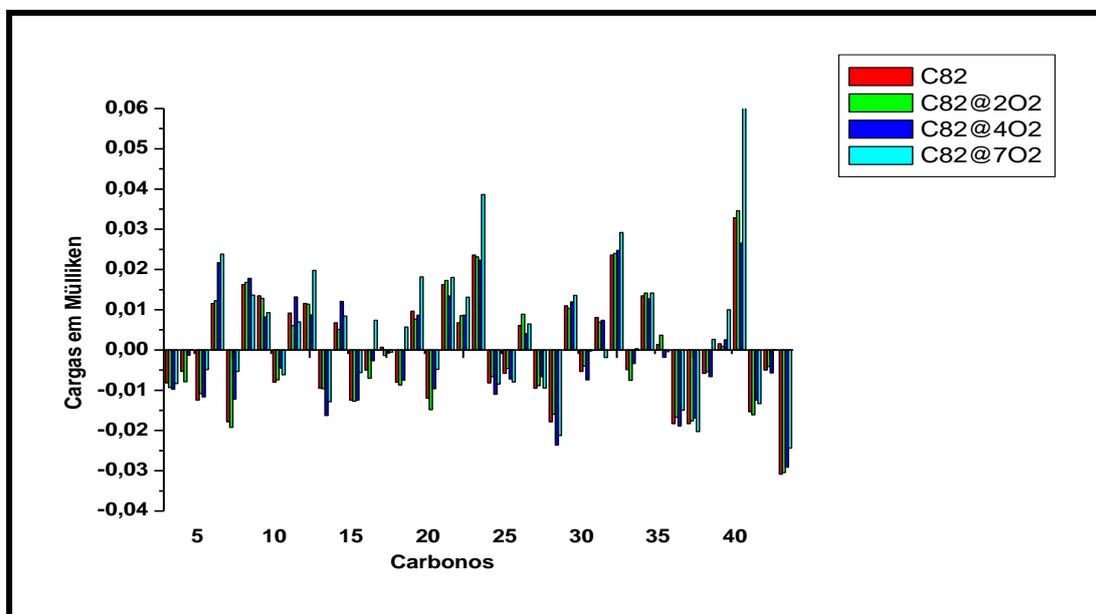


(b)

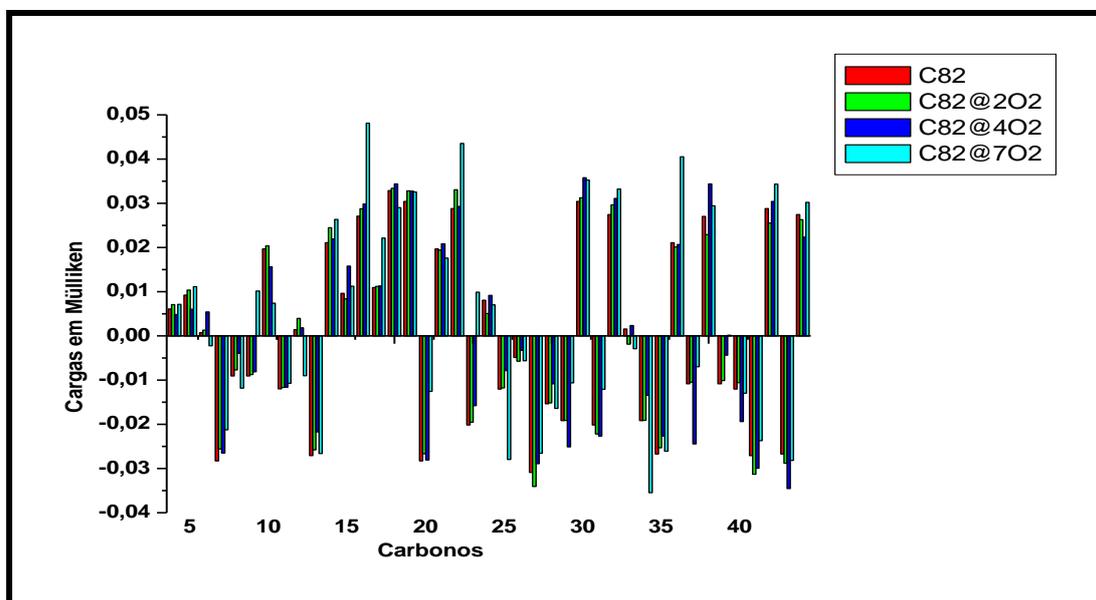
As variações das cargas dos carbonos foram evidentes em todos os sistemas com  $O_2$ , pois o oxigênio apresenta orbitais  $\pi$  o que favorece a mobilidade dos elétrons e também a alta eletronegatividade do mesmo, isso

causou perda de carga para o carbono 38 (ponto 38 do gráfico 88 (a)) (ver gráfico 88).

Gráfico 88. Cargas em Mülliken dos Sistemas  $C_{82}$  e  $C_{82}@nO_2$  para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

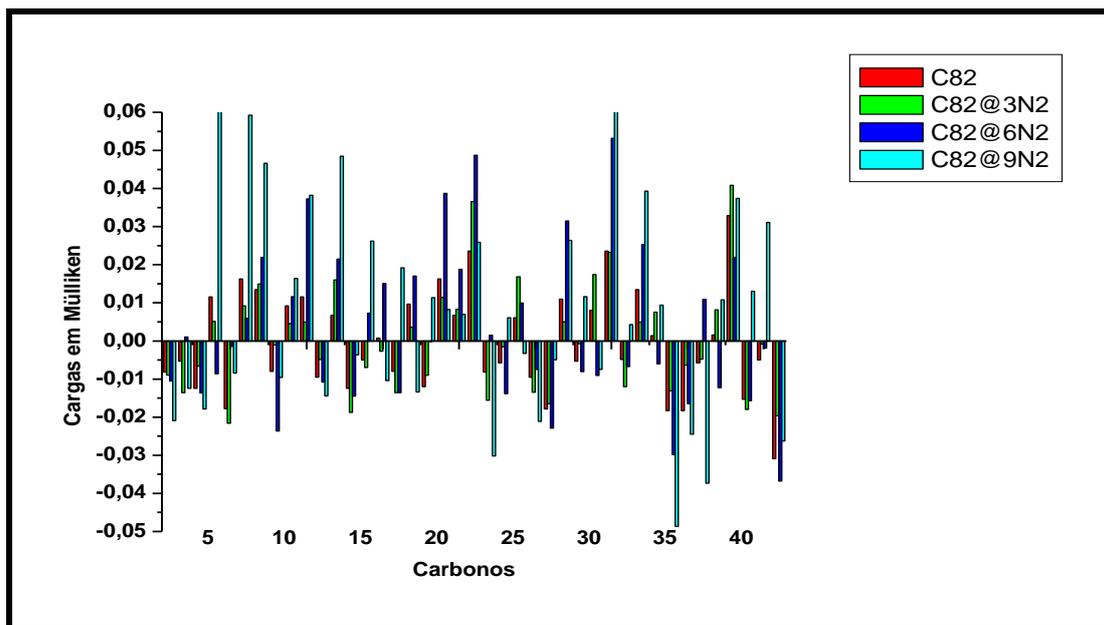


(b)

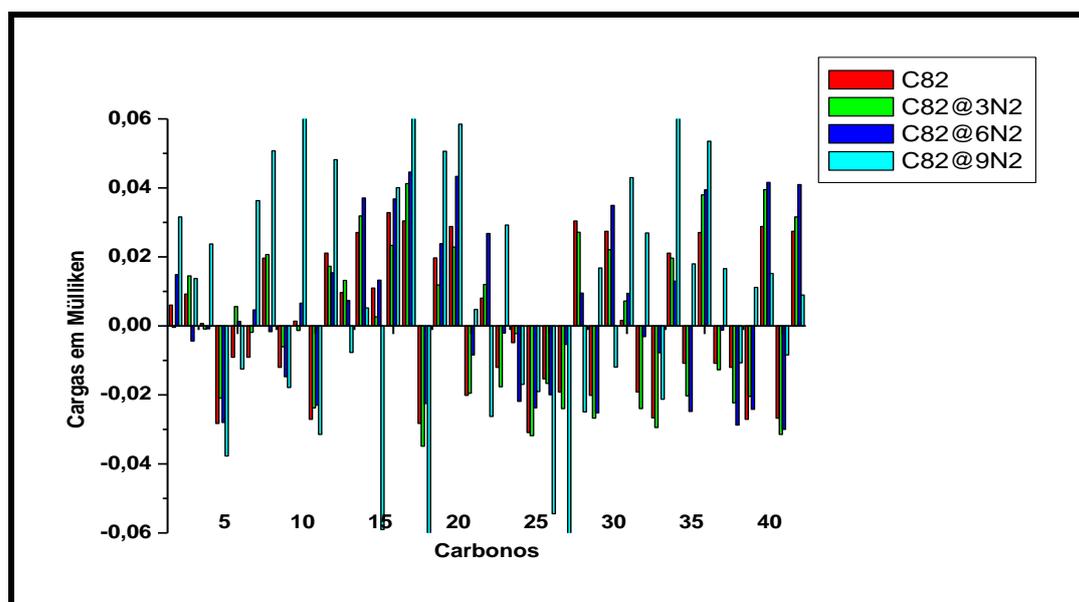
A ligação tripla (orbitais- $\pi$ ) facilitou a transferência de carga do carbono para  $N_2$  (presença de cargas positivas), pois os elétrons são mais livres, ou seja, estão mais dispersos na nuvem eletrônica e podem interagir facilmente

