



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA**

**POLIMORFOS DO ÁCIDO BÓRICO E METABÓRICO: ESPECTROSCOPIA  
ÓPTICA E VIBRACIONAL (IR/RAMAN), E CÁLCULOS DFT CONSIDERANDO  
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E INTERAÇÕES VAN DER WAALS INTER E  
INTRAPLANARES**

**FORTALEZA**

**2018**

MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA

POLIMORFOS DO ÁCIDO BÓRICO E METABÓRICO: ESPECTROSCOPIA  
ÓPTICA E VIBRACIONAL (IR/RAMAN), E CÁLCULOS DFT CONSIDERANDO  
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E INTERAÇÕES VAN DER WAALS INTER E  
INTRAPLANARES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S1p SILVA, MAURICÉLIO BEZERRA.  
POLIMORFOS DO ÁCIDO BÓRICO E METABÓRICO: ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E  
VIBRACIONAL (IR/RAMAN), E CÁLCULOS DFT CONSIDERANDO LIGAÇÕES DE  
HIDROGÊNIO E INTERAÇÕES VAN DER WAALS INTER E INTRAPLANARES /  
MAURICÉLIO BEZERRA SILVA. – 2018.  
285 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de  
Pós-Graduação em Física , Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire.  
Coorientação: Prof. Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano.
1. Ácido Bórico/Metabórico; van der Waals; DFT. I. Título.

MAURICÉLIO BEZERRA DA SILVA

POLIMORFOS DO ÁCIDO BÓRICO E METABÓRICO: ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E VIBRACIONAL (IR/RAMAN), E CÁLCULOS DFT CONSIDERANDO LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E INTERAÇÕES VAN DER WAALS INTER E INTRAPLANARES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 11 / 05 / 2018 .

**BANCA EXAMINADORA**

Professor Dr. Valder Nogueira Freire (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Professor Dr. Ewerton Wagner Santos Caetano (Coorientador)  
Instituto Federal do Ceará – IFCE

Professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Professor Dr. Eudenilson Lins De Albuquerque  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Professor Dr. Horácio Wagner Leite Alves  
Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ



*À Deus, Eterno Pai.*

*À minha família, em especial à minha  
esposa Maria Leiliane, minha mãe, Maria  
do Carmo, meu pai Raimundo Milton e a  
todos meus amigos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me dado saúde, força e determinação para perseverar nessa longa e difícil caminhada;

Ao Prof. Dr. Valder N. Freire, meu orientador, pela sugestão da pesquisa, pela paciência que teve comigo, por nossas longas discussões e conversas que me fizeram amadurecer muito, por ter corrigido e melhorado parágrafos inteiros desse trabalho, e por sua amizade e companheirismo;

Ao Prof. Dr. Ewerton Wagner S. Caetano, pela sua co-orientação, espírito investigativo e apoio constante, tornando possível a publicação de muitos resultados;

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso C. Freire, pelas discussões e correções no meu exame de qualificação;

Aos Profs. Drs. Geancarlo Zanatta, F. Franciné Maia Jr., Ito L. B. Neto e Agmael M. Silva, pela ajuda e sugestões em minha vida acadêmica/científica na UFC;

Ao grupo de trabalho **Lablnitio**, por contribuir de forma excelente nesta jornada, em especial ao Dr. Eduardo, Dr. Bruno, Dr. Roner, Dr<sup>a</sup>. Eveline, Dr<sup>a</sup>. Regina Claudia, Dr. Aurélio, Ms. Bruno Poti, Stefane, Gisele, Adailton e Juan;

À minha família, em especial minha esposa Maria Leiliane, por terem acreditado em mim e me apoiado sobremaneira;

À minha mãe Maria do Carmo e ao meu pai Raimundo Milton, pois com amor construíram uma família;

Aos meus amigos de jornada acadêmica: Dr. Tiago Leitão, Dr. Diego Feliz, Dr. Márcio Melo, Dr. Luan Vieira, Dr. Duarte José, Dr. Leandro Oliveira, Dr. Gadelha, Dr. Mauricio, Dr<sup>a</sup>. Naiara, Dr<sup>a</sup>. Wanessa, Dr. Emanuel e Dr. Wendel, que por muitas vezes me instruíram e me guiaram nesta jornada;

Aos meus amigos de profissão: Prof. Dr. Historiador Jorge Lima, Prof<sup>a</sup>. Neiliane Mororó, Prof. Dr. Historiador Vitorino; Prof. Dr. Historiador Iramar, Prof<sup>a</sup>. Zulene Moreira, Profa. Danielle Taumaturgo; Profa. Célia Taumaturgo; Profa. Maria Gomes, Prof. Paulo Martins, Prof. Jânderson Lucas, Prof. Herbert Bezerra, Profa. Argentina, Profa. Ana Cibely; Profa. Alla Sheldon; Prof. João Alfredo, Hermelinda Guilherme e José Luiz, por terem me incentivado a continuar nessa caminhada árdua, mas compensadora, dos estudos de pós-graduação;

Aos Professores do curso de Física da Universidade Estadual Vale do Acaraú - UVA, na cidade de Sobral, que me auxiliaram nos primeiros passos que dei nesse mundo tão encantador da pesquisa científica;

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFC, todo o seu corpo docente e técnico-administrativo;

Aos funcionários da Secretaria do Curso de Pós-Graduação e do Departamento de Física, pela eficiência em suas funções;

A todos que contribuíram, de forma direta e indireta, para este tão grande passo;

Ao Governo do Estado do Ceará, pela licença concedida, que tornou possível o mestrado e doutorado acadêmico e meu aperfeiçoamento profissional;

Ao CNPq, pelo apoio Financeiro.

*“Quanto mais estudo a natureza,  
mais fico maravilhado com as obras do  
Criador. A ciência me aproxima de Deus!”*

*Louis Pasteur*

## RESUMO

O ácido bórico,  $B(OH)_3$ , é utilizado como pesticida e fertilizante; na indústria de vidro, porcelana e cerâmica; como retardador de chamas e preservativo para madeira; em curtumes e na indústria têxtil; etc. Recentemente, tem chamado a atenção que baixas concentrações ( $\sim 1\%$ ) de ácido bórico em uma solução açucarada, quando pulverizada em plantas ou utilizadas em armadilhas, provoca uma diminuição acentuada na população dos mosquitos *Aedes aegypti* (Linnaeus) e *Aedes albopictus* (Skuse), vetores responsáveis pela propagação da dengue, Zika, Chikungunya e malária. A partir do ácido bórico obtém-se o ácido metabórico,  $(BOH)_3O_3$ , por decomposição térmica (termólise) em baixa temperatura ( $< 150^\circ C$ ). Neste trabalho, estudamos os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A triclinico e  $H_3BO_3$ -3T trigonal do ácido bórico de monocamadas empilhadas ABAB... e ABCABC..., respectivamente, assim como os polimorfos do ácido metabórico  $\alpha$ - $(BOH)_3O_3$  triclinico de monocamadas empilhadas,  $\beta$ - $(BOH)_3O_3$  monoclinico polimérico e  $\gamma$ - $(BOH)_3O_3$  cúbico covalente. No  $H_3BO_3$ -2A realizamos medidas de absorção no UV-Vis e de espectroscopia infravermelho/Raman, enquanto para os três polimorfos do ácido metabórico tiramos vantagem dos dados experimentais já publicados na literatura sobre seus modos vibracionais no infravermelho e Raman. Para um entendimento aprofundado dos dados experimentais, calculamos as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais (incluindo fônons e propriedades termodinâmicas) dos polimorfos do ácido bórico e metabórico, de suas monocamadas e moléculas isoladas no contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Como principais resultados obtivemos que: **(i)** o gap de energia para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A está em excelente concordância com o gap indireto que obtivemos do cálculo DFT ; **(ii)** as frequências vibracionais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A calculadas via DFT estão em excelente concordância com os valores experimentais ao se considerar a descrição no contexto bulk, de monocamada e de molécula isolada, respectivamente. Foram realizadas atribuições dos movimentos atômicos para cada um dos modos, e identificadas assinaturas vibracionais para eles; **(iii)** as estruturas de bandas de Kohn-Sham obtidas para os três polimorfos do ácido metabórico revelam que eles têm características de materiais isolantes; **(iv)** um razoavelmente pequeno aquecimento de polimorfos do ácido bórico e metabórico pode modificar a eficiência na emissão de luz dos mesmos ao transformar seus *gaps* indiretos em diretos, indicando mudança da emissão de fótons

de ineficiente para eficiente; (v) os espectros infravermelho e Raman simulados para os três tipos de polimorfos do ácido metabórico mostram um acordo muito bom com resultados experimentais publicados na literatura; (vi) vibrações de uma camada isolada planar de moléculas de ácido metabórico estão em bom acordo com as curvas espectrais do polimorfo  $\alpha$ , sugerindo que as interações não covalentes interplanares produzem apenas efeitos sutis nas vibrações da rede do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , que apresenta o empilhamento das monocamadas; (vii) ocorre um excelente acordo entre os dados teóricos e experimentais para todos os polimorfos bulk do ácido metabórico; (viii) foram realizadas atribuições dos movimentos atômicos para cada um dos modos e identificadas vibracionais relacionadas a movimentos intra e interplanares nos três polimorfos do ácido metabórico.

**Palavras-chave:** Ácido Bórico/Metabórico; van der Waals; DFT

## Abstract

Boric acid ( $B(OH)_3$ ) is a compound widely used by society, such as pesticide and fertilizer; in the glass, porcelain and ceramics industries; as flame retardant and wood preservative; in tannery and textile industries; etc. Recently, it has drawn attention to the use of small concentrations ( $\sim 1\%$ ) of boric acid in sweet solutions, which are sprayed on plants or used in traps, and causes a marked decrease in the *Aedes aegypti* (Linnaeus) and *Aedes albopictus* (Skuse) mosquitoes populations, responsible vectors for the propagation of dengue, Zika, chikungunya and malaria. From the boric acid it is obtained the metaboric acid,  $(BOH)_3O_3$ , by thermal decomposition (thermolysis) at low temperature ( $< 150\text{ }^\circ\text{C}$ ). In this work, we study the boric acid polymorphs  $H_3BO_3\text{-}2A$  triclinic and  $H_3BO_3\text{-}3T$  trigonal of stacked monolayers *ABAB...* and *ABCABC...*, respectively, as well as the metaboric acid polymorphs  $\alpha\text{-}(BOH)_3O_3$  triclinic of stacked monolayers,  $\beta\text{-}(BOH)_3O_3$  monoclinic polymer-like, and  $\gamma\text{-}(BOH)_3O_3$  cubic covalent. We have performed optical UV-Vis and Infrared/Raman spectroscopic measurements for  $H_3BO_3\text{-}2A$ , while for all three metaboric acid polymorphs we have taken advantage from the already published experimental data of infrared and Raman vibrational modes. Pursuing a deeper understanding of the experimental results, we have calculated the structural, electronic, optical and vibrational (including phonons and thermodynamic properties) of both the boric and metaboric acid polymorphs, their monolayers and isolated molecules within the context of the Density Functional Theory (DFT). As the most important results, we have obtained that: (i) energy gap of the polymorph  $H_3BO_3\text{-}2A$  is in very good agreement with the indirect gap obtained from our band structure and optical absorption DFT calculations; (ii) the  $H_3BO_3\text{-}2A$  DFT calculated vibrational wavelengths are in excellent agreement with the experimental values when it is considered its bulk, isolated monolayer and molecule description, respectively. Assignments of the atomic displacements were performed for each vibrational mode, and identified vibrational signatures related to them; (iii) the Kohn-Sham band structures for the three metaboric acid polymorphs suggest they are insulator materials; (iv) a reasonably small heating of the boric and metaboric acid polymorphs can change their light emission efficiency by transforming their indirect gaps in direct ones, pointing to a change from an inefficient to an efficient emission of photons; (v) the simulated IR and Raman spectra of the metaboric acid polymorphs showed a very good agreement with the already published experimental data; (vi) the

calculated vibrational modes of an isolated monolayer of boric acid molecules are in good agreement with the  $\alpha$ -polymorph spectra, which suggest that the noncovalent interplanar interactions produce only subtle effects on the lattice vibrations of  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, the stacked monolayers metaboric acid polymorph; (vii) there is an excellent agreement between the theoretical and experimental results for all the bulk metaboric acid polymorphs; (viii) attributions of atomic motions were performed for each of the vibrational modes, and were identified molecular vibrational signatures related to intra and interplanar motions for all the three metaboric acid polymorphs.

**Palavras-chave:** Boric Acid/ Metaboric; van der Waals; DFT



## Lista de Figuras

### Capítulo 1

**Figura 1.1** – (a) Fogos de artifício verdes devido ao boro; (b) Orbitais do boro.....**29**

**Figura 1.2** – Vários tipos de moléculas contendo boro que possuem aplicações tecnológicas e biológicas: ácido bórico,  $B(OH)_3$ ; ácido metabórico,  $(BOH)_3O_3$ ; trióxido de boro,  $B_2O_3$ ; tetraborato de sódio (bórax),  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ; drogas **tavaborole** -  $C_7H_6BFO_2$ ) e **bortezomibe** (velcade) -  $B_{19}H_{25}BN_4O_4$ .....**31**

**Figura 1.3** – (a) Visão geral da lisozima com o ácido bórico sem mostrar as águas de cristalização. No inset tem-se a imagem do cristal observada no microscópio óptico; (b) Zoom da interação da lisozima com os resíduos mais próximos Ala125, Gln25, Asn77 e quatro águas de cristalização; (c) Coleção de dados da resolução estrutural factível pela difração de raios X.....**32**

**Figura 1.4** – **(a1),(a2)** são os polimorfos  $B(OH)_3-2A$  e  $B(OH)_3-3T$  do ácido bórico, respectivamente; **(b1),(b2),(b3)** são os polimorfos  $\alpha-(BOH)_3O_3$ ,  $\beta-(BOH)_3O_3$  e  $\gamma-(BOH)_3O_3$  do ácido metabórico, respectivamente; **(c1)** e **(c2)** são os polimorfos  $B_2O_3-I$  e  $B_2O_3-II$  do trióxido de boro.....**33**

**Figura 1.5** – (a) Monocamada nos polimorfos do ácido bórico  $B(OH)_3-2A$  e  $B(OH)_3-3T$ ; (b) Monocamada no polimorfo do ácido metabórico  $\alpha-(BOH)_3O_3$ ; (c) Grafeno decorado do tipo  $BO_3$ ; (d) Grafeno decorado do tipo  $B_3O_6$ .....**35**

**Figura 1.6** - (a) Flocos de ácido bórico, o que indica a existência de cristais com estruturas planares. Destaque: molécula do ácido bórico  $B(OH)_3$ ; (b) *Aedes aegypti*; (c) preparação de armadilhas na África para matar mosquitos *Aedes aegypti* utilizando ácido bórico; (d) instalação de uma armadilha usada na África para matar mosquitos *Aedes aegypti* utilizando ácido bórico; (e) mosquitos *Aedes aegypti* se alimentando na armadilha usada na África que causa sua morte através da ação do ácido bórico.....**36**

**Figura 1.7** – (a) Geometria da monocamada de ácido bórico com os elementos de simetria característicos de uma célula unitária, segundo Zapol *et al.* [49] ; (b) Comparação da estrutura otimizada por Zapol *et al.* do cristal do ácido bórico com dados experimentais; (c) Espectros no infravermelho do A -  $B(OH)_3$  policristalino, B -  $B(OH)_3$ , C -  $B(OH)_3$  medidos por Bethell e Sheppard [50]; (d) espectro Raman do ácido bórico medido por Krishnan [51] e publicado em 1963.....**39**

**Figura 1.8** – (a) Infravermelho dos polimorfos  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>,  $\beta$ -HBO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabólico medidos por Bertoluzza *et al.* [93]; (b) Raman dos polimorfos  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>,  $\beta$ -HBO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabólico medidos por Bertoluzza *et al.* [93]; (c) Tabela com frequências e atribuições dos modos vibracionais do infravermelho e Raman para o polimorfo  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, de acordo com Bertoluzza *et al.*; (d) estrutura de camadas do polimorfo  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, de acordo com Bertoluzza *et al.* [93]; (e) parte da estrutura do polimorfo  $\beta$ -HBO<sub>2</sub>, projetada no plano (201) de acordo com Bertoluzza *et al.* [93].....**44**

## Capítulo 2

**Figura 2.1** – (a) Comparação entre o difratograma obtido por nós para o pó de 99,5% de pureza do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico comprado da VETEC e o depositado por outros autores numa base de dados internacional de raios X, ICSD 24711; (b) Variação com a energia do quadrado da absorção óptica medida nas amostras H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A:KBr em 300 K com radiação incidente não-polarizada. A linha vermelha fornece uma estimativa do *gap* indireto do polimorfo, E<sub>g</sub> = 5,98 eV.....**63**

**Figura 2.2** – (a) Molécula do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; (b) plano contendo as ligações de hidrogênio entre as moléculas H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para ambos os polimorfos; (c) célula unitária do polimorfo triclinico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A com distância interplanar experimental 3,18 Å; (d) célula unitária do polimorfo trigonal H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T com distância interplanar experimental 3,19 Å; (e) plano de moléculas de ácido bórico, comum a ambos os polimorfos, onde se pode observar um padrão hexagonal de organização.....**64**

**Figura 2.3** – Energia total de formação das células unitárias dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A (painel esquerdo) e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T (painel direito) do ácido bórico calculadas por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> em função dos desvios dos parâmetros de rede  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta b/b_0$  e  $\Delta c/c_0$  em relação aos parâmetros  $a_0$ ,  $b_0$ , e  $c_0$  das células unitárias convergidas.....**68**

**Figura 2.4** – Primeira zona de Brillouin dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico.....**70**

**Figura 2.5** – Estruturas de bandas dos polimorfos do ácido bórico triclinico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e hexagonal H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. As setas indicam os *gaps* de energia (em eV) mais relevantes.....**72**

**Figura 2.6** – Densidade de estados parciais (orbitais sH, sB, pB, sO, pO), e total (s, p) dos polimorfos do ácido bórico triclinico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e hexagonal H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.....**74**

**Figura 2.7** – Orbitais HOMO e LUMO para uma molécula H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> isolada. Eles foram calculados no nível GGA+TS<sub>830</sub>.....**76**

**Figura 2.8** – Cálculos de banda de valência, nível mais alto de ocupação (HOVB, esquerda) e banda de condução, nível de menor ocupação (LUCB, direita) dos orbitais dos ácidos triclinico  $H_3BO_3$ -2A (superior) e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T (inferior), usando o funcional GGA+TS.....77

**Figura 2.9** – Absorção óptica calculada para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e 3T (direita) considerando luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos 001, 010, 100, e uma amostra policristalina (POLY).....78

**Figura 2.10** – Absorção óptica experimental do cristal  $H_3BO_3$ -2A (linha sólida preta). As curvas de absorção obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> teórico (linha sólida vermelha) e o GGA+TS<sub>830</sub> teórico deslocado de -0,3 eV (linha tracejada vermelha) para o polimorfo são também mostrados para efeitos de comparação.....80

**Figura 2.11** – Função dielétrica complexa  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$  para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e 3T (direita). Elas foram calculadas no nível GGA+TS<sub>830</sub> considerando incidência da luz polarizada ao longo dos planos de 001, 010, 100, e de uma amostra policristalina (POLY). As curvas vermelhas representam a parte real  $\epsilon_1(\omega)$ , enquanto as curvas pretas representam a parte imaginária  $\epsilon_2(\omega)$ .....81

### Capítulo 3

**Figura 3.1** - (a) Célula unitária do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico; (b) Célula unitária do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico. As distâncias entre os planos de ácido bórico são mostradas, 3,18 Å e 3,19 Å para o polimorfo 2A e 3T, respectivamente; (c) Quatro células unitárias vistas ao longo da direção dos planos de ácido bórico do polimorfo 2A. As nomações dos átomos e as ligações de hidrogênio ( $\delta 1$  a  $\delta 6$ ) são apresentadas.....90

**Figura 3.2** – Visão geral dos espectros vibracionais experimentais dos dois polimorfos do ácido bórico: (a) Medidas de espectroscopia no infravermelho do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A realizadas no Depto. Química UFC; (b) Medidas de espectroscopia Raman do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A realizadas no Depto. Física UFC...93

**Figura 3.3** – Tipos de atribuições de deslocamentos dos átomos associados aos modos vibracionais.....98

**Figura 3.4** – (a), (c) Topo - espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada do ácido bórico  $H_3BO_3$  (TEO-MOL). (b), (d) Topo - espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada  $H_3BO_3$  (TEO-MOL) .....102

**Figure 3.5** – Deslocamentos atômicos na molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o IR em 432, 997, 1424  $cm^{-1}$  (topo) e para o Raman em 418, 855, 3679  $cm^{-1}$  (embaixo). A

notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X..... **105**

**Figura 3.6 – (a), (c)** Topo - IR medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  (THE-PLA). **(b), (d)** Topo - Raman medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  (THE-PLA)..... **107**

**Figura 3.7 –** Deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o IR (652, 1249 e 1462  $cm^{-1}$  - acima) e Raman (204, 238 e 877  $cm^{-1}$  - embaixo). A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X..... **109**

**Figura 3.8 –** Espectros Raman experimentais do grafite e grafeno..... **110**

**Figura 3.9 – (a)** espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A no intervalo 1160 – 1600  $cm^{-1}$ ; **(b)** espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A, intervalo 1160 – 1600  $cm^{-1}$ ; **(c)** Espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $H_3BO_3$  (TEO-PLA). **(d)** Espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $H_3BO_3$  (TEO-PLA). Os modos sutis em 1248 e 1440/1462  $cm^{-1}$  contribuindo para os alargamentos dos picos em 1215 e 1401  $cm^{-1}$ , respectivamente, são destacados..... **111**

**Figura 3.10 – (a)** Espectro IR na região 400-900  $cm^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $H_3BO_3$  (TEO-PLA). **(b)** Espectro Raman na região 400-900  $cm^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $H_3BO_3$  (TEO-PLA). Os modos em 868 e 873  $cm^{-1}$  geram o pico largo destacado no espectro IR. Os modos sutis em 796 e 896  $cm^{-1}$ , contribuindo para o alargamento do pico em 877  $cm^{-1}$ , são destacados no espectro Raman. Os deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  referentes aos modos sutis são apresentados como *insets*..... **112**

**Figura 3.11 –** Deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o Raman em 1215 e 1248  $cm^{-1}$  (topo) e 1401, 1440 e 1462  $cm^{-1}$  (embaixo)... **113**

**Figura 3.12 –** Espectro IR: do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-3T**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-2A**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A obtido experimentalmente, EXP; do plano isolado de moléculas de ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-PLA**; da molécula isolada do ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-MOL**..... **117**

**Figure 3.13** – Deslocamentos atômicos (atribuições) associados aos modos normais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> correspondentes às linhas de absorção no IR em 548, 648, 800, 1196, 1469 e 3217  $cm^{-1}$ . A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X. Os números de onda obtidos pelas medidas (564, 645, 811, 1245, 1463 e 3020  $cm^{-1}$ ) e relacionados aos calculados pela DFT são também colocados por completeza..... **120**

**Figura 3.14** – Espectro Raman: do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-3T**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-2A**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A obtido experimentalmente, EXP; do plano isolado de moléculas de ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-PLA**; da molécula isolada do ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-MOL**..... **121**

**Figure 3.15** – Deslocamentos atômicos (atribuições) associados aos modos normais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico  $H_3BO_3$  calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> correspondentes às linhas do espectro Raman em 127, 212, 501, 881, 1168 e 1386  $cm^{-1}$ . A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X. Os números de onda 127, 236, 506, 881, 1212 e 1398  $cm^{-1}$  obtidos pelas medidas Raman e relacionados aos calculados pela DFT são também colocados por completeza..... **124**

**Figuras 3.16** – (a) Espectro IR na região 400-900  $cm^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo 2A do ácido bórico (TEO-2A). (b) Espectro Raman na região 400-900  $cm^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo 2A do ácido bórico (TEO-2A). Os modos em 803 e 835 (sutil)  $cm^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em 811  $cm^{-1}$  são destacados no espectro IR. Os modos sutis em 842 e 889  $cm^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em 881  $cm^{-1}$  são destacados no espectro Raman. Os deslocamentos atômicos para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico referentes aos modos sutis são apresentados como *insets*..... **125**

**Figure 3.17** – (a) espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A no intervalo 1160 – 1600  $cm^{-1}$ ; (b) espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A, intervalo 1160 – 1600  $cm^{-1}$ ; (c) Espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (TEO-2A); (d) Espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (TEO-2A). Os modos IR sutis em 1400 e 1432  $cm^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em 1463 são destacados. Os modos Raman sutis em 1245 e 1436/1460  $cm^{-1}$  contribuindo para os alargamentos dos picos em 1212 e 1398  $cm^{-1}$ , respectivamente, são destacados. .... **126**

**Figure 3.18** – Relação de dispersão para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita) para o intervalo completo de números de onda 0–3200  $cm^{-1}$ .... **127**

**Figure 3.19** - Relação de dispersão para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita) para o intervalo completo de números de onda 0–150  $cm^{-1}$ .....127

**Figure 3.20** – Densidade de estados (DOS) para os fônons, total e por átomo, para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita).....129

**Figura 3.21** – Dependência da entropia, entalpia e energia livre com a temperatura para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (painel esquerdo) e  $H_3BO_3$ -3T (painel direito).....130

**Figura 3.22** – Dependência com a temperatura do calor específico a volume constante  $C_v$  (painel esquerdo) e temperatura de Debye  $\Theta_D$  (painel direito) dos polimorfos 2A e 3T do ácido bórico.....131

## Capítulo 4

**Figura 4.1** - (a) Célula unitária ortorrômbica do polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (b) molécula do ácido metabórico e dois planos empilhados que originam o polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ , que é um cristal molecular. (b) plano ab do polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$  mostrando a disposição das moléculas de ácido metabórico na monocamada.....139

**Figura 4.2** - (a) Célula unitária monoclínica do polimorfo  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (b) cadeia polimérica de moléculas do ácido metabórico que dão origem ao cristal polimórfico  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (c) interações entre três cadeias poliméricas no polimorfo  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ .  
.....140

**Figura 4.3** - (a) Célula unitária cúbica do polimorfo do ácido metabórico  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (b) elemento estrutural do polimorfo  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O $_3$  (hexágono B $_3$ O $_3$ ) e grupos hidroxilas (OH); (c) representação da estrutura coordenada tetraedricamente do polimorfo  $\gamma$  do ácido metabórico com uma rede de ligações covalentes.....141

**Figura 4.4** - Energia total  $E_{cell}$  das células unitárias do ácido metabórico  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ,  $\beta$ -(BOH) $_3$ O e  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O calculada DFT no nível GGA+TS $_{830}$  como função dos desvios dos parâmetros da rede  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta b/b_0$  e  $\Delta c/c_0$  em relação aos parâmetros convergidos da célula unitária  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ , respectivamente, para cada polimorfo..146

**Figura 4.5** - Primeira zona de Brillouin (ZB) para cada um dos polimorfos  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ,  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$  e  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O $_3$  do ácido metabórico. Estão indicados os pontos de alta simetria utilizados nos gráficos das estruturas de bandas.....147

**Figura 4.6** – Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ . Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de -21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H s, B s, B p, O s e O p (painel central); a densidade total dos estados para os orbitais s, p (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ .....148

**Figura 4.7** - Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de - 21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H *s*, B *s*, B *p*, O *s* e O *p* (painel central); densidade total dos estados para os orbitais *s*, *p* (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ .....**150**

**Figura 4.8** - Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de - 21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H *s*, B *s*, B *p*, O *s* e O *p* (painel central); densidade total dos estados para os orbitais *s*, *p* (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ .....**152**

**Figura 4.9** - O mais elevado (em energia) orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo (em energia) orbital molecular desocupado da banda de condução (LUMO) para a molécula isolada do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Eles foram calculados, ambos, no nível GGA+TS<sub>830</sub>.....**153**

**Figura 4.10** - O mais alto (em energia) orbital ocupado da banda de valência (HOVB) e o mais baixo (em energia) orbital desocupado da banda de condução (LUCB) dos polimorfos (a)  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , (b)  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  e (c)  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Eles foram calculados, todos, no nível GGA+TS<sub>830</sub>.....**154**

**Figura 4.11** - Função dielétrica complexa  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$  calculada DFT para os polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  considerando a luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos de 001, 010 e 100 e uma amostra policristalina (POLY). As curvas vermelhas representam a parte real  $\epsilon_1(\omega)$ , enquanto as curvas pretas retratam a parte imaginária  $\epsilon_2(\omega)$ .....**156**

**Figura 4.12** - Absorção óptica dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  considerando a luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos de 001, 010 e 100 e de uma amostra policristalina (POLY) calculada no nível GGA+TS<sub>830</sub>.....**157**

## Capítulo 5

**Figura 5.1** - (a), (c), (e) Células unitárias dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  do ácido metabórico, respectivamente; (b) célula unitária da camada bidimensional extraída do cristal  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  e nomenclatura de seus átomos; (d) parte de uma cadeia polimérica do cristal  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  com átomos identificados; (f) parte da estrutura do cristal covalente  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  com átomos identificados.....**163**

**Figura 5.2** - Espectros infravermelhos do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico nos intervalos 0 - 1750 e 2000 - 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\alpha$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas

experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\alpha$ -E). Espectros de um plano bidimensional do cristal  $\alpha$  bulk ( $\alpha$ -P) e de uma única molécula (curva M, mais abaixo) calculados usando DFT também são mostrados.....177

**Figura 5.3** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 432, 684, 910, 1361, 3000 e 3133  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....178

**Figura 5.4** – Espectros Raman do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\alpha$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\alpha$ -E). Espectros de um plano bidimensional do cristal  $\alpha$  bulk ( $\alpha$ -P) e de uma única molécula (curva M, mais abaixo) calculados usando DFT também são mostrados.....179

**Figura 5.5** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 135, 591, 797, 1461, 2988 e 3151  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....181

**Figura 5.6** – Espectros infravermelhos do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\beta$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\beta$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).....183

**Figura 5.7** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 493, 661, 1009, 1347, 2828 e 2968  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....184

**Figura 5.8** – Espectros Raman do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\beta$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\beta$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).....185

**Figura 5.9** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 312, 537, 774, 1454, 2840 e 2952  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....186



**Figura 5.10** – Espectros infravermelhos do polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\gamma$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\gamma$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).....**189**

**Figura 5.11** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 445, 788, 947, 1175, 2209 e 2387  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....**190**

**Figura 5.12** – Espectros Raman do polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\gamma$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\gamma$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).....**191**

**Figura 5.13** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 384, 505, 645, 750, 1013 e 2243  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).....**192**

**Figura 5.14** – Relações de dispersão para os fônons dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico no intervalo de baixa frequência  $< 300 \text{ cm}^{-1}$ .....**193**

**Figura 5.15** – Densidade de estado para os fônons dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico.....**194**

**Figura 5.16** – Calor específico a volume constante (parte de cima, em cal/cell.K) e temperatura de Debye (parte de baixo, em K) dos polimorfos  $\alpha$ - (tracejado),  $\beta$ - (linha sólida) e  $\gamma$ - do ácido bórico em função da temperatura.....**195**

**Figura 5.17** – Potenciais termodinâmicos: temperatura vezes entropia (TS), entalpia (H) e energia livre (G) em eV dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico.  
.....**196**

## Capítulo 6

**Figura 6.1** – Algumas perspectivas de desenvolvimentos de novas pesquisas relacionadas à esta tese no que se refere a moléculas, cristais, nanosistemas, efeitos de pressão hidrostática e aplicações diversas. (m1) Molécula do trióxido de boro, (m2) molécula do tavorole, e (m3) molécula do tetrabotao de sódio; (c1)

polimorfo  $B_2O_3$ -I do trióxido de boro, (c2) polimorfo  $B_2O_3$ -II do trióxido de boro, (c3) cristal do borax; (n1) monocamada de moléculas de ácido bórico, (n2) nanotubo formado pelo enrolamento do plano de moléculas de ácido bórico, (n3) quatro células unitárias do grafeno decorado  $BO_3$ ; (p1) efeito da pressão nos parâmetros da célula unitária dos polimorfos  $B_2O_3$ -I e  $B_2O_3$ -II do trióxido de boro, (p2) efeito da pressão nos gaps de energia dos polimorfos  $B_2O_3$ -I e  $B_2O_3$ -II do trióxido de boro, (p3) efeito da pressão de 0, 10 e 20 GPa nas estruturas de bandas dos polimorfos  $B_2O_3$ -I e  $B_2O_3$ -II do trióxido de boro; (a1) extrema atividade da droga camptothecin coberta por um filme de moléculas de ácido bórico, (a2) albumina como proteína transportadora das moléculas de ácido bórico, e (a3) co-cristal alprozolam-ácido bórico.....**206**

## Lista de Tabelas

### Capítulo 2

**Tabela 2.1** – Parâmetros de rede e distâncias interplanares para os polimorfos de ácido bórico triclínico  $H_3BO_3-2A$  e hexagonal  $H_3BO_3-3T$  obtidos nos níveis cálculos LDA, GGA e GGA+TS. Os comprimentos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e distâncias interplanares  $d$  são dados em Å, enquanto os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  estão em graus.....**66**

**Tabela 2.2** – Análises populacionais das cargas atômicas de Mulliken e de Hirshfeld para os polimorfos do ácido bórico triclínico  $H_3BO_3-2A$  e hexagonal  $H_3BO_3-3T$  (são idênticas!) obtidos no nível de cálculo LDA<sub>830</sub> e GGA+TS<sub>830</sub>. ..... **69**

### Capítulo 3

**Tabela 3.1** – Parâmetros de rede e distância planares calculadas nos níveis LDA, GGA e GGA+TS para o  $H_3BO_3-2A$  triclínico e o  $H_3BO_3-3T$  trigonal. Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e as distâncias interplanares  $d$  são dadas em Å, enquanto os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  são dados em graus..... **100**

**Tabela 3.2.** Atribuições de movimentos atômicos aos modos  $m$  dos espectros IR e Raman ativos para a molécula  $H_3BO_3$  isolada do ácido bórico. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos através: de medidas no polimorfo  $H_3BO_3-2A$ ,  $\omega$  EXP (em  $cm^{-1}$ ); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico,  $\omega$  MOL (em  $cm^{-1}$ ); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo  $H_3BO_3-2A$  do ácido bórico,  $\omega$  CRI (em  $cm^{-1}$ )..... **103**

**Tabela 3.3.** Atribuições de movimentos atômicos aos modos ativos  $m$  dos espectros IR e Raman para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos através: de medidas no polimorfo  $H_3BO_3-2A$ ,  $\omega$  EXP (em  $cm^{-1}$ ); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$ ,  $\omega$  PLA (em  $cm^{-1}$ ); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o cristal do polimorfo  $H_3BO_3-2A$  do ácido bórico,  $\omega$  CRI (em  $cm^{-1}$ ). ..... **108**

**Tabela 3.4** – Números de onda (em  $cm^{-1}$ ) e atribuições para os modos  $m$  dos espectros IR e Raman de intensidade relativa INT do polimorfo  $H_3BO_3-2A$ : calculados pela DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>,  $\omega$ DFT; medidos por colaboradores para esta tese,  $\omega$ EXP; medidos por Medvedev e Komarevskaya [18],  $\omega$  [a]; medidos por Broadhead e Newman [47],  $\omega$  [b]; medidos por Durig *et al.* [21],  $\omega$  [c]; medidos por Krishnan,  $\omega$  [d] [46]; medidos por Servoss e Clark [20],  $\omega$  [e]; medidos por Bethell e

Shepard [28],  $\omega$  [f]. As atribuições de movimentos atômicos de todos os modos tornada possível com os cálculos DFT na modelagem [ $\omega$ DFT] está também colocada.....115

**Tabela 3.5** - Atribuições de movimentos atômicos aos modos  $m$  ativos dos espectros IR para polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico  $H_3BO_3$  obtidos por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para: a molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico,  $\omega$  **MOL** (em  $cm^{-1}$ ); para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$ ,  $\omega$  **PLA** (em  $cm^{-1}$ ); para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico,  $\omega$  **2A** (em  $cm^{-1}$ ). Também são apresentados os números de onda  $\omega$  **EXP** (em  $cm^{-1}$ ) para o IR obtidos das medidas realizadas pelos colaboradores.....119

**Tabela 3.6** - Atribuições de movimentos atômicos aos modos  $m$  ativos dos espectros Raman para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico  $H_3BO_3$  obtidos por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para: a molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico,  $\omega$  **MOL** (em  $cm^{-1}$ ); para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$ ,  $\omega$  **PLA** (em  $cm^{-1}$ ); para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico,  $\omega$  **2A** (em  $cm^{-1}$ ). Também são apresentados os números de onda  $\omega$  **EXP** (em  $cm^{-1}$ ) para o Raman obtidos das medidas realizadas pelos colaboradores. ....123

## Capítulo 4

**Tabela 4.1** - Parâmetros de rede para os polimorfos ortorrômbico, monoclinico e cúbico do ácido metabórico de acordo com os cálculos DFT nos níveis LDA, GGA-PBE e GGA+TS com energia de corte de 500 e 830 eV.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são dados em Å e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em graus.....144

## Capítulo 5

**Tabela 5.1** – Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  para os cristais ortorrômbico  $\alpha$ -, monoclinico  $\beta$ - e cúbico  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabórico de acordo com as simulações DFT nas aproximações LDA, GGA-PBE e GGA+TS DFT com energias de corte da base de ondas planas iguais a 830 e 1100 eV. Os desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  em relação aos valores experimentais também são mostrados. Todos os comprimentos são dados em Å; o ângulo  $\gamma$  e seu desvio  $\Delta\gamma$  (em comparação com as medidas) são dados em graus; os volumes da célula unitária  $V$  e respectivos desvios  $\Delta V$  são dados em Å<sup>3</sup>.....170

**Tabela 5.2** – Frequências dos modos normais  $\omega_{TEO}$  de uma molécula simples do ácido metabórico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{TEO}$ , em  $cm^{-1}$ .....173

**Tabela 5.3** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  de uma camada bidimensional extraída do polimorfo ortorrômbico do ácido metabórico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ .....**174**

**Tabela 5.4** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências do infravermelho e Raman medidas por Parsons *et al.* [8] e Bertoluzza *et al.* [9] são apresentadas para comparação...**175**

**Tabela 5.5** – Modos normais  $\omega_{\text{THE}}$  do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico calculadas usando DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. Assinalamentos e representações (Rep.) também são mostrados, assim com o modo sequencial  $m$  e sua frequência  $\omega_{\text{THE}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Dados do IR e Raman medidos por Bertoluzza *et al.* [9] (ver Tabela na próxima página).....**1801**

**Tabela 5.6** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  do polimorfo cúbico do ácido metabórico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências do infravermelho e Raman medidas por Bertoluzza *et al.* [9] são apresentadas para comparação.....**187**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBESOL	Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos e superfícies
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
HF	Hatree-Fock
LDA	Aproximação da Densidade Local
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
TS	Tkatchenko-Scheffler
FDA	Food and Drug Administration
PDB	Protein Data Bank
vdW	van der Waals
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

## SUMÁRIO

**Resumo**

**Abstract**

**Lista de Figuras**

**Lista de Tabela**

**Lista de Abreviaturas e Siglas**

<b>Capítulo 1: Introdução.....</b>	<b>29</b>
<b><i>Referências do Capítulo 1.....</i></b>	<b>51</b>
<b>Capítulo 2: Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Polimorfos 2A, 3T do Ácido Bórico: Experimentos e Cálculos DFT.....</b>	<b>60</b>
<b>2.1 Medição da Absorção Óptica no Polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A.....</b>	<b>62</b>
<b>2.2 Dados Cristalográficos dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T.....</b>	<b>63</b>
<b>2.3 Detalhes dos Cálculos DFT.....</b>	<b>64</b>
<b>2.4 Características Estruturais dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.....</b>	<b>67</b>
<b>2.5 Estrutura Eletrônica dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.....</b>	<b>69</b>
<b>2.6 Absorção Óptica e Função Dielétrica dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T....</b>	<b>78</b>
<b><i>Referências do Capítulo 2.....</i></b>	<b>82</b>
<b>Capítulo 3: Modos Vibracionais e Fônons dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, de suas Monocamadas e da Molécula Do Ácido Bórico: Medições IR/Raman e Cálculos DFT.....</b>	<b>86</b>
<b>3.1 Espectros Vibracionais e seu Estudo via DFT.....</b>	<b>88</b>
<b>3.2 Sobre o Ácido Bórico e seus Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T.....</b>	<b>90</b>

3.3 Pesquisas Precedentes sobre Propriedades Vibracionais do Ácido Bórico.....	91
3.4 Nossas Medidas do Infravermelho e Raman no Polimorfo H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A.....	92
3.5 Cálculos DFT das Propriedades Vibracionais.....	95
3.6 Propriedades Cristalográficas dos Polimorfos H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A e H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -3T.....	96
3.7 Atribuições dos Modos Normais.....	97
3.8 Obtenção das Células Unitárias Convergadas.....	99
3.9 Modos Vibracionais para a Molécula Isolada H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	101
3.10 Modos Vibracionais para a Monocamada Isolada H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .....	105
3.11 Modos Vibracionais para o Polimorfo H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A.....	114
3.12 Relação de Dispersão e Densidade de Estados dos Fônons.....	126
3.13 Propriedades Termodinâmicas.....	128

**Referências do Capítulo 3..... 132**

**Capítulo 4: Aquecimento do Ácido Bórico e Metabórico: o Papel das Ligações de Hidrogênio/Interações Dispersivas e os Gaps de Energia dos Polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> via DFT..... 137**

4.1 O Ácido Metabórico e Seus Polimorfos.....	139
4.2 Detalhes Computacionais dos Cálculos DFT.....	141
4.3 Características Estruturais dos Polimorfos do Ácido Metabórico.....	143
4.4 Propriedades Eletrônicas dos Polimorfos do Ácido Metabórico.....	147
4.5 Propriedades Ópticas dos Polimorfos do Ácido Metabórico.....	154

**Referências do Capítulo 4..... 158**

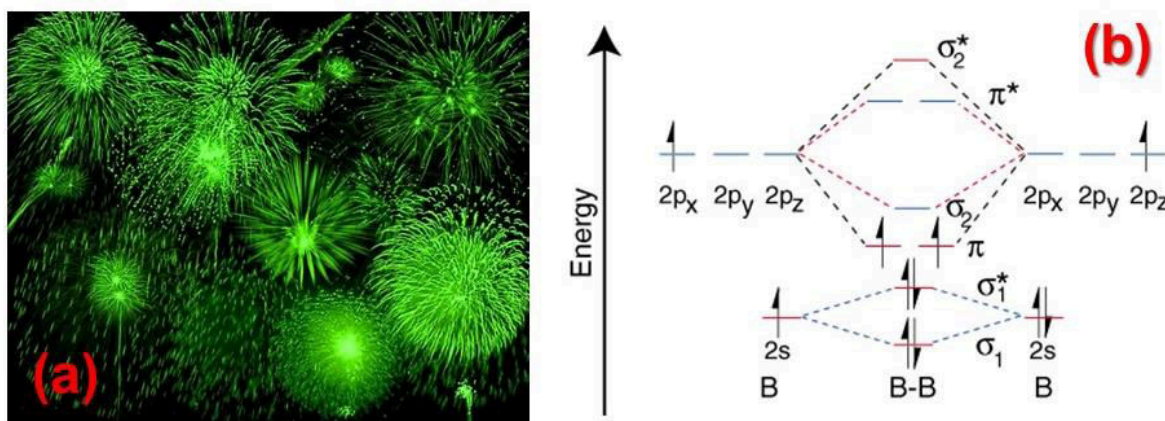


<b>Capítulo 5: Propriedades Vibracionais dos Polimorfos do Ácido Metabórico: Cálculos DFT do IR/Raman e Atribuições dos Modos, Seus Fônons e Propriedades Termodinâmicas.....</b>	<b>160</b>
<b>5.1 Uma Revisão Sobre os Polimorfos do Ácido Metabórico.....</b>	<b>162</b>
<b>5.2 Propriedades Vibracionais dos Polimorfos <math>\alpha</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> - Resultados Anteriores .....</b>	<b>164</b>
<b>5.3 Dados Cristalográficos dos Polimorfos <math>\alpha</math>-, <math>\beta</math>-, e <math>\gamma</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>167</b>
<b>5.4 Obtenção dos Dados Espectrais no Infravermelho e Raman.....</b>	<b>168</b>
<b>5.5 Procedimentos Computacionais nos Cálculos DFT.....</b>	<b>168</b>
<b>5.6 Atribuições dos Modos Vibracionais dos Polimorfos do Ácido Metabórico.....</b>	<b>170</b>
<b>5.7 Cálculos DFT dos Parâmetros Estruturais dos Polimorfos do Ácido Metabórico .....</b>	<b>171</b>
<b>5.8 Espectros Infravermelho e Raman dos Polimorfos do Ácido Metabórico.....</b>	<b>172</b>
<b>5.8.1 Molécula Isolada do Ácido Metabórico.....</b>	<b>173</b>
<b>5.8.2 Monocamada Planar Isolada do Polimorfo <math>\alpha</math> do Ácido Metabórico.....</b>	<b>174</b>
<b>5.8.3 IR do Polimorfo <math>\alpha</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>176</b>
<b>5.8.4 Raman do Polimorfo <math>\alpha</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>180</b>
<b>5.8.5 Espectro IR do Polimorfo <math>\beta</math> do Ácido Metabórico.....</b>	<b>182</b>
<b>5.8.6 Espectro Raman do Polimorfo <math>\beta</math> do Ácido Metabórico.....</b>	<b>185</b>
<b>5.8.7 IR do Polimorfo <math>\gamma</math> do Ácido Metabórico.....</b>	<b>188</b>
<b>5.8.8 Raman do Polimorfo <math>\gamma</math> do Ácido Metabórico.....</b>	<b>190</b>
<b>5.9 Dispersão de Fônons e Densidade de Estados dos Polimorfos (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>193</b>
<b>5.10 Propriedades Termodinâmicas dos Polimorfos (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>195</b>
<b>Referências do Capítulo 5.....</b>	<b>197</b>

<b>Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>200</b>
<b>Apêndice A: Material Suplementar: Figuras e Tabelas Relacionadas aos Capítulos 1 – 6.....</b>	<b>207</b>
<b><i>Referências do Apêndice A.....</i></b>	<b>229</b>
<b>Apêndice B: Revisão Sucinta da Teoria do Funcional da Densidade.....</b>	<b>231</b>
<b><i>Referências do Apêndice B.....</i></b>	<b>268</b>
<b>Apêndice C: Trabalhos Publicados/Submetidos.....</b>	<b>275</b>

O boro (B) é o elemento químico de número atômico 5, tendo sido descoberto em 1808 por Joseph-Louis Gay-Lussac e Louis-Jaques Thénard (químicos franceses), e de forma independente por Sir Humphry Davy (químico inglês). Eles o isolaram reagindo ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) com potássio. Atualmente, o boro é obtido através do aquecimento do bórax deca-hidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) com carbono, embora outros métodos sejam utilizados quando se deseja um maior grau de pureza. A síntese do boro é feita pelo impacto de raios cósmicos e em supernovas, e não por nucleossíntese estelar. Faz-se uso do boro: em pirotecnia e chamuscas para a produção da cor verde [1] – ver **Figura 1.1(a)**; em alguns foguetes, como fonte de ignição; na produção de filamentos na indústria espacial devido sua resistência e leve peso; [2,3]. A utilidade do boro advém dos orbitais vazios  $p$ , que possibilitam variações no número de interações que podem ser estabelecidas – ver **Figura 1.1(b)**. A habilidade do boro de se coordenar com o oxigênio, tanto na forma tetraédrica ( $\text{BO}_4$ ) como na forma trigonal ( $\text{BO}_3$ ), leva à existência de compostos com boro com uma grande variedade de aplicações [4,5].

**Figura 1.1** – (a) Fogos de artifício verdes devido ao boro; (b) Orbitais do boro.



Fonte: Elaborada pelo autor com arquivos de:

(a) <https://br.pinterest.com/pin/666955026036641885/>

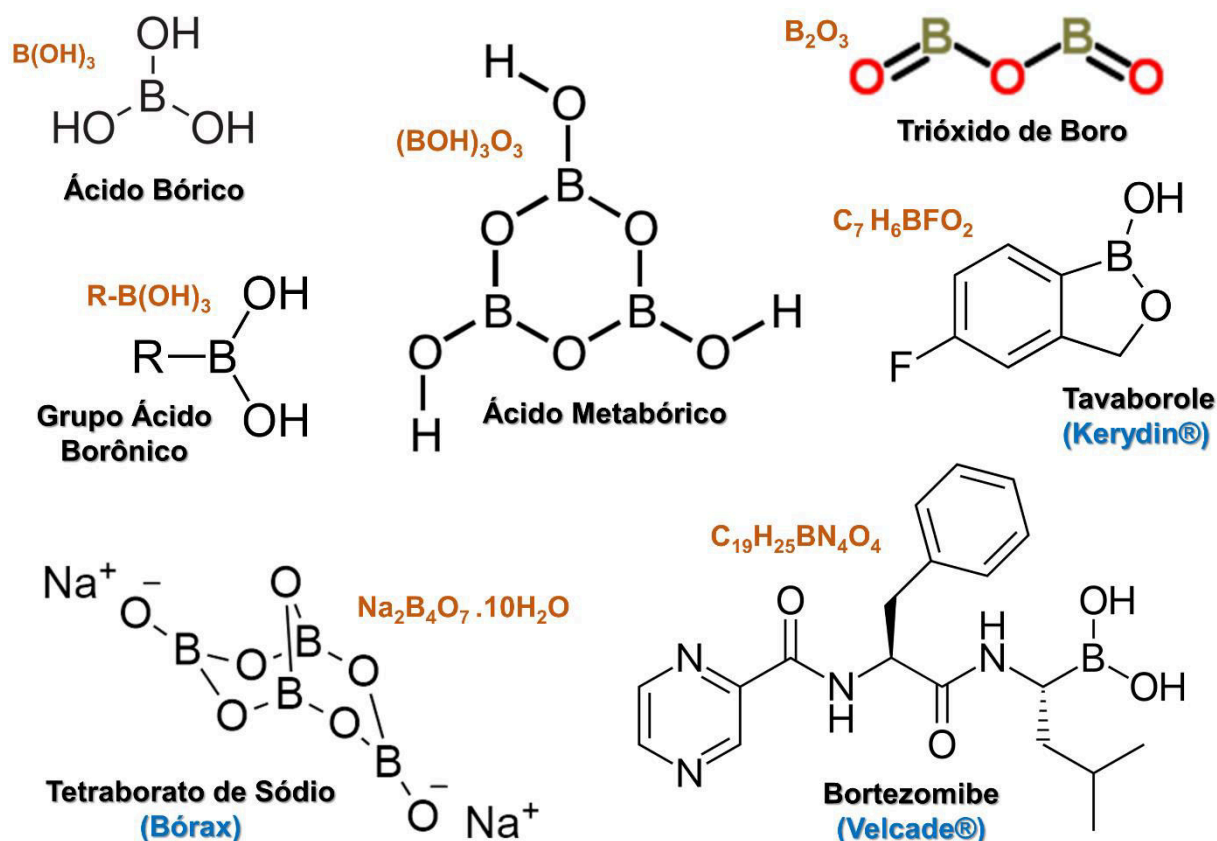
(b) <https://tex.stackexchange.com/questions/361741/boron-molecular-orbital-diagram>

De fato, o boro forma vários compostos e, o que mais se destaca é o tetraborato de sódio penta-hidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), que é amplamente utilizado na manufatura de fibras isolantes de vidro [6]; o segundo composto mais importante é o ácido bórico  $\text{B}(\text{OH})_3$ , que é usado em produtos de celulose para isolamento e o terceiro composto é o tetraborato de sódio deca-hidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Outros compostos importantes são: o ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , formado pela desidratação do ácido bórico; o trióxido de boro, encontrado na forma vítrea  $\gamma\text{-B}_2\text{O}_3$ , mas também existindo como polímeros cristalinos  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-I}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-II}$  – ver **Figura 1.2**. Finalmente, temos os ácidos borônicos, onde um dos grupos hidroxílicos R do ácido bórico é substituído por um grupo alquila ou arila (ver **Figura 1.2**), capazes de formar complexos covalentes com açúcares, aminoácidos, etc [7].

Embora o boro seja um elemento relativamente abundante na Terra, ligações C-B não estão presentes nas moléculas de produtos naturais, o que não indica a falta de utilidade do boro na bioquímica e na descoberta de drogas [8]. Pelo contrário, a falta de toxicidade do boro (o ácido bórico, principal metabólito de compostos biológicos com boro, tem uma dose letal mediana (DL ou LD, do inglês *Lethal Dose*)  $\text{LD}_{50}$  comparável à do sal de cozinha) torna os seus compostos promissores como moléculas bioativas e com futuro na descoberta de novas drogas com atividades farmacológicas [8]. De fato, nos últimos dez anos a terapêutica baseada em moléculas contendo boro está emergindo, mostrando diferentes modos de inibição contra uma variedade de alvos biológicos [9].

No que diz respeito a aplicações farmacológicas, compostos com boro estão sendo testados para artrite/osteoporose, como anticâncer e em terapia hormonal [10]; no tratamento da hepatite C; como anticoagulantes e contra a tuberculose [9]; como inibidores de  $\beta$ -lactamase, *Amino-acyl tRNA synthetase*, *dipeptidyl peptidase* e *phosphodiesterase* [9]. A aprovação pela agência americana *Food and Drug Administration* (FDA) de medicamentos como o *bortezomibe* (Velcade®) para tratamento do mieloma múltiplo, e do *tavaborole* (Kerydin®) como agente antifúngico tópico (ver a estrutura molecular destas drogas na **Figura 1.2**), é uma indicação segura da versatilidade dos compostos de boro como moléculas que num futuro próximo proporcionarão uma ampla diversidade de aplicações farmacológicas [8–10]. Várias moléculas contendo boro encontram-se na fase I e II de desenvolvimento como fármacos [8].

**Figura 1.2** – Vários tipos de moléculas contendo boro que possuem aplicações tecnológicas e biológicas: ácido bórico,  $B(OH)_3$ ; ácido metabórico,  $(BOH)_3O_3$ ; trióxido de boro,  $B_2O_3$ ; tetraborato de sódio (bórax),  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ; drogas tavaborole (Velcade®) –  $C_7H_6BFO_2$  e *bortezomibe* (velcade®) –  $C_{19}H_{25}BN_4O_4$ .

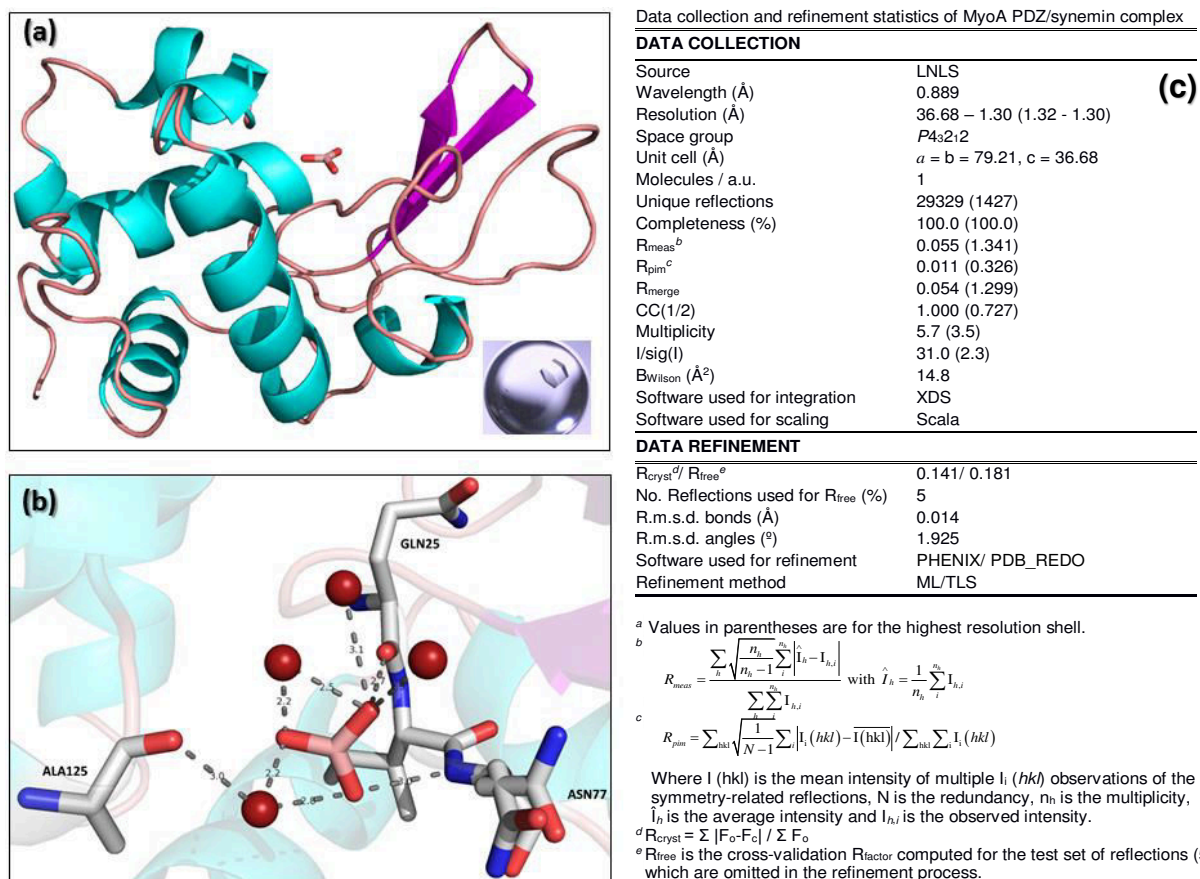


Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma outra indicação relevante é a existência de um número crescente de depósitos no *Protein Data Bank* (PDB) de estruturas proteicas co-cristalizadas com moléculas contendo boro, da ordem de 300 em abril de 2017 [8]. Estas estruturas fornecem quadros dos tipos de interações entre as moléculas contendo boro e os resíduos das proteínas co-cristalizadas com elas a partir da qual cálculos de bioquímica quântica [11,12,21–30,13–20] podem ser realizados para o entendimento do funcionamento da droga contendo boro em nível de biologia molecular. A **Figura 1.3** mostra resultados preliminares de um estudo de biologia estrutural da co-cristalização do ácido bórico com a lisