

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Wagner de Oliveira Pequeno

**Propriedades estruturais e eletrônicas do
Nitrofulereno usando a Teoria do Funcional da
Densidade(DFT)**

Brasília

2018

Wagner de Oliveira Pequeno

**Propriedades estruturais e eletrônicas do Nitrofulereno
usando a Teoria do Funcional da Densidade(DFT)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: David Lima Azevedo

Brasília

07-02-2018

Wagner de Oliveira Pequeno
P P425p Propriedades estruturais e eletrônicas do Nitrofulereno usando a
Teoria do Funcional da Densidade(DFT)/ Wagner de Oliveira Pequeno. – Brasília,
07-02-2018.

94 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: David Lima Azevedo

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais , 07-02-2018.

1. Nitrofulereno. 2. Fulerenos. 3. Dinâmica clássica. 4. Dinâmica quântica. 5.
Conformação. I. David Lima Azevedo II. Universidade de Brasília. III. Faculdade
UnB Planaltina. IV. Título.

Wagner de Oliveira Pequeno

Propriedades estruturais e eletrônicas do Nitrofulereno usando a Teoria do Funcional da Densidade(DFT)

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 07 de fevereiro de 2018:

Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior
Presidente da Banca

Dr. Fernando Oliveira de Albuquerque
Membro Externo - IF-UnB

Dr. Bernhard Georg Enders Neto
Membro Interno

Brasília
07-02-2018

*Dedico este trabalho a minha esposa Juliana,
meus filhos Wagner Jr, Wilson e Wanessa.*

Agradecimentos

Em uma jornada de dois anos de estudos reconhecemos as pessoas que em pequenos gestos ou grandes ações nos fazem acreditar cada vez mais nas pessoas. Aqui faço alguns registros de pessoas que quero agradecer:

A minha família por me darem um objetivo na vida. Cada momento ao lado de vocês é um privilégio de receber tanto amor e consideração.

Aos meus colegas de turma Marcelo Rubens, Marcelo Júnior, Carlos França e Fabiana Narciso pela parceria durante as aulas e estudos, nas nossas dificuldades e angústias no aprendizado e nas conquistas.

Aos funcionários da secretaria do CIMA, por tratarem os alunos como amigos e por serem grandes incentivadores de nossos estudos.

A meu irmão, que conheci desde o ensino fundamental, Cristiano Pereira da Silva, por me indicar o programa e ser um grande suporte na minha vida. Um exemplo de pessoa e um amigo excepcional. Obrigado por tudo!

Ao diretor, Ari Luiz Alves Pae, por incentivar que eu participasse das aulas de mestrado e pela compreensão de que o aprendizado melhora o professor.

Ao meu orientador pelo trabalho realizado.

A todos os alunos que compartilharam o maravilhoso espaço da sala de aula comigo.

A Secretaria de Estado de Educação do Distrito Federal pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho. A dedicação exclusiva a este trabalho permitiu produzir bastante e ter serenidade para lidar com as circunstâncias de maneira ponderada.

*“Toda a nossa ciência, comparada a realidade, é primitiva e inocente;
e portanto, é o que temos de mais valioso”*

Albert Einstein (1879–1955)

Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados termodinâmicos e de energia das estruturas de conformação de menor energia do nitrofulereno com a adsorção de um e dois grupos NO_2 . Beneficiado pela alta simetria do fulereno, a inclusão do primeiro grupo foi facilitada pela característica de adsorção nas faces do pentágono. Para o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$ tem sua conformação de menor energia em 785,804 kcal/mol, calculada na dinâmica clássica, e -2470,415 Hartree, calculada em dinâmica quântica. Já para o segundo grupo, foi necessário realizar uma busca de em qual carbono a adsorção acontece com a menor energia. Encontrada esta posição, $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$ tem sua conformação de menor energia em 784,707 kcal/mol e -2674,140 Hartree nas dinâmicas clássica e quântica, respectivamente. Em análise termodinâmica, a adsorção provoca um crescimento linear na entalpia, com maior eficiência a 1000 Kelvin, para a entropia a 250 Kelvin, o maior aumento percentual, em relação ao fulereno, na capacidade de aquecimento acontece a 75 kelvin e a 50 Kelvin marca o melhor resultado para a energia livre de Gibbs.

Palavras-chaves: Nitrofulereno. Fulereno. Dinâmica clássica. Dinâmica quântica. Conformação.

Abstract

In this work we present the thermodynamic and energy results of the lower energy conformation structures of nitrofullerene with the adsorption of one and two NO₂ groups. Benefited by the high symmetry of the fullerene, the inclusion of the first group was facilitated by the adsorption characteristic on the faces of the pentagon. For C₆₀[NO₂]₁ has its lowest energy conformation at 785,804 kcal / mol, calculated in the classical dynamics, and -2470,415 Hartree, calculated in quantum dynamics. Already for the second group, it was necessary to carry out a search in which carbon the adsorption happens with the lowest energy. Found at this position, C₆₀[NO₂]₂ has its lower energy conformation at 784,707 kcal / mol and -2674,140 Hartree in the classical and quantum dynamics, respectively. In thermodynamic analysis, the adsorption causes a linear growth in the enthalpy, with greater efficiency at 1000 Kelvin, for entropy at 250 Kelvin, the highest percentage increase, in relation to fullerene, in the heating capacity happens at 75 kelvin and at 50 Kelvin mark the best result for the Gibbs free energy.

Keywords: Nitrofullerene. Fullerene. Classical Mechanics. Quantum Mechanics. Conformers.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Distância de ligação no NO ₂	19
Figura 2 – ângulo de ligação NO ₂	21
Figura 3 – Ângulo de torção do NH ₃	22
Figura 4 – Cinco passos para o desenvolvimento do modelo de DFT	33
Figura 5 – Processo SCF	36
Figura 6 – Processo de otimização do nitrofulereno	41
Figura 7 – Processo de otimização do nitrofulereno	42
Figura 8 – Processo de otimização do nitrofulereno	43
Figura 9 – Fulfereno com os carbonos numerados	46
Figura 10 – Fulfereno com os carbonos numerados	46
Figura 11 – Nitrofulereno com duas adsorções	47
Figura 12 – Tela de configuração do Materials Studio 6.1 - Módulo FORCITE . .	50
Figura 13 – Tela de configuração do Materials Studio 6.1 - Módulo DMol3 . . .	51
Figura 14 – Energia Total calculada com dinâmica clássica(FORCITE) conforme a segunda adsorção do nitrofulereno	53
Figura 15 – Energia Total calculada com dinâmica clássica(FORCITE) conforme a segunda adsorção do nitrofulereno	54
Figura 16 – Energia Total calculada com dinâmica quântica(DMol3) conforme a segunda adsorção do nitrofulereno	55
Figura 17 – Energia Total calculada com dinâmica clássica(FORCITE) conforme a segunda adsorção do nitrofulereno	56
Figura 18 – Comparação de entalpia do fulfereno e nitrofulerenos com uma e duas adsorções	57
Figura 19 – Comparação de entropia do fulfereno e nitrofulerenos com uma e duas adsorções	58
Figura 20 – Comparação de capacidade de aquecimento do fulfereno e nitrofulerenos com uma e duas adsorções	59
Figura 21 – Comparação de energia livre de Gibbs do fulfereno e nitrofulerenos com uma e duas adsorções	60

Lista de tabelas

Tabela 1 – Comprimento de ligação do H, C, N e O no UFF	20
Tabela 2 – Razão entre as massas molares do fulereno e nitrofulereno	52
Tabela 3 – Conformação de menor energia para o C ₆₀ NO ₂	52
Tabela 4 – Resultado das conformações de menor e maior energia com FORCITE	53
Tabela 5 – Resultado das conformações de menor e maior energia com DMOL3	54
Tabela 6 – Conformação de menor energia para o C ₆₀ NO ₂	55
Tabela 7 – Temperaturas com destaques sobre entalpia	57
Tabela 8 – Temperaturas com destaques sobre entropia	58
Tabela 9 – Temperaturas com destaques sobre capacidade de aquecimento . . .	59
Tabela 10 – Temperaturas com destaques sobre a energia livre de Gibbs	60

Lista de abreviaturas e siglas

C60	Fulereno
C60NO ₂	Nitrofulereno com um grupo NO ₂
C60(NO ₂) ₂	Nitrofulereno com dois grupo NO ₂
eV	Eletrovolt
Ha	Hartree
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Maior Orbital Molecular Ocupado)
K	Kelvin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Menor Orbital Não Ocupado)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Fulereo	14
1.2	Motivação e relevância	15
1.3	Objetivos e organização	16
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1	Campo de Força Universal	17
2.1.1	Introdução	17
2.1.2	Forma do campo de força	18
2.1.2.1	Energia de Estiramento	18
2.1.2.2	Distância de ligação	19
2.1.2.3	Distorções angulares	20
2.1.2.4	Torções e Inversões	21
2.1.2.5	Interações de van der Waals	22
2.2	Minimização de energia	23
2.2.1	Explorando os espaços conformacionais usando modelos de simulação	24
2.3	Recozimento	24
2.3.1	Introdução	24
2.3.2	Modelo matemático	25
2.3.3	Controle de Temperatura	26
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	28
2.4.1	Histórico	28
2.4.2	O modelo de Hartree-Fock	29
2.4.2.1	A equação de Hartree	29
2.4.2.2	Determinante de Slater	31
2.4.2.3	A equação de Hartree-Fock	32
2.4.2.4	Implementação do DFT	33
2.4.2.5	Tipos de aproximação	35
2.5	Análise termodinâmica	37
2.5.1	Fundamentação teórica	37
2.5.1.1	Entalpia(H)	37
2.5.2	Entropia(S)	38
2.5.3	Capacidade de aquecimento(C_p)	38
3	METODOLOGIA	40
3.1	Introdução	40

3.1.1	Adsorção de um grupo NO ₂	40
3.2	O processo de otimização clássico e quântico	41
3.2.1	Adsorção de dois grupos NO ₂	45
3.2.1.1	Posicionamento do segundo grupo NO ₂	45
3.2.1.2	Busca pela conformação de menor energia	46
3.3	Ambiente computacional	49
3.3.1	Configurações do FORCITE	49
3.3.2	Configurações do DMol3	50
4	RESULTADOS E CONCLUSÕES	52
4.1	Resultados	52
4.1.1	Conformação de menor energia do C ₆₀ NO ₂	52
4.1.2	Adsorção de dois grupos de NO ₂	53
4.1.2.1	Utilizando a dinâmica clássica	53
4.1.3	Utilizando a dinâmica quântica	54
4.1.4	Conformação de menor energia do C ₆₀ [NO ₂] ₂	55
4.1.5	Análise termodinâmica	55
4.1.5.1	Entalpia	56
4.1.5.2	Entropia	57
4.1.5.3	Capacidade de aquecimento	58
4.1.5.4	Energia Livre de Gibbs	59
4.2	Análise dos resultados	61
4.3	Conclusões	62
4.4	Trabalhos futuros	62
	REFERÊNCIAS	64
	ANEXOS	69
	ANEXO A – APRESENTAÇÃO REALIZADA NA MRS FALL MEETING	
	2017	70
	ANEXO B – SCRIPTS EM PERL	88
B.1	Exemplo de chamada do módulo FORCITE com configuração salva	88
B.2	Exemplo de chamada do módulo DMol3 com configuração salva . .	88
B.3	Faz medições dos NO₂	89
B.4	Varre ângulo Fixando o Mínimo	92

1 Introdução

No sentido de saber um pouco mais sobre o fulereno, que hoje objeto de estudo de muitos centros de pesquisa por suas propriedades físicas e químicas específicas e que possui uma diversidade grande de aplicações em áreas que variam entre o tratamento de doenças, tratamento de água e em benefício da medicina e bioquímica apresentamos neste trabalho os resultados termodinâmicos e de energia das estruturas de conformação de menor energia do nitrofulereno com a adsorção de um e dois grupos NO_2 .

Esta dissertação de mestrado está então dividida em quatro partes, sendo esta a primeira, esta, a Introdução, onde apresentamos os conceitos e denominações, motivação, relevância, objetivos e a organização deste trabalho.

1.1 Fulereno

O prêmio Nobel de Química de 1996 foi entregue para Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley pela descoberta em 1985 de um novo alótropo de carbono (PEREIRA, 2012), em que os átomos estão organizados em uma concha fechada, em forma de "gaiolas" ou "esferas ocas" (PEREIRA, 2012). Esta nova forma foi encontrada por ter a estrutura de um icosaedro truncado e foi identificado como Buckminsterfulereno, em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller que inventou os domos geodésicos na década de 1960. Quando da descoberta do fulereno, um cenário de grande empolgação configurou-se sobre suas aplicações práticas. O C_{60} é a molécula que consiste de 60 átomos de carbono, arranjados como 12 pentágonos e 20 hexágonos (YADAV; KUMAR, 2008). Baseado no teorema de Leonard Euler, é possível mostrar que a superfície é inteiramente formada por pentágonos e hexágonos tem que ter exatamente 12 pentágonos (YADAV; KUMAR, 2008). Esta fórmula é

$$\text{Hexágonos} = \frac{(\text{átomos de carbono}) - 20}{2} \quad (1.1)$$

. Uma explicação detalhada da construção desta fórmula é apresentada por Sousa (SOUSA, 2006, P.8).

A mais marcante propriedade da molécula C_{60} é sua alta simetria. Existem 120 operações de simetria, como rotações sobre um eixo ou as reflexões em um plano, que mapeiam a molécula em si. Assim, O C_{60} é a molécula com o maior número de operações simétricas, a molécula mais simétrica. A molécula C_{60} tem dois comprimentos de ligação - as ligações em anel de 6:6 podem ser consideradas 'dupla ligações' e são mais curtas do que as ligações de 6: 5. C_{60} não é "superaromático", pois tende a evitar

ligações duplas nos anéis pentagonais, resultando em baixa deslocalização de elétrons (YADAV; KUMAR, 2008).

Fulerenos compostos por menos de 300 átomos de carbono, conhecidos como fulerenos endoédricos, são comumente conhecidos como 'Buckballs', e inclui o fulereno mais comum, buckminsterfulereno C_{60} . Fulerenos gigantes, ou fulerenos com mais de 300 átomos de carbono, incluindo estruturas de carbono com uma concha ou multi conchas, anéis e nanotubos. A química dos fulerenos é rica e variada e permite que as propriedades dos fulerenos básicos sejam adaptadas a uma determinada aplicação (YADAV; KUMAR, 2008).

Fulerenos são poderosos antioxidantes, reagindo prontamente e com uma taxa elevada com radicais livres, que são muitas vezes a causa do dano celular ou a morte. Fulerenos é uma grande promessa nas aplicações de saúde e cuidados pessoais, onde a prevenção do dano ou da morte das células oxidativas é desejável, bem como em aplicações não fisiológicas, onde a oxidação e os processos radicais são destrutivos (YADAV; KUMAR, 2008).

A síntese de produção de fulerenos acontece por alguns métodos básicos. A descarga por arco é o método baseado em uma descarga por arcos elétricos, gerados por dois eletrodos cilíndricos de grafite em uma câmara de aço. Outro método é a ablação a laser, que assemelha-se ao método de descarga por arco, e produz fulerenos na fase gasosa com menor teor de impurezas.

1.2 Motivação e relevância

Na era moderna da nanotecnologia, os métodos de análise microscópica são indispensáveis para gerar novos materiais funcionais e investigar fenômenos físicos em um nível molecular. (SATO, 2010, P.1) Materiais energéticos como explosivos, propelantes e pirotécnicos são amplamente utilizados em aplicações civis e militares. Aplicações de alótropos de carbono vão de células solares a terapia anticâncer. As aplicações potenciais dos explosivos em nanoescala vão além dos propósitos militares e processos industriais. "O campo dos nanoexplosivos é novo, necessitando percorrer todo desenvolvimento de materiais mais robustos e menos tóxicos (CHABAN; FILETI; PREZHDO, 2015).

Materiais de carbono com diversidade estrutural são uma excelente plataforma para desenvolvimento e pesquisa de sistemas energéticos reativos. Métodos químicos tem comprovada experiência em mudar as propriedades do fulereno e nanotubos a partir de funcionalizações covalentes ou não. (CHABAN; FILETI; PREZHDO, 2015).

1.3 Objetivos e organização

O objetivo deste trabalho é apresentar as conformações de menor energia para a o nitrofulereno com uma e duas adsorções de grupos NO_2 e comparar resultados termodinâmicos e eletrônicos destas conformações com o fulereno.

No capítulo 2 apresentamos os fundamentos teóricos utilizados para as simulações baseadas nos modelos clássico e quântico. Descrevemos o campo de força Universal e a teoria do funcional da densidade para utilizarmos no processo de recozimento para encontrar a conformação de menor energia.

No capítulo 3 apresentamos a metodologia utilizada na simulação que consiste em descrever como o processo de otimização foi organizado para a minimização de energia e para determinar a posição das adsorções dos grupos NO_2 .

No capítulo 4 apresentamos os resultados e conclusões, e motivados por isso, descrevemos possibilidades de trabalhos futuros.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Campo de Força Universal

O Campo de Força Universal (Universal Force Field - UFF) é o campo de força utilizado no módulo FORCITE do Materials Studio (ACCELERYS, 2002) para os cálculos de mecânica molecular que serão utilizados neste trabalho. O UFF utiliza de forma predominante a aproximação harmônica, os estiramento de ligações são descritos por um termo harmônico, a variação de ângulos por uma expansão de cosseno de Fourier de três termos; suas torções e inversões por uma expansão de termos de cossenos de Fourier. As interações de van der Waals são descritas por um potencial de Lennard-Jones e as interações eletrostáticas são descritas por monopolos e por termos selecionados, conforme Coulomb, dependentes da distância.

2.1.1 Introdução

A mecânica molecular calcula o potencial e energia utilizando como base os movimentos dos núcleos e ignorando o movimento dos elétrons. Leach (LEACH, 2001, p.165), define um modelo empírico de campo de força com quatro elementos principais a serem considerados para o cálculo do potencial: estiramento de ligações, distorções angulares, torções e os termos de energia não ligadas. O objetivo primário deste cálculo é reproduzir calcular suas propriedades estruturais.

O UFF, definido por Rappe et al (RAPPE et al., 1992), é um campo de força empírico que procura, como sua denominação, definir parâmetros que sejam globais para ligações, ângulos, torções e relações não-ligadas. Esta abordagem levou a determinação de sua formulação levando em consideração a determinação do conjunto de distâncias de ligações com dependências híbridas, a definição de ângulos híbridos de ligação, os parâmetros de van der Waals, as barreiras de torção e inversão e um conjunto de cargas nucleares efetivas.

A base do UFF é atômica, ou seja, átomos de mesmo tipo podem ter ligeiras diferenças química e fisicamente, mas normalmente serão tratados de maneira idêntica no campo de força. A identificação de cada átomo é feita com um mnemônico de cinco posições. Nas duas primeiras posições ficam a identificação do elemento, nitrogênio(N_) e o cloro(CL); a terceira posição descreve a hibridização ou geometria(1-linear, 2-trigonal, R-ressonante, 3-tetraédrica, 4-planar quadrada, 5-trigonal bipiramidal, 6-octaédrica). O quarto e o quinto parâmetro são utilizados como indicadores de parâmetros alternativos, como exemplo: Rh6+3 indica um Ródio octaédrico em um estado de oxidação

+3.

2.1.2 Forma do campo de força

A energia potencial neste campo é dada por superposições de interações de dois, três e quatro corpos. Conforme a modelagem dos campos de força, o potencial V é dado pelo somatório de interações de valência e ligações e interações não-ligadas, conforme a equação 2.1.

$$V = E_R + E_\theta + E_\phi + E_\omega + E_{vdw} + E_{el} \quad (2.1)$$

onde as energias são: E_R se refere aos estiramento de ligações, E_θ representa as variações de ângulos, E_ϕ trata dos ângulos diedrais de torção, E_ω é referente as torções inversas, E_{vdw} quantifica as de van der Waals e E_{el} é a parte eletrostática. Nas próximas seções apresentaremos em detalhes cada um destas energias.

