UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS

CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS HENRIQUE SANTILLO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS MOLECULARES

JEZIEL RODRIGUES DOS SANTOS

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO COM DOPAGENS DO TIPO n E SUAS INTERAÇÕES COM GASES NEUROTÓXICOS

ANÁPOLIS-GO

2019

JEZIEL RODRIGUES DOS SANTOS

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO COM DOPAGENS DO TIPO n E SUAS INTERAÇÕES COM GASES NEUROTÓXICOS

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

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

ANÁPOLIS-GO

2019

PRP
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação

Universidade Estadual de Goiás

ESTADO DE GOIÁS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo: Jeziel Rodrigues dos Santos

E-mail: prof.jeziel@gmail.com

Dados do trabalho

Título: ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO COM DOPAGENS DO TIPO n E SUAS INTERAÇÕES COM GASES NEUROTÓXICOS

Tipo

( ) Tese (X) Dissertação

Curso/Programa: Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares.

Concorda com a liberação documento [X] SIM [ ] NÃO[1]

Anápolis, 29/08/2019
Local Data

Jeziel Rodrigues dos Santos
Assinatura do autor (a)

Assinatura do orientador (a)

[1] **Casos de impedimento:**
- Período de embargo é de um ano a partir da data de defesa
- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

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

SR696e Santos, Jeziel Rodrigues
ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO COM DOPAGENS DO TIPO n E SUAS INTERAÇÕES COM GASES NEUROTÓXICOS / Jeziel Rodrigues Santos; orientador José Divino dos Santos. -- Anápolis, 2019.
130 p.

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

1. Nanotubos. 2. Nitreto de boro. 3. Sensores. 4. Agentes neurotóxicos. I. dos Santos, José Divino, orient. II. Título.

ESTUDO TEÓRICO DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO COM DOPAGENS DO TIPO n E SUAS INTERAÇÕES COM GASES NEUROTÓXICOS

JEZIEL RODRIGUES DOS SANTOS

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

Aprovada em 23/08/2019 por:

Prof. Dr. José Divino dos Santos (Orientador/UEG)

Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)

Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas (IFG)

ANÁPOLIS – GO

Dedico este trabalho aos meus Pais, Jeová Rodrigues dos Santos e Edirajane Aparecida de Carvalho Santos, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando em todas as minhas decisões. A eles meu eterno amor!

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela oportunidade da realização deste trabalho, sabendo que todas as coisas provem do Senhor, por toda força concedida nos momentos mais difíceis, e por não permitir que o fracasso me sobreviesse. A ele seja dado a honra e o Louvor;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) pelo fornecimento de bolsa de pesquisa em nível mestrado;

À Universidade Estadual de Goiás (UEG) por me proporcionar um ensino de qualidade, com uma equipe de professores de altíssimo nível.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* Mestrado em Ciências Moleculares pelo zelo na qualidade do Programa. Na oportunidade cito a secretária de curso Ediléia, por todo carinho e atenção transmitido a todos os mestrandos;

Aos meus Pais, fonte de minhas inspirações, por toda paciência, apoio, preocupação e sempre desejarem tanto o meu sucesso;

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, pelo ensino de excelência, pela paciência em ensinar e por todo incentivo concedido. Além de demonstrar ser um excelente professor e orientador, em muitos momentos foi um grande amigo. Por fazer esse trabalho se tornar possível, serei sempre grato.

Ao Prof. Dr. Olacir Alves de Araújo pelas contribuições ao trabalho enquanto membro da banca de qualificação.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Renato Rosseto e Prof. Dr. Marcos Reis por aceitarem o convite de serem os avaliadores do presente trabalho.

Aos professores Dr. Elson longo (Centro de Desenvolvimento de Matérias Funcionais – CDMF/UFSCar) e Dr. Osmair Vital (Instituto de Química – IF Catanduva – SP) pelas contribuições dadas ao presente trabalho.

Ao meu amado irmão Jeová Rodrigues dos Santos Filho que se alegra nas minhas vitórias;

Aos meus amados irmãos na fé, José Cândido, Marcia Alves e Werick, pela amizade, companheirismo e nos momentos difíceis possibilitarem trocas de experiências e orações;

Aos meus colegas de trabalho, professores, coordenadores e militares do Colégio Estadual da Policia Militar Mansões Paraiso, por sempre me incentivarem a melhorar, pela paciência em todo o processo, meus eternos agradecimentos.

Aos meus alunos do Colégio Estadual da Policia Militar Mansões Paraiso pelo incentivo de sempre melhorar. Desejo a todos(as) sucesso;

Aos meus caros colegas de mestrado pelas experiências trocadas e por todo incentivo. Meus sinceros agradecimentos, desejando-lhes de igual forma todo sucesso.

A todos, que nosso Pai celestial abençoe as vossas vidas transbordando o seu amor. A vocês minha Gratidão!

“O que as suas mãos tiverem que fazer, que o façam com toda a sua força, pois na sepultura, para onde você vai, não há atividade nem planejamento, não há conhecimento nem sabedoria.”

Eclesiastes 9:10

“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO: Neste trabalho foram estudados modelos de nanotubos de nitreto de boro (BN) de paredes simples. Os modelos foram obtidos a partir do enrolamento do plano hexagonal utilizando algoritmos escritos em linguagem de programação *shell bash.* A partir das coordenadas dos átomos, foram feitas as otimizações de distância de ligação, ângulo de ligação e ângulos de torção utilizando do método semiempírico PM7. Observou-se que após a otimização a distância dos átomos nas extremidades reduziram para a compensação de valências livres. Para que esses efeitos fossem desprezados, hidrogenou-se as extremidades dos modelos, reduzindo assim os efeitos de distorção provocados pelas extremidades com valências livres. As coordenadas otimizadas foram coletadas e colocadas em cálculos de Teoria do funcional densidade (DFT) B3LYP com o conjunto de bases 6-311G e 6-311G(d,p). A diferença |HOMO – LUMO| foi calculada para se observar a natureza de condutividade elétrica do material, sendo possível observar que essa propriedade não está diretamente ligada com a quiralidade do material ou mesmo com o diâmetro, fazendo com que nanotubos formados por nitreto de boro sejam promissores para a produção de materiais funcionais. O momento dipolar resultante também foi analisado e observou-se que estruturas com maiores simetrias (*armchair*) possuem a tendência de serem apolares, enquanto que a assimetria (*zigzag*) provoca uma polarização na estrutura. Com o intuito de melhorar as propriedades eletrônicas do material na adsorção de gases, como por exemplo o *gap* de energia, realizou-se a criação de defeitos no material através da substituição de boro por átomos pertencentes ao grupo 14 nas estruturas dos sólidos, processo na qual é denominado dopagem do tipo n. Foi observado que a medida que se aumenta o raio de Van de Waals do átomo dopante a variação do *gap* tende a diminuir deixando as estruturas com *gap* maiores que os anteriores. Observou-se também que a dopagem do modelo por substituição afetou suas propriedades eletrônicas com o surgimento de regiões nucleofílicas e elétrofilicas. Após a dopagem, observou-se seu efeito sobre a adsorção de gases neurotóxicos, e percebeu-se que os modelos dopados com átomo de Si são candidatos promissores na detecção de gases neurotóxicos, como por exemplo o gás sarin e o gás soman, possuindo uma média de energia de formação de 13,10 kcal/mol e uma média de gap de energia de 4,60 eV.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotubos, Nitreto de Boro, Sensores, Agentes Neurotóxicos.

ABSTRACT: In this work we studied the models of single walled boron nitrate (BN) nanotubes. The templates were obtained from hexagonal plane enrollment using algorithms made in bash shell programming language. From the coordinates of the atoms, they were made as optimizers of bonding distances, bonding angle and torsion angles using the PM7 semi-economical method. Evidence is tailored to lower interest rates. In order for the issues to be eliminated, hydrogenated as model ends, to be returned in an exaggerated manner and can be caused by the free valence ends. The optimized coordinates were collected and placed in B3LYP Functional Density Theory (DFT) calculations with the 6-311G and 6-311G (d, p) base set. The difference | HOMO - LUMO | It was calculated to be a nature of electrical conductivity of the material and can be seen at the same formation angle with the chirality of the material or with the diameter, making the nanotubes formed by sludge nitride are promising for a material production. The dipolar moment was also analyzed and it was observed that the structures with symmetry (armchair) have a tendency to be nonpolar, while the asymmetry (zigzag) causes a polarization in the structure. In order to improve the electronic properties of the material in gas adsorption, such as the energy gap, it produced a generation of non-material defects by replacing boron with atoms as part of group 14 in the solid structures. It's called n-type doping. It was observed that as the van de Waals level of the doping atom increases the gap variation tends to leave the gap structures larger than the previous ones. The doping of the indexing model to its electronic variables was also observed with the emergence of nucleophilic and ceramic regions. After doping, its effect on the adsorption of neurotoxic gases was observed, and it was observed that the atom-doped models are promising candidates for the detection of neurotoxic gases, such as sarin gas and soman gas, having an average formation energy of 13.10 kcal / mol and an average energy gap of 4.60 eV.

KEYWORDS: Nanotubes, Boron Nitride, Sensors, Neurotoxic Agents.

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

(n,0)	Notação para nanotubos na conformação *zigzag*
(n.m)	Notação para nanotubos quirais
(n,n)	Notação para nanotubos na conformação *armchair*
6-31G*	conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência e acréscimo de polarização.
6-311G	conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência, 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência e 1 função gaussiana extra para a parte externa da camada de valência
6-311G(d,p)	conjunto de base polarizada, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência com acréscimo de difusão e polarização
B3LYP	Becke Three Parameter Hybrid Functionals, Lee-Yang-Parr
BN	Nitreto de boro.
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DOS	Densidade de Estado
gaussian	Gaussian Electronic Structure Program
HF	método de Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
IBM	International Business Machines
IFG	Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás
IP	Potencial de Ionização
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MOPAC	Molecular Orbital PACkage
MPE	Mapa de Potencial Elétrostático

MWNT	Nanotubos de paredes múltiplas
NNI	Nacional Nanotechnology Initiative
OPAQ	Organização para a proibição de armas químicas
PM7	Parametric Method Seven
RHF	método de Hartree-Fock Restrito
SWNT	Nanotubos de parede simples

LISTA DE SÍMBOLOS

~	Aproximadamente
Å	angstrom, 10^{-10} m - unidade de comprimento
Δ	Delta, variação
ε	Energia
σ	Condutividade Elétrica
eV	elétron-volt, unidade de energia
TPa	Unidade de resistência mecânica – pressão
W/ m K	Unidade de condutividade térmica
nm	nanômetro, 10^{-9} – unidade de comprimento
μm	micrometro, 10^{-6} – unidade de comprimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação da logomarca desenvolvida por Donald Eigler e seus colaboradores.....25

Figura 2.2 Números estatísticos de publicações de artigos referindo-se a nanotecnologia e nanociência nos últimos 10 anos. *String* utilizados na busca: *Nanoscience; Nanotechnology*.....25

Figura 2.3 Representação do plano grafeno e formação das possíveis geometrias obtidos a partir do enrolamento do plano. (a) *armchair*; (b) *zigzag*; (c) Quiral.....28

Figura 2.4 Representação de nanotubos de carbono do tipo *Single-walled* (a) e *Multi-walled* (b).....29

Figura 2.5 Representação da matriz cúbica de nitreto de boro.....32

Figura 2.6 Representação da matriz romboédrica de nitreto de boro.....33

Figura 2.7 Representação da matriz wurtzita de nitreto de boro.....34

Figura 2.8a Imagem do (a) nitreto de boro hexagonal em pó.....35

Figura 2.8b Representação da matriz wurtzita de nitreto de boro.....35

Figura 2.9 Imagem de nanotubos de nitreto de boro feitas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).....37

Figura 2.10 Representação de defeitos cristalinos do tipo *Schottky* e *Frenkel*.....39

Figura 2.11 Representação de uma superfície de silício com dopantes do tipo n (a) e tipo p (b).....40

Figura 2.12 Rota sintética do sarin a partir do trimetil fosfito.....45

Figura 2.13 Rota sintética do soman a partir do tricloreto de fosforo.....46

Figura 4.1 Fluxograma das etapas realizadas.....48

Figura 4.2(a) Representação do plano grafeno sendo que os átomos de carbono estão representados na cor cinza.....50

Figura 4.2(b) Representação do plano hexagonal de nitreto de boro sendo que os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....50

Figura 4.3 Representação da direção das unidades de repetição de BN para as conformações *armchair* e *zigzag* no plano hexagonal de nitreto de boro. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio estão representados na cor azul.....51

Figura 4.4 Representação do método utilizado para o enrolamento do plano de nitreto de boro hexagonal. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....52

Figura 4.5 Representação dos modelos hidrogenados na conformação *armchair* (12,12) e na conformação *zigzag* (12,0). Os átomos

de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.....53
Figura 4.6 Representação do nanotubo de nitreto de boro (12,0) hidrogenado dopado com átomo de carbono. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....54
Figura 4.7 Representação do input na interação da molécula de sarin com a estrutura (12,12) hidrogenada dopada com átomo de Si. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....55
Figura 4.8 Representação dos comprimentos de ligação considerados para o estudo estrutural. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....57
Figura 5.1 Estruturas *armchair* otimizadas em PM7 estudas.....60
Figura 5.2 Estruturas *zigzag* otimizadas em PM7 estudas.....61
Figura 5.3 Estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....67
Figura 5.4 Estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....67
Figura 5.5 Estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....68
Figura 5.6 Estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....68
Figura 5.7 Representação do vetor momento dipolar para a estrutura (8,0) com k=8 obtidos por meio de cálculos de DFT/B3LYP/6-311G. Os átomos de bora estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....73
Figura 5.8 Representação dos orbitais HOMO e LUMO nas estruturas *armchair* (8,8) e *zigzag* (8,0) com 8 níveis. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.....74
Figura 5.9 Representação das estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.....76
Figura 5.10 Representação das estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.....76

Figura 5.11 Gráfico da Densidade de Estado (DOS) das estruturas (12,12) e (12,0) não hidrogenadas e hidrogenadas.....80
Figura 5.12 Representação das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 e otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza, o átomo de silício na cor amarelo e o átomo de germânio na cor verde escuro.....83
Figura 5.13 Representação dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza, o átomo de silício na cor amarelo e o átomo de germânio na cor verde escuro.....86
Figura 5.14 Representação do Mapa de Potencial Eletrostático (MPE) das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14. Sendo as regiões positivas representadas na cor azul e regiões negativas representadas na cor vermelha.....87
Figura 5.15 Representação da interação entre a molécula de sarin e as estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....89
Figura 5.16 Representação da interação entre a molécula de soman e as estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....90
Figura 5.17 Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de sarin e a estrutura (12,12) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....93
Figura 5.18 Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de sarin e a estrutura (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os

átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....94

Figura 5.19 Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de soman e a estrutura (12,12) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....95

Figura 5.20 Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de soman e a estrutura (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....96

Figura 5.21 Representação dos MPE's na interação entre a molécula de sarin e as estruturas (12,12) e (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....97

Figura 5.22 Representação dos MPE's na interação entre a molécula de soman e as estruturas (12,12) e (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.....98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades químicas e físicas das diferentes redes cristalinas do nitreto de boro.....31

Tabela 2.2 comparação entre propriedades térmicas de nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro. Adaptado de (ISHIGAMI et al., 2004).....37

Tabela 2.3 Simbologia da notação Kroger-Vink considerando uma matriz MO.....41

Tabela 2.4 Propriedades de agentes químicos tóxicos usados como armas químicas.....44

Tabela 2.5 Toxicidade média de agentes neurotóxicos comparado ao cianeto de hidrogênio.....46

Tabela 5.1 Quantidades de átomos por nanotubo, diâmetro, largura e variação da energia otimizadas em PM7.....62

Tabela 5.2 Valores de comprimento de ligação para os modelos otimizados em PM7.....63

Tabela 5.3 Valores de diâmetro médio, comprimento de ligação e variação da energia usando a DFT para as estruturas *armchair*.....64

Tabela 5.4 Valores de diâmetro médio, comprimento de ligação e variação da energia usando a DFT para as estruturas *zigzag*.....65

Tabela 5.5 Valores de comprimento de ligação B-N usando a DFT para as estruturas *armchair*.....69

Tabela 5.6 Valores de comprimento de ligação B-N usando a DFT para as estruturas *zigzag*.....69

Tabela 5.7 Valores de gap para os modelos estudados usando a DFT.....70

Tabela 5.8 Valores do momento de dipolo para as estruturas estudadas usando a DFT.....72

Tabela 5.9 Valores de variação de energia obtidos para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.....77

Tabela 5.10 Valores de comprimento de ligação B-N para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.....78

Tabela 5.11 Valores de gap para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.....79

Tabela 5.12 Valores de momento de dipolo para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.....81

Tabela 5.13 Valores de gap, energias do HOMO e LUMO, momento de dipolo e variação da energia para as estruturas dopadas usando a DFT.....84

Tabela 5.14 Valores de gap, energias de HOMO e LUMO, momento de dipolo, ordem de ligação e variação da energia para as interações entre as moléculas de gases neurotóxicos (sarin e

soman) com as estruturas dopadas usando a DFT.....91
Tabela I comparações entre métodos semiempíricos.....116

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....23

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....24

2.1 Nanociência e Nanotecnologia.....24

2.2 Nanotubos.....27

2.2.1 Nanotubos de carbono.....27

2.2.2 O nitreto de boro.....30

2.2.2.1 O nitreto de boro e suas redes cristalinas.....30

2.2.2.2 Nanotubos de nitreto de boro.....36

2.3 Defeitos e dopagens.....38

2.4 Sensores de gases.....42

2.5 Agentes químicos de guerra.....43

2.5.1 Gases neurotóxicos.....44

3 OBJETIVOS.....47

3.1 Objetivos Gerais.....47

3.2 Objetivos específicos.....47

4- MATERIAIS E MÉTODOS.....47

4.1 Construção dos modelos.....49

4.1.1 Construção dos modelos *armchair* e *zigzag*.....50

4.1.2 Construção dos modelos hidrogenados.....53

4.1.3 Construção dos modelos dopados.....53

4.2 Funcionalização dos modelos.....54

4.3 Cálculos teóricos.....55

4.3.1 Otimização das estruturas.....56

4.3.2 Cálculos em nível DFT/B3LYP.....56

4.4 Coleta e análise dos dados.....56

4.4.1 Distancia de ligação, diâmetro e comprimento.....57

4.4.2 Variação da energia.....58

4.4.3 |HOMO -LUMO|.....59

4.4.4 Transferências de cargas.....59

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....60

5.1 Construção, Otimização e Análise Estrutural dos modelos.....60

5.2 Análise das Propriedades Eletrônicas.....70

5.3 O Problema das pontas e o Efeito da hidrogenação.....75

5.3.1. Otimização, Análise Estrutural e das Propriedades Eletrônicas.....75

5.4 Dopagem do tipo n.....81

5.5 Interação com gases neurotóxicos.....88

6 CONCLUSÃO.....98

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....101

ANEXO I FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....112

1 A equação de Schrodinger.....112

1.1 O método Hartree-Fock.....113

1.2 Teoria do Funcional Densidade.....114

2 Os métodos semiempíricos.....114

3 Os métodos *ab inítios*.....116

APÊNDICE A – PRINCIPAIS ALGORITIMOS DESENVOLVIDOS.....117

1 Algoritmos para geração dos modelos armchair e zigzag baseados no grafeno.....117

2 Algoritmos para adição de hidrogênios nas extremidades.....121

3 Algoritmos para rotação e translação nas diferentes coordenadas cartesianas.....122

APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO.....128

APÊNDICE C – ARTIGO SUBMETIDO.....130

1 INTRODUÇÃO

Desde a obtenção dos primeiros fulerenos com Kroto *et al.* (1985), vem sendo reportadas intensivas pesquisas sobre nanoestruturas devido as suas propriedades físicas e químicas, apresentando-se como precursoras para o desenvolvimento de novos materiais.

Após a síntese dos primeiros nanotubos de carbono, uma vasta lista de nanotubos vem sendo proposta, os denominados nanotubos inorgânicos (REMSKAR, 2004).

Um dos principais nanotubos que têm atraído a atenção de pesquisadores, são os formados por nitreto de boro (BN), visto que, termicamente são mais estáveis que nanotubos de carbono e possuem a mesma geometria hexagonal no plano (WU *et al*. 2006; LEE, 2008).

Com o avanço das pesquisas e tecnologias, o desafio foi muito além de estudar propriedades estruturais e eletrônicas de tais compostos e a combinação dos mesmos com outras estruturas químicas para a obtenção de novas funções e aplicações (WU *et al*. 2006; LEE, 2008).

Estudar nanotubos formados por nitreto de boro (BN), faz-se necessário por suas aplicações, como por exemplo, na obtenção de reforço mecânico, condutividade térmica, resistência ao escoamento, na aplicabilidade a biocompatibilidade (CHOPRA *et al*. 1995) como também na aplicação de sensores de gases (DENG; ZHANG; XU, 2015, 2016; ALSUNAIDI, 2016; MUNIYANDI; SUNDARAM; KAR, 2018; ZHANG; WEI; ZUNGER, 2001).

Compreender as propriedades eletrônicas dos nanotubos de nitreto de boro e relacioná-las com sua geometria pode auxiliar no aprimoramento e no desenvolvimento de novos dispositivos com finalidades específicas. Neste contexto, estudos teóricos podem auxiliar na compreensão e predição das propriedades dos nanotubos de BN.

O objetivo principal deste trabalho consiste na modelagem de nanotubos de nitreto de boro e o estudo de como a dopagem do tipo n pode melhorar as propriedades eletrônicas na interação com gases neurotóxicos, como por

exemplo o gás sarin e o gás soman, propondo assim um novo sensor de gases neurotóxicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

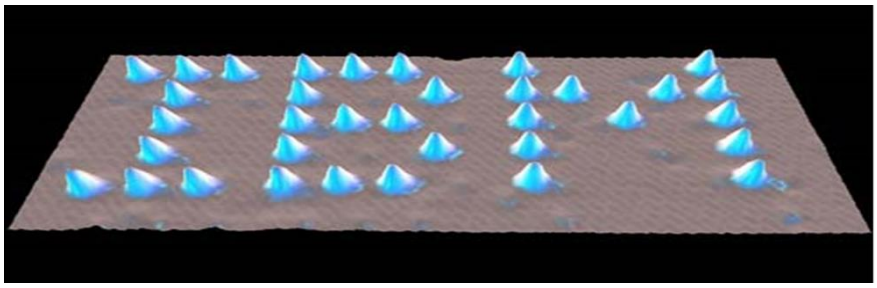
"Há muito espaço lá embaixo" (FEYNMAN, 1960). Foi com essas palavras que em 29 de dezembro 1959, em um encontro da *American Physical Society*, o físico americano Richard Feynman induziu a possibilidade de se escrever a oração do "Pai nosso" na cabeça de um alfinete. Até o presente momento os conceitos de nanociência e nanotecnologia eram inexistentes. A grande pergunta que pairava em sua época era de como seria possível tal feito? A resposta parecia simples, sugerir a manipulação de átomos através de técnicas avançadas de microscopia eletrônica com as quais pudesse se obter novos arranjos em escalas atômicas.

Somente em 1974, o conceito de "nano" aplicado a tecnologia foi introduzido pelo professor da "*Tokyo Science University*", Norio Taniguchi (N.TANIGUCHI, 1974), descrevendo os processos controlados na escala de nanômetros como por exemplo a deposição de filmes finos e moagem de feixe de íons, sendo a partir de então, o prelúdio da obtenção de materiais a níveis nanométricos.

Os avanços obtidos foram mais visíveis quando em 1989 uma equipe de engenheiros da *International Business Machines* (maior empresa de computadores na época) liderada pelo físico Donald Eigler conseguiu escrever a logotipo da empresa (IBM) usando 35 átomos de xenônio em uma superfície de Prata através de microscopia de corrente de tunelamento. A figura 2.1 representa o feito. Escolheu-se um gás raro como xenônio, classificado como gás nobre, para evitar a rápida reatividade na superfície de prata e poder observar com clareza o fenômeno. É valido ressaltar que a técnica utilizada envolvendo microscópio de corrente de tunelamento, equipamento desenvolvido também por cientistas da IBM (Gerd Binnig e Heinrich Rohrer) em 1980, requeria

condições de vácuo e temperaturas criogênicas atingidas por resfriamento com hélio líquido.

Figura 2.1: Representação da logomarca desenvolvida por Donald Eigler e seus colaboradores..

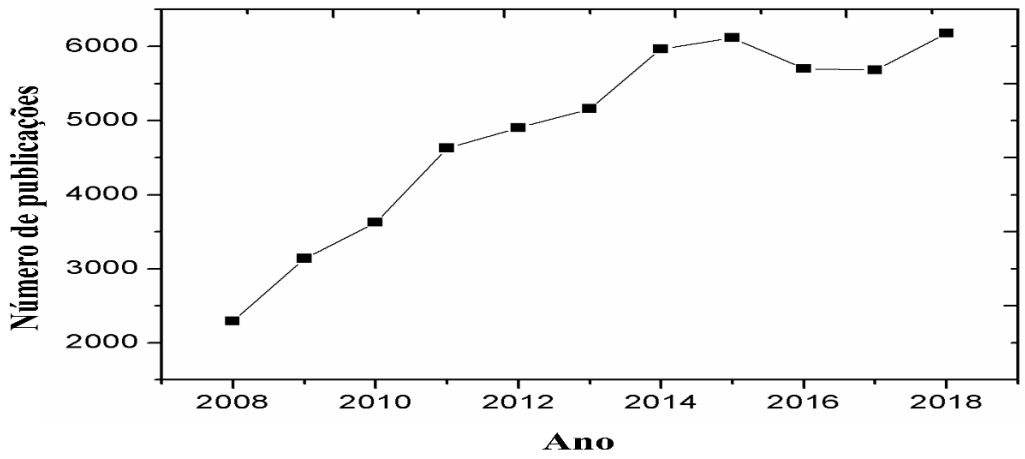


Fonte: Adaptado de http://online.itp.ucsb.edu/plecture/eigler/oh/22.html

A partir de então tornou-se possível a manipulação de sistemas definidos em escala nanométrica afirmando a então recente ideia de nanociência e nanotecnologia.

A nanociência é uma das áreas mais atraentes e promissoras da atualidade, dado pelo número de trabalhos teóricos e experimentais publicados nos últimos anos. A Figura 2.2 apresenta a crescente margem de publicações referindo-se a nanotecnologia e nanociência nos últimos 10 anos por meio do banco de dados da *Web Science* usando as seguintes palavras chaves: *Nanoscience* e *Nanotechnology*.

Figura 2.2: Números de publicações de artigos referindo-se a nanotecnologia e nanociência nos últimos 10 anos. *String* utilizados na busca: Nanoscience; Nanotechnology.



Fonte: *Web Science*

Segundo Zhao *et al.* (2015) a nanociência e a nanotecnologia incluem três campos distintos, são eles: os nanomateriais, os nanodispositivos e as nanocaracterizações, sendo os nanomateriais considerados a vertente de maior importância em relação a aplicação tecnológica.

Os nanomateriais são caracterizados por terem um tamanho de grão (zona cristalina contínua) inferior a 100 nm. Por terem um tamanho reduzido, suas propriedades em geral são bastante diferentes dos materiais de tamanho convencional (NNI - *Nacional Nanotechnology Initiative* 2018). Os nanomateriais podem apresentar defeitos, impurezas e formas estruturais diferentes devido ao método utilizado para sua obtenção (SOUSA; RANGEL, 2009)

A obtenção de um nanomaterial específico envolve dois processos distintos denominados de *top-down* (de cima para baixo) ou *botton-up* (de baixo para cima) (SOUSA; RANGEL, 2009). A litografia destaca-se como um método *top-down* e consiste em um processo a seco que utiliza a luz para gravações de padrões como pode-se citar a confecção de chips. Já em métodos do tipo *botton-up* observa-se uma auto-organização do sistema, a partir de átomos e moléculas no sentido da estabilidade, podendo ocorrer com a utilização de solventes através de sínteses que utilizam métodos químicos, físicos ou biológicos para a obtenção de um nanomaterial (DE SOUZA MARCONE, 2015).

Os nanomateriais podem ser classificados em categorias. São elas: matérias com dimensões reduzidas, como por exemplo, fios, fitas ou filmes finos, em estrutura limitada por uma região fina na ordem de nanômetros, e também em relação aos sólidos volumétricos com estruturas na escala de nanômetros, como por exemplo, alguns tipos de ligas metálicas. De acordo com Maciel *et al.* (2003), os materiais nanoestruturados ainda podem ser classificados por sua composição química (orgânicos e inorgânicos) e dimensionalidade dos cristalitos.

Os nanomateriais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, podem ser aplicados em várias vertentes das ciências como por exemplo na saúde (KOKLIC *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018b; CHEN *et al.*, 2019), em produção de polímeros (HAN *et al.*, 2018; HYEON *et al.*, 2018; KARAKOTI *et al.*, 2018), em produção

de materiais com características de semicondutores (CLARIZIA *et al*., 2018; ZANG *et al.*, 2018) , na produção de sensores gasosos (ANDRE *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2018), na otimização de materiais cerâmicos *(HE et al.*, 2018; TAŃSKI; MATYSIAK, 2018; WANG; CHENG; ZHANG, 2018), no aprimoramento da informática (JENSEN; LEWINSKI, 2018) como também na produção de pontos quânticos (SIMFUKWE *et al.*, 2017; VALIPOUR; ROUSHANI, 2017; HASANZADEH; KARIMZADEH; SHADJOU, 2018).

Um dos materiais mais estudados, até mesmo por ser considerado como um promissor material funcional, ou seja, um material que possui várias aplicações em diferentes ramos da ciência têm sido as nanoestruturas de carbono, principalmente os fulerenos e nanotubos de carbonos.

2.2 NANOTUBOS

O conceito de nanotecnologia está intimamente ligado aos avanços propostos pela síntese de fulerenos por Kroto e seus colaboradores em 1985 (KROTO *et al.* 1985), pois a partir dessa importante síntese, pesquisadores ao redor do mundo se motivaram a investigar estruturas fechadas de carbono, de tal modo que em 1991, Sumio Iijima apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono a qual chamou de nanotubos de carbono devido a sua morfologia tubular em escala nanométrica (IIJIMA, 1991).

2.2.1 Nanotubos de carbono

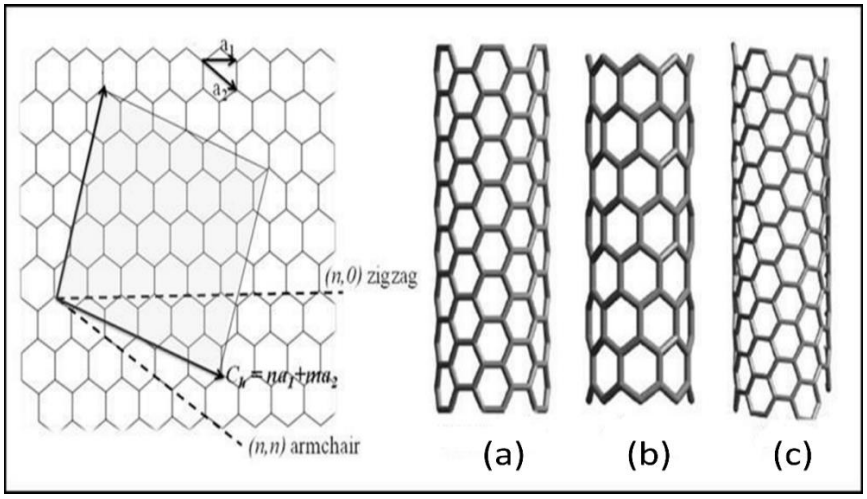
Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas com diâmetro da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de *mícrons*. São materiais que apresentam resistência mecânica (HU *et al.*, 2017), e por seus retículos serem formados por ligações covalentes carbono-carbono como no grafeno, pode-se dizer que os nanotubos de carbono também se encontrariam com hibridização sp^2 nominal.

As propriedades dos nanotubos de carbono são fortemente influenciadas pelo seu diâmetro e quiralidade, principalmente as propriedades eletrônicas, pois a maneira com que a camada de grafeno é enrolada influencia diretamente na

posição das bandas de valência das estruturas (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2012).

As estruturas nanotubulares formadas pelo enrolamento de planos de grafeno ou com geometrias similares, existem basicamente em três tipos de conformações possíveis, que são funções do tipo de enrolamento, são estes, *armchair*, *zigzag* e quiral (DRESSELHAUS *et al.*, 1998). Na figura 2.3 são mostrados os três tipos de conformações a partir do enrolamento no plano.

Figura 2.3: Representação do plano grafeno e formação das possíveis geometrias obtidos a partir do enrolamento do plano. (a) *armchair*; (b) *zigzag*; (c) Quiral.



Fonte: Adaptado de (MUNHOZ, 2016)

Segundo Dresselhaus *et al.* (1998), para definirmos o tipo de quiralidade assumida pelos nanotubos, define-se um vetor quiral (equação 1) e um ângulo quiral (equação 2).

$$c_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Sendo a_1 e a_2 vetores unitários do retículo do grafeno e n e m são números inteiros que mostram a direção cartesiana (x:y) na camada do plano.