com os carbonos. Ocorreu formação de ligação simples C74-N97 tal que a molécula de nitrogênio N97-N98 apresentou ligação dupla, o que explica a transferência de carga dos nitrogênios para os carbonos 55, 58 e 67 respectivamente no sistema C<sub>82</sub>@9N<sub>2</sub> (ver gráfico 89 e figura 33 (c)).

Gráfico 89. Cargas em Mülliken dos Sistemas C<sub>80</sub> e C<sub>80</sub>@nN<sub>2</sub> para série de 30 carbonos (a) e (b).



(a)

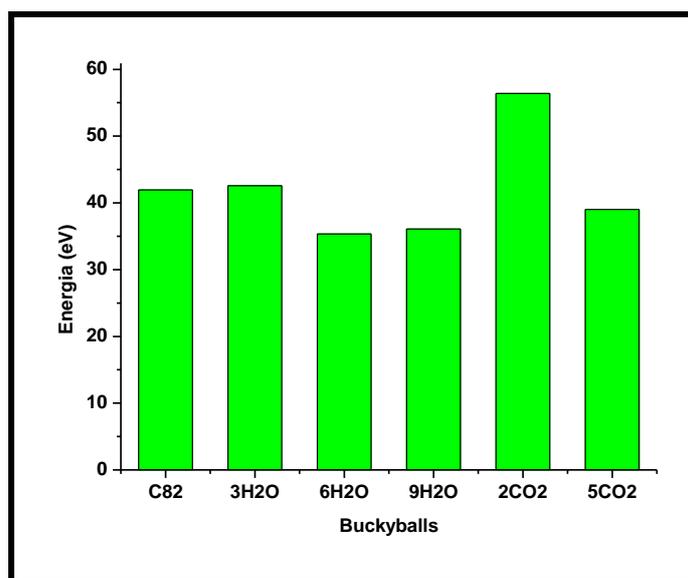


(b)

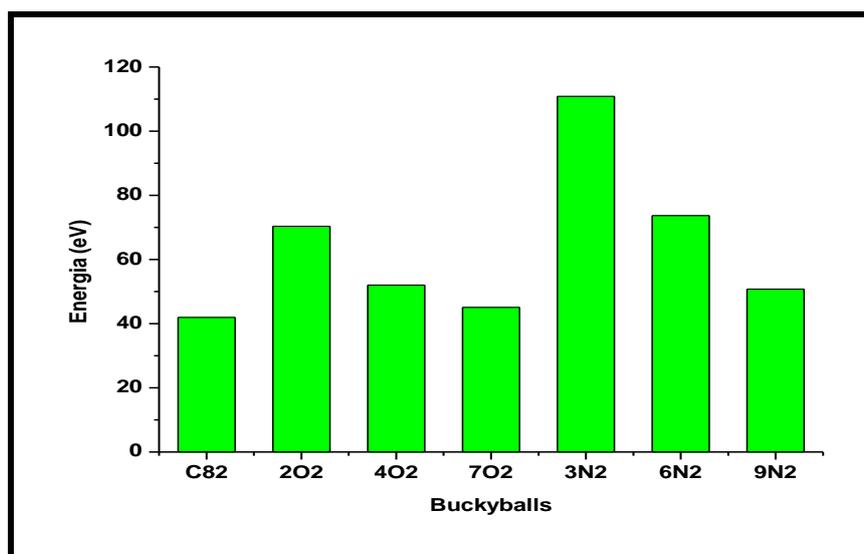
### 5.33.1. Energia das Buckyballs $C_{82}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

As variações de energia eletrônica foram causadas pela eletronegatividade dos oxigênios presentes nos sistemas analisados, pelos momentos dipolo das moléculas de água e deformidade angular das moléculas de gás carbônico (ver gráfico 90).

Gráfico 90. Energias das Buckyballs  $C_{82}$  com  $H_2O$  e  $CO_2$ .



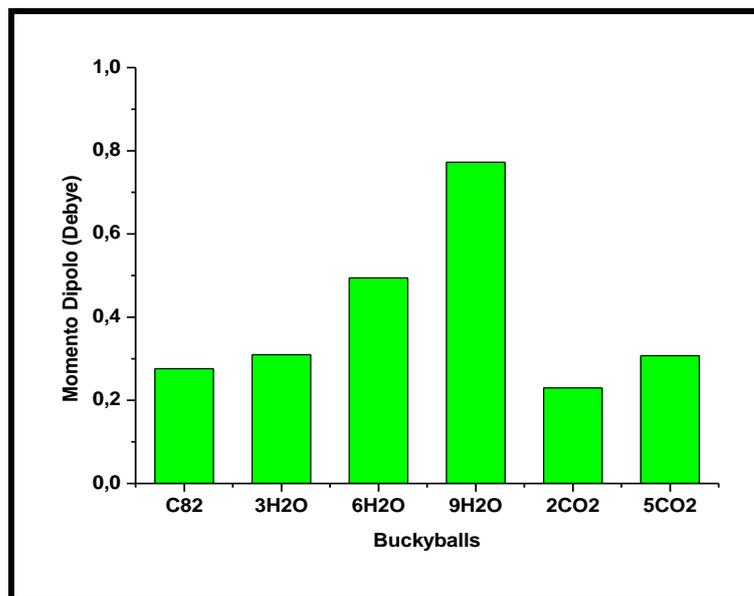
Os elétrons provenientes da densidade eletrônica (orbitais  $\pi$ ) das moléculas  $H_2O$  e  $CO_2$  foram o principal fator de variação das energias eletrônicas apresentadas e também a distribuição aleatória das moléculas inseridas que contribuiriam para maior interação com os carbonos (ver gráfico 91).

Gráfico 91. Energias das Buckyballs  $C_{82}$  com  $O_2$  e  $N_2$ .

#### 5.34.1. Momento Dipolo das Buckyballs $C_{82}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

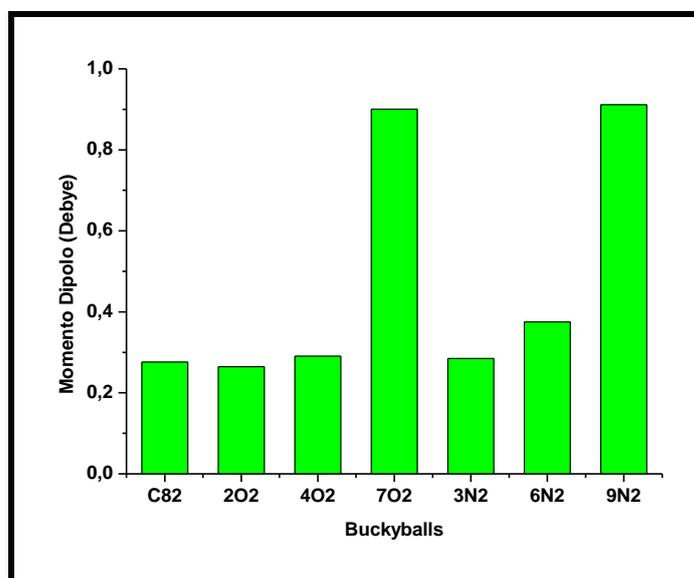
Com relação ao alto momento dipolo apresentado para os sistemas como  $H_2O$  e  $CO_2$  respectivamente, é explicado pelos seguintes fatores: (1) deformidade estrutural da buckyball  $C_{82}$  (simetria  $C_2$ ); (2) alto momento dipolo da molécula de água e por último (3) ligeira deformidade angular de  $CO_2$  no sistema  $C_{82}@5CO_2$ . O fato número 3 é de maior influência, pois dispersa com maior intensidade as moléculas do  $CO_2$  conduzindo ao aumento do momento dipolo (ver gráfico 92).

