



## **Estudo teórico da reatividade química do nitrogênio atômico no interior de um fulereno C<sub>70</sub> utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello**

**\*Núbia Maria Nunes Rodrigues (PG) e Luciano Ribeiro (PQ)**

nubiamarianunes@gmail.com

Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Câmpus Central, Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis – GO – Brasil

Resumo: Fullerenos têm sido alvo de vários estudos científicos nas últimas décadas devido a suas de suas propriedades fotofísicas e eletroquímicas. A utilização fullerenos endoédricos (fullerenos que encapsulam átomos e moléculas) têm recebido grande atenção de pesquisadores em todo mundo recentemente devido à suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas inerentes. Métodos de modelagem molecular possibilitam a investigação sobre a reatividade e dinâmica de um determinado sistema. Dentre as dinâmicas moleculares *Ab initio*, a dinâmica molecular de Car-Parrinello mostra-se bastante eficiente para análise de estruturas moleculares. Neste trabalho, investigamos a reatividade química do nitrogênio atômico no interior do fulereno C<sub>70</sub> através da dinâmica molecular de Car-Parrinello. Utilizamos essa dinâmica molecular *Ab initio* para comprovar e analisar os resultados obtidos por de Espectroscopia ESR e espectrometria de massa em solução por Morinaka e colaboradores. Para investigar a natureza das interações interatômicas, utilizamos QTAIM e fazemos uma análise topológica para propriedades estruturais das interações existentes utilizando RDG. Os resultados mostram os átomos encapsulados não apresentam interações intermoleculares significativas com a estrutura de carbono. Para o estado fundamental de quarteto N(<sup>4</sup>S), o átomo de nitrogênio não reage com a molécula H<sub>2</sub>, mas para o estado de duplete N(<sup>2</sup>D), a reação acontece, formando o radical NH<sub>2</sub>.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. *Ab initio*. Car-Parrinello. Fulereno. Nanoflask.

### **Introdução**

Os fullerenos são aglomerados ocos de carbono Kroto et al. (1985), com parede interna quimicamente inerte devido à sua forma côncava e estrutura completamente fechada e por isso, podem ser usados como *nanoflask* (fulereno endoédrico) Dral; Clark (2017) e Morinaka et al. (2017). Quando as espécies químicas são inseridas no interior de um fulereno, na maioria das vezes é possível controlar suas propriedades e estudá-las de maneira isolada Kurotobi; Murata (2011). Nos últimos anos, a pesquisa sobre fullerenos que encapsulam diferentes espécies químicas cresceu significativamente. Morinaka e colaboradores investigaram a reatividade química do nitrogênio atômico usando um fulereno C<sub>70</sub> como uma nanoflask Morinaka et al. (2017). Investigamos esse resultados através da dinâmica molecular Car-Parrinello (DMCP) Car, R.; Parrinello (1985). Analisa-se separadamente as





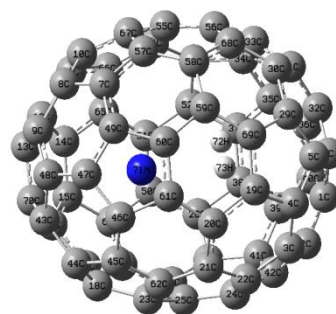
interações atômicas e moleculares, para o átomo de nitrogênio, no primeiro estado excitado ( $^2D$ ) e no estado fundamental N ( $^4S$ ) com a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) no interior do fulereno  $C_{70}$ .

## Material e Métodos

Os dados estruturais das moléculas foram levados para o programa de química computacional CPMD, onde realizou-se a simulação de dinâmica molecular de Car-Parrinello. Toda otimização geométrica e cálculos de energia total foram realizados com o funcional PBE. Para manter um sistema adiabático, uma de massa fictícia ( $\mu$ ) de 400 u.a. foi utilizado e que se mostrou eficaz durante toda a simulação. Para reduzir o cálculo para o subsistema eletrônico, foi utilizado o pseudopotencial ultrasoft Vanderbilt, juntamente com ondas planas. A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante usando os termostatos Nosé-Hoover a 300 K. Para investigar a natureza das interações interatômicas, utilizamos a teoria quântica de Bader de átomos em moléculas (QTAIM) Kumar *et al.* (2016). Fazemos uma análise topológica para propriedades estruturais das interações existentes utilizando o gradiente da densidade reduzida (RDG) Lefebvre *et al.* (2018), ambos implementados no programa multiwfn 3.7.

## Resultados e Discussão

Apresenta-se, na Figura 1, os átomos de nitrogênio e hidrogênio no interior do fulereno  $C_{70}$ , com os rótulos numéricos usados durante a simulação.



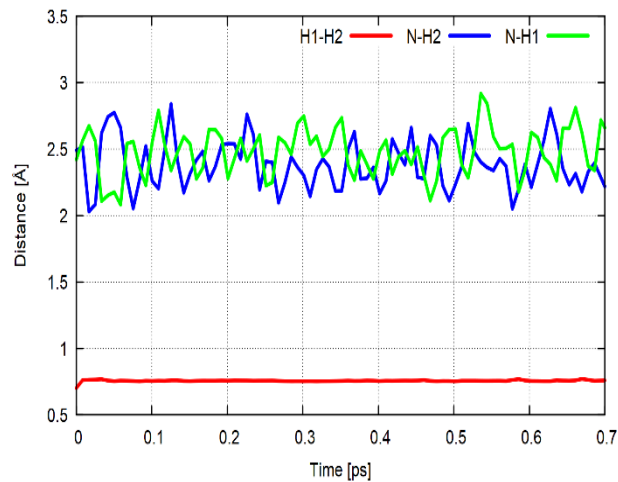
**Figura 1.** Rótulos numéricos para cada átomo ( $H_2+N$ )@ $C_{70}$ .