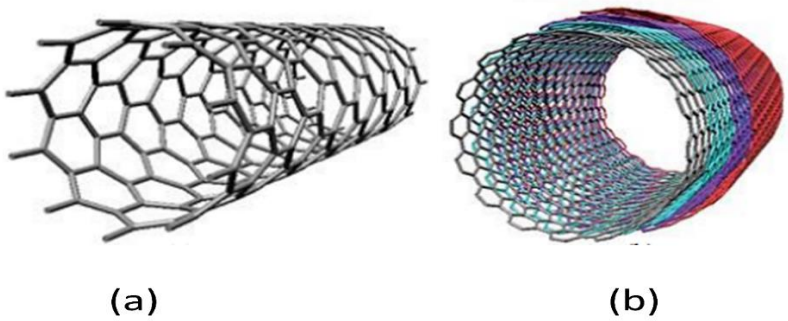
$$\theta = arctan\left(\frac{-\sqrt{3m}}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30º \quad (2)$$

O ângulo quiral é responsável pela designação da geometria especifica, sendo que cada par (n,m) gera um modo diferente de se enrolar a camada de

grafeno, levando a uma especificidade de quiralidade nos nanotubos, de tal modo que, se n = m e ≠ 0 forma-se estruturas do tipo *armchair*, se n ≠ 0 e m = 0 forma-se nanotubos do tipo *zigzag*, e por fim, todas as demais combinações dos pares (n,m) na qual a direção do vetor quiral difere daquelas do eixo de simetria, formam-se nanotubos do tipo quiral (DRESSELHAUS *et al.,* 1998).

Os nanotubos de carbono podem ser basicamente divididos em duas subcategorias como mostrado na figura 2.4, nas quais são citadas: nanotubos de parede única denominados de *Single-walled nanotubes* (SWNT) e nanotubos de paredes múltiplas denominados de *Multi-walled nanotubes* (MWTN).

Figura 2.4: Representação de nanotubos de carbono do tipo Single-walled (a) e Multi-walled (b).



Fonte: Adaptado de http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/6553/2013-02-28-GiseleEvaBruchWeber.pdf?sequence=1.

Os nanotubos de carbono podem apresentar diversas aplicações. Na saúde, nanotubos de carbono têm sido utilizado no transporte direcionado de medicamentos para partes especificas do corpo humano, funcionando como agentes terapêuticos (KUMAR *et al*., 2017). Quando empregado na tecnologia, nanotubos de carbono têm sido utilizados como detectores de radiação terahertz (THz), por consequência na construção de dispositivos baseados nesse mecanismo, como por exemplo as antenas THz, emissores, amplificadores, transistores, polarizadores e detectores (WANG *et al.*, 2018a). Na química verde e nas aplicações ambientais, nanotubos de carbono são empregados na remoção de metais pesados por meio da adsorção em superfícies dopadas ou funcionalizadas (XU *et al.*, 2018).

A partir de 1991 pesquisadores ao redor do mundo começaram a propor novos modelos teóricos de estruturas nanotubulares com átomos diferentes de carbono, como por exemplo, estruturas formadas por nitrogênio e boro, previstas teoricamente em 1994 (RUBIO; CORKILL; COHEN, 1994) e comprovadas experimentalmente quatro anos depois (BAI *et al.,* 2000; SEN *et al.,* 1998).

2.2.2 O Nitreto de boro

O Nitreto de Boro foi descoberto por V.H Balmer em 1842 apresentando-se na forma hexagonal ou semelhante ao grafite (WENTORF,1957). O Nitreto de Boro é um composto químico binário e sintético que apresenta fórmula molecular (BN). As estruturas cristalinas do nitreto de boro, análogo as estruturas cristalinas de carbono, são sintetizadas em quatro estruturas diferentes, Hexagonal (h-BN), Romboédrica (r-BN), Wurtzita (w-BN), Cúbica (c-BN) (HUANG *et al*., 2018).

2.2.2.1 O nitreto de boro e suas redes cristalinas

Segundo Huang (2000) e Lau *et. al*. (2003), cada uma das estruturas cristalinas do nitreto de boro possui algumas propriedades diferentes. A estrutura hexagonal e a romboédrica são compostas por ligações do tipo sp^2, enquanto a wurtzita e a cúbica são formadas por ligações do tipo sp^3. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades da fase hexagonal, wurtzita e cúbica.

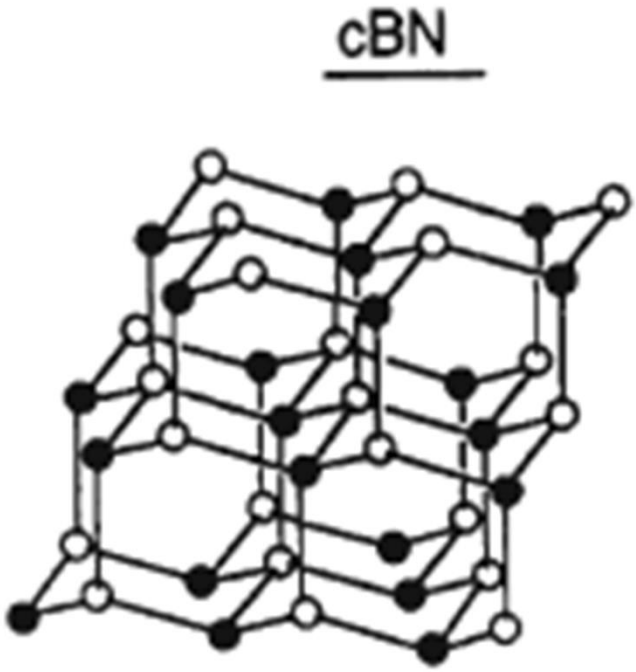
Tabela 2.1. Propriedades químicas e físicas das diferentes redes cristalinas do nitreto de boro.

Propriedades	Rede Cristalina		
	Hexagonal (h-BN)	Wurtzita (w-BN)	Cúbica (c-BN)
Densidade (kg/m^3)	2,28 x 10^3	3,49 x 10^3	3,51 x 10^3
Espectro	Branco	Branco	Branco
Calor especifico (cal/gºC)	~0,80	~0,75	~0,60
Temperatura de Fusão (ºC)	~2.973	~2.973	~2.973

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Nitreto_de_boro

Na fase cúbica tem-se propriedades interessantes devido a sua dureza e inércia química (PLOTOG *et al.*, 2012). Seu principal uso está relacionado com a usinagem, tais como, aço de elevada dureza (50HRc) e ferros fundidos não maleáveis, atuando no campo em que as ferramentas diamantadas não atuam (SKURY, 2001), pois apesar de possuir uma dureza menor que a do diamante é mais resistente a oxidação provocada pelo ferro, tendo em vista que, o diamante sofre oxidação a temperaturas próximas de 700ºC formando CO_2 que é liberado para atmosfera, enquanto que, nessa faixa de temperatura o nitreto de boro cúbico forma uma camada protetora de B_2O_3 que limita essa oxidação a uma faixa de temperatura de aproximadamente 1860 ºC (VEL,1991). Além disso o nitreto de boro cúbico é um semicondutor polar e na atualidade está sendo empregado na produção de campos ópticos polarizados (HATZAKIS *et al*., 2018). A seguir, na figura 2.5, tem-se a disposição dos átomos na matriz cúbica.

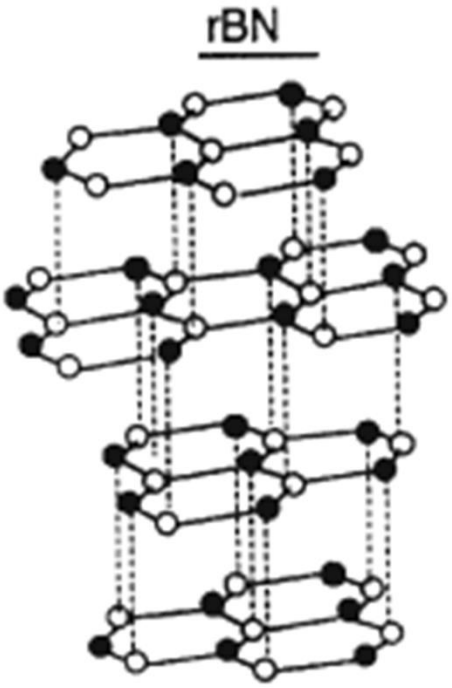
Figura 2.5: Representação da matriz cúbica de nitreto de boro.



Fonte: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

A fase romboédrica é o polimorfo menos estudado e dependendo das condições de temperatura e pressão, o mesmo pode se transformar nas outras três fases (LE GODEC *et al.*, 2000). A estrutura romboédrica é semelhante a fase hexagonal diferindo-se na disposição em planos, ou seja, os ângulos internos diferem de 90º.

Figura 2.6: Representação da matriz romboédrica de nitreto de boro.

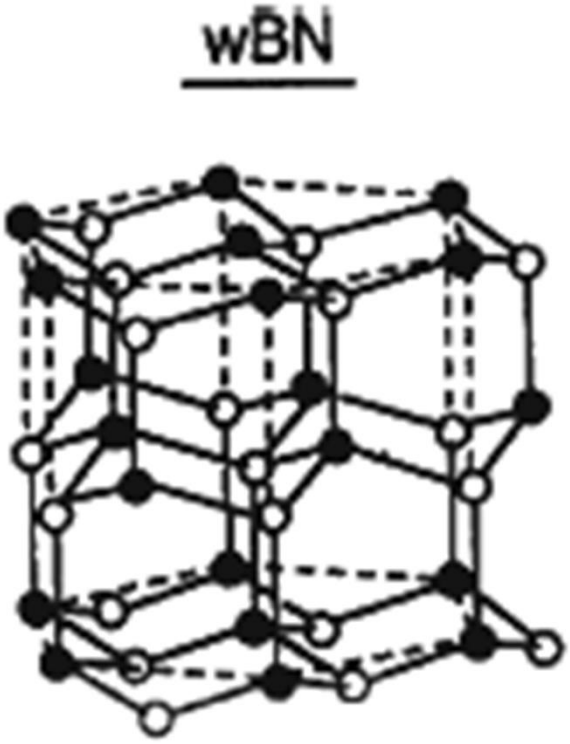


Fonte: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Uma das aplicações do nitreto de boro romboédrico se dá pelo seu amplo *band gap* (5,97 eV) interagindo bem com dispositivos nanoeletrônicos e fotônicos modernos como por exemplo emissores e transmissores (XU *et al*., 2007).

O nitreto de boro wurtzita estruturalmente é semelhante ao da fase cúbica, sendo uma cerâmica dura e tendo também aplicações em ferramentas cortantes (WILLS, 1985). A seguir, na figura 2.7, tem-se a disposição dos átomos na matriz wurtzita.

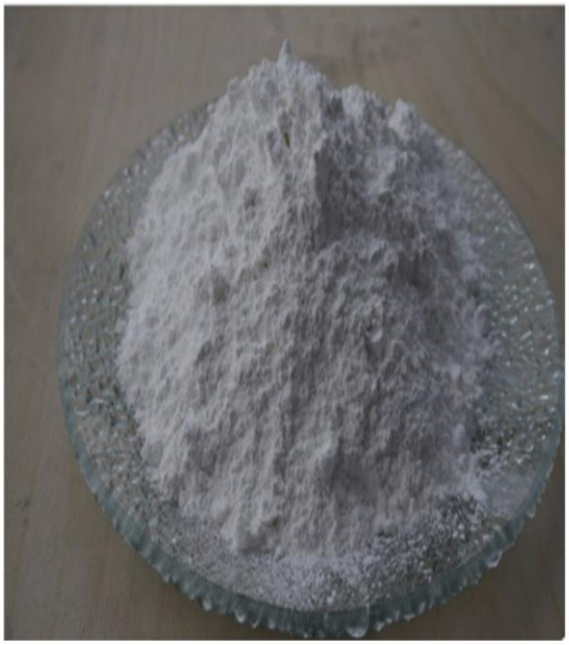
Figura 2.7: Representação da matriz wurtzita de nitreto de boro.

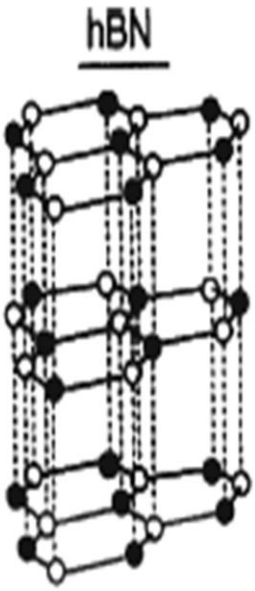


Fonte: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Na forma hexagonal, o nitreto de boro é um pó fino e branco, como apresentado na figura 2.8(a), disposto em camadas deslizantes parecido com o grafite. Segundo GAO *et.al*, 2003 as características desse composto são baixa densidade, alto ponto de fusão e como na fase cúbica resistência à oxidação. A seguir, na figura 2.8(b) tem-se a disposição dos átomos na matriz hexagonal.

Figura 2.8: Imagem do (a) nitreto de boro hexagonal em pó e (b) Representação da matriz wurtzita de nitreto de boro.





(a) (b)

Fonte: (a) Adaptado de https://portuguese.alibaba.com/product-detail/best09n-purity-99-9-hexagonal-boron-nitride-powder-60322544891.html (b) https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Convencionalmente, cristais de nitreto de boro hexagonal são sintetizados sob 6 GPa de pressão e de 900 a 1500 ºC de temperatura, através da reação do trióxido de boro (B_2O_3) ou ácido bórico (H_3BO_3) com amônia (NH_3) ou ureia ($CO(NH_2)_2$) como pode ser notado nas equações químicas (1), (2), (3) e (4).

$$B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O \text{ com (6 GPa; T= 900 ºC)} \quad (1)$$

$$H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3H_2O \text{ com (6 GPa; T= 900 ºC)} \quad (2)$$

$$B_2O_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2BN + CO_2 + 2H_2O \text{ com (6 GPa; T > 1000 ºC)} \quad (3)$$

$$B_2O_3 + 3CaB_6 + 10N_2 \rightarrow 20BN + 3CaO \text{ com (6 GPa; T> 1500 ºC)} \quad (4)$$

Como apresentado nas equações químicas, as sínteses convencionais necessitam de uma alta demanda tanto energética quanto de pressão para serem realizadas, porém estudos mostram que cristais de nitreto de boro hexagonal com alta pureza também são sintetizados em pressão atmosférica

usando níquel-molibdênio, facilitando assim o processo de síntese *(*KUBOTA *et al.*, 2007).

Outras técnicas de síntese desses materiais vêm sendo aplicadas, como por exemplo, a *CVD* (técnica de deposição de vapor químico) (SUN *et al*., 2018), como também, estudos mostram que a dissolução de carbono em substrato de cobalto e níquel pode facilitar o crescimento de cristais de nitreto de boro hexagonais de alta qualidade (TIAN *et al.*, 2018).

O nitreto de boro hexagonal vêm sendo empregado em várias vertentes da ciências como por exemplo no melhoramento de impressões 3D *(*GUINEY *et al.*, 2018), na detecção de serotonina em amostras de urina (YOLA; ATAR, 2018) e em sensores de gases (SHENG *et al.*, 2018).

Por ser a fase mais estudada e com maior gama de aplicações e por terem uma maior similaridade com nanoestruturas de carbono, os nanotubos estudados neste trabalho serão formados pela geometria do nitreto de boro hexagonal.

2.2.2.2 Nanotubos de nitreto de boro

A síntese de nanotubos derivados de nitreto de boro tornou-se importante pelo fato de as estruturas possuírem a mesma simetria de nanotubos de carbono hexagonal, e ao contrário dos nanotubos de carbono, possuem *gap* (propriedade eletrônica) independente da quiralidade e do diâmetro (MIYAMOTO *et al.* 1994).

Além disso, estudos mostram que nanotubos provenientes do nitreto de boro são compostos quimicamente mais resistentes como mostrado tabela 2.2 em que nanotubos constituídos de nitreto de boro possuem uma melhor estabilidade térmica (TRIVEDI, 2015). Vale ressaltar ainda que na presença biológica, nanotubos de nitreto de boro não demonstram toxicidade (BLASE, X.1994).

.

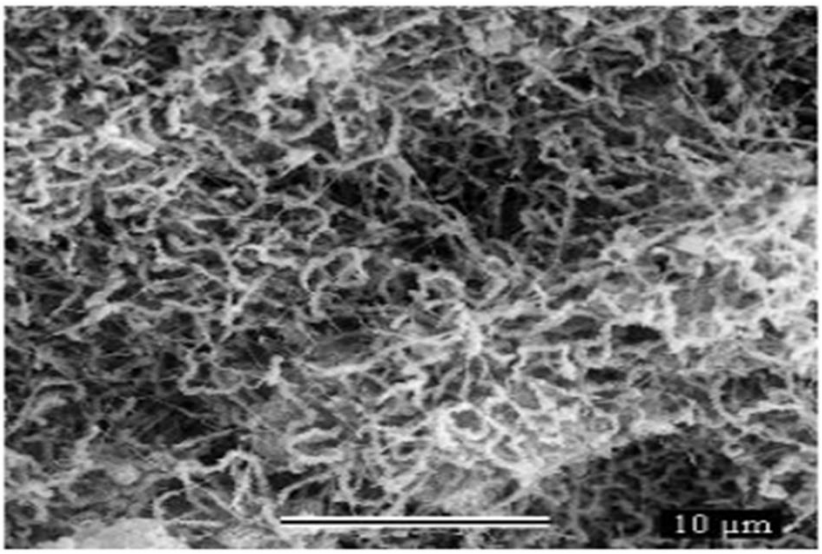
Tabela 2.2. Comparação entre propriedades térmicas de nanotubos de carbono e nanotubos de nitreto de boro.

Propriedades	Nanotubos de carbono	Nanotubos de nitreto de boro
Condutividade Térmica	Mais que 3000 W/ m K	600 W/mK
Resistência Térmica	Estável entre 300 a 400 ºC em ar	Estável até 800 ºC ao ar.

Fonte: disponível em http://proceedings.aip.org/proceedings/cpcr.jsp

Nanotubos de nitreto de boro podem ser sintetizados de diversas maneiras, como por exemplo, através de descarga de arco (LOISEAU *et al.,* 1996), por reação de substituição em nanotubos de carbono (HAN *et al.*, 1998) ou até mesmo por descarga de plasma livre de carbono (GOLBERG *et al.*, 2007). Além disso técnicas de deposição química de vapor (CVD) também são bastante utilizadas com a combinação de catalisadores como por exemplo nano-Fe_3O_4 (ZHUANG *et al.*, 2016). A Figura 2.9 apresenta a imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de nanotubos de nitreto de boro com diâmetros de aproximadamente 60 nm e 10 μm de comprimento obtido através de deposição de vapor (CVD) com o auxílio de nano-Fe_3O_4 como catalisador.

Figura 2.9: Imagem de nanotubos de nitreto de boro feitas por microscopia eletrônica de varredura (SEM).



Fonte: Adaptado de http://ensaio.org/nanotubos-de-nitreto-de-boro-funcionalizados-com-glicol-quitos.html.

Análogos aos nanotubos de carbono, os nanotubos de nitreto de boro sub existem nas três formas de quiralidade: *armchair, zigzag* e quiral, já relatados na sessão 2.2.1.

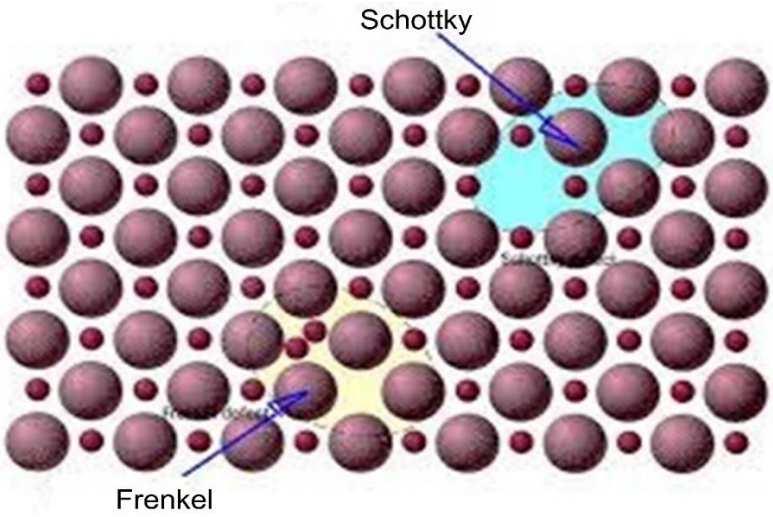
Uma gama de aplicações em sensoriamento de gases através de nanotubos de nitreto de boro vêm sendo relatados na literatura, como por exemplo, nanotubos do tipo *armchair* hidrogenado aplicados como sensores de haletos de hidrogênio (HBr , HF e HCl) (YOOSEFIAN *et al.,* 2016), nanotubos do tipo *zigzag* aplicados como sensores de cianeto de hidrogênio (HABIBI-YANGJEH; BASHARNAVAZ, 2018), nanotubos do tipo *zigzag* hidrogenado como sensores de gases nobres (He, Ne, Ar, Kr) (WANG; GUO, 2017), e também uma vasta aplicação de sensoriamento de gases conhecidos por serem prejudiciais ao meio ambiente, afetando principalmente a camada de ozônio, como por exemplo o dióxido de enxofre (SO_2) (DENG; ZHANG; XU, 2015, 2016; AL-SUNAIDI, 2016) o dióxido de carbono (CO_2) (CHOI *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2013) o metano (CH_4) (GANJI; MIRNEJAD; NAJAFI, 2010) o óxido nitroso (N_2O) (BAEI *et al.*, 2011). Além de sensoriamento dos gases citados acima pode se citar o avanço no sensoriamento de gases neurotóxicos como o soman e seus derivados (BEZI *et al.*, 2017) além dos derivados de sarin (AMIRKHANI *et al.*, 2018).

Um aspecto que facilita a adsorção desses gases nas superfícies dos materiais é a criação de defeitos que podem ser gerados por meio da dopagem ou criação de vacâncias. Metais de transição (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn e Ni) vêm sendo utilizados como promissores dopantes de estruturas nanotubulares de nitreto de boro (LI *et al.*, 2011). Além dos metais de transição, átomos como Al, Ca, Si, C, Ge também são promissores candidatos como relatado na literatura (DENG; ZHANG; XU, 2016).

2.3 DEFEITOS E DOPAGENS

Defeitos pontuais e impurezas afetam as propriedades físicas e químicas dos materiais. Defeitos pontuais podem ser gerados por equilíbrio termodinâmico no qual chamamos de defeitos do tipo *Schottky* e *Frenkel* como apresentado na figura 2.10.

Figura 2.10: Representação de defeitos cristalinos do tipo *Schottky* e *Frenkel*.



Fonte: Adaptado de http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula03_2005%201p.pdf.

Defeitos intrínsecos são aqueles que sempre estão presentes em sólidos iônicos em temperaturas acima do zero absoluto. Os defeitos intrínsecos pontuais aumentam a entropia configuracional do sólido (aleatoriedade), reduzindo assim a energia livre do sistema (FREYSOLDT *et al.*, 2014). Os defeitos pontuais podem ser classificados em dois tipos: vacâncias e interstícios. Sendo que podem ocorrer vacâncias de cátions, de ânions ou de ambos, e os átomos intersticiais podem ser tanto cátions como ânions.

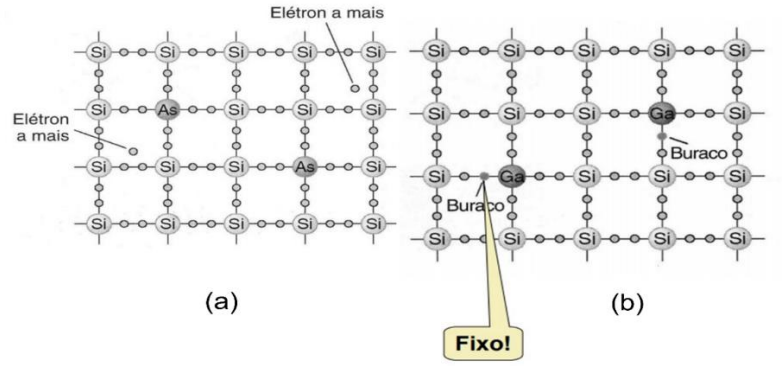
Defeitos do tipo *Schottky* são aqueles formados por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion. O número de vacâncias de cátions e ânions dependem da estequiometria do composto, de modo que não seja alterada a carga do sólido (TUMELERO, 2014). Já os defeitos do tipo *Frenkel* são produzidos a partir da saída de um átomo de sua posição original para um interstício.

Além dos defeitos intrínsecos, há também os defeitos extrínsecos. A substituição química, quando átomos estranhos são adicionados à estrutura cristalina, é um tipo de defeito extrínseco, a qual chamamos de dopagem. A presença de impurezas pode influenciar nas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas de nanoestruturas, possibilitando a geração de dispositivos com propriedades distintas (BEZI *et al.*, 2017).

Dopagem refere-se à adição ao cristal intrínseco, de pequenas quantidades de impurezas, com propriedade adequadas de forma a afetar o comportamento elétrico do cristal de maneira desejada. Existem basicamente dois tipos de dopagem, obtidas com dopantes doadores de elétrons (tipo n) e dopantes receptores de elétrons (tipo p) (ZHANG; WEI; ZUNGER, 2001).

Dopagens do tipo n refere-se à adição de átomos de maior valência ao cristal, fazendo com que o cristal tenha uma maior quantidade de elétrons. Já dopagens do tipo p refere-se à adição de átomos de menor valência ao cristal, fazendo com que o cristal tenha “buracos” provocados pela falta de elétrons. A figura 2.11 representa um cristal de silício dopado por átomos de arsênio (tipo N) e átomos de Gálio (tipo p) (ZHANG; WEI; ZUNGER, 2001).

Figura 2.11: Representação de uma superfície de silício com dopantes do tipo n (a) e tipo p (b).



Fonte: Adaptado de http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcia/Notas_aula/aula25.pdf.

Uma das maneiras de representar quimicamente defeitos, sejam eles provocados por vacância, deslocamento ou dopagem é a utilização da notação de Kroger-Vink (KROGER, F.A., VINK, H.J., 1956). A Tabela 2.3 apresenta a simbologia adotada na notação.

Tabela 2.3. Simbologia da notação Kroger-Vink considerando uma matriz MX.

Simbologia	Definição
$\mathbf{M_M}$	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$\mathbf{X_X}$	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$\mathbf{V_M}$	Vacância catiônica
$\mathbf{V_M''}$	Carga efetiva na vacância catiônica
$\mathbf{V_X}$	Vacância aniônica
$\mathbf{V_{\ddot{X}}}$	Carga efetiva na vacância aniônica
$\mathbf{M_i}$	Cátion em seu sitio intersticial
$\mathbf{M_{\ddot{I}}}$	Carga efetiva do cátion em sítio intersticial
$\mathbf{X_i}$	Ânion em sitio intersticial
$\mathbf{X_i''}$	Carga efetiva do ânion em sitio intersticial

Fonte: Adaptado de (LQES-LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO-INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP, 2010)

Sendo os símbolos M, X e V designam, respectivamente a condição de cátion, ânion e vacância de um átomo em uma estrutura cristalina. Os índices subscritos M, X e i representam o tipo de sub-rede considerada: cátion, ânion e intersticial, respectivamente. Os símbolos sobescritos representam a carga efetiva dos elementos na sub-rede considerada em que:

(a) x indica carga efetiva neutra
(b) ˙ indica uma carga efetiva positiva (+1)
(c) ‘ indica uma carga efetiva negativa (-1)
(d) As cargas livres como elétrons e buracos – são representados respectivamente por e^- e $\dot{h}$

Como exemplo da notação de Kroger-Vink, pode-se escrever a dopagem do tipo n de uma matriz de nitreto de boro com um átomo genérico (A) pertencente ao grupo 14 conforme as Etapas 1 e 2.

Etapa 1 $$B_nN_n \rightarrow B_{n-1}N_n + 1V_B^{'''} \quad (1)$$

Etapa 2 $$B_{n-1}N_n + 1V_B^{'''} + 1\,A \rightarrow B_{n-1}N_n + 1A_B^{\bullet} \quad (2)$$

A Etapa 1 representa a perda de um átomo de boro da matriz original, formando uma vacância de boro na matriz, sendo o índice n a quantidade de átomos de boro e nitrogênio. Na Etapa 2 tem-se a substituição da vacância de boro por um átomo da família 14, deixando a superfície positiva.

Estudos teóricos e experimentais mostram que a dopagem de nanotubos de nitreto de boro, principalmente dopagens do tipo n, podem melhorar suas propriedades de adsorção e sensoriamento de compostos químicos gasosos em sua superfície (DENG; ZHANG; XU, 2015, 2016; AL-SUNAIDI, 2016; MUNIYANDI; SUNDARAM; KAR, 2018; ZHANG; WEI; ZUNGER, 2001).

2.4 SENSORES DE GASES

Sensores de gases são dispositivos químicos de importância primordial, visto que a maioria dos gases são invisíveis e não possuem nenhum odor. Um sensor químico compreende-se um transdutor e uma camada ativa para converter as informações químicas em outras formas de sinais, tais como mudanças de frequências ou mesmo mudanças de tensões (YUNUSA *et al.*, 2014).

Existe uma gama de sensores com propriedades e tecnologias distintas como por exemplo, sensores catalíticos, sensores por condutividade térmica, sensores eletroquímicos, sensores amperométricos, sensores potenciômetros, sensores ópticos, sensores de infravermelho, sensores semicondutores e sensores por ondas acústicas, entre outros, (LEI, 1993; MLADOSIEVICOVA, 2004; KERDCHAROEN; WONGCHOOSUK, 2013) as quais utilizam de propriedades químicas e físicas do material para converter a informação “não-visível” em um sinal visível e/ou sonoro ao ser humano.

Em 2007 pesquisadores do Instituto de Reconhecimento Molecular e Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Politécnica de Valência e do Departamento de Química Orgânica da Universidade de Valência

desenvolveram diferentes protótipos de sensores ópticos para aplicá-los na detecção de armas químicas, principalmente de gases nervosos, como por exemplo, o gás sarin. Tais detectores funcionam por mudança de coloração a medida que o gás reage na superfície do material detector (COSTERO *et al.*, 2007).

Um estudo teórico recente mostra a eficácia de se usar superfícies nanométricas em formato de gaiola com dopagem do tipo n para a adsorção de gás sarin, através de estudo usando a DFT com a base 6-31G*. O estudo aponta que gaiolas formadas por nitreto de boro dopadas com carbono e silício promovem boa adsorção em sua superfície alterando significativamente o *gap* de energia, sendo possível assim, converter essa mudança em um sinal eletrônico. O estudo também relata que superfícies puras de nanotubos do tipo *zigzag* (6,0) tem baixa interação de adsorção com a molécula de sarin (AMIRKHANI *et al.*, 2018).

2.5 AGENTES QUÍMICOS DE GUERRA

Agentes químicos de guerra são definidos como quaisquer substâncias químicas cuja propriedades tóxicas são utilizadas com a finalidade de matar, ferir ou incapacitar inimigos na guerra ou em operações militares (COLASSO; FRANÇA, 2014).

Existem diversas formas de classificar agentes químicos baseado nas suas propriedades tóxicas, podendo ser irritantes pulmonares, lacrimogênios vesicantes e gases neurotóxicos. A tabela 2.4 apresenta algumas propriedades que cada classificação possui.

Tabela 2.4: Propriedades de agentes químicos tóxicos usados como armas químicas

Classificação	Substância	Fórmula molecular	Ponto de Fusão (ºC)	Ponto de Ebulição (ºC)	Volatibilidade
Irritantes	Difosgênio	$ClCOOCCl_3$	-57	127	3200
Pulmonares	Cloropicrina	CCl_3NO_2	-59	112	20000
Lacrimogêneo	CN	$PhCOCH_2Cl$	55	244	11000
	CS	$PhCHC(CN)_2$	95	310	2500
Vesicantes	Mostarda	$Cl(CH_2)_2S(CH_2)2Cl$	14	217	1500
	Lewisita	$ClCHCHAsC_{l2}$	-18	190	1300
Gases neurotóxicos	Tabum	$C_5H_{11}N_2PO_2$	-50	247,5	400
	Sarin	$C_4H_{10}PO_2F$	-56	158	100
	Soman	$C_7H_{16}PO_2F$	-42	198	70
	VX	$C_{11}H_{26}PO_2SN$	< -50	298	36

Fonte: Adaptado de (LARANJEIRA, 2018)

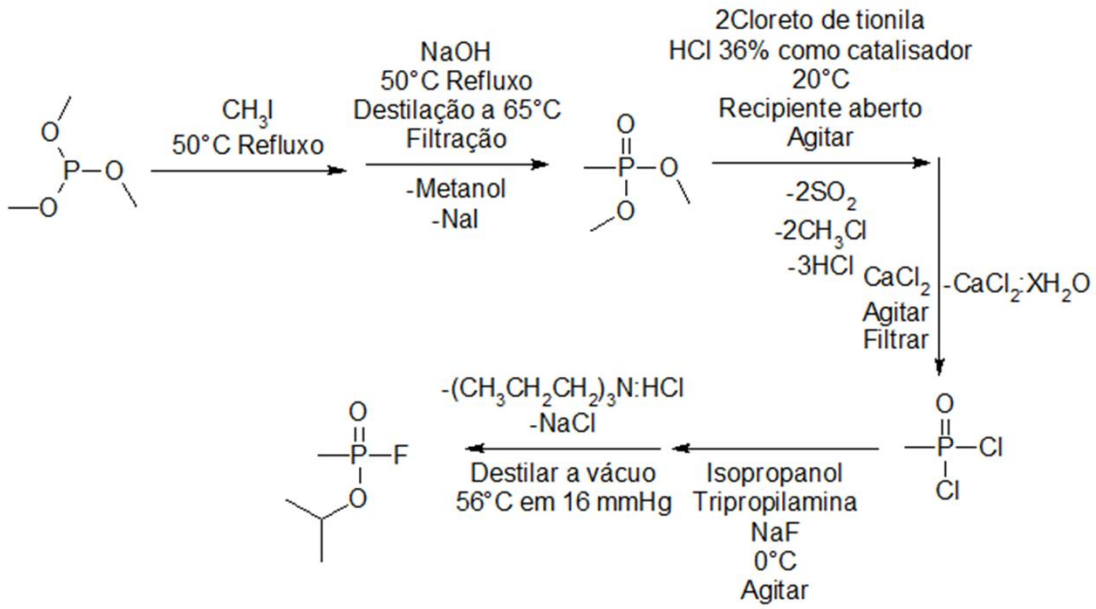
2.5.1 Gases neurotóxicos

Agentes químicos neurotóxicos são depressores do sistema nervoso ou estimulantes deles, de tal forma que agentes neurotóxicos são quaisquer agentes que causam algum tipo de dano direto ou indireto ao sistema nervoso sendo os mais conhecidos os organofosfatos como o sarin e o soman. Sarin e o soman são agentes de afinidade pela enzima colinesterases, eles se ligam ao resíduo presente na enzima e impedem a decomposição do neurotransmissor acetilcolina (SPENCER; LEIN, 2014).