Gráfico 92. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>82</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>82</sub>@nH<sub>2</sub>O e C<sub>82</sub>@nCO<sub>2</sub>.



Mesma explicação apresentada para o gráfico 92 pode ser referenciada para o gráfico 93, além do fato de maior momento dipolo para o sistema com sete moléculas de O<sub>2</sub> e nove moléculas de N<sub>2</sub> respectivamente. Outros fatores como a presença de ligações- $\pi$ , maior dispersão das moléculas inseridas, interação com os carbonos da buckyball também influenciaram na variação do momento dipolo.

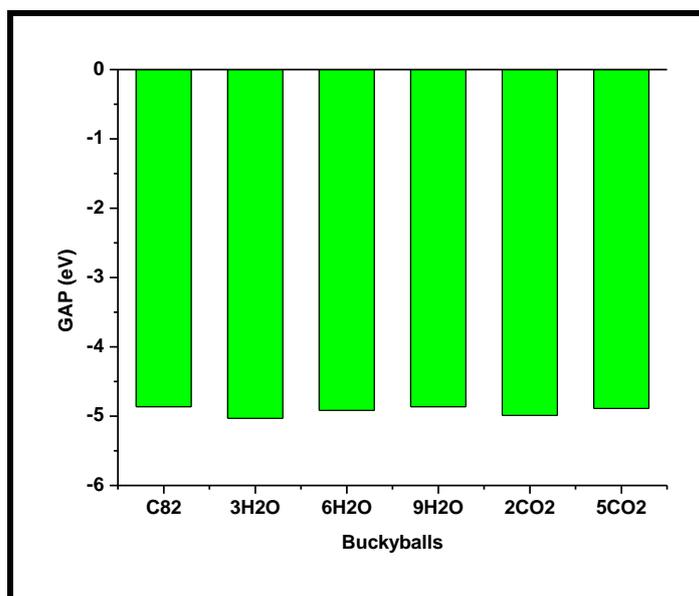
Gráfico 93. Momento de Dipolo Comparativo entre o C<sub>82</sub> e as Buckyballs Analisadas C<sub>82</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>82</sub>@nN<sub>2</sub>.



### 5.35.1. GAP (HOMO-LUMO) Comparativo das Buckyballs $C_{82}$ com $H_2O$ , $CO_2$ , $O_2$ e $N_2$ .

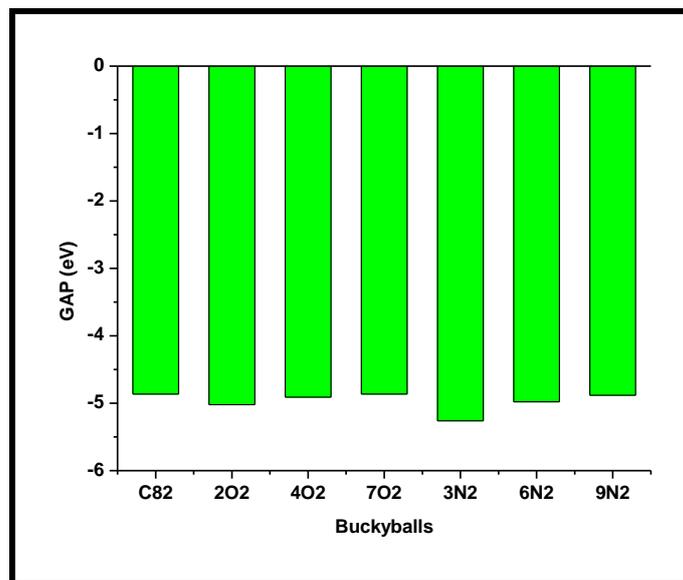
Maiores valores de GAP apresentado para os sistemas com maiores quantidades de moléculas inseridas, pois há maiores interações nos orbitais o que contriui para a diminuição das energias eletrônicas (ver gráfico 94).

Gráfico 94. GAP Comparativo entre o  $C_{82}$  e as Respectiveas Buckyballs  $C_{82}@nH_2O$  e  $C_{82}@nCO_2$ .



Mesmo apresentando maiores populações eletrônicas (orbitais- $\pi$ ) os oxigênios e os nitrogênios não estabilizaram o sistema  $C_{82}$  (menor GAP – sistema  $C_{82}@7O_2$  e  $C_{82}@9N_2$  respectivamente). Talvez a contribuição seja das diferentes interações por orbital existentes nas deformidades da estrutura do  $C_{82}$  que diminuiram os GAP apresentados e, portanto explica as diferenças (HOMO-LUMO) nos outros sistemas (ver gráfico 95).

Gráfico 95. GAP Comparativo entre o C<sub>82</sub> e as Respectivas Buckyballs C<sub>82</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>82</sub>@nN<sub>2</sub>.



### 5.36.1. Energias Totais de Entalpia e de Gibbs Comparativo das Buckyballs Analisadas

Nos trabalhos que avaliam a termodinâmica dos fulerenos [78-79], as dificuldades relatadas não se encontram na abordagem teórica computacional utilizada neste trabalho, como por exemplo, no manuseio das amostras, variações de pressão e de temperatura ambiente. O cálculo da entalpia e da energia de Gibbs obedece as seguintes equações genéricas [88,103]:

$$\Delta H_f^0(298K) = \sum_{\text{produtos}} (E_{\text{tot}} + ZPV + H_{\text{corr}}) - \sum_{\text{produtos}} (E_{\text{tot}} + ZPV + H_{\text{corr}}) \quad (\text{equação 8})$$

$$\Delta G_f^0(298K) = \sum_{\text{produtos}} (E_{\text{tot}} + ZPV + G_{\text{corr}}) - \sum_{\text{produtos}} (E_{\text{tot}} + ZPV + G_{\text{corr}}) \quad (\text{equação 9})$$

onde  $E_{\text{tot}}$  significa energia total, ZPV significa termo de correção de energia vibracional no estado fundamental,  $H_{\text{corr}}$  energia da entalpia corrigida termal e  $G_{\text{corr}}$  energia de Gibbs corrigida termal.

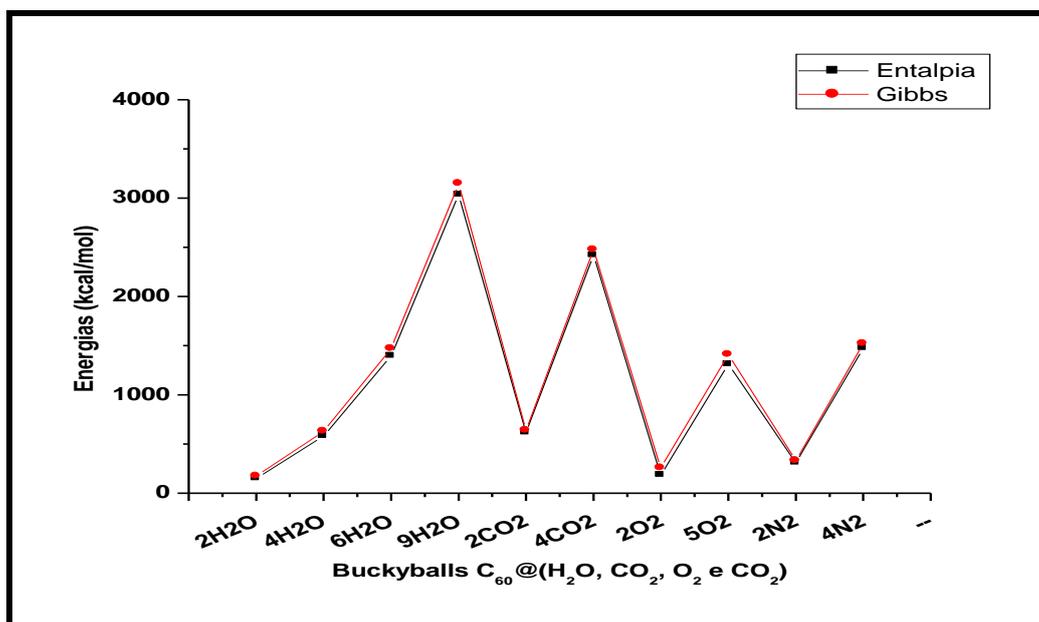
As equações 8 e 9 se referem ao processo de adição de moléculas em buckyballs que pode ser ilustrado da seguinte maneira:



onde o lado esquerdo da equação química 10 se refere aos reagentes e o lado direito aos produtos.

