



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

Jeziel Rodrigues dos Santos^{1*} (PG), José Divino dos Santos² (PQ)

*prof.jeziel@gmail.com

^{1,2}Universidade Estadual de Goiás- Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas

Resumo: Os nanotubos podem ser classificados com relação a sua simetria em quirais e aquirais (armchair e zigzag). Diversas metodologias vêm sendo utilizadas para a síntese desses nanotubos, logo, espera-se que as estruturas obtidas na síntese apresentem diferentes características estruturais (diâmetro, comprimento e espessura da parede). Neste trabalho será proposto um estudo teórico de nanotubos de nitreto de boro armchair (n,m) de parede simples. Os modelos foram obtidos através do enrolamento de um plano de átomos, utilizando algoritmos escritos em linguagem de programação. A partir das coordenadas dos átomos foram feitas as otimizações das estruturas utilizando os métodos semi-empírico (PM7) e *ab initio* (B3LYP/6-311G). Observou-se graficamente uma boa convergência de energia na utilização do método *ab initio*, porém um grande tempo de simulação computacional em relação ao método semi-empírico. As diferenças de energias |HOMO-LUMO| foram calculadas, para que se possa observar qual estrutura possuiu um menor *gap* de energia. Conclui-se que a estrutura armchair (8,6) possui uma maior condutividade elétrica entre as estudadas visto que possui um menor *gap* de energia.

Palavras-chave: Simulação computacional, Nanotecnologia, Orbitais de Fronteira, Estabilidade Química, *band gap*.

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 científica por possuir maior estabilidade química em relação a 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 das propriedades dos nanotubos de BN. O presente trabalho analisa a estabilidade e as modificações nos orbitais de fronteira HOMO-LUMO de modelos de nanotubos de nitreto de boro (BN) Armchair (n,m), com variação de número de átomos, tamanho e raio obtidos através do enrolamento de planos de átomos obtidos da simetria do grafeno, utilizando algoritmos escritos em linguagem de programação Shell Bash e awk. Para análise, comparação e otimização das estruturas foram usados os métodos de aproximação quântica semi-empírico PM7 e *ab initio* B3LYP/6-311G.

Material e Métodos

A química computacional, através da modelagem molecular, vem se apresentando como uma grande e importante ferramenta para o avanço de estudos de sistemas muito pequenos como, por exemplo, compostos nanoestruturados, e o interesse pelo seu uso vem aumentando em função do crescente desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas e do aumento do número de métodos aprimorados disponíveis. Com a modelagem molecular, torna-se possível desenvolver algoritmos capazes de calcular estruturas moleculares específicas e prever suas propriedades eletrônicas em diferentes meios. Quando falamos em métodos de modelagem molecular as duas aproximações que têm sido mais usadas em estudos, são as aproximações clássicas que inclui os métodos de mecânica molecular e dinâmica molecular e as aproximações quânticas, que incluem os métodos *ab initio* e semi-empíricos. Será cômodo a utilização das aproximações quânticas tanto os métodos semi-empíricos como, por exemplo, PM7 (usado neste trabalho) e os métodos *ab initio* como por exemplo B3LYP/6-311G (também usado neste trabalho). Os nanotubos foram desenvolvidos por coordenadas cartesianas. Após as estruturas de repetições prontas, foi construído um software na linguagem shell bash e awk para a repetição e enrolamento das estruturas, formando assim os nanotubos do tipo Armchair (n,m). Para visualização dos nanotubos foi utilizado o

software livre gmolten. Para visualização dos orbitais de fronteira, usou-se o software livre gabedit