Dentre os organofosfatos neurotóxicos o gás sarin é o mais conhecido deles pelo seu amplo uso e poder letal na segunda guerra mundial. O gás sarin foi descoberto em 1938 em Wuppertal-Elberfeld na Alemanha por cientistas da IG Farben que tentavam criar pesticidas mais fortes. O Sarin é uma molécula quiral porque tem quatro substituintes quimicamente diferentes ligados ao centro

do fósforo tetraédrico e pode ser sintetizado a partir do trimetil fosfito como apresentado na rota de síntese descrito na figura 2.12.

Figura 2.12: Rota sintética do sarin a partir do trimetil fosfito.

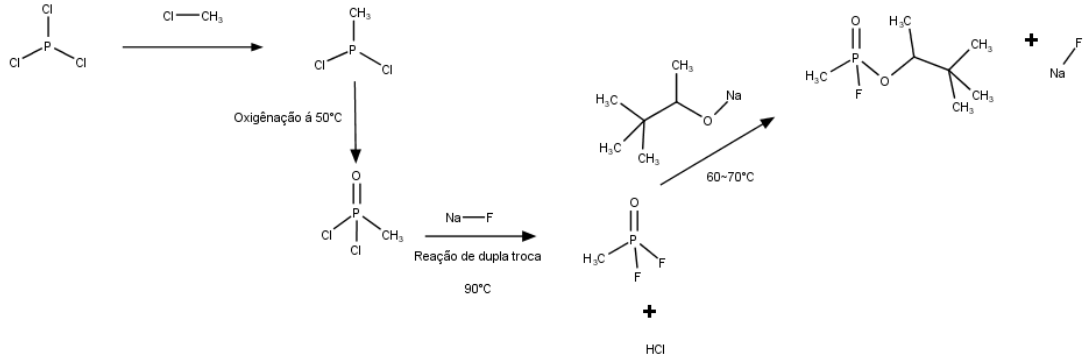


Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:S%C3%ADntese_de_sarin_a_partir_do_Trimetil_fosfite.png

De acordo com sua ficha de informação toxicológica disponibilizada pela CETESB Entre os sintomas de exposição ao sarin, pode se citar, coriza, olhos lacrimejantes, pupilas muito contraídas, tosse, aperto no peito, respiração rápida, diarreia, náuseas, aumento da frequência urinária, confusão, fraqueza, dor de cabeça, visão turva e frequência cardíaca baixa.

Também com características similares, porém menos conhecido, o gás soman descoberto por Richard Kuhn na Alemanha em 1944 é usado como agente químico de guerra e pode ser sintetizado a partir do tricloreto de fosforo como apresentado na figura 2.13

Figura 2.13: Rota sintética do soman a partir do tricloreto de fosforo



. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rea%C3%A7%C3%A3o_de_sintese_do_Soman.png.

A tabela 2.5 apresenta a toxicidade estimada do gás sarin e do gás soman em seres humanos comparado ao cianeto de hidrogênio. Nesta tabela pode se observar que a exposição letal media LCt_{50}, que corresponde a concentração do agente no ar pelo tempo de exposição é muito menor do que a do cianeto de hidrogênio, reagente altamente tóxico comumente usados nas indústrias químicas. (ORIQUI *et al.*, 2011)

Tabela 2.5: Toxicidade média de agentes neurotóxicos comparado ao cianeto de hidrogênio.

Agente	LCt_{50} (inalação) (mg.min/m^3)	LCt_{50} (pele) (mg)
Sarin	100	1700
Soman	50	350
Cianeto de hidrogênio	2500 – 5000	-

Fonte: Adaptado de: (ORIQUI *et al*., 2011)

Em 2017 completou-se 20 anos do acordo internacional que proíbe o uso de armas químicas, porém muito se questiona a validade de tal acordo devido aos acontecimentos dos últimos 3 anos, em que se relata o uso de gás sarin por Governos ditadores e extremistas em regiões sírias (OPAQ), de tal forma que, detectar a presença desses ativos pode facilitar a prevenção de ataques químicos dessa natureza.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho visa estudar através de cálculos da Teoria do Funcional Densidade (DFT) o melhoramento das propriedades eletrônicas de nanotubos de nitreto de boro causados pela dopagem do tipo n por meio da substituição de um átomo de boro por átomos pertencentes ao grupo 14 e suas interações com a molécula de gás sarin e a molécula de gás soman.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Desenvolver programas utilizando linguagens *shell bash, awk e python* para obtenção de modelos das geometrias de nanotubos de nitreto de boro por meio da geometria de planos de grafeno.

2) Calcular as estabilidades dos modelos construídos e estudar as transferências de cargas, regiões nucleofílicas e eletrofílicas, orbitais de fronteiras, densidade de estados, estabilidade de dopagem (C, Si e Ge).

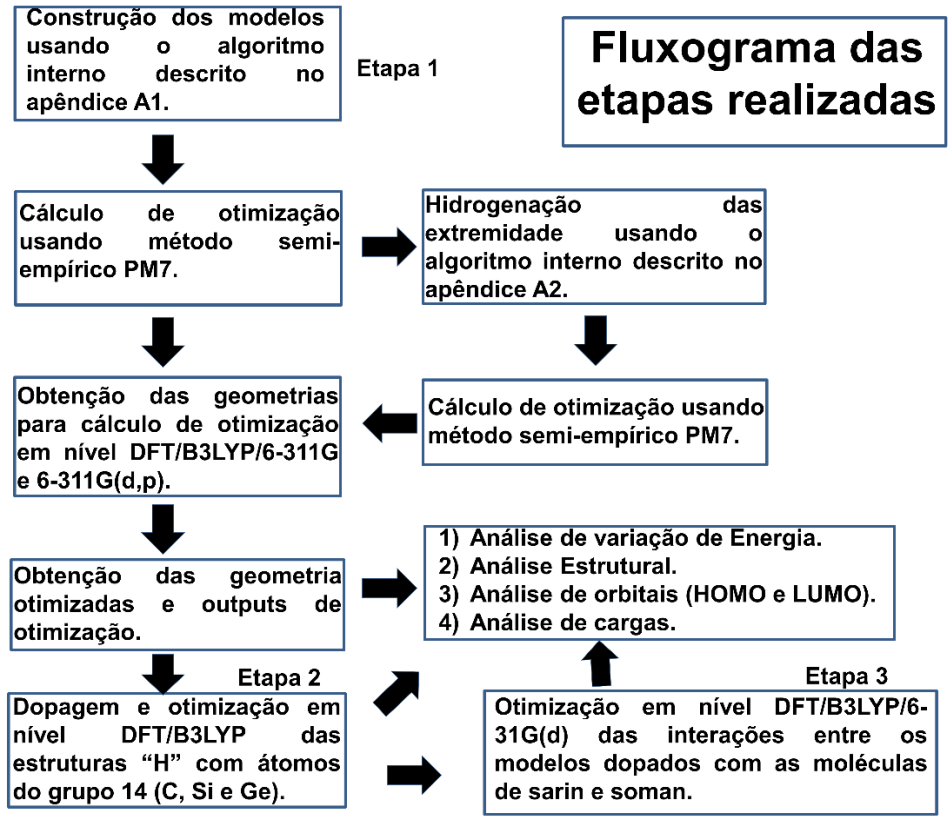
3) Analisar as adsorções dos gases nas superfícies (sarin e soman) e propriedade eletrônicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi divido em três etapas principais, nas quais são citadas: 1) Construção e otimização dos modelos; 2) Dopagem dos modelos com átomos pertencentes ao grupo 14 e otimização e 3) Interação dos modelos dopados com o gás sarin e o gás soman. Todo o estudo foi realizado em ambiente Linux, de tal modo que foram desenvolvidos algoritmos em linguagem de programação *shell bash* e *awk*. O desenvolvimento desses algoritmos visou facilitar a construção dos modelos como também a análise dos resultados obtidos por meio de cálculos semiempírico e *ab initio*. Alguns dos algoritmos podem ser consultados no Apêndice A. Para a realização dos cálculos semiempírico

utilizou-se do pacote MOPAC 2016 em uma máquina Samsung de processador intel core i5 com 16 GB de RAN, Já para os cálculos em nível DFT foram realizados no núcleo de computação de alto desempenho da Universidade Estadual de Goiás em uma máquina do modelo Server Hp BL460c Gen9, com RAN de 279,37 GB usando o pacote Gaussian09. A Figura 4.1 apresenta de as atividades realizadas de acordo com as divisões citadas acima.

Figura 4.1: Fluxograma detalhado das etapas realizadas



Foram estudados os modelos (8,8) na conformação *armchair* e (8,0) na conformação *zigzag*, variando o número de níveis (*k*= 5, 6 e 8) para se observar o efeito do comprimento nas estruturas e os modelos (12,12) e (12,0) com 8 níveis para se observar o efeito do diâmetro. A equação 4.1 foi usada para calcular a quantidade de átomos por estrutura. Foi estudado também os respectivos modelos hidrogenados (adição de hidrogênio nas pontas), minimizando os efeitos de valências livres. Os modelos (12,12) e (12,0) hidrogenados foram dopados substituindo um átomo de boro por um átomo pertencente ao grupo 14 (C, Si e Ge).

$$nat = 2.k.(n) \quad (4.1)$$

Sendo que "nat" é a quantidade de átomos por estrutura não saturada, "k" é o número de níveis da estrutura e "n" é quantidade de unidade de repetição B-N.

Para as estruturas saturadas deve-se realizar um acréscimo "nH" na equação 4.1, mostrado na equação 4.2 e 4.3.

$$nat = 2.k.(n) + nH \quad (4.2)$$

$$nH = 2.(n + m) \quad (4.3)$$

Sendo "nH" o número de hidrogênios adicionados por estrutura e o par (*n,m*) segue a regra de nomenclatura das conformações *armchair* e *zigzag*

Por exemplo, para uma estrutura *armchair* do tipo (n=4,m=4) e uma estrutura *zigzag* do tipo (n=4,m=0) com 6 níveis (k), tem-se.

$$nat\ (4,4)_{k=6} = 2.6.4 = 48\ átomos$$

$$nat\ (4,0)_{k=6} = 2.6.4 = 48\ átomos$$

$$nH\ (4,4)_{k=6} = 2.(4+4) = 16\ hidrogênios$$

$$nH\ (4,0)_{k=6} = 2.(4+0) = 8\ hidrogênios$$

4.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

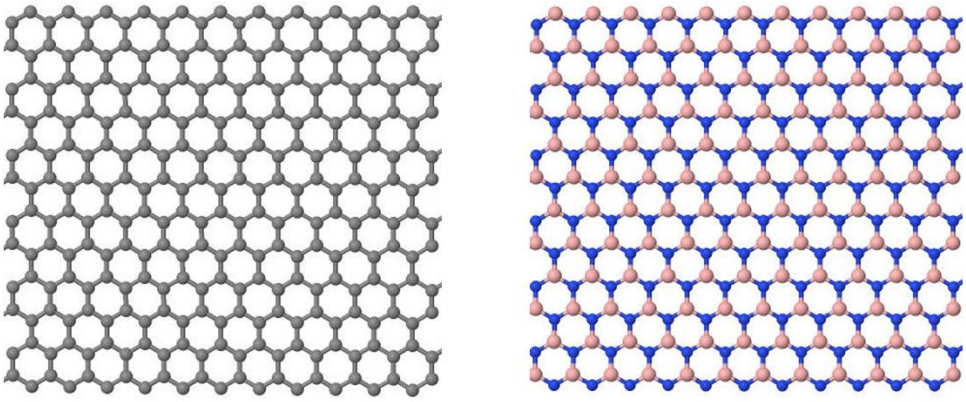
Nesta etapa será descrito o método utilizado para a construção dos modelos de nanotubos de nitreto de boro nas conformações *armchair* e *zigzag.* Os modelos foram obtidos por meio do enrolamento de um plano de grafeno no qual os átomos de carbono foram substituídos por átomos de B e N.

4.1.1 Construção dos modelos *armchair* e *zigzag*

O grafeno consiste em um arranjo de átomos de carbono que por sua vez formam hexágonos no plano conforme apresentado na figura 4.2a. Os átomos

de carbono foram substituídos por átomos de B e N, de tal forma que cada átomo de boro fique ligado a 3 átomos de nitrogênio, gerando assim um plano similar ao plano grafítico, conforme apresentado na figura 4.2b

Figura 4.2: (a) Representação do plano grafeno sendo que os átomos de carbono estão representados na cor cinza. (b) Representação do plano hexagonal de nitreto de boro sendo que os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.

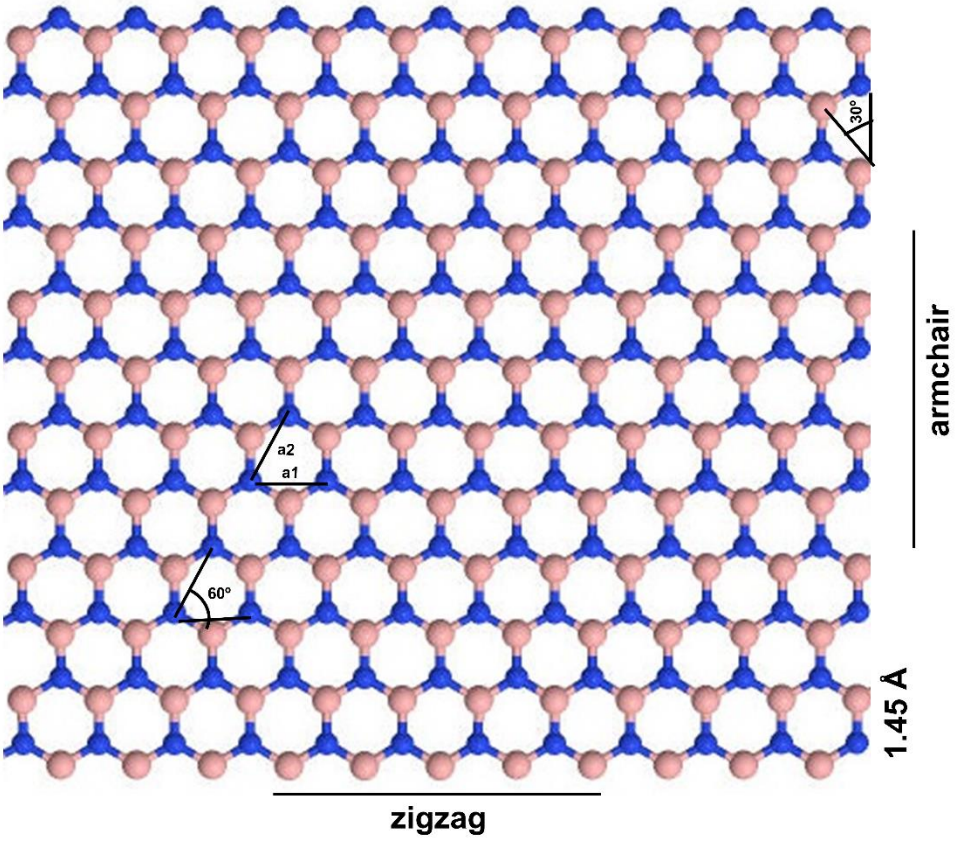


(a) (b)

Foi utilizado a distância de 1.45 Å, conforme observado nos estudos de (PEYGHAN; NOEI, 2013), usando estudo de primeiros princípios (B3LYP/ 6—31G(d)).

Os modelos *armchair* e *zigzag* possuem unidades de repetições (un) diferentes, como mostrado na figura 4.3, logo foram estudados os modelos zigzag com “un” múltiplo de 2 de modo que os nanotubos *armchair* e *zigzag* apresentem a mesma quantidade de unidades B-N por nível.

Figura 4.3: Representação da direção das unidades de repetição de BN para as conformações *armchair* e *zigzag* no plano hexagonal de nitreto de boro. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio estão representados na cor azul.



Os comprimentos das unidades de repetição das conformações *armchair* (d_{arm}) e *zigzag* (d_{zig}) foram obtidos conforme as equações 4.4 e 4.5

$$d_{arm} = 2.a_1.cos30º = 3.d_{B-N} \quad (4.4)$$

$$d_{zig} = a_1 = 2.dB-N.cos30º = \sqrt{3}.d_{B-N} \quad (4.5)$$

O módulo do vetor quiral, citado na seção 2.2.1, ´pode ser obtido relacionando-se suas componentes “n”, “m” e o comprimento da ligação B-N, conforme mostrado na equação 4.6. O diâmetro dos nanotubos é dado pela razão entre o comprimento da circunferência (cc) e π conforme mostrado na equação 4.7.

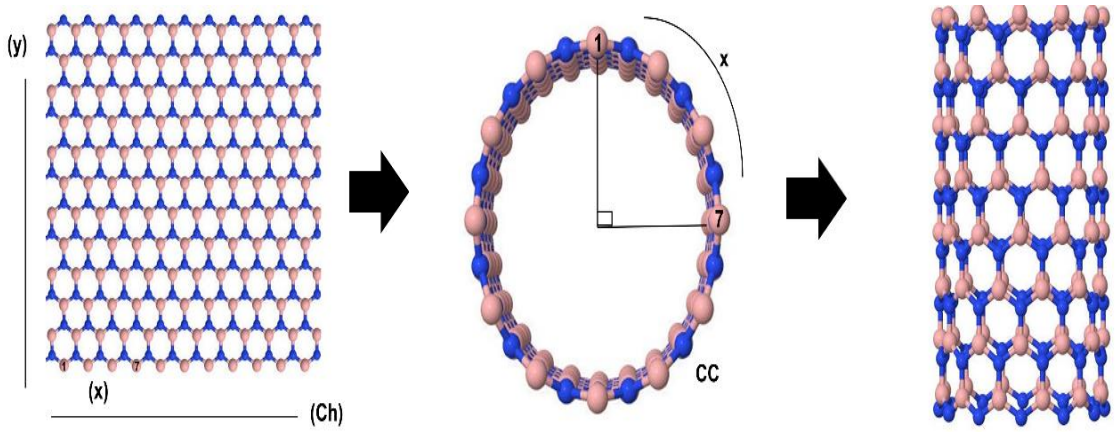
$$|Ch| = a_1.\sqrt{n^2 + m^2 + n.m} = d_{B-N}.\sqrt{3.(n^2 + m^2 + n.m)} \quad (4.6)$$

$$D = \frac{cc}{\pi} = \frac{|ch|}{\pi} \quad (4.7)$$

A figura 4.4 ilustra o método utilizado para o enrolamento do plano BN baseado na geometria do plano grafítico, relacionando a posição de determinados átomos no plano com o seu correspondente átomos no nanotubo. O Plano BN é bidimensional em XY, o eixo X representa a posição dos átomos nos níveis e o eixo Y corresponde aos níveis. Como o tubo é cilíndrico, ou seja, uma forma tridimensional, foi considerado o crescimento do tubo no eixo Z, e que os planos XY, ortogonais a Z, correspondem aos níveis. As coordenadas y (plano) foram utilizadas para ajustar a altura dos átomos no eixo Z (tubo), enquanto que as coordenadas x (plano) foram relacionadas com o modulo do vetor quiral para calcular os ângulos θ (tubo) em radianos, conforme mostra a equação 4.8.

$$\Theta = \frac{x}{|Ch|}.2\pi \quad (4.8)$$

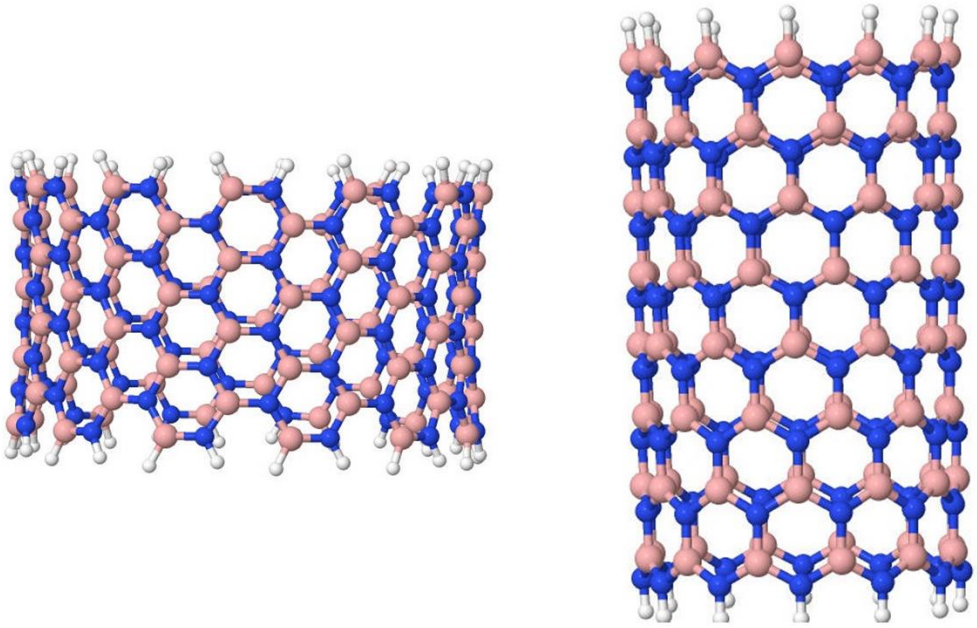
Figura 4.4: Representação do método utilizado para o enrolamento do plano de nitreto de boro hexagonal. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.



4.1.2 Construção dos modelos hidrogenados

Foi realizada a hidrogenação dos modelos na extremidade utilizando algoritmos internos, o qual pode ser encontrado no apêndice A2. Com base nas coordenadas dos nanotubos gerados, foram adicionados hidrogênios no primeiro e último nível, levando em consideração a conformação da estrutura. Na figura 4.5 podem ser visualizados os modelos (12,12) e (12,0) hidrogenados.

Figura 4.5: Representação dos modelos hidrogenados na conformação *armchair* (12,12) e na conformação *zigzag* (12,0). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.

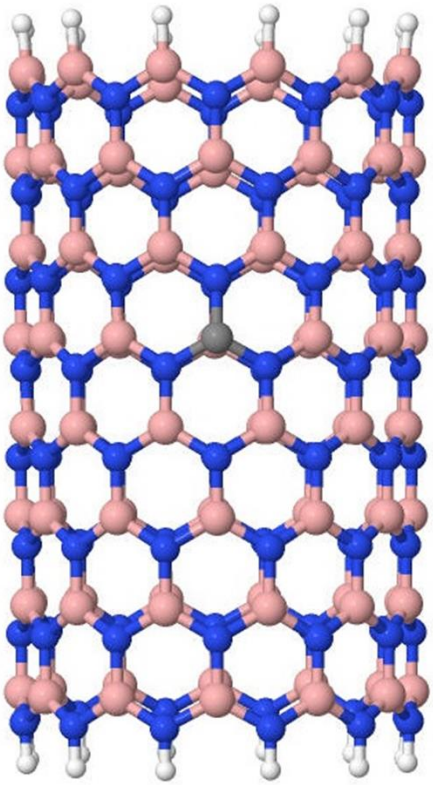


(12,12); 48H **(12,0); 24H**

4.1.3 Construção dos modelos dopados

Foi realizada a dopagem do tipo n, ou seja, a substituição de um átomo de boro central por átomos do grupo 14 nas estruturas (12,12) e (12,0) hidrogenadas. Os átomos escolhidos são os pertencentes a este grupo até o quarto período (C, Si, Ge), devido a limitação de bases, métodos e tempo de simulação computacional. A figura 4.6 apresenta o modelo (12,0) hidrogenado dopado com átomo de carbono.

Figura 4.6: Representação do nanotubo de nitreto de boro (12,0) hidrogenado dopado com átomo de carbono. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.



$B_{95}N_{96}CH_{24}$

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS MODELOS

Para a funcionalização dos modelos estudados, construiu-se as moléculas de sarin e soman em coordenadas internas e com o auxílio do pacote MOPAC2016 gerou-se suas coordenadas cartesianas. Observando a posição do átomo dopante e com o auxílio de algoritmos internos de translação que podem ser consultados no apêndice A3, introduziu-se a molécula de sarin e de soman a uma distância de 2,4 Å do átomo dopante para observar a interação da molécula com a superfície dos nanotubos nas regiões dopadas. A figura 4.7 mostra a geometria dos inputs na interação da molécula de gás sarin com a estrutura (12,12) hidrogenada e dopada com átomo de Si.

Figura 4.7: Representação do input na interação da molécula de sarin com a estrutura (12,12) hidrogenada e dopada com átomo de Si. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fósforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.



4.3 CÁLCULOS TEÓRICOS

Todos os inputs construídos foram submetidos a otimização e foram calculadas propriedades como a variação da energia, cargas, orbitais HOMO e LUMO, diâmetro e comprimento das estruturas.

4.3.1 Otimização das estruturas

A primeira otimização das estruturas foi feita utilizando-se o método semiempírico PM7 (Fundamentação teórica pode ser encontrada no anexo I) implementado no pacote computacional *MOPAC2016*. O processo utilizado consistiu na otimização das distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção. Durante o processo de otimização o *software* procura a configuração de menor energia considerando as *Keywords* fornecidas e as limitações do método.

As coordenadas otimizadas foram coletadas e utilizadas para a criação dos inputs utilizados no software *GAUSSIAN 09* (M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB *et al*.,), sendo então utilizadas para os cálculos de otimização em nível DFT/B3LYP.

4.3.2 Cálculos em nível DFT/B3LYP

A escolha da base depende do tamanho da estrutura, dos elementos que a compõem e da capacidade de processamento do equipamento utilizado para executar os cálculos. Quanto maior a estrutura, por consequência maior quantidade de elétrons envolvidos no sistema, maior é o tempo computacional gasto, todos esses parâmetros foram considerados para a escolha dos conjuntos de base utilizados. A fundamentação teórica para o nível de cálculo em DFT pode ser encontrada no Anexo I. Para este estudo foi utilizado a teoria do funcional densidade com o método B3LYP e os conjuntos de base 6-31G(d), 6-311G, 6-311G(d,p).

4.4 COLETA E ANÁLISE DOS DADOS

Após os cálculos foram realizadas as coletas e análises dos dados obtidos por meio dos cálculos teóricos, tanto semiempírico quanto na DFT. Foram desenvolvidos algoritmos específicos para coletar cada informação de forma independente, facilitando o controle do processo e a análise de dados gerados.

4.4.1 Distância de ligação, diâmetro e comprimento

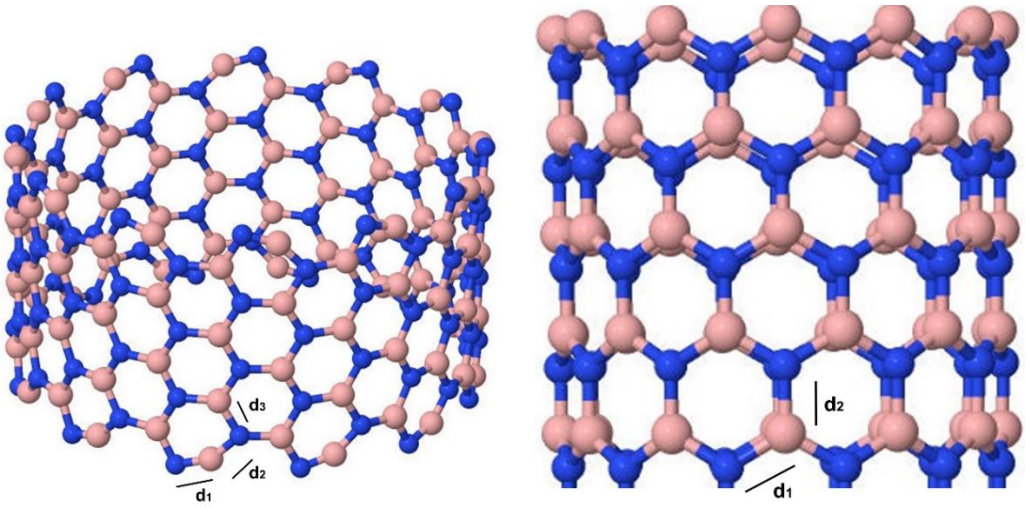
A distância de ligação, o diâmetro e o comprimento foram coletados a partir das coordenadas da estrutura otimizada.

Para este estudo foi considerado a distância média de ligação entre os átomos diretamente ligados. Como os modelos dos nanotubos foram construídos utilizando coordenadas cartesianas, então a distância é dada pelo módulo do vetor formado entre os dois átomos considerados como mostra a equação 4.9

$$d_{B-N} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (4.9)$$

Foram considerados três tipos de ligação nos modelos *armchair* e dois tipos nos modelos *zigzag,* como pode ser visto na figura (4.8). Nos modelos do tipo *armchair*, as distâncias do tipo d_1 correspondem as distâncias entre átomos no mesmo nível, as distâncias do tipo d_2 e d_3 são aquelas entre átomos em níveis diferentes. De modo similar, nos modelos *zigzag* as distâncias d1 correspondem as distâncias entre átomos do mesmo nível, enquanto as distâncias d_2 são aquelas entre átomos em níveis diferentes.

Figura 4.8: Representação dos comprimentos de ligação considerados para o estudo estrutural. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.



Para o cálculo do diâmetro foi considerado a distância entre átomos em posição opostas na estrutura conforme a equação 4.10. Após a coleta de todos

os diâmetros, foi realizado uma média simples, para se obter o diâmetro médio, conforme a equação 4.11

$$\mathrm{D} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} \quad (4.10)$$

$$D_m = \frac{\sum_i Di}{n} \quad (4.11)$$

O comprimento dos nanotubos foram calculados através da reorganização dos valores das coordenadas z dos átomos. O comprimento (L) dos nanotubos foram obtidos pela diferença entre o maior e menor valor de z, conforme a equação 4.12

$$L = Z_{máx} - Z_{min} \quad (4.12)$$

4.4.2 Variação da energia

Para avaliar a estabilidade das estruturas foi calculada a variação da energia partindo da energia da unidade de repetição B-N, como mostrado na equação 4.13

$$\Delta E_1 = E_{nanotubo} - (E_{unidade\ repetidora} . n . k) \quad (4.13)$$

Para se avaliar a estabilidade das estruturas saturadas, foi calculado a variação da energia partindo do nanotubo não hidrogenado, como mostrado na equação 4.14

$$\Delta E_2 = E_{nanotubo-H} - (E_{nanotubo} + E_{nH}) \quad (4.14)$$

Sendo que “nH” foi definido na equação 4.3.

Para se avaliar a estabilidade das estruturas dopadas, foi calculado a variação da energia, partindo do nanotubo hidrogenado, como mostrado na equação 4.15

$$\Delta E_3 = [(E_{nanotubo-H-D} + E_{Boro}) - (E_{nanotubo-H} + E_{dopante})] \quad (4.15)$$

Para se avaliar a estabilidade das estruturas funcionalizadas, foi calculada a variação da energia, partindo das estruturas hidrogenadas e dopadas, como mostrado na equação 4.17

$$\Delta E_4 = [E_{nanotubo-H-D-F} - \left(E_{nanotubo-H-D} + E_{molécula\ de\ gás\ neurotóxico} \right)] \quad (4.16)$$

Nas equações 4.15 e 4.16 os índices, “H”, “D”, “F”, representam nanotubos hidrogenados, dopados e funcionalizadas respectivamente.

4.4.3 |HOMO – LUMO|

O módulo da diferença entre a energia do orbital ocupado de maior energia (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do orbital desocupado de menor energia (LUMO - *Lowest Unnucupied Molecular Orbital*) foi tratado neste trabalho como energia de *band gap*, ou somente *gap*, e foi calculada conforme a equação (4.17)

$$gap = |HOMO - LUMO| \quad (4.17)$$

A energia do gap é utilizada para caracterizar o material como isolante, semicondutor ou condutor. Com o intuito de se entender energeticamente a distribuição dos orbitais HOMO e LUMO foi plotado com auxílio do *software* livre gaussSum 3.0 (BOYLE; TENDERHOLT; LANGNER, 2008) as densidades de estado (DOS) auxiliando assim no entendimento das características do material.