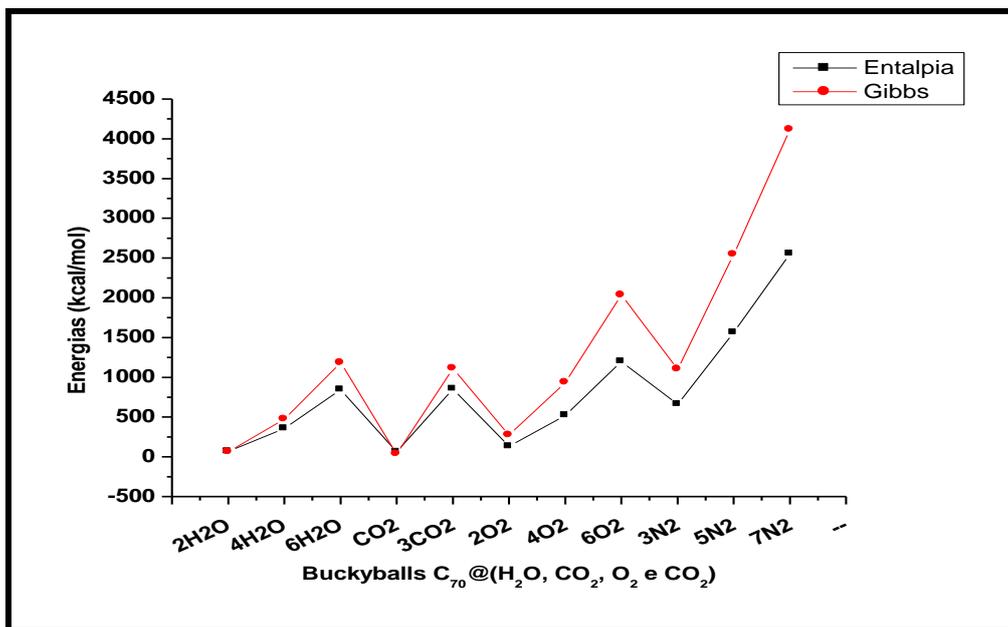
Os resultados mostram que para todos os sistemas analisados do  $C_{60}$  em interação com  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$  são endotérmicos e instáveis (valores positivos de energia de Gibbs). Dado a complexidade da obtenção do ponto de vista experimental, os resultados teóricos nas condições ideais de temperatura e pressão (298 K e 1 atm) indicam a impossibilidade da obtenção das referidas estruturas (ver gráfico 96).

Gráfico 96. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o  $C_{60}$  e as Respective Buckyballs  $C_{60}@nH_2O$ ,  $C_{60}@nCO_2$ ,  $C_{60}@nO_2$  e  $C_{60}@nN_2$ .



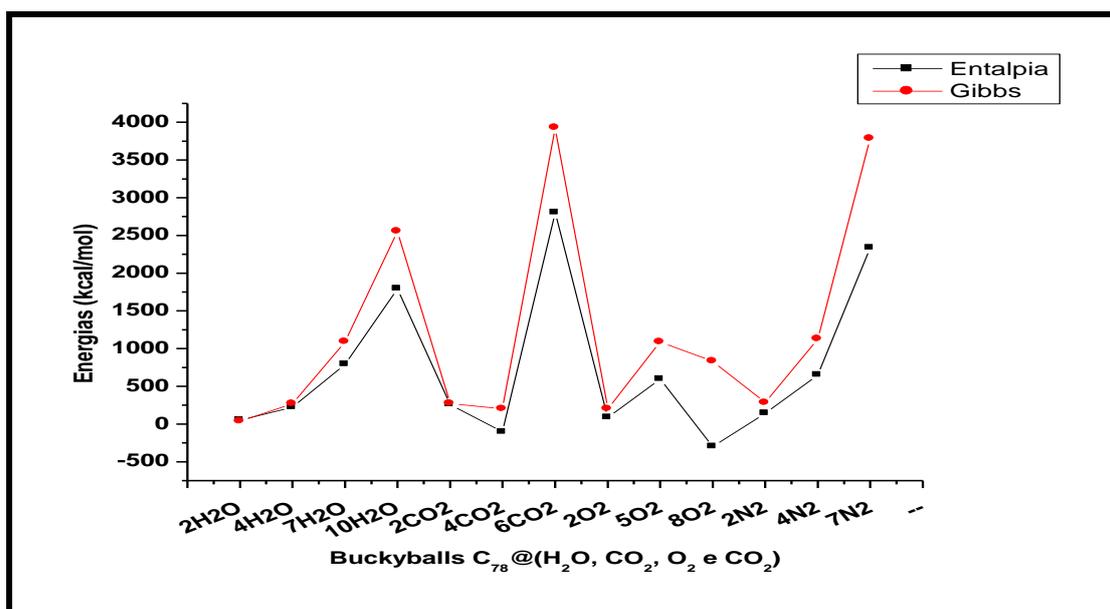
Como regra geral, quanto maior a entropia que o sistema apresenta, maior será a desordem molecular que está relacionada aos mais diversos estados espontâneos entre as mudanças permitidas de acordo com a segunda lei da termodinâmica [93]. Os sistemas  $C_{70}$  e espécies inseridas se apresentam endotermicamente instáveis, no entanto é importante salientar que não foi considerado o efeito do  $CO_2$  (pressão alta de vapor de carbono na síntese dos fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$ ) [80], pois o mesmo influencia nos valores de combustão [ver gráfico 97].

Gráfico 97. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o C<sub>70</sub> e as Respective Buckyballs C<sub>70</sub>@nH<sub>2</sub>O, C<sub>70</sub>@nCO<sub>2</sub>, C<sub>70</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>70</sub>@nN<sub>2</sub>.



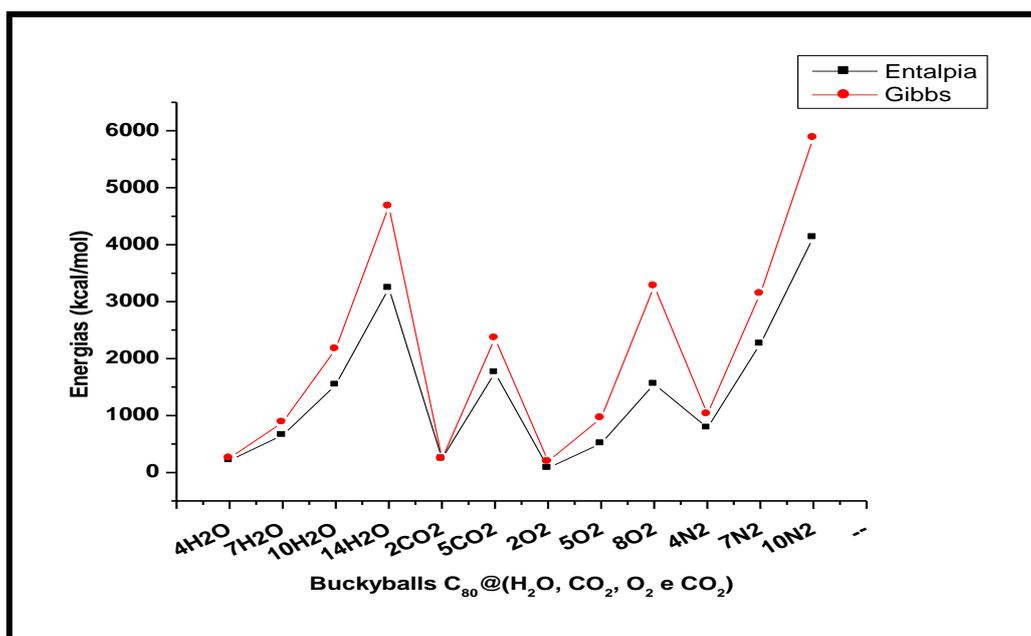
Como no gráfico anterior (gráfico 97), as buckyballs C<sub>78</sub>@(H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) se apresentam endotermicamente instáveis o que indica mais uma vez que não é possível sua obtenção em temperaturas nas CNTP (valores positivos de entalpia e de Gibbs) (ver gráfico 98).

Gráfico 98. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o C<sub>78</sub> e as Respective Buckyballs C<sub>78</sub>@nH<sub>2</sub>O, C<sub>78</sub>@nCO<sub>2</sub>, C<sub>78</sub>@nO<sub>2</sub> e C<sub>78</sub>@nN<sub>2</sub>.