A Figura 2 mostra a distância de ligação entre os átomos no interior do fulereno  $C_{70}$ .



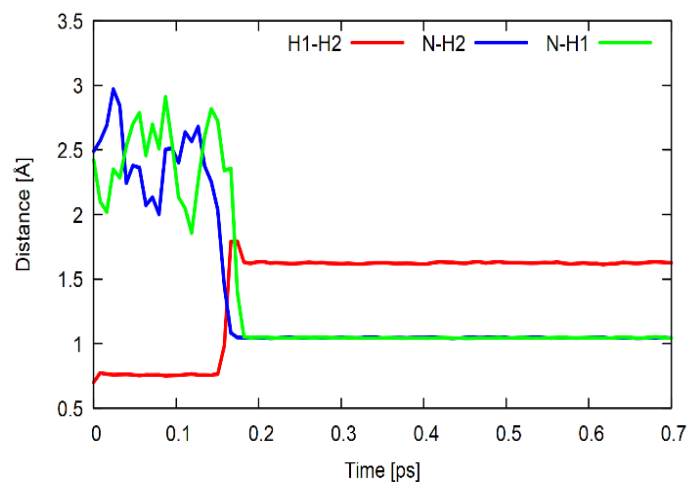


Pode-se observar através das distâncias de ligação que a reação química entre o átomo de nitrogênio (quarteto) e a molécula de hidrogênio, não ocorre no nanoflask, como afirmado por Morinaka e colaboradores.



**Figura 2.** Distância de ligação entre o átomo de nitrogênio N ( $^4S$ ) e a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) durante a simulação.

Através da Figura 3 nota-se que a partir de aproximadamente 0.8 ps ocorrem as ligações entre o nitrogênio atômico no primeiro estado excitado (duplete) e os átomos de hidrogênio, caracterizando a reação química.



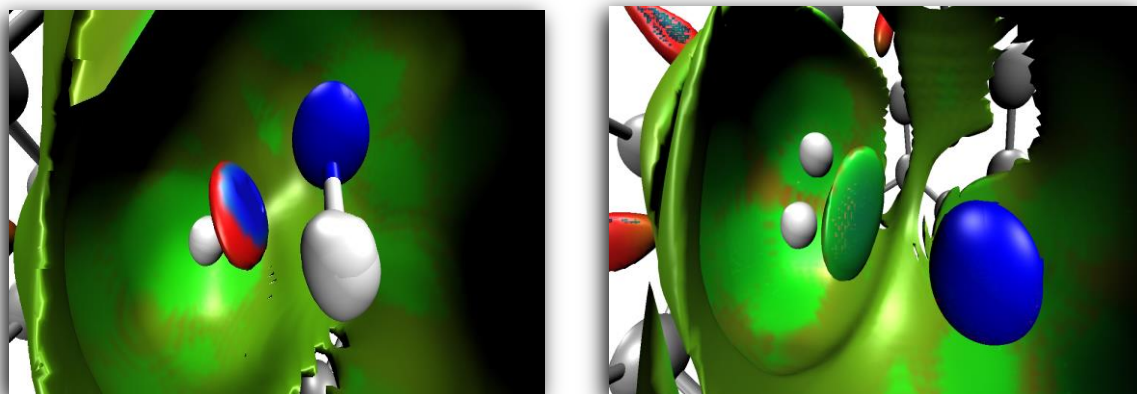
**Figura 3.** Distância de ligação entre o átomo de nitrogênio N ( $^2D$ ) e a molécula de hidrogênio ( $H_2$ ) durante a simulação.

Através das isosuperfícies produzidas pelo RDG (gradiente de densidade reduzida),





na Figura 4, é possível observar a forte interação entre os átomos de nitrogênio ( $N^{2D}$ ) hidrogênio e a interação de Van der Waals entre os átomos de nitrogênio  $N^{4S}$  hidrogênio, respectivamente.



**Figura 4.** Isosuperfícies RDG para o átomo de nitrogênio  $N^{2D}$ ,  $N^{4S}$ , respectivamente, e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno  $C_{70}$ .

As cores representam a atração forte (azul), interação de Van der Waals (verde) e repulsão forte (vermelho).

### Considerações Finais

Conforme relatado por meio de dados experimentais de Morinaka *et al.*, foi confirmado através de DMCP, QTAIM e RDG que o átomo de nitrogênio no estado fundamental não reage com a molécula de hidrogênio a uma temperatura de 300K, no interior do fulereno  $C_{70}$ . Para o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado, foi possível observar a formação do radical  $NH_2$ .

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da UEG.

### Referências

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, p. 2471–2474, 1985.

DRAL, P. O.; CLARK, T. On the feasibility of reactions through the fullerene wall: A





theoretical study of  $\text{NH}_x@C60$ . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 26, p. 17199–17209, 2017.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

KUMAR, P. S. V.; RAGHAVENDRA, V.; SUBRAMANIAN, V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding. **Journal of Chemical Sciences**, v. 128, n. 10, p. 1527–1536, 2016.

KUROTOBI, K.; MURATA, Y. A single molecule of water encapsulated in fullerene C 60. **Science**, v. 333, n. 6042, p. 613–616, 2011.

LEFEBVRE, C.; KHARTABIL, H.; BOISSON, J. C.; et al. The Independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations. **ChemPhysChem**, v. 19, n. 6, p. 724–735, 2018.

MORINAKA, Y.; ZHANG, R.; SATO, S.; et al. Fullerene C70 as a Nanoflask that Reveals the Chemical Reactivity of Atomic Nitrogen. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 23, p. 6488–6491, 2017.