Resultados e Discussão

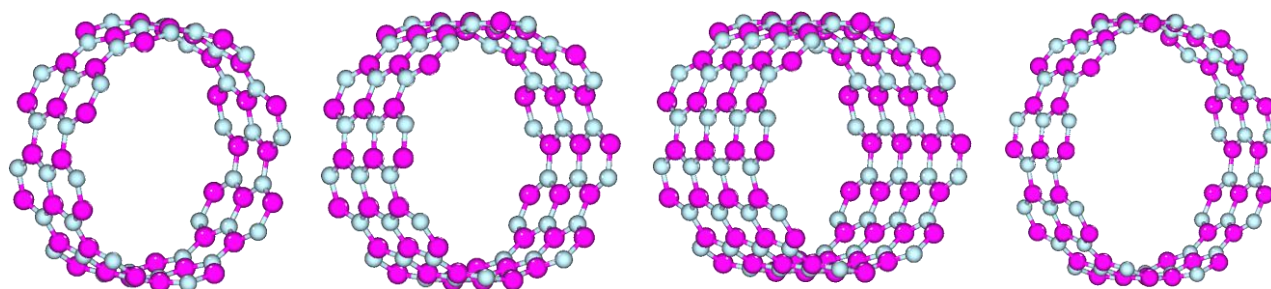
Os dados eletrônicos e estruturais a serem analisados foram realizadas por simulação computacional com base nas aproximações quânticas. Realizou-se a construção dos planos de nitreto de boro armchair (n,m) na conformação do grafeno por coordenadas cartesianas do tipo (8,5), (8,6), (8,8) e (9,5) e construiu-se um software para o enrolamento do plano para formação dos nanotubos (como mostrado na figura 1) usando linguagens de programação shell bash e awk. Na Tabela 1 pode-se observar os valores teóricos obtidos para os raios e tamanhos das estruturas desenvolvidas.

Tabela 1: Valores dos raios e comprimentos de cada estrutura em Ângstrom.

Propriedades	Estrutura armchair(8,5)	Estrutura armchair(8,6)	Estrutura armchair(8,8)	Estrutura armchair(9,5)
Raio do nanotubo (n) Ângstrom	12,49048	12,49048	12,49048	14,43353
Comprimento (m) Ângstrom	4,84974	6,11697	8,526227	4,84974

Após os nanotubos prontos, foram feitas otimizações de estruturas usando os métodos de aproximação quântica, obtendo os resultados mostrados na tabela 2.

Figura 1: Estruturas otimizadas com B3LYP/ 6-311G





Estrutura
armchair(8,5)

(a)

Estrutura
armchair(8,6)

(b)

Estrutura
armchair(8,8)

(c)

Estrutura
armchair(9,5)

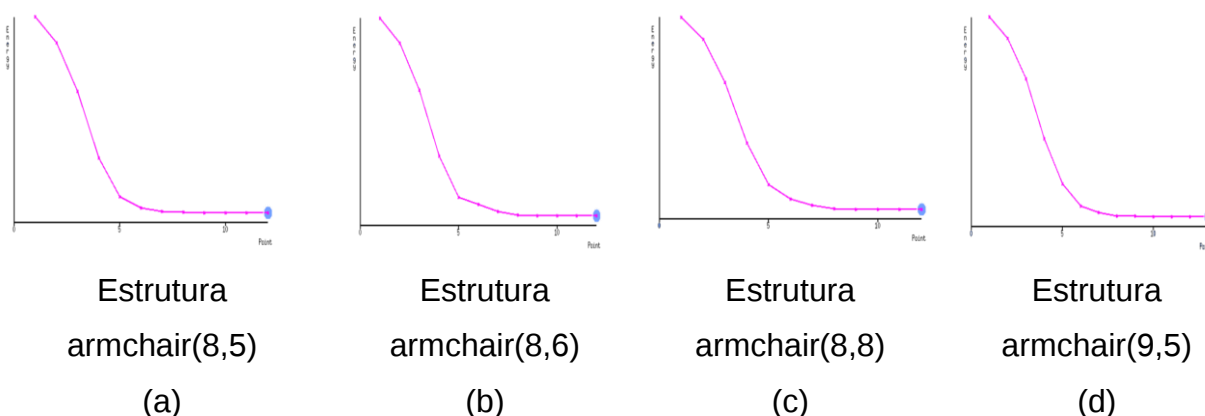
(d)