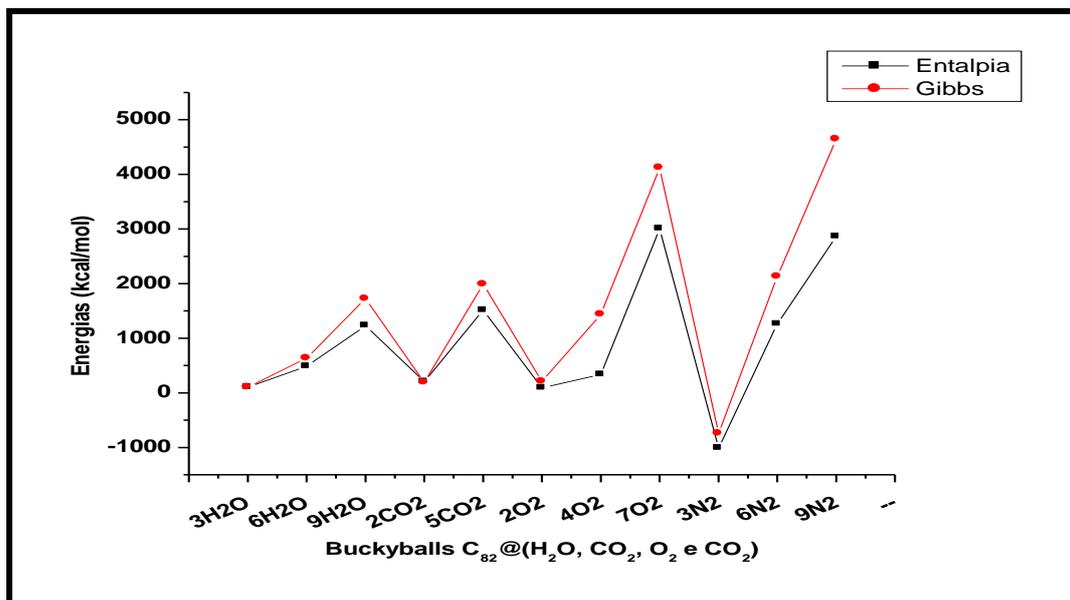
Conforme os princípios da termodinâmica, os sistemas  $C_{80}$  em interação com as espécies inseridas ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ ) não apresentam estabilidade energética e são endotérmicos, pois existe uma grande compressão dos átomos do fulereno sobre a cavidade interna o que explica tal observação (ver gráfico 99).

Gráfico 99. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o  $C_{80}$  e as Respective Buckyballs  $C_{80}@nH_2O$ ,  $C_{80}@nCO_2$ ,  $C_{80}@nO_2$  e  $C_{80}@nN_2$ .



Os resultados persistem em mostrar que sistemas como as buckyballs são instáveis, neste caso os  $C_{82}$  com as espécies inseridas não são diferentes eles são instáveis e endotérmicos, fatores como baixo grau de liberdade dentro da cavidade interna do fulereno, maior volume molar, alta pressão de compressão explicam estas observações (ver gráfico 100).

Gráfico 100. Energias de Entalpia e de Gibbs entre o  $C_{82}$  e as Respetivas Buckyballs  $C_{82}@nH_2O$ ,  $C_{82}@nCO_2$ ,  $C_{82}@nO_2$  e  $C_{82}@nN_2$ .



## 6. CONCLUSÃO

As estruturas das buckyballs ou fulerenos analisadas com maior quantidade de moléculas inseridas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ ) apresentaram diferentes estabilidades frente ao limite máximo de armazenamento de gases:  $\text{C}_{60}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{60}@4\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{60}@5\text{O}_2$  e  $\text{C}_{60}@4\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{70}@6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{70}@3\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{70}@6\text{O}_2$  e  $\text{C}_{70}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{78}@10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{78}@6\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{78}@8\text{O}_2$  e  $\text{C}_{78}@7\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{80}@14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{80}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{80}@8\text{O}_2$  e  $\text{C}_{80}@10\text{N}_2$ ;  $\text{C}_{82}@9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{82}@5\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_{82}@7\text{O}_2$  e  $\text{C}_{82}@9\text{N}_2$ . Para o armazenamento de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a estruturas mais viáveis seriam  $\text{C}_{60}$  e  $\text{C}_{80}$  por suportarem maiores pressões (maiores aglutinações moleculares no interior), por terem preservado suas simetrias e pequenas deformações estruturais. Para o armazenamento de  $\text{CO}_2$  também as estruturas  $\text{C}_{60}$  e  $\text{C}_{80}$  acomodaram essas moléculas aliado ao fato de maiores variações angulares, dispersão de carga na superfície interna e de apresentarem poucas deformações nos hexágonos e pentágonos. E por último o armazenamento de  $\text{O}_2$  e de  $\text{N}_2$ , respectivamente, seria viável pelo uso do  $\text{C}_{70}$  e do  $\text{C}_{80}$ , respectivamente, por serem estruturas estáveis com alto diâmetro interno e altamente simétricas, os gases são obtidos por técnicas de captação e produção industriais conhecidas, esta condição facilita na armazenagem de maiores quantidades dessas moléculas nas buckyballs  $\text{C}_{70}$  e  $\text{C}_{80}$  ao ponto do não rompimento estrutural e devido ao espaço interno disponível para extração das substâncias inseridas. Por definição termodinâmica, infelizmente nenhuma das estruturas relatadas são estáveis, para superar tal situação o efeito de interação solvente (água, dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio) e buckyball, pois seria uma solução possível de simulação computacional dessas estruturas conhecidas com parâmetros moléculas definidos, condições de pressão em síntese com o objetivo de elucidar interações moleculares de difícil análise do ponto de vista experimental.

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao Senhor Jesus Cristo que me deu vida abundante;
- ❖ À minha família pelo suporte psicológico insubstituível na realização desta etapa da minha vida;
- ❖ Ao meu orientador Dr. Kelson Mota pela colaboração na discussão e correção deste e outros trabalhos;
- ❖ Aos meus amigos inseparáveis Jackeline, Renilto e colegas Alexandre, Antônio, Greta, Adriana, Elizabeth, Renyer, Aristeu, Noam, Tâmisa, Cleuton e Elson que me deram incentivo;
- ❖ À CAPES pelo incentivo financeiro;
- ❖ Ao Programa de Pós Graduação em Química pela infraestrutura para realização do projeto de pesquisa da tese.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; “*Química Inorgânica*”, Bookman, 3ª edição, Porto Alegre, 2004, p. 340, 344-345.
2. FERGUSON, A. J.; BLACKBURN, J. L.; KOPIDAKIS, N.; “*Fullerenes and carbon nanotubes as acceptor materials in organic photovoltaics*”. *Materials Letters*, v. 90, p. 115–125, 2013.
3. IJIMA. S.; “*Carbon nanotubes: past, present, and future*”. *Physica B*, v. 323, p. 1-5, 2002.
4. KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.; “*C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*” *Nature*, v. 318, p. 162-163, 1985.
5. FOWLER. P. W.; “*Cylindrical Fullerenes: The Smallest Nanotubes?*”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 54, p. 1825-1833, 1993.
6. MARK, T.; “*Locking hydrogen into buckyballs*”. *Materials Today*. p. 9, 2005.
7. BIRKETT, P. R.; “*Fullerenes. Annual Reports Section “A” (Inorganic Chemistry)*”, v. 101, p. 429-451, 2005.
8. SCHUR, D. V.; TARASOV, B. P.; SHULGA, Y. M.; ZAGINAICHENKO, S. Y.; MATYSINA, Z. A.; POMYTKIN, A. P.; “*Hydrogen in fullerites*”. *Carbon*, v. 41 p. 1331–1342, 2003.
9. REMSKAR, M.; MRZEL. A.; “*Inorganic nanotubes: self-assembly and geometrical stabilisation of new compounds*”. *Vacuum* v. 71, p. 177–183, 2003.
10. POPOV, M.; KYOTANI, M.; KOGA. Y.; “*Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C and diamond*”. *Diamond and Related Materials*, v. 12, p. 833–839, 2003.
11. DAI, J.; XU, G.; DING, Y., LI. W.; “*The general structural character of carbon bucky-cages and the MS substructures of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>*”. *Microelectronic Engineering*, v. 66, p. 213–217, 2003.
12. IRLE, S.; ZHENG, G.; ELSTNER, M.; MOROKUMA, K.; “*Formation of Fullerene Molecules from Carbon Nanotubes: A Quantum Chemical Molecular Dynamics Study*”. *NanoLetters*, v. 3, p. 465-470, 2003.
13. LINNOLAHTI, M.; PAKKANEN. T. A.; “*Molecular Structures of Alumina Nanoballs and Nanotubes: A Theoretical Study*”. *Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 1184-1189, 2004.

