

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTABILIDADE TÉRMICA E PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DE *NANOFLAKES* DE NITRETO DE
BORO.**

GISCARD EANES DIAS VIANA

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO DE MACEDO FILHO

Co-ORIENTADOR: PROF. DR. AGMAEL MENDONÇA SILVA

Teresina – PI

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTABILIDADE TÉRMICA E PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS DE *NANOFLAKES* DE NITRETO DE
BORO.**

GISCARD EANES DIAS VIANA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química teórica computacional.

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho.

Co-orientador: Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva

Teresina – PI

2019

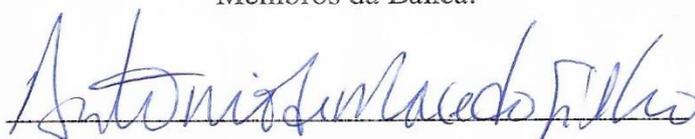
**“ESTABILIDADE TÉRMICA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE
NANOFLAKES DE NITRETO DE BORO”.**

Giscard Eanes Dias Viana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovado em 23 de julho de 2019.

Membros da Banca:



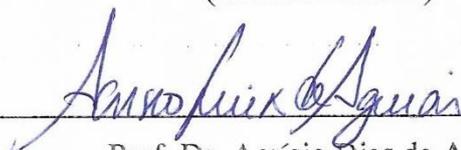
Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

(Presidente da Banca)



Prof. Dr. José Joaquim de Sousa Melo

(Membro Titular)



Prof. Dr. Acrísio Dias de Aguiar

(Membro Titular)

Teresina – PI

2019

Dedicatória

A miha esposa Raylise Martins e aos meus filhos Isabella Cristina e Mateus Eanes.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço primeiramente à Deus, pelo dom da vida.
- ❖ À minha esposa Raylise Martins dos Santos pelo apoio nas horas difíceis.
- ❖ Aos filhos Isabella Cristina dos Santos Viana e Mateus Eanes Martins Dias Viana, pelas brincadeiras e momentos de descontração.
- ❖ Ao meu pai Joaquim Viana Neto e minha mãe Ligia Maria Dias Viana (*in memorian*) pela educação, respeito e valores que me ensinaram.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho pelas conversas, pela amizade e por acreditar em mim e no meu trabalho.
- ❖ Ao meu co-orientador Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva pelos ensinamentos que contribuíram muito para meu aprendizado.
- ❖ Aos meus amigos PPGQ UESPI: Welliton, Thais, Mairla, Ismagno, Germano, Havane, Roberta, Fabiana, Josiel, Fracisvaldo, John Cleiton, Vanessa e Socorro pelas conversas e pela amizade.
- ❖ Ao Francisco Ullisses e ao Francisco Meneses, alunos de iniciação científica do PGF da UESPI de Piri-piri por terem cedido parte do trabalho com os nanoflakes.
- ❖ Agradeço também aos professores Reginaldo, Francielle e José Luis por ter me ajudado no momento que mais precisei no mestrado.
- ❖ Agradeço ao PPGQ UESPI pelo curso de mestrado em Química.
- ❖ Ao GERATEC.
- ❖ As agências de fomento CAPES e CNPq.
- ❖ Ao LABORATÓRIO DE FÍSICA TEÓRICA E MODELAGEM COMPUTACIONAL – LFTMC pela realização dos cálculos.
- ❖ À PREFEITURA MUNICIPAL DE CAXIAS pelo apoio financeiro.

*“Posso dizer seguramente que ninguém entende a
Física Quântica.”*

(Richard Phillips Feynman)

RESUMO

Atualmente, o nitreto de boro tem atraído atenção de estudiosos devido às suas propriedades físicas (químicas), fácil síntese e caracterização experimental, o que proporciona grande potencial para aplicação industrial. Com base nisso, neste trabalho, desenvolvemos um estudo teórico sobre *nanoflakes* de nitreto de boro construídos a partir de nanofolhas hexagonais de nitreto de boro. Para tanto, construímos formas hexagonais, retangulares e triangulares. Com o objetivo de investigar as bordas *armchair* e *zigzag* e os efeitos da geometria, analisamos as propriedades do ponto de vista clássico e quântico. Assim, cálculos clássicos de dinâmica molecular mostraram alta estabilidade térmica estrutural para altas temperaturas. Os cálculos de DFT mostraram *gaps HOMO-LUMO* variando em torno dos *gap* de energia 4,02eV, obtido teoricamente para o cristal. Além disso, observamos que as estruturas de *nanoflakes* de nitreto de boro mostram *spins* polarizados pareados e que o sinal dos *spins* aumentam quando o número de átomos aumenta. Vale ressaltar que, os estados de borda e a geometria dos *nanoflakes* afetam todas as propriedades estudadas.

Palavras-chave: Cálculos DFT. Dinâmica Molecular Clássica. *Nanoflakes*.

ABSTRACT

Currently, boron nitride has attracted the attention of scholars due to its physical (chemical) properties, easy synthesis and experimental characterization, which provides great potential for industrial application. Based on this, in this work we developed a theoretical study on boron nitride nanoflakes constructed from hexagonal boron nitride nanoflates. For that, we built hexagonal, rectangular and triangular shapes. In order to investigate the armchair and zigzag edges and the effects of geometry, we analyze the properties from the classical and quantum point of view. Thus, classical molecular dynamics calculations showed high structural thermal stability for high temperatures. The DFT calculations showed HOMO-LUMO gaps varying around the 4.02eV energy gap, theoretically obtained for the crystal. Furthermore, we observed that the structures of boron nitride nanoflakes show paired polarized spins and that the signal of the spins increases as the number of atoms increases. It is noteworthy that the edge states and nanoflake geometry affect all the studied properties..

Keywords: DFT calculations . Classical Molecular Dynamics. Nanoflakes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2.1: Estrutura do nitreto de boro hexagonal	14
Figura 1.2.2: Estrutura do nitreto de boro romboédrico (rBN)	15
Figura 1.2.3: Estrutura do nitreto de boro wurtzita (wBN)	15
Figura 1.2.4: Estrutura do nitreto de boro cúbico	16
Figura 1.3.1: Nitreto de boro hexagonal (a) Esquema de rede hexagonal (b) Pó comercial de nitreto de boro hexagonal.	17
Figura 3.1: <i>Nanoflakes</i> de Nitreto de Boro 1a) estrutura hexagonal regular com <i>armcheir</i> e bordas em <i>zigzag</i> , 1b) triângulos equiláteros com bordas <i>armcheir</i> e <i>zigzag</i> e 1c) estrutura retangular com <i>armcheir</i> paralela e bordas em <i>zigzag</i>	32
Figura 4.1: Este painel mostra a energia de ligação como função do número de átomos. Essa energia depende do número de átomos existentes em cada <i>nanoflake</i> . Assim, HZ4 é a estrutura com maior energia de ligação em ordem decrescente por TZ8 (N), TZ8 (B), HA3, R7 e TA6, respectivamente.....	36
Figura 4.2: Este painel mostra retratos referentes a cálculos clássicos de dinâmica molecular para um conjunto de <i>BNNFs</i> a 40,0ps de tempo de produção sob temperaturas variando de 2000 a 8000K Os instantâneos $T = 0K$ mostram as geometrias iniciais após otimização.	38
Figura 4.3: Este painel mostra os níveis eletrônicos de energia de <i>Kohn-Sham</i> para alguns <i>BNNFs</i> selecionados na faixa de energia perto do <i>gap</i> de energia <i>HOMO-LUMO</i> . Observe que o nível de energia do <i>HOMO</i> foi ajustado para 0 eV em todos os gráficos. Os <i>gaps</i> de energia do <i>HOMO-LUMO</i> também são indicados. As figuras a), b) e c) são os intervalos de energia para as formas hexagonal, triangular e retangular, respectivamente.	40
Figura 4.4: a) Níveis de energia <i>HOMO</i> e <i>LUMO</i> para os <i>nanoflakes</i> R, HA, HZ, TA, TZ (B) e TZ (N) em função do número de átomos n_a . b) <i>Gap HOMO-LUMO</i> em função do número de átomos n_a para cada estrutura investigada, com valores de <i>gaps</i> de energia convergentes dados por 4,768eV, 4, 630eV, 4,446eV, 4,429eV, 4,185eV, 3,969eV, correspondentes aos <i>nanoflakes</i> de TZ (N), TA, TZ (B), HZ, HA e R, respectivamente.	41
Figura 4.5: a) O painel mostra a estrutura da banda do cristal de nitreto de boro para os cálculos do LDA no intervalo -20eV a 60eV. b) O painel mostra a região em torno	

da *gap* da banda eletrônica principal. Painéis do lado direito retratam as contribuições dos orbitais *s* e *p* para a densidade de estados dos elétrons. Aqui, a figura mostra um *gap* indireto com a energia de valor 4,02eV.42

Figura 4.6: Este painel mostra a densidade de *spin* e a *DOS* para algumas estruturas de *nanoflakes* TZ, com isosuperfícies vermelha e verde representando os *spins* α e β , respectivamente. Conforme a), b) e c). Ambos os *spins*, α e β possuem sinais simetricamente idênticos44

Figura 4.7: Este painel mostra a densidade de probabilidade dos orbitais *HOMO* e *LUMO* para as estruturas HA3, HZ4, R7, TA6, TZ8 (B) e TZ8 (N) BNNFs, incluindo a polarização, *DOS* e *spins*, ambos simétricos, correspondentes a cada um *nanoflake* investigados.45

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Relação de contagem para o número de átomos de boro ($n_B(n)$), átomos de nitrogênio ($n_N(n)$), e átomos de hidrogênio ($n_H(n)$) para os <i>nanoflakes</i>	34
--	----

.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

LDA – *Local Density Approximation* (Aproximação de Densidade Local)

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital molecular mais alto ocupado)

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital molecular mais baixo ocupado)

DOS – *Density of States* (Densidade de Estados)

BNNFs – *Nanoflakes* de nitreto de boro.

cBN – Nitreto do boro fase cúbico

hBN- Nitreto de boro fase hexagonal

rBN – Nitreto de boro fase romboédrica

wBN – Nitreto de boro fase wurtizítica

DNP – Polarização numerica dupla

MD – *Molecular Dynamics* (Dinâmica Molecular)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	13
Aspectos gerais	13
1.1 Nitreto de boro.....	13
1.1.1 Nitreto de boro hexagonal (hBN)	13
1.1.2 Nitreto de boro roboédrico (rBN).....	14
1.1.3 Nitreto do boro wurtzita (wBN).....	15
1.1.4 Nitreto de boro cúbico (cBN).....	16
1.2 O nitreto de boro hexagonal	16
1.3 Estado da arte e motivação	18
1.4 Objetivos	19
1.4.1 Gerais	19
1.4.2 Específicos	19
CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1 Teoria do funcional da densidade	20
2.1.1 Teorema Hohenberg-Konh	21
2.1.2 O metodo de Konh-Sham (KS).....	22
2.1.3 Aproximação da densidade local (LDA).....	22
2.2 Dinâmica molecular (MD)	23
2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	24
2.2.2 Campos de força	24
2.2.3 Campo de força generico Drieding	25
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Estabilidade estrutural	36
4.2 Propriedades eletrônicas.....	39
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	47
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	49

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

As pesquisas em química computacional têm crescido bastante, isso se deve ao fato de diminuição de custos e de tempo em relação às pesquisas experimentais. A ideia de usar o computador para simular as condições experimentais tem levado muitos pesquisadores a buscarem essa modalidade de estudo. No entanto, é necessário o conhecimento mais acurado do formalismo matemático que permeia os fenômenos naturais. A química computacional estuda moléculas utilizando-se de softwares, que por sua vez possibilitam calcular, por meio da resolução de Schrödinger propriedades periódicas como energia de ionização, afinidade eletrônica, potencial químico e eletronegatividade dentre outras. O estudo dessas propriedades permite aplicações em diversas áreas do conhecimento.

1.1 Nitreto de boro

O nitreto de boro é um composto químico binário do boro, que apresenta fórmula molecular BN. Esse apresenta somente ligações covalentes.

O nitreto de boro é uma espécie química da família III-V, que apresenta quatro diferentes fases [1] cúbico (cBN), wurtzítico (wBN), hexagonal (hBN) e romboédrico (rBN). As fases cBN e wBN possuem ligações com hibridização sp^3 , formando estruturas similares ao diamante. Já as fases hBN e rBN, consistem de camadas similares ao grafite [2], com os átomos de B e N fazendo ligações com hibridização sp^2 no plano. Em ambos os casos, é o empilhamento dos átomos de B e N que determina as diferenças entre cada um dos compostos.

1.1.1 Nitreto de boro hexagonal (hBN)

O nitreto de boro hexagonal é uma substância que assemelha-se estruturalmente ao grafite. Este composto sintético serve de matéria-prima para a

obtenção das modificações do NB com maiores densidades, como a esfalerítica (cBN) e wurtzítica (wBN). No hBN, cada átomo de B encontra-se rodeado por três átomos de N e vice-versa, ou seja, o número de coordenação é três. O comprimento das ligações entre os átomos de B e N é igual a 1,446Å, sendo todos os ângulos entre as ligações correspondentes a 120° [2], conforme ilustrado na figura 1.1.1. A ligação entre os átomos de N e B é covalente (forte, orientada e localizada) e, entre as camadas, é do tipo Van der Waals [3]. Cada camada de hBN consiste de anéis planos regulares hexagonais semelhantes aos anéis grafíticos. O retículo cristalino do hBN é descrito por camadas sequenciais de AA'AA', estando as camadas localizadas precisamente uma sobre as outras, juntamente com uma alternância dos átomos[4].

Fonte: Zhang *et al.* (2007) [5].

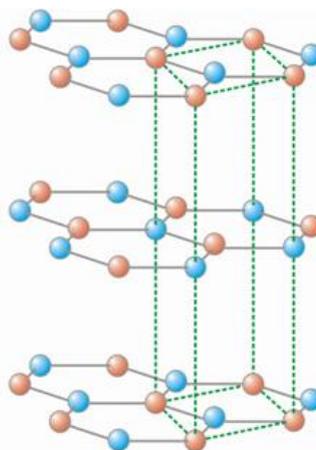


Figura 1.1.1 Estrutura do nitreto de boro hexagonal.

1.1.2 Nitreto de Boro Romboédrico (rBN)

O arranjo estrutural do rBN é diferente do hBN, no que diz respeito a sequência das camadas atômicas. O rBN apresenta sucessão de empacotamentos do tipo ABCABC, enquanto o hBN apresenta a ordem AA'AA'. O rBN pode ser preparado quimicamente pelo aquecimento de uma mistura de KBH_4 e NH_4Cl a uma temperatura de 1470°C em atmosfera de nitrogênio por aproximadamente duas horas [4]. A estrutura do rBN está ilustrada na figura 1.1.2.

Fonte: Zhang *et al.* (2007)[5].

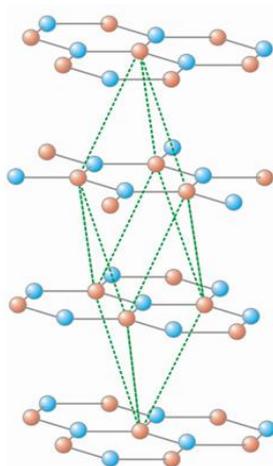


Figura 1.1.2 Estrutura do nitreto de boro romboédrico (rBN)

1.1.3 Nitreto de Boro Wurtzita (wBN)

O nitreto de boro na fase wurtzita, figura 1.1.3, apresenta número de coordenação igual a quatro, com a localização dos átomos da sub-rede de B e N adquirindo uma configuração hexagonal. Ocorre a formação de camadas de átomos de B (ou de N), alternando-se na direção [111] com sequência ABAB. A distância entre átomos em modificações cúbica e wurtzítica e espectros energéticos de suas estruturas são praticamente iguais [6].

Zhang *et al.*(2007) [5].

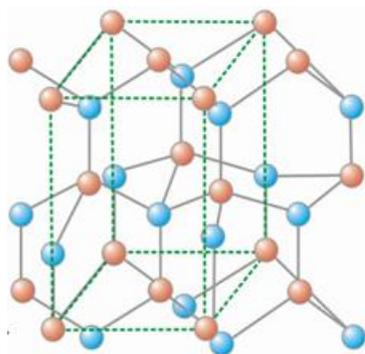


Figura 1.1.3 Estrutura do nitreto de boro wurtzita (wBN)

O método mais difundido de obtenção do wBN se faz através da aplicação de ondas de choque sobre o hBN [7].

1.1.4 Nitreto de boro cúbico (cBN)

Esta estrutura polimórfica, figura 1.1.4, apresenta um sistema no qual cada átomo, estando no estado de hibridização sp^3 , apresenta número de coordenação igual a quatro. As ligações entre os átomos são predominantemente covalentes, entretanto, apresentam um caráter iônico (C/I) em até 22% [8].

Fonte: Zhang *et al.* (2007) [5].

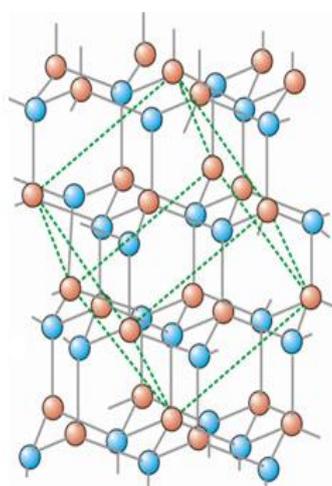


Figura 1.1.4 Estrutura do nitreto de boro cúbico

1.2 O nitreto de boro hexagonal

O hBN consiste de camadas em 2D em que os átomos boro e nitrogênio estão ligados por ligações sp^2 em uma estrutura tipo colmeia de abelha. Cada átomo de nitrogênio está ligado a três átomos de boro e vice-versa (figura 1.2.1 a)), comercialmente, é encontrado em forma de um pó branco (figura 1.2.1 b)). As ligações dos anéis entre os planos é bastante fraca, enquanto que dentro de cada camada estão ligados com fortes ligações covalentes. A estrutura e os espaçamentos são semelhantes a do grafite. No entanto, no hBN, os átomos estão empilhados uns em cima dos outros, diretamente em empilhamentos do tipo AAA [9,10], enquanto o grafite possui uma forma do tipo ABA. O hBN, por ter uma camada fina com ligações iônicas fracas, é ideal para estudar configurações atômicas incluindo defeitos, bordas e vacâncias [11]. Do ponto de vista geométrico, sua célula cristalina se assemelha ao grafeno [12]. Além disso, o hBN possui

diversas outras propriedades [13,14], tais como a condutividade térmica elevada, baixa expansão térmica, alta resistência à corrosão e ponto de fusão próximo a 2900K. Também, possui a capacidade lubrificante em grande intervalo de temperatura, já que seu coeficiente de atrito é mantido a 900°C. Com todas essas propriedades, o hBN tem larga aplicação industrial em diferentes setores como: lubrificante, revestimento contra corrosão e, de acordo com Watanabe [15], pode ser usado na fabricação de lasers ultravioleta. Recentemente, Kostoglou e Rebhols [16] sintetizaram e estudaram nano-plaquetas de nitreto de boro a partir da estrutura cristalina hexagonal (hBN), com o objetivo de investigar sua estabilidade térmica e química. Eles mostraram que as plaquetas h-BN demonstram alta estabilidade térmica suportando temperaturas de até 1300K, com processo de oxidação ocorrendo na faixa de 1300 a 1500K. Em outros aspectos, Wang *et al.* [17], mostraram que o comportamento de oxidação das nanoestruturas de BN depende da área de superfície específica, relatando estabilidade térmica de aproximadamente 900°C para nano-cristais de hBN. Assim, a investigação da estabilidade térmica de estruturas BN mostrou-se relevante, especialmente por suas aplicações, como a forte influência sobre a rede térmica. Condutividade e resistência à oxidação a altas temperaturas. Com base no exposto, propomos um estudo teórico dos *nanoflakes* de BN com diferentes formas (hexagonal, retangular e triangular), e diferentes bordas (*armchair* ou *zigzag*) construídos a partir nano-folhas de hBN.

Fonte: Oliveira, (2012) [18].

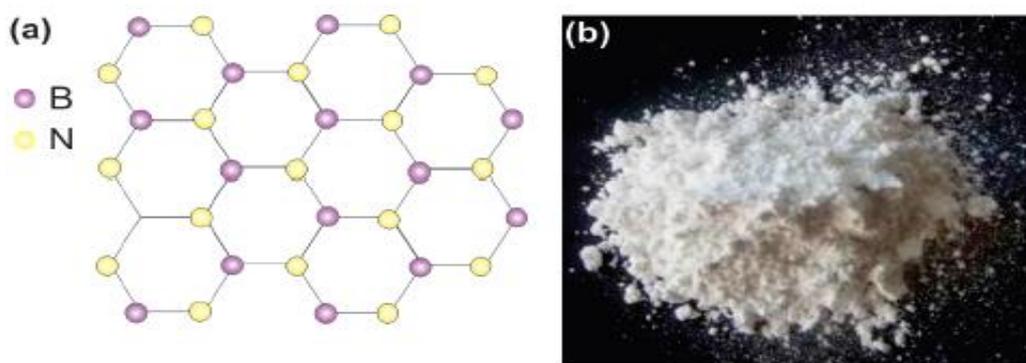


Figura: 1.2.1 Nitreto de boro hexagonal (a) Esquema de rede hexagonal (b) Pó comercial de nitreto de boro hexagonal.

1.3 Estado da arte e motivação

O nitreto de boro tem sido muito estudado nas duas últimas décadas, estes estudos revelaram uma gama de aplicações para esse material que vão de suporte em catalise heterogênea na síntese de amônia (Jacobsen 2001)[19] a isolamento a prova de fogo, lasers ultravioletas (Watanabe 2004) [15], retificadores térmicos em nanoescala (Golberg 2007) [20], tecnologia de armazenamento de informações e proteção ambiental (Kubota 2007) [21]. Em seus estudos teóricos (Park 2008) [22] observou que na ausência de campo elétrico as propriedades eletrônicas como intervalo de banda em nanofitas com borda *armchair* e *zigzag* são determinadas pelos estados de borda, assim convergem para gaps diferentes da folha, (Topsacal 2009) [23] estudou BN em 2D, e constatou que este é um semicondutor de banda larga não magnético, possui ligações iônicas devido a significativa quantidade de carga do átomo de B para N, a dispersão de fônons fornece uma evidencia que os *flakes* de BN em 2D são estáveis. Sua estrutura *armchair* nua e apassivada com hidrogênio são semicondutores de banda larga não magnéticos e o gap é praticamente independente da largura das nanofitas. Já a estrutura em *zigzag* nua, é metálica e ferromagnética, mas quando apassivadas com hidrogênio transforma-se em semicondutor não-magnético. Em estudos mais recentes (Li 2016)[24] relatou em sua pesquisa que o aumento do nível de defeitos nas nanoestruturas de BN 2D diminui a temperatura de oxidação e devido ao efeitos das bordas, as nanofitas de BN apresentam maior energia de ligação ao éxciton que os nanotubos, apesar de apresentarem bandgap similar. (Zahng 2017) [25] por sua vez estudou os diversos processos de síntese do hBN e sua aplicação industrial. As bordas *armchair* tem menor energia de formação para as nanofitas de nitreto de boro (Guerra 2017)[26] e existe dependência entre o tamanho dos domínios e o comprimento das nanofitas (Felix 2018)[27]. (Faruque 2018) [28] relatou em seus estudos efeitos da terminação de bordas por átomos não-metálicos (H,P,F e O) e em 2019 (Gonçalves)[29] reconstruiu bordas homopolares do tipo B-B e N-N com anéis pentagonais e heptagonais em nanofitas de hBN de três camadas e constatou que as estruturas com menor quantidade de ligações homopolares apresentam menor energia de formação, que sugere que a reconstrução pode ocorrer em sistemas de hBN reais.

Em resumo até a construção desse trabalho nas pesquisas com o nitreto de boro são informadas diversas propriedades relacionadas com as bordas tanto *armchair* quanto *zigzag* com diferentes elementos, no entanto não fica bem explicado, por serem estruturas em escala nanométrica, propriedades relacionadas as formas geométricas, quantidade de átomos e especificamente as bordas apassivadas com hidrogênio. Assim em nossa pesquisa trabalhamos com *nanoflakes* de nitreto de boro. Verificamos a estabilidade térmica e as propriedades eletrônicas relacionadas com as forma e tipo borda.

1.4 Objetivos

1.4.1 Geral:

- ❖ Verificar os efeitos da geometria e das bordas *armchair* e *zigzag* apassivadas com hidrogênio na estabilidade térmica e propriedades eletrônicas nos *nanoflakes* de nitreto de boro - *BNNFs*.

1.4.2 Específicos:

- ❖ Calcular as propriedades térmicas (planaridade das nanoestruturas) e eletrônicas (estruturas de bandas, densidades de estado e densidade de *spin*), dos *nanoflakes* de nitreto de boro;
- ❖ Comparar resultados teóricos obtidos com dados disponibilizados na literatura.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional theory* – DFT) foi desenvolvida em 1964 por Hohenberg e Kohn [30-31], para descrever propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares em seu estado fundamental. O formalismo matemático dessa teoria, desenvolvido por Kohn e Sham [32], tornou o problema de muitos corpos mais simples.

A ideia da densidade eletrônica como variável, iniciou-se com Drude em 1900 quando aplicou a teoria dos gases a um metal [33]. Posteriormente, Thomas-Fermi melhoraram o modelo em 1927 [34]. A DFT difere do método Hartree-fock e, além de reduzir o custo computacional, considera a correlação eletrônica, a densidade depende somente das coordenadas x , y e z , tendo sempre as mesmas variáveis independentemente do número de elétrons.

Em química teórica computacional, o objeto em estudo é tratado como um sistema quântico, sendo a principal partícula, os elétrons. Neste método, os elétrons estão distribuídos na forma de uma densidade eletrônica. O fundamento da DFT é utilizar a densidade eletrônica expressa como função das três coordenadas espaciais para obter uma solução da equação de Schrödinger [35]. Os elétrons são descritos por funções de onda que são proporcionais ao tamanho do sistema. Um sistema com muitos átomos é considerado grande e o custo computacional acaba sendo maior, e isto é uma barreira quanto à eficiência do método. Então, o problema passa a necessitar de métodos de gradientes corrigidos para que o sistema seja melhor descrito.

A necessidade de estudar sistemas mais complexos fez com que fossem desenvolvidos funcionais de troca e correlação, sendo que, atualmente, há muito esforço na busca por funcionais com melhor precisão para aplicação em áreas

específicas [36]. A DFT se mostra mais eficiente para realizar cálculos em sistemas de tamanho moderado a grande ($N_{\text{átomos}} \geq 20$) com precisão aceitável [37].

2.1.1 Teorema de Hohenberg-Konh

A Teoria do Funcional da Densidade baseia-se em dois teoremas de Hohenberg e Konh [38]. Como um sistema que contém N elétrons pode ser definido como uma densidade eletrônica, é possível obter a energia do estado fundamental a partir da mesma. O primeiro teorema estabelece que o potencial externo é determinado pela densidade eletrônica $\rho(r)$, onde ρ determina o número de elétrons, e conseqüentemente o Hamiltoniano do sistema [37]. Com essas informações é possível obter as propriedades eletrônicas do sistema.

A energia total pode ser expressa como um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, na forma:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{ee}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.1.1)$$

Onde F_{HK} é o funcional de Hohenberg-Kohn, que é a soma dos termos relativos à energia cinética dos elétrons e ao potencial repulsivo de interação eletrônica. Seu valor, se encontrado, pode ser usado para resolver a equação de Schrödinger para qualquer sistema, seja este com poucos ou muitos corpos. O segundo teorema demonstra que a energia do estado fundamental é um mínimo global para este funcional. E pode ser demonstrado com base no princípio variacional sendo dado por:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0[\rho(r)] \quad (2.1.2)$$

Onde o termo do lado esquerdo fornece a energia que é o valor esperado de \hat{H} , escrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$. Assim, eles provaram que a energia total de um sistema é um funcional único da densidade.

2.1.2 O Método de Konh- Sham (KS)

A densidade $\rho(r)$ não é encontrada pela DFT e nem a energia do estado fundamental é determinada pela densidade $\rho(r)$. Esse problema só teve uma solução prática quando Konh e Sham [32], desenvolveram um formalismo baseado em aproximação.

O modelo de Konh e Sham considera um sistema fictício com N elétrons não-interagentes que sentem a mesma energia potencial $V(r)$. Então, a densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho(r)$ desse sistema deve ser igual ou próxima do sistema real. O operador Hamiltoniano para esse modelo de elétrons não interagentes é dado por:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{KS}(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n H_i^{KS} \quad (2.1.3)$$

Onde H_i^{KS} é o operador hamiltoniano de Konh-Sham de um elétron. É possível relacionar o sistema fictício com o sistema real utilizando a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre o sistema real e o sistema de elétrons não-interagentes, definido por ΔT_s . Essa foi a forma que Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Konh:

$$\Delta T_s[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.1.4)$$

O sistema de referência de elétrons não-interagentes é definido de modo que tenha a mesma densidade eletrônica que o estado fundamental de um sistema real.

2.1.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Essa aproximação é fundamentada em sistemas que contenham elétrons com *spins* opostos emparelhados, ou seja, um sistema de camadas fechadas. Hohenberg e Kohn demonstraram que a densidade ρ tem uma variação lenta em relação à

posição, ou seja, a energia de troca e correlação de um elétron depende dessa densidade. Então, $E_{xc}[\rho]$ é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (2.1.5)$$

Onde a integral é sobre todo espaço $\varepsilon_{xc}(\rho)$ e é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo. É possível separar o termo de troca e correlação ε_{xc} , em duas partes, um termo de troca e outro de correlação, ε_x e ε_c , respectivamente. Podendo reescrever da seguinte forma:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.1.6)$$

Reescrevendo a equação temos:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \{ \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \} d^3r \quad (2.1.7)$$

2.2 Dinâmica molecular (MD)

A MD é uma das principais ferramentas computacionais para o estudo de sistema atômicos moleculares, para os quais efeitos de temperatura não podem ser desconsiderados [39]. Na MD podem ser estudas desde de sistemas homogêneos como gases a sistemas pouco (ou nada) homogêneos como interfaces, filmes de Langmuir-Blodgett, polímeros orgânicos e inorgânicos, nanomateriais, dentre outros [39]. Ainda falando de Dinâmica Molecular, é uma poderosa técnica computacional que permite estudar a evolução temporal das configurações constituintes de um sistema [39]. Uma característica marcante deste método é sinergia com os estudos experimentais [39].

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda é separada em sua parte nuclear e em sua parte eletrônica, assim o Hamiltoniano do sistema pode ser simplificado pela eliminação do termo relacionado a energia cinética, que é constante para uma geometria física.

Isso significa que os elétrons se adaptam instantaneamente à nova posição do núcleo, o que é aceitável do ponto de vista da enorme mobilidade que os elétrons apresentam quando comparados com os núcleos [40,41]. Esta mesma aproximação, estabelece que a energia do sistema pode ser descrita apenas em função das coordenadas dos núcleos atômicos, assim serve como argumento inicial para o desenvolvimento da Dinâmica Molecular (MD), em que os átomos são descritos por partículas clássicas que representam a posição dos núcleos, sem descrever os elétrons de forma separada. Desta forma, a MD descreve a energia total do sistema como sendo o termo de energia cinética correspondente a cada átomo (tratado como um corpo rígido) somado ao termo de energia potencial, que depende unicamente das posições atômicas. A forma funcional que este termo de energia potencial assume é o que chamamos de campo de força, que constitui a parte mais importante dos métodos clássicos (e é discutido a seguir). É importante ter em mente, que a MD, por negligenciar a descrição separada da estrutura eletrônica, não é capaz de descrever fenômenos de mudança de hibridização ou de quebra/formação de ligações (exceto no caso de campos de força reativos [42]), como é o caso dos métodos quânticos (semi-empíricos ou *ab initio*). Assim, sempre deve haver um compromisso entre o tamanho do sistema a ser estudado e os fenômenos a serem investigados e o método a ser utilizado.

2.2.2 Campos de Força

Os campos de força são um conjunto de aproximações para representar a energia potencial de cada átomo do sistema, partindo de conceitos clássicos [39]. As interações descritas pelos campos de força podem ser basicamente divididas em dois grandes grupos, o de interações ligadas e o de interações não-ligadas. As interações ligadas ocorrem entre átomos ligados diretamente (interações entre primeiros

vizinhos, como a de estiramento de ligações) ou indiretamente (interações entre segundos vizinhos, como a de distorção de ângulos e interações entre terceiros vizinhos, como as relativas a ângulos diedrais). As interações não-ligadas representam todo tipo de interação que não dependa da existência de ligação química entre os átomos interagentes, como interações eletrostáticas e de van der Waals. É comum campos de força não computarem essas interações entre átomos que possuem interações ligadas (primeiros, segundos e terceiros vizinhos).

2.2.3 Campo de força genérico Drieding

É um campo de força genérico, útil pra estudar moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas [43].

Os elementos do campo de força DREIDING são átomos. Cada tipo de átomo usa um rótulo mnemônico de cinco caracteres. Os dois primeiros caracteres correspondem ao símbolo químico (por exemplo, N- é azoto, Te é telúrio), em que os elementos com uma letra têm um sublinhado. O terceiro caractere indica hibridação ou geometria: 1 = linear (sp'), 2 = trigonal (sp²) e 3 = tetraédrico (sp³).

Além disso, um átomo sp² envolvido em uma situação de ressonância (por exemplo, em um anel aromático) é denominado R. Assim, o etano usa C_3, o etileno usa C_2, o benzeno usa C_R, enquanto o acetileno usa C_1.

O quarto caractere é usado para indicar o número de hidrogênios implícitos (hidrogênios que não são incluídos explicitamente nos cálculos). Assim, C_32 é um carbono tetraédrico com dois hidrogênios implícitos.

Forma do campo de força.

A energia potencial para geometria arbitrária de uma molécula é expressa como uma superposição de interações de valência (ou adesões) (E_{val}) que dependem das conexões específicas (ligações) da estrutura e interações não-ligadas (E_{nb}) que dependem apenas da distância entre os átomos

$$E = E_{val} + E_{nb} \quad (2.2.1)$$

No DREIDING, as interações de valência consistem em estiramento de ligação (E_B , dois corpos), curvatura de ângulo de união (E_A , três corpos), torção de ângulo diedro (E_T , Quatro corpos) e termos de inversão (E_I , quatro corpos)

$$E_{val} = E_B + E_A + E_T + E_I \quad (2.2.2)$$

enquanto as interações não-ligadas consistem de interações van der Waals ou dispersão (E_{vdw}), interações eletrostática (E_Q), e termos de ligações de hidrogênio explícitas (E_{hb})

$$E_{nb} = E_{vdw} + E_Q + E_{hb} \quad (2.2.3)$$

As formas desses termos são descritas a seguir.

Estiramento de ligação. No DREIDING o estiramento da ligação é descrito como um simples oscilador harmônico

$$E_B = \frac{1}{2} K_{IJ} (R - R_{IJ})^2 \quad (2.2.4a)$$

Onde K_{IJ} é uma constante R é raio de ligação e R_{IJ} é o raio de ligação perto do equilíbrio

Para a função de morse

Temos:

$$E_B = D_{IJ} [e^{-(\alpha n R - R_{IJ})} - 1]^2 \quad (2.2.5a)$$

onde:

$$K_{IJ} = \left(\frac{\delta^2 E_B}{\delta R^2} \right)_{R=R_{IJ}} \quad (2.2.4b)$$

e,

$$\alpha = \left[\frac{K_{IJ}}{2D_{IJ}} \right] \quad (2.2.5b)$$

Para prever a distância de ligação de equilíbrio R_{IJ}° , para a ligação I J, assumimos a aditividade dos raios de ligação

$$R_{IJ}^\circ = R_J^\circ + R_I^\circ - \delta \quad (2.2.6)$$

onde os raios de ligação R_i° são baseados em dados estruturais de moléculas de referência padrão e $\delta = 0,01$ A. O raio de ligação R_J° é definido em termos do comprimento da ligação experimental do átomo J comparado a CH₃, (ou outra ligação simples que o carbono faz).

No DREIDING, definimos todos os parâmetros de energia para ligações simples

para

$$K_{IJ}(1) = 700(Kcal/mol)/\text{Å}^2 \quad (2.2.7)$$

$$D_{IJ}(1) = 70Kcal/mol \quad (2.2.8)$$

independente de I J. [Para casos em que átomos de duas ordens de ligação diferentes são ligados (por exemplo, ligação C₃-C₂ de propano) o padrão é usar

os parâmetros para uma ligação simples.) Essa restrição a um parâmetro de constante de força e uma energia de ligação é mais simplificada, no entanto, é bem definida para qualquer par de átomos possíveis e leva a estruturas de equilíbrio razoavelmente precisas. Para uma ligação múltipla com ordem de ligação n , os parâmetros são

$$K_{IJ}(n) = nK_{IJ}(1) \quad (2.2.9a)$$

$$D_{IJ}(n) = nD_{IJ}(1) \quad (2.2.9b)$$

Ângulo de flexão. Por duas ligações IJ e JK compartilhando um átomo comum os termos de flexão de ângulo de três corpos são todos tirados da forma cosseno harmônica

$$E_{IJK} = \frac{1}{2} C_{IJK} [\cos\theta_{IJK} - \cos\theta_J^\circ]^2 \quad (2.2.10)$$

onde θ é o ângulo entre as ligações IJ e JK. O equilíbrio ângulos θ_J° : (ver Tabela I) são assumidos independentes de I e K, e foram obtidos a partir de estruturas de referência padrão de hidretos pais.

O C_{IJK} em (10a) está relacionado com a constante de força K_{IJK} por

$$C_{IJK} = \frac{K_{IJK}}{(\sin\theta_J^\circ)^2} \quad (2.2.10)$$

As constantes de força para todas as interações de ângulo de curvatura são

$$K_{IJK} = 100 \text{ (Kcal/mol)/Rad}^2 \quad (2.2.11)$$

Independentes de I, J e K

Torção A interação de torção para duas ligações IJ e KL conectadas através de uma ligação comum JK é tomada da forma

$$E_{IJK} = \frac{1}{2} V_{JK} \{1 - \cos[n_{JK}(\varphi - \varphi_{JK}^{\circ})]\} \quad (2.2.12)$$

onde (φ é o ângulo diédrico (ângulo entre os planos IJK e JKL), n_{JK} é a periodicidade (um inteiro), V_{JK} é a barreira à rotação (sempre positiva), e φ_{JK}° é o ângulo de equilíbrio.

No DREIDING os parâmetros torsionais são baseados em hibridação e são independentes dos átomos envolvidos.

(a) Uma dupla ligação diedral envolvendo dois átomos de sp² (J, K = X₂)

$$V_{JK} = 45 \text{ Kcal/mol}, n_{JK} = 2, \varphi_{JK} = 180^{\circ} \text{ (ou } 0^{\circ}) \quad (2.2.13)$$

Inversão. Para um átomo eu liguei exatamente a três outros átomos, J, K, L, é frequentemente necessário incluir um termo de energia descrevendo como é difícil forçar todas as três ligações no mesmo plano (inversão) ou quão favorável é manter as ligações no mesmo plano. Assim, para moléculas planares como o etileno, o uso de termos de ângulo de ligação não levará, em geral, à força de restauração adequada para a configuração planar, e é necessário adicionar um termo de inversão de quatro corpos explícito. Da mesma forma, para uma molécula não planar como a amônia (onde a barreira à inversão é 6 kcal / mol), as constantes usadas

para termos de ângulo de ligação podem não levar à barreira de inversão correta, exigindo um termo explícito de quatro corpos para descrever corretamente a energia inversa. (Na verdade, para DREIDING as barreiras de inversão de NH₃, PH₃, etc., são bem descritas sem termos de inversão explícitos.)

Várias abordagens foram adaptadas para descrever esses termos de inversão. Denotando o ângulo entre a ligação IL e o plano JIK como ψ , os espectroscopistas usaram frequentemente a forma

$$E_{inv}^s(\psi) = \frac{1}{2} K_{inv} (\psi - \psi_o)^2 \quad (2.2.14)$$

Onde $E_{inv}^s(\psi)$ é a energia de inversão, e K_{inv} é a constante de inversão e ψ é o ângulo entre o plano JIK e a ligação IL. Observação: Para uma molécula planar normal, nós definimos ψ_o sendo zero (onde a projeção da ligação IL no plano JIK aponta para longe da bissetriz das ligações IJ e IL).

Interações Não Vinculadas. As duas expressões comuns para descrevendo as interações não vinculadas de van der Waals são a expressão tipo Lennard – Jones (denotada L J)

$$E^{LJ} = D_o[\rho^{-12} - 2\rho^{-6}] \quad (2.2.15)$$

$$E^{X6} = D_o\left[\left(\frac{6}{\zeta-6}\right)e^{\zeta(\zeta-\rho)} - \left(\frac{\zeta}{\zeta-6}\right)\rho^{-6}\right] \quad (2.2.16)$$

onde $\rho = R / R_0$ é a distância escalada, R_0 é o comprimento da ligação de van der Waals (Å), D_0 é a profundidade do poço de van der Waals (kcal / mol), e {é um parâmetro de dimensionamento sem dimensão, e $\zeta = 12,0$ é um outro parâmetro sem dimensão, que leva X6 ter exatamente a mesma atração de longo alcance que a forma L J.

Interações Eletrostáticas. Interações eletrostáticas são calculadas usando

$$E_Q = (332,0637)Q_iQ_j/\epsilon R_{ij} \quad (2.2.17)$$

onde Q_i e Q_j , são cargas em unidades de elétrons, R, é a distância em Å, ϵ é a constante dielétrica (geralmente $\epsilon=1$), 332,0637 converte E_Q em kcal / mol.

As interações não são calculadas entre átomos alimentados uns aos outros (1,2 interações) ou envolvidos em termos angulares (1, 3 interações), uma vez que estes são considerados contidos nas interações de ligação e ângulo.

Ligação de hidrogênio. Dentro da restrição que cargas e interações de van der Waals devem ser centradas nos núcleos, é difícil obter um campo de força que (a) prediga corretamente a estrutura e a energia de ligação do dímero H₂O, e (b) prediga

a energia de sublimação e estrutura de gelo (c) utilizando os parâmetros de van der Waals apropriados para sistemas não ligados por hidrogênio. Como resultado, DREIDING usa um termo especial de ligação de hidrogênio para descrever as interações envolvendo um átomo de hidrogênio (denominado H_HB) nos átomos muito eletronegativos (N, O, F) associados a ligações de hidrogênio. Quando o hidrogênio em tal doador é próximo de um átomo aceitador eletronegativo (N, O, F), nós (a) incluímos explicitamente todas as interações eletrostáticas de van der Waals correspondentes às cargas nos vários átomos (incluindo o hidrogênio) e Além disso, e (b) incluem um potencial de ligação de hidrogênio tipo CHARMM

$$E_{hb} = D_{hb} [5(R_{hb}/R_{DA})^{12} - 6(R_{hb}/R_{DA})^{10} \cos^4(\theta_{DHA})] \quad (2.2.18)$$

Aqui θ_{DHA} é o ângulo de ligação entre o doador de hidrogênio (D), o hidrogênio (H) e o aceptor de hidrogênio (A), enquanto R_{DA} a distância entre os átomos doador e aceitador (em A).

Capítulo 3

METODOLOGIA

Neste trabalho, investigamos um conjunto de nanoestruturas de nitreto de Boro (BNNFs) construídas em formas hexagonais, retangulares e triângulos equiláteros. Todas as ligações pendentes de borda foram apassivadas com átomos de hidrogênio. Para especificar melhor, para a forma hexagonal regular, construímos *nanoflakes* com bordas *armchair* (HA) e *zigzag* (HZ). Seguindo o mesmo raciocínio para os triângulos equiláteros, construímos *nanoflakes* com bordas de *armchair* (TA) e *zigzag* (TZ).

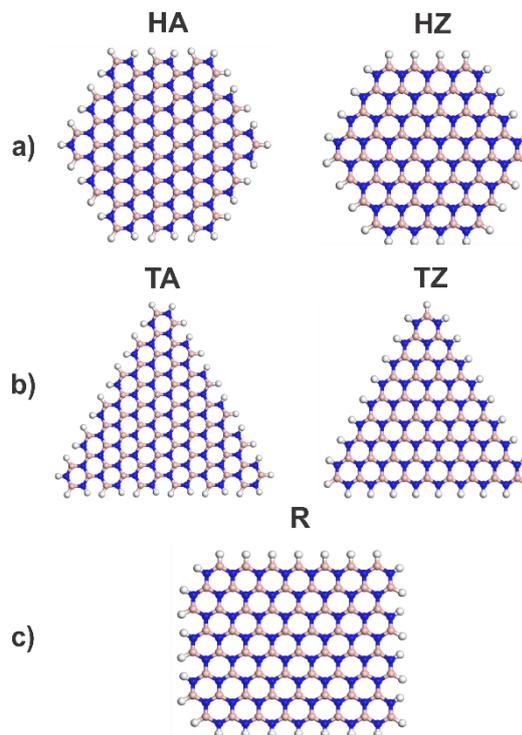


Figura 3.1: *Nanoflakes* de Nitreto de Boro (a) estrutura hexagonal regular com *armchair* e bordas em *zigzag*, (b) triângulos equiláteros com bordas de *armchair* e *zigzag* e (c) estrutura retangular com bordas *armchair* e *zigzag* paralelas.

Já para a forma retangular (R), construímos apenas uma estrutura com bordas *armchair* e *zigzag* ambas paralelas. Uma ilustração destas estruturas de *nanoflakes* construídas pode ser vista nas figura 3.1 (a), (b) e (c), respectivamente. Vale ressaltar que o número de átomos de Boro (n_B), átomos de nitrogênio (n_N) e átomos de hidrogênio (n_H) depende do número de anéis (n) existente nos BNNFs, obedecendo a uma relação de contagem, como mostra a tabela 3.1. Um caso particular, é aquele apresentado para os *nanoflakes* TZ, onde o número de átomos de Boro TZ(B) e o número de átomos de nitrogênio TZ(N) seguem relações de contagem distintas, levando a diferentes valores de $n_B(n)$ e $n_N(n)$ na mesma estrutura.

Tabela 3.1: Relação de contagem para o número de átomos de boro ($n_B(n)$), átomos de nitrogênio ($n_N(n)$), e átomos de hidrogênio ($n_H(n)$) para os *nanoflakes*.

Nanoflakes	$n_B(n)$	$n_N(n)$	$n_H(n)$
HA	$9n^2 - 9n + 3$	$9n^2 - 9n + 3$	$12n - 6$
HZ	$3n^2$	$3n^2$	$6n$
R	$n^2 + 2n$	$n^2 + 2n$	$4n + 2$
TA	$(3n^2 + 3n)/2$	$(3n^2 + 3n)/2$	$6n$
TZ(B)	$(n^2 + 5n)/2$	$(n^2 + 3n + 2)/2$	$3n + 3$
TZ(N)	$(n^2 + 3n + 2)/2$	$(n^2 + 5n)/2$	$3n + 3$

Apresentamos nossa implementação para cálculos computacionais considerando os seguintes BNNFs: HA e HZ com n variando de 2 a 5, R com n variando de 2 a 11, TA com n variando de 2 a 10, e TZ com n variando de 2 a 15. O nano-floco com $n = 1$ é a molécula de benzeno. Vale ressaltar que os menores BNNFs são TZ2 (B) e TZ2 (N), para $n = 2$, com fórmula química $B_7N_6H_9$ e $B_6N_7H_9$, respectivamente, com um total de 22 átomos cada. Por outro lado, os maiores BNNFs são os HA5, para $n = 5$, com fórmula química $B_{183}N_{183}H_{54}$, com quantidade de 420 átomos.

Assim tendo otimizado todas as estruturas de BNNFs, prosseguimos com nossos cálculos seguindo com base os seguintes passos:

1.Cálculo da Dinâmica Molecular Clássica: Aqui, relatamos a implementação dos cálculos clássicos de dinâmica molecular com o objetivo de investigar a estabilidade estrutural dos BNNF HA3, HZ4, R7, TA6, TZ8 (B) e TZ8 (N) para diversas temperaturas. Os números 3, 4, 7, 6 e 8, relacionados a cada estrutura citada, significam o número de anéis n presentes nas BNNFs. Utilizamos o programa *GULP DINAMICS*, que faz parte do pacote de programas *MATERIALS STUDIO*. O campo de força Dreidig [43] foi implementado para este procedimento. Além disso, o conjunto NVT foi adotado com temperatura variando de 2000 a 8000K, com *equilibration time* de 1,0 ps, o *production time* de 40,0 ps, e *time step* de 1,0 fs. O termostato Nose-Hoover foi usado com um parâmetro de termostato de 0,005.

2.Cálculos da Teoria Funcional da Densidade (DFT): Aqui, a otimização do conjunto de geometria dos BNNFs HA, HZ, R, TA, TZ (B) e TZ (N) foi realizada usando o código DEMOL3 [44,45]. Os *nanoflakes* foram otimizados nos intervalos de 2 a 5, 2 a 6, 2 a 11, 2 a 10, 2 a 15 e 2 a 15, respectivamente. Aproximação de densidade local (*LDA*) para o funcional de troca e correlação parametrizado por Perdew e Wang foi considerado aqui [46], juntamente com o conjunto de bases de polarização numérica dupla (*DNP*) sendo usado para expandir as funções de onda de Kohn-Sham, considerando todos os elétrons explicitamente com rotação irrestrita. Além disso, a inversão direta em um subespaço iterativo (DII) foi empregada para acelerar a convergência de campo autoconsistente.

O processo de otimização é finalizado quando os seguintes limites são atingidos ao mesmo tempo: 1) variação total de energia menor que 10^{-5} Ha, 2) força máxima por átomo menor que $0,004 \text{ Ha}/\text{Å}$ e 3) deslocamento atômico máximo menor que $0,005 \text{ Å}$. Vale a pena mencionar que, o código DMOL3 também foi utilizado para os calcular os níveis eletrônicos de energia Kohn-Sham, a densidade eletrônica dos estados (*DOS*), os orbitais *HOMO-LUMO*, a densidade de *spin* e o comportamento dos *spins* α e β nos orbitais.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade estrutural dos BNNFs

Nesta seção, apresentamos nossos resultados numéricos clássicos obtidos pelo uso de cálculos de dinâmica molecular. Com o objetivo de desenvolver e melhorar possíveis métodos experimentais de construção controlada do BNNFs, uma investigação de sua estrutura em função de várias temperaturas é útil.

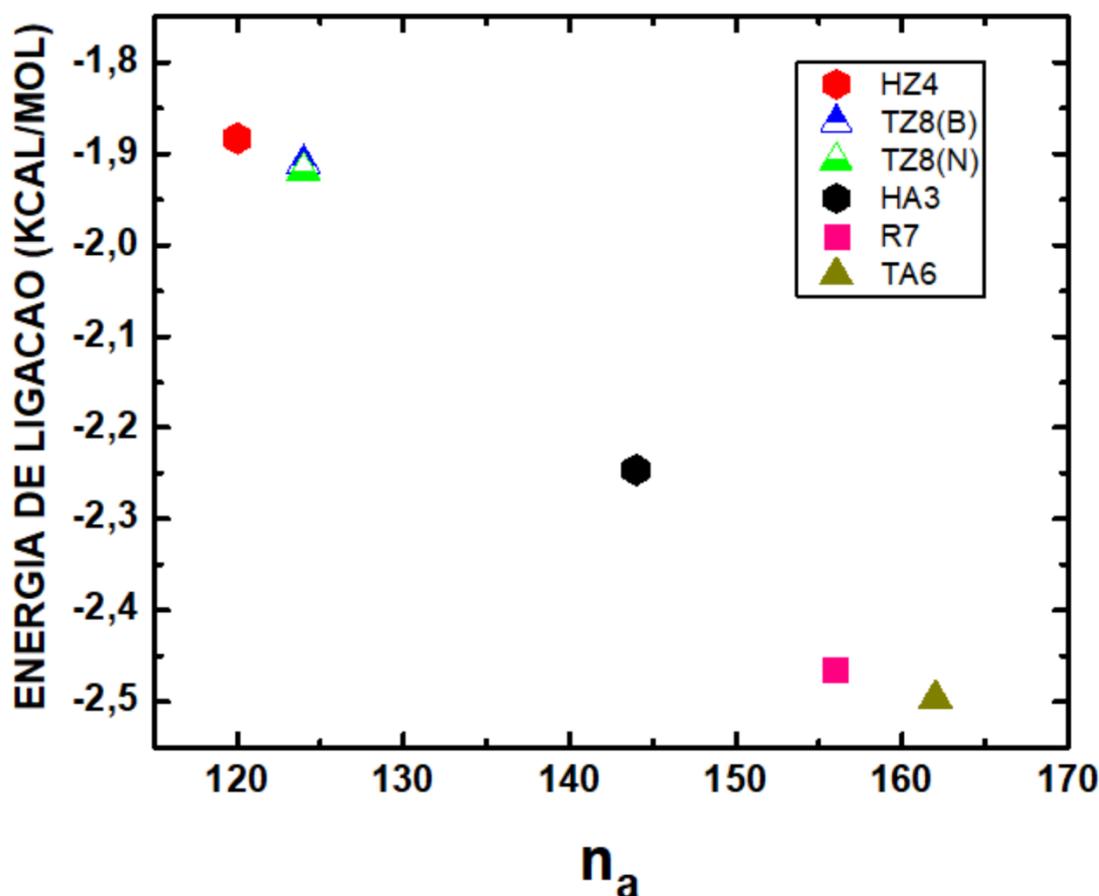


Figura 4.1: Este painel mostra a energia de ligação como função do número de átomos. Essa energia depende do número de átomos existentes em cada *nanoflake*. Assim, HZ4 é a estrutura com maior energia de ligação em ordem decrescente por TZ8 (N), TZ8 (B), HA3, R7 e TA6, respectivamente.

Como primeiro resultado lançamos mão das energias de ligação calculadas nas otimizações das estruturas HA3, HZ4, R7, TA6 TZ(B) e TZ(N). Figura 4.1. Mostra a energia de ligação de alguns *nanoflakes* como uma função do número de átomos. Com base nesse resultado podemos afirmar que a estrutura menos reativa e a que possui menor quantidade de átomos à HZ4 e a que mais reativa e a que possui maior quantidade átomos à TA.

. Na Figura 4.2, mostramos um conjunto de imagens dos cálculos clássicos da dinâmica molecular para um conjunto de BNNFs a 40,0ps de *production time* com temperaturas variando de 2000 a 8000K. As imagens T = 0K mostram as geometrias iniciais após uma otimização de dinâmica molecular clássica. Na temperatura de 2000k, todas as estruturas de *nanoflakes* sofrem deformações, sendo mais marcadas para aquelas estruturas com a bordas *armchair*. Como se pode ver, os *nanoflakes* preservaram um certo grau de planaridade, sofrendo severos efeitos de deformação quando a temperatura aumenta, especialmente aqueles com borda *armchair*. Assim, a distorção mais acentuada ocorre à temperatura de 8000K sendo mais pronunciada para a estrutura *nanoflakes* TA6 com fórmula química $B_{63}N_{63}H_{36}$, seguido pelas estruturas subsequentes R7, HA3, TZ8(N), TZ8(B) e HZ4, com fórmula química $B_{63}N_{63}H_{30}$, $B_{57}N_{57}H_{30}$, $B_{45}N_{52}H_{27}$, $B_{52}N_{45}H_{27}$ e $B_{48}N_{48}H_{24}$, respectivamente.

A Figura 4.2 também mostra que as estruturas de BNNFs com borda em *zigzag* apresentam-se mais termicamente estáveis em comparação com as bordas *armchair*. Entre os *nanoflakes*, com borda em *zigzag*, a menor deformação ocorre para a estrutura HZ, seguida pela TZ8(B), TZ8(N). Comparando as estruturas dos *nanoflakes* TZ8 (B) e TZ8 (N), podemos ver que TZ (B) apresenta mais estabilidade, o que nos leva a concluir que a presença de boro extra, garante essa maior estabilidade (ver figura 4.2). Comparando os *nanoflakes* com as bordas *armchair* e *zigzag*, vemos que os *nanoflakes* com borda em *zigzag* são mais estáveis.

Um caso particular observado, refere-se ao *nanoflake* R7 que apresenta energia intermediária entre esses. Finalmente, observamos que a forma e o número de átomos presentes na estrutura do *nanoflake* também afetam sua estabilidade térmica (ver a Figura 4.2) Outro fato importante, mas que já era esperado é que não pudemos observar átomos dissociados das estruturas das BNNFs. Assim, nossos

cálculos clássicos de dinâmica molecular mostram que as estruturas de BNNFs são estáveis mesmo para altas temperaturas.

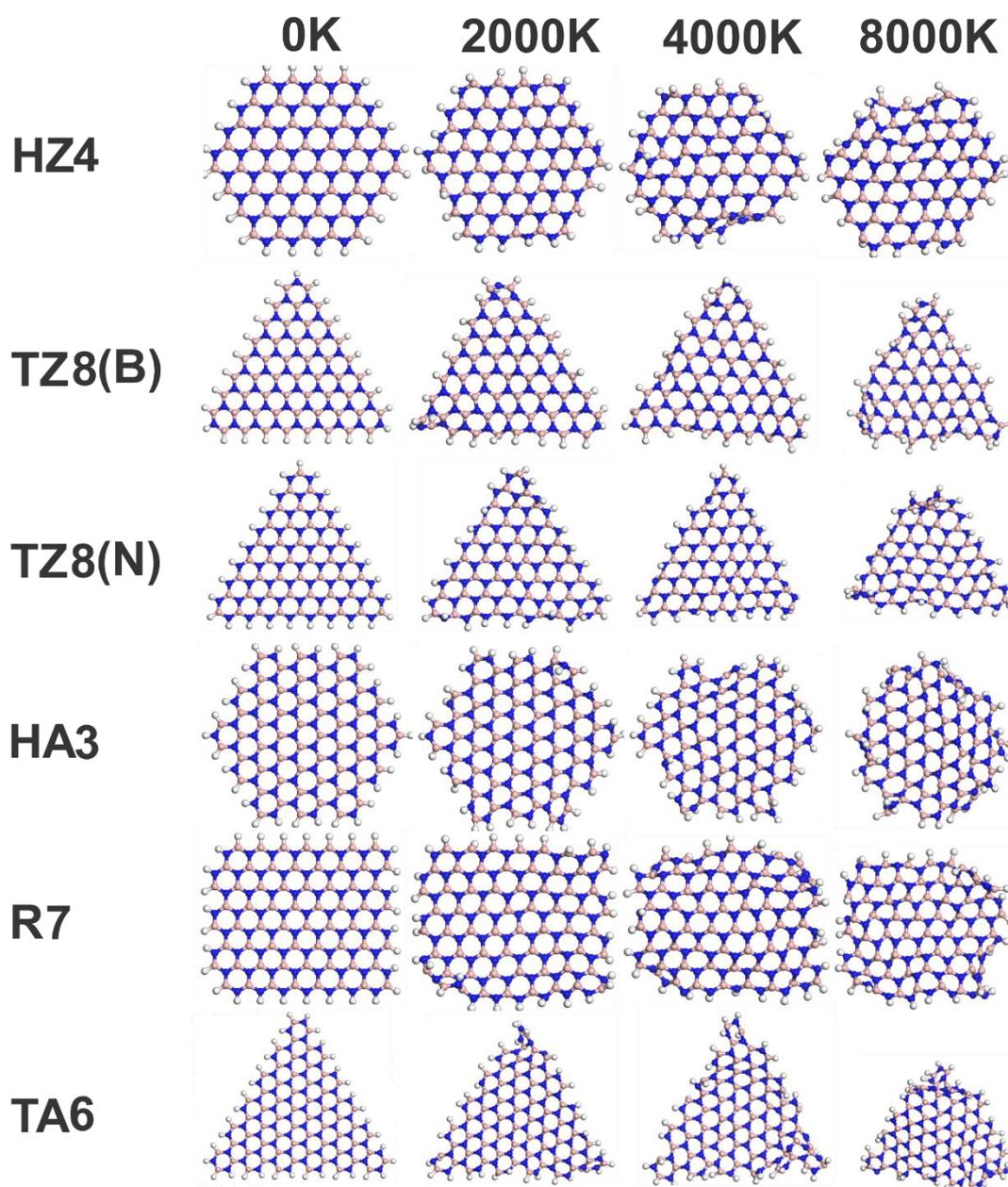


Figura 4.2: Este painel mostra retratos referentes a cálculos clássicos de dinâmica molecular para um conjunto de *BNNFs* a 40,0ps de *production time* sob temperaturas variando de 2000 a 8000K. Os instantâneos $T = 0K$ mostram as geometrias iniciais após otimização.

4.2 Propriedades Eletrônicas do BNNFs

Agora, apresentaremos as seguintes propriedades quânticas para todas as estruturas dos *nanoflakes* investigadas neste trabalho: os autovalores de energia eletrônica de Kohn-Sham, os níveis de energia *HOMO* e *LUMO* e seus respectivos *gaps* de energia *HOMO – LUMO*, o comportamento dos *spins* α e β de acordo com o aumento da estrutura do *nanoflake*, e a distribuição da polarização dos *spins* α e β nos orbitais *HOMO* e *LUMO*. Tais propriedades serão detalhadas como segue.

A Figura 4.3 mostra os autovalores eletrônicos da energia de Kohn-Sham [47] próximos ao *gap* de energia *HOMO-LUMO* obtido a partir da aproximação LDA para o HZ4, HA3, TZ8(N), TZ8(B), TA6, e R7 BNNFs. A esse respeito, nossos cálculos numéricos fornecem os valores dos *gaps* de energia *HOMO - LUMO*, sendo 4,69eV, 4,42eV, 4,98eV, 4,78eV, 4,72eV e 4,10eV, respectivamente. Apesar de tudo isso, observamos que os níveis de energia do *HOMO – LUMO* dependem da borda e da forma dos BNNFs. Por exemplo, quando fazemos uma comparação entre estruturas com a mesma forma, com bordas em *zigzag*, apresentam maior *gap* de energia que outras (ver figura 4.3 a) e 4.3 b)). Por outro lado, quando comparamos estruturas com diferentes formas, as formas triangulares têm maior *gap* de energia, seguidas por formas hexagonais e retangulares, respectivamente (ver Figura 4.3 a), 4.3 b) e 4.3 c)). Além disso, o número de boro presente em TZ8 (B) e TZ8 (N) afeta o *gap* de energia, mostrando diminuir o *gap* de energia *HOMO-LUMO* para a estrutura com maior quantidade de boro, como mostra a Figura 4.3 b)

A Figura 4.4 a) mostra os níveis de energia para os orbitais *HOMO* e *LUMO* Kohn-Sham para vários BNNFs com diferentes formas em função do número de átomos n_a presentes em cada *nanoflakes*. As curvas de energia *HOMO* e *LUMO* para R, HA, HZ, TZ (B), TZ (N) e TA aumentam para o *HOMO* e diminui para o *LUMO*, convergindo, em ambos os casos, para um valor constante. Aqui, apresentamos os valores extremos para as energias *HOMO* e *LUMO* da seguinte forma: Valores de energia *HOMO* extremos são – 5,97eV (HA2, $n_a = 60$), – 6,12eV (HZ2, $n_a = 36$), – 6,05eV (R2, $n_a = 26$), – 6,29eV (TA2, $n_a = 30$), – 6,99eV (TZ (B), $n_a = 22$) e – 5,55eV (TZ (N), $n_a = 22$). No que diz respeito aos valores extremos de energia *LUMO*, – 1,26eV (HA2, $n_a = 60$), – 0,90eV (HZ2, $n_a = 36$), – 1,00eV (R2; $n_a = 26$), 0,95eV (TA2, $n_a = 30$), – 1,53eV (TZ (B), $n_a = 22$) e – 0,26 eV (TZ (N), $n_a = 22$).

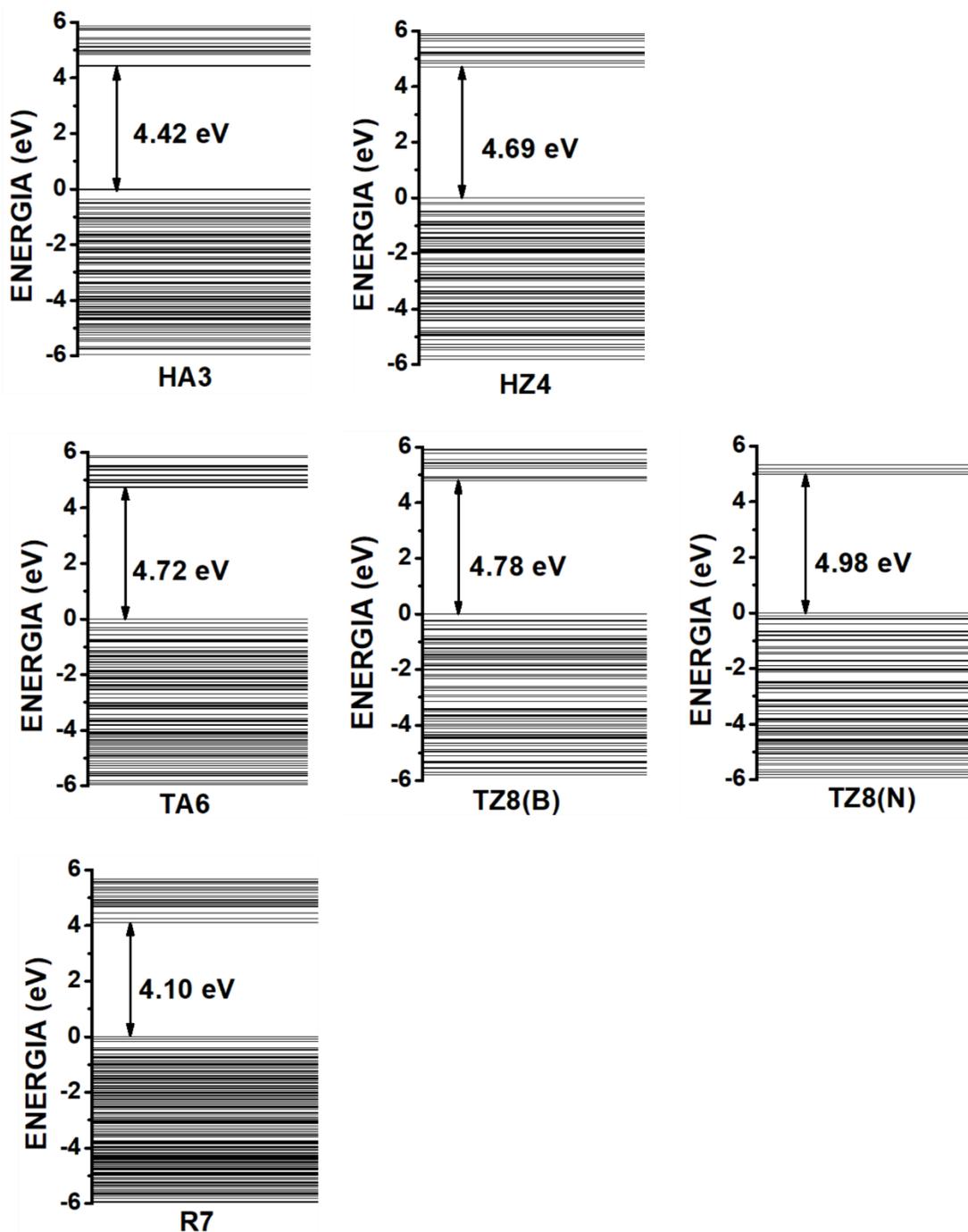


Figura 4.3: Este painel mostra os níveis eletrônicos de energia de *Kohn-Sham* para alguns BNNFs selecionados na faixa de energia perto do *gap* de energia *HOMO-LUMO*. Observe que o nível de energia do *HOMO* foi ajustado para 0 eV em todos os gráficos. Os *gaps* de energia do *HOMO-LUMO* também são indicados. As figuras a), b) e c) são os intervalos de energia para as formas hexagonal, triangular e retangular, respectivamente.

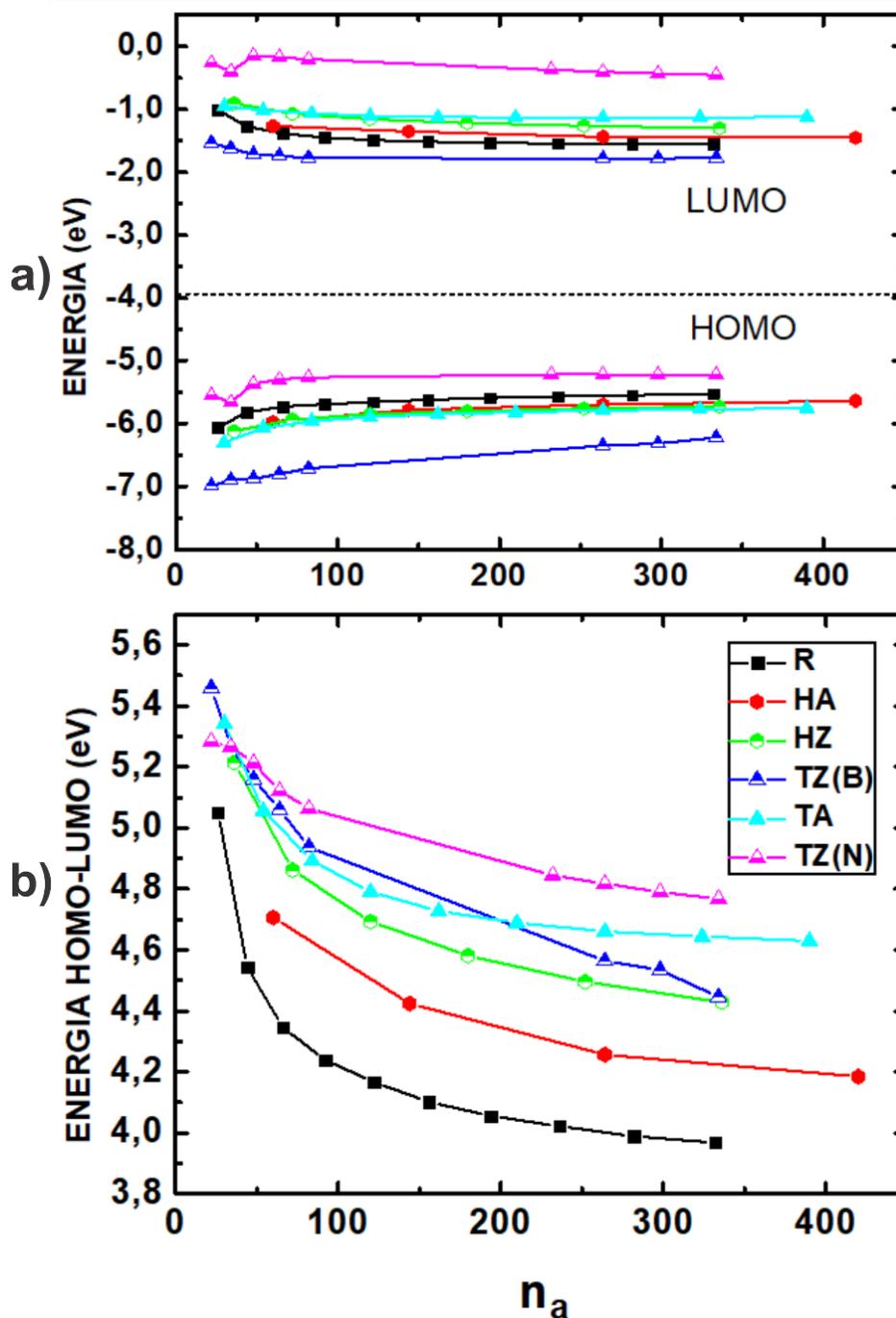


Figura 4.4: a) Níveis de energia *HOMO* e *LUMO* para os *nanoflakes* R, HA, HZ, TA, TZ (B) e TZ (N) em função do número de átomos n_a . b) *Gap HOMO-LUMO* em função do número de átomos n_a para cada estrutura investigada, com valores de *gaps* de energia convergentes dados por 4,76eV, 4,63eV, 4,44eV, 4,42eV, 4,185eV, 3,96eV, correspondentes aos *nanoflakes* de TZ (N), TA, TZ (B), HZ, HA e R, respectivamente.

Na figura 4.4 b) mostramos o *gap* de energia *HOMO – LUMO* em função do número de átomos presentes em cada *nanoflakes*. Como visto nesta figura, o *gap* de energia *HOMO – LUMO* diminui conforme as funções do n_a convergindo para um valor constante. Assim, o maior valor para o *gap* de energia pertence ao TZ (N)

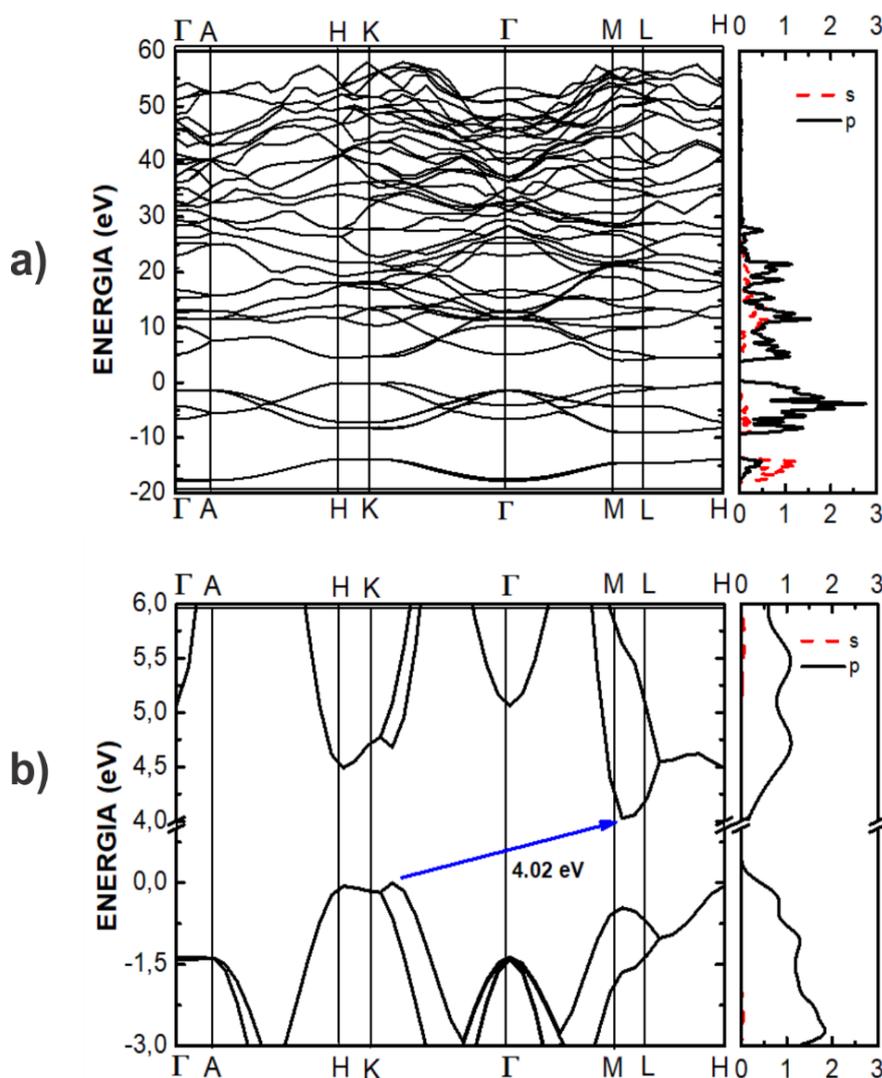


Figura 4.5: a) O painel mostra a estrutura da banda do cristal de nitrato de boro para os cálculos do LDA no intervalo -20eV a 60eV. b) O painel mostra a região em torno da *gap* da banda eletrônica principal. Painéis do lado direito retratam as contribuições dos orbitais s e p para a densidade de estados dos elétrons.

Aqui, a figura mostra um *gap* indireto com a energia de valor 4,02eV seguido em ordem decrescente pelas estruturas TA, TZ (B), HZ, HA e R BNNF, com os

respectivos valores de *gaps* de energia convergentes dados por 4,76eV, 4,63eV, 4,44eV, 4,42eV, 4,18eV, 3,96eV. Em comparação com o *gap* do cristal de nitreto de boro, que descobrimos ser um *gap* indireto com valor 4,02eV obtido via aproximação LDA, podemos ver que todo o *gap* energético *HOMO* - *LUMO* encontrado aqui está em torno deste *gap* teórico. (Ver a Figura 4.5). Podemos observar que a Figura 4.5 representa as contribuições dos orbitais *s* e *p* para a densidade eletrônica de estados (DOS), indicando a maior contribuição para o orbital *p*. Em relação ao que mencionamos, em geral, observamos que o *gap* energético *HOMO* - *LUMO*, além da dependência do número de átomos, depende do estado da aresta para cada estrutura de BNNFs [48]. Em seguida, a Figura 4.5 apresenta nossos cálculos de DFT, onde consideramos o *spin* irrestrito, mostrando a densidade de *spin* e a densidade de estados por *gap* (DOS) para algumas estruturas *nanoflakes* da TZ. Em cada estrutura, podemos ver isosuperfícies representando a polarização do *spin* α e β , com ambas as estruturas mostrando um grau de polarização distribuída uniformemente. É possível ver também que cada par de *spin* α e β aumenta simetricamente à medida que aumenta o TZ *nanoflakes*.

Na Figura 4.7, podemos observar a densidade de probabilidade para os orbitais *HOMO* e *LUMO* para as estruturas HA3, HZ4, R7, TA6, TZ8 (B) e TZ8 (N) BNNF, além do DOS incluindo a polarização de *spin* correspondente a cada *nanoflakes*. Vemos através das isosuperfícies que os *nanoflakes* de ativos mais elétricos têm sua densidade de probabilidade para os orbitais *HOMO* e *LUMO* com a polarização de *spin* α e β localizada nas bordas, para o qual é claramente mostrado nas estruturas HA3, R7 e TA6. Em outros aspectos, o HZ4 mostra sua densidade de probabilidade para o orbital *HOMO* distribuído quase uniformemente enquanto o orbital *LUMO* concentra sua densidade de probabilidade na borda deste *nanoflakes*. Já o TZ8 (B) mostra sua densidade de probabilidade *HOMO* no centro do *nanoflakes* em contraste com o orbital *LUMO*, que aparece distribuído na borda. Por último, o TZ8 (N) mostra a densidade de probabilidade uniformemente distribuída na estrutura, enquanto o orbital *LUMO* aparece distribuído do centro para os cantos inferiores. Continuando, a Figura 4.7 mostra que os *spins* α e β são simétricos para cada *nanoflake* investigado.

Os cálculos DFT foram realizados considerando spin irrestrito, porém estes cálculos estão sujeitos aos efeitos de contaminação por spin, embora em menor grau em comparação com os cálculos irrestritos de Hartree-Fock [49], foi possível observar que existe uma tendência de polarização de cada *spin* para cada BNNF.

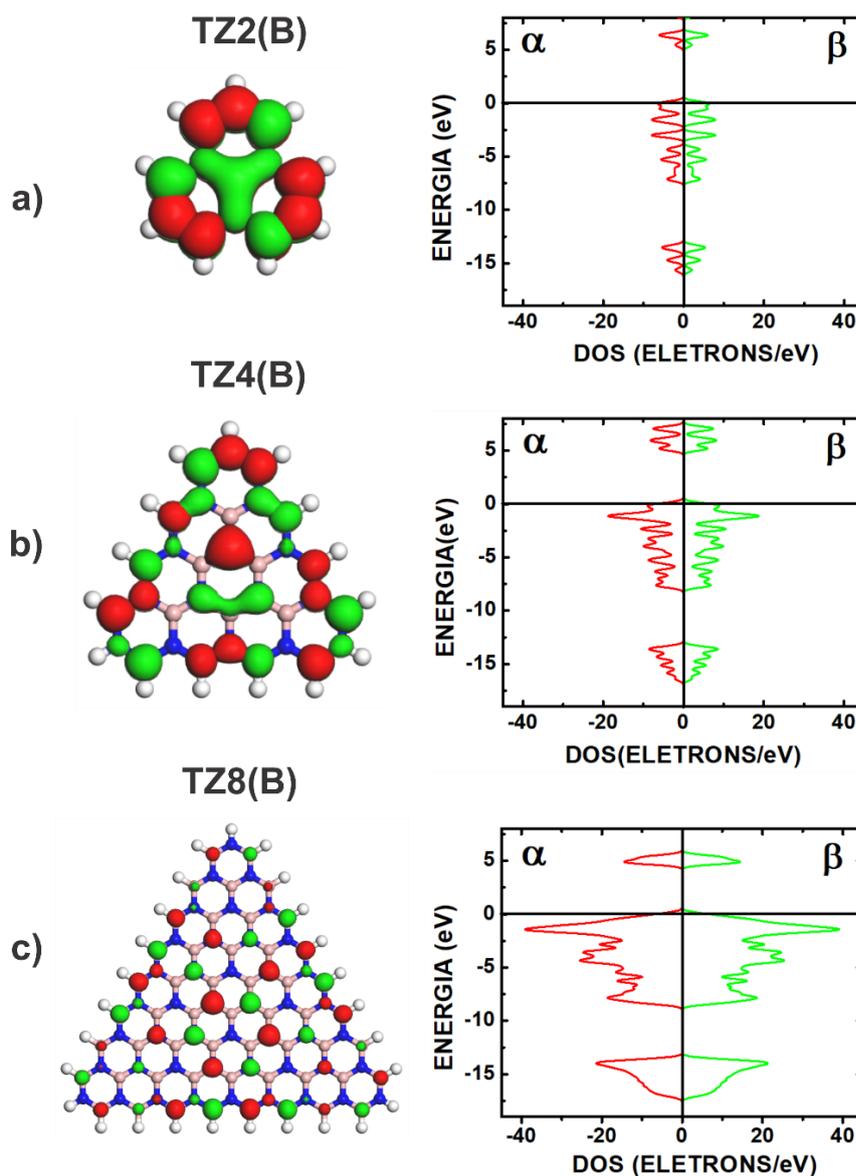


Figura 4.6: Este painel mostra a densidade de spin e DOS para algumas estruturas de *nanoflakes* TZ, com isosuperfícies vermelha e verde representando a polarização de *spin*, conforme a), b) e c), respectivamente. Em ambas a polarização de *spin* aumenta simetricamente.

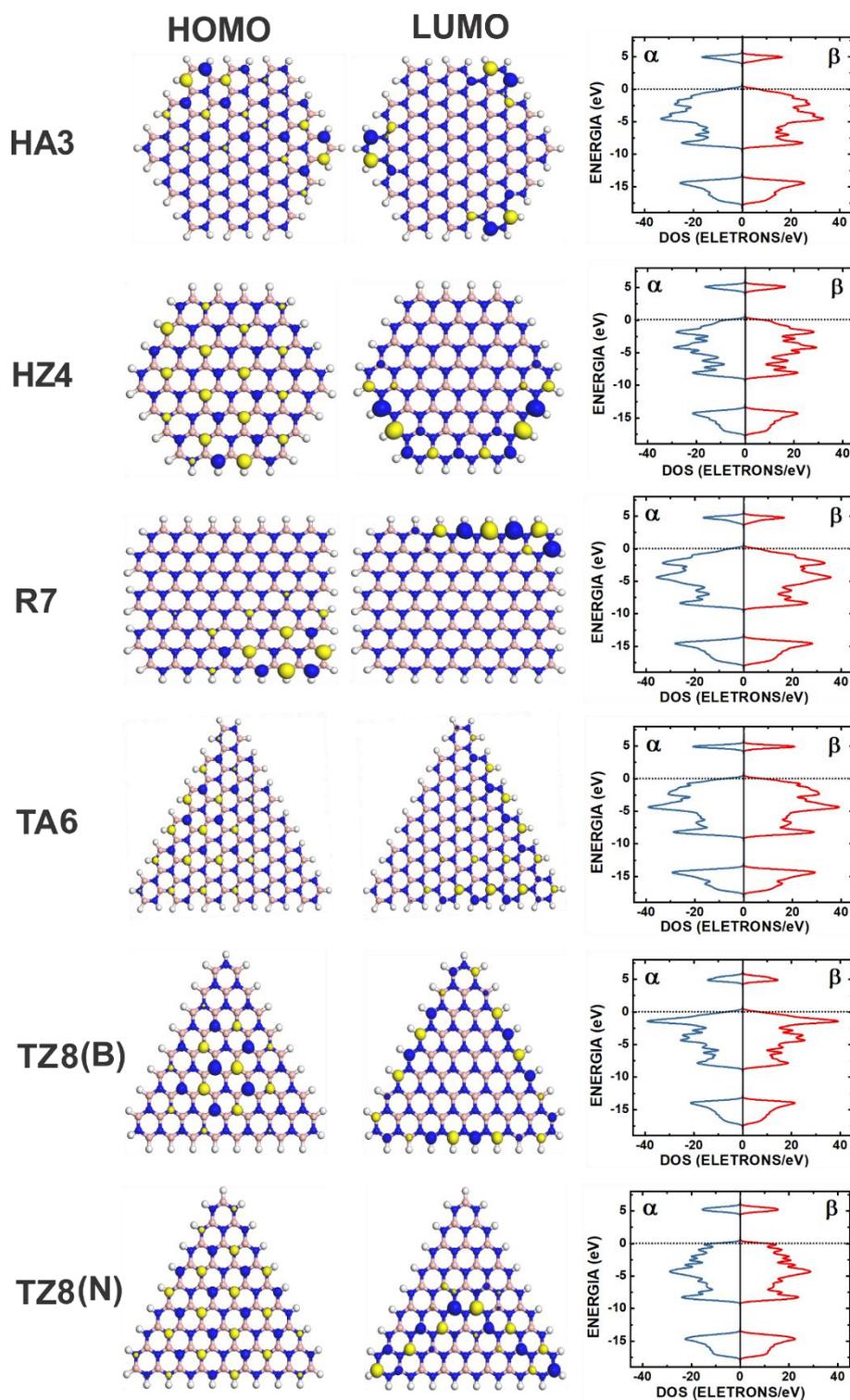


Figura 4.7: Este painel mostra a densidade de probabilidade dos orbitais *HOMO* e *LUMO* para as estruturas HA3, HZ4, R7, TA6, TZ8 (B) e TZ8 (N) BNNFs, incluindo a polarização, DOS e *spins*, ambos simétricos, correspondentes a cada um *nanoflake* investigados.

Assim, vale ressaltar que, para todos os *nanoflakes*, a ocupação dos orbitais α e β foi similar, sem elétrons desemparelhados, indicando ausência de comportamento magnético corroborando com Topsacal et al: [23].

Capítulo 5

CONCLUSÃO

Em resumo, investigamos *nanoflakes* de nitreto de boro construídos de nanofolhas de nitreto de boro hexagonal. Construímos formas hexagonais, retangulares e triangulares com bordas em *zigzag* e *armchair* com cada estrutura obedecendo a uma relação de contagem capaz de determinar o número de átomos de boro (n_B), átomos de nitrogênio (n_N), e átomos de hidrogênio (n_H) presente no *nanoflakes*. Como objetivo principal, investigamos se as bordas *armchair* e *zigzag*, e a geometria da estrutura, afetam as propriedades físicas obtidas de cada BNNFs. Com base nisso, propomos o estudo do comportamento da estabilidade térmica estrutural em diversas temperaturas, bem como o estudo dos autovalores de energia eletrônica de Kohn-Sham, os níveis de energia *HOMO* e *LUMO* e seus respectivos intervalos de energia, o comportamento e a polarização do spin α e β , de acordo com o aumento da estrutura do *nanoflakes*, e a distribuição de densidade de probabilidade para os orbitais *HOMO* e *LUMO*, além da DOS incluindo a polarização de *spin* α e β correspondente a cada *nanoflake*.

Nossos cálculos clássicos de dinâmica molecular mostraram alta estabilidade estrutural térmica para altas temperaturas. Com a estrutura hexagonal com bordas em *zigzag* tendo maior estabilidade estrutural térmica e a estrutura com triangular com bordas em *armchair* menor estabilidade estrutural térmica.

Os cálculos de DFT mostraram flutuações para cada intervalo de energia *HOMO-LUMO*.

Além disso, verificamos que os *nanoflakes*, tanto os com borda *armchair* como os com borda em *zigzag* mostraram *spins* polarizados pareados. Esse fenômeno revela o comportamento diamagnético dos *nanoflakes*, corroborando com (Topsacal 2009) [23].

Mostraram também que os *spins* α (alfa) e β (beta), não se modificam, ou seja, permanecem constantes mesmo quando a estrutura tem maior número de átomos.

Observando os gaps dos *nanoflakes* foi possível dizer que todos absorvem fortemente no ultravioleta concordando com (Kubota 2007) [21].

E podemos dizer que esses efeitos são gerados pelas bordas de acordo (Park 2008 e Topsacal 2009) [22] e [23].

Assim em última análise, neste trabalho podemos constatar que os *nanoflakes* apresentam propriedades dependentes das bordas *armchair* e *zigzag*, da geometria e do número de átomos.

REFERÊNCIAS

- 1 L LIU, Y P FENG, AND Z X SHEN. Structural and electronic properties of hBN. **Phys. Rev. B**, n.68 p.104-102, 2003.
- 2 WILL, G., PERKINS, P.G. Is there a new form of boron nitride with extreme hardness. **Diamond and Related Materials**, n.10, p. 2010-2017, 2001.
- 3 BREGER, A. K.; JDANOV, G. S. Sobre a ligação química em grafite e nitreto de boro. **Dan URSS**. v. 28, nº 7, p. 16. 1940.
- 4 KURDYUMOV, V. A. As modificações polimórficas do carbono e nitreto de boro. Moscou: **Metallurgic**, 320 p. 1994.
- 5 ZHANG, W.J; CHANG, Y. M; BELO, I; LEE, S. T. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films. **J.Phys. D: Appl. Phys** IOP Publishing v.40 n.20 p6159, 2007
- 6 SINGH, B. P.; SOLOZHENKO, V. L.; WILL, G. On the low-pressure synthesis of cubic boron nitride. **Diamond and Related Materials**. n.13, p. 1193-1195, 1995.
- 7 VERESCHAGINN, L. F. Obtenção das modificações densas do nitreto cúbico de boro sob altas pressões e tensões de cisalhamento. **Dan URSS**. v. 178, n.1, p.72-73, 1968.
- 8 GIELISSE, P. J.; GRIFITS, R. D.; PASCOE, E. A. Properties of the cubic form of boron nitride. **American Ceramic Society Bulletin**. v.22, n.08, 1965.
- 9 R. GEICK, C. H. PERRY, AND G. RUPPRECHT. Normal modes in hexagonal boron nitride. **Phys. Rev.**, 146:543 - 547, 1966.
- 10 R. S. PEASE. An X-ray study of boron nitride. **Acta Crystallographica**, v.5, n.3, p.356 - 361, 1952.

11 ALEM,NASIM.; ERNI, ROLF.; KISIELOWSKI, CHRISTIAN.; ROSSELL, MARTA D.; GANNETT, WILL.; ZETTL, A. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh resolution transmission electron microscopy. **Physical Review B** n.80, p. 155425 - 155425-6, 2009

12 PEASE,R.S.; An X-Ray Study of Boron Nitride **Acta Crystallographica**. n.544. p. 356 – 361, 1952.

13 X SHI, SWANG, H YANG, X DUAN, AND X DONG. Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining nitriding technology. **Journal of Solid State Chemistry**, n.181 p.2274, 2008.

14 A LIPP, K A SCHWETZ, AND K HUNOLD. Hexagonal boron nitride: and applications fabrication, properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v.5, n.3, 1989.

15 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single Crystal. **Nat.Mater** v.3 p.404 – 409, 2004.

16 KOSTOGLU, N.; POLYCHRONOPOULOU, K.; REBHOLZ, C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (hBN) nanoplatelets. **Vacuum** n.112, p.42-45, 2015.

17 WANG, L.; HANG, R.; XU, Y.; GUO, C.; QIAN, Y. From ultrathin nanosheets, triangular plates to nanocrystals with exposed (102) facets, a morphology and phase transformation of sp² hybrid BN nanomaterials. **RSC Adv**. V.4, p. 14233 -14240, 2014.

18 OLIVEIRA, C.K.B.Q de. **Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda**. Belo Horizonte: Ed UFMG, 2012.

19 JOCOBSEN, CLAUS J.H. Boron nitride: a novel support for Ruthenium-based ammonia synthesis catalysts. **J. of Catalysis**. N. 200, p.1-3, 2001.

20 GOLBERG, D.; BANDO, Y.; TANG, C.; ZHI, C. Boron nitride nanotubes. **Adv. Materials**. v.19, p. 2413-2432, 2007.

21 KUBOTA YOICHI; WATANABE KENJI; TSUDA; OSAMU TANIGUSHI TAKASHI. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. **Science**, v.317, p.932-934, 2007.

22 PARK, CHEOL-HWAN; LOUIE, STEVEN G. Energy gaps and stark effects in boron nitride nanoribbons. **Nano letters** v.08, n.08, 2200-2203, 2008.

23 TOPSACAL, M.; AKTURK, E.; CERACI, S. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. **Physical Review B**, n.79, p.115442, 2009.

24 LI, LU H.; YING, C. Atomically thin boron nitride: unique properties and applications. **Adv. functional materials**. v.26, p.2594 – 2608, 2016.

25 ZHANG, K.; FENG, Y.; WANG, F.; YANG, ZHENG C.; WANG, J. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. **J. Materials Chemistry C**. vol.5, p.11992-12022, 2017.

26 GUERRA,T; LEITE,L.; AZEVEDO, S. BERNARDO,B. DE LIMA. Magnetic, electronic and optical properties of different graphene, BN e BC₂N nanoribbons. **Superlattices and microstructures**. V.104, p.532-539, 2007.

27 FELIX, I.;PEREIRA, L.; FELEPE, C. Thermal conductivity of graphene-hBN superlattice ribbons. **Scientific reports**. v8, p.1-10, 2018.

28 International conference on electrical and computer engineering, 10, 2018, Dhaca, Bangladesh. Effects of edge termination on the electronic properties of zigzag boron nitride nanoribbons, 2018.

29 GONÇALVES, JULIANA A.; BATISTA, RONALDO, J.C.; TROMER, R.; AZEVEDO, S. Study of the stability and electronic properties of hBN nanoribbons with reconstructed edges. **C. physics letters**. V.727, p.126-132, 2019.

30 HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev**, v.136, n. 3B, p. B864, 1964

31 MARQUES, MIGUEL AL; BOTTI, SILVANA. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.

32 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Phys. Rev**, v. 140, n. 4A, p.A1133-1138, 1965.

33 DRUDE, P. Galvanomagnetische und Thermomagnetische Effecte. **Annalen der Physik**, v.3, n.11. p. 369-402, 1900.

34 DUARTE, H.A. Índices de Reatividade Química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas. **Química Nova**, v. 24, No. 4, p. 501-508, 2001.

35 MOREIRA, E. **Propriedades Estruturais e optoeletrônicas dos Compostos SrSnO₃, Sr_xBa_{1-x}SnO₃ e BaSnO₃**. – Ed UFRN, Natal, 2011.

36 ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics 4**. New York: Oxford University Press Inc., 2005.

37 DUARTE, HÉLIO ANDERSON; ROCHA, WILLIAN RICARDO. **Teoria do Funcional da Densidade**. In: MORGON, NELSON H.; COUTINHO, KALINE. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo. Editora. Livraria da Física, 2007.p 73-111.

38 NAZARPARVAR, E.; ZAHEDI, M.; KLEIN, E. Density Functional Theory (B3LYP) Study of Substituent Effects on O–H Bond Dissociation Enthalpies of trans-Resveratrol Derivatives and the Role of Intramolecular. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, p. 10093–10104, 2012.

39 MARTINS, LEANDRO; BARIN, IVANA A.; SKAF, MUNIR S. **Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular**. In: MORGON, NELSON H.; COUTINHO, KALINE. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo. Editora. Livraria da Física, 2007.p 413-452.

40 COHEN-TANNOUDJI C., DIU B., LALOË F., **Quantum Mechanics**, v. 1, 2 edition, John Wiley & Sons, p512.

41 SAKURAI J. J., **Modern Quantum Mechanics Revised Edition**, Addison Wesley Publishing Company, p474

42 KOCBACH L.; LUBBAD S.; Reactive interatomic potentials and their geometrical features. **arXiv**. Vol. 01 p.1540 v.1 2009.

43 MAIO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. J. Dreiding: A generic force field for molecular simulation. **Phys. Chem.** n.94 p.8897-8809,1990.

44 DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, n.92, p.508-517, 1990.

45 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol3 approach. **J. Chem. Phys.** n.113, p.7756-7764, 2000

46 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy. **Phys. Rev. B**. n.45, p.1344 1992

47 PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities **Phys. Rev. Lett.** n.51, p.1884 - 1887, 1983.

48 SILVA, A. M.; PIRES, M. S.; FREIRE, V. N.; ALBUQUERQUE, E. L.; AZEVEDO, D. L.; CAETANO, E. W. S. *Graphene nanoflakes: thermal stability, infrared signatures, and potential applications in the field of spintronics and optical nanodevices* **Journal. Phys. Chem.** n.114, p.17472-17485, 2010.

49 MONTOYA, A.; TRUONG, T. N.; SARO_M, A. F. Spin contamination in hartree-fock and density functional theory wavefunctions in modeling of adsorption on graphite **Journal. Phys. Chem. A**, n.104, p. 6108 -6110, 2000.