4.4.4 Transferência de cargas

Com os dados obtidos por meio do cálculo de orbitais naturais de ligação (NBO) foram analisadas as transferências de carga entre os átomos dopantes e o nanotubo, com a finalidade de se entender como o processo de dopagem altera as propriedades elétricas do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONSTRUÇÃO, OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MODELOS

Os modelos construídos a partir da metodologia de enrolamento do plano grafítico, apresentam a mesma quantidade de átomos de boro e nitrogênio para as conformações *armchair* e *zigzag*, tornando-os isômeros geométricos. Como descrito na metodologia, foram estudados modelos com as mesmas quantidades de átomos para facilitar a comparação entre as conformações. As figuras 5.1 e 5.2 representam as estruturas *armchair* e *zigzag*, estudadas neste trabalho, respectivamente.

Figura 5.1: Estruturas *armchair* otimizadas em PM7 estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.

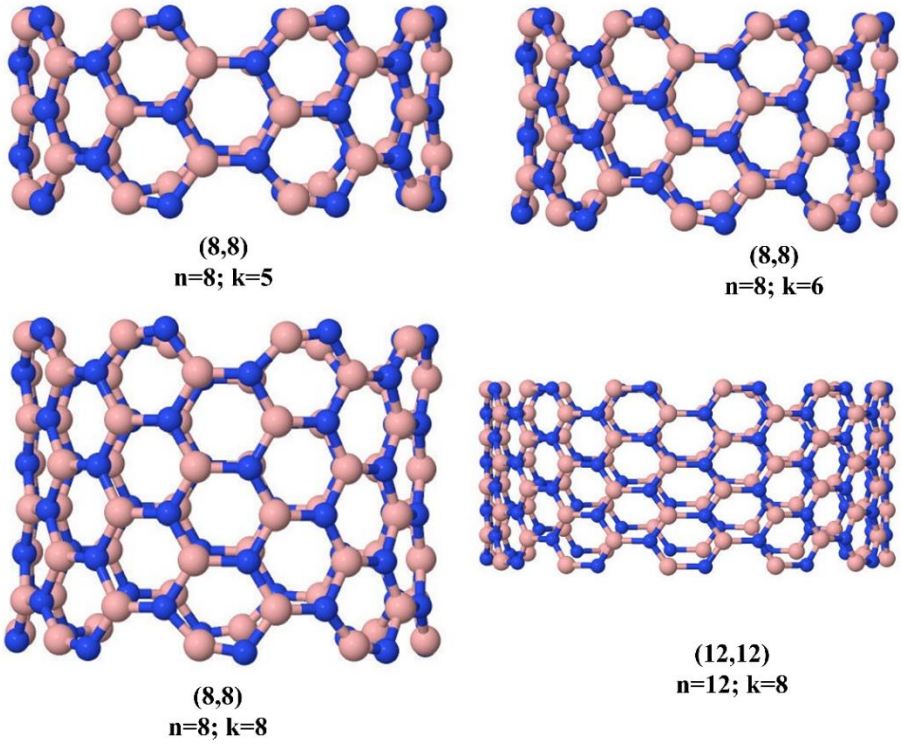
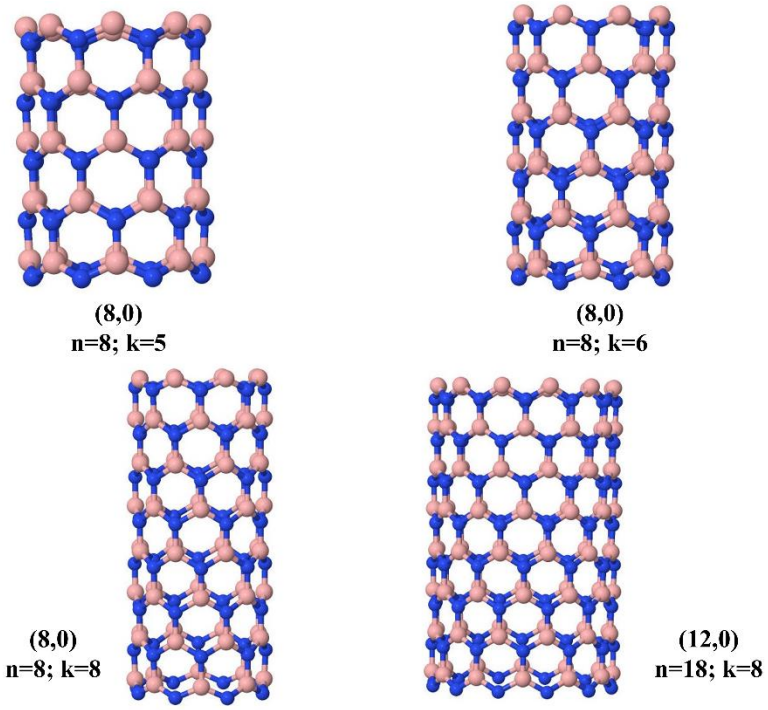


Figura 5.2: Estruturas *zigzag* otimizadas em PM7 estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul



A otimização das estruturas considera, distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção, simultaneamente utilizando-se do método semiempírico PM7, descrito em anexo. Com a obtenção das energias totais dos nanotubos construídos e a partir da unidade de repetição (un) BN, calculou-se a variação da energia das respectivas estruturas conforme definido na equação 4.13.

Na tabela 5.1 são descritas as quantidades de átomos de boro, nitrogênio, diâmetro médio, largura e variação da energia para cada estrutura, após a otimização utilizando o método semiempírico PM7.

Tabela 5.1: Quantidades de átomos por nanotubo, diâmetro, largura e variação da energia otimizadas em PM7.

Estruturas		Modelos									
n[a]	k[b]	*armchair*					*zigzag*				
		boro	nitrogênio	D_m (Å)[c]	*L* (Å)[d]	ΔE_1[e] Kcal/mol	boro	nitrogênio	D_m (Å)	*L* (Å)	ΔE_1 Kcal/mol
8	5	40	40	11,52	4,78	- 3747,34	40	40	6,62	9,60	- 3791,84
8	6	48	48	11,57	6,11	-4708,92	48	48	6,61	11,45	- 4708,92
8	8	64	64	11,60	8,61	- 6625,29	64	64	6,61	15,72	- 6558,65
12	8	96	96	20,11	8,53	-10053,68	96	96	9,62	15,87	- 9991,04

[a] número de unidades de repetição; [b] níveis do nanotubo; [c] diâmetro médio (Å); [d] largura (Å); [e] variação da energia (Kcal/mol).

Ao se comparar os resultados de variação de energia obtidos para as duas conformações no método semiempírico, observou-se que quanto menor a quantidade de níveis na estrutura, maior é a variação da energia, que por consequência torna a estrutura termodinamicamente menos estável em relação as estruturas com maiores quantidades de níveis. Ao se comparar as conformações, através das variações de energia foi constatado que a conformação do tipo *zigzag* é mais estável com menores níveis (k=5; ΔE= - 3791,84 Kcal/mol) quando comparado com seu isômero geométrico na conformação *armchair* (k=5; ΔE= - 3747,34 Kcal/mol).

Tal fato pode estar ligado com a facilidade que as estruturas menores do tipo *zigzag* têm de sofrerem relaxamento, principalmente nas extremidades. Portanto, pode-se observar, que o comprimento da estrutura influencia diretamente em sua estabilidade energética, visto que a medida que se aumenta o comprimento, diminui-se significativamente as distorções nas estruturas, principalmente nas regiões de extremidades.

Uma análise que auxilia na observação do relaxamento e das distorções que ocorreram nas estruturas são os comprimentos de ligação obtidos através da otimização das estruturas. Para tal coleta foram considerados três tipos de

ligação como mostrado na figura 4.8, destacada na metodologia deste trabalho, na qual por conveniência foram denominadas de d_1, d_2 e d_3 para os modelos *armchair* e d_1 e d_2 para os modelos *zigzag*. Na tabela 5.2 são descritos os valores das variações percentuais obtidos por meio de cálculos semioníricos.

Tabela 5.2: Valores de comprimento de ligação para os modelos otimizados em PM7.

Estruturas		*armchair*			*zigzag*	
n	k	$\Delta d_{1\,(\%)}$	$\Delta d_{2(\%)}$	$\Delta d_{3\,(\%)}$	$\Delta d_{1(\%)}$	$\Delta d_{2(\%)}$
8	**5**	- 14,48	0,69	3,45	- 4,14	4,14
8	**6**	- 14,48	0,69	4,14	- 3,45	4,14
8	**8**	- 14,48	0,69	4,14	- 2,09	3,45
12	8	- 14,48	0,69	4,14	- 2,09	3,45

Analisando a tabela 5.2, observou-se que nas estruturas *armchair*, as distâncias de ligação, d_1 e d_3 obtiveram maior relaxamento em percentual, quando comparado com a medida inserida no *input* para a construção das estruturas, valor de 1,45 Å seguindo a metodologia proposta no presente trabalho. Já quando se observou-se as estruturas na conformação *zigzag*, nas duas distâncias adotadas, d_1 e d_2, tiveram relaxamento percentual consideráveis.

É valido ressaltar que, além de uma análise prévia das tendências geométricas e das variações de energia, encontrar estas coordenadas de menor energia em métodos semiempíricos auxiliam na otimização em métodos *ab initio*, reduzindo o tempo computacional, que é justamente um dos grandes contrapontos do método.

É importante ressaltar ainda que em todos os casos estudados a energia total dos modelos após a otimização foi menor do que os modelos construídos pelo método proposto. Isto mostra que a otimização do enrolamento do plano hexagonal formado por unidades repetição de BN é uma boa aproximação geométrica.

Com as aproximações dos métodos *ab initio* pode-se encontrar valores de mínimos energéticos, visto que os mesmos utilizam de aproximações quânticas

e artifícios matemáticos que não estão introduzido nos métodos semiempíricos como descrito no anexo I.

As tabelas 5.3 e 5.4 apresentam o diâmetro médio, comprimento de ligação e a variação de energia para as estruturas *armchair* e *zigzag* otimizadas, considerando cálculos da Teoria do Funcional Densidade (DFT), usando o funcional de troca e correlação B3LYP com diferentes bases.

Tabela 5.3: Valores de diâmetro médio, comprimento de ligação e variação da energia usando a DFT para as estruturas *armchair*.

Estruturas		Modelos					
n	k	D_m (Å) *armchair*		*L* (Å) *armchair*		ΔE_1 Kcal/mol	
		B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)
8	5	11,24	11,11	5,06	5,12	- 7448,09	- 7507,82
8	6	11,26	11,11	6,69	6,72	- 9217,53	- 9263,65
8	8	11,30	11,13	9,09	9,12	- 12737,49	- 12749,48
12	8	16,94	16,75	8,61	8,59	- 22417,93	- 23059,75

Como pode ser observado na tabela 5.3, ambas as bases utilizadas se mostraram eficientes na otimização das estruturas *armchair*. Esses resultados descrevem que a medida que se aumenta a quantidade de níveis nos modelos, a utilização da base 6-311G (d,p) não se faz necessária, quando analisado o custo computacional em relação aos resultados obtidos, visto que a diferença entre as variações de energias obtidas pelas bases utilizadas diminui com o aumento do número de níveis, como por exemplo, para a estrutura com 8 camadas e 8 níveis teve-se uma diferença na variação de energia de apenas 11,99 Kcal/mol, portanto o acréscimo de difusão e polarização pode ser desprezado para cálculos de otimização de estruturas *armchair* com valores de k acima de 6, reduzindo assim o tempo computacional gasto.

Tabela 5.4: Valores de diâmetro médio, comprimento de ligação e variação da energia usando a DFT para as estruturas *zigzag*.

Estruturas		Modelos					
n	k	D_m (Å) *zigzag*		*L* (Å) *zigzag*		ΔE_1 Kcal/mol	
		B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)	B3LYP 6-311G	B3LYP 6-311G(d,p)
8	5	6,06	5,52	9,45	9,37	- 7380,99	- 7526,73
8	6	5,91	5,52	11,51	11,47	- 9060,49	- 9235,75
8	8	6,01	5,52	15,87	16,53	- 12536,63	- 12653,32
12	8	9,67	9,67	15,91	15,89	-22186,41	-22200,80

Já quando se observa a otimização das estruturas *zigzag*, tabela 5.4, o incremento de difusão e polarização (d,p) na base 6-311G traz uma maior diferença entre a variação da energia nas diferentes bases, como por exemplo, para a estrutura com n=8 e k=8, tem-se uma diferença de 116,69 Kcal/mol, fazendo com que a utilização do incremento neste trabalho seja de maior importância e compense o tempo computacional gasto.

Ao se comparar os valores de ΔE_1 para as diferentes conformações (tabela 5.3 e 5.4), observou-se que em geral as estruturas *armchair* possuem maior estabilidade ($\Delta E_{1armchair} < \Delta E_{1zigzag}$) quando comparado com seus isômeros geométricos na conformação *zigzag*

Analisando os valores de diâmetro médio, tanto para os resultados obtidos em semiempírico quanto para os obtidos usando a Teoria do Funcional Densidade (DFT), observou-se um pequeno aumento (em média 0,02 Å) no diâmetro médio a cada aumento de níveis para as estruturas *armchair* e uma pequena diminuição (em média 0,01 Å) no diâmetro médio para estruturas *zigzag*, na qual pode-se concluir que as estruturas *armchair* tendem a sofrerem expansão de 0,02 Å nas pontas ao sofrerem o processo de relaxamento

enquanto que as estruturas *zigzag* tendem a sofrerem compressão de 0,01 Å nas pontas ao sofrerem o relaxamento.

Uma questão importante também a se ressaltar, são a interações ocorridas entre átomos iguais B-B ou N-N, na pontas das estruturas devido a existência de valências livres. Um dos métodos para solucionar este problema é a hidrogenação das extremidades deixando todos átomos B e N com 3 ligações químicas e reduzindo o efeito provocado pelas pontas.

Não permitir que haja interações de átomos semelhantes faz-se necessário, visto que, com a presença dessas interações não há um relaxamento significativo nas regiões centrais das estruturas à medida que se aumenta a quantidade de níveis, de certa forma atrapalhando o processo de otimização geométrica das estruturas, além disso, para um melhor rearranjo das estruturas deve-se evitar fixar os átomos, razão essa pela qual, usar coordenadas cartesianas ao invés de coordenadas internas faz mais sentido na otimização geométrica das estruturas. O não relaxamento das estruturas *zigzag* (5.52 Å de diâmetro médio) é mostrado na tabela 5.4 quando se utiliza a base 6-311G com incremento de difusão e polarização.

As figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, apresentam as estruturas otimizadas usando a Teoria do funcional densidade, nas quais pode-se observar que todas as estruturas *zigzag* com diâmetro menores (n= 5, 6 e 8) na base 6-311G (d,p) (figura 5.6) sofreram interações de átomos semelhantes nas extremidades, tanto nas extremidades formadas por átomos de boro, quando nas extremidades formadas por átomos de nitrogênio. Já quando se utilizou a base 6-311G, sem o incremento de difusão e polarização, apenas a estrutura com 6 níveis sofreu interação entre átomos semelhantes, sendo válido ressaltar que houve apenas interação nas extremidades formadas por boro.

Figura 5.3: Estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul

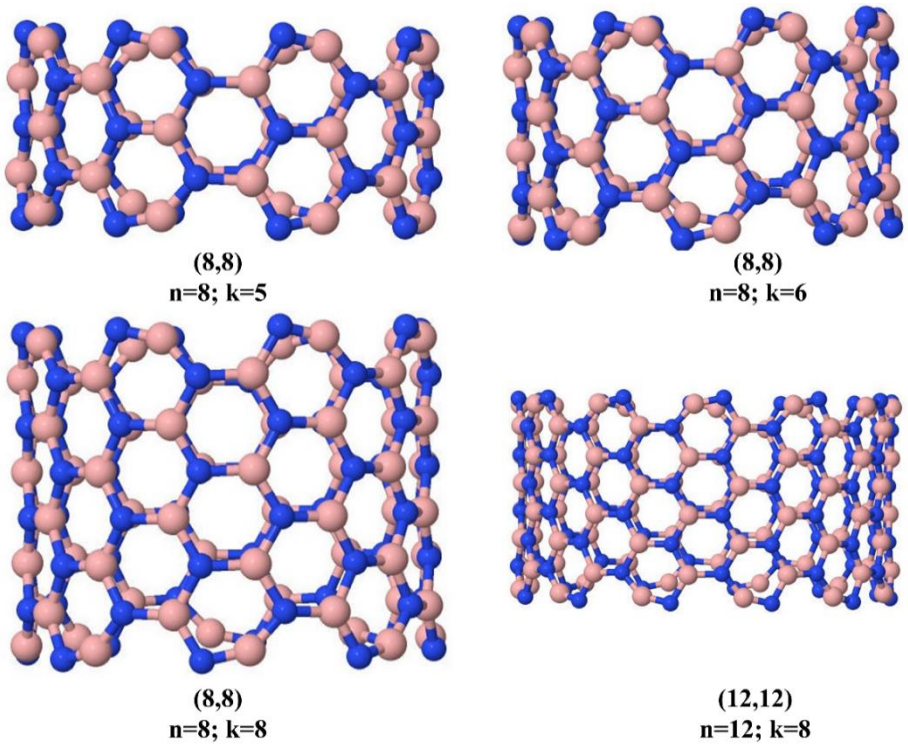


Figura 5.4: Estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul

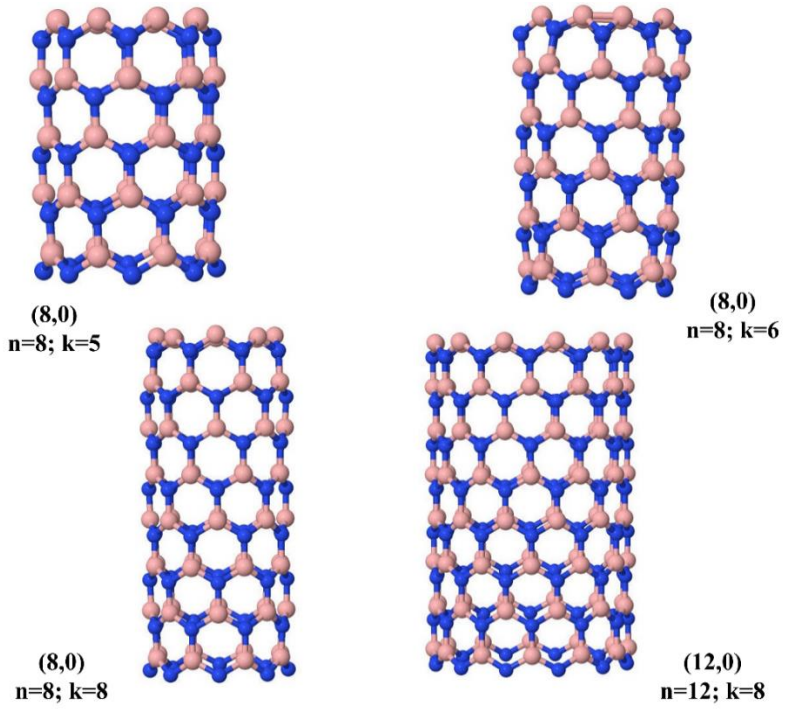


Figura 5.5: Estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G (d,p) estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.

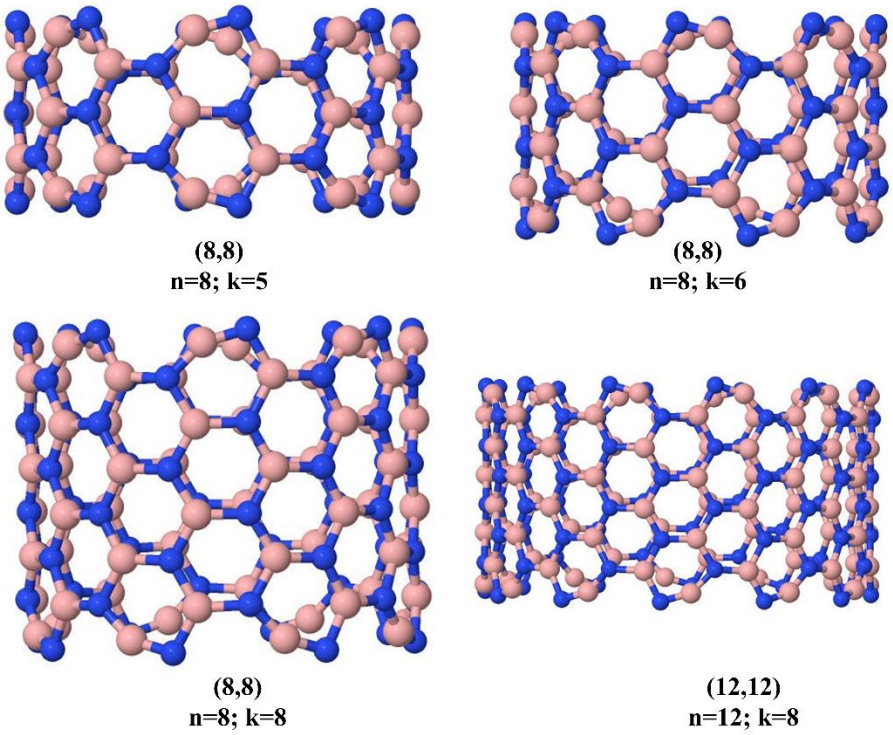
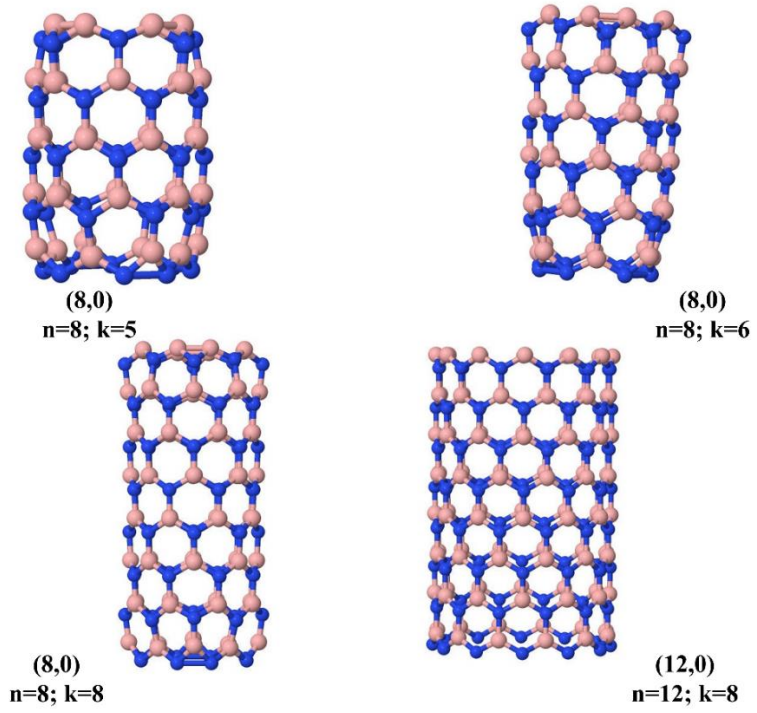


Figura 5.6: Estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul.



Como realizado no método semiempírico, foram coletados os valores de comprimento de ligação e realizado a variação percentual, visando auxiliar na compreensão geométrica das estruturas. As Tabela 5.5 e 5.6 apresenta os valores obtidos para ambas as bases utilizadas.

Tabela 5.5: Valores de comprimento de ligação B-N usando a DFT para as estruturas *armchair*.

Estruturas		*armchair*					
n	k	B3LYP 6-311G			B3LYP 6-311G(d,p)		
		Δd_1 (%)	Δd_2(%)	Δd_3 (%)	Δd_1(%)	Δd_2(%)	Δd_3 (%)
8	**5**	4,03	- 4,79	- 2,00	4,03	- 2,05	- 0,67
8	**6**	4,03	- 4,79	- 2,65	4,03	- 5,48	- 1,99
8	**8**	4,03	- 4,79	- 1,99	4,03	- 2,05	- 0,67
12	8	4,03	- 4,79	- 1,99	4,03	- 5,48	- 1,99

Tabela 5.6: Valores de comprimento de ligação B-N usando a DFT para as estruturas *zigzag*.

Estruturas		*zigzag*			
n	k	B3LYP 6-311G		B3LYP 6-311G(d,p)	
		Δd_1 (%)	Δd_2(%)	Δd_1 (%)	Δd_2(%)
8	**5**	- 7,19	- 7,95	- 7,19	- 5,30
8	**6**	- 7,86	- 7,95	- 7,86	- 8,61
8	**8**	- 9,15	- 7,33	- 9,15	- 4,67
12	8	2,11	- 2,00	2,11	- 2,67

Analisando as tabelas 5.5 e 5.6, observou-se que em ambos os casos e bases tiveram variações percentuais significativas de relaxamento nas ligações químicas B-N, quando comparado com seus respectivos *inputs* obtidos das geometrias otimizadas em método semiempírico PM7, mostrando assim a eficácia do método em encontrar novos pontos de mínimos, observando que

todas as estruturas apresentaram menores energias quando comparado com seus respectivos resultados em PM7.

Portanto, com base nas comparações de variação de energia como também nas análises estruturais feitas, como por exemplo, diâmetro médio, comprimento e distância de ligação pode-se compreender que as estruturas de nanotubo de nitreto de boro nas conformações *armchair* são mais estáveis que nas conformações *zigzag*.

5.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

O |HOMO – LUMO| pode ser relacionado com a condutividade elétrica de um material e pode ser denominado de *band gap* de energia, ou simplesmente *gap* de energia. O valor dessa diferença permite classificar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. A tabela 5.7 apresenta os valores de *gap* de energia dos modelos estudados utilizando a teoria da funcional densidade usando o método DFT/B3LYP com diferentes bases.

Tabela 5.7: Valores de gap para os modelos estudados usando a DFT.

Estruturas		*armchair*		*zigzag*	
n	k	E_g (eV) B3LYP 6-311G	E_g (eV) B3LYP 6-311G(d,p)	E_g (eV) B3LYP 6-311G	E_g (eV) B3LYP 6-311G(d,p)
8	**5**	4,88	5,41	0,34	3,44
8	**6**	5,35	5,85	1,26	3,44
8	**8**	5,26	5,75	0,17	3,42
12	**8**	5,27	5,78	5,12	5,63

Nos resultados obtidos utilizando a DFT, os nanotubos na conformação *armchair* possuem características de material isolante com gap de energia acima de 5 eV (B3LYP/6-311G(d,p)), enquanto que os modelos na conformação *zigzag* apresentaram valores de gap de energia próximo de 3,5 eV (B3LYP/6-311G(d,p)), caracterizando esses materiais como promissores no uso de

dispositivos semicondutores. Quando se retira o acréscimo de polarização e difusão, os nanotubos na conformação *armchair* continuam obedecendo a tendência de ter valores de gap de energia acima de 5 eV (B3LYP/6-311G), porém ao se analisar os resultados obtidos para estruturas na conformação *zigzag*, as mesmas apresentam valores abaixo de 1 e V (B3LYIP/6-311G). Desta forma pode-se entender que o acréscimo principalmente da polarização nas estruturas de conformação *zigzag*, promove resultados semelhantes aos encontrados na literatura, tanto experimental quanto teórico (DENG; ZHANG; XU, 2016).

Uma outra propriedade que se pode obter das estruturas estudadas é a polaridade presente nas moléculas, sendo um aspecto importante para a análise das propriedades eletrônicas do material, visto que as características das substâncias são determinadas entre outros fatores pelo fato de suas moléculas serem polares ou apolares.

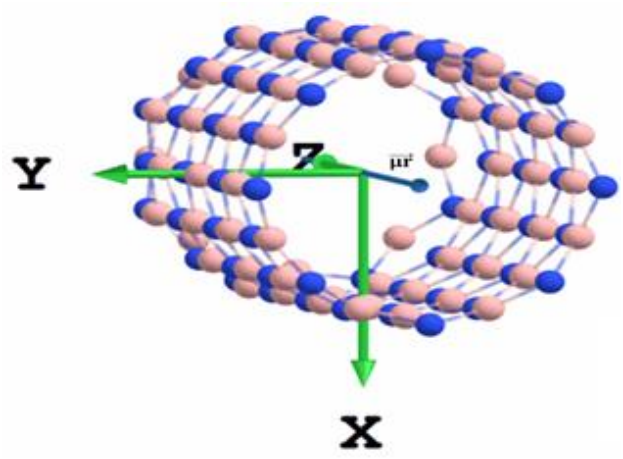
A determinação da polaridade pode ser definida pelo momento dipolar resultante ($\vec{\mu r}$), que pode ser definido como sendo a soma dos vetores de cada ligação polar da molécula. A molécula será apolar se o momento dipolar calculado for igual a zero, mas se for diferente de zero significa que ela é polar. Alguns fatores devem ser levados em conta ao se calcular o momento dipolar de uma estrutura como por exemplo, a diferença de eletronegatividade e a geometria da molécula. Tais propriedades determinam a direção e o sentido em que o vetor resultante estará. A tabela 5.8 apresenta os valores calculados para as estruturas nas formas *armchair* e *zigzag*, obtidos por meio de cálculos usando a DFT.

Tabela 5.8: Valores do momento de dipolo para as estruturas estudadas usando a DFT.

Estruturas		*armchair*						*zigzag*					
		B3LYP/6-311G			B3LYP/6-311G(d,p)			B3LYP/6-311G			B3LYP/6-311G(d,p)		
n	k	$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8	**5**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,87	0,00	0,00	7,86
8	**6**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,39	0,00	0,00	8,47
8	**8**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	41,33	0,00	0,00	9,80
12	**8**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0,00	0,00	49,72	0,00	0,00	17,19

De acordo com os resultados pode-se observar que as estruturas do tipo *armchair* apresentam tendências nas duas bases de serem moléculas apolares, pois possuem momento de dipolo igual a zero. Os resultados obtidos têm sentido químico visto que moléculas simétricas possuem tendências a serem apolares. Já as estruturas na conformação *zigzag*, possuem tendências nas duas bases de serem moléculas polares, visto que o valor do momento dipolar resultante é diferente de zero, tendo um vetor resultante na direção cartesiana “Z”, no sentido da extremidade formada por átomos de nitrogênio, visto que o nitrogênio possui uma maior eletroafinidade que o átomo de boro. A figura 5.7 representa o vetor resultante com direção e sentido para a estrutura *zigzag* com 8 níveis utilizando a base 6-311G.

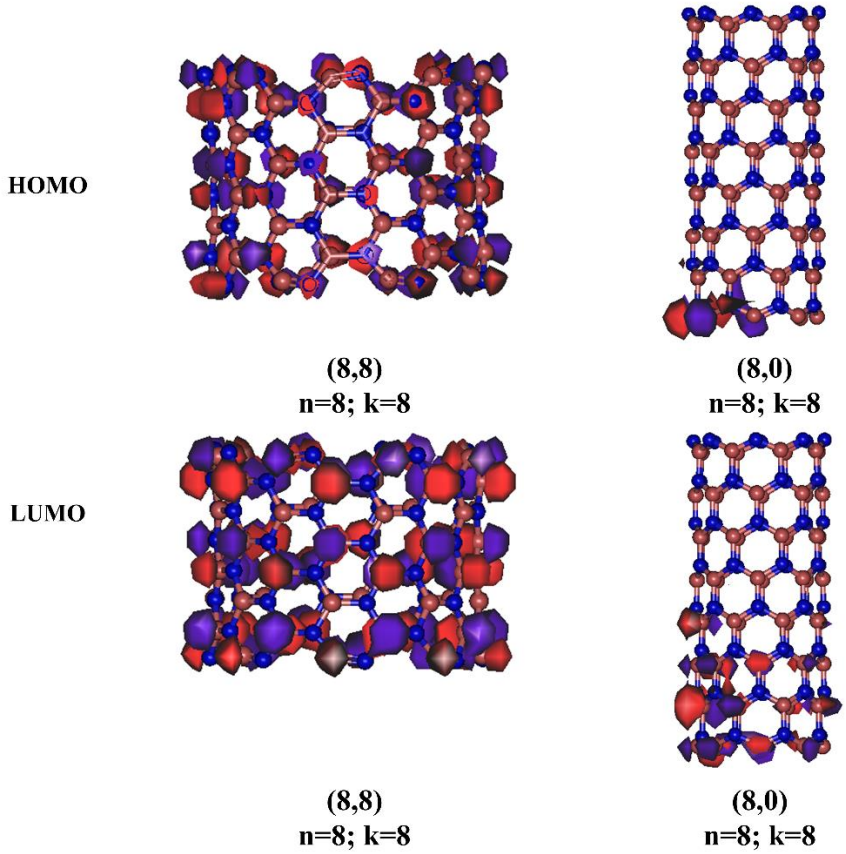
Figura 5.7: Representação do vetor momento dipolar para a estrutura (8,0) com k=8 obtidos por meio de cálculos de DFT/B3LYP/6-311G. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul



Ao analisar a tabela 5.8, percebeu-se que ao adicionar o incremento de polarização (p) nas funções gaussianas, as estruturas na conformação *zigzag* apresentam a tendência direta entre o crescimento do nanotubo (quantidade de níveis) com o aumento da polaridade na estrutura.