14. FROUDAKIS, G. E.; "Hydrogen Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes: A Combined Quantum-Mechanics/Molecular-Mechanics Study". NanoLetters, v. 1. p. 179-182, 2001.
15. CAHILL, P. A.; ROHLFING, C. M.; "Theoretical Studies of Derivatized Buckyballs and Buckytubes". Tetrahedron, v. 52, p. 5247-5256, 1996.
16. JOHNSON, H. R.; ZUCKERMAN, B.; Evolution of Peculiar Red Giant Stars: Proceedings of the IAU Colloquium, 106<sup>th</sup> Edition, Cambridge University Press, Cambridge, p. 285, 1989.
17. HAYMET, A. D. J.; "C<sub>120</sub> and C<sub>60</sub>: Archimedean solids constructed from sp<sup>2</sup> hybridized carbon atoms", Chemical Physics Letters, v. 122, p. 421-424, 1985.
18. DIETZ, T. G.; DUNCAN, M. A.; POWERS, D. E.; SMALLEY, R. E.; "Laser production of supersonic metal cluster beams". Journal of Chemical Physics, v. 74, p. 6511-6512, 1981.
19. CURL, R. E.; "Pre-1990 evidence for the fullerene proposal". Carbon, v. 30(8), p. 1149-1155, 1992.
20. SMALLEY, R. E.; "Self-assembly of the fullerenes". Accounts of Chemical Research, v. 25(3), p. 98-105, 1992.
21. SCHULMAN, J. M.; DISCH, R. L.; MILLER, M. A.; PECK, R. C.; "Symmetrical clusters of carbon atoms: The C<sub>24</sub> and C<sub>60</sub> molecules", Chemical Physics Letters, v. 141, p. 45-48, 1987.
22. YANNONI, C. S.; BERNIER, P. P.; BETHUNE, D. S.; MEIJER, G.; SALEM, J. R.; "NMR determination of the bond lengths in C<sub>60</sub>". Journal of the American Chemical Society, v. 113(8), p. 3190-3192, 1991.
23. SCHMALZ, T. G.; KLEIN, D. J.; in: Buckminsterfullerenes, eds. E.W. Billups and M.A. Ciufolini, VCH, New York, 1993, p. 83.
24. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C.; "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes". Academic Press, San Diego, 1996.
25. AJIE, H.; ALVAREZ, M. M.; ANZ, S. J.; BECK, R. D.; DIEDERICH, F.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R.; KRÄTSCHMER, W.; RUBIN, Y.; SHRIVER, K. E.; SENSHARMA, D.; WHETTEN, R. L.; "Characterization of the soluble all-carbon molecules C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>". Journal of Physical Chemistry, v. 94(24), p. 8630-8633, 1990.

- 26 WEISKE, T.; BÖHME, D. K.; HRUSAK, J.; KRÄTSCHMER, W.; SCHWARZ, H.; "Endohedral Cluster Compounds: Inclusion of Helium within  $C_{50}^{\oplus}$  and  $C_{70}^{\oplus}$  through Collision Experiments". *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 30(7), p. 884-886, 1991.
- 27 CIOSLOWSKI, J.; FLEISCHMANN, E. D. "Endohedral complexes: Atoms and ions inside the  $C_{60}$  cage". *Journal of Chemical Physics*, v. 94, p. 3730-3734, 1991.
- 28 KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R.; "Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon". *Nature*, v. 347, p. 354-358, 1990.
- 29 WANG, T.-S.; FENG, L.; WU, J.-Y.; XU, W.; XIANG, J.-F.; TAN, K.; MA, Y.-H.; ZHENG, J.-P.; JIANG, L.; LU, X.; SHU, C.-Y.; WANG, C.-R.; "Planar Quinary Cluster inside a Fullerene Cage: Synthesis and Structural Characterizations of  $Sc_3NC@C_{80-I_h}$ ". *Journal of the American Chemical Society*, v. 132(46), p. 16362-16364, 2010.
- 30 DUNSCH, L.; YANG, S.; ZHANG, L.; SVITOVA, A.; OSWALD, S.; POPOV, A. A.; "Metal Sulfide in a  $C_{82}$  Fullerene Cage: A New Form of Endohedral Clusterfullerenes". *Journal of the American Chemical Society*, v. 132(15), p. 5413-5421, 2010.
- 31 WANG, L. S.; ALFORD, J. M.; CHAI, Y.; DIENER, M.; ZHANG, J.; MCCLURE, S. M.; GUO, T.; SCUSERIA, G. E.; SMALLEY, R. E.; "The electronic structure of  $Ca@C_{60}$ ", *Chemical Physics Letters*, v. 207, p. 354-358, 1993.
- 32 KIKUCHI, K.; SUZUKI, S.; NAKAO, Y.; NAKAHARA, N.; WAKABAYASHI, T.; SHIROMARU, H.; SAITO, K.; IKEMOTO, I.; ACHIBA, Y.; "Isolation and characterization of the metallofullerene  $LaC_{82}$ ", *Chemical Physics Letters*, v. 216, p. 67-71, 1993.
- 33 FUNASAKA, H.; YAMAMOTO, K.; SAKURAI, K.; ISHIGURO, T.; SUGIYAMA, K.; TAKAHASHI, T.; KISHIMOTO, Y.; *Preparation of Fullerene Derivatives by Resistive Heating With Graphite Crucible*. In *Taylor & Francis*, v. 1, p. 437-448, 1993.
- 34 JANSEN, M.; PETERS, G.; WAGNER, N. "Zur Bildung von Fullerenen und endohedralen Metallofullerenen: Darstellung im Hochfrequenzofen". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (Journal of Inorganic and General Chemistry)*, 1995, v. 621(4), p. 689-693, 1995.

- 35 YOSHIE, K.; KASUYA, S.; EGUCHI, K.; YOSHIDA, T.; "Novel method for  $C_{60}$  synthesis: A thermal plasma at atmospheric pressure". Applied Physics Letters, v. 61, p. 2782-2783, 1992.
- 36 CAMPBELL, E. E. B.; FANTI, M.; HERTEL, I. V.; MITZNER, R.; ZERBETTO, F.; "The hyperpolarisability of an endohedral fullerene:  $Li@C_{60}$ ". Chemical Physics Letters, v. 288(1), p. 131-137, 1998.
- 37 SYAMALA, M. S.; CROSS, R. J.; SAUNDERS, M.; " $^{129}Xe$  NMR Spectrum of Xenon Inside  $C_{60}$ ". Journal of the American Chemical Society, v. 124(21), p. 6216-6219, 2002.
- 38 PENG, R. F.; CHU, S. J.; HUANG, Y. M.; YU, H. J.; WANG, T. S.; JIN, B.; FU, Y. B.; WANG, C. R.; "Preparation of  $He@C_{60}$  and  $He_2@C_{60}$  by an explosive method". Journal of Materials Chemistry, v. 19, p. 3602-3605, 2009.
- 39 MURATA, Y.; MURATA, M.; KOMATSU, K.; "100% Encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of  $H_2@C_{60}$ ". Journal of the American Chemical Society, 125(24), p. 7152-7153, 2003.
- 40 WAKABAYASHI, T.; ACHIBA, Y.; "A model for the  $C_{60}$  and  $C_{70}$  growth mechanism". Chemical Physics Letters v. 190, p. 465-468, 1992.
- 41 SAITO, Y.; YOKOYAMA, S.; INAKUMA, M.; SHINOHARA, H.; "An ESR study of the formation of  $La@C_{82}$  isomers in arc synthesis". Chemical Physics Letters, v. 250, p. 80-84, 1996.
- 42 DORN, H. C.; STEVENSON, S.; RICE, G.; GLASS, T.; HARICH, K.; CROMER, F.; JORDAN, M. R.; CRAFT, J.; HADJU, E.; BIBLE, R.; OLMSTEAD, M. M.; MAITRA, K.; FISHER, A. J.; BALCH, A. L.; "Small-bandgap endohedral metallofullerenes in high yield and purity". Nature, v. 401, p. 55-57, 1999.
- 43 MURPHY, T. A.; PAWLIK, T.; WEIDINGER, A.; HOHNE, M.; ALCALA, R.; SPAETH, J. M.; "Observation of Atomlike Nitrogen in Nitrogen-Implanted Solid  $C_{60}$ ". Physical Review Letters, v. 77, p. 1075, 1996.
- 44 KNAPP, C.; WEIDEN, N.; KASS, K.; DINSE, K. P.; PIETZAK, B.; WAIBLINGER, M.; WEIDINGER, A.; "Electron paramagnetic resonance study of atomic phosphorus encapsulated in  $[60]$ fullerene". Molecular Physics, v. 95(5), p. 999-1004, 1998.