2.1.2.1 Energia de Estiramento

Para representar o termo de estiramento o UFF utiliza tanto o oscilador harmônico:

$$E_R = \frac{1}{2}k_{ij}(r - r_{ij})^2 \quad (2.2)$$

, como a função de Morse

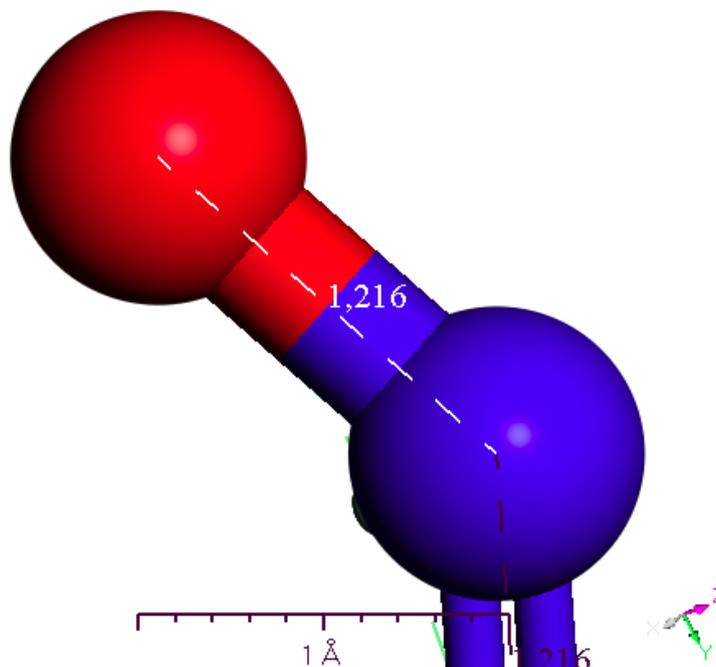
$$E_R = D_{ij}[e^{-\alpha(r-r_{ij})} - 1]^2 \quad \alpha = [k_{ij}/2D_{ij}]^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

, onde k_{ij} é a constante de força(kcal/mol)/(Å²), r_{ij} é o comprimento padrão ou natural da ligação, D_{ij} é a energia de dissociação. A função de Morse é uma descrição mais precisa para as ligações, pois inclui os termos anarmônicos próximos ao equilíbrio(r_{ij}) e direciona para uma energia finita (D_{ij}) para ligações quebradas. Esta característica é devido a flexibilidade do potencial de morse para as ligações anarmônicas, principalmente, com o comportamento dela dentro da expansão de Taylor de grau 2 e grau 3, conforme a equação 2.4, com maior acuidade do cálculo.

$$v(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2[1 - k'(l - l_0) - k''(l - l_0)^2 - k'''(l - l_0)^3 \dots] \quad (2.4)$$

Este estiramento representa a distância entre dois núcleos, que podem variar seu comprimento. Um exemplo desta medida está na figura 1 onde observamos que a distância da ligação simples na molécula de NO₂ mede 1,216 Å.

Figura 1 – Medida da distância de ligação simples entre os átomos de Nitrogênio(Azul) e Oxigênio(Vermelho) na molécula de NO2



2.1.2.2 Distância de ligação

Pela característica geral do campo de força, a distância de ligação é obtida com base na medida das distâncias, o mais geral possível, utilizando gases homomoleculares. Para a medida das ligações simples dos elementos H, C, N e O foi obtida utilizando pequenos conjuntos de moléculas orgânicas. A equação 2.5, que na abordagem da ligação de dois elementos, tem o raio do primeiro (r_i), o raio do segundo (r_j), a correção de ligação entre eles (r_{BO}) e a correção de eletronegatividade (r_{EN}).

$$r_{ij} = r_i + r_j + r_{BO} + r_{EN} \quad (2.5)$$

A observação e entendimento dos efeitos químicos das ligações e da comparação com os dados coletados levou a inclusão de elementos de correção das distâncias de ligação. Para os casos de ligações covalentes e ordens de ligação, a correção do tipo Pauling é utilizada para alterar a distância de ligações simples

$$r_{BO} = -\lambda(r_i + r_j) \ln(n) \quad (2.6)$$

, onde $\lambda = 0.1332$ é a constante de proporcionalidade determinada pelo conjunto de propano, propeno e propino, simultaneamente com as distâncias C_3, C_2eC_1 .

Para a correção de eletronegatividade, conforme O'Keeffe and Brese, utilizamos

Tabela 1 – Comprimento de ligação dos elementos Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio e Oxigênio no Universal Force Field-UFF

Elemento	Raio(Å)	Ângulo
H	0.354	180.0
C_1	0.706	180.0
C_2	0.732	120.0
N_1	0.656	180.0
N_2	0.685	111.2
O_1	0.639	180.0
O_2	0.634	120.0

Fonte: (RAPPE et al., 1992)

a equação 2.7, para ajustar as distâncias de ligação.

$$r_{EN} = \frac{r_i r_j (\sqrt{\chi_i} - \sqrt{\chi_j})^2}{\chi_i r_i + \chi_j r_j} \quad (2.7)$$

. Comprimento de alguns elementos no UFF - tabela

A tabela 1 apresenta alguns comprimentos utilizados pelo UFF, bem como os ângulos naturais das ligações utilizando a medição de estruturas experimentais de gás (RAPPE et al., 1992).

As constantes de força, que mantêm as estruturas baseadas em átomos, são obtidas a partir de uma generalização das regras de Badger.

2.1.2.3 Distorções angulares

Os ângulos de ligação são medidos pelo conjunto de três núcleos que definem os segmentos para a medição do ângulo. Na figura 2 temos um exemplo da medida do menor ângulo da molécula de NO₂, onde o nitrogênio é o vértice do ângulo, delimitado pelos segmentos das duas ligações com o oxigênio.

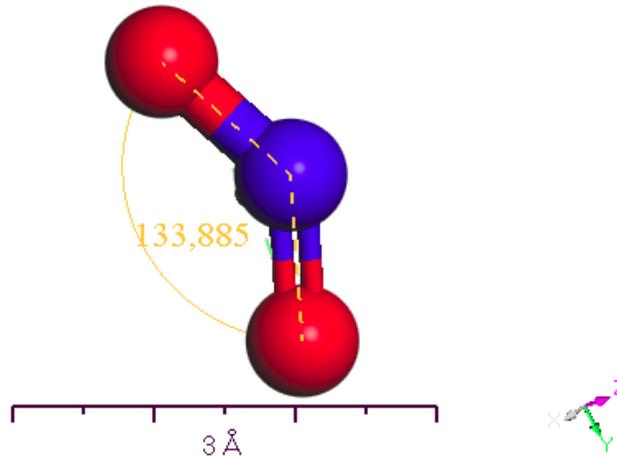
A expansão geral de Fourier, equação 2.8, é utilizada para descrever todas as distorções angulares no UFF. O termo de variação do ângulo é descrito com o menor cosseno da expansão de Fourier em θ :

$$E_\theta = K_{ijk} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\theta) \quad (2.8)$$

, onde ijk são os átomos que formam o ângulo. Esta equação, quando utilizada em sistemas de coordenadas lineares, planar trigonal, planar quadrada e octaédrica, temos a simplificação da equação 2.8 na equação

$$E_\theta = K_{ijk} [1 + \cos(p\theta + \Psi)] \quad (2.9)$$

Figura 2 – Medida do menor ângulo da molécula de NO₂. Nitrogênio(Azul) - Oxigênio(Vermelho)



, onde $p = \pi/(\pi - \theta_0)$ e $\Psi = \pi - p\theta_0$, é uma função mais suave, que é a mesma expansão de Fourier no campo de força SHAPES.

Os ângulos naturais de torção de alguns elementos são obtidos pelas estruturas de referência dos seus hidretos e as constantes de força também são obtidas a partir de uma generalização das regras de Badger.

2.1.2.4 Torções e Inversões

Para a medida de uma torção faz-se necessário que uma molécula se formada por, pelo menos, quatro átomos em disposição não coplanar. O ângulo de torção é medido entre o plano formado pela formação de um plano de base, determinado por três núcleos, e a ligação que conecta com o quarto núcleo. A figura 3 apresenta a medida de 113,781 graus para a torção entre o plano e o hidrogênio H1 fora do plano.

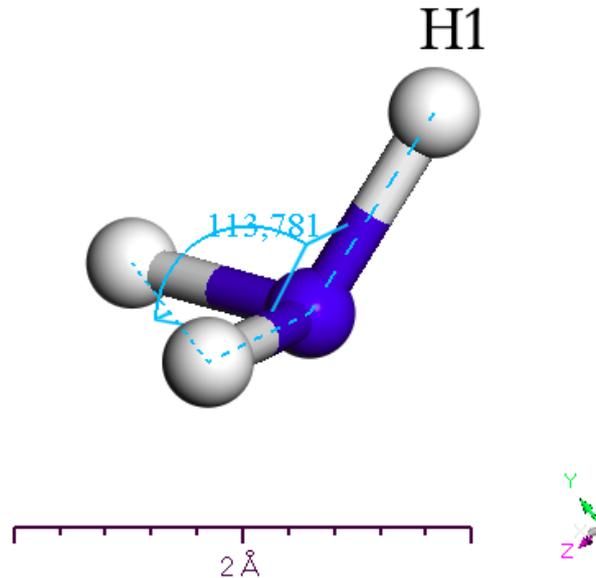
Os termos torcionais para duas ligações ij e kl conectados por uma ligação comum jk são descritos como o pequeno cosseno da expansão de Fourier em ϕ :

$$E_\phi = K_{ijkl} \sum_{n=0}^m C_n \cos(n\phi_{ijkl}) \quad (2.10)$$

, onde K_{ijkl} e os coeficientes C_n são determinados pela barreira de rotação, com a periodicidade do potencial, e equilíbrio do ângulo. No caso de inversão da torção, temos a equação

$$E_\omega = K_{ijkl}(C_0 + C_1 \cos \omega_{ijkl} + C_2 \cos 2\omega_{ijkl}) \quad (2.11)$$

Figura 3 – Medida do ângulo de torção da molécula de NH₃. Nitrogênio(Azul) - Hidrogênio(Cinza)



, onde K_{ijkl} é constante de força e ω_{ijkl} é o ângulo entre o eixo il e o plano ijk .

2.1.2.5 Interações de van der Waals

Interações não ligadas são incluídas no UFF utilizando a expressão de Lennard-Jones 6-12

$$E_{vdw} = D_{ij} \left\{ -2 \left[\frac{x_{ij}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{ij}}{x} \right]^{12} \right\} \quad (2.12)$$

, esta interação foi escolhida pela sua estabilidade numérica. Esta forma funcional é fisicamente baseada nas repulsões exponenciais de faixa curta da ortogonalização de Pauli da atração dispersiva de indução de dipolo de faixa longa $1/r^6$.

Quando incluímos as interação eletrostáticas, o cálculo da energias de ligação é dado por

$$E_{EL} = 332.0637 \left(\frac{Q_i Q_j}{\epsilon R_{ij}} \right), Q_I, Q_J \quad (2.13)$$

são as cargas em unidades elétricas; R_{ij} é a distância entre as cargas e ϵ é a constante dielétrica.

2.2 Minimização de energia

Definido o campo de força para a dinâmica molecular, estabelecemos uma relação direta entre a posição dos átomos de uma molécula com seu potencial de energia. Como tratamos de coordenadas espaciais, temos uma superfície que representa as variações de energia potencial conforme alteramos as coordenadas. Assim, um resultado procurado é em quais pontos esta energia é mínima, conhecidos como estados básicos (CHEMICOOOL, 2017), que são utilizados em propriedades quantizadas da partícula.

A minimização de energia é um método de cálculo da mecânica molecular. A informação da energia mínima para um sistema permite o estudo de características térmicas, eletrônicas e eletromagnéticas da estrutura. Então, sabendo da função de energia determinada pelo campo de força V , com o domínio definido pelas coordenadas dos elementos, temos que encontrar as coordenadas de menor energia da molécula. Cassisa (CASSISA, 2010) afirma que a minimização de energia é muitas vezes o ponto-chave da solução de problemas por computador.

Dada uma função f que depende de uma ou mais variáveis independentes (x_1, x_2, \dots, x_n) encontrar os valores dessas variáveis onde f tem um valor mínimo. No ponto de mínimo a primeira derivada da função com respeito a cada variável é zero e a segunda derivada são todas positivas, portanto as condições de parada do algoritmo de busca da menor energia são:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0_i \quad e \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0 \quad (2.14)$$

Nós podemos classificar os algoritmos de minimização em dois grupos: Os que usam derivadas da energia em relação as coordenadas e os que não usam.

Vários fatores devem ser levados em consideração quando escolhemos o algoritmo mais apropriado(ou combinação de algoritmos) para um dado problema.

O algoritmo de minimização ideal é o que disponibiliza a resposta o mais rápido possível, utilizando a menor quantidade de memória.

Nenhum método individual conseguiu ser o melhor para todos os problemas de modelagem molecular. A modelagem molecular leva em consideração o ambiente que está inserida para a definição das condições de controle do problema, portanto, um comportamento homogêneo não é esperado dos elementos modelados sistemicamente e isso se comprova com as medições experimentais. Para contornar esta situação faz-se necessária a especialização das modelagens, formando assim um agrupamento de problemas que podem ser resolvidos com uma mesma modelagem. Como exemplo,

temos modelagem para polímeros, metais, compostos biológicos, dentre outros.

A maioria dos algoritmos de minimização somente fazem a descida em uma superfície de energia, então eles conseguem somente localizar o mínimo próximo ao ponto de partida. Não há algoritmo que, partindo de um ponto aleatório, tenha localizado o mínimo global.

2.2.1 Explorando os espaços conformacionais usando modelos de simulação

A simulação de Monte Carlo e os métodos de dinâmica molecular podem ser utilizados para explorar o espaço conformacional de moléculas. A dinâmica molecular é amplamente utilizada para exploração de espaços conformacionais usando a estratégia de realizar uma simulação em uma temperatura muito alta. Assim, a energia cinética aplicada permite superar toda e qualquer barreira de energia potencial que bloqueie a busca de conformações no sistema. Este procedimento ainda está fundamentado em um processo aleatório, que levando em consideração que a quantidade de possibilidades está diretamente relacionada com a quantidade de conformações possíveis, a diminuição da energia nos levará a pontos diferentes na curva de energia.

2.3 Recozimento

2.3.1 Introdução

O processo de recozimento (annealing), também conhecido como resfriamento térmico, é um procedimento conhecido na indústria de materiais onde o produto sofre um aquecimento para uma temperatura muito alta e seu processo de resfriamento, ou diminuição de energia, é controlado de maneira a estabelecer um resultado de maior estabilidade e durabilidade. A chave do processo de recozimento está no controle cuidadoso da temperatura na fase de transição líquido-sólido (LEACH, 2001). Em um ambiente computacional, a simulação de recozimento, ou recozimento simulado, é um método que imita este processo com o objetivo de encontrar a 'ótima' ou a 'melhor' solução para problemas que têm um grande número de soluções possíveis (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983).

A abordagem de variação da posição dos elementos da molécula não é uma boa abordagem para encontrar o mínimo de energia de um composto. Esta é uma abordagem que tem um vasto escopo a ser percorrido e muda, sem possibilidade de previsão quanto a variação de energia, conforme altera-se a molécula. Como já discutimos nos estudos sobre conformações, quanto maior a molécula maior a quantidade de conformações possíveis. Em uma busca por um estado de menor energia, devido ao tamanho do conjunto de possibilidades, utilizar as variáveis de

posição, variações de torção e distâncias para calcular a energia, torna o controle e o cálculo, devido a quantidade de variáveis e equações, complexo e dispendioso. Portanto uma nova abordagem, onde diminua-se a quantidade de controles e aumente-se a probabilidade de acerto, faz-se necessária para que seja possível apresentar um resultado adequado e com custo aceitável.

O processo de recozimento utiliza a abordagem de temperatura para encontrar a conformação de menor energia. Ao aumentar a temperatura os estados de energia ficam equiprováveis e quando a temperatura cai, o estado de menor energia fica mais provável de acordo com a distribuição de Boltzmann. Então, para garantir que a conformação ótima global foi atingida requer-se que se execute uma quantidade infinita de passos de temperatura, onde o menor decaimento garante a melhor organização da estrutura da molécula, nos quais o sistema deve estar em estado de quase-equilíbrio térmico.

Um controle cuidadoso é necessário quando a energia do sistema é comparada com a altura das barreiras de potencial que separam uma região conformacional da outra. Não há como garantir, nem experimentalmente ou através de simulação, que sempre se encontrará o mínimo global. Um indicativo de identificação de um mínimo global é quando se realizam várias execuções da simulação ou experimento e encontra-se o mesmo resultado. Assim, entendemos que este estado tem grandes possibilidades de que se trata de um mínimo global.

O Algoritmo Metrópolis é a implementação computacional utilizada para problemas de otimização combinatória e usado como analogia com o processo de recozimento da metalurgia para discutir quantitativamente a necessidade de atingir um determinado ponto do processo de otimização. De maneira geral, a lógica do algoritmo é analisar as probabilidades de mudança de estado para determinar os possíveis caminhos, atendendo as condições de recozimento, de conformidade da estrutura.

2.3.2 Modelo matemático

O algoritmo de recozimento opera em um espaço de estados. O modelo teórico para descrever a sequência de estados correntes gerados pelo recozimento é conhecido com cadeia de markov. Os elementos do conjunto são conhecidos como estados. Cada estado representa uma configuração. Assumindo que este conjunto é finito, podemos denotar que o conjunto S tem cardinalidade s . A função objetivo, $\epsilon : S \rightarrow \mathbb{R}_+$ associa um número positivo para cada estado, que definimos como um indicador de qualidade onde quanto menor o número melhor a sua qualidade de estado.

A definição de vizinhança permite a determinação do conjunto de modificações que o procedimento pode produzir. Chamando de μ o conjunto de configurações sobre

S. Agrupando o conjunto de conformações que são parecidas com a conformação de partida, os elementos de μ são chamados de movimento e os estados em que $(s, s') \in \mu$ são identificados por estarem conectados com um único movimento, ou simplesmente chamados de adjacentes. O conjunto de movimentos podem ser vistos como um subconjunto do conjunto de conformações

$$\mu \subseteq S \times S \quad (2.15)$$

onde (S, μ) é chamado de espaço de estado. $s\mu$ é chamado de vizinhanças de s . Quando a configuração corrente s for a configuração inicial do procedimento teremos

$$\forall s' \in s\mu[\epsilon(s) \leq \epsilon(s')] \quad (2.16)$$

. A probabilidade de s seja o próximo estado, dado quem s' é o estado corrente é representado por $\tau(s, s', t)$ e é chamado de probabilidade de transição. As probabilidades de transição podem ser convenientemente representadas em uma matriz $T(t)$, chamada de matriz de transição. Esta matriz no loop metrópolis não sofre mudança entre os passos, porque t não muda. As cadeias de markov com matrizes constantes de transição são chamadas homogêneas. O loop metrópolis pode, assim, ser corretamente modelado por uma cadeia de markov homogênea.

As probabilidades para estados que não estão conectados é zero. O modelo completo de markov para o algoritmo de recozimento é

$$\tau(s, s', t) = \begin{cases} \alpha(\epsilon(s), \epsilon(s'), t)\beta(s, s') & s \neq s' \\ 1 - \sum_{s''} \alpha(\epsilon(s), \epsilon(s''), t)\beta(s, s'') & s = s' \end{cases} \quad (2.17)$$

onde α é a função de aceitação de probabilidade é β e a função de probabilidade de seleção.

O conjunto de estados S , a relação μ e as funções α e β determina o que chamamos de corrente.

2.3.3 Controle de Temperatura

Temperatura é a variável de estado que especifica o estado termodinâmico de um sistema. Esta quantidade macroscópica está relacionada com a descrição microscópica de uma simulação através da energia cinética, que é calculada a partir das velocidades atômicas.

A temperatura e a distribuição de velocidades em um sistema estão relacionadas através da equação de Maxwell-Boltzmann

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) 4\pi v^2 dv \quad (2.18)$$

esta equação expressa a probabilidade $f(v)dv$ de que a molécula cuja a massa m tenha a velocidade entre v e $v + dv$ quando o sistema está na temperatura T , com k_b indicando a constante de Boltzmann.

Os componentes de x, y, z de velocidade possuem uma distribuição Gaussiana

$$g(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_b T}\right) dv_x \quad (2.19)$$

desta distribuição implica que todos os componentes são zero na média, então

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0 \quad (2.20)$$

isto é esperado quando os átomos se movem com igual probabilidade em ambas as direções. A energia cinética média associada com o movimento em uma direção é

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{1}{2}k_b \quad (2.21)$$

Teste é um exemplo do teorema de quipartição, afirmando que cada grau de liberdade contribui com $k_b T/2$ para o total de energia cinética. Consequentemente o total de energia cinética com N átomos é, em média, dado por

$$K = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2}m_i v_{x,i}^2 + \frac{1}{2}m_i v_{y,i}^2 + \frac{1}{2}m_i v_{z,i}^2 \right) \right\rangle = N_f \frac{1}{2}k_b T \quad (2.22)$$

onde N_f é o número de graus de liberdade. Se todos os átomos movem-se independentemente N_f é igual a $3N$ porque cada átomo tem velocidade nos três componentes. Na maioria das simulações, entretanto, o momento total linear é conservado. Consequentemente o número de graus de liberdade contribuindo com a energia cinética perde três estados, portanto $N_f = 3N - 3$. Em sistemas periódicos o momento angular não é conservado então os componentes impõem um torque entre eles.

A temperatura é controlada através de um mecanismo de controle produzindo um conjunto estatístico correto. Apesar do cálculo e controle das velocidades iniciais para produzir a distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura desejada, a distribuição não se mantém constante com a continuação da distribuição. Durante a dinâmica, as energias cinética e potencial são trocadas e a temperatura muda em consequência disso. Para manter a temperatura correta, as velocidades calculadas tem

que ser ajustadas apropriadamente e produzir o conjunto estatístico que garanta que a simulação obedece as leis da mecânica estatística.