Tabela 2: Valores de convergência de energias para da estrutura em diferentes métodos.

métodos	Estrutura armchair(8,5)	Estrutura armchair(8,6)	Estrutura armchair(8,8)	Estrutura armchair(9,5)
PM7	-943943,848209 kJ/mol	-1133621,50071 kJ/mol	-1512976,959124 kJ/mol	-1062005,772329 kJ/mol
B3LYP	-8367657,091708 kJ/mol	-10042352,4584 kJ/mol	-13391671,76228 kJ/mol	-9413682,810175 kJ/mol
/6-311G				

A figura 2 nos mostra graficamente uma boa convergência da energia utilizando o método *ab initio*, sendo que esses resultados serão analisados em trabalhos posteriores para observarmos melhor a tendência do método à medida que se aumenta drasticamente os valores de raio e comprimento das estruturas. Foi observado também que o método *ab initio* necessitou de um tempo maior de simulação computacional em relação ao método semi-empírico.

Figura 2: Convergência de energias para as estruturas propostas usando método *ab initio* HF B3LYP/6-311G.



Foram realizadas as simulações dos orbitais de fronteiras, HOMO e LUMO como mostrado nas figuras 3 e 4, e calculado o gap de energia para cada estrutura. A

Figura 3 e 4 mostra as regiões de maior interação nos orbitais HOMO e LUMO respectivamente nas diferentes estruturas. Na Tabela 3 podemos observar os valores encontrados para ambos os orbitais.

Figura 3: Simulação computacional das regiões de orbitais de fronteira HOMO, usando o método PM7

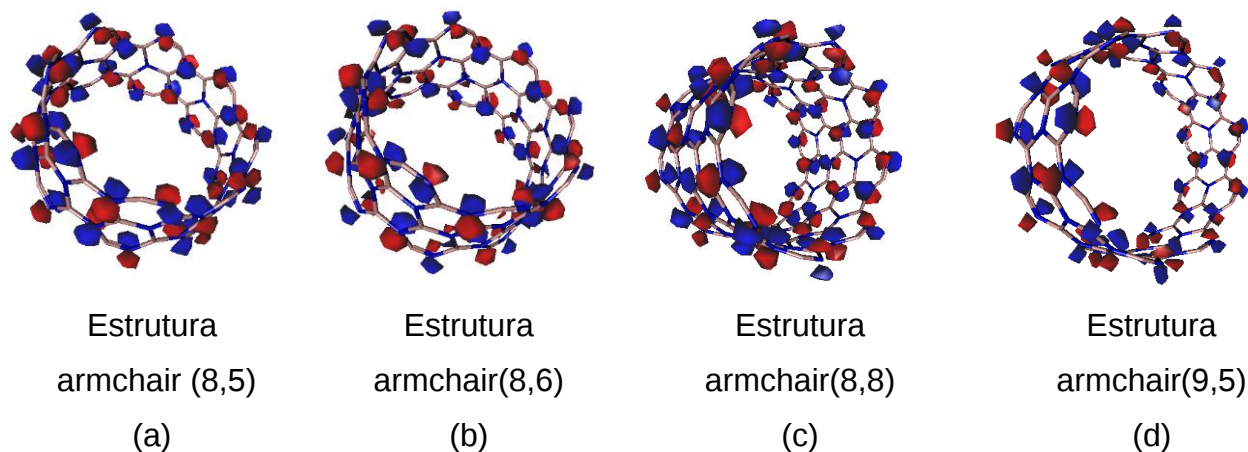


Figura 4: Simulação computacional das regiões de orbitais de fronteira LUMO, usando o método PM7

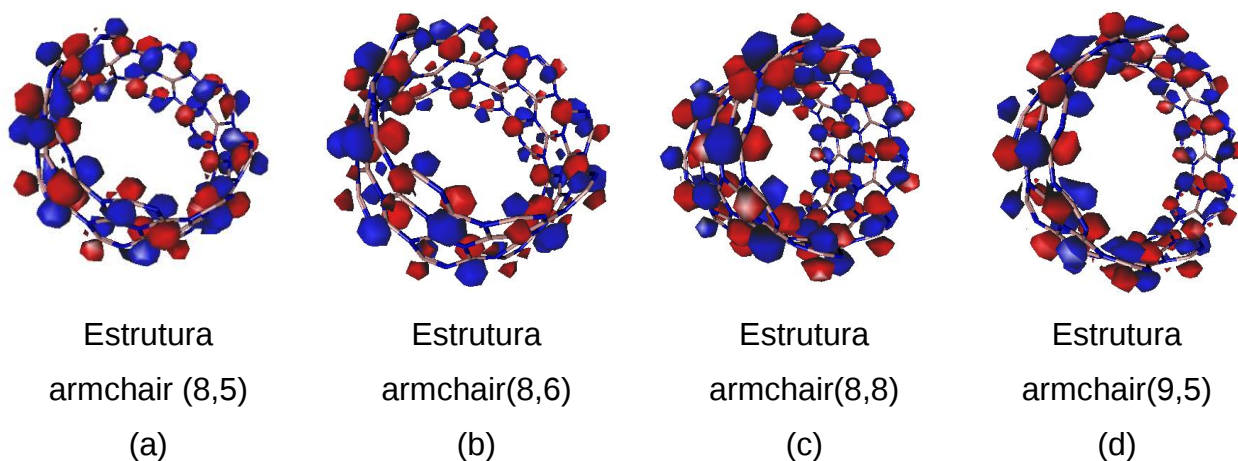


Tabela 3: Valores encontrados para os orbitais de fronteiras em eV.

HOMO	Estrutura armchair(8,5)	Estrutura armchair(8,6)	Estrutura armchair(8,8)	Estrutura armchair(9,5)
Energia / eV	-0,311928	-0,306264	-0.308584	-0,311524
Occ	1,000000	1.000000	1.000000	1.000000



Sim	9au	24a	32a	27a"
LUMO	Estrutura armchair(8,5)	Estrutura armchair(8,6)	Estrutura armchair(8,8)	Estrutura armchair(9,5)
Energia / eV	-0,088757	-0,097018	-0,092094	-0,084338
Occ	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Sim	10au	25a	33a	28a"

Usando dos valores encontrados no método semi-empírico (mostrado na tabela 3), foram calculados os gap's de energia para se ter uma noção de qual estrutura tem uma maior condutividade elétrica, Os valores encontrados estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Cálculo do gap para cada estrutura, usando a diferença entre os valores dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO).

Estruturas	Estrutura armchair (8,5) (a)	Estrutura armchair(8,6) (b)	Estrutura armchair(8,8) (c)	Estrutura armchair(9,5) (d)
Valores do gap				
gap= HOMO – LUMO	0.223178 eV	0.209251 eV	0.216449 eV	0.222186 eV

O menor gap de energia, consequentemente terá uma condutividade elétrica melhor, logo por consequência a estrutura (b) será a que possui maior condutividade elétrica.

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, observando que foram obtidas boas estruturas. A aplicação dos métodos semi-empírico (para cálculos de orbitais) e ab initio para otimização e convergência de energia foi realizada com sucesso. Com os



cálculos obtidos dos orbitais de fronteira observou-se que a estrutura (b) segue uma maior condutividade elétrica. Espera-se em trabalhos posteriores a melhor compreensão dessas estruturas, tanto em conformações armchair, como também nas conformações zig zag e quirais melhorando os métodos e utilizando melhores bases computacionais. Deste modo conheceremos melhor as propriedades elétricas e poderemos propor novas tendências de aplicações tecnológicas.

Agradecimentos

FAPEG, UEG-CCET e ao PPGQ – UEG

Referências

- [1] CHUNYI, Z , YOSHIO,B, CHENCHUN, T, DMITRI, G. Boron nitride nanotubes Materials Science and Engineering R. p.92-111, 2010
- [2] IJIMA, 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.