- 45 YAMAMOTO, K.; SAUNDERS, M.; KHONG, A.; CROSS, R. J.; GRAYSON, M.; GROSS, M. L.; BENEDETTO, A. F.; WEISMAN, R. B.; "Isolation and Spectral Properties of  $Kr@C_{60}$ , a Stable van der Waals Molecule". *Journal of the American Chemical Society*, v. 121(7), p. 1591-1596, 1999.
- 46 DING, J. Q.; YANG, S. H.; "Efficient *N,N*-Dimethylformamide Extraction of Endohedral Metallofullerenes for HPLC Purification". *Chemistry of Materials*, v. 8, p. 2824-2827, 1996.
- 47 SHINOHARA, H.; TAKATA, M.; NISHIBORI, E.; SAKATA, M.; "Synchrotron Radiation for Structural Chemistry—Endohedral Natures of Metallofullerenes Found by Synchrotron Radiation Powder Method". *Structural Chemistry*, v. 14(1), p. 23-38, 2003.
- 48 TAKATA, M.; NISHIBORI, E.; SAKATA, M.; SHINOHARA, H.; *Charge density level structures of endohedral metallofullerenes by the MEM/Rietveld method. In Fullerene-Based Materials: Structures and Properties. Structure and Bonding*, v. 109, p 59-84, 2004.
- 49 JOHNSON, R. D.; DEVRIES, M. S.; SALEM, J.; BETHUNE, D. S.; YANNONI, C. S.; "Electron paramagnetic resonance studies of lanthanum-containing  $C_{82}$ ". *Nature*, v. 355, p. 239-240, 1992.
- 50 DUNSCH, L.; YANG, S.; "Metal Nitride Cluster Fullerenes: Their Current State and Future Prospects". *Small*, v. 3(8), p. 1298-1320, 2007.
- 51 CHAUR, M. N.; MELIN, F.; ORTIZ, A. L.; ECHEGOYEN, L.; "Chemical, Electrochemical, and Structural Properties of Endohedral Metallofullerenes". *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 48(41), p. 7514-7538, 2009.
- 52 CHAUR, M. N.; VALENCIA, R.; RODRIGUEZ-FORTEA, A.; POBLET, J. M.; ECHEGOYEN, L.; "Trimetallic Nitride Endohedral Fullerenes: Experimental and Theoretical Evidence for the  $M_3N^{6+}@C_{2n}^{6-}$  model". *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 48(8), p. 1425-1428, 2009.
- 53 POPOV, A. A.; DUNSCH, L.; "Structure, Stability, and Cluster-Cage Interactions in Nitride Clusterfullerenes  $M_3N@C_{2n}$  ( $M = Sc, Y; 2n = 68-98$ ): a Density Functional Theory Study". *Journal of the American Chemical Society*, v. 129(38), p. 11835-11849, 2007.

- 54 POPOV, A. A.; KRAUSE, M.; YANG, S. F.; WONG, J.; DUNSCH, L.; “”. Journal of Physical Chemistry B, v. 111, p. 3363-, 2007.
- 55 NAGASE, S.; KOBAYASHI, K.; AKASAKA, T.; “”. Journal of Molecular Structure (THEOCHEM), v. 398, p. 221-227, 1997.
- 56 KOBAYASHI, K.; NAGASE, S.; AKASAKA, T.; “*Endohedral dimetallofullerenes Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub> and La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Are the metal atoms still inside the fullerene cages?*”. Chemical Physics Letters v. 261, p. 502-506, 1996.
- 57 SUZUKI, M.; LU, X.; SATO, S.; NIKAWA, H.; MIZOROGI, N.; SLANINA, Z.; TSUCHIYA, T.; NAGASE, S.; AKASAKA, T.; “*Where Does the Metal Cation Stay in Gd@C<sub>2v</sub>(9)-C<sub>82</sub>? A Single-Crystal X-ray Diffraction Study*”. Inorganic Chemistry, v. 51(9), p. 5270-5273, 2012.
- 58 YANG, S.; LIU, F.; CHEN, C.; JIAO, M.; WEI, T.; “*Fullerenes encaging metal clusters—clusterfullerenes*”. Chemical Communications, v. 47, p. 11822-11839, 2011.
- 59 LU, X.; AKASAKA, T.; NAGASE, S.; “*Chemistry of endohedral metallofullerenes: the role of metals*”. Chemical Communications, v. 47, p. 5942-5957, 2011.
- 60 YAMADA, M.; TSUCHIYA, T.; AKASAKA, T.; NAGASE, S.; “*In-depth understanding of  $\pi$ -electron systems: New vistas in fullerene endohedrals*”. Pure and Applied Chemistry, v. 82(4), p. 757-767, 2010.
- 61 YANG, S.; LIU, F.; CHEN, C.; ZHANG, W.; “*Novel Endohedral Mixed Metal Nitride Clusterfullerenes: Synthesis, Structure and Property*”. Progress in Chemistry, v. 22(10), p. 1869-1881, 2010.
- 62 AKASAKA, T.; YAMADA, M.; NAGASE, S.; “*Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages*”. Accounts of Chemical Research, v. 43(1), p. 92-102, 2010.
- 63 AKASAKA, T.; MAEDA, Y.; TSUCHIYA, T.; LU, X.; TAKANO, Y.; NAGASE, S.; “*Current progress on the chemical functionalization and supramolecular chemistry of M@C<sub>82</sub>*”. Nanoscale, v. 3, p. 2421-2429, 2011.
- 64 CARDONA, C. M.; “*Functionalization of Endohedral Metallofullerenes*”. Current Organic Chemistry, v. 16(9), p. 1095-1108, 2011.

- 65 KUMAR, R.; RANI, A.; "Structure and electronic properties of  $Hn@C_{20}$  molecule". *Physica B: Condensed Matter*, v. 406(5), p. 1173–1177, 2011.
- 66 GAO, F.; ZHAO, G.; YANG, S.; SPIVEY, J. J.; "Nitrogen-Doped Fullerene as a Potential Catalyst for Hydrogen Fuel Cells". *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, p. 3315–3318, 2013.
- 67 SONG, X.; MA, Y.; WANG, C.; LUO, Y.; "Energy landscape inside the cage of neutral and charged  $N@C_{60}$ ". *Chemical Physics Letters*, v. 517 (4-6), p. 199–203, 2011.
- 68 GANJI, M. D.; MOHSENI, M.; GOLI, O.; "Modeling complexes of  $NH_3$  molecules confined in  $C_{60}$  fullerene". *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, v. 913 (1-3), p. 54–57, 2009.
- 69 MESSAOUDA, M.; BEN, MOUSSA, F.; TANGOUR, B.; SZWARC, H.; ABDERRABBA, M.; "Addition of bio-organic compounds on  $C_{60}$ : A semi-empirical investigation of its reactivity with glycine". *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, v. 809 (1-3), p. 153–159, 2007.
- 70 AN, Y.-P.; YANG, C.-L.; WANG, M.-S.; MA, X.-G.; WANG, D.-H.; "Geometrical and Electronic Properties of the Clusters of  $C_{20}$  Cage Doped with Alkali Metal Atoms". *Journal of Cluster Science*, v. 22, n. 1, p. 31–39, 2011.
- 71 CHEN, Y.-M.; SHI, J.; RUI, L.; GUO, Q.-X.; "Theoretical study on  $C_{32}$  fullerenes and their endohedral complexes with noble gas atoms". *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, v. 907 (1-3), p. 104–108, 2009.
- 72 RAMACHANDRAN, C. N.; ROY, D.; SATHYAMURTHY, N.; "Host–guest interaction in endohedral fullerenes". *Chemical Physics Letters*, v. 461 (1-3), p. 87–92, 2008.
- 73 YIN, J.; ZHANG, S.; SUN, Z.; LI, X.; "Interactions between  $C_{70}$  and encapsulated Beryllium atom". *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, v. 816(1-3), p. 53–57, 2007.
- 74 STEELE, W. V.; CHIRICO, R. D.; SMITH, N. K.; BILLUPS, W. E.; ELMORE, P. R.; WEELER, A. E.; "Standard enthalpy of formation of buckminsterfullerene". *Journal of Physical Chemistry*, v. 96(12), p. 4731–4733, 1992.

- 75 BECKHAUS, H. D.; RUCHARDT, C.; KAO, M.; DIEDERICH, F.; FOOTE, C. S.; “*The Stability of Buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>): Experimental Determination of the Heat of Formation (pages 63–64)*”. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 31(1), p. 63–64, 1992.
- 76 DIOGO, H. P.; MINAS DA PIEDADE, M. E.; DENNIS, T. J. S.; HARE, D. P.; KROTO, H. W.; TAYLOR, R.; WALTON, D. R. M.; “*Enthalpies of formation of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and of the parent ions C<sub>60</sub><sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>2+</sup>, C<sub>60</sub><sup>3+</sup> and C<sub>60</sub><sup>-</sup>*”. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 89, p. 3541–3544, 1993.
77. KIYOBAYASHI, T.; SAKIYAMA, M.; “*Combustion Calorimetric Studies on C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>*”. *Fullerene Science Technology*, v. 1(3), p. 269–273, 1993.
- 78 KOLESOV, V. P.; PIMENOVA, S. M.; PAVLOVICH, V. K.; TAMM, N. B.; KURSKAYA, A. A.; “*Enthalpies of combustion and formation of fullerene C<sub>60</sub>*”. *Journal of Chemical Thermodynamics*, p. 1121–1125, 1996.
- 79 PIMENOVA, S. M.; MELKHANOVA, S. V.; KOLESOV, V. P.; “*Thermochemical determination of the enthalpies of combustion and formation of fullerene C<sub>70</sub>*”, v. 35, p. 189–193, 2003.
- 80 UHLI, F.; RUDZIN, J. M.; “*Computing the relative gas-phase populations of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: Beyond the scale*”, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 19, p. 216–221, 2001.
- 81 ALCÁCER, L.; *Introdução à Química Computacional*, 1ª edição, IST Press, Portugal, 2007, p. 191-192.
- 82 BLINDER, S. M.; “*Basic Concepts of Self-Consistent-Field Theory*”. *American Journal of Physics*, v. 33(6), p. 431, 1965.
- 83 CRAMER, C. J.; SMITH, B. A.; “*Trimethylenemethane. Comparison of Multiconfiguration Selfconsistent Field and Density Functional Methods for a Non-Kekulé Hydrocarbon*”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100(23), p. 9664-9670, 1996.
- 84 DEWAR, M. J. S.; HASHMALL, J. A.; VENIER, C. G.; “*Ground states of conjugated molecules. IX. Hydrocarbon radicals and radical ions*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 90(8), p. 1953-1957, 1968.

- 85 DEWAR, M. J. S., JIE, C., AND YU, J.; “*SAM1: The first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models*”. *Tetrahedron*, v. 49(23), p. 5003-5038, 1993.
- 86 DEWAR, M. J. S., ZOEBSCH, E. G., HEALY, E. F., AND STEWART, J. J. P.; “*Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107(13), p. 3902-3909, 1985.
- 87 MORGON, N. H., COUTINHO, K., “*Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*”, 1ª edição, Editora Livraria da Física, 2007, p. 32-33, 39-40.
- 88 FORESMAN, J. B.; FRISCH, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2<sup>nd</sup> Edition*, Gaussian Inc. USA, 1996.
- 89 B. L. ZHANG, C. H. XU, C. Z. WANG, C. T. CHAN, K. M. HO.; “*Systematic study of structures and stabilities of fullerenes*”. *Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics*, v. 46(11), p. 7333-7336, 1992.
- 90 SPERANDIO, F. F.; SHARMA, S. K.; WANG, M. S. J.; HUANG, DAI, T.; NAYKA, S.; SOUSA, S. C.O.M de.; CHIANG, L. Y.; HAMBLIN., M. R.; “*Photoinduced Electron-Transfer Mechanisms for Radical-Enhanced Photodynamic Therapy Mediated by Water-Soluble Decacationic C70 and C<sub>84</sub>O<sub>2</sub> Fullerene Derivatives*”. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. Vol. 8, 2012.
- 91 RAJ, G.; “*Advanced Inorganic Chemistry*”, 5ª edition, India, v. 1, p. 151, 1975.
- 92 ESSINTON, M. E., “*Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*”, CRC press, USA, p. 185, 2005.
- 93 ATKINS, P., PAULA, J. de., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 8<sup>th</sup> edition, Oxford, 2006, p. 78, 1011.
- 94 TAHERPOUR, A. (ARMAN). “*Quantitative Relationship Study of Mechanical Structure Properties of Empty Fullerenes*”. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 16(3), p. 196–205, 2008.
- 95 SOLOMONS, G. F., *Química Orgânica*, LTC, 7ª edição, Rio de Janeiro, 2002, p. 31, 130-132.

- 96 KOBAYASHI, K.; NAGASE, S.; YOSHIDA, M.; OSAWA, E.; “*Endohedral Metallofullerenes. Are the Isolated Pentagon Rule and Fullerene Structures Always Satisfied?*”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119(51), p. 12693-12694, 1997.
- 97 BA, C.; TANG, C.; FU, S.; DENG, K.; YUAN, Y.; TAN, W.; WANG, X.; “*The density functional calculations on the structural stability , electronic properties, and static linear polarizability of the endohedral metallofullerene*”. *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, v. 867, p. 111–115, 2008.
- 98 GOVINDARAJ, A.; SEN, R.; RAO, CNR.; “*Fullerenes and carbon nanotubes*”. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 1(2), p. 279–284, 1996.
- 99 LEE, J. D., *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5ª edição, Edgard Blücher, São Paulo, 2001, p. 238, 271-272.
- 100 CIOSLOWSKI, J.; “*Heats of formation of higher fullerenes from ab initio Hartree—Fock and correlation energy functional calculations*”. *Chemical Physics Letters*, v. 216(3-6), p. 389–393, 1993.
- 101 VENKATARAMANAN, N. S.; BELOSLUDOV, R. V.; NOTE, R.; SAHARA, R.; MIZUSEKI, H.; KAWAZOE, Y.; “*Theoretical investigation on the alkali-metal doped BN fullerene as a material for hydrogen storage*”. *Chemical Physics*, v. 377(1-3), p. 54–59, 2010.
- 102 BEHESHTIAN, J.; PEYGHAN, A. A.; BAGHERI, Z.; “*Theoretical investigation of C<sub>60</sub> fullerene functionalization with tetrazine*”. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 992(2), p. 164–167, 2012.
- 103 SABIROV, D. S., KHURSAN, S. L., & BULGAKOV, R. G. “*Ozone addition to C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes: a DFT study.*” *Journal of Molecular Graphics & Modelling*, v. 27(2), p. 124–130, 2008.

### 8. Cronograma de Execução das Atividades por Meta

METAS FÍSICAS	ATIVIDADES	MÊS DE EXECUÇÃO DA ATIVIDADE	SITUAÇÃO
1. Cumprimento de disciplinas obrigatórias e optativas. Levantamento bibliográfico e treinamento em metodologia teórica.	1.1. Aplicação inicial do plano de pesquisa de acordo com a execução das atividades.	1 – 6	REALIZADO
	1.2. Cumprimento dos créditos das disciplinas obrigatórias e optativas do Curso.	1 – 12	REALIZADO
	1.3. Levantamento bibliográfico periódico de dados teóricos e experimentais sobre as nanoestruturas estudadas	1 – 25	REALIZADO
2. Rotina de cálculos de otimização das nanoestruturas	2.1. Criação e modelagem dos inputs	1 – 14	REALIZADO
	2.2. Escolha das configurações selecionadas de base do modelo	8 – 14	REALIZADO
	2.3. Submissão dos inputs e obtenção dos resultados	12 – 24	REALIZADO
	2.4. Análise dos resultados	20 – 36	REALIZADO
3. Rotina de cálculos de energia dos OM e propriedades estruturais eletrônicas das nanoestruturas	3.1. Configuração dos outputs e geração de novos inputs para cálculos de energia	12 – 24	REALIZADO
	3.2. Análise dos resultados e geração de superfícies de OM e propriedades eletrônicas	16 – 28	REALIZADO
4. Análise das principais propriedades eletrônicas estruturais dos nanossistemas moleculares, e comparação	4.1. Tabelamento das principais propriedades estruturais e eletrônicas	24 – 30	REALIZADO
	4.2. Comparação dos dados teóricos obtidos com os possíveis dados experimentais da literatura.	24 – 36	REALIZADO
5. Discussão dos resultados e publicação	5.1. Correlação das propriedades das diferentes buckyballs em formato gráfico e geração do diagrama de energias relativas dos OM	32 – 40	REALIZADO
	5.3. Exame de conhecimento/Qualificação	26	REALIZADO
	5.4. Divulgação e publicação de resultados na forma de dissertação, artigos científicos e apresentação de trabalhos em congressos	20, 36, 42,48	REALIZADO
	5.5. Defesa da Tese	40 – 48	REALIZADO