Alguns métodos de controle de temperatura, ou termostatos, são a Escala de velocidade direta (Direct velocity scaling), Berendsen, Nosé, NHL e Andersen, conforme (ACCELERYS, 2002). A escala de velocidade direta é um caminho drástico de mudar as velocidades dos átomos tal que a temperatura de destino pode ser exatamente igualada sempre que a temperatura do sistema é maior ou menor que o alvo por algum valor definido pelo usuário. O método Berendsen após o equilíbrio, fundamenta-se em uma troca mais suave de energia térmica entre o sistema e um banho de calor utilizando o método de Berendsen com velocidade multiplicada por um fator λ a cada etapa. O método Nosé é um método para a realização de dinâmicas de temperatura constante que produz conjuntos verdadeiros canônicos, tanto no espaço de coordenadas como no espaço de momentum. O método NHL utiliza o algoritmo de Nosé-Hoover fornece um termostato confiável para sistemas que estejam em equilíbrio ou perto dele. No entanto, quando o sistema não está perto da temperatura desejada, por exemplo, depois que o termostato acabou de ser ligado ou após uma mudança de temperatura, pode demorar muito tempo para que o equilíbrio seja estabelecido. O método Andersen possui algumas versões. Uma versão do método Andersen de controle de temperatura envolve aleatorizar as velocidades de todos os átomos em um período de colisão predefinido. A outra versão envolve a escolha de tempos de colisão de átomos a partir de uma distribuição de Poisson em cada passo de tempo e alterando suas velocidades de acordo com a distribuição de Boltzmann.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

2.4.1 Histórico

Ferramenta utilizada para prever as propriedades do estado fundamental de átomos, moléculas, sólidos, nanoestruturas ou outros sistemas utilizando o modelo quântico. O processo natural é aplicar a equação de Schroedinger no sistema e determinar as propriedades. O problema é que a solução da equação de Schroedinger é computacionalmente complicada e quando se aumenta o número N de elétrons, a quantidade de recursos computacionais utilizados torna inviável sua execução. Uma outra maneira de encontrar as propriedades é criar limitações, como na função de Green, matriz de densidade ou densidade elétrica. Com esta abordagem perde-se precisão e completude, mas dá um conforto computacional eficiente mesmo para um número N de elétrons muito grande.

Kohn-Sham DFT usa o orbital de spin para prever o estado fundamental da densidade do elétron, a energia total e importantes propriedades relacionadas

(PERDEW; RUZSINSZKY, 2010) . Os estudos de DFT com orbitais livres começaram a partir de 1920 com a teoria de Thomas-Fermi, que expressa a energia total E utilizando uma aproximação em termos da densidade de elétrons $n(\vec{r})$, onde $n(\vec{r})d^3r$ é o número médio de elétrons no volume d^3r na posição \vec{r} , usando como fundamento somente a densidade funcional (PERDEW; RUZSINSZKY, 2010) . Orbitais de spin ou funções de onda de um elétron $\psi_i(\vec{r}, \sigma)$ que foi introduzido em 1930 por Hartree, Fock e Slater. Os métodos Hartree e Hartree-Fock não eram fáceis de implementar nos computadores da época e efeitos importantes correlacionados foram omitidos. Em 1964, os teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham formaram os pilares do DFT moderno. A teoria de Kohn-Sham não era amplamente entendida até próximo a 1970, quando a física da matéria condensada iniciou a encontrar sentido nela utilizando no LDA que deu descrições realísticas consideráveis na fabricação de sólidos e suas superfícies.

O DFT é utilizado amplamente desde 1992 como ferramenta para a física da matéria condensada como para a química para explicar as mais diversas propriedades.

2.4.2 O modelo de Hartree-Fock

2.4.2.1 A equação de Hartree

O fundamento do desenvolvimento dos métodos de cálculo semi-empírico e de orbitais moleculares ab initio é a equação de Hartree e suas extensões e variantes, as equações de Hartree-Fock e Roothaan-Hall. O hamiltoniano do átomo de hidrogênio

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \quad (2.23)$$

, pode ser expandido para a forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (2.24)$$

, para o átomo de hélio. Desta forma existem dois operadores de energia cinética, uma para cada um dos elétrons, e três operadores de energia potencial, dois para a atração elétron-núcleo e um para a repulsão intereletrônica. Desta forma, utilizamos a estrutura de separar os elementos de cada um dos elétrons quanto a suas componentes cinética e potencial e da sua energia potencial interatômica. Assim, aplicando este mesmo processo para uma molécula com N elétrons, temos

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^N \frac{1}{2}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{J<I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.25)$$

, que representa claramente a generalização da equação 2.24. Os índices I e J são para a quantidade de núcleos, i e j são para os elétrons e Z são suas cargas nucleares. Com

base na aproximação de Bohr-Oppenheimer a energia cinética dos elétrons é muito maior que dos núcleos, o que permite que consideremos os núcleos como estruturas estacionárias, assim, da equação 2.25. Assim podemos retirar o tratamento dado aos núcleos, onde obtemos conforme a equação 2.1, descrito assim

$$\hat{H}_N = - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} \nabla_I^2 + \sum_{I=1}^N \sum_{J<I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.26)$$

e tratar somente da parte eletrônica

$$\hat{H}_n = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

com estas equações podemos tratar o problema de forma separada, porém deve-se ter em mente que o movimento dos núcleos provoca variações de valores que proverão novas equações de Schroedinger. Ainda com base na aproximação de Bohr-Oppenheimer, assumiremos que a equação de orbitais eletrônicas é produzida com um produto das equações simples de orbitais, que quer dizer que podemos determinar a equação de movimento de cada um dos elétrons, utilizando a distância média entre o núcleo e todos os outros elétrons, e depois combinarmos estas equações, teremos uma equação que representa todo o orbital eletrônico, dessa forma

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi(r_1)\Phi(r_2)\Phi(r_3) \dots \Phi(r_n) \quad (2.28)$$

em uma aproximação de um elétron simples, o Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H}(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{r_i} + U(r_i) \quad (2.29)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial efetivo ou médio do elétron i de todos os núcleos I e todos os elétrons, exceto ele mesmo ($j \neq i$). Quando este Hamiltoniano é utilizado em uma equação de autovalor onde ϵ_i é designado como um orbital de energia, resulta na equação de Hartree para o elétron i

$$\hat{H}_i(r_i)\Phi(r_i) = \epsilon_i\Phi(r_i) \quad (2.30)$$

. Esta equação nos dá uma importante ferramenta para operar com os elétrons, porém ela está incompleta se levarmos em consideração o spin dos elétrons. Este tratamento está diretamente ligado ao Princípio de Pauli que afirma: “as partículas férmions tem que ser representadas por funções antisimétricas, quanto a troca de coordenadas”, que é popularmente conhecido como princípio da exclusão de Pauli que diz “dois elétrons descritos pela mesma função orbital(três números quânticos iguais), tem que ter funções de spin diferentes”. Esta afirmação nos coloca mais um número quântico

que é o $s = \pm \frac{1}{2}$ que é chamado de spin do elétron. Assim, se dois elétrons ocupam o mesmo espaço de orbital, eles devem ter diferentes spins de orbitais, portanto podemos representar as equações que tratam os spins da seguinte forma:

$$\psi_1 = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1) = \psi(1,2) + \psi(2,1) \quad (2.31)$$

$$\psi_2 = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) = \psi(1,2) - \psi(2,1) \quad (2.32)$$

onde para cada spin permitido estão definidos pelos identificadores α e β . Desta forma podemos observar que estas equações atendem a restrição de Pauli quando colocadas em uma matriz da seguinte forma e calculando seu determinante:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) \end{bmatrix} &= 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) & (2.33) \\ &= \psi(1,2) - \psi(2,1) \\ &= \psi_2 \end{aligned}$$

onde encontramos o mesmo resultado da equação [eq:SpinOrbitalDown]. Agora, trocando as linhas da matriz, o que indica que a troca na escolha dos orbitais dos elétrons, teremos:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 1s\beta(1) & 1s\beta(2) \\ 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) \end{bmatrix} &= 1s\alpha(2)1s\beta(1) - 1s\alpha(1)1s\beta(2) & (2.34) \\ &= -[-1s\alpha(2)1s\beta(1) + 1s\alpha(1)1s\beta(2)] \\ &= -[1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)] \\ &= -[\psi(1,2) - \psi(2,1)] \\ &= -\psi_2 \end{aligned}$$

o que demonstra que os orbitais são anti-simétricos.

2.4.2.2 Determinante de Slater

Os resultados de 2.34 e 2.35 são baseados no determinante de Slater (SLATER, 1931). Slater definiu uma generalização para este determinante para utilizar nas funções de onda dos elétrons juntando as restrições de Pauli e a distribuição de probabilidade da equação de Schroedinger.

Quando colocamos a função de onda de um elétron dentro dos limites de uma caixa, a probabilidade de encontrar o elétron $P=1$ é definida para todo o espaço, então os $n!$ termos da expansão do determinante devem ser multiplicados pelo fator $1/\sqrt{n!}$

para normalizar o valor da função de onda. Assim a matriz que permite o cálculo do determinante de Slater deve conter uma função Φ de orbital e as funções α e β de cada spin. Portanto,

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(r_1)\alpha(1) & \Phi_1(r_1)\beta(1) & \Phi_2(r_1)\alpha(1) & \Phi_2(r_1)\beta(1) & \dots & \Phi_n(r_1)\alpha(1) & \Phi_n(r_1)\beta(1) \\ \Phi_1(r_2)\alpha(1) & \Phi_1(r_2)\beta(1) & \dots & \dots & \dots & \Phi_n(r_2)\alpha(1) & \Phi_n(r_2)\beta(1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_n)\alpha(1) & \Phi_1(r_n)\beta(1) & \dots & \dots & \dots & \Phi_n(r_n)\alpha(1) & \Phi_n(r_n)\beta(1) \end{bmatrix} \Psi(1,2,\dots,n) \quad (2.35)$$

onde r_i é o raio do núcleo até o elétron i . Esta é a matriz que quando calculado o determinante combina toda a probabilidade dos n elétrons que para que possamos encontrar o orbital molecular $\Psi(1,2,\dots,n)$. Aqui também vale a propriedade antissimétrica para o caso da troca de linhas.

2.4.2.3 A equação de Hartree-Fock

Para a equação de Hartree-Fock na forma

$$F\Psi = \epsilon\Psi \quad (2.36)$$

um orbital com um elétron obedece a equação

$$\hat{F}_i\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i \quad (2.37)$$

onde \hat{F} é chamado de operador de Fock, na seguinte forma

$$\hat{F} = \hat{f}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.38)$$

é composto de uma parte de um elétron

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (2.39)$$

e duas partes de dois elétrons

$$\hat{J}_j(r_1) = \int \Phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(r_2) d\tau \quad (2.40)$$

$$\hat{K}_j(r_1) = \int \Phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(r_2) d\tau \quad (2.41)$$

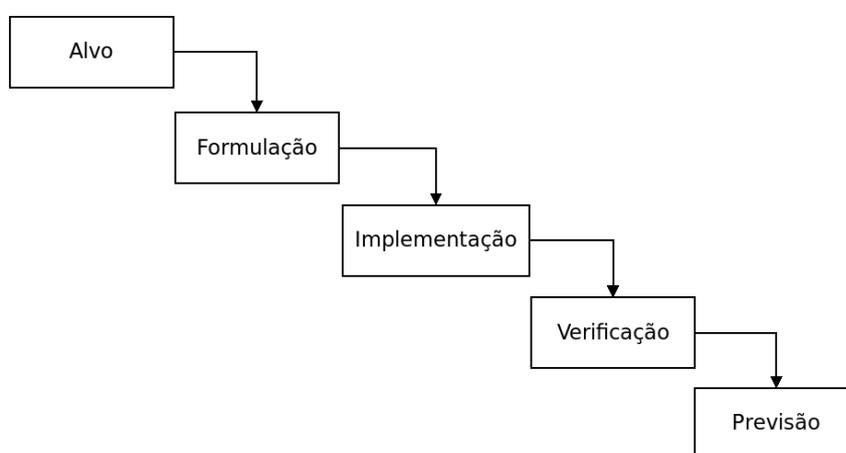
. A equação de Hartree-Fock é resultado do trabalho, realizado simultaneamente pelos autores, onde a contribuição adicional de Fock foi a utilização de orbitais antissimétricos onde o termo K_{ij} aparece na equação de energia 2.30 tratando a possibilidade da troca de elétrons entre orbitais de spin diferentes Φ_i e Φ_j :

$$K_{ij} = \int \int \Phi_i^*(r_1) \Phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(r_2) \Phi_j(r_1) dr_1 dr_2 \quad (2.42)$$

2.4.2.4 Implementação do DFT

Um modelo teórico para qualquer processo complexo é um procedimento matemático que deve ser aproximado e bem bem definido para uma simulação. No cenário da matéria condensada, devemos, conforme Pople(POPLE, 1999), definir a estrutura de entrada e derivar informações para entender os resultados do comportamento molecular. Para isso, cinco passos são claramente distintos no desenvolvimento e uso deste modelo: Alvo(Target), Formulação(Formulation), Implementação(Implementation), Verificação(Verification) e Previsão(Prediction), ilustrado na figura 4.

Figura 4 – Representação da sequência de passos para o desenvolvimento dos algoritmos de DFT



No passo Alvo deve-se determinar qual a medida de precisão se deve atingir. Este é um passo importante onde se equilibra até que nível de precisão será determinado em relação ao custo computacional envolvido para isso. É certo que a qualidade deve ser observada primeiro porque uma simulação sem qualidade não serve, porém uma simulação precisa que será alcançada com um tempo muito longo utilizando muito esforço computacional, torna o simulador inexecutável.

O passo de formulação compete a modelagem matemática o mais geral e contínua possível. Uma vez definida a precisão, quanto mais completo e fluido o modelo matemático mais fácil será sua estrutura computacional e mais eficiente será sua execução.

O passo de implementação destina-se a codificação do modelo formulado a fim de que o produto desenvolvido tenha custo viável e executem em um tempo aceitável. Este passo deve levar em consideração especificações de ambiente, por exemplo qual a configuração mínima que o computador irá executar; qual a alocação máxima de memória será utilizada; a relação de custo destes equipamentos e o tempo estimado que serão realizadas as simulações e o comportamento do simulador conforme o aumento do tamanho das estruturas no simulador.

Na verificação faz-se necessário validar as informações referentes aos resultados das simulações com os resultados experimentais. Este processo consiste em realizar as simulações e comparar com os equipamentos que realizaram os experimentos, conforme a precisão realizada do experimento e da precisão estabelecida pelo simulador.

No último passo o simulador pode ser utilizado para atender às necessidades da comunidade científica. Uma vez validado, o simulador pode executar simulações para situações novas ou verificar situações onde há dúvidas quanto aos resultados.

Se os orbitais moleculares ψ_i são varridos para minimizar a energia, calculado como o valor da esperança de todo o hamiltoniano H ,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.43)$$

então a energia E está totalmente definida e através do limite superior, temos a representação exatamente da energia de Schrodinger em toda a equação de onda. Este procedimento nos leva a um conjunto de equações diferenciais acopladas para ψ_i , como foi inicialmente derivado por Fock. Para o cálculo ainda é necessário colocar a contribuição de Roothaan. Ele considerou os orbitais moleculares que são restritos a ser uma combinação linear de um conjunto de funções lineares tridimensionais de um elétron, designadas como χ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, N; N > n$), de forma que

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.44)$$

Variações da energia total da equação ??, colocando para fora os coeficientes que dizem respeito a $c_{\mu i}$, podemos estabelecer um conjunto de equações algébricas que podem ser escritas na forma matricial

$$FC = SCE \quad (2.45)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] / 2 \quad (2.46)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu H \chi_\nu d\tau \quad (2.47)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \quad (2.48)$$

$$E_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij} \quad (2.49)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.50)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) \times \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_\lambda(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.51)$$

, H é o hamiltoniano central, descrevendo o movimento de um elétron simples se movendo no espaço aberto entre os núcleos. Estas equações não lineares provêm um modelo matemático completo se as funções prescritas χ_μ são unicamente especificadas pelas posições dos núcleos. Elas são referenciadas como equações de Campos Auto-consistentes (Self-consistent fields-SCF).

A teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas, de Hohenberg-Kohn, onde o primeiro demonstra que o potencial V de um sistema de partículas integrantes é determinado unicamente pela densidade ρ_0 do estado fundamental do sistema, exceto por uma constante; e o segundo afirma que um funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade ρ_0 pode ser definido, valendo para qualquer potencial externo V . Esta afirmação nos permite aplica-la tanto para um valor específico de V , como para a energia exata do estado fundamental, quanto o valor mínimo global desse funcional, assim podemos encontrar a densidade $\rho(r)$ que minimiza o funcional e é a densidade exata do estado fundamental. Esta abordagem restringe a Teoria do Funcional da Densidade apenas como ferramenta para busca do estado fundamental.

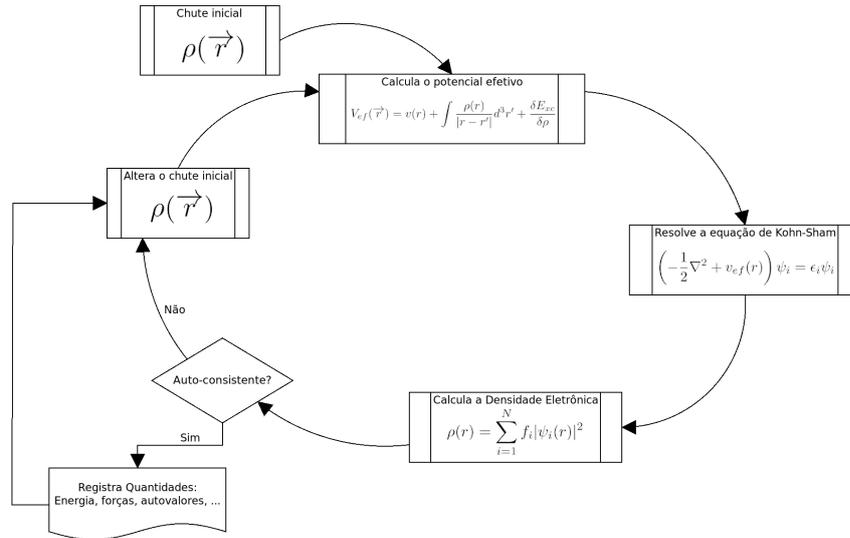
Em princípio, nós podemos encontrar a energia do nível fundamental exatamente e a densidade de N elétrons em um potencial externo $v(\vec{r})$ utilizando os métodos de solução de uma equação de Euler para a densidade $n(\vec{r})$ desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) ou resolvendo equações de Schroedinger auto consistentes com um elétron para os orbitais como proposta por Kohn e Sham, que nesta aproximação, o funcional derivativo $\delta E_{xc} / \delta n(\vec{r})$ serve como contribuição da correlação de extensão $v_{xc}(\vec{r})$ para o efetivo potencial $v_{KS}(\vec{r})$ de um elétron ou de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965).

O processo SCF consiste em iterações em que o objetivo é sistematicamente forçar a diminuição da energia do sistema. Este processo, por ser auto-consistente, permite que ele termine quando a diminuição de energia passar a não acontecer, ou acontecer de maneira pouco significativa. A figura 5 ilustra o processo. Escolhe-se uma configuração inicial, ou chute, para que se possa realizar o cálculo do potencial inicial. Com base nesse potencial inicial, resolve-se a equação de Kohn-Sham e encontram-se os autovalores deste potencial. Depois disso, calcula-se a densidade eletrônica com os autovalores encontrados. Compara se os valores são auto-consistentes, caso positivo faz o registro dos dados, caso negativo, segue para alterar o valor encontrado como o novo valor de busca.

2.4.2.5 Tipos de aproximação

A aproximação local de densidade (LDA) foi introduzida por Kohn e Sham e a aproximação local de densidade de spin (LSDA) foi introduzida por Barth e Hedim (BARTH; HEDIN, 1972). A precisão dessas aproximações para sólidos e superfícies

Figura 5 – Representação do ciclo no modelo autoconsistente de SCF



Fonte: Adaptado de (LEACH, 2001)

foi estabelecida por Lang e Kohn (LANG; KOHN, 1970) e por Moruzzi et al (MORUZZI; JANAK; (AUTH.), 1978). Jones e Gunnarsson (JONES; GUNNARSSON, 1989) encontraram boas estruturas mas superestimaram as energias de atomização para as moléculas.

A energia correlação de extensão exata é a interação eletrostática entre a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e a densidade $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$ em \vec{r}' do buraco da correlação de extensão em volta do elétron em \vec{r} :

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \frac{d^3r n(\vec{r}) \int d^3r' n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (2.52)$$

A prova original do teorema de Hohenberg-Kohn é por redução ao absurdo e esta não é uma prova construtiva.