Para auxiliar na compreensão das propriedades eletrônicas das conformações, foram analisadas as contribuições atômicas para os orbitais de fronteira como mostrado na figura 5.8

Figura 5.8: Representação dos orbitais HOMO e LUMO nas estruturas *armchair* (8,8) e *zigzag* (8,0) com 8 níveis. Os átomos de boro estão representados na cor salmão e os átomos de nitrogênio na cor azul



Por meio da representação dos orbitais HOMO (ultimo orbital molecular ocupado) e LUMO (primeiro orbital molecular desocupado) pode-se reforçar a ideia de que moléculas simétricas, como acontece nas estruturas do tipo *armchair*, tendem a serem apolares enquanto que a assimetria causa um momento de dipolo diferente de zero nas estruturas *zigzag*. Ao analisar a posição do HOMO e do LUMO, pode-se perceber que os átomos de boro contribuem para a formação do LUMO enquanto que os átomos de nitrogênio contribuem para a formação do HOMO.

5.3 O PROBLEMA DAS PONTAS E O EFEITO DA HIDROGENAÇÃO

5.3.1 Otimização, análise estrutural e das propriedades eletrônicas.

Como observado na sessão 5.1 um dos problemas que ocorrem com frequência, principalmente em estruturas na conformação *zigzag*, são as interações entre átomos iguais nas pontas das estruturas, interações essas que ocorrem devido a junção de três fatores que são primordiais, valências livres, torção das pontas e a diminuição das distâncias entres átomos iguais, fazendo com que haja interações químicas não desejáveis nas pontas.

Uma das alternativas para solucionar este problema é a hidrogenação das extremidades nas estruturas, fazendo com que não haja valências livres. A adição de hidrogênio foi realizada conforme a equação 4.3, nas estruturas otimizadas na DFT, utilizando o algoritmo apresentado no apêndice A-2, de tal modo que nas conformações *armchair* para n=8 e n=12 foram adicionados 32 e 48 átomos de hidrogênio, respectivamente, enquanto que para as estruturas *zigzag* para n=8 e n=12 foram adicionados 16 e 24 átomos de hidrogênio, respectivamente. As figuras 5.9 e 5.10 representam as estruturas hidrogenadas e otimizadas usando DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Figura 5.9: Representação das estruturas *armchair* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.

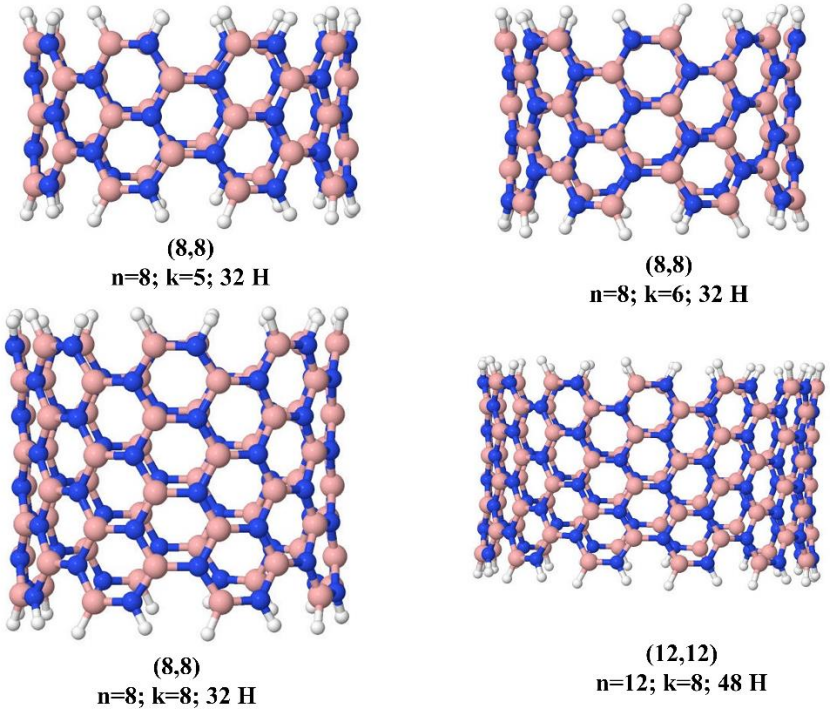
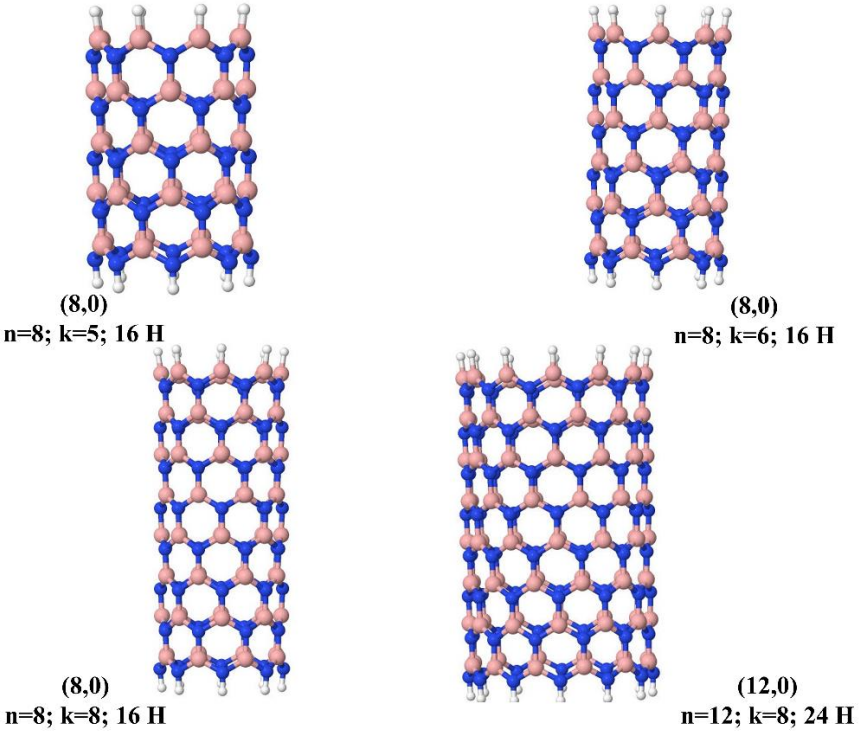


Figura 5.10: Representação das estruturas *zigzag* otimizadas em DFT/B3LYP/6-311G(d,p) estudadas. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul e os átomos de hidrogênio na cor branca.



Comparando as estruturas não hidrogenadas e otimizadas usando a DFT/B3LYP/6-311G(d,p) apresentadas nas figura 5.5 e 5.6 com as estruturas hidrogenadas e otimizadas apresentadas nas figuras 5.9 e 5.10, notou-se que os problemas de interações presentes nas pontas das estruturas *zigzag* de menores diâmetros (n=5, 6 e 8) foram resolvidos, visto que já não se têm estruturas com pontas fechadas. O fato de não existirem valências livres nas pontas também irá favorecer na compreensão da real interação da superfície de nanotubos de nitreto de boro com as moléculas de gases neurotóxicos.

Utilizando a equação 4.14, calculou-se a variação de energia (ΔE_2) das estruturas hidrogenadas em relação a estruturas não hidrogenadas para se observar a estabilidade geométrica de cada estrutura. Esse processo foi realizado utilizando apenas as contribuições da Teoria do Funcional Densidade (DFT/B3LYP) com as bases 6-311G e 6-311G(d,p), visto que, os hidrogênios foram inseridos nas estruturas já otimizadas, fazendo-se desnecessário a utilização prévia de métodos semiempíricos, de tal modo que, a partir do presente momento serão utilizados apenas as contribuições dos resultados obtidos por meio da Teoria do Funcional Densidade. A tabela 5.9 apresenta os valores obtidos para cada modelo.

Tabela 5.9: Valores de variação de energia obtidos para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.

Estruturas		Fórmula molecular		DFT/B3LYP			
n	k			ΔE_2 (Kcal/mol) 6-311G		ΔE_2 (Kcal/mol) 6-311G(d,p)	
		armchair	*zigzag*	*armchair*	*zigzag*	*armchair*	*zigzag*
8	5	$B_{40}N_{40}H_{32}$	$B_{40}N_{40}H_{16}$	- 2905,17	- 1969,60	- 2336,26	- 1797,34
8	6	$B_{48}N_{48}H_{32}$	$B_{48}N_{48}H_{16}$	- 2897,79	- 1856,14	- 1230,28	- 1797,11
8	8	$B_{64}N_{64}H_{32}$	$B_{64}N_{64}H_{32}$	- 2897,56	- 1971,44	- 2785,48	- 1797,80
12	8	$B_{96}N_{96}H_{48}$	$B_{96}N_{96}H_{24}$	- 4353,66	- 3187,21	- 4187,62	- 3657,56

Ao observar os resultados, descritos da tabela 5.9, pode-se entender que a hidrogenação das estruturas faz com que a variação da energia seja negativa, tornando-os assim energeticamente estáveis comparados aos seus respectivos modelos não saturados. É valido ressaltar que após a otimização não se pode comparar os modelos em suas respectivas conformações, visto que com a adição de átomos de hidrogênios os modelos assumem formula molecular diferente entre as conformações. Um outro fator que se altera também com a adição de átomos de hidrogênio nas pontas, é o relaxamento da estrutura através do aumento de comprimento de ligação quando comparado com seus respectivos modelos não hidrogenados, por meio da variação percentual. Foi possível perceber também que houve uma certa constância nessas ligações, seguindo o encontrado na literatura de 1,45 Å (DENG; ZHANG; XU, 2016) citado na metodologia deste trabalho. A tabela 5.10 apresenta os respectivos valores de variação percentual obtidos para os cálculos usando a DFT.

Tabela 5.10: Valores de comprimento de ligação B-N para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.

Estruturas		*armchair-H*						*zigzag-H*			
n	k	B3LYP 6-311G			B3LYP 6-311G(d,p)			B3LYP 6-311G		B3LYP 6-311G(d,p)	
		Δd_1 (%)	Δd_2(%)	Δd_3 (%)	Δd_1(%)	Δd_2(%)	Δd_3 (%)	Δd_1 (%)	Δd_2(%)	Δd_1 (%)	Δd_2(%)
8	5	- 2,07	- 0,69	0,00	- 2,07	- 0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	6	- 2,07	0,00	0,69	- 2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	8	- 2,07	- 0,69	0,00	- 2,07	- 0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	8	- 2,07	0,00	0,69	- 2,07	- 0,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

A partir dos resultados apresentados na tabela 5.10, faz-se compreender que as estruturas *zigzag* tendem a uma simetria nas suas ligações, enquanto que as estruturas *armchair* tendem a pequenas variações de comprimento conforme a posição e a natureza de suas ligações químicas.

Para auxiliar na compreensão do efeito da hidrogenação sob as propriedades eletrônicas das estruturas, calculou-se os valores de *gap* de energia após a hidrogenação, de acordo com a equação 4.17. Observou-se que a hidrogenação dos modelos tende a aumentar o valor de *gap* de energia, tanto

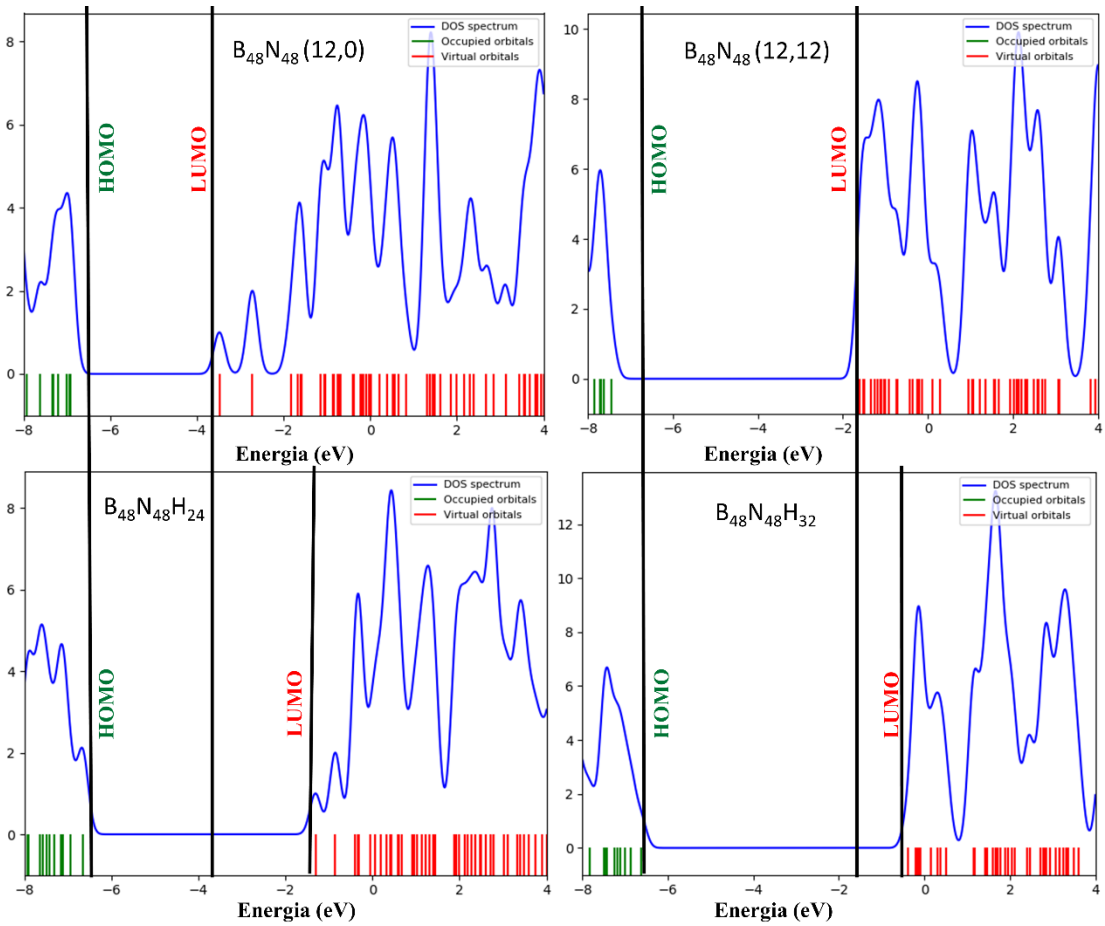
para a conformação *armchair* quanto para a conformação *zigzag*, deixando ambos os modelos com características de material isolante. Na tabela 5.11 é apresentado os valores calculados a partir dos resultados obtidos por meio da DFT.

Tabela 5.11: Valores de gap para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.

Estruturas		*armchair-H*		*zigzag-H*	
n	k	E_g (eV) B3LYP 6-311G	E_g (eV) B3LYP 6-311G(d,p)	E_g (eV) B3LYP 6-311G	E_g (eV) B3LYP 6-311G(d,p)
8	**5**	6,10	6,17	5,45	5,47
8	**6**	6,16	6,24	5,31	5,35
8	**8**	6,11	6,17	5,12	5,18
12	**8**	6,13	6,17	5,98	6,02

Conforme apresentado na tabela 5.11, o *gap* de energia para ambos os modelos está na faixa de 5,12 a 6,24 eV. O aumento do gap está diretamente ligado com o aumento energético do orbital LUMO causado pela adição de hidrogênio como representado na figura 5.11 pela Densidade de Estado das estruturas *armchair* e *zigzag* com 6 níveis. É valido ressaltar ainda que como relatado anteriormente e encontrado na literatura (MIYAMOTO *et al.* 1994) pode-se observar que as propriedades eletrônicas de nanotubos formados por nitreto de boro não possuem dependência da quiralidade ou do diâmetro das estruturas.

Figura 5.11: Gráfico da Densidade de Estado (DOS) das estruturas (12,12) e (12,0) não hidrogenadas e hidrogenadas.



Observou-se também o efeito da hidrogenação na polarização dos modelos e foi constatado que ambos seguem a mesma tendência dos modelos não hidrogenados, ou seja, modelos do tipo *armchair* com tendência a serem apolares e modelos do tipo *zigzag* com tendências a serem polares. Foi observado que nos modelos *zigzag*, em que o vetor momento dipolar resultante é diferente de zero, a direção do vetor resultante mudou fixando-se no eixo x das coordenadas cartesianas como mostrado na tabela 5.12.

Tabela 5.12: Valores de momento de dipolo para as estruturas hidrogenadas usando a DFT.

Estruturas		*armchair*						*zigzag*					
		B3LYP/6-311G			B3LYP/6-311G(d,p)			B3LYP/6-311G			B3LYP/6-311G(d,p)		
n	k	$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes			$\lvert\overrightarrow{\mu r}\rvert$ Debyes		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8	**5**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10.79	0,00	0.00	11,19	0,00	0.00
8	**6**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10.59	0,00	0.00	11,21	0,00	0.00
8	**8**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9.79	0,00	0.00	10,96	0,00	0.00
12	**8**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18,18	0,00	0,00	19,17	0,00	0,00

Ao se comparar a tabela 5.8 com a tabela 5.12 observou-se que devido ao aumento da simetria nas extremidades com a adição de átomos de hidrogênio, o momento de dipolo resultante deslocou-se de direção, saindo do eixo Z (crescimento do nanotubo) para o eixo X.

5.4 DOPAGEM DO TIPO n

Como relatado na sessão de revisão bibliográfica, dopagem é um processo químico no qual átomos diferentes da matriz são introduzidos na estrutura dos sólidos. Essa alteração por meio da adição de um átomo qualquer geralmente e realizada com o objetivo de modificar as propriedades eletrônicas do material. Como citado anteriormente existem dois tipos de dopagem, “n” e “p” na qual irá depender do tipo de substituição realizada.

Para análise de adsorção de gases é relatado na literatura (AMIRKHANI *et al*., 2018) que dopagens do tipo n favorecem as interações de gases na superfície de nanoestruturas, como por exemplo as formadas por nitreto de boro. Tendo como um dos objetivos deste trabalho a análise das interações entre gases neurotóxicos em superfícies de nanotubos de nitreto de boro, fez-se então a dopagem desses matérias com átomos pertencentes ao grupo 14 da tabela periódica, criando assim uma dopagem do tipo “n” no material.

Para o estudo de dopagens, considerou-se a estrutura de maior quantidade de átomos com n=12 e k=8. Por ser uma estrutura que ultrapassa 200 átomos, a mesma exige um tempo computacional 6 vezes maior por estrutura, por esse motivo para o estudo de dopagens como também para o estudo das interações usou-se como base a 6-31G(d) que em artigo recente mostrou-se eficaz para o estudo de interações e dopagens (AMIRKHANI *et al.*, 2018).

A substituição do átomo de boro pelo átomo dopante A= (C, Si e Ge) foi realizada nas regiões intermediárias dos modelos hidrogenados para evitar qualquer interferência provocada pelas regiões de extremidades na análise de adsorção de gases pelas superfícies dopadas e ter-se uma noção maior do efeito da dopagem sobre as interações com outras moléculas. As equações químicas (3), (4) e (5) representam a dopagem química pela notação de Kroger-Vink.

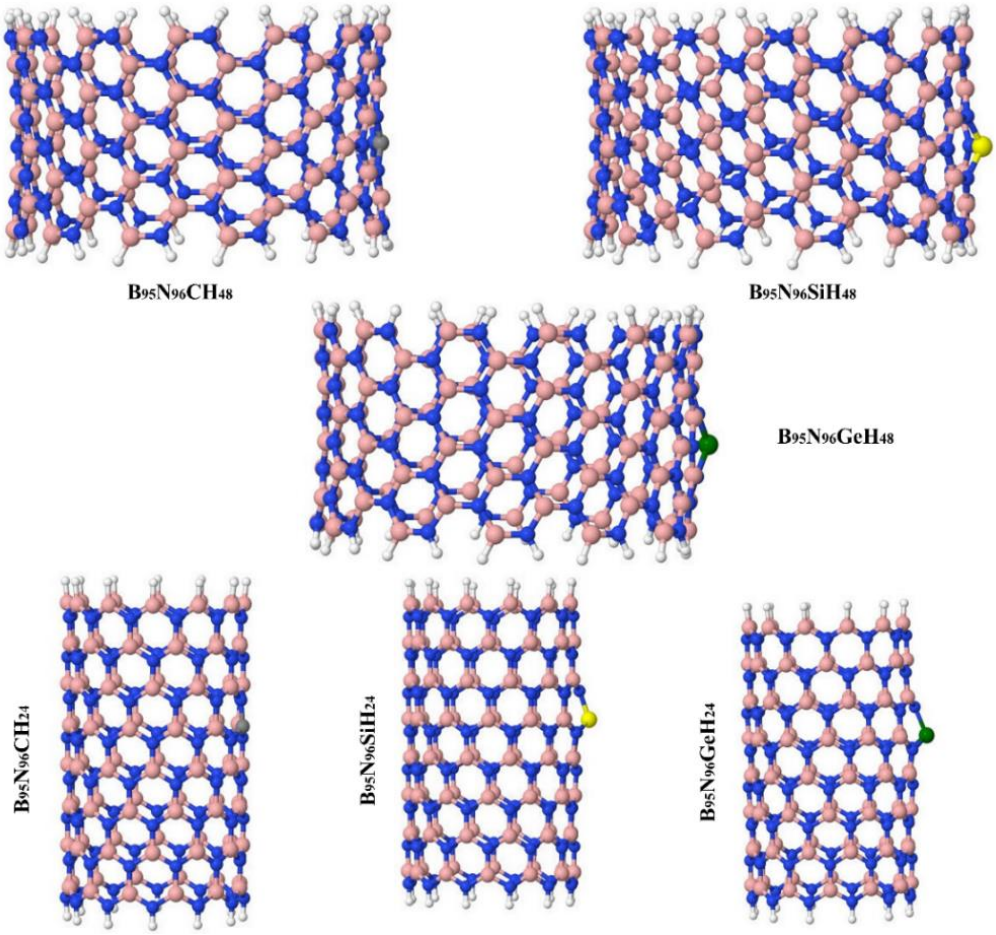
$$B_{96}N_{96}H_{24} \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1V_B^{'''} + 1\,C \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1C_B^{\bullet} \quad (3)$$

$$B_{96}N_{96}H_{24} \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1V_B^{'''} + 1\,Si \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1Si_B^{\bullet} \quad (4)$$

$$B_{96}N_{96}H_{24} \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1V_B^{'''} + 1\,Ge \rightarrow B_{95}N_{96}H_{24} + 1Ge_B^{\bullet} \quad (5)$$

A figura 5.12 apresenta as estruturas hidrogenadas dopadas com átomos do grupo 14.

Figura 5.12: Representação das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 e otimizadas utilizando DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza, o átomo de silício na cor amarelo e o átomo de germânio na cor verde escuro.



No geral, como pode ser observado na figura 5.12, não foi observado alteração estrutural significativa nas estruturas dos nanotubos dopados com átomos do grupo 14. A principal diferença observada é atribuída aos átomos dopantes Si e Ge que se projetam aproximadamente 0,09 nm para fora da superfície. Isto deve-se ao raio de Van der Waals (0,210 nm) para o átomo de Si e (0,211 nm) para o átomo de Ge ser ligeiramente mais alto quando comparado com o átomo de boro (0,192 nm).

Wang *et. al.,* (2009) obtiveram essa mesma distorção geométrica em BNNT dopado com Si usando cálculos periódicos de DFT. Esta observação está em concordância com os menores valores de desvio quadrático médio (RMSD)

(<0,01 nm) calculados a partir da superposição entre os nanotubos puros e dopado com átomos pertencentes ao grupo 14.

Utilizando-se da equação 4.15, foi calculado a variação da energia ao se acrescentar o átomo dopante. A variação da energia para todos os casos foi positiva, mostrando que a adição do átomo dopante cria defeitos na estrutura, como por exemplo de distorção, nas regiões dopadas como apresentado na figura 5.12. A tabela 5.13 apresenta os resultados referente a energia do HOMO, LUMO, gap de energia e variação de energia (ΔE_3) obtidos por meio dos cálculos feitos usando a DFT.

Tabela 5.13: Valores de gap, energias do HOMO e LUMO, momento de dipolo e variação da energia para as estruturas dopadas usando a DFT.

Compostos	ε_{HOMO} (eV)	ε_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	μ Debye	ΔE_3 (kcal/mol)
$B_{95}N_{96}H_{48}$ (12,12)	-6,36	-0,14	6,22	0,00	-
$B_{95}N_{96}CH_{48}$ (12,12)	– 3,24	– 0,14	3,10	0,15	26,75
$B_{95}N_{96}SiH_{48}$ (12,12)	– 5,03	– 0,15	4,88	0,31	86,71
$B_{94}N_{96}GeH_{48}$ (12,12)	– 5,56	– 0,14	5,42	0,29	114,38
$B_{95}N_{96}$ H_{24} (12,0)	–6.43	–0,38	6,05	19,79	-
$B_{95}N_{96}CH_{24}$ (12,0)	– 3,62	– 0,37	3,25	19,71	24,91
$B_{95}N_{96}SiH_{24}$ (12,0)	– 5,28	– 0,37	4,91	19,82	79,79
$B_{94}N_{96}GeH_{24}$ (12,0)	– 5,81	– 0,36	5,45	19,85	105,85

Analisando a tabela 5.13 pode-se observar que as estruturas do tipo *zigzag* são mais favoráveis energeticamente a dopagens do tipo n, visto que foram as estruturas que apresentaram menor variação de energia.

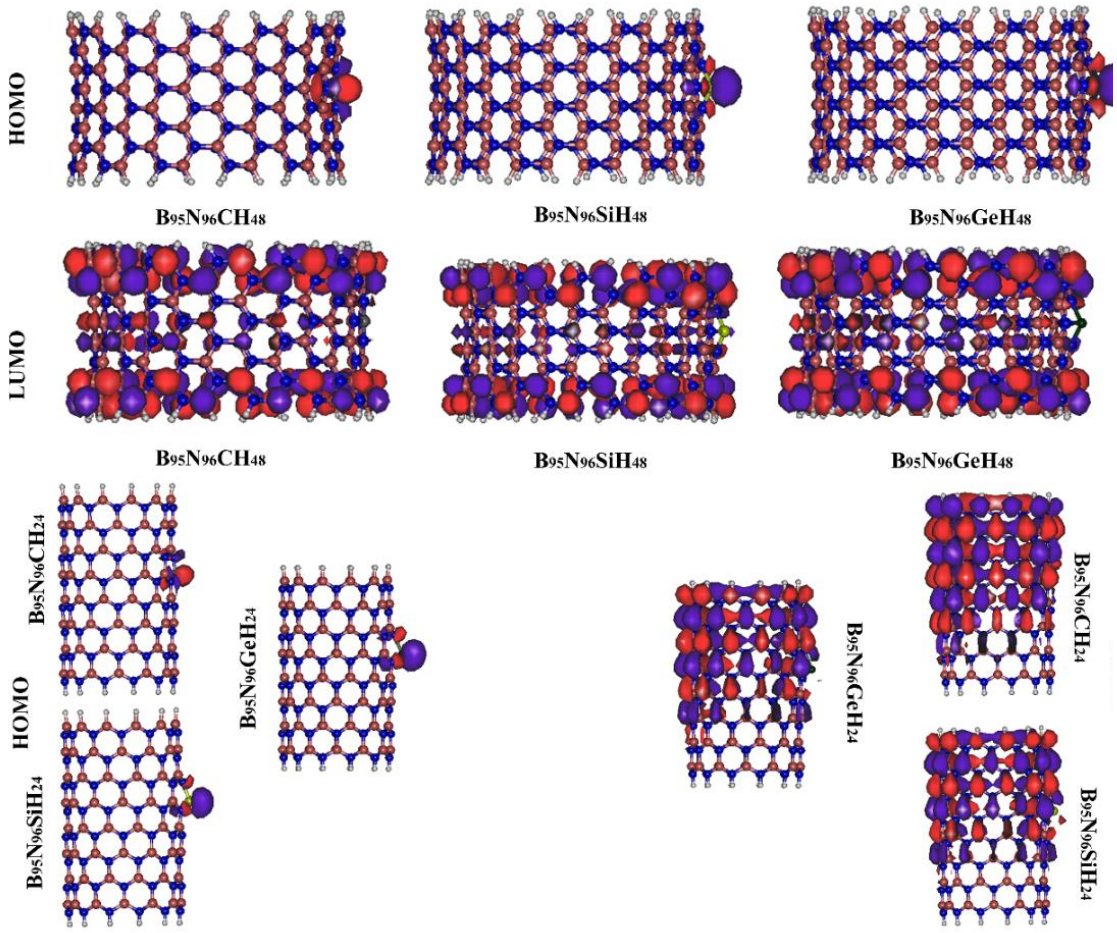
Com o objetivo de se compreender melhor o processo de dopagem e suas melhorias nas propriedades eletrônicas do material, tomou-se os parâmetros de reatividade baseados nos orbitais ocupados de maior energia (HOMO) e desocupados de mais baixa energia (LUMO). Por exemplo, de acordo com o teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934) o potencial de ionização é descrito

pelo negativo da energia HOMO e a afinidade eletrônica pode ser aproximada pelo valor da energia do LUMO com sinal oposto. Outro fator importante é o gap de energia, na qual os grandes e pequenos valores de energia implicam uma alta estabilidade e reatividade respectivamente de um composto em reações químicas.

Foi observado um aumento na reatividade, por meio da análise de potencial de ionização e afinidade eletrônica, do nanotubo de nitreto de boro com a dopagem usando átomos da família 14. Esta melhoria na reatividade causada pela dopagem, também foi obtida por outros trabalhos teóricos (GUERINI; KAR; PIQUINI, 2004), (WANG *et al.*, 2009), (BAHARI; BAGHERI; AMIRI, 2017) e experimentais (CHO *et al.*, 2009). De acordo com Wang *et al*., (2009) o aumento da reatividade causado pela dopagem está ligado com as modificações estruturais causadas pelo efeito do raio de Van der Waals. Esse melhoramento faz com que as estruturas se tornem materiais semicondutores.

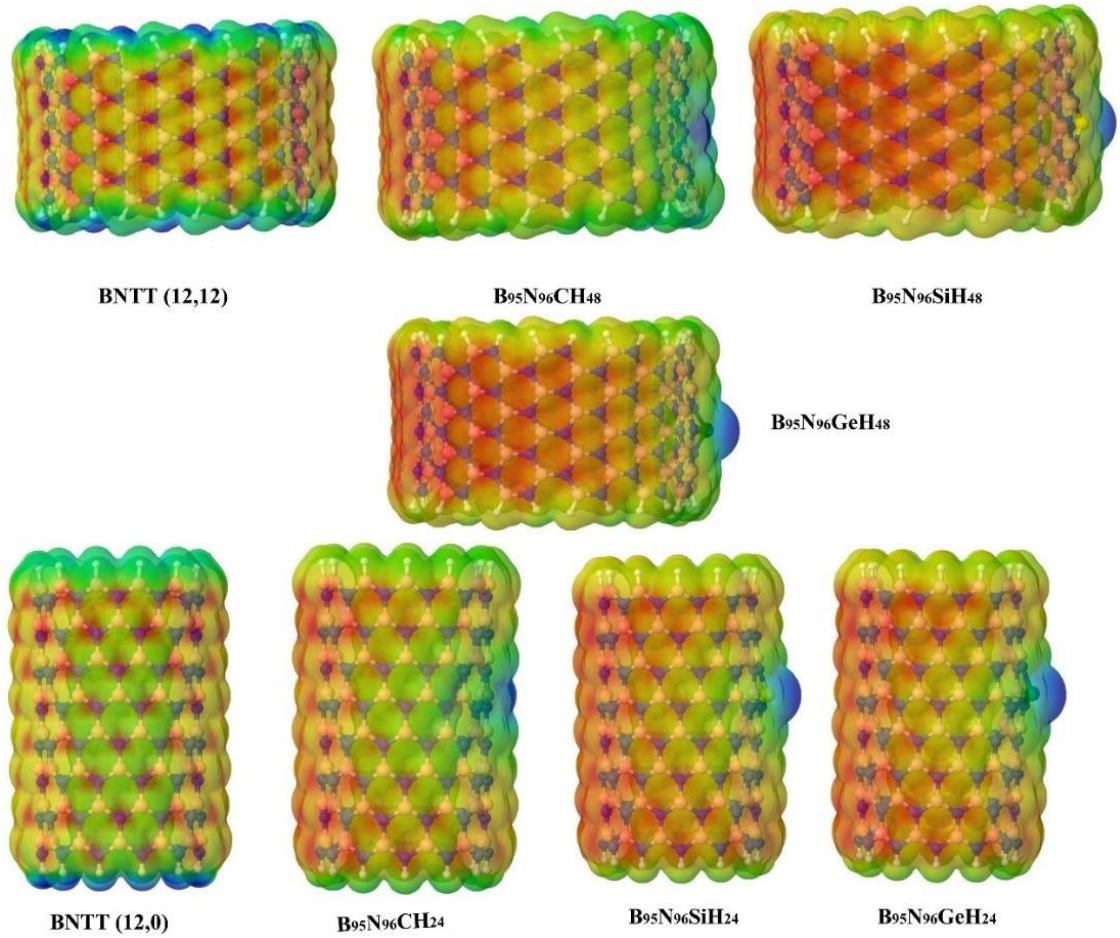
Para a energia HOMO foi observado um aumento de 3,12; 1,33 e 0,80 eV para os átomos de C, Si e Ge, respectivamente, para a estrutura na conformação *armchai*r e de 2,81; 1,15 e 0,62 eV para estrutura *zigzag*. Esses valores indicam que esses nanotubos têm baixo potencial de ionização quando comparado com a estrutura pura, consequentemente os nanotubos dopados podem atuar como nucleófilos. Para melhor visualização da densidade eletrônica nas figuras 5.13 e 5.14 são apresentadas as energias HOMO e LUMO, como também o mapa de potencial eletrostático molecular obtido a partir das cargas atômicas do NBO no nível de DFT/B3LYP/6-31G(d) para as presentes estruturas dopadas.

Figura 5.13: Representação dos orbitais HOMO e LUMO das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14. Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de carbono na cor cinza, o átomo de silício na cor amarelo e o átomo de germânio na cor verde escuro.



A figura 5.13 mostra a alta densidade de eletrônica HOMO para todos os nanotubos dopados na região do átomo dopante. Portanto o nanotubo dopado com C, Si e Ge é adequado para atuar como doador de elétrons em concordância com seus baixos potenciais de ionização comparado ao nanotubo puro.

Figura 5.14: Representação do Mapa de Potencial Eletrostático (MPE) das estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14. Sendo as regiões positivas representadas pela cor azul e regiões negativas representadas na cor vermelha.



A partir da análise do mapa de potencial eletrostático, pode se observar que a presença de impureza causada pelo processo de dopagem altera significativamente a superfície eletrostática do nanotubo, isso ocorre devido ao aumento de cargas atômicas dos átomos de boro e nitrogênio. Por exemplo a medida das cargas atômicas do NBO obtidas para os átomos de B e N para o nanotubo puro é de 1,18 (e^-) e -1,18 (e^-) enquanto que para a estrutura dopada com átomo de Si tem-se 0,59 (e^-) para os átomos de B e -0,59 (e^-) para os átomos de N. Em ambas as estruturas dopadas foram observados sítios nucleofílicos (região azul) nos átomos dopantes e isso pode explicar a reatividade confirmadas pelos menores valores de gap e alta densidade eletrônica nas regiões de HOMO nos átomos dopantes. Portanto a partir da análise do mapa

de potencial eletrostático podemos inferir que os nanotubos dopados atuam como nucleófilos.

5.5 INTERAÇÃO COM GASES NEUROTÓXICOS

Como relatado anteriormente na sessão 5.3 e 5.4, para a realização das interações, escolheu-se os nanotubos hidrogenados de maior quantidade de átomos com o objetivo de eliminar qualquer efeito provocado pelas pontas, e poder-se avaliar com maior precisão na adsorção de gases neurotóxicos na superfície de nanotubos de nitreto de boro como também o efeito da dopagem nas interações das moléculas com a superfície dos nanotubos. As moléculas de sarin e soman foram as moléculas escolhidas para a realização das interações. Para efeitos de estudo foram realizados cálculos em nível DFT/B3LYP/6-31G(d) para minimização de tempo computacional e também comparação com os dados de dopagem, pois como relatado na literatura, esse nível de cálculo tem se mostrado eficaz no estudo de interações, aproximando-se de valores experimentais (AMIRKHANI *et al.*, 2018). As figuras 5.15 e 5.16 apresentam as estruturas otimizadas para as interações com as moléculas de sarin e soman respectivamente.

Figura 5.15: Representação da interação entre a molécula de sarin e as estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.

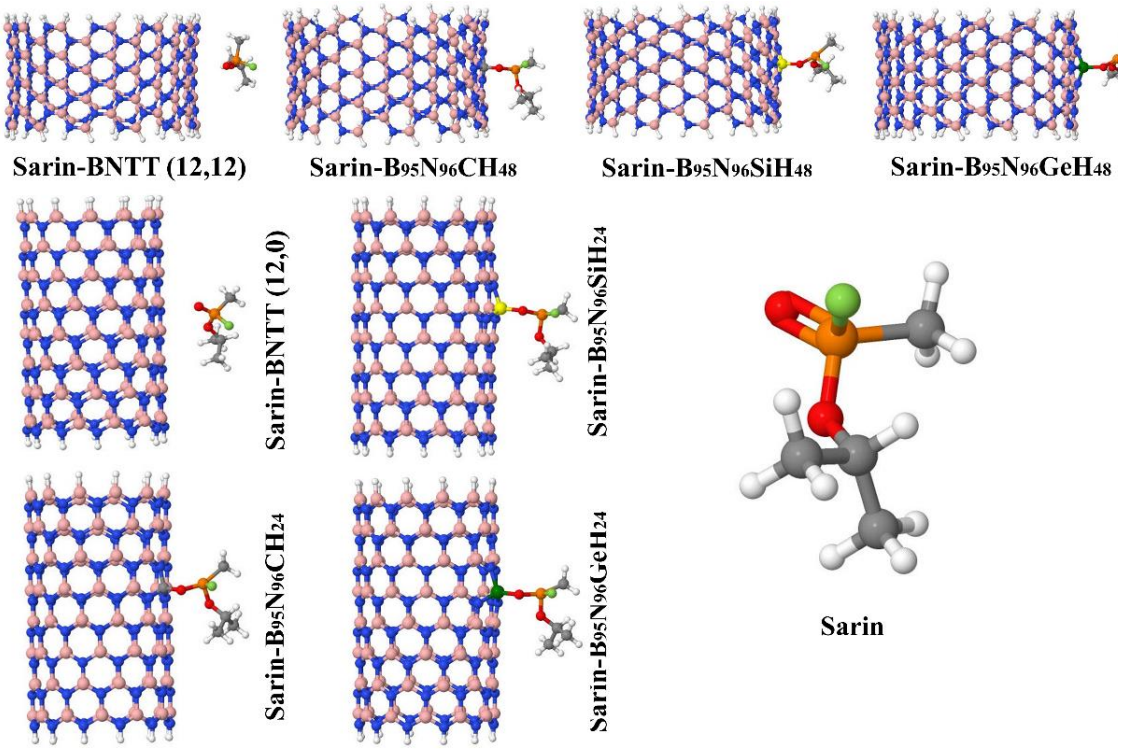
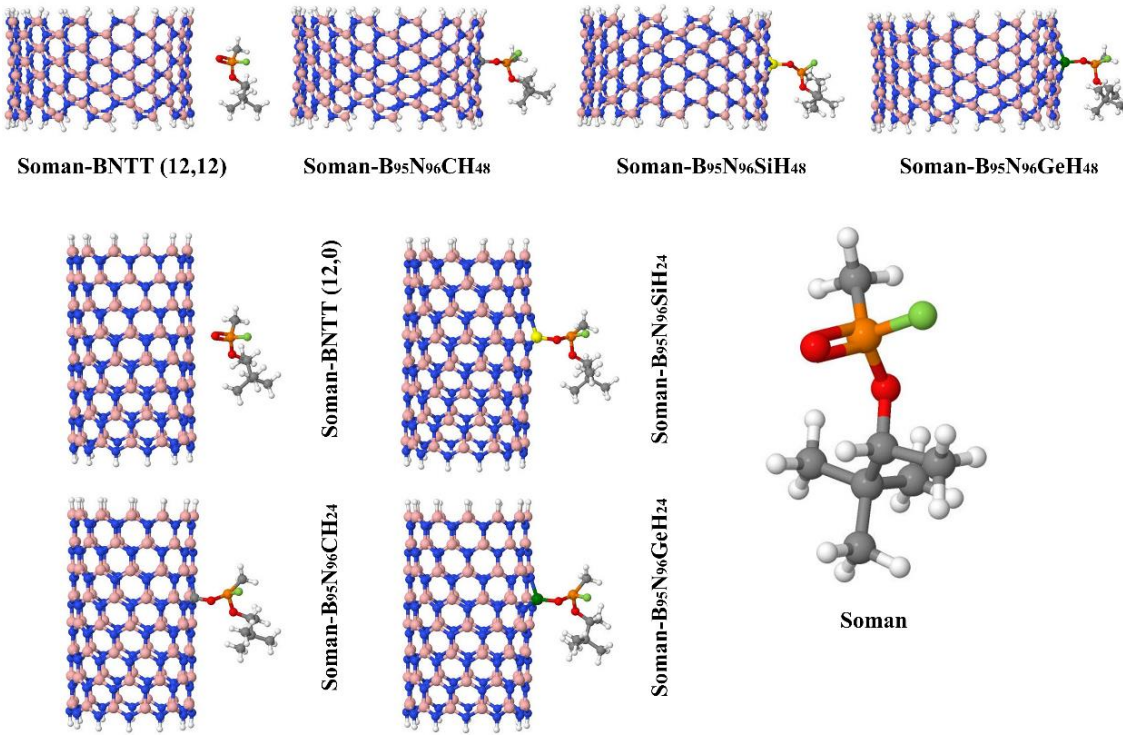


Figura 5.16: Representação da interação entre a molécula de soman e as estruturas (12,12) e (12,0) dopadas com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.



Como observado nas figuras 5.15 e 5.16, a presença da molécula de gás não afetou estruturalmente o nanotubo, fazendo com que sua geometria permanecesse intacta. Com o objetivo de mensurar a interação química entre as estruturas, coletou-se os comprimentos de ligação entre os átomos dopantes e o oxigênio da dupla ligação, como pode ser observado na tabela 5.14.

Tabela 5.14: Valores de gap, energias de HOMO e LUMO, momento de dipolo, ordem de ligação e variação da energia para as interações entre as moléculas de gases neurotóxicos (sarin e soman) com as estruturas dopadas usando a DFT.

Complexo	ε_{HOMO} (eV)	ε_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	M Debye	Comp. Ligação (O-A)* (Å)	Ordem de ligação (O-A)*	ΔE_4 (kcal/mol)
Sarin-BNNT (12,12)	– 6,27	– 0,11	6,16	4,88	3,10	0,00	- 3,23
Sarin-$B_{95}N_{96}CH_{48}$	– 4,60	– 0,12	4,48	1.95	1,44	0,88	+ 27,90
Sarin-$B_{94}N_{96}SiH_{48}$	– 4,78	– 0,12	4,46	3,26	1,66	1,10	- 13,22
Sarin-$B_{95}N_{96}GeH_{48}$	– 4,61	– 0,13	4,48	2,85	1,79	1.00	- 1,87
Sarin-BNNT (12,0)	– 6,34	– 0,28	6,06	21,41	2,93	0,00	- 3,69
Sarin-$B_{94}N_{96}CH_{24}$	– 4,72	– 0,33	4,38	20,05	1,43	0,89	+ 26,75
Sarin-$N_{96}SiH_{24}$	– 4,77	– 0,12	4,65	21,84	1,65	1.11	- 13,44
Sarin-$B_{95}N_{96}GeH_{24}$	– 4,71	– 0,34	4,37	20,81	1,78	1.01	- 0,59
Soman-BNNT (12,12)	- 6,23	- 0,08	6,15	5,93	3,02	0,00	+ 1,48
Soman-$B_{95}N_{96}CH_{48}$	- 4,67	- 0,12	4,55	2,33	1,44	0,88	+ 31,82
Soman-$B_{94}N_{96}SiH_{48}$	- 4,78	- 0,12	4,66	2,56	1,66	1,10	- 13,14
Soman-$B_{95}N_{96}GeH_{48}$	- 4,53	- 0,13	4,40	1,71	1,79	1,00	+ 0,53
Soman-BNNT (12,0)	- 6,37	- 0,33	6,04	20,60	2,97	0,00	+ 0,14
Soman-$B_{94}N_{96}CH_{24}$	- 4,77	- 0,34	4,43	19,87	1,42	0,89	+ 30,67
Soman-$N_{96}SiH_{24}$	-4,88	-0,33	4,55	20,52	1,65	1,11	-13,14
Soman-$B_{95}N_{96}GeH_{24}$	- 4,62	- 0,35	4,27	20,14	1,79	1,01	- 1,15

*O-A = Oxigênio ligado ao átomo dopante

Com análise dos resultados de comprimento de ligação, observou-se que as estruturas *armchair* possuem a terem uma tendência maior de repulsão dos gases, apresentando valores de distância de aproximadamente 3,10 e 3,02 Å para os gases sarin e soman respectivamente. A partir dos dados obtidos pelo cálculo do NBO, analisou-se a ordem de ligação e confirmou-se que o oxigênio

do sarin e do soman se ligou covalentemente aos átomos dopantes Si e Ge e parcialmente ao átomo de C como apresentado na tabela 5.14. É valido ressaltar que na teoria dos orbitais moleculares a ordem de ligação é definida com base no número de elétrons ligantes e antiligantes, de acordo com a equação 5.1

$$Ord.de\ ligação = \frac{nº\ de\ elétrons\ ligantes - nº\ de\ elétrons\ antiligantes}{2} \qquad (5.1)$$

Sendo que se a ordem de ligação for ≥ 1,00 têm-se a caracterização de ligação covalente, 1,00 < ordem de ligação > 0,00 têm-se a caracterização de ligação química parcial, e ordem de ligação = 0,00 a inexistência de formação de ligação covalente.

Por meio da equação 4.16 calculou-se a energia de formação ΔE_4 para a averiguação da estabilidade de formação do complexo. Por meio dos resultados apresentados na tabela 5.14, observou-se que a interação com o nanotubo dopado com átomos de carbono não é energeticamente favorável, assumindo variações energéticas positivas para as interações com a molécula de sarin e a molécula de soman. Analisando as interações com os nanotubos dopados com Si e Ge, observou-se que os complexos formados com o Si apresentaram as maiores estabilidades energéticas, assumindo os maiores valores negativos de variação.

Ao se comparar os valores de *gap* de energia dos complexos formados (tabela 5.14) com os valores dos respectivos nanotubos dopados (tabela 5.13) observou-se que a interação das moléculas de gases com os nanotubos dopados, altera significativamente suas propriedades eletrônicas, reforçando a ideia de serem bons candidatos para a aplicação como sensores de gás sarin e de gás soman, visto que bons sensores são materiais que possuem elevada condutividade, que por exemplo pode ser estimado pelo *gap* por meio da equação 5.2. Em contrapartida, as interações com os nanotubos puros, não houveram variações significativas no gap, reforçando a ideia de que os mesmos não são adequados para serem usados como sensores de gás sarin e gás soman.

$$\sigma \, \alpha \, \frac{-E_g}{2k_bT} \qquad 5.2$$

Sendo que, σ é a condutividade elétrica, E_g é a energia do *gap*, k_b é a constante de Boltzman e T é a temperatura. Portanto o menor valor de *gap* implica em um maior valor de condutividade.

Além de alta condutividade elétrica um bom sensor químico deve ser recuperado após seu uso, por tanto a dessorção das moléculas de gás da superfície dos nanotubos podem ser obtidas usando processos físicos (por exemplo, temperatura) e/ou químico, pois as energias do HOMO e LUMO estão fixadas respectivamente na molécula de gás e no nanotubo, respectivamente como apresentado nas figuras 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20.

Figura 5.17: Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de sarin e a estrutura (12,12) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.

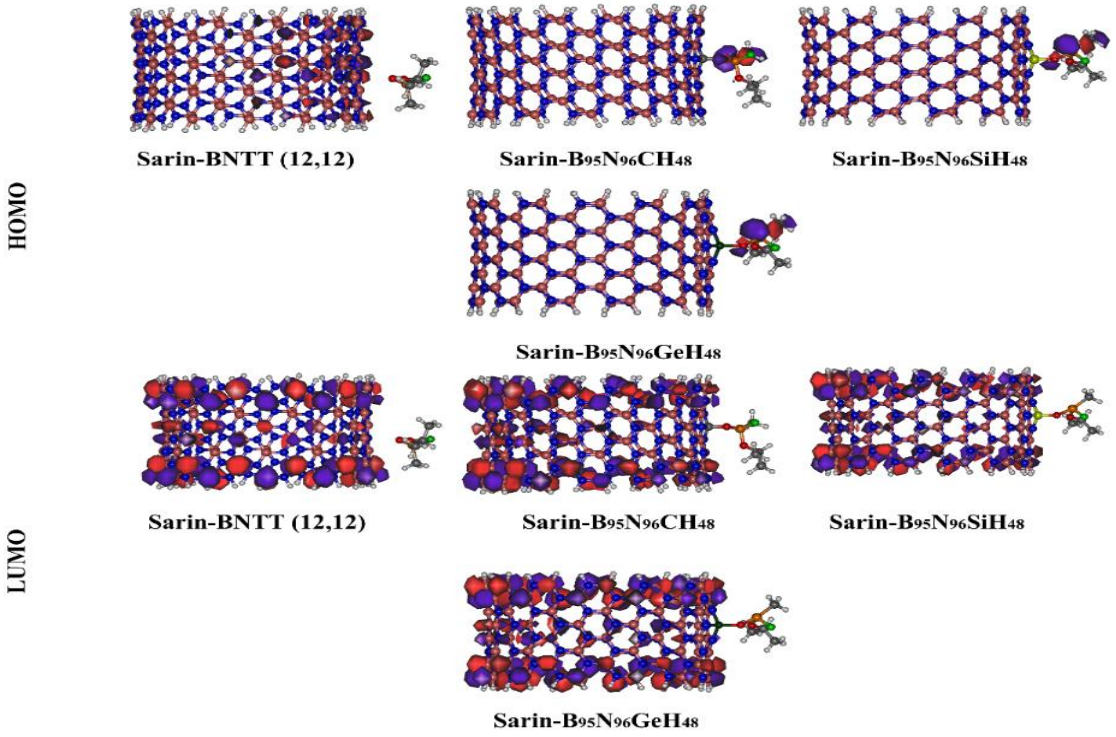


Figura 5.18: Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de sarin e a estrutura (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.

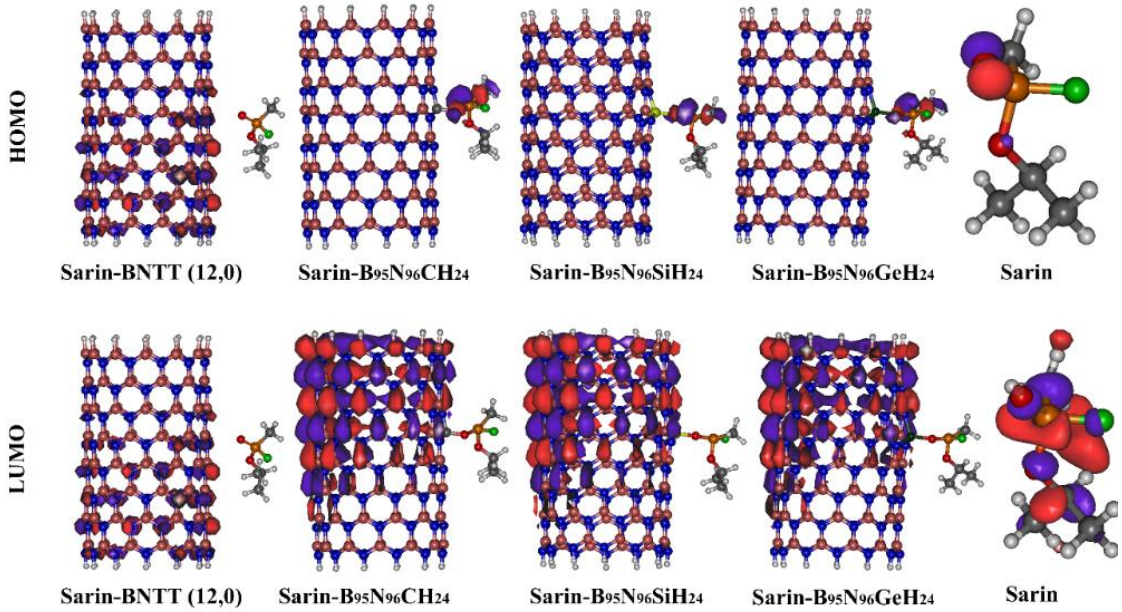


Figura 5.19: Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de soman e a estrutura (12,12) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.

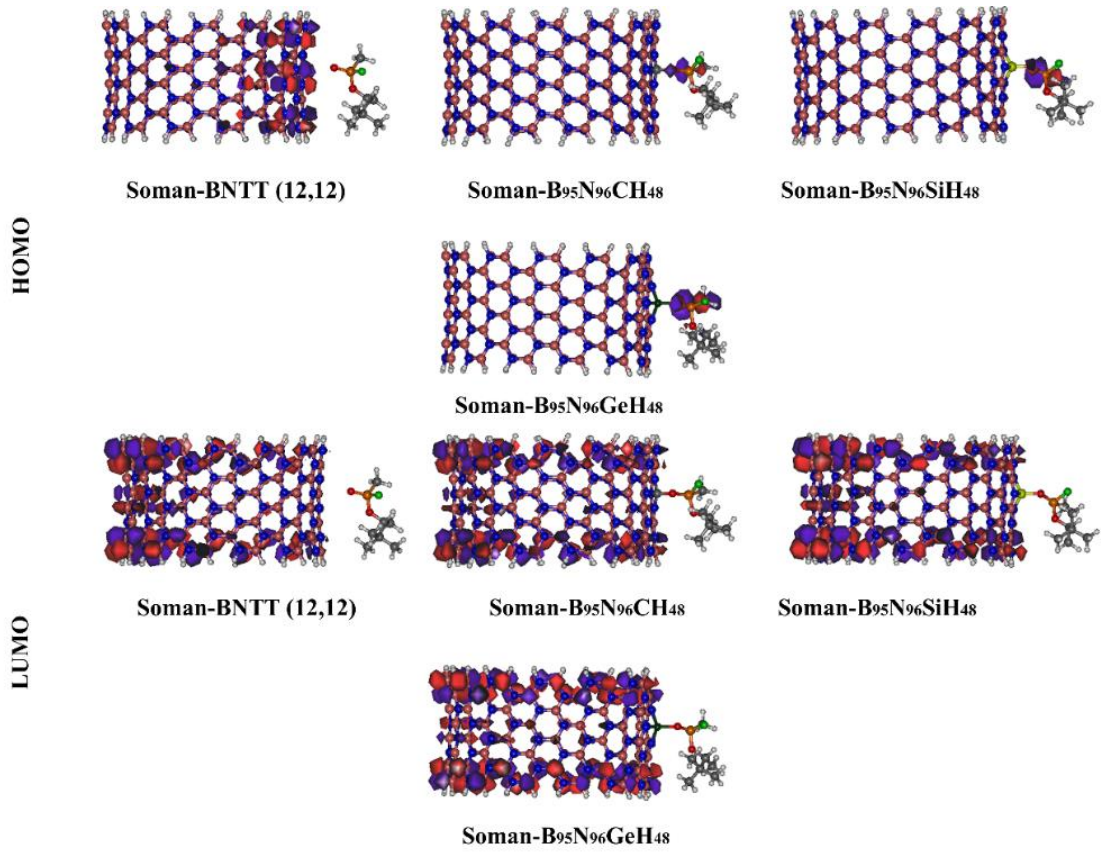
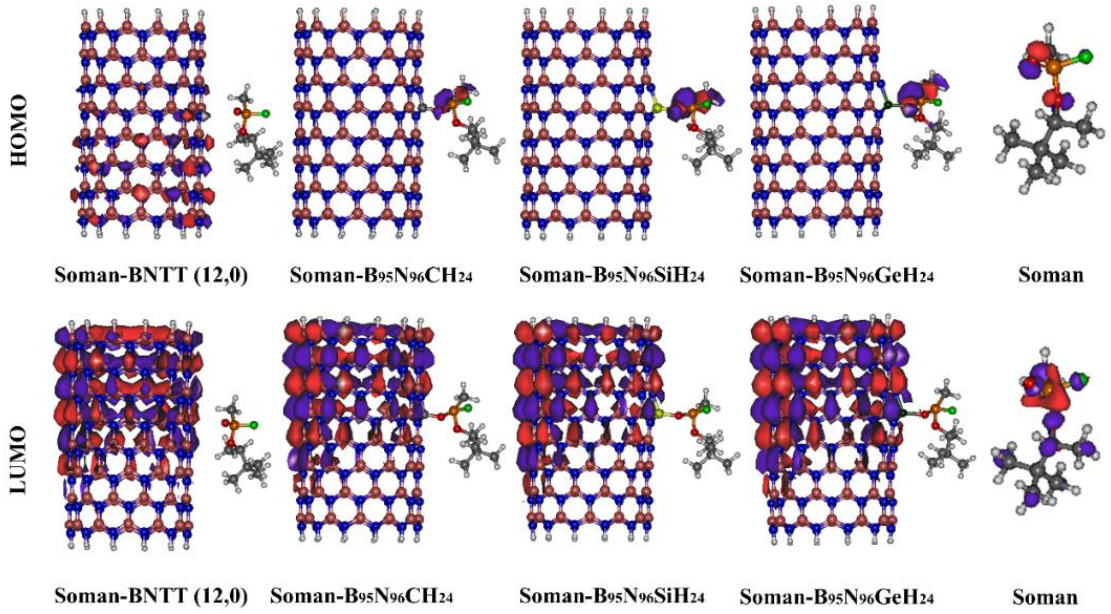


Figura 5.20: Representação dos orbitais HOMO e LUMO na interação entre a molécula de soman e a estrutura (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.



As análises dos mapas de potencial eletrostático (figuras 5.21 e 5.22) mostraram que a adsorção da molécula de gás sarin e gás soman não altera significativamente a superfície eletrostática. As principais alterações observadas devem-se à transferência de carga da molécula de gás para a estrutura dos nanotubos, cerca de 0,021 e^- para o complexo formado por átomo de Si e 0,024 para o complexo formado por átomo de Ge.

Figura 5.21: Representação dos MPEs na interação entre a molécula de sarin e as estruturas (12,12) e (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.

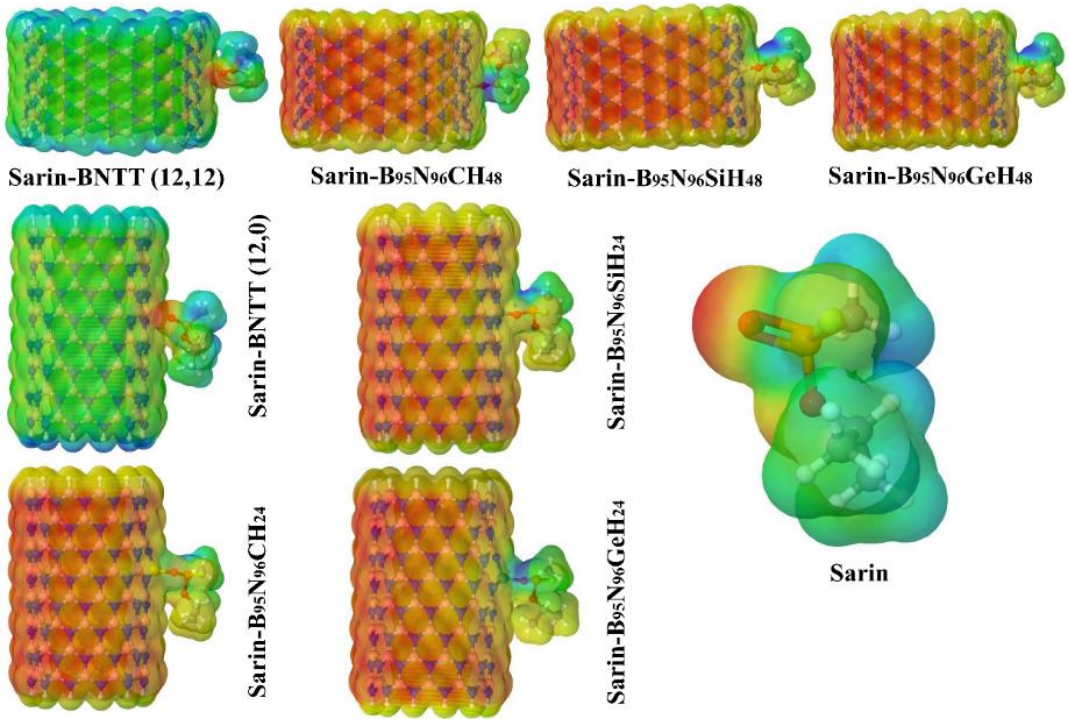
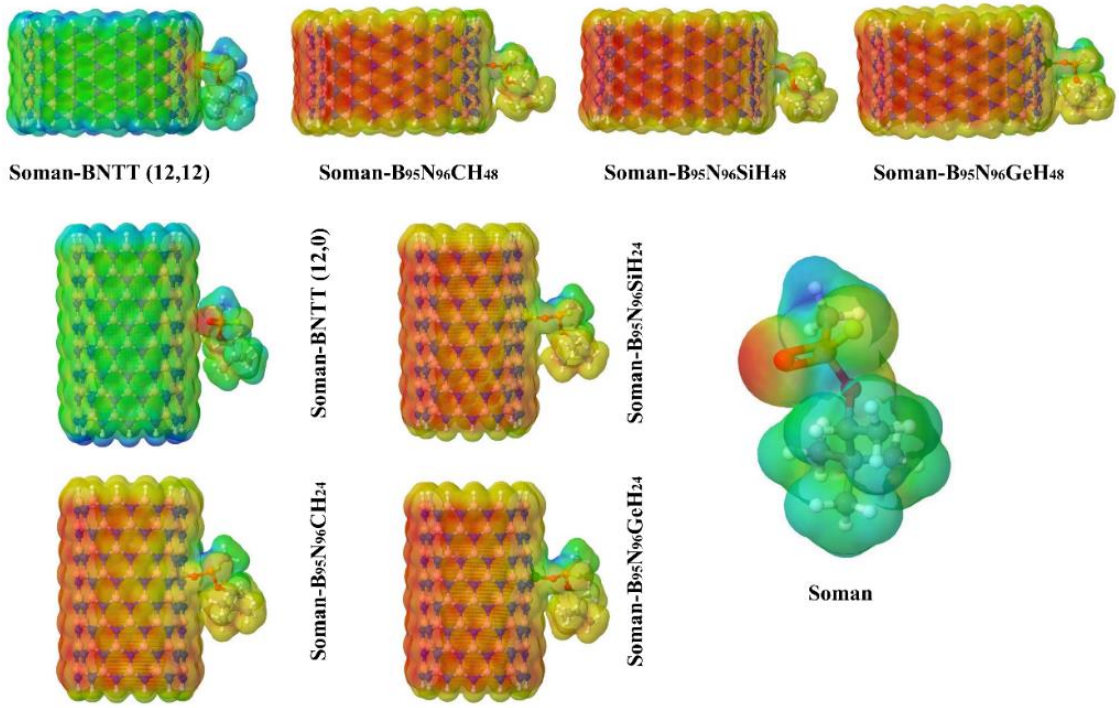


Figura 5.22: Representação dos MPEs na interação entre a molécula de soman e as estruturas (12,12) e (12,0) dopada com átomos do grupo 14 otimizadas em DFT/B3LYP/6-31G(d). Os átomos de boro estão representados na cor salmão, os átomos de nitrogênio na cor azul, o átomo de silício na cor amarelo, o átomo de germânio na cor verde escuro, os átomos de oxigênio na cor vermelha, o átomo de fosforo na cor alaranjado, o átomo de flúor na cor verde claro, os átomos de carbono na cor cinza e os átomos de hidrogênio na cor branca.



Finalmente, os resultados mostraram a melhoria das propriedades eletrônicas do nanotubo de nitreto de boro pela substituição do átomo de B por átomos do grupo 14 na adsorção de gases neurotóxicos, destacando se a substituição com átomo de Si como um candidato promissor para ser usado na detecção de gás sarin e gás soman.

6 CONCLUSÕES

Os algoritmos utilizados para a geração das estruturas se mostraram eficientes. As análises estruturais mostraram que os modelos não hidrogenados com pequenos diâmetros são mais instáveis e sofrem mais distorções devido as interações entre átomos semelhantes, principalmente nas extremidades.

Verificou-se também que a estabilidade geométrica dos nanotubos é proporcional ao crescimento do diâmetro e comprimento. Tanto para os

resultados semiempíricos quanto para os resultados *ab initio* indicando a conformação *armchair* como sendo a mais estável.

Com relação ao *gap* de energia, as estruturas *armchair* apresentaram-se com tendências a serem materiais isolantes convergindo com valores próximos de 5,50 eV, enquanto que estruturas na conformação *zigzag* apresentaram-se com tendências a serem semicondutores convergindo para valores próximos de 3,44 eV.

Analisando a contribuição de átomos para a formação dos orbitais HOMO e LUMO observou-se que os átomos de B tendem a contribuir para a formação do LUMO enquanto que os átomos de N tendem a contribuir para a formação do HOMO.

Ao analisar o momento dipolo, verificou-se que as moléculas com maiores simetrias (*armchair*) tendem a serem apolares, enquanto que a assimetria (*zigzag*) provoca uma polarização da molécula.

Outra propriedade que também foi alterada com a adição de hidrogênio nas extremidades foi o *gap* de energia na qual houve um aumento significativo tanto para as estruturas dos nanotubos *armchair*, convergindo para valores próximos de 6,15 eV, quando para as estruturas *zigzag*, convergindo para valores próximos de 5,30 eV, mudando a tendência da característica do material de semicondutor para isolante.

Com relação a dopagem do tipo n da estrutura com átomos do grupo 14, verificou-se que quanto maior o raio de Van der Waals do átomo dopante maior é a energia de formação e menor é a variação da diminuição do *gap* de energia, sendo então possível concluir que átomos com raio de Van der Waals muito grande não servem como dopantes para a aplicação como agentes auxiliadores na adsorção de gases neurotóxicos em superfícies de nanotubos de nitreto de boro.

Com relação as interações, os resultados indicaram que estruturas de nitreto de boro dopadas com átomos de Si, tendem a serem boas candidatas para o sensoriamento de gases neurotóxicos, como por exemplo o sarin e o

soman, possuindo uma média de energia de formação de aproximadamente – 13,10 kcal/mol e uma média de *gap* de energia de aproximadamente 4,60 eV.

Portanto, no geral os resultados teóricos apresentados aqui podem ser usados para apoiar futuros estudos de nanotubos de nitreto de boro dopados com o objetivo de detectar gases neurotóxicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SUNAIDI, A. Adsorption of SO2and NO2on metal-doped boron nitride nanotubes: A computational study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1092, n. 2, p. 108–113, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.08.001>.

AMIRKHANI, R.; OMIDI, M. H.; ABDOLLAHI, R.; SOLEYMANABADI, H. Investigation of Sarin Nerve Agent Adsorption Behavior on BN Nanostructures: DFT Study. **Journal of Cluster Science**, v. 29, p. 757–765, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1398-y>.

ANDRE, R. S.; SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; MATTOSO, L. H. C.; CORREA, D. S. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. **Materials and Design**, v. 156, p. 154–166, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.041>.

BAEI, M. T.; SOLTANI, A. R.; MORADI, A. V.; TAZIKEH LEMESKI, E. Adsorption properties of N2O on (6,0), (7,0), and (8,0) zigzag single-walled boron nitride nanotubes: A computational study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 970, n. 1–3, p. 30–35, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2011.05.021>.

BAI, X. D.; YU, J.; LIU, S.; WANG, E. G. Role of nickel particles in selected growth of boron carbonitride tubular structures. Chem, Phys. Lett., v.325, p. 485-489, 2000.

BAHARI, A.; BAGHERI, M.; AMIRI, M. First principles study of electronic and structural properties of single walled zigzag boron nitride nanotubes doped with the elements of group IV. **Solid State Communications**, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2017.08.020>.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon Nanotubes — the Route Toward. **Science's compass**, v. 787, n. 2002, p. 787–792, 2012.

BLASE, X. Stability and bland gap constancy of boron nitride nanotubes. v.25, 1994.

BECKE, A. D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, 98, 5648, 1993

BEZI, M.; SOLTANI, A.; GHASEMI, A. S.; LEMESKI, E. T.; GHOLAMI, N.; BALAKHEYLI, H. Ga-doped and antisite double defects enhance the sensitivity of boron nitride nanotubes towards Soman and Chlorosoman. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 1–10, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.187>.

BOYLE, N. M. O.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. Software News and Updates cclib : A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. **J Comput Chem 29**, p. 839–845, 2008.

CHEN, J.; NING, C.; ZHOU, Z.; YU, P.; ZHU, Y.; TAN, G.; MAO, C. Nanomaterials as photothermal therapeutic agents. **Progress in Materials**

Science, v. 99, p. 1–26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.005>.

CHO, Y. J.; KIM, C. H.; KIM, H. S.; PARK, J.; CHOI, H. C.; SHIN, H.; GAO, G.; KANG, H. S. Electronic Structure of Si-Doped BN Nanotubes Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and First-Principles Calculation. **Chem. Mater.**, v. 21, p. 136–143, 2009.

CHOI, H.; PARK, Y. C.; KIM, Y. H.; LEE, Y. S. Ambient carbon dioxide capture by boron-rich boron nitride nanotube. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 7, p. 2084–2087, 2011.

CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R. G.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL,A. Boron nitride nanotubes. **Science**, 269, 966-967, 1995.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. **Metal-based semiconductor nanomaterials for photocatalysis**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2018.

COLASSO, C. G.; FRANÇA, T. C. C. Agentes vesicantes. **Revista Virtual de Quimica**, v. 6, n. 3, p. 724–743, 2014.

COSTERO, A. M.; ROYO, S.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; GIL, S.; PARRA, M.; SANCENÓN, F. Chromogenic and fluorogenic reagents for chemical warfare nerve agents' detection. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4839, 2007.

CETESB - https://cetesb.sp.gov.br/blog/2011/02/17/cetesb-disponibiliza-banco-com-informacoes-toxicologicas-de-contaminantes-ambientais/

DE SOUZA MARCONE, G. P. Nanotecnologia E Nanociência: Aspectos Gerais, Aplicações E Perspectivas No Contexto Do Brasil. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693**, v. 7, n. 2, p. 1, 2015.

DENG, Z. Y.; ZHANG, J. M.; XU, K. W. First-principles study of SO2molecule adsorption on the pristine and Mn-doped boron nitride nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 485–490, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.116>.

DENG, Z. Y.; ZHANG, J. M.; XU, K. W. Adsorption of SO2molecule on doped (8, 0) boron nitride nanotube: A first-principles study. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 76, p. 47–51, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.031>.

DRESSELHAUS, M. S. *et al*. Grafite fibers and filaments. Berlim: **Springer - Verlag**, 1988.

FEYNMAN, R. There is more space down there. **Caltech's Engineering and Science**, 1960.

FREYSOLDT, C.; GRABOWSKI, B.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; KRESSE, G.; JANOTTI, A.; WALLE, C. V. First-principles calculations for point defects in solids, **Reviews of Modern Physics**, 86, 253-305, 2014.

Ficheiro da rota sintética do sarin - https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:S%C3%ADntese_de_sarin_a_partir_do_Trimetil_fosfite.png

Ficheiro da rota sintética do soman - https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Rea%C3%A7%C3%A3o_de_sintese_do_Soman.png.

FOCK, V. N. Naherungsmethode zur Iosung des quantenmechanischen mehrkorperproblems. **Zeitschrift fur Physik**, 61, 126-148, 1930.

GAO L.; LI J. Preparation of nanoestructured Hexagonal Boron Nitride Powder. **J. Am. Ceram**. Soc. v.86, p.1982-1984, 2003.

GANJI, M. D.; MIRNEJAD, A.; NAJAFI, A. Theoretical investigation of methane adsorption onto boron nitride and carbon nanotubes. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, n. 4, 2010.

GOLBERG, D.; BANDO, Y.; TANG, C. C. C.; ZHI, C. Y. Y. Boron Nitride Nanotube. **Adv. Mater.**, v. 19, n. 18, p. 2413, 2007. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200700179>.

GUERINI, S.; KAR, T.; PIQUINI, P. P HYSICAL J OURNAL B Theoretical study of Si impurities in BN nanotubes. **The European Physical Journal B**, v. 518, p. 515–518, 2004.

GUINEY, L. M.; MANSUKHANI, N. D.; JAKUS, A. E.; WALLACE, S. G.; SHAH, R. N.; HERSAM, M. C. Three-Dimensional Printing of Cytocompatible, Thermally Conductive Hexagonal Boron Nitride Nanocomposites. **Nano Letters**, v. 18, n. 6, p. 3488–3493, 2018.

HABIBI-YANGJEH, A.; BASHARNAVAZ, H. Adsorption of HCN molecules on Ni, Pd and Pt-doped (7, 0) boron nitride nanotube: a DFT study. **Molecular Physics**, v. 116, n. 10, p. 1320–1327, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1426129>.

HAN, J.; ZHAO, D.; LI, D.; WANG, X.; JIN, Z.; ZHAO, K. Polymer-based nanomaterials and applications for vaccines and drugs. **Polymers**, v. 10, n. 1, p. 1–14, 2018.

HAN, W.; BANDO, Y.; KURASHIMA, K.; SATO, T. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 21, p. 3085–3087, 1998.

HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I, Theory and Methods. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 24, 111-132, 1928.

HASANZADEH, M.; KARIMZADEH, A.; SHADJOU, N. Magnetic Graphene Quantum Dots as a Functional Nanomaterial Towards Voltammetric Detection of L-tryptophan at Physiological pH. **Journal of Nanostructures**, v. 8, n. 1, p. 21–30, 2018.

HATZAKIS, I. O. C.; RISHNA, A. T. K.; ULBERTSON, J. A. C.; HARAC, N. I. S.; ILES, A. L. J. G.; PENCER, M. I. G. S.; ALDWELL, J. O. D. C. Strong confinement of optical fields using localized surface phonon polaritons in cubic boron nitride. v. 43, n. 9, 2018.

HE, X.; WANG, F.; LIU, H.; NIU, L.; WANG, X. Synthesis and color properties of the TiO2CoAl2O4 blue pigments with low cobalt content applied in ceramic glaze.

Journal of the American Ceramic Society, v. 101, n. 6, p. 2578–2588, 2018.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, 136, 864-871, 1964.

HU, D.; XING, Y.; CHEN, M.; GU, B.; SUN, B.; LI, Q. Ultrastrong and excellent dynamic mechanical properties of carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 141, p. 137–144, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.01.019>.

HUANG, D.; CHENG, M.; HU, L.; XIONG, W. SC. **"Applied Catalysis B, Environmental"**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.011>.

HUANG, J., ZHU, T. Y. Advanced in Shynthesis and Characterization of Boron nitride. **Deffect and Diffusion Forum**, v. 186-187, p. 1-32, 2000.

HYEON, J. E.; JEONG, D. W.; KO, Y. J.; KIM, S. W.; PARK, C.; HAN, S. O. Biomimetic magnetoelectric nanocrystals synthesized by polymerization of heme as advanced nanomaterials for biosensing application. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 114, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.05.007>.

Imagem do nitreto de boro em pó - https://portuguese.alibaba.com/product-detail/best09n-purity-99-9-hexagonal-boron-nitride-powder-60322544891.html

Imagem de nanotubo de nitreto de boro feita por microscopia de varredura (SEM) - http://ensaio.org/nanotubos-de-nitreto-de-boro-funcionalizados-com-glicol-quitos.html

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p.56-58, 1991.

JENSEN, F. Introduction to computational chemistry. John Wiley, New York, 1999. In: TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica: Fundamentos e aplicações**. 1º ed. Barueri, São Paulo: Manole, p. 91, 2009.

JENSEN, C. D.; LEWINSKI, N. A. Nanoparticle synthesis to green informatics frameworks. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 12, p. 117–126, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.08.005>.

KARAKOTI, M.; SANDEEP; DHALI, S.; RANA, S.; SIVA PRASANNA, S. R. V.; MEHTA, S. P. S.; SAHOO, N. G. **Surface Modification of Carbon-Based Nanomaterials for Polymer Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

KERDCHAROEN, T.; WONGCHOOSUK, C. Semiconductor Gas Sensors. **Semiconductor Gas Sensors**, p. 386–407, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857092366500113>.

KIM, S. J.; KOH, H. J.; REN, C. E.; KWON, O.; MALESKI, K.; CHO, S. Y.; ANASORI, B.; KIM, C. 0K.; CHOI, Y. K.; KIM, J.; GOGOTSI, Y.; JUNG, H. T. Metallic Ti3C2Tx MXene Gas Sensors with Ultrahigh Signal-to-Noise Ratio. **ACS Nano**, v. 12, n. 2, p. 986–993, 2018.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects. **Physical Review**, 140, 1133, 1965.

KOKLIC, T.; URBANČIČ, I.; ZDOVC, I.; GOLOB, M.; UMEK, P.; ARSOV, Z.;

DRAŽIĆ, G.; PINTARIČ, Š.; DOBEIC, M.; ŠTRANCAR, J. Surface deposited one-dimensional copper-doped TiO2 nanomaterials for prevention of health care acquired infections. **PLoS ONE**, v. 13, n. 7, p. 1–20, 2018.

KOOPMANS, T. UBER DIE ZUORDNUNG VON WELLENFUNKTIONEN UND EIGENWERTEN ZU DEN, EINZELNEN ELEKTRONEN EINES ATOMS. **Physic**, v. 1, p. 104–113, 1934.

KROGER, F. A., VINK, H. J. Solid Stade Physics, v.3, Edited by Seitz, F., Turnbull, D. **Academic Press**: New York, 1956

Kroto, H. W.; HEART, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. c60: Buckminsterfullerene. **Nature**, 318, 162, 1985.

KUBOTA, Y.; WATANABE, K.; TSUDA, O.; TANIGUCHI, T. Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. **Science**, v. 317, n. 5840, p. 932–934, 2007.

KUMAR, S.; RANI, R.; DILBAGHI, N.; TANKESHWAR, K.; KIM, K. H. Carbon nanotubes: A novel material for multifaceted applications in human healthcare. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 1, p. 158–196, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00517A>.

LARANJEIRA, J. M. G. Tipologia das Armas Químicas. **Jornal da Química inorgância**, v. 02, p. 1–26, 2018.

LAU W. M.; W. J. YU.; S. P. CHAN.; Z. F. LIU.; Q. Q. ZHENG. Ab initio study of phase transformation in boron nitride. **Physical Review** B, v.67, 2003.

LEE, J.; PARK, J.; KIM, J.; YI, W. Efficient visible photoluminescense from encapsulation of fluorescent materials inside seingle-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 313-314, 296, 2008.

LE GODEC, Y.; MARTINEZ-GARCIA, D.; SOLOZHENKO, V. L.; MEZOUAR, M.; SYFOSSE, G.; BESSON, J. M. Compression and thermal expansion of rhombohedral boron nitride at high pressures and temperatures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 12, p. 1935–1938, 2000.

LEI, Y.-J. Sensors for Toxic Gas Detection. **Platinum Metals Rev**, v. 37, n. 3, p. 146–150, 1993.

LI, X. M.; TIAN, W. Q.; DONG, Q.; HUANG, X. R.; SUN, C. C.; JIANG, L. Substitutional doping of BN nanotube by transition metal: A density functional theory simulation. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 964, n. 1–3, p. 199–206, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2010.12.026>.

LOISEAU, A.; WILLAIME, F.; DEMONCY, N.; HUG, G.; PASCARD, H. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 25, p. 4737–4740, 1996.

Logomarca IBM - http://online.itp.ucsb.edu/plecture/eigler/oh/22.html, acesso em 20 de dezembro.

LQES-LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO-INSTITUTO DE

QUÍMICA - UNICAMP. Notação de Kroger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos. **"Notação de Kroger-Vink para defeitos pontuais em sólidos iônicos"**, n. d, p. 8, 2010. Disponível em: <http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf>.

M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R.; CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X.; LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K.; TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. V.; J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. K.; V. N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S.; IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. B.; C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C.; POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J.; J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, Ö. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. C.; AND D. J. FOX, GAUSSIAN 09, REVISION C.01, GAUSSIAN, INC., W. C. 2009.]. **gaussian 09**, [s.d.].

MACIEL A. P., LONGO E, LEITE E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: Sintese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química nova**. V.26, n.6, p.855-862, 2003.

MIYAMOTO, Y.; RUBIO, A.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Chiral tubules of hexagonal BC_2N. **Phys. Rev. B**, v. 50, n.7, p. 4976-4979, 1994.

MLADOSIEVICOVA, B. [ACE inhibitors in the treatment of ventricular dysfunction caused by cardiotoxic cytostatics]. **ACE inhibitory v liecbe komorovej dysfunkcie po kardiotoxickych cytostatikach.**, v. 53, n. 2, p. 55–60, 2004. Disponível em: <http://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&PAGE=reference&D=med5&NEWS=N&AN=15095572>.

MOPAC2009, James J. P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Co, USA, http://openmopac.net, 2008.

MOPAC2012, James J. P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Co, USA, http://openmopac.net, 2012.

MOPAC2016, James J. P. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, Co, USA, http://openmopac.net, 2016.

MORAES, E. Modelo teórico de nanotubes de óxido de zinco. 2008. 112 f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares)** - Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás, 2008.

MUNHOZ, V. C. Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi. p. 99, 2016.

MUNIYANDI, S.; SUNDARAM, R.; KAR, T. Aluminum doping makes boron nitride nanotubes (BNNTs) an attractive adsorbent of hydrazine (N2H4). **Structural Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 375–382, 2018.

NNI- National Nanotechnology Initiative. U. S, Government.

N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, **Japan Society of Precision Engineering**, 1974

ORIQUI, L. R.; WONGTSCHOWSKI, P.; ULTRA, G.; BRIGADEIRO, A.; ANTONIO, L.; SP, S. P. Assuntos Gerais. v. 34, n. 10, p. 1869–1874, 2011.

PARR, R G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford: **Oxford University Press**, 1989.

PARR, R.G.; CRAIG, D. P.; ROSS, I.G Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of Benzene, configuration interaction included. **Journal of Chemical Physics**, n.12, v.18, pp.1561-1564, 1950

PEYGHAN, A. A.; NOEI, M. Density Functional Study of the Adsorption of Methanol and its Derivatives on Boron Nitride Nanotubes. **Adsorption Science & Technology**, v. 31, n. 9, p. 767–776, 2013. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1260/0263-6174.31.9.767>.

KOHN-SHAM. Orbital Energies. **Theoretical Chemistry Accounts**, 99, 83-83, 1998

PLOTOG, I.; DUMITRU, G.; CODREANU, N. D.; VASILE, A.; BRANZEI, M.; PENCEA, I.; TARCOLEA, M. Microstructure comparative analysis of the solder joints based on SAC/SN100 soldering alloy type depending on the cooling rate. **2012 IEEE 18th International Symposium for Design and Technology of Electronics Packages, SIITME 2012 - Conference Proceedings**, p. 167–172, 2012.

Propriedades químicas e físicas das diferentes redes cristalinas do nitreto de boro - https://pt.wikipedia.org/wiki/Nitreto_de_boro

REMSKAR, M. Inorganic Nanotubes. **Advanced Materials**, 16, 1497-1504, 2004.

Representação da matriz unitária do nitreto de boro cúbico - https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Representação da matriz do nitreto de boro hexagonal - https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Representação de defeitos cristalinos do tipo Schottky e Frenkel - http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula03_2005%201p.pdf

Representação da matriz do nitreto de boro romboédrico - https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-cBN_fig1_229357783

Representação da matriz do nitreto de boro wurtzita - https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-hBN-rBN-wBN-and-

cBN_fig1_229357783

Representação de nanotubos de carbono - http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/6553/2013-02-28-GiseleEvaBruchWeber.pdf?sequence=1

Representação de superfície com dopantes do tipo n - http://plato.if.usp.br/1-2007/fnc0376n/marcia/Notas_aula/aula25.pdf

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, 23, 69-89, 1951

RUBIO, A.; CORKILL, J. L.; COHEN, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. **Physical Review B**, v. 49, n. 7, p. 5081–5084, 1994.

SEM, R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ. A.; HARIKUMAR, K. R.; RAINA, G.; ZHANG, J. P.; CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pirolysis of precursor molecules over Co catalysts. **chem. Phys. Lett**. v.287, p. 671-676, 1998.

SHENG, W.; YU, X.; JIA, X.; SONG, H. Sandwich-like porous α-Fe2O3 nanorod arrays/hexagonal boron nitride nanocomposites with improved high-temperature gas sensing. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 13, p. 11236–11246, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-9210-1>.

SOUSA, H.; RANGEL, C. NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS GERAIS E POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM CATÁLISE. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

SLATER, J. C. Atomcs shielding constants. **Physical Review**, 36, 57-64, 1930.

SIMFUKWE, J.; MAPASHA, R. E.; BRAUN, A.; DIALE, M. Biopatterning of Keratinocytes in Aqueous Two-Phase Systems as a Potential Tool for Skin Tissue Engineering. **MRS Advances**, v. 357, n. May, p. 1–8, 2017. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/services/aop-cambridge-core/content/view/7711E32DF6ACED3F85212C893AEFB3B7/S2059852117001475a.pdf/div-class-title-epitaxial-gdn-smn-based-superlattices-grown-by-molecular-beam-epitaxy-div.pdf>.

SKURY, A. L. D. Estudo dos parâmetros do processo de formação dos diamantes e elaboração de procedimento experimental para suaa produção a partir de grafites. **Tese de Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos dos Goytacazes, Rj, 2001

SPENCER, P. S.; LEIN, P. J. Neurotoxicity. **Encyclopedia of Toxicology.** Third Edition, v. 3, p. 489–500, 2014.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. **Journal Od Computational Chemistry**, 10, 221-264, 1989a.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications. **Journal Od Computational Chemistry**, 10, 221-264, 1989b.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. V: Modification of NDDO Approximations and Applications to 70 Elements. **Journal**

of Molecular Modeling, 13, 1173-1213, 2007.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, 19, 1-32, 2013.

SUN, J.; LU, C.; SONG, Y.; JI, Q.; SONG, X.; LI, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; KONG, J.; LIU, Z. Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride: Via chemical vapour deposition. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 12, p. 4242–4257, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CS00167G>.

SUN, Q.; LI, Z.; SEARLES, D. J.; CHEN, Y.; LU, G.; DU, A. Charge-controlled switchable CO2 capture on boron nitride nanomaterials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 22, p. 8246–8253, 2013.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced eletronic structure theory. **Dover, New York**. 1996.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced eletronic structure theory. **New York: McGraw-Hill**, p.40-48, 1989.

TANIGUCHI, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. **Proceedings of the international Conference on Production Enginnering**, Tokyo, 18-23, 1974.

TAŃSKI, T.; MATYSIAK, W. Synthesis of the novel type of bimodal ceramic nanowires from polymer and composite fibrous mats. **Nanomaterials**, v. 8, n. 3, 2018.

TIAN, H.; KHANAKI, A.; DAS, P.; ZHENG, R.; CUI, Z.; HE, Y.; SHI, W.; XU, Z.; LAKE, R.; LIU, J. Role of Carbon Interstitials in Transition Metal Substrates on Controllable Synthesis of High-Quality Large-Area Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Layers. **Nano Letters**, v. 18, n. 6, p. 3352–3361, 2018.

TRIVEDI, M. K. Impact of Biofield Treatment on Physical, Structural and Spectral Properties of Antimony Sulfide. **Industrial Engineering & Management**, v. 04, n. 03, 2015. Disponível em: <http://www.omicsgroup.org/journals/impact-of-biofield-treatment-on-physical-structural-and-spectral-properties-of-antimony-sulfide-2169-0316-1000165.php?aid=57787>.

TUMELERO, M. A. Bi2Se3: Eletrodeposição de filmes finos e Cálculos ab initio de defeitos pontuais. 2014. 280f. **Tese (Doutorado em Fisica)** - Centro de Ciências Fisicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catariana. 2014

VALIPOUR, A.; ROUSHANI, M. Using silver nanoparticle and thiol graphene quantum dots nanocomposite as a substratum to load antibody for detection of hepatitis C virus core antigen: Electrochemical oxidation of riboflavin was used as redox probe. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 946–951, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.086>.

VARGAS, M. R. Estudo teórico de nanotubos de carbono, germânio e silicio.2009. 114f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares)** - Unidade Universitária de Ciências Exatas e tecnologicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás. 2009.

VEL.; G. DERMAZEAU; J. ETOURNEAU. Mater. **Sci. Eng. B**. v.10, p. 149, 1991.

WANG, C.; GUO, C. The noble gases adsorption on boron-rich boron nitride nanotubes: A theoretical investigation. **Superlattices and Microstructures**, v. 107, p. 97–103, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2017.04.019>.

WANG, P.; CHENG, L.; ZHANG, L. Lightweight, flexible SiCN ceramic nanowires applied as effective microwave absorbers in high frequency. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 248–260, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.008>.

WANG, R.; XIE, L.; HAMEED, S.; WANG, C.; YING, Y. Mechanisms and applications of carbon nanotubes in terahertz devices: A review. **Carbon**, v. 132, p. 42–58, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.005>.

WANG, R.; ZHANG, D.; LIU, Y.; LIU, C. A theoretical study of silicon-doped boron nitride nanotubes serving as a potential chemical sensor for hydrogen cyanide. **Nanotechnology**, p. 1–8, 2009.

WANG, W.; HAO, C.; SUN, M.; XU, L.; WU, X.; XU, C.; KUANG, H. Peptide Mediated Chiral Inorganic Nanomaterials for Combating Gram-Negative Bacteria. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 44, p. 1–9, 2018b.

WEB SCIENCE - http://www.periodicos.capes.gov.br/?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cHM6Ly9ybnAtcHJpbW8uaG9zdGVkLmV4bGlcmlzZ3JvdXAuY29tL3ByaW1vX2xpYnJhcnkvbGlid2ViL2FjdGlvbi9zZWFyY2guZG8%2FZHNjbnQ9MCZwY0F2YWlsYWJpbHR5TW9kZT1mYWxzZSZmcmJnPSZzY3Auc2Nwcz1wcmltb19jZW50cmFsX211bHRpcGxlX2ZlJnRhYj1kZWZhdWx0X3RhYiZjdD1zZWFyY2gmbW9kZT1CYXNpYyZkdW09dHJ1ZSZpbmR4PTEmZm49c2VhcmNoJnZpZD1DQVBFU19WMQ%3D%3D&buscaRapidaTermo=Nanoscience

WENTORF R. H. Cubic form of boron nitride. **Journal of Chemistry Physics**. v.26, nº 4, p. 956-959, 1957.

WILLS R. R. Wurtzitic boron nitride. **A Review. Int. J.High Techmol. Ceram**. v.1, p. 139, 1985.

WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A. CHEN, Y.; MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts. **Chemistry of Materials**, 18, 547-553, 2006.

XIONG, Y.; ZHU, Z.; GUO, T.; LI, H.; XUE, Q. Synthesis of nanowire bundle-like WO3-W18O49heterostructures for highly sensitive NH3sensor application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. 2010, p. 290–299, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.020>.

XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z.; XU, X.; WANG, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v. 195, p. 351–364, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.061>.

XU, L.; ZHAN, J.; HU, J.; BANDO, Y.; YUAN, X.; SEKIGUCHI, T.; MITOME, M.; GOLBERG, D. High-yield synthesis of rhombohedral boron nitride triangular nanoplates. **Advanced Materials**, v. 19, n. 16, p. 2141–2144, 2007.

YOLA, M. L.; ATAR, N. A novel detection approach for serotonin by graphene quantum dots/two-dimensional (2D) hexagonal boron nitride nanosheets with molecularly imprinted polymer. **Applied Surface Science**, v. 458, p. 648–655, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.142>.

YOOSEFIAN, M.; ETMINAN, N.; MOGHANI, M. Z.; MIRZAEI, S.; ABBASI, S. The role of boron nitride nanotube as a new chemical sensor and potential reservoir for hydrogen halides environmental pollutants. **Superlattices and Microstructures**, v. 98, p. 325–331, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2016.08.049>.

YUNUSA, Z.; HAMIDON, M. N.; KAISER, A.; AWANG, Z. Gas Sensors: A Review.**Sensors & Transducers**, v. 168, n. 4, p. 61–75, 2014. Disponível em: <http://www.sensorsportal.com>.

ZANG, Y.; FAN, J.; JU, Y.; XUE, H.; PANG, H. Current Advances in Semiconductor Nanomaterial-Based Photoelectrochemical Biosensing. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 53, p. 14010–14027, 2018.

ZHAO, X.; WANG, M. C.; HUANG, J. C.; QIANG, Y.; YOON, I. S. Nanomaterials and Nanodevices. **The Scientific World Journal**, 2015

ZHANG, S. B.; WEI, S.; ZUNGER, A. Intrinsic n -type versus p -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. **Physical Review B**, v. 63, n. January, p. 1–7, 2001.

ZHUANG, C. C.; FENG, J.; XU, H.; LI, L.; LIU, X. W. Synthesis of boron nitride nanotube films with a nanoparticle catalyst. **Chinese Chemical Letters**, v. 27, n. 6, p. 871–874, 2016.

ANEXO I: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Erwin Schrödinger elaborou uma equação fundamental capaz de descrever a energia de um sistema. Com base no princípio de Fermat, Schrödinger estabeleceu uma equação que pudesse descrever o comportamento ondulatório da matéria. Do ponto de vista mecânico a determinação da estrutura e propriedades de um sistema de férmions se resume na resolução da Equação (1.1), que representa a Equação de Schrödinger independentemente do tempo e não relativística (SZABO, A., 1989; PARR, R.; YANG, W., 1989).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

Na equação (1.1) o “H” está representando o operador Hamiltoniano nuclear e eletrônico, Ψ a função de estado do sistema sob análise. O operador “H” pode ser expresso por meio da Equação (1.2):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{h^2}{8m}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{h^2}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A e^2}{4\pi r_{iA}\,\varepsilon_0} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{e^2}{4\pi r_{ij}\varepsilon_0} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B=1}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1.2}$$

Na equação (1.2) os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, o terceiro termo a interação atrativa entre núcleos e elétrons e os dois últimos termos as energias repulsivas das interações entre elétrons e núcleos respectivamente.

O termo "Z_A” representa a carga do átomo A, “R_{AB}“ a distância entre os núcleos A e B e os termos “∇^2_i“ e “∇^2“ representam os operadores Laplacianos envolvendo a diferenciação com respeito às coordenadas do enésimo elétron e núcleo respectivamente.

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata e analítica para sistemas mais simples (SZABO; OSTLUND, 1996). Para situações mais complexas é necessário fazer uso de algumas aproximações e simplificações como a aproximação de Born- Oppenheimer, Hartree-Fock para os métodos *ab initio* e PM7, MNDO para os semiempíricos, por exemplo. (FOCK, 1930; HARTREE, 1928).

1.1 O MÉTODO HARTREE-FOCK

Devido à complexidade em volta da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, foram desenvolvidos métodos aproximados com o intuito de descrever as características de sistemas mais complexos, dentre eles o Método Hartree-Fock (HARTREE, 1928; FOCK, 1930; SLATER, 1930). O método HartreeFock baseia-se na combinação do princípio variacional com a função de onda de um sistema molecular, representada por um determinante de Slater, utilizando-se da aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996).

Pelo fato de os determinantes de Slater apresentarem-se como funções grandes e de difícil resolução, são utilizados conjuntos de funções de base para a realização dos estudos teóricos. As funções de base mais utilizadas são as do tipo gaussianas pois é mais fácil resolver integrais desse tipo de função. As funções do tipo gaussianas podem ser escritas em coordenadas cartesianas, como mostra a equação 1.3, de modo que l, m e n são números inteiros, N é a constante de normalização e o valor de r pode ser obtido conforme a equação 1.4 (MORAES, 2008).

$$G(x,y,z) = Nx^l y^m z^n e^{-ar^2} \tag{1.3}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \tag{1.4}$$

A expansão dos orbitais em conjunto fixo de funções de base foi proposto por Roothaan com o objetivo de limitar a variação dos orbitais (ROOTHAN, 1951), e este método ficou conhecido como método de Hartree-Fock-Roothaan.

1.2 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE

Hohenberg e Kohn, 1964, demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por meio do estudo de sua densidade eletrônica, equações 1.5 e 1.6, de tal modo que a energia é dependente da densidade do sistema no estado fundamental, ou seja, a energia é um funcional da densidade. Kohn e Sham, 1965, aperfeiçoaram a DFT utilizando uma abordagem diferente e incluíram um termo referente ao potencial de troca e correlação eletrônica.

$$E_v[\rho(r)] = \int x(r)\rho(r)dr + F[\rho] \tag{1.5}$$

$$F[\rho] = < \Psi \left| \hat{T} + \widehat{V_{ee}} \right| \Psi > \tag{1.6}$$

A DFT busca o estudo das propriedades fundamentais de sistemas moleculares, utilizando como ferramenta a densidade eletrônica. Porém, a relação entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o potencial de ionização apenas pode ser feito utilizando-se um potencial de troca e correlação exato (JENSEN, 1999 apud TRSIC; PINTO, 2009). O que ocasiona resultados diferentes nas energias obtidas pelo método de Kohn-Sham e pelo método de Hartree-Fock.

De modo geral, a utilização de metodologias híbridas, onde as energias de troca são calculadas utilizando-se o método de Hartree-Fock, são mescladas com as energias de correlação e de troca obtida com a DFT com o intuito de otimizar o desempenho das energias calculados utilizando-se o DFT (BECKE, 1993).

2 OS MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

Os métodos semiempíricos recebem essa denominação porque são utilizados parâmetro obtidos empiricamente com o intuito de reduzir o tempo computacional, sem tornar seus resultados muito discrepantes quando relacionados aos obtidos experimentalmente. Sendo utilizados para prever efetiva e qualitativamente algumas propriedades moleculares.

O método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é a base para todos os métodos semiempíricos utilizando atualmente, dentre eles o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), utilizado por exemplo em estudos para otimização de nanotubos de carbono, germânio e silício (VARGAS,2009) e o método AM1 (*Austin Model 1*), também utilizado em estudos para caracterização de propriedades de nanotubos de ZnO (MORAES,2008).

Em 1989 Stewart criou o método PM3 (*Parametrized Model 3*), contando com 21 elementos parametrizados utilizando como base formulações do método AM1. Dentre as implementações feitas, a principal consiste na inclusão de duas gaussianas por átomo ao invés de quatro, na função de repulsão nuclear, como no método AM1 (STEWART, 1989a); (STEWART, 1989b).

Stewart fez uma nova parametrização no método PM3 e implementou o método PM5, aumentando de 21 para 37 elementos parametrizados, no programa MOPAC 2002. Ele implementou o método PM6 no programa MOPAC 2009, aumentando para 70 o número de elementos parametrizados (STEWART, 2007); (MOPAC2009, 2008) e o método PM7 no programa MOPAC 2012, no qual foi feita uma reotimização dos parâmetros implementados no método PM6 (STEWART, 2013); (MOPAC2012, 2012).

O método PM7 é considerado uma nova versão do AM1, PM3 com 83 parametrizações, usando dados experimentais e alguns *ab initio* para os átomos: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Ph, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, + 15 *lathanide sparkles*. Além de redução no tempo computacional, o PM7 é mais preciso e com correção de graves erros do PM3 e AM1 (MOPAC, 2012). A Tabela 3 mostra a comparação entre os métodos semiempíricos quanto ao número de compostos usados para parametrização.

Tabela I: comparações entre métodos semiempíricos.

ANO	MÉTODO	Compostos usados para parametrização experimental	
1977	MNDO	39	Experimental
1985	AM1	~200	Experimental
1989	PM3	~500	Experimental
2007	PM6	> 9000	Experimental e *ab initio*
2012	PM7	> 9000	Experimental e *ab initio*

3 OS MÉTODOS *AB INÍTIO*

Métodos *ab initio* cuja expressão latina significa “desde o princípio” são métodos que buscam a resolução das auto-funções pelo Hamiltoniano fundamental sem parametrizações, ou seja, partindo-se apenas das constantes fundamentais, considerando-se todas as interações eletrônicas em uma molécula (PARR *et al*,1950).

Apresenta como vantagens a confiabilidade e exatidão dos resultados para sistemas de poucos átomos. Portanto, poderiam ser usados como parâmetro para conferir o desempenho de outros resultados calculados com métodos semiempíricos. Entretanto em sistemas muito grandes pode tornar o tempo computacional alto devido ao grande número de combinações causadas pelo elevado número de auto-funções.

APENDICE A – PRINCIPAIS ALGORITMOS DESENVOLVIDOS

1 ALGORITMOS PARA GERAÇÃO DOS MODELOS ARMCHAIR E ZIGZAG BASEADO NO GRAFENO

```
#!/bin/bash
#UEG - UnUCET - Nanotubos das formas [(XY)n]m, com n e m PARES E IMPARES
#FORMA ZIG-ZAG ou BARCO  - v.08- Faz otimizacao com XYZ, PREC - 30/07/2018
#Prof. Dr. JDSANTOS  e Jeziel Rodrigues dos Santos
#./shell-nano-otim-xy-par-impar.sh $1 $2 $3 $4 $5 $6 $7 $8 $9 $10 $11 $12 $13 $14

pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `
n0=$1        #Numero de atomos na base  GaAs, ZnO, ...
m=$2         #Numero de niveis do nanotubo
d=$3         #distancia X-X
tipo=$4      #tipo de crescimento - zig ou bar
atomo1=$5    #Simbolo atomico 1
atomo2=$6    #Simbolo atomico 2
metodo=$7    #Metodo semiempirico - MNDO, AM1, PM3
multi=$8     #Multiplicidades - SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET ...
carga=$9     #Cargas - +2, +1, 0, -1, -2 ...
shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;shift;
metodoAb=$1  #Metodo Ab-initio: HF, RHF, UHF, DFT, ...
baseAb=$2    #Base Ab-initio: 3-21G, 6-31G, lanl2dz, GEN, ...
multiAb=$3   #Multiplicidades  abinitio: 1, 2, 3, 4 ...
cargaAb=$4   #Cargas - +2, +1, 0, -1, -2 ...
grad=$5      #Gradiente procurado
fatd1=1.0  #fator de D1=fatd1*D1
fatd2=1.0  #fator de D2=fatd2*D2
fatd3=1.0  #fator de D3=fatd3*D3
otimd=1.0  #otimizador de distancia
otima=1.0  #otimizador de angulo
otimt=1.0  #otimizador de torsao
#Exemplos:
if [ "${tipo}" = "zig" ]
then
   #Crescimento ZIG-ZAG
  n=` echo "${n0}"|bc -l ` #numero de atomos X na base
  nome=nano${tipo}-${atomo1}${atomo2}-n${n}-m${m}-${metodo}-${multi}-c${carga}
  te=` echo "scale=10;(0.0000*2*${pi}/${n})"|bc -l `  #angulo inicial; zero grau
  dte=` echo "scale=10;(2*${pi}/${n})"|bc -l ` #incremento do angulo
  D1=`echo "scale=10;${fatd1}*(2*${d}*c(${pi}/6))"|bc -l ` # distancia basica X-X
  ra=`echo "scale=10;(${D1})/(sqrt(2 - 2*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l ` #raio ZIG-ZAG
  #curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l ` # distancia basica do ZIG-ZAG
  inc1=0.00000
```

```
  inc2=` echo "scale=10;1.0000*(${pi}/${n})"|bc -l ` #angulo inicial de Y
  incte=` echo "scale=10;1.0000*(${pi}/${n})"|bc -l ` #incremento do angulo no
nivel
  D2=`echo "scale=10;${fatd2}*(${d}*s(${pi}/6))"|bc -l `  # incr D2*fat2
  D3=`echo "scale=10;${fatd3}*(${d} + ${d}*s(${pi}/6))"|bc -l `  # incr D3*fat3
  tx=`echo "scale=10;-${ra}*c(${te} + ${inc1})"|bc -l ` #translacao em x
  ty=`echo "scale=10;-${ra}*s(${te} + ${inc1})"|bc -l ` #translacao em y
  z2=`echo "scale=10;0.0000*s(${pi}/6)"|bc -l `   #coord z2
#   echo "  ${metodo} PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
${nome}.dat
#   echo "  DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK ${multi} CHARGE=${carga}  " >>
${nome}.dat
   echo "  ${metodo} UHF CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET
T=19999999 + " > ${nome}.dat
   echo "  DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK ${multi}
CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
   echo "  ${nome}" >> ${nome}.dat
   echo "         " >> ${nome}.dat
   j=1
   while [ ${j} -le ${m} ]
   do

    i=1
    while [ ${i} -le ${n} ]
    do
      x1=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${inc1})"|bc -l `   #coord x1
      y1=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${inc1})"|bc -l `  #coord y1
      x2=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${inc2})"|bc -l `   #coord x2
      y2=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${inc2})"|bc -l `  #coord y2
      echo "${atomo1} ${x1}  1  ${y1}  1  ${z2}  1 " >> ${nome}.dat
      echo "${atomo2} ${x2}  1  ${y2}  1  ${D2}  1 " >> ${nome}.dat
      te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l `
      i=` expr ${i} + 1 `
    done
      z2=` echo "scale=10;${z2} + ${D3}"|bc -l `
      D2=` echo "scale=10;${D2} + ${D3}"|bc -l `
      inc1=` echo "scale=10;${inc1} + ((-1)^(${j}-1))*${incte}"|bc -l `
      inc2=` echo "scale=10;${inc2} + ((-1)^(${j}-1))*${incte}"|bc -l `
      j=` expr ${j} + 1 `

   done
  /opt/mopac/MOPAC2016.exe  ${nome}.dat
  conv-xyz-dat-gjf-supercomputador.sh  ${nome} ${metodoAb}  ${baseAb}
${cargaAb} ${multiAb}   14   24
#  conv-arc-dat-gjf.sh ${nome} ${metodoAb} ${baseAb} ${cargaAb} ${multiAb}
#  echo "batg03-vulc ${nome} " >> fila-abinitio-varredor.sh
#  batg03-vulc ${nome}
#  grep -H "SCF Done" ${nome}.log >> energias-abi-varredor.sh
else
   #Crescimento BARCO
```

```
  n=` echo "${n0}"|bc -l ` #numero de carbono vezes quatro
  nome=nano${tipo}-${atomo1}${atomo2}-n${n}-m${m}-${metodo}-${multi}-
c${carga}

  te=` echo "scale=10;0.0000*(2*${pi}/${n})"|bc -l ` # angulo
  te0=` echo "scale=10;2*${pi}/${n}"|bc -l ` # angulo
  incte=` echo "scale=10;${pi}/${n}"|bc -l ` #incremento do angulo de nivel
  dte=` echo "scale=10;(2*${pi}/${n})"|bc -l ` #incremento do angulo maior - Zn-
Zn
  D1=`echo "scale=10;${fatd1}*(2*(${d} + ${d}*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l ` #
distancia basica do BARCO
  ra=`echo "scale=10;(${D1})/(sqrt(2 - 2*c(2*${pi}/${n})))"|bc -l ` #raio BARCO
  #curv=`echo "scale=10;1/${ra}"|bc -l ` # curvatura BARCO
  #echo "curv=${curv}"
  inc=0.00000
  dte1=` echo "scale=10;${fatd2}*(${te0}/3)"|bc -l ` #incremento do angulo
menor - Zn-O
  D3=`echo "scale=10;${fatd3}*(${d}*s(${pi}/3))"|bc -l ` # incr em z2*fatdz2
  dz1=`echo "scale=10;${d}*s(${pi}/3)"|bc -l `  # incremento em z1
  #dz2=`echo "scale=10;${fatdz2}*(2*${d}*s(${pi}/3))"|bc -l ` # incr em z2*fatdz2
  tx=`echo "scale=10;-${ra}*c(${te} + ${inc})"|bc -l `     #translacao em x
  ty=`echo "scale=10;-${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l `     #translacao em y
  z1=`echo "scale=10;0.0000*s(${pi}/6)"|bc -l `            #coord z1
#   echo "  ${metodo}  PREC  SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 + " >
${nome}.dat
#   echo "  DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK ${multi} CHARGE=${carga}  " >>
${nome}.dat
  echo "  ${metodo} UHF CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET
T=19999999 + " > ${nome}.dat
  echo "  DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK ${multi}
CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
  echo "  ${nome}" >> ${nome}.dat
  echo "         " >> ${nome}.dat
 j=1
 while [ ${j} -le ${m} ]
 do

   i=1
   while [ ${i} -le ${n} ]
   do
    x1=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${inc})"|bc -l `      #coord x1
    y1=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${inc})"|bc -l `      #coord y1
    x2=`echo "scale=10;${tx} + ${ra}*c(${te} + ${dte1} + ${inc})"|bc -l `  #coord x2
    y2=`echo "scale=10;${ty} + ${ra}*s(${te} + ${dte1} + ${inc})"|bc -l `  #coord y2
   echo "${atomo1}   ${x1}  1  ${y1}   1   ${z1}  1 " >> ${nome}.dat
   echo "${atomo2}   ${x2}  1  ${y2}   1   ${z1}  1 " >> ${nome}.dat
    te=` echo "scale=10;${te} + ${dte}"|bc -l `
    #z1=` echo "scale=10;${z1} + ((-1)^${i})*${dz1}"|bc -l `
    i=` expr ${i} + 1 `
   done
```

```
    z1=` echo "scale=10;${z1} + ${D3}"|bc -l `
    inc=` echo "scale=10;${inc} + ((-1)^(${j}))*${incte}"|bc -l `

    j=` expr ${j} + 1 `

  done
  #rasmol -mopac ${nome}.dat
  /opt/mopac/MOPAC2016.exe  ${nome}.dat
  conv-xyz-dat-gjf-supercomputador.sh  ${nome} ${metodoAb}  ${baseAb}
${cargaAb} ${multiAb}   14   24
#  conv-arc-dat-gjf.sh ${nome} ${metodoAb} ${baseAb} ${cargaAb} ${multiAb}
#  echo "batg03-vulc ${nome} " >> fila-abinitio-varredor.sh
#  batg03-vulc ${nome}
#  grep -H "SCF Done" ${nome}.log >> energias-abi-varredor.sh
fi
```

2 ALGORITMOS PARA ADIÇÃO DE HIDROGÊNIO NAS EXTREMIDADES

```
#!/bin/bash
#adiciona nas pontas H nos BNNTSW
#Jeziel Rodrigues dos Santos e Prof. Dr. José Divino dos Santos
echo  > temp1; rm temp1; echo  > temp2 ; rm temp2;
nome=nanobar-BN-n8-m8;
n=` echo ${nome}.mol |cut  -d- -f3 |cut -d"n" -f2 `;
m=` echo ${nome}.mol |cut  -d- -f4 |cut -d"m" -f2 ` ;
nat=` echo "2*${n}*${m}"|bc `; nl=` echo "${nat} + 2"|bc `;
i=3; p1=3; p2=4; p3=20;
while [ ${i} -le ${nl} ];
do
  if [ ${i} -eq  ${p1} ];
  then
      fd=1.63;
      v1=(` head -${p1} ${nome}.mol|tail -1|awk '{print $1"   "$2"   "$3"   "$4"   "}'
`)  ;
      v2=(` head -${p2} ${nome}.mol|tail -1|awk '{print $1"   "$2"   "$3"   "$4"
"}'`)  ;
      v3=(` head -${p3} ${nome}.mol|tail -1|awk '{print $1"   "$2"   "$3"   "$4"   "}'
`) ;
      mx=` echo "(${v2[1]} + ${v3[1]})/2"|bc -l `;
      my=` echo "(${v2[2]} + ${v3[2]})/2"|bc -l `;
      mz=` echo "(${v2[3]} + ${v3[3]})/2"|bc -l `;
      vhx=` echo "${fd}*(${v1[1]} - ${mx})"|bc -l `;
      vhy=` echo "${fd}*(${v1[2]} - ${my})"|bc -l `;
      vhz=` echo "${fd}*(${v1[3]} - ${mz})"|bc -l `;
      head -${i} ${nome}.mol|tail -1|awk '{print $1"   "$2"   "$3"   "$4"   "}' >>
temp1;
      echo "H ${vhx}   ${vhy}    ${vhz}   " >> temp1 ;
      else  head -${i} ${nome}.mol|tail -1|awk  '{print $1"   "$2"   "$3"   "$4"   "}'
>> temp1 ;
  fi ;
      i=` expr ${i} + 1 `;
      p1=` expr ${p1} + 2 `;
      p2=` expr ${p1} + 1 `;
      p3=` expr ${p1} + 17 `;
done
```

3 ALGORITMOS PARA ROTAÇÃO E TRANSLAÇÃO

```
#!/bin/bash
#Rotacao em X e translacao de moleculas - v.01 - 08/09/2016
#colocar nome

nome1=$1  #Arquivo *.mol (sem .mol)
nome2=$2  #Nome do arquivo novo
transx=$3 #Transção em X
transy=$4 #Translação em Y
transz=$5 #Translação em Z
te=$6     #Angulo de rotção no plano XY, em graus
n=$7      #Número de repetições


pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `

nl=` wc -l ${nome1}.mol|awk '{print $1}' `

natom=`echo "(${n} + 1)*(${nl} -2)"|bc`

###Faz o cabecalho do arquivo

echo " ${natom} " > ${nome2}.mol
echo "          " >> ${nome2}.mol

####leitura dos atomos e coordenadas

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

   at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
    x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
    y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
    z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

  echo "${at} ${x} ${y} ${z} " >> ${nome2}.mol

  i=` expr ${i} + 1 `

done


####Faz a rotacao em X e a translacao
dte=${te}
dtx=${transx}
dty=${transy}
dtz=${transz}
inc=0.0001
j=1
```

```
while [ ${j} -le ${n} ]
do

  i=3
  while [ ${i} -le ${nl} ]
  do

      at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
       x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
       y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
       z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

      tempat=${at}
#       tempx=` echo "scale=4;${x}*c(${pi}*${te}/180) - ${y}*s(${pi}*${te}/180) +
${transx} + ${inc}"|bc -l`
#       tempy=` echo "scale=4;${x}*s(${pi}*${te}/180) + ${y}*c(${pi}*${te}/180) +
${transy} + ${inc}"|bc -l`
#       tempz=` echo "scale=4;${z} + ${transz} + ${inc}"|bc -l `

      tempy=` echo "scale=4;${y}*c(${pi}*${te}/180) - ${z}*s(${pi}*${te}/180) +
${transy} + ${inc}"|bc -l`
      tempz=` echo "scale=4;${y}*s(${pi}*${te}/180) + ${z}*c(${pi}*${te}/180) +
${transz} + ${inc}"|bc -l`
      tempx=` echo "scale=4;${x} + ${transx} + ${inc}"|bc -l `

     echo "${tempat} ${tempx} ${tempy} ${tempz} " >> ${nome2}.mol

     i=` expr ${i} + 1 `

  done

   j=` expr ${j} + 1 `

  te=` echo "scale=4;${te} + ${dte}"|bc -l`
  transx=` echo "scale=4;${transx} + ${dtx}"|bc -l`
  transy=` echo "scale=4;${transy} + ${dty}"|bc -l`
  transz=` echo "scale=4;${transz} + ${dtz}"|bc -l`

done
```

########################ROTAÇÃO EM Y################################

```
#!/bin/bash
#Rotacao em Y e translacao de moleculas - v.01 - 08/09/2016
#Prof. Dr. José Divino dos Santos e Jeziel Rodrigues dos Santos

nome1=$1  #Arquivo *.mol (sem .mol)
nome2=$2  #Nome do arquivo novo
transx=$3 #Transção em X
```

```
transy=$4 #Translação em Y
transz=$5 #Translação em Z
te=$6     #Angulo de rotção no plano XY, em graus
n=$7      #Número de repetições


pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `

nl=` wc -l ${nome1}.mol|awk '{print $1}' `

natom=`echo "(${n} + 1)*(${nl} -2)"|bc`

###Faz o cabecalho do arquivo

echo " ${natom} " > ${nome2}.mol
echo "          " >> ${nome2}.mol

####leitura dos atomos e coordenadas

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

   at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
    x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
    y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
    z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

  echo "${at} ${x} ${y} ${z} " >> ${nome2}.mol

  i=` expr ${i} + 1 `

done


####Faz a rotacao em y e a translacao
dte=${te}
dtx=${transx}
dty=${transy}
dtz=${transz}
inc=0.0001
j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

   i=3
   while [ ${i} -le ${nl} ]
   do

      at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
```

```
        x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
        y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
        z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

       tempat=${at}
#       tempx=` echo "scale=4;${x}*c(${pi}*${te}/180) - ${y}*s(${pi}*${te}/180) +
${transx} + ${inc}"|bc -l`
#       tempy=` echo "scale=4;${x}*s(${pi}*${te}/180) + ${y}*c(${pi}*${te}/180) +
${transy} + ${inc}"|bc -l`
#       tempz=` echo "scale=4;${z} + ${transz} + ${inc}"|bc -l `

       tempz=` echo "scale=4;${z}*c(${pi}*${te}/180) - ${x}*s(${pi}*${te}/180) +
${transz} + ${inc}"|bc -l`
       tempx=` echo "scale=4;${z}*s(${pi}*${te}/180) + ${x}*c(${pi}*${te}/180) +
${transx} + ${inc}"|bc -l`
       tempy=` echo "scale=4;${y} + ${transy} + ${inc}"|bc -l `

      echo "${tempat} ${tempx} ${tempy} ${tempz} " >> ${nome2}.mol

      i=` expr ${i} + 1 `

  done

    j=` expr ${j} + 1 `

   te=` echo "scale=4;${te} + ${dte}"|bc -l`
   transx=` echo "scale=4;${transx} + ${dtx}"|bc -l`
   transy=` echo "scale=4;${transy} + ${dty}"|bc -l`
   transz=` echo "scale=4;${transz} + ${dtz}"|bc -l`

done

##########################ROTAÇÃO EM Z#############################
#!/bin/bash
#Rotacao em Z e translacao de moleculas - v.01 - 08/09/2016
#Prof. Dr. José Divino dos Santos e Jeziel Rodrigues dos Santos

nome1=$1  #Arquivo *.mol (sem .mol)
nome2=$2  #Nome do arquivo novo
transx=$3 #Transção em X
transy=$4 #Translação em Y
transz=$5 #Translação em Z
te=$6     #Angulo de rotção no plano XY, em graus
n=$7      #Número de repetições


pi=` echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l `

nl=` wc -l ${nome1}.mol|awk '{print $1}' `
```

```
natom=`echo "(${n} + 1)*(${nl} -2)"|bc`

###Faz o cabecalho do arquivo

echo " ${natom} " > ${nome2}.mol
echo "          " >> ${nome2}.mol

####leitura dos atomos e coordenadas

i=3
while [ ${i} -le ${nl} ]
do

   at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
    x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
    y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
    z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

  echo "${at} ${x} ${y} ${z} " >> ${nome2}.mol

  i=` expr ${i} + 1 `

done


####Faz a rotacao em Z e a translacao
dte=${te}
dtx=${transx}
dty=${transy}
dtz=${transz}
inc=0.0001
j=1
while [ ${j} -le ${n} ]
do

   i=3
   while [ ${i} -le ${nl} ]
   do

      at=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $1}' `
       x=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $2}' `
       y=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $3}' `
       z=` head -${i} ${nome1}.mol|tail -1|awk '{print $4}' `

      tempat=${at}
      tempx=` echo "scale=4;${x}*c(${pi}*${te}/180) - ${y}*s(${pi}*${te}/180) +
${transx} + ${inc}"|bc -l`
      tempy=` echo "scale=4;${x}*s(${pi}*${te}/180) + ${y}*c(${pi}*${te}/180) +
${transy} + ${inc}"|bc -l`
      tempz=` echo "scale=4;${z} + ${transz} + ${inc}"|bc -l `
```

```
      echo "${tempat} ${tempx} ${tempy} ${tempz} " >> ${nome2}.mol

      i=` expr ${i} + 1 `

  done

    j=` expr ${j} + 1 `

   te=` echo "scale=4;${te} + ${dte}"|bc -l`
   transx=` echo "scale=4;${transx} + ${dtx}"|bc -l`
   transy=` echo "scale=4;${transy} + ${dty}"|bc -l`
   transz=` echo "scale=4;${transz} + ${dtz}"|bc -l`

done
```

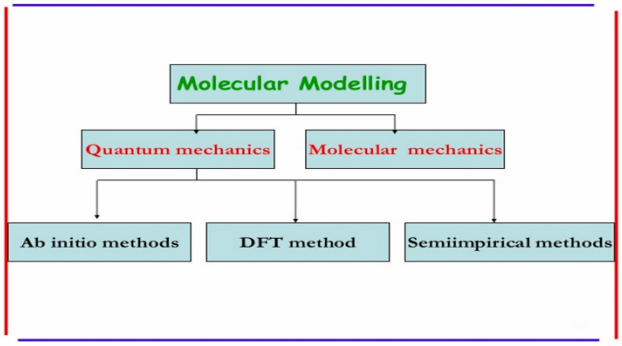
APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Transformations of crystalline planes of Boron Nitride in nanostructures using computational simulation

J. R. dos Santos[1], J. D. dos Santos[1]
[1]Universidade Estadual de Goiás, Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Anápolis GO, Brasil.
e-mail: prof.jeziel@gmail.com, jdsantos@ueg.br

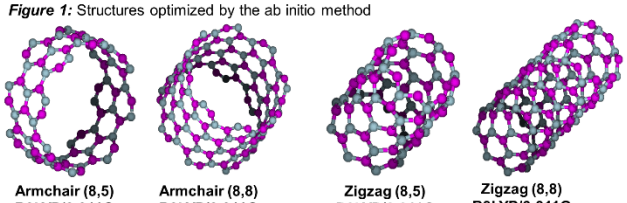
INTRODUCTION Since the first fullerenes [3] call and as the first series of carbon nanotubes [2], a list of nanotubes has been presented, especially the so-called inorganic nanotubes [4]. Among the inorganic nanotubes, boron nitride has been drawing the attention of the community to a larger chemical substrate in relation to a carbon nanotube, presenting the same hexagonal geometry in the plane. Studying such structures is necessary by their own application as, for example, a mechanical growth force, high thermal conductivity [6], resistance to flow and applicability to biocompatibility [1]. Understanding and relating how the general properties of boron nitride nanotubes with their geometry can aid in the enhancement and development of new devices with specific purposes [5]. In this context, the theoretical studies can aid the understanding and prediction of the properties of BN nanotubes.

Methodology



- **In figure 1 we have the nanotubes optimized in the ab initio method.**

Figure 1: Structures optimized by the ab initio method



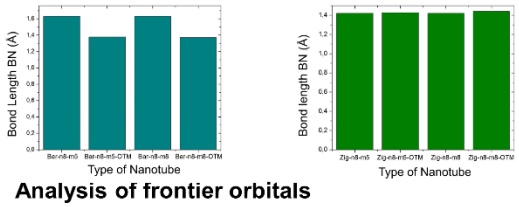
Armchair (8,5) B3LYP/6-311G | Armchair (8,8) B3LYP/6-311G | Zigzag (8,5) B3LYP/6-311G | Zigzag (8,8) B3LYP/6-311G

Results and discussion

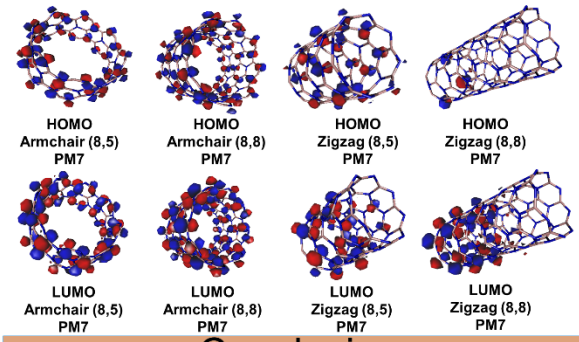
- **Analysis of some physical properties of optimized structures.**

Type of Structure	Number of B atoms	Number of N atoms	Radius of the nanotube (Å)	Length of the nanotube (Å)	Energy (eV)
Armchair (n8-m5)	40	40	11,17	5,05	-86724,68
Armchair (n8-m8)	64	64	11,23	8,61	-138794,93
Zigzag (n8-m5)	40	40	5,61	9,45	-86722,16
ZigZag (n8-m8)	64	64	5,60	15,89	-138786,43

Figure 2: Comparison of non-optimized and optimized



- **Analysis of frontier orbitals**



HOMO Armchair (8,5) PM7 | HOMO Armchair (8,8) PM7 | HOMO Zigzag (8,5) PM7 | HOMO Zigzag (8,8) PM7

LUMO Armchair (8,5) PM7 | LUMO Armchair (8,8) PM7 | LUMO Zigzag (8,5) PM7 | LUMO Zigzag (8,8) PM7

Conclusion

Armchair structures were more stable energetically than their zigzag isomers, the most stable being the longest. Through the analysis of orbitals it was observed that the structure with greater potential of electrical conductivity will be the Zigzag of greater length.

Acknowledgments

FAPEG

References

[1] CHUNYI, Z , YOSHIO,B, CHENCHUN, T, DMITRI, G. Boron nitride nanotubes Materials Science and Engineering R. p.92-111, 2010
[2] IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. Nature 1993, 363, 603–605.
[3] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R.E. C60: Buckminsterfullerene. Nature 1985, 318, 162–163..
[4] REMSKAR, M. Inorganic Nanotubes. Advanced Materials, 16, 1497-1504, 2004.
[5] WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; CHEN, Y.; MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts. Chemistry of Materials, 18, 547-553, 2006.
[6] LEE, D.; LEE, B.; PARK, K. H.; RYU, H. J.; JEON, S.; HONG, S. H.Scalable Exfoliation Process for Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets by Hydroxide-Assisted Ball Milling. Nano Lett. 2015, 15, 1238−1244.

APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

V Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG

ESTUDO TEÓRICO DE DIFERENTES ESTRUTURAS DE NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO SINGLE-WALLED DO TIPO ARMCHAIR (n,m)

Jeziel Rodrigues dos Santos (PG) (prof.jeziel@gmail.com); UEG- CCET; José Divino dos Santos (PQ) (jdsantos@ueg.br); UEG- CCET.

INTRODUÇÃO

Desde a obtenção dos primeiros fulerenos [3] e as primeiras sínteses de nanotubos de carbono [2], uma vasta lista de nanotubos vem sendo propostas, principalmente os chamados nanotubos inorgânicos [4]. Entre os nanotubos inorgânicos, o Nitreto de Boro vem chamando a atenção da comunidade cientifica por possuir maior estabilidade química em relação aos nanotubos de carbono, apresentando a mesma geometria hexagonal no plano. Estudar tais estruturas faz-se necessário por sua vasta aplicação como, por exemplo, a obtenção de reforço mecânico, alta condutividade térmica [6], resistência ao escoamento e aplicabilidade a biocompatibilidade [1]. Compreender e relacionar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de Nitreto de Boro com sua geometria pode auxiliar no aprimoramento e no desenvolvimento de novos dispositivos com finalidades específicas [5]. Neste contexto, estudos teóricos podem auxiliar no entendimento e predição de propriedades de nanotubos de BN.

OBJETIVO

Analisar a estabilidade e as modificações nos orbitais de fronteira **HOMO-LUMO** de modelos de nanotubos de BN do tipo Armchair com variação de numero de átomos, tamanhos e raios obtidos através do enrolamento do plano de simetria do grafeno.

METODOLOGIA

Otimização das estruturas nos métodos: semi empiros (PM7) e *ab initio* (B3LYP/6-311G)

Script para gerar nanos BN do tipo Armchair em Shell Bash e awk

Análise de Cargas, Energias e Orbitais de Fronteiras (HOMO-LUMO).



Figura1: Estruturas otimizadas através do método B3LYP com base 6-311G. a) (8,5) ; b) (8,6) c) (8,8) d) (9,5)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados estruturais e eletrônicos analisados foram realizados por simulação computacional com base nas aproximações quânticas. Realizou-se a construção das estruturas através da construção de um software para enrolamento de planos com simetria do grafeno e assim a construção dos nanotubos. Na tabela 1 podem ser encontrados os valores de propriedades físicas para cada estrutura analisada.

Propriedades Físicas	Estrutura Armchair(8,5)	Estrutura Armchair(8,6)	Estrutura Armchair(8,8)	Estrutura Armchair(9,5)
Raio do nanotubo (Å)	12,49	12,49	12,49	14,43
Comprimento (Å)	4,85	6,12	8,53	4,85

Tabela 1: Valores de raios e comprimentos de cada Estrutura gerada.

Após os nanotubos prontos, foram feitas otimizações das estruturas usando os métodos de aproximação quântica, obtendo os resultados mostrados na tabela 2. Também foram feitas análises nos orbitais de fronteira **HOMO-LUMO** como mostrado nas figuras 2 e 3.

métodos	Estrutura Armchair(8,5)	Estrutura Armchair(8,6)	Estrutura Armchair(8,8)	Estrutura Armchair(9,5)
PM7	-9.783,29 eV	-11.749,16 eV	-15.680,91 eV	-11.006,91 eV
B3LYP /6-311G	-86.724,67 eV	-104.081,68 eV	-138.794,93 eV	-97.565,97 eV

Tabela 2: Valores de convergência de Energias em diferentes métodos.

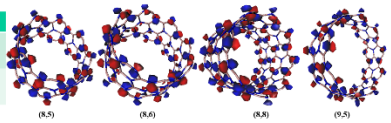


Figura 2: Orbital de Fronteira HOMO.

Como observado nas figuras 2 e 3 os orbitais **HOMO** e **LUMO** se concentraram nos átomos de "N" e "B" respectivamente. Na tabela 3 e 4 temos os valores respectivos dos orbitais e de gap de energia.

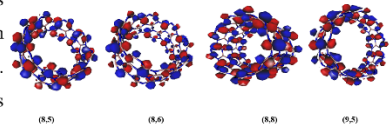


Figura 3: Orbital de Fronteira LUMO.

	Estrutura Armchair(8,5)	Estrutura Armchair(8,6)	Estrutura Armchair(8,8)	Estrutura Armchair(9,5)
HOMO Energia / eV	-8,49	-8,33	-8,40	-8,48
LUMO Energia / eV	-2,46	-2,64	-2,51	-2,43

Tabela 3: Valores dos Orbitais de **HOMO-LUMO**.

Estruturas	Estrutura Armchair (8,5)	Estrutura Armchair(8,6)	Estrutura Armchair(8,8)	Estrutura Armchair(9,5)
Valores do gap gap=|HOMO – LUMO|	6,03 eV	5,69 eV	5,89 eV	6,05eV

Tabela 4: Valores de Gap de Energia para cada estrutura.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram construídas estruturas nanométricas de Nitreto de Boro enrolados na conformação Armchair (n,m) através de software desenvolvidos em linguagem de programação shell bash e awk. Com os cálculos obtidos dos orbitais de fronteira observou-se que a estrutura (b) segue uma maior condutividade elétrica.

AGRADECIMENTOS

FAPEG
Universidade Estadual de Goiás

REFERÊNCIAS

[1] CHUNYI, Z , YOSHIO,B, CHENCHUN, T, DMITRI, G. Boron nitride nanotubes Materials Science and Engineering R. p.92-111, 2010
2[] IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. Nature 1993, 363, 603–605.
[3] KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R.E. C60: Buckminsterfullerene. Nature 1985, 318, 162–163..
[4] REMSKAR, M. Inorganic Nanotubes. Advanced Materials, 16, 1497-1504, 2004.
[5] WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; CHEN, Y.; MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts. Chemistry of Materials, 18, 547-553, 2006.
[6] LEE, D.; LEE, B.; PARK, K. H.; RYU, H. J.; JEON, S.; HONG, S. H.Scalable Exfoliation Process for Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets by Hydroxide-Assisted Ball Milling. Nano Lett. 2015, 15, 1238−1244.

APÊNDICE C – ARTIGO SUBMETIDO

Journal of the Brazilian Chemical Society

Journal of the Brazilian Chemical Society

Theoretical study of sarin adsorption on (12,0) boron nitride nanotube doped with silicon atoms

Journal:	*Journal of the Brazilian Chemical Society*
Manuscript ID	JBCHS-2019-0400
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	09-Jul-2019
Complete List of Authors:	Santos, Jeziel; Universidade Estadual de Goiás Longo, Elson; Universidade Federal de São Carlos Vital de Oliveira, Osmair; Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Santos, José; Universidade Estadual de Goiás
Keyword:	Nerve agent sarin, Gas sensor, Boron nitride nanotube, DFT
Please, specify if the submission is for a Regular Issue or Special Issue:	Regular Issue

SCHOLARONE™
Manuscripts