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) é dada por

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n \epsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n) \quad (2.53)$$

e pode ser derivada com o sem parâmetros não empíricos, e é mais precisa que a LDA para as energias de correlação de átomos e para a atomização de energias para moléculas e sólidos.

A densidade funcional exata $E_v[n]$ para a energia pode ser definida para um sistema com uma média não-inteira de número de elétrons N (PERDEW et al., 1982) pela extensão das restrições de busca no teorema de Hohenberg-Kohn para as funções de onda para sequenciar.

Nós podemos utilizar funcionais mais precisos pela adição de ingredientes a densidade de energia de correlação de extensão além de n e ∇n utilizando Meta-GGA e a densidade de energia cinética de orbitais

$$\tau(\vec{r}') = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma} |\nabla \psi_{i\sigma}(\vec{r}')|^2 \quad (2.54)$$

que foi proposta por (BECKE; ROUSSEL, 1989) com outros construtores não empíricos propostos em Perdew et al (PERDEW; RUZSINSZKY, 2010); ou o Hyper-GGA ou funcionais híbridos exatos, como a exata energia de extensão ou o exato buraco de extensão; ou ainda por uma aproximação de fase randômica(RPA) onde os funcionais são adicionados aos orbitais ocupados.

2.5 Análise termodinâmica

2.5.1 Fundamentação teórica

Os resultados da análise vibracional podem ser utilizados para calcular a entalpia, entropia, energia livre e a capacidade de aquecimento em pressão constante como uma função da temperatura. A energia total calculada no algoritmo DMol3 produz a energia eletrônica total a 0K. Os vários componentes transacionais, rotacionais e vibracionais são computados para encontrar a entalpia, entropia, energia livre e capacidade de aquecimento em temperaturas finitas. No manual (STEWART, 1993) temos uma descrição completa para a estrutura computacional do modelo, em especial fundamentado nas modelagens de Hirano, que levou em consideração os sistemas lineares e não lineares para cada um dos elementos.

2.5.1.1 Entalpia(H)

A correção ideal de entalpia em um gás ideal é dada por:

$$H(T) = E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + RT \quad (2.55)$$

onde as energias são vibracionais, rotacionais e transacionais, respectivamente, e R é a constante de um gás ideal. A energia vibracional é dada por

$$E_{vib} = \frac{R}{k} \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + \frac{R}{k} \sum_i \frac{h\nu_i \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})}{[1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{kT})]} \quad (2.56)$$

, onde k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank e ν_i é a frequência vibracional individual. Já a energia transacional é dada por

$$E_{trans} = \frac{3}{2}RT \quad (2.57)$$

e para a energia rotacional é necessário observar o caso linear

$$E_{rot}(\text{linear}) = RT \quad (2.58)$$

e o caso não-linear

$$E_{rot}(\text{não-linear}) = \frac{3}{2}RT \quad (2.59)$$

2.5.2 Entropia(S)

A entropia, utilizando a mesma estrutura da fórmula 2.55 da entalpia, tem sua energia vibracional dada por

$$S_{vib} = R \sum_i \frac{\frac{hv_i}{kT} \exp(\frac{-hv_i}{kT})}{[1 - \exp(\frac{-hv_i}{kT})]} - R \sum_i \ln[1 - \exp(\frac{-hv_i}{kT})] \quad (2.60)$$

onde k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank e v_i é a frequência vibracional individual. A energia transacional é dada por

$$S_{trans} = \frac{5}{2}R \ln T + \frac{3}{2}R \ln w - R \ln p - 2,31482 \quad (2.61)$$

, onde w é o peso molecular. Para a energia rotacional linear temos

$$S_{rot}(\text{linear}) = R \ln \left[\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} \right] + R \quad (2.62)$$

e para o caso não-linear

$$S_{rot}(\text{não-linear}) = \frac{R}{2} \ln \left[\frac{\pi}{\sqrt{\sigma}} \frac{8\pi^2 c l_A}{h} \frac{8\pi^2 c l_B}{h} \frac{8\pi^2 c l_C}{h} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \right] + \frac{3}{2}R \quad (2.63)$$

onde l_x é o momento de inércia sobre o eixo x , σ é o número de simetria.

2.5.3 Capacidade de aquecimento(C_p)

Para sistemas não periódicos, o algoritmo DMol3 calcula a capacidade de aquecimento em uma pressão constante baseado no gás ideal para os termos transacionais e rotacionais. A abordagem, como no caso da entropia, segue a estrutura da fórmula 2.55, e tem sua energia vibracional dada por

$$C_{vib} = R \sum_i \frac{(\frac{hv_i}{kT})^2 \exp(\frac{hv_i}{kT})}{[1 - \exp(\frac{hv_i}{kT})]^2} \quad (2.64)$$

, onde k é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank e v_i é a frequência vibracional individual. No caso de sólidos, somente este elemento é considerado. Para a energia transacional

$$C_{trans} = \frac{5}{2}R \quad (2.65)$$

e para a energia rotacional no caso linear temos

$$C_{rot}(\text{linear}) = R \quad (2.66)$$

e para o caso não-linear

$$C_{rot}(\text{não-linear}) = \frac{3}{2}R \quad (2.67)$$

3 Metodologia

3.1 Introdução

O presente trabalho propõe uma metodologia para investigar as alterações estruturais e eletrônicas da adsorção de um e dois grupos NO_2 ao fulereno. A estrutura base é o fulereno C_{60} e a adsorção acontece pela inclusão da ligação entre o Nitrogênio e o Carbono em uma das faces pentagonais (CHABAN; FILETI; PREZHDO, 2015). Para o primeiro grupo C_{60}NO_2 , devido a condição de simetria icosaédrica do fulereno (YADAV; KUMAR, 2008), foi selecionado um carbono em uma das suas faces de pentágono de maneira aleatória. Para a adsorção do segundo grupo de NO_2 , obtendo o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$, uma busca pela posição de adsorção do segundo carbono foi necessária para encontrar a de menor energia. De posse da molécula C_{60}NO_2 e da molécula $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$ de menor energia, realizamos a busca variando o ângulo diedral de cada adsorção em dez graus para encontrar a conformação de menor energia utilizando a dinâmica clássica. Após encontrar o ângulo diedral de menor energia, os cálculos de dinâmica quântica utilizando o DFT, repetiram a busca variando o ângulo diedral também em dez graus. As estruturas de menor energia produziram os resultados que foram comparados com o C_{60} quanto a suas variações de entalpia (seção 2.5.1.1), entropia (seção 2.5.2), capacidade de aquecimento (seção 2.5.3) e energia livre de Gibbs. Outro ponto observado foi a variação de HOMO-LUMO e a energia no estado fundamental.

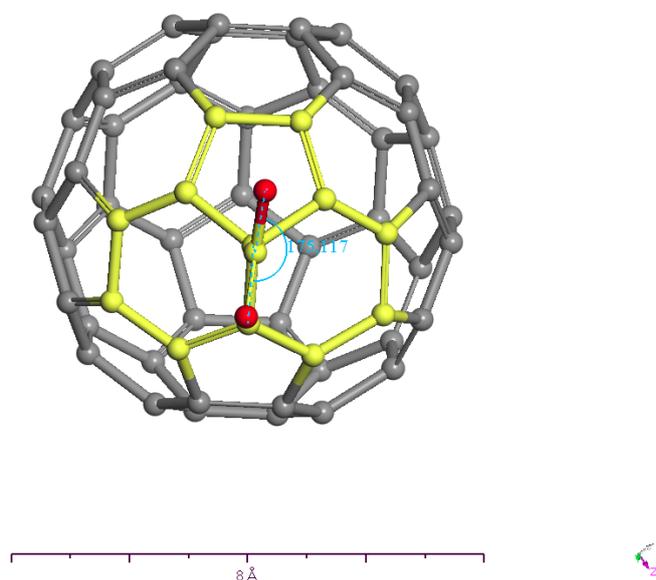
3.1.1 Adsorção de um grupo NO_2

A adsorção de grupos NO_2 ao fulereno acontece prioritariamente em um carbono que pertence a uma das faces pentagonais, conforme Chabban (CHABAN; FILETI; PREZHDO, 2015), e aproveitando que da alta simetria da molécula de C_{60} , conforme (YADAV; KUMAR, 2008; SATOH, 2010), a escolha de um carbono para a adsorção do primeiro conjunto foi muito simples, pois para a formação com 60 carbonos, utilizando a equação 1.1, obtemos 20 hexágonos ligados aos 12 pentágonos. Assim, escolhendo qualquer carbono no C_{60} ele pertence ao um pentágono e a dois hexágonos. Portanto qualquer um dos carbonos é elegível para receber o grupo NO_2 .

Uma visão da parte superior da ligação pode ser vista na figura 6, onde temos destacado em amarelo, o pentágono, na parte superior, e os dois hexágonos. Esta posição permite uma delimitação dos arcos da torção em relação as ligações dos dois lados do pentágono e da ligação comum entre os hexágonos.

Para identificarmos o cenário da análise conformacional partimos do carbono

Figura 6 – Processo de otimização do nitrofulereno utilizando a variação do ângulo diedral da adsorção para encontrar as conformações de menor energia



entre os hexágonos, o carbono conectado ao nitrogênio e o oxigênio de ligação simples. Esta ligação permite a construção do ângulo diedral C-C-N-O, conforme a figura 7, onde foram realizadas as variações de torção para encontrar a conformação de menor energia. Assim, nossa busca acontece com a movimentação do oxigênio sobre o espaço delimitado pelo pentágono e os hexágonos.

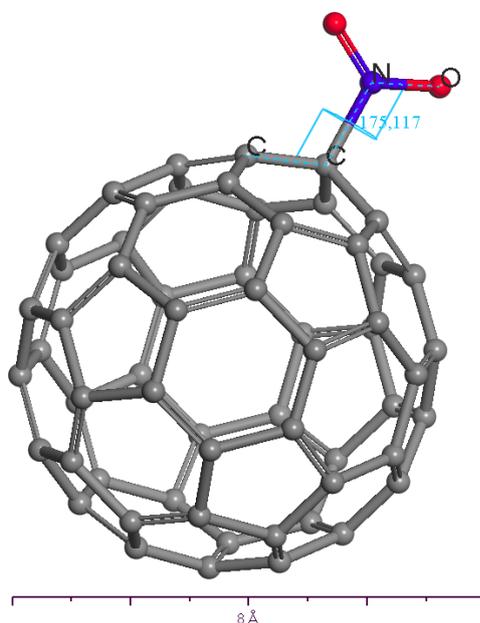
Assim o ângulo diedral de grau zero é aquele em que o oxigênio está posicionado acima da ligação dos carbonos. Na figura 6 observamos o ângulo diedral com o valor de 175,117 graus devido ao posicionamento do oxigênio de ligação simples na área do pentágono.

3.2 O processo de otimização clássico e quântico

O uso dos dois processos de otimização visa diminuir a complexidade computacional para os cálculos na dinâmica quântica.

A estratégia utilizada para encontrar o estado de menor energia na mecânica quântica foi dividir o processo em duas etapas: otimização clássica (FORCITE) e otimização quântica (DMol3). O primeiro processo realiza a varredura do ângulo de torção C-C-N-O com uma variação de dez graus para encontrar o ângulo que resulta na conformação de menor energia levando em consideração somente as estruturas nucleares. De posse deste resultado, utilizamos esta conformação para iniciar o processo de cálculo na mecânica quântica para encontrar o estado de menor energia levando em

Figura 7 – Processo de otimização do nitrofulereno utilizando a variação do ângulo diedral da adsorção para encontrar as conformações de menor energia



consideração as estruturas eletrônicas. Esta decisão leva em consideração os aspectos computacionais de tempo para encontrar o resultado, pois a otimização clássica é bem mais rápida e tem uma tendência de resultado convergente com o cálculo quântico, em especial, referente ao processo de encontrar o estado de menor energia.

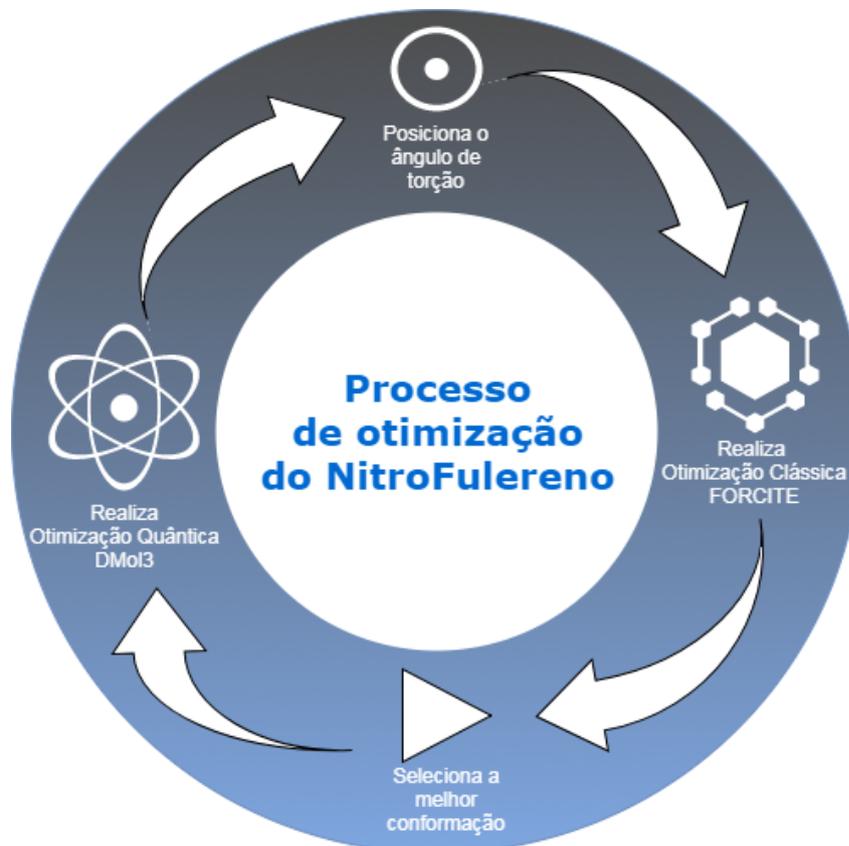
O ciclo de otimização realizado é conforme descrito na figura 8 onde a estrutura inicial do fulereno e com um NO_2 adsorvido, posiciona-se o ângulo de torção inicial do C-C-N-O para zero grau e inicia a iteração de busca nos 180 graus de varredura, variando o ângulo de torção em dez graus, e realizando a otimização de geometria utilizando o módulo FORCITE (ACCELERYS, 2002), configurado conforme a seção 3.3.1. Ao final deste processo temos a conformação de menor energia identificada.

A conformação de menor energia clássica é utilizada para iniciar o processo de busca da conformação de menor energia utilizando a mecânica quântica. O processo de otimização de geometria com o DMol3 (ACCELERYS, 2002), configurado conforme a seção 3.3.2, realiza a iteração de variação do ângulo de torção C-C-N-O, de maneira análoga ao utilizado anteriormente, para encontrar a conformação de menor energia na mecânica quântica.

Abaixo temos um esquema de passos que representa a lógica utilizada para executar o método:

1. Carrega conformação inicial
2. Identifica a torção C-C-N-O

Figura 8 – Processo de otimização do nitrofulereno utilizando a variação do ângulo diedral da adsorção para encontrar as conformações de menor energia



3. Girando o ângulo de torção de 0 a 360 com passo 10
 - a) Otimiza a geometria utilizando o FORCITE
 - b) Encontra a energia da conformação
 - c) Se a conformação for de menor energia
 - i. Guarda a conformação FORCITE
4. Atribui a conformação inicial DMol3 como a conformação de menor energia FORCITE
5. Girando o ângulo de torção de 0 a 360 com passo 10
 - a) Calcula a energia utilizando o DMol3
 - b) Se a energia for a menor do DMol3
 - i. Guarda a conformação DMol3
6. Encontrou a conformação de menor energia DMol3

O Materials Studio 6.1 (ACCELERYS, 2002) utiliza o PERL (WALL, 2018) como linguagem de programação para execução de processo em lote na ferramenta. Aqui

uma representação algorítmica pode mostrar de maneira didática, e mais genérica, o código do que foi implementado para utilização na própria ferramenta ou em outros simuladores.

Uma representação algorítmica destes passos está no algoritmo 3.1. Como inicialização, temos nas linhas 2 e 4 o procedimento de carga das configurações do FORCITE e DMol, que estão descritos nas seções 3.3.1 e 3.3.2 respectivamente. Na linha 8 carrega-se a estrutura inicial do nitrofulereno com a torção C-C-N-O identificada. Nas linhas 10 e 12 está a inicialização do valor de mínimo de energia e da estrutura selecionada de menor energia. Neste caso, o valor de 100000 é um valor alto demais de energia inicial da estrutura. A variável *torcao* recebe a torção identificada dentro da estrutura do nitrofulereno. Finalmente no processo de inicialização, o ângulo de torção é definido como zero.

O primeiro laço, das linhas 18 a 30, realiza a busca da conformação de menor energia na dinâmica clássica. Assim, para cada passo, altera-se o ângulo de torção, realiza-se a otimização de geometria utilizando o módulo FORCITE e verifica-se se a energia encontrada é menor que o mínimo de energia armazenado. Caso positivo, altera-se o mínimo de energia para a energia encontrada e armazena a conformação como a de menor energia. Após cada cálculo, acrescenta-se ao ângulo de torção dez graus até o limite de 180. Ao final desse laço, temos a conformação de menor energia armazenada.

Nas linhas 32 e 34 realiza-se a inicialização para o segundo laço zerando o ângulo de torção e colocando a estrutura de menor energia encontrada como a estrutura inicial para o laço de busca quântica.

No segundo laço, das linhas 36 a 48, realiza a busca da conformação de menor energia na dinâmica quântica. Assim, a cada passo, altera-se o ângulo de torção, realiza-se o cálculo de energia utilizando módulo DMol3 e verifica-se se a energia encontrada é menor que o mínimo de energia armazenado. Caso positivo, altera-se o mínimo de energia para a energia encontrada e armazena a conformação como a de menor energia. Após cada cálculo, acrescenta-se ao ângulo de torção dez graus até o

limite de 180. Ao final deste laço, temos a conformação eletrônica de menor energia.

Algoritmo 3.1: Busca conformacional no ângulo diedral do $C_{60}[NO_2]_1$

```

2 begin MinimoEnergia
4   carregaConfiguracoesFORCITE() ;
6   carregaConfiguracoesDMOL3() ;
8   nitrofulereno ← inicializa() ;
10  minimoEnergia ← 100000 ;
12  minimoNitrofulereno ← nitrofulereno ;
14  torcao ← selecionaTorcao( nitrofulereno ) ;
16  anguloTorcao ← 0 ;
18  while anguloTorcao < 180 do
20    torcao ← anguloTorcao ;
22    energia ← otimizacaoGeometriaFORCITE( nitrofulereno ) ;
24    if energia < minimoEnergia then
26      minimoEnergia ← energia ;
28      minimoNitrofulereno ← nitrofulereno ;
30    anguloTorcao ← anguloTorcao + 10 ;
32  anguloTorcao ← 0 ;
34  nitrofulereno ← minimoNitrofulereno ;
36  while anguloTorcao < 180 do
38    torcao ← anguloTorcao ;
40    energia ← calculoEnergiaDMOL3( nitrofulereno ) ;
42    if energia < minimoEnergia then
44      minimoEnergia ← energia ;
46      minimoNitrofulereno ← nitrofulereno ;
48    anguloTorcao ← anguloTorcao + 10 ;
50  minimoNitrofulereno encontrado

```

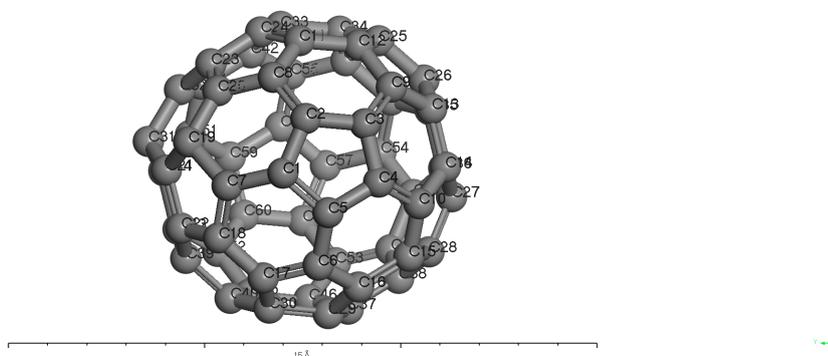
3.2.1 Adsorção de dois grupos NO_2

3.2.1.1 Posicionamento do segundo grupo NO_2

Diferente do processo simplificado de posicionamento do primeiro grupo NO_2 , é necessário um processo de busca de em qual carbono devemos conectar o segundo grupo NO_2 . Ao fixar o primeiro grupo, foi criada uma conformação com a adsorção em cada um dos 59 carbonos restantes e realizada a otimização de geometria clássica e quântica. Ao final, temos a estrutura com a menor energia de conformação, que será utilizada inicialmente, para realizarmos o processo de busca variando os ângulos de

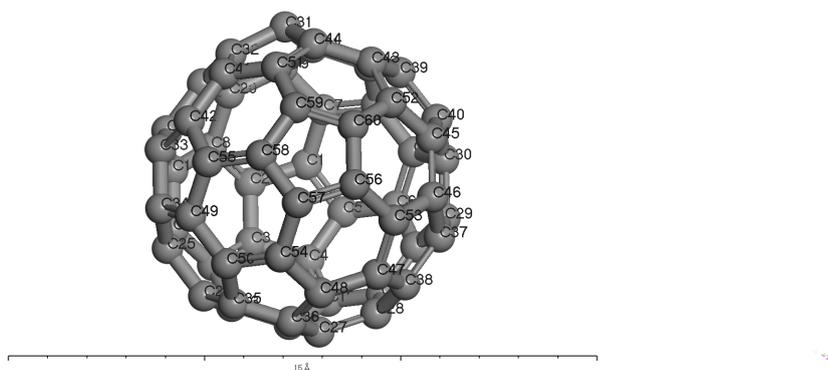
torção.

Figura 9 – Apresenta o fulereno a identificação de cada um dos carbonos para o posicionamento de dois grupos NO_2 - C1 na frente



Uma numeração dos carbonos, conforme a nas figuras 9 e 10, nos apresenta a identificação do universo que vamos explorar para encontrar em qual posição devemos colocar os dois grupos de NO_2 . Fixando o primeiro conjunto no carbono C1, foi construída a conformação C1-C2 colocando o segundo conjunto no carbono C2, a conformação C1-C3 colocando o segundo conjunto no carbono C3, assim por diante, até completarmos as 59 conformações, com o conjunto C1-C60.

Figura 10 – Apresenta o fulereno a identificação de cada um dos carbonos para o posicionamento de dois grupos NO_2 - C1 ao fundo



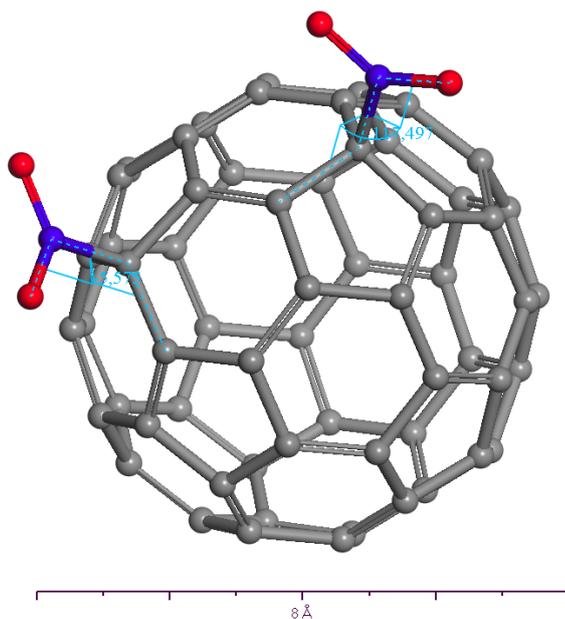
Para encontrar a conformação de menor energia, executaram-se as otimizações de geometria clássica e quântica. A configuração encontrada é a utilizada na busca pela conformação de menor energia, figura 11. Os resultados referentes a este processo estão descrito na seção 4.1.2.

3.2.1.2 Busca pela conformação de menor energia

O Nitrofulereno com dois NO_2 , que é representado por $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$, tem sua estrutura representada na figura 11, foi submetido ao processo de busca conformacional para encontrar sua menor energia, conforme o algoritmo 3.2 que difere da busca do

algoritmo 3.1 pelo aumento da complexidade de execução devido aos laços aninhados de variação das duas torções. Esta mudança causou um aumento significativo no tempo de execução e, mesmo com a segmentação do ângulo de torção 1 em quatro setores, ainda foi um processo longo para a convergência.

Figura 11 – Nitrofulereno com duas adsorções



O algoritmo 3.2 apresenta o pseudocódigo, do script codificado em PERL(WALL, 2018) utilizado no Materials Studio 6.1(ACCELERYS, 2002), onde a principal diferença para o algoritmo 3.1 é a inclusão, dentro do laço de busca para um ângulo de torção, é a inclusão do laço que realiza a busca no segundo ângulo de torção para finalmente calcular a energia. Assim, as inclusões dos trechos nas linhas 24-38 e 50-64 representam

o laço adicionado para cada um dos cálculos.

Algoritmo 3.2: Busca conformacional nos ângulos diedrais do $C_{60}[NO_2]_2$

```

2 begin MinimoEnergia
4   carregaConfiguracoesFORCITE();
6   carregaConfiguracoesDMOL3();
8   nitrofulereno ← inicializa();
10  minimoEnergia ← 100000;
12  minimoNitrofulereno ← nitrofulereno;
14  torcao1 ← selecionaTorcao1( nitrofulereno );
16  torcao2 ← selecionaTorcao2( nitrofulereno );
18  anguloTorcao1 ← 0;
20  while anguloTorcao1 < 180 do
22    torcao1 ← anguloTorcao1;
24    anguloTorcao2 ← 0;
26    while anguloTorcao2 < 180 do
28      torcao2 ← anguloTorcao2;
30      energia ← otimizacaoGeometriaFORCITE( nitrofulereno );
32      if energia < minimoEnergia then
34        minimoEnergia ← energia;
36        minimoNitrofulereno ← nitrofulereno;
38        anguloTorcao2 ← anguloTorcao2 + 10;
40    anguloTorcao1 ← anguloTorcao1 + 10;
42  anguloTorcao1 ← 0;
44  nitrofulereno ← minimoNitrofulereno;
46  while anguloTorcao1 < 180 do
48    torcao1 ← anguloTorcao1;
50    anguloTorcao2 ← 0;
52    while anguloTorcao2 < 180 do
54      torcao2 ← anguloTorcao2;
56      energia ← calculoEnergiaDMOL3( nitrofulereno );
58      if energia < minimoEnergia then
60        minimoEnergia ← energia;
62        minimoNitrofulereno ← nitrofulereno;
64      anguloTorcao2 ← anguloTorcao2 + 10;
66    anguloTorcao ← anguloTorcao + 10;
68  minimoNitrofulereno encontrado

```

3.3 Ambiente computacional

A simulação foi realizada utilizando o Materials Studio versão 8.0 (ACCELERYS, 2002). Esta ferramenta permite uma interação visual com as estruturas e programação de scripts para execução de processos repetitivos. Para realizar a simulação os módulos foram configurados e seus parâmetros gravados em arquivos para execução com os scripts. Assim, nos algoritmos 3.1 e 3.2, os pseudocódigos que carregam as configurações realizam a leitura dos arquivos gravados com os dados das seções abaixo para cada um dos módulos.

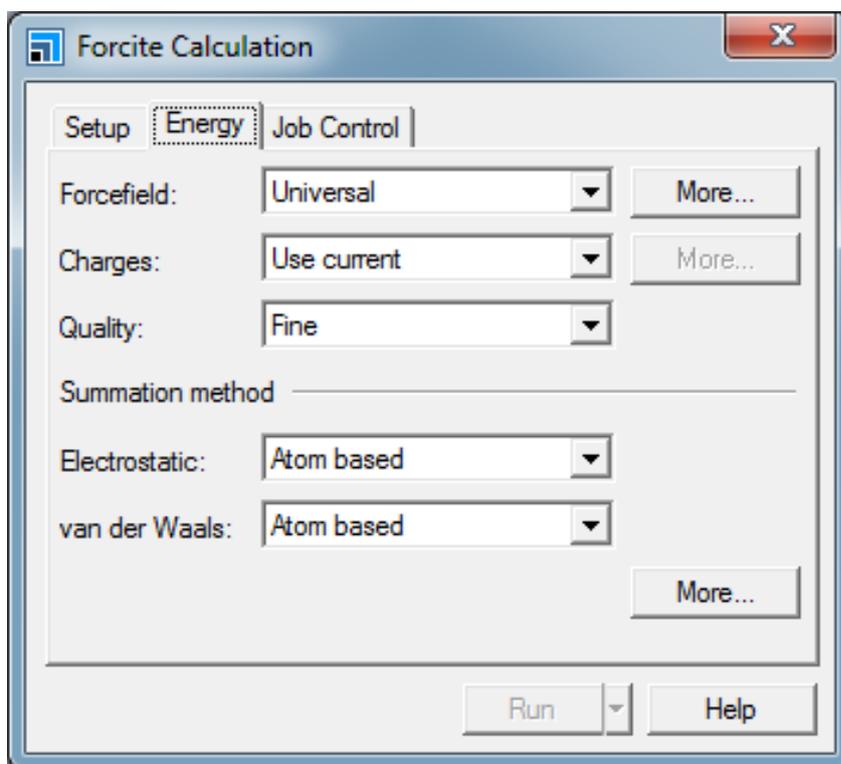
3.3.1 Configurações do FORCITE

A configuração utilizada em todas as otimizações de geometria utilizando FORCITE foram realizadas com os seguintes parâmetros:

- Algoritmo: Smart
- Tolerâncias de convergência
 - Qualidade: Fina
 - Energia: $1,0 \times 10^{-4}$ kcal/mol
 - Força: 0,005 kcal/mol/Å
 - Deslocamento: $5,0 \times 10^{-5}$ Å
- Máximo de iterações: 500
- Campo de força: Universal(UFF)
- Método de soma
 - Eletrostática: baseada em átomos
 - van der Waals: baseada em átomos
 - Truncagem: spline cúbico
 - Distância de corte: 15,5Å
 - Comprimento spline: 1Å
 - Largura do buffer: 0,5Å

Estes parâmetros são definidos no Materials Studio 6.1 (ACCELERYS, 2002), utilizando a caixa de diálogo da figura 12.

Figura 12 – Tela de configuração do Materials Studio 6.1 - Módulo FORCITE



3.3.2 Configurações do DMol3

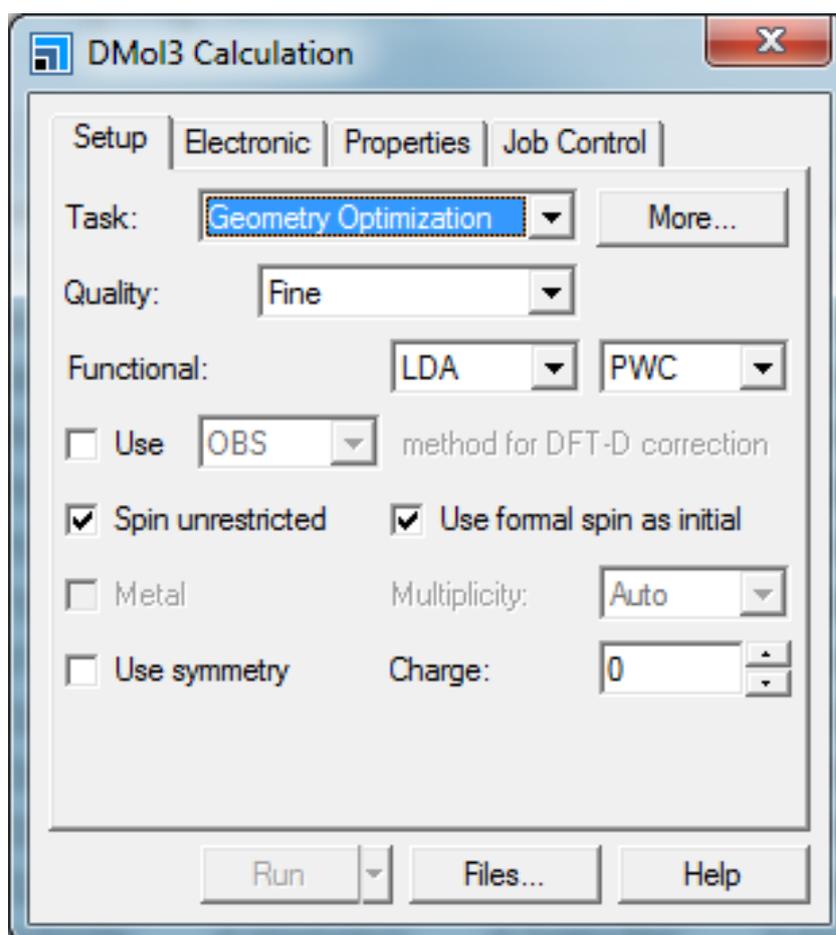
A configuração utilizada em todas as minimizações de energia utilizando DMol3 foram realizadas com os seguintes parâmetros:

- Qualidade: Fina
- Funcional: LDA - PWC
- Restrição de spin
- Tratamento básico: DFT semi-core Pseudopots
- Conjunto básico: DNP
- Arquivo de base: 3.5
- SCF
 - Tolerância: $1,0 \times 10^{-6}$
 - Máximo de ciclos: 50
 - Expansão multipolar: Octópolo
 - Mistura de densidade
 - * Carga: 0.2

- * Usando DIIS
- * Tamanho DIIS: 6
- Esquema de corte de orbitais: Global

Estes parâmetros são definidos no Materials Studio 6.1 (ACCELERYS, 2002), utilizando a caixa de diálogo da figura 13.

Figura 13 – Tela de configuração do Materials Studio 6.1 - Módulo DMol3



4 Resultados e Conclusões

Após descrita toda a metodologia podemos apresentar os resultados dos cálculos da simulação, realizar a análise destes dados e as propostas de estudos futuros.

4.1 Resultados

Em algumas comparações será necessário estabelecer um paralelo entre o acréscimo de massa ocorrido com a adsorção dos grupos NO_2 . Assim, utilizamos os valores de $\text{C}_{60} \rightarrow 720,660 \text{ g/mol}$, $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1 \rightarrow 766,665 \text{ g/mol}$ e $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2 \rightarrow 812,670 \text{ g/mol}$ a tabela 2 nos apresenta esta relação onde o aumento de massa do $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$ corresponde a 6,38% da massa do fulereno, e no caso do $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$ corresponde a 12,76%.

Para as comparações eletrônicas, temos os dados da energia total do fulereno na dinâmica quântica o valor de $-2266,705 \text{ Ha}$. Outro dado importante são as energias de HOMO($-0,22384 \text{ Ha}$; $-6,091 \text{ eV}$) e LUMO($-0,16256 \text{ Ha}$; $-4,423 \text{ eV}$). Estes valores de energia são importantes na conformação de menor energia conforme descrito por Guldi e Prato (GULDI; PRATO, 2000), na estrutura quântica da substância.

4.1.1 Conformação de menor energia do C_{60}NO_2

Após realização da simulação, encontramos a conformação de menor energia para o C_{60}NO_2 utilizando a dinâmica clássica e quântica. Como esperado, os resultados foram idênticos com a torção C-C-N-O, conforme o processo de otimização descrito na seção 3.2, temos os dados de energia descritos na tabela 3 e a figura 14 apresenta esta conformação.

Tabela 2 – Razão entre as massas molares do fulereno(C_{60}) e os nitrofulerenos

Razão	Valores	Fator	Percentual
$\frac{\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1}{\text{C}_{60}}$	$\frac{766,665}{720,660}$	1,0638	6,38
$\frac{\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2}{\text{C}_{60}}$	$\frac{812,670}{720,660}$	1,1276	12,76

Tabela 3 – Energia total nas dinâmicas clássica e quântica da conformação de menor energia para o C_{60}NO_2

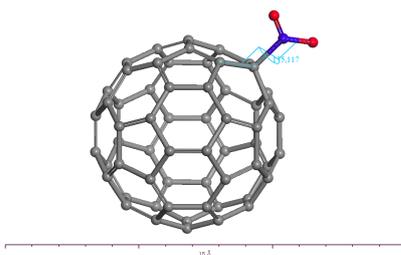
Dinâmica	Energia Total	Ângulo diedral
Clássica(FORCITE)	785,804 kcal/mol	175,117
Quântica(DMol3)	-2470,415 Ha	175,117

Tabela 4 – Descreve as energias de conformação, calculadas com a dinâmica clássica (FORCITE), para o $C_{60}[NO_2]_2$ segundo o carbono utilizado para a adsorção

Posição carbonos	Energia Total (kcal/mol)
C1-C20	2040,17
C1-C9	2302,88

Esta conformação tem as energias de HOMO a (-0,20810Ha; -5,663eV) e LUMO a (-0,19992Ha; -5,440eV). Estes valores promovem uma alteração na camada de HOMO de -7,03 % e na camada de LUMO de 22,99 % para uma variação de energia de 8,99 %. Todos os percentuais tem como base os valores correspondentes no Fulereno.

Figura 14 – Apresenta a distribuição da energia calculada, utilizando o FORCITE, para encontrar a posição de menor energia para adsorção do segundo grupo NO_2



4.1.2 Adsorção de dois grupos de NO_2

4.1.2.1 Utilizando a dinâmica clássica

Como resultado do posicionamento e cálculo da otimização de energia dos nitorfulerenos, $C_{60}[NO_2]_2$, com a fixação do primeiro grupo em C1, conforme as figuras 9 e 10, as informações de destaque são apresentadas na tabela 4 que aparecem a substância de menor energia C1-C20 e a substância de maior energia C1-C9. A faixa entre estes valores é de apenas 262,72 kcal/mol, que corresponde a 12,88 % do valor de menor energia, indica um grande agrupamento de conformações de mesma energia mesmo com a adsorção de dois grupos NO_2 , que não alteraram a característica de simetria do fulereno (YADAV; KUMAR, 2008).

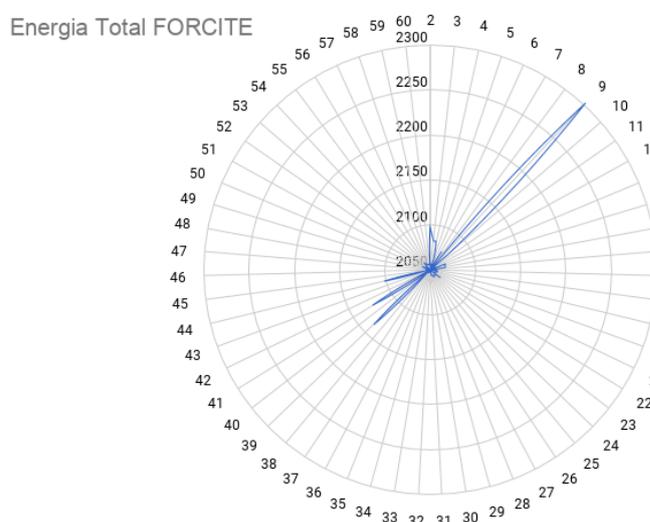
Ainda observando a figura 15, observamos alguns pontos que destacam-se do centro. No carbono C2, que está na mesma face do pentágono de C1, visualizado na figura 9, temos a energia de 2097,48 kcal/mol. No carbono C4, também na mesma face, encontramos a energia de 2082,12 kcal/mol. Uma situação parecida acontece com os carbonos C41 e C44, visualizados na figura 10, que pertencem a mesma face do pentágono, apresentam energias de 2125,44 kcal/mol e 2102,84 kcal/mol,

Tabela 5 – Descreve as energias de conformação, calculadas com a dinâmica quântica (DMOL3), para o $C_{60}[NO_2]_2$ segundo o carbono utilizado para a adsorção

Posição carbonos	Energia Total (Ha)
C1-C20	-2373,09
C1-C41	-2673,01

respectivamente. O único carbono deslocado, dentro dos valores observáveis, é o C39 que apresenta energia de 2136,94 kcal/mol, também visualizado na figura 10.

Figura 15 – Apresenta a distribuição da energia calculada, utilizando o FORCITE, para encontrar a posição de menor energia para adsorção do segundo grupo NO_2



4.1.3 Utilizando a dinâmica quântica

Como resultado do posicionamento e cálculo da otimização de energia dos nitorfulerenos, $C_{60}[NO_2]_2$, com a fixação do primeiro grupo em C1, conforme as figuras 9 e 10, as informações de destaque são apresentadas na tabela 5 que aparecem a substância de menor energia C1-C20 e a substância de maior energia C1-C41. A faixa entre estes valores é de apenas 0,08 kcal/mol, que corresponde a 0,003 % do valor de menor energia, indica que a posição do grupo NO_2 no fullereno é quase irrelevante.

Ainda observando a figura 16, observamos alguns pontos que destacam-se do centro. Os carbonos C3, C4, C10 e C15 tem a mesma energia -2673,04Ha. Com energia de -2673,05Ha, temos os carbonos C18 e C26. Outros que se destacam, com valores diferentes de energia são os carbonos C39, C41 e C44. O par C41,C44 estão na mesma face do pentágono. Percebe-se, também, que, mesmo em uma faixa menor de variação, temos uma dispersão em relação ao centro, diferente do resultado apresentado para a dinâmica clássica na figura 15.

Figura 16 – Apresenta a distribuição da energia calculada, utilizando o DMol3, para encontrar a posição de menor energia para adsorção do segundo grupo NO₂

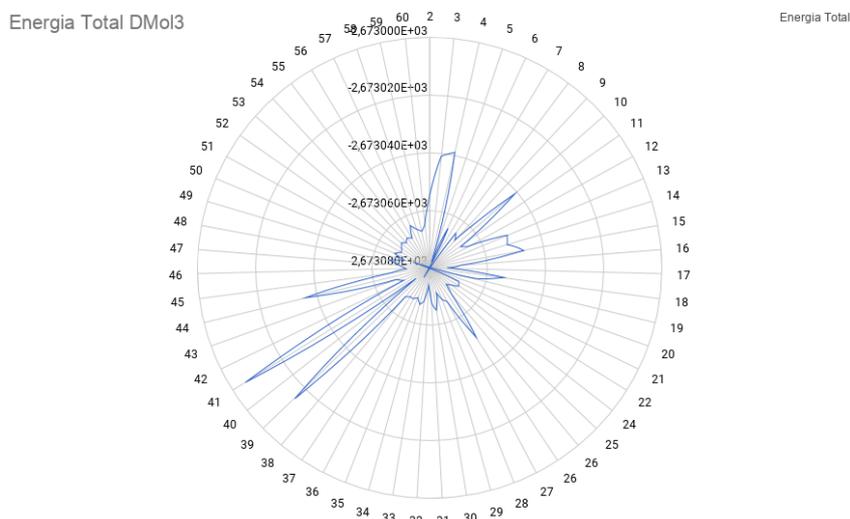


Tabela 6 – Energia total nas dinâmicas clássica e quântica da conformação de menor energia para o C₆₀NO₂

Dinâmica	Energia Total	Ângulo diedral 1	Ângulo diedral 2
Clássica(FORCITE)	784,707 kcal/mol	5,575	117,497
Quântica(DMol3)	-2674,140 Ha	5,575	117,497

4.1.4 Conformação de menor energia do C₆₀[NO₂]₂

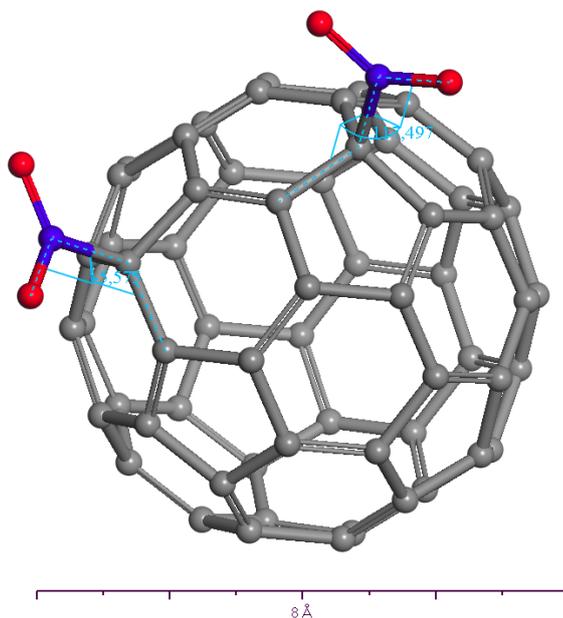
Após realização da simulação, encontramos a conformação de menor energia para o C₆₀[NO₂]₂ utilizando a dinâmica clássica e quântica. Como esperado, os resultados foram idênticos com a torção C-C-N-O, conforme o processo de otimização descrito na seção 3.2, temos os dados de energia descritos na tabela 6 e a figura 17 apresenta esta conformação.

Esta conformação tem as energias de HOMO a (-0,21607Ha;-5,880eV) e LUMO a (-0,19242Ha;-5,236eV). Estes valores promovem uma alteração na camada de HOMO de -3,46 % e na camada de LUMO de 18,38 % para uma variação de energia total de 17,97 %. Todos os percentuais tem como base os valores correspondentes no Fulerenos. Agora comparado aos resultados do C₆₀NO₂, temos uma variação na energia da HOMO em 3,56 %, para o LUMO -4,61 %. A diferença entre a energia total corresponde a 8,99 % do fulerenos.

4.1.5 Análise termodinâmica

Para esta análise foram coletados os dados simulados utilizando a dinâmica quântica com o DMol3(ACCELERYS, 2002), conforme a configuração apresentada na seção 3.3.2, para a faixa de temperatura entre 0 e 1000 K. A partir destes dados

Figura 17 – Apresenta a distribuição da energia calculada, utilizando o FORCITE, para encontrar a posição de menor energia para adsorção do segundo grupo NO_2



apresenta-se o gráfico comparando o C_{60} , $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$ e o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$. Destacamos os pontos de mínimo e máximo encontrados nas diferenças entre os valores de cada nitrofulereno, colocando o fullereno como substância de referência. Esta diferença, quando comparada percentualmente com a substância de referência, apresentou pontos de destaque. A temperatura ambiente(298,15 K) também foi observada para apresentar seus valores encontrados.

4.1.5.1 Entalpia

Os dados encontrados da entalpia, calculados conforme a seção 2.5.1.1, estão representados na figura 18, onde pode-se observar a simetria entre as linhas indicando que, conforme a adsorção de um grupo NO_2 , há um aumento proporcional da grandeza quando do aumento do número da adsorção.

O que se pode destacar sobre a entalpia, devido ao seu comportamento proporcional em relação a adsorção, é que seus valores apresentam comportamento monótono em relação a pontos de destaque. Os menores valores percentuais da diferença entre os nitrofulerenos e o fullereno, aconteceram na menor temperatura(25 K), os maiores percentuais aconteceram, também como esperado, na maior temperatura(1000 K). Em temperatura ambiente temos um aumento de 3,77 % para o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$ e de 7,27% para o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$.

Em ambos os nitrofulerenos não foi alcançado o percentual de ganho em

Figura 18 – Gráfico contendo os dados de entalpia conforme a temperatura para as substâncias C_{60} , $C_{60}NO_2$ e $C_{60}[NO_2]_2$

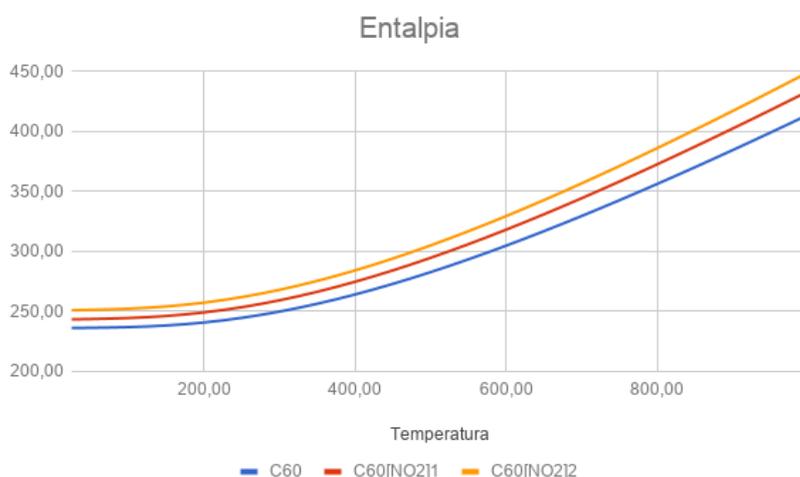


Tabela 7 – Descreve os dados sobre variação de entalpia em relação ao fulereno

Temp(K)	C_{60}	$C_{60}[NO_2]_1$	$C_{60}[NO_2]_2$	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
25	235,89	243,12	250,82	7,23	14,93	7,70	3,06	6,33
298,15	249,38	258,79	267,52	9,40	18,14	8,73	3,77	7,27
1000	413,83	433,43	449,29	19,60	35,47	15,87	4,74	8,57

(A)-> $C_{60}[NO_2]_1-C_{60}$, (B)-> $C_{60}[NO_2]_2-C_{60}$, (C)-> $C_{60}[NO_2]_2-C_{60}[NO_2]_1$, (D)->(A)/ C_{60} (%), (E)->(B)/ C_{60} (%)

relação a seu percentual de massa, ou seja, em nenhuma temperatura de todos os dados calculados, conforme as colunas (D) e (E) da tabela 7, superaram os valores de fator na tabela 2.

4.1.5.2 Entropia

Os dados encontrados de entropia, calculados conforme a seção 2.5.2, estão representados na figura 19, onde é perceptível que as curvas apresentam um distanciamento conforme o aumento de temperatura. Este distanciamento é assimétrico em relação ao C_{60} e tem uma simetria entre o $C_{60}NO_2$ e $C_{60}[NO_2]_2$.

Analisando os pontos de destaque sobre a entropia, conforme a tabela 8, os pontos de mínimo na diferença da energia acontecem nos extremos, 25K e 1000K. Nas temperaturas de 225K e 250K temos a melhor relação percentual relativa ao $C_{60}[NO_2]_1$, atingindo 12,13 %. Em relação ao $C_{60}[NO_2]_2$, o ponto de máximo percentual acontece em 275K. Na temperatura ambiente, temos um percentual percentual significativo em relação as máximas, pois os percentuais de 11,90 % e 16,52 % estão bem próximos das máximas, que aconteceram antes da temperatura de 298,15K. Dentro da variação de temperatura analisada, os dados apresentam um resultado maximizado da entropia acontece em 250K quando estão presentes os nitrofulerenos $C_{60}NO_2$ e $C_{60}[NO_2]_2$, porque está no máximo para o primeiro e perde apenas 0,02 % da máxima no segundo.

Figura 19 – Gráfico contendo os dados de entropia conforme a temperatura para as substâncias C₆₀, C₆₀NO₂ e C₆₀[NO₂]₂

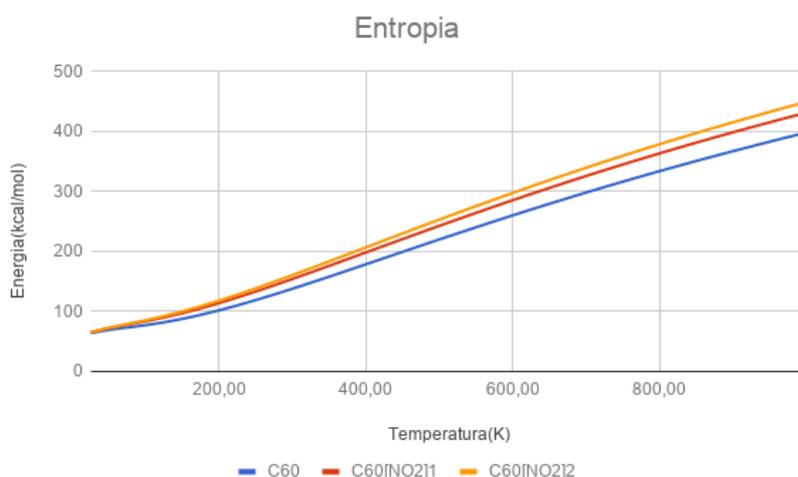


Tabela 8 – Descreve os dados sobre variação de entropia em relação ao fulereno

Temp(K)	C ₆₀	C ₆₀ [NO ₂] ₁	C ₆₀ [NO ₂] ₂	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
25	63,409	64,55	64,80	1,14	1,39	0,25	1,80	2,19
225	109,708	123,02	127,69	13,31	17,98	4,67	12,13	16,39
250	118,563	132,94	138,19	14,38	19,63	5,25	12,13	16,56
275	127,877	143,27	149,08	15,39	21,21	5,81	12,04	16,58
298,15	136,822	153,10	159,43	16,28	22,61	6,33	11,90	16,52
1000	397,975	431,20,43	449,15	33,23	51,17	17,94	8,35	12,86

(A)-> C₆₀[NO₂]₁-C₆₀ , (B)-> C₆₀[NO₂]₂-C₆₀ , (C)-> C₆₀[NO₂]₂-C₆₀[NO₂]₁, (D)->(A)/C₆₀ (%), (E)->(B)/C₆₀ (%)

Em relação ao aumento de energia, conforme o fator de massa da tabela 2, para o C₆₀[NO₂]₁ a faixa da temperatura de 75K, o percentual de 6,64 %, até 1000K, com percentual de 8,35 %, tem um percentual maior que o fator base da relação. Para o C₆₀[NO₂]₂, a faixa de temperatura onde esta condição é verdadeira, está entre 125K, com o percentual de 12,77 %, até 1000K, com percentual de 12,86 %, conforme as colunas (D) e (E) da tabela 7. Como podemos observar no gráfico, para as temperaturas de partida que superam o fator de massa dos nitrofulerenos temos um crescente até os pontos de máxima, apresentados na tabela 8, e uma decrescente até bem próximo ao fator de massa.

4.1.5.3 Capacidade de aquecimento

Os dados encontrados de capacidade de aquecimento, calculados conforme a seção 2.5.3, estão representados na figura 20, onde é perceptível que as curvas apresentam um distanciamento conforme o aumento de temperatura, como no caso da entropia. Entretanto, este distanciamento é simétrico entre as curvas.

Analisando os pontos de destaque sobre a capacidade de aquecimento, con-

Figura 20 – Gráfico contendo os dados de capacidade de aquecimento conforme a temperatura para as substâncias C_{60} , $C_{60}NO_2$ e $C_{60}[NO_2]_2$

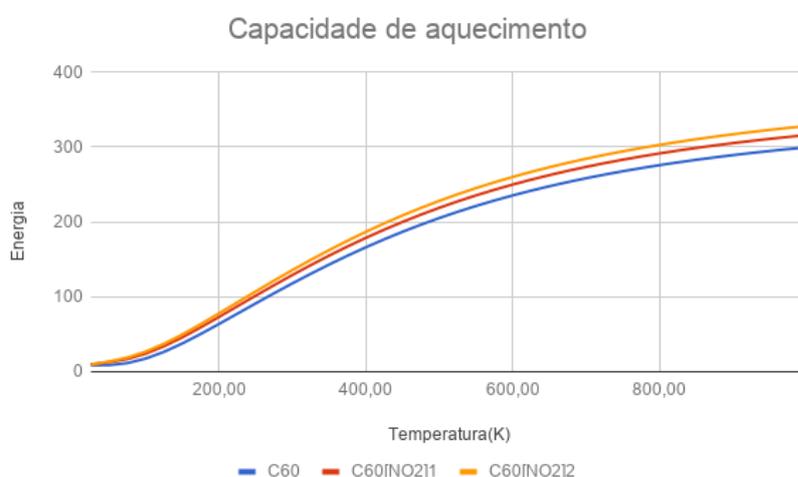


Tabela 9 – Descreve os dados sobre variação da capacidade de aquecimento em relação ao fulereno

Temp(K)	C_{60}	$C_{60}[NO_2]_1$	$C_{60}[NO_2]_2$	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
25	7,949	9,34	8,96	1,39	1,01	-0,38	17,50	12,66
75	11,037	16,59	18,48	5,56	7,45	1,89	50,36	67,46
298,15	116,859	128,05	134,60	11,19	17,74	6,55	9,58	15,18
1000	299,681	316,03	328,21	16,35	28,53	12,18	5,46	9,52

(A)-> $C_{60}[NO_2]_1 - C_{60}$, (B)-> $C_{60}[NO_2]_2 - C_{60}$, (C)-> $C_{60}[NO_2]_2 - C_{60}[NO_2]_1$, (D)-> (A)/ C_{60} (%), (E)-> (B)/ C_{60} (%)

forme a tabela 9, os pontos de mínimo e máxima na diferença da energia acontecem nos extremos, 25K e 1000K. Na temperatura de 75K temos o ponto percentual de máximo para os nitrofulerenos, com valores de 50.36 % e 67,46 %, para o $C_{60}[NO_2]_1$ e $C_{60}[NO_2]_2$, respectivamente. Em temperatura ambiente a relação percentual diminui para valores próximos da dezena em uma curva onde diminui sua taxa de decaimento.

Em relação ao fator de massa, conforme o fator de massa da tabela 2, para o $C_{60}[NO_2]_1$ a faixa da temperatura de 25K, o percentual de 17,50 %, até 550K, com percentual de 6,40 %, estão acima do fator base. Para o $C_{60}[NO_2]_2$, a faixa de temperatura onde esta condição é verdadeira, está entre 50K, com o percentual de 57,20 %, até 375K, com percentual de 12,95 %, conforme as colunas (D) e (E) da tabela 9. A faixa mais curta em relação ao $C_{60}[NO_2]_2$ corrobora com Chabban (CHABAN; FILETI; PREZHDO, 2015) que afirma que como a quantidade de grupos NO_2 ligados ao fulereno iniciam a reação, o número desses grupos podem ser utilizados para controlar a explosão.

4.1.5.4 Energia Livre de Gibbs

Os dados encontrados da energia livre de Gibbs, representados na figura 21, onde o decaimento dos valores e o cruzamento das curvas, em relação a referência que

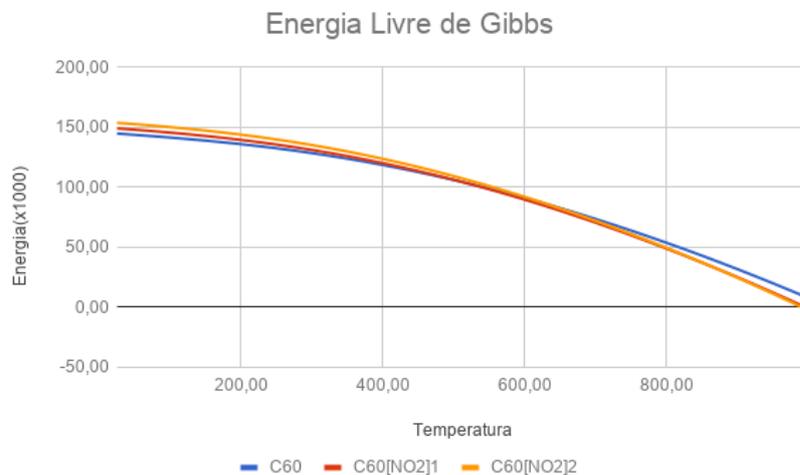
Tabela 10 – Descreve os dados sobre variação da energia livre de Gibbs em relação ao fulereno(*)

Temp(K)	C ₆₀	C ₆₀ [NO ₂] ₁	C ₆₀ [NO ₂] ₂	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
25	144,762	149,075	153,699	4,313	8,937	4,623	2,98	6,17
50	143,719	148,001	152,621	4,282	8,902	4,619	2,98	6,19
75	142,606	146,828	151,438	4,222	8,832	4,609	2,96	6,19
298,15	128,625	131,277	135,368	2,652	6,743	4,091	2,06	5,24
1000	7,681	-1,075	-2,584	-8,757	-10,265	-1,508	-114,01	-133,64

(A)-> C₆₀[NO₂]₁-C₆₀ , (B)-> C₆₀[NO₂]₂-C₆₀ , (C)-> C₆₀[NO₂]₂-C₆₀[NO₂]₁, (D)->(A)/C₆₀ (%), (E)->(B)/C₆₀ (%)

(*) Valores divididos por 1000

é o fulereno, para uma convergência das curvas dos nitrofulerenos, principalmente, próximo a temperatura de 1000K. O ponto de intersecção das curvas acontece para o C₆₀NO₁ entre as temperaturas 500K e 525K. Já para o C₆₀[NO₂]₂ ela acontece entre as temperaturas 625K e 650K. No limite de temperatura da curva, acontece a única mudança de sinal da energia livre de Gibbs, pois os valores negativos representam a possibilidade de combustão espontânea. Então, a 1000K, os nitrofulerenos sinalizam neste sentido.

Figura 21 – Gráfico contendo os dados de energia livre de Gibbs conforme a temperatura para as substâncias C₆₀, C₆₀NO₁ e C₆₀[NO₂]₂

Analisando os pontos de destaque sobre a entropia, conforme a tabela 10, os pontos de mínimo e máxima na diferença da energia acontecem nos extremos, 1000K e 25K, respectivamente. O melhor percentual em relação ao fulereno acontece para o C₆₀[NO₂]₁ nas temperaturas de 25K e 50K, para o C₆₀[NO₂]₂ as temperaturas são 50K e 75K. Na temperatura ambiente, temos um decaimento destes percentuais mantendo a taxa de variação dentro de uma média em relação ao ponto de intersecção da curva de referência.

Em relação ao fator de massa, conforme o fator de massa da tabela 2, não há

percentual na faixa de temperatura de 25K a 1000K que supere o valor estipulado. Portanto, para esta faixa de temperatura o resultado da adsorção dos grupos NO_2 não traz ganho significativo para a realização de trabalho.

4.2 Análise dos resultados

A adsorção dos grupos de NO_2 diminui a energia total, em dinâmica quântica, em aproximadamente 9 % para cada grupo. Nos dois casos estudados a variação entre o fulereno e a inclusão do primeiro grupo foi de 8,99 % e a relação de $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$ e $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$ a mesma porcentagem se apresentou.

A busca pelo carbono da segunda ligação do grupo NO_2 mostrou um mesmo resultado para as dinâmicas clássica e quântica, porém bem diferente quanto a uma classificação das possibilidades. Analisando as figuras 15 e 16 é fácil observar que, apesar de apresentarem o par C1-C20 como melhor posição, as distribuições das energias calculadas apresentaram comportamentos bem distintos. Na dinâmica clássica houve uma centralização próximo a menor energia encontrada, ao passo que na dinâmica quântica, um espalhamento do centro. Vale ressaltar que no segundo caso a amplitude entre a menor e a maior energia foi insignificante.

Em relação a entalpia a inclusão dos grupos NO_2 não tem grande efeito na amplitude térmica estudada. Este comportamento pode apresentar diferenças significativas a partir da inclusão de 12 grupos, o que é um resultado bastante esperado, pois influencia em 20 % dos carbonos do fulereno original.

Em relação a entropia, a faixa de temperatura entre 225K e 298,15K produz os melhores ganhos quanto a esta grandeza. Na substituição do uso do fulereno recomenda-se utilizar o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$ nesta faixa e para máximo ganho, especificamente a 275K.

Em relação a capacidade de aquecimento, a temperatura recomendada caso trabalhe-se com uma substituição é em 75K utilizando o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$. Após esta temperatura de 75K a queda é significativa, tanto que a temperatura ambiente a perda é de mais de 50 %.

Em relação a energia livre de Gibbs, a temperatura para ganho máximo em uma substituição do fulereno é entre 50K e 75K. O ganho de 6,19 % não é significativo e deve-se atentar para as faixas de 500K-525K, para o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_1$, e 625K-650K, para o $\text{C}_{60}[\text{NO}_2]_2$, pois acontece a inversão destes elementos com o fulereno, ou seja, o fulereno começa a ter maior energia.

4.3 Conclusões

A comparação do C_{60} , $C_{60}[NO_2]_1$ e $C_{60}[NO_2]_2$ apresenta pequenas modificações quanto as características térmicas e no posicionamento do segundo grupo NO_2 , podemos inferir que o posicionamento, difícil de garantir uma posição em um experimento, não provoca grandes alterações na conformação de menor energia.

4.4 Trabalhos futuros

Das possibilidades de estudo alguns valem destaque que estão citados aqui, são eles:

Continuar os cálculos sobre este cenário e viabilizar o experimento. A continuidade deste estudo pode estabelecer um padrão para estudos referente ao fulereno e permitir propor modelos para estruturas diferentes do NO_2 . É importante realizar o experimento e calibrar os resultados da simulação. Buscar recursos para realizarmos este experimento dentro de nosso laboratório é um cenário ideal que vale a pena ser tentado.

No estudo modelagem molecular, um assunto muito interessante é o desenvolvimento de equações que permitam a abordagem totalmente em coordenadas esféricas. Este estudo, que compõe uma abordagem de equações diferenciais e estudo sobre implementação de rotinas computacionais que permitam uma performance melhor que a atual, pois, em uma simples análise do escopo do problema reduzido de um sistema (x,y,z) que vai tem suas faixas em $(-\infty \dots + \infty, -\infty \dots + \infty, -\infty \dots + \infty)$ para um sistema (r, ϕ, θ) com faixas determinadas em $(0 \dots \infty, 0..2\pi, 0..2\pi)$ que supõem um percurso menor para as variáveis de controle.

Uma outro campo de estudo é das estruturas XML utilizadas nos banco de dados dos experimentos para a construção de uma ontologia que permita uma adaptabilidade rápida das ferramentas de simulação, pois na estrutura atual, o mercado oferece grandes ferramentas que não permitem aproveitar o de melhor em cada uma delas. Assim, ao iniciar um estudo de simulação temos bastante retrabalho para adaptarmos os resultados encontrados entre as ferramentas e do código proprietário desenvolvido.

O estudo sobre os pontos críticos de codificação de um simulador quanto a sua performance é um assunto que merece mais do que um artigo, e sim o desenvolvimento de uma disciplina para os cursos que tem simulação de sistemas em sua grade. Uma das constatações durante o estudo das referências é que não há um padrão para apresentar a parte computacional e, sempre que possível, isto é omitido. Um livro didático pode ajudar bastante as gerações futuras quanto a curva de aprendizagem

para o desenvolvimento com simuladores.

No campo das conformações é fundamental aprofundar os estudos sobre as possíveis estruturas e sua evolução. A amplitude deste campo de estudo dá uma sensação de que cada vez que estudamos sobre o assunto é possível encontrar algum resultado novo e, mesmo em revisões bibliográficas, encontrar algo que não foi documentado.

Fundamentando nos princípios de *ab initio*, encontrar possibilidades de independências locais em uma grande estrutura como facilitados de cálculos e também para abordagem teórica das simulações.

Referências

AARTS, E. H.; LAARHOVEN van P. J. *Simulated Annealing: Theory and Applications*. [S.l.]: Springer, 2010. ISBN 978-90-481-8438-5.

ACCELERYS. *BioVia Materials Studio*. 2002. Disponível em: <<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>>. Acesso em: 2017-10-11.

ALLURED, V. S.; KELLY, C. M.; LANDIS, C. R. Shapes empirical force field: new treatment of angular potentials and its application to square-planar transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, jan. 1991.

BARTH, U. von; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 5, n. 13, p. 1629, 1972.

BECKE, A. D.; ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 39, p. 3761–3767, Apr 1989.

BEHESHTIAN, J.; PEYGHAN, A. A.; BAGHERI, Z. Theoretical investigation of C-60 fullerene functionalization with tetrazine. *COMPUTATIONAL AND THEORETICAL CHEMISTRY*, 992, p. 164–167, JUL 15 2012. ISSN 2210-271X.

BLANEY, J. M.; DIXONT, J. S. Reviews in computational chemistry. In: _____. [S.l.]: VCH Publishers, 1994. cap. Distance Geometry in Molecular Modeling, p. 37.

BRUNGER, A. T.; KURIYAN, J.; KARPLUS, M. Crystallographic r factor refinement by molecular dynamics. *Science, New Series*, v. 235, n. 4787, p. 458–460, jan. 1987.

BUENO, V. de C.; SOEIRO, F. J. da C. P. O recozimento simulado como ferramenta de otimizacao global. *Revista Militar de Ciencia e Tecnologia*, v. 14, n. 3, jul. 1997.

CASSISA, C. Local vs global energy minimization methods: Application to stereo matching. 2010. ISSN 978-1-4244-6789-1.

CERNY, V. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. *JOURNAL OF OPTIMIZATION THEORY AND APPLICATION*, v. 45, n. 1, jan. 1985.

CHABAN, V. V.; FILETI, E. E.; PREZHDO, O. V. Buckybomb: Reactive Molecular Dynamics Simulation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS*, 6, n. 5, p. 913–917, MAR 5 2015. ISSN 1948-7185.

CHEMICOOOL. *Chemicool Dictionary*. 2017.

DIMITRIJEVIC, N.; KAMAT, P. EXCITED-STATE BEHAVIOR AND ONE-ELECTRON REDUCTION OF C-60 IN AQUEOUS GAMMA-CYCLODEXTRIN SOLUTION. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 97, n. 29, p. 7623–7626, JUL 22 1993. ISSN 0022-3654.

FABRIS, G. da S. L. *Simulacao atomistica de sistemas em nanoescala*. 2015.

FERGUSON, D. M.; RABER, D. J. A new approach to probing conformational space with molecular mechanics: Random incremental pulse search. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989.

FRANCO, J. U. et al. C₆₀Cl₆, C₆₀Br₈ and C₆₀(NO₂)₆ as Selective Tools in Organic Synthesis. *FULLERENES NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES*, 17, n. 4, p. 349–360, 2009. ISSN 1536-383X.

FULLERENES, I. W. S. on the Electronic Properties of et al. *Electronic Properties of Fullerenes*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1993. ISBN 0-387-57415-8.

GIBSON, K.; SCHERAGA, H. Revised algorithms for the build-up procedure for predicting protein conformations by energy minimization. *Journal of Computational Chemistry*, v. 8, n. 6, 1987.

GULDI, D. M.; PRATO, M. Excited-state properties of c₆₀ fullerene derivatives. *Acc. Chem. Res.*, v. 33, p. 695–703, 2000.

HAVEL, T. Distance geometry: Theory, algorithms, and chemical applications. v. 120, 01 1998.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964.

HOLOGNE, M.; HIRSCHINGER, J. Molecular dynamics as studied by static-powder and magic-angle spinning 2h nmr. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 26, p. 1–10, 2004.

HUBER, K.; HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. [S.l.]: Van Nostrand, 1979. ISBN 0-442-23394-9.

JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 61, p. 689–746, Jul 1989.

KALIVAS, J. H. *Adaption of Simulated Annealing to Chemical Optimization Problems (Data Handling in Science and Technology)*. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1995. ISBN 0-444-81895-2.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, v. 220, n. Science, New Series, Vol. 220, No. 4598, p. 671–680, maio 1983.

KOHN; SHAM. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *PHYSICAL REVIEW*, v. 140, n. 4A, nov. 1965.

KRAUMLTSCHMER, W. et al. Solid c₆₀: A new form of carbon. *Nature*, v. 347, p. 354–358, set. 1990.

KROTO, H. W. Symmetry, space, stars and c₆₀. *Nobel Lecture*, p. 44–79, 1996.

KUMMEL, S.; PERDEW, J. P. Simple iterative construction of the optimized effective potential for orbital functionals, including exact exchange. *Physical Review Letters*, 2002.

LANG, N. D.; KOHN, W. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 1, p. 4555–4568, Jun 1970.

- LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 15, p. 2884–2901, Mar 1977.
- LEACH, A. R. *Molecular Modeling principles and applications*. [S.l.]: Prentice Hall, 2001. ISBN 0582382106.
- LEACH, A. R.; DOLATA, D. P.; PROUT, K. Automated conformational analysis and structure generation: Algorithms for molecular perception. *J. Chem. InJ Comput. Sci*, v. 30, n. 3, maio 1990.
- LEACH, A. R.; PROUT, K.; DOLATA, D. P. An investigation into the construction of molecular models by the template joining method. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 1988.
- MARTINEZ, L. *Introducao a Simulacao por Dinamica Molecular e Aplicacoes*. 2010.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1087, jun. 1953.
- MINTMIRE, J. W. Fullerene formation and annealing. *SCIENCE*, v. 272, p. 45–46, abr. 1996.
- MORUZZI, V. L.; JANAK, J. F.; (AUTH.), A. R. W. *Calculated Electronic Properties of Metals*. [S.l.]: Pergamon Press, 1978. ISBN 978-0-08-022705-4,0-08-022705-8.
- MURRY, R. L.; STROUT, D. L.; SCUSERIA, G. E. Theoretical studies of fullerene annealing and fragmentation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, v. 138, p. 113–131, jan. 1994.
- NAJAFI, M. Density functional study of cyanogen (C₂N₂) sensing using OH functionalized fullerene (C₆₀) and germanium-fullerene (Ge₆₀). *VACUUM*, 134, p. 88–91, DEC 2016. ISSN 0042-207X.
- OTTEN, R. H. J. M.; GINNEKEN, L. P. P. V. *The Annealing Algorithm*. [S.l.]: SPRINGER VERLAG GMBH, 1989. ISBN 978-0792390220.
- PAL, A. et al. Comparative density functional theory–density functional tight binding study of fullerene derivatives: effects due to fullerene size, addends, and crystallinity on band structure, charge transport and optical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, n. 19, p. 28330–28343, 2017.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, jun. 1986.
- PERDEW, J. P. et al. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 1691–1694, Dec 1982.
- PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A. Fourteen easy lessons in density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 110, p. 2801–2807, 2010.
- PEREIRA, J. A. M. Fullerenos: uma breve revisão. *Exacta*, v. 10, n. 2, p. 269–280, 2012.

- POPLE, J. A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, p. 1267–1274, 1999.
- POPOV, A. A. et al. Electrochemical, spectroscopic, and DFT study of C-60(CF₃)(n) frontier orbitals (n=2-18): The link between double bonds in pentagons and reduction Potentials. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 129, n. 37, p. 11551–11568, SEP 19 2007. ISSN 0002-7863.
- RAPPE, A. et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of American Chemical Society*, v. 25, n. 114, p. 10024 – 10035, dez. 1992.
- RASMUSSEN, K. *Potential Energy Functions in Conformational Analysis*. [S.l.]: Springer, 1985. ISBN 978-3-540-13906-5.
- ROY, S.; SARKAR, S. NO₂ ADDUCTS OF C(60) - SYNTHESIS OF POLYNITRO-POLYHYDROXY FULLERENES. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-CHEMICAL COMMUNICATIONS*, n. 3, p. 275–276, FEB 7 1994. ISSN 0022-4936.
- SATOH, A. *Introduction to Practice of Molecular Simulation: Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics (Elsevier Insights)*. [S.l.]: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-385148-2.
- SAUNDERS, M. Stochastic exploration of molecular mechanics energy surfaces. hunting for the global minimum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 109, n. 10, p. 3150–3152, 1987.
- SHIH, J. Piezoelectric crystal membrane chemical sensors based on fullerene and macrocyclic polyethers. *JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY*, 47, n. 1, p. 21–32, FEB 2000. ISSN 0009-4536.
- SLANINA, Z. et al. C-60(NO₂)(2): Quantum-chemical evaluations of structure, energetics, and vibrational spectra. *FULLERENE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 8, n. 4-5, p. 351–367, 2000. ISSN 1064-122X.
- SLATER, J. *The self-consistent field for molecules and solids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974. (Quantum theory of molecules and solids, v. 4). ISBN 9780070580381.
- SLATER, J. C. Molecular energy levels and valence bonds. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 38, p. 1109–1144, Sep 1931.
- SLATER, J. C. *Quantum theory of atomic structure*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1960. (International Series in Pure and Applied Physics, Volume 1). ISBN 216-219-280-2.
- SOEIRO, F. J. C. P.; CARVALHO, G. de; NETO, A. J. da S. Estimativa de propriedades termicas de materiais polimericos com o metodo do recozimento simulado.
- SOEIRO, F. J. da C. P.; BECCENERI, J. C.; NETO, A. J. da S. Recozimento simulado.
- SOUSA, J. D. J. *Nano Osciladores Formados Por Fullerenos E Nanotubos: Uma Investigação Teórica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2006.
- STEWART, J. J. P. *MOPAC Manual (Seventh Edition)*. [S.l.]: MOPAC, 1993.

TALMAN, J. D.; SHADWICK, W. F. Optimized effective atomic central potential. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 14, p. 36–40, Jul 1976.

TAN, C. M. *Simulated annealing*. [S.l.]: University Library of Rijeka, 2008. ISBN 9789537619077.

TUMEN-ULZIL, G. et al. Chemically Modified Indium-Tin-Oxide Electrodes for Heterojunction Organic Solar Cells Based on Different Organic Donors. *CHEMISTRYSELECT*, 2, n. 15, p. 4230–4233, MAY 23 2017. ISSN 2365-6549.

WALL, L. *Perl Programming Language*. 2018. Disponível em: <<http://www.perl.org/>>.

YADAV, B.; KUMAR, R. Structure, properties and applications of fullerene. *International Journal of Nanotechnology and Applications*, v. 1, p. 15–24, nov. 2008.

YAREMA, K. J. (Ed.). *Handbook of Carbohydrate Engineering*. [S.l.]: CRC Press, 2005. ISBN 1-57444-472-7.

Anexos

ANEXO A – Apresentação realizada na MRS Fall Meeting 2017



2017 **MRS**[®] FALL MEETING & EXHIBIT
November 26–December 1, 2017 | **Boston, Massachusetts**

Wagner Pequeno

Presented the following

Paper # NM01.02.02 Oral Presentation on Tuesday, November 28, 2017

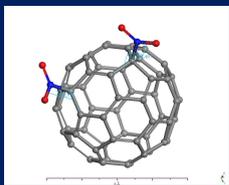
Structural and Electronic Properties of Nitro-Fullerenes Using Density Functional Theory (DFT)

A handwritten signature in black ink that reads "Diane Rosenbaum". The signature is written in a cursive, flowing style.

Diane Rosenbaum, Meetings Manager



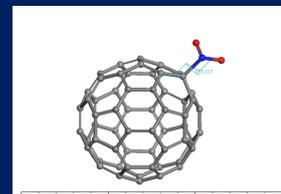
Structural and electronic properties of nitro-fullerenes using Density Functional Theory(DFT)



*Prof. Esp. Wagner Pequeno (wpequeno@aluno.unb.br)
SEDF, FUP/UnB*

*Prof. Dr. David Azevedo (david-azv@fis.unb.br)
IF/UnB, FUP/UnB*

*Prof. Dr. Edvan Moreira (edmoreira2050@gmail.com)
UEMA*





Agenda

- Motivation
- Objectives
- Metodologies
- C60NO2 Structures
- The simulation process
- Results
- Perspectives



Introduction



Nitro-fullerenes

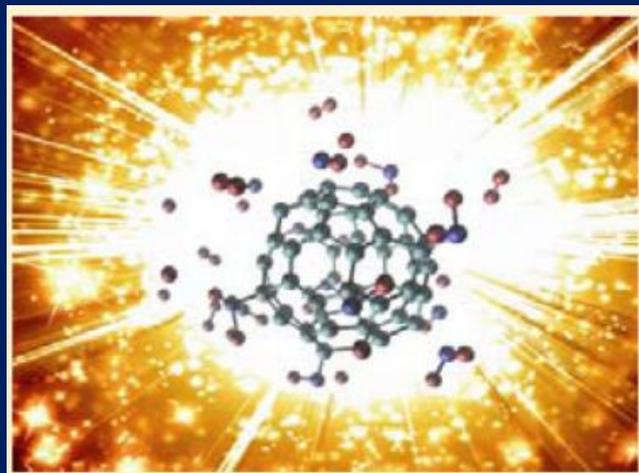


Buckybomb: Reactive Molecular Dynamics Simulation

Vitaly V. Chaban,^{*,†,‡} Eudes Eterno Fileti,^{*,‡} and Oleg V. Prezhdo^{*,‡}

[†]Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, 12231-280 São José dos Campos, São Paulo, Brazil

[‡]Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California 90089, United States



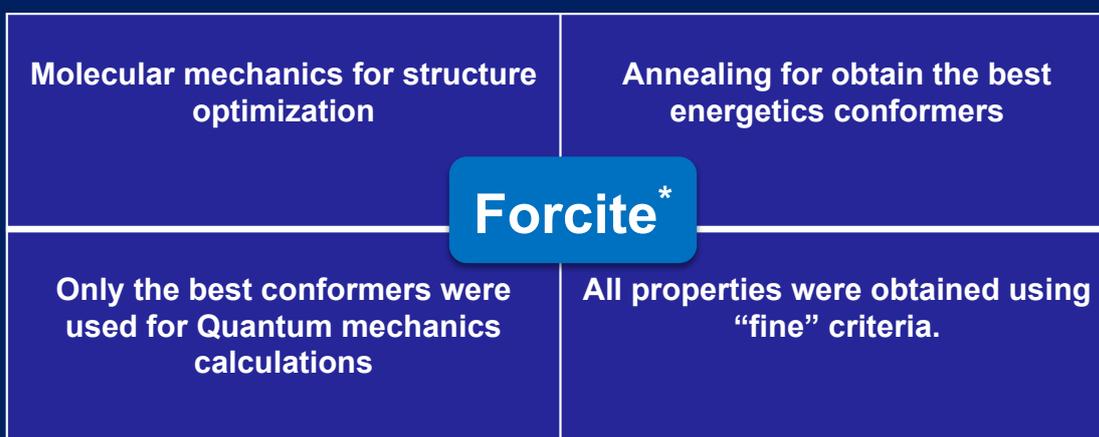


OBJECTIVES



STUDY THROUGH MOLECULAR AND QUANTUM MECHANICS:

1. **MORE STABLE CONFORMATIONS**
2. **GIBBS FREE ENERGY**

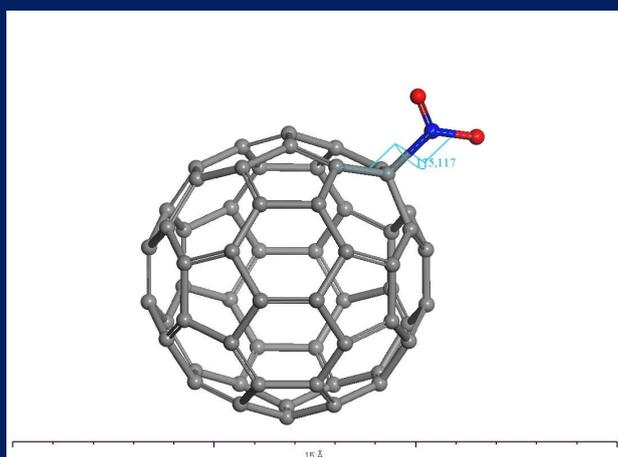


**Universal force field*

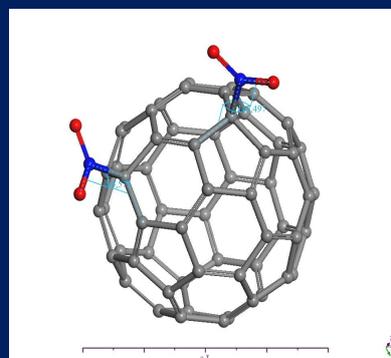
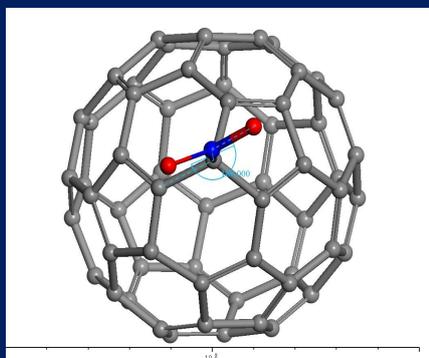
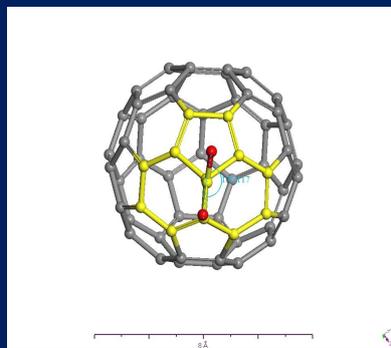
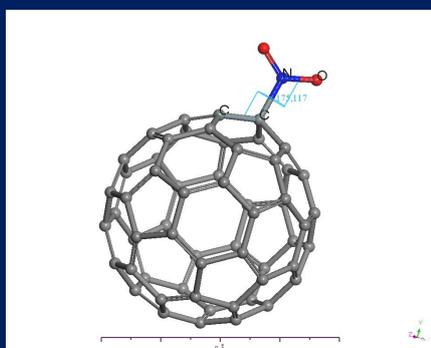
Local Density Approximation (LDA) functional by Perdew, Wang	Core electrons were treated in non-relativistic implementation
DMol^{3*}	
Double numerical quality basis set with polarization function (DNP) were considered.	All properties were obtained using “fine” criteria.

LDA approximation was used to mimic van der Waals effects

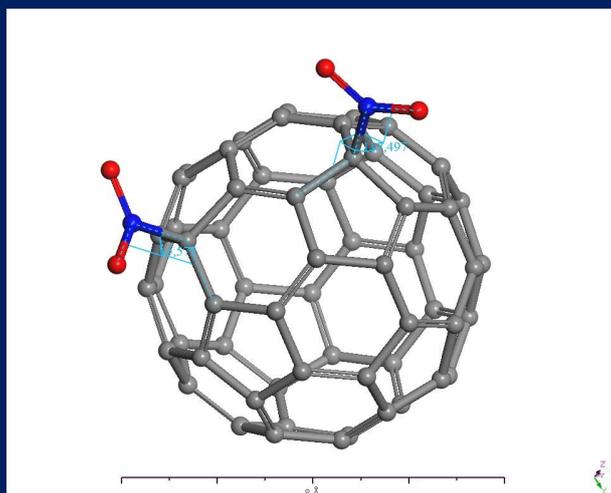
Structures - $C_{60}INO_2$



Conformational Strategy

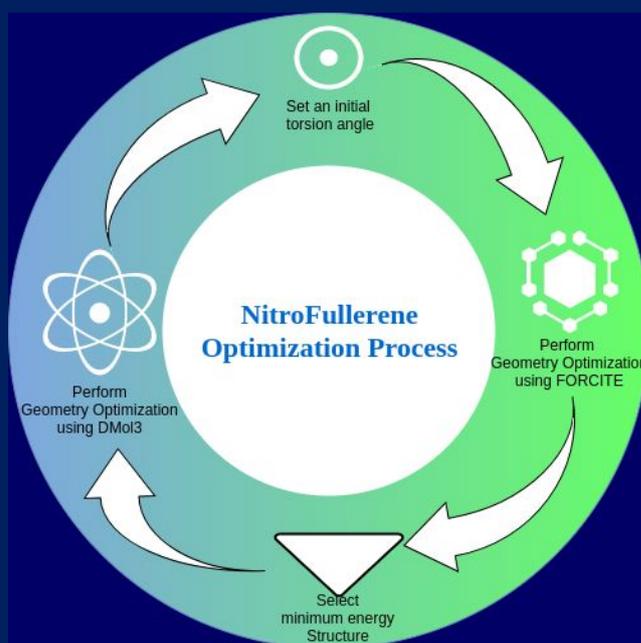


Structures - $C_{60}[NO_2]_2$



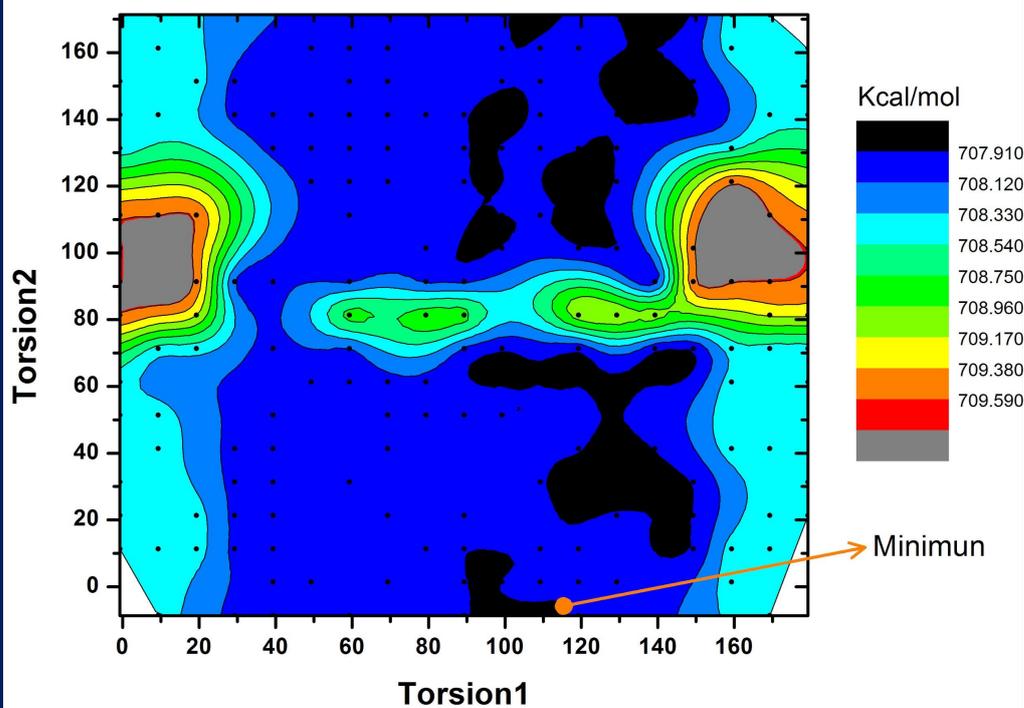
Simulation Process

DMol3 One Step
Calculation
C60[NO2]1-07:18:20
C60[NO2]2-06:29:19



FORCITE Step Calculation
Just in time

Energy Map

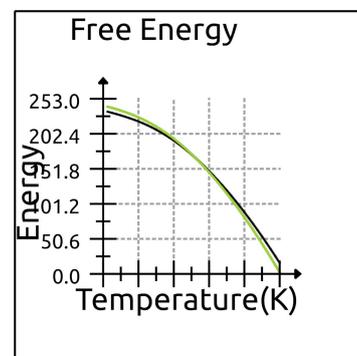
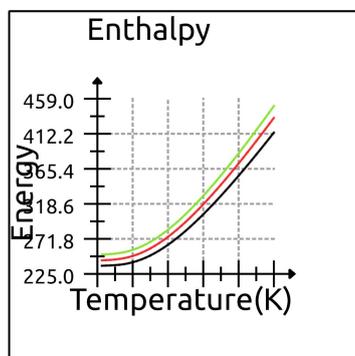
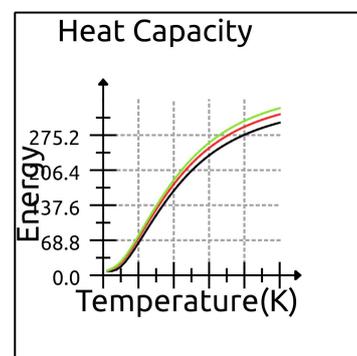
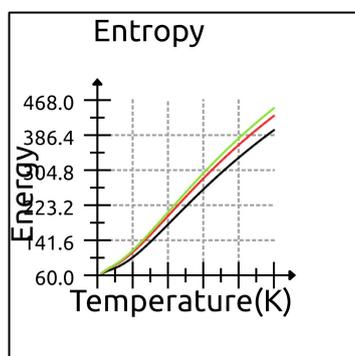


Classical Molecular Mechanics Energy



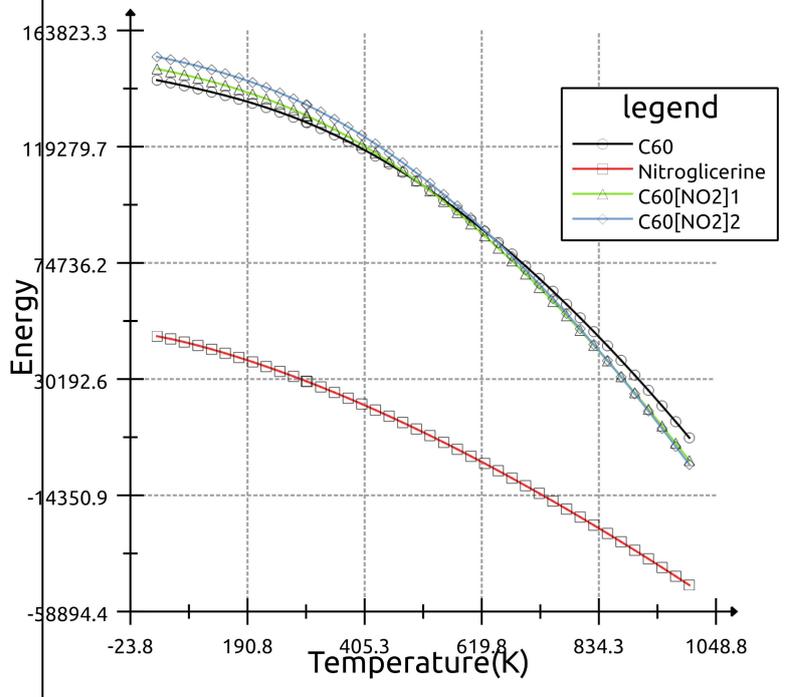
Results

No significant changes in adsorption NO₂ when compared to fullerene.





Gibbs Energy temperature evolution



$C_{60}[NO_2]_x$ Molar mass / Nitroglycerine	
$C_{60}[NO_2]_1$	3,3761
$C_{60}[NO_2]_2$	3,5787

Temperature (K)	Gibbs Energy / Nitroglycerine	
	$C_{60}[NO_2]_1$	$C_{60}[NO_2]_2$
500	9,5949	9,8681
525	11,9868	12,3215
550	16,5193	16,9701
575	28,4319	29,1880
600	145,7259	149,4859

PROSPECTIVES

- ✓ Obtain these properties with more precise methods.
- ✓ Apply these methodology to $C_{60}[NO_2]_x$ with $x > 2$.
- ✓ Set the necessary initiation energy for reaction

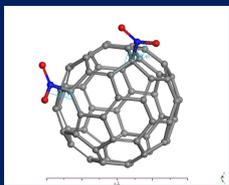


ACKNOWLEDGEMENTS





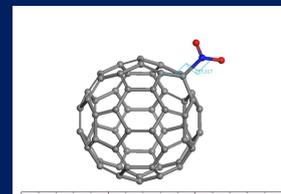
Structural and electronic properties of nitro-fullerenes using Density Functional Theory(DFT)



*Prof. Esp. Wagner Pequeno (wpequeno@aluno.unb.br)
SEDF, FUP/UnB*

*Prof. Dr. David Azevedo (david-azv@fis.unb.br)
IF/UnB, FUP/UnB*

*Prof. Dr. Edvan Moreira (edmoreira2050@gmail.com)
UEMA*



ANEXO B – Scripts em PERL

Neste apêndice estão listados todos os códigos executados no Materials Studio 6.1(ACCELERYS, 2002) para a obtenção dos resultados. Na construção destes códigos tomou-se o cuidado de não inserir nenhum componente ou biblioteca nova no ambiente afim de encontrar os resultados. Todos os resultados são colocados em estruturas de armazenamento nativas do materials, Study Tables, que podem ser facilmente exportadas para arquivos de texto ou utilizar as próprias ferramentas do ambiente para realizar análises.

B.1 Exemplo de chamada do módulo FORCITE com configuração salva

```
#!/perl
# Necessario para execucao com o materials
use strict;
use MaterialsScript qw(:all);
use Cwd;

Modules->Forcite->LoadSettings("universal-configuracao-salva");

my $results = Modules->Forcite->GeometryOptimization->Run($docopy);
}
```

B.2 Exemplo de chamada do módulo DMol3 com configuração salva

```
#!/perl
# Necessario para execucao com o materials
use strict;
use MaterialsScript qw(:all);
use Cwd;

Modules->DMol3->LoadSettings("dmol-configuracao-salva");
```

```
my $results = Modules->DMol3->Energy->Run($doc);
```

B.3 Faz medições dos NO2

```
#!/perl
# Faz as medicoes em relacao aos dois elementos de NO2
# - Identifica os carbonos conectados
# - Calcula a menor torção com os carbonos adjacentes
# - Calcular a distância entre os carbonos conectados
use strict;
use Getopt::Long;
use MaterialsScript qw(:all);
sub identificaCarbonoConectado {
my $nitrogenio = shift;
#Pesquisa as conexoes do nitrogenio
my $connectedAtoms = $nitrogenio->AttachedAtoms;
foreach my $atom (@$connectedAtoms) {
if( $atom->ElementSymbol eq "C" ){
return $atom;
}
}
}
sub identificaOxigenioLigacaoSimples{
my $nitrogenio = shift;
my $bonds = $nitrogenio->Bonds;
foreach my $bond (@$bonds) {
if( ($bond->BondType eq "Single") && ($bond->Atom2->ElementSymbol eq "O") ){
return $bond->Atom2;
}
}
}
sub calculaDistancia{
my $doc = shift;
my $atom1 = shift;
my $atom2 = shift;
my $distance = $doc->CreateDistance([$atom1, $atom2]);
my $dist = $distance->Distance;
$distance->Delete;
return $dist;
}
```

```
}
sub encontraCarbonoMenorTorcao{
my $doc = shift;
my $carbono = shift;
my $nitrogenio = shift;
my $oxigenio = shift;

my $carbonoRetorno;
my $menorAngulo = 720; #inicializando com um angulo muito alto
my $bonds = $carbono->Bonds;
foreach my $bond (@$bonds) {
#Seleciona o primeiro elemento como elemento de torcao
my $elementoTorcao = $bond->Atom1;
if( $elementoTorcao->Name eq $carbono->Name ){ # Se for o proprio carbono
$elementoTorcao = $bond->Atom2; #Seleciona o outro
}
if(( $elementoTorcao->ElementSymbol ne "N" )) { #Nao e o nitrogenio
my $torcao = $doc->CreateTorsion([ $oxigenio, $nitrogenio, $carbono,
$elementoTorcao]);
my $angulo = $torcao->Angle;
$torcao->Delete;
if( abs $angulo < abs $menorAngulo ){ #Encontrou um angulo absoluto menor
$carbonoRetorno = $elementoTorcao;
$menorAngulo = $angulo;
}
}
}
return $carbonoRetorno;
}

my $sheetName = "nitro-f-2-Test.std";
my $sheet = $Documents{ $sheetName }->ActiveSheet;
my $rowCount = $sheet->RowCount;
for( my $lineSheet = 0; $lineSheet < $rowCount; ++$lineSheet ){
my $doc = $sheet->Cell($lineSheet, "Structures");
printf "\n\n*****\nDocumento: %s\n*****\n",
$doc->Name;
my @nitrogenios = @{$doc->Atoms};
my @carbonos = ();
```

```

my @oxigenios = ();
my @carbonoMenorTorcao = ();

for(my $i=-6; $i < -4; ++$i) {
my $elem = $nitrogenios[ $i ];
push @carbonos,identificaCarbonoConectado( $elem );
push @oxigenios , identificaOxigenioLigacaoSimples( $elem );
push @carbonoMenorTorcao, encontraCarbonoMenorTorcao(
$doc, $carbonos[ -1 ], $elem ,@oxigenios[ -1 ] );
printf "Nitrogênio: %s\n Carbono Conectado: %s\n Oxigenio LS: %s\n
Carbono Menor Torcao: %s\n",
$elem->Name,
$carbonos[-1]->Name,
$oxigenios[ -1 ]->Name,
$carbonoMenorTorcao[ -1 ]->Name;

my $torcao = $doc->CreateTorsion(
[$oxigenios[ -1 ],
$elem, $carbonos[ -1 ],
$carbonoMenorTorcao[ -1 ]]
);
my $angulo = $torcao->Angle;
$torcao->Delete;
my $numeroNitrogenio = 7 + $i;
my $nomeColunaNitrogenio = "Nitrogenio" . $numeroNitrogenio;
my $nomeColunaCarbono = "CarbonoConectado" . $numeroNitrogenio;
my $nomeColunaOxigenio = "OxigenioSimples" . $numeroNitrogenio;
my $nomeColunaTorcao = "CarbonoMenorTorcao" . $numeroNitrogenio;
my $nomeColunaAnguloTorcao = "CarbonoMenorAnguloTorcao" . $numeroNitrogenio; #Grav
$sheet->Cell($lineSheet, $nomeColunaNitrogenio ) = $elem->Name;
$sheet->Cell($lineSheet, $nomeColunaCarbono ) = $carbonos[-1]->Name;
$sheet->Cell($lineSheet, $nomeColunaOxigenio ) = $oxigenios[-1]->Name;
$sheet->Cell($lineSheet,$nomeColunaTorcao)=$carbonoMenorTorcao[-1]->Name;
$sheet->Cell($lineSheet, $nomeColunaAnguloTorcao ) = $angulo;
}

#Calcula distancia
my $distanciaCarbonos = calculaDistancia( $doc, $carbonos[ 0 ], $carbonos[ 1 ] );
$sheet->Cell($lineSheet, "DistanciaCarbonos") = $distanciaCarbonos;

```

```
}  
print( "\nTermino normal!!!!" );
```

B.4 Varre ângulo Fixando o Mínimo

```
#!/perl  
  
use strict;  
use Getopt::Long;  
use MaterialsScript qw(:all);  
  
sub VarreAnguloTorcao {  
  
my $docBaseName = shift;  
  
#Abre o documento base  
my $doc = $Documents{ $docBaseName . ".xsd"};  
  
#Cria a StudyTable para guardar as informacoes  
my $studyTable = Documents->New( $docBaseName . "_torcaoMinimo.std");  
  
#Pega as torcoes do documento para variar  
my $torsions = $doc->Torsions;  
  
#Para cada torcao identificada  
foreach my $torsion (@$torsions) {  
my $sheet = $studyTable->InsertSheet;  
$sheet->Title = $torsion->Name;  
  
printf "Nome Torcao: " . $torsion->Name . "\n";  
my $anguloOriginal = $torsion->Angle;  
my $menorEnergia = 1000000000;  
my $anguloMenorEnergia = $torsion->Angle;  
  
#Agora faz o calculo variando o angulo de torcao  
  
$sheet->Cell("A1") = "Angulo";  
$sheet->Cell("B1") = "Energia Total(kcal/mol)";
```

```
print "Angulo ; Potential Energy(kcal/mol)\n ";
print "-----\n";

my $contadorCelula = 2;
for(my $angulo = 0; $angulo < 180 ; $angulo += 5 ){
$torsion->Angle = $angulo;

#
my $geomOpt = Modules->Forcite->GeometryOptimization;
$geomOpt->Run($doc, Settings(Quality=>"Fine",WriteLevel => "Silent"));
#printf "Potential Energy = %12.6f (kcal/mol)\n", $doc->PotentialEnergy;

#Escreve o resultado na celula
$sheet->Cell( "A" . $contadorCelula ) = $angulo;
$sheet->Cell( "B" . $contadorCelula ) = $doc->TotalEnergy;
++$contadorCelula;

printf " %d ; %12.6f \n", ($angulo, $doc->TotalEnergy);
#Verifica se atingiu a menor energia
if( $doc->PotentialEnergy < $menorEnergia ){
#Guarda a menor energia e o angulo
$menorEnergia = $doc->TotalEnergy;
$anguloMenorEnergia = $angulo;
}
}

#Escreve os dados de menor energia e angulo
$sheet->Cell( "D1" ) = "Menor energia";
$sheet->Cell( "D2" ) = $menorEnergia;

$sheet->Cell( "E1" ) = "Menor angulo";
$sheet->Cell( "E2" ) = $anguloMenorEnergia;

print "Menor energia: $menorEnergia\n";
print "Menor angulo: $anguloMenorEnergia\n";
$torsion->Angle = $anguloMenorEnergia;
}
}
```

```
#Abre o documento base
print "Analisando o arquivo BaseTorcao1\n";
print "-----\n";
VarreAnguloTorcao("BaseTorcaoS1");

print "Analisando o arquivo BaseTorcao2\n";
print "-----\n";
VarreAnguloTorcao("BaseTorcaoS2");

print "Analisando o arquivo BaseTorcao3\n";
print "-----\n";
VarreAnguloTorcao("BaseTorcaoS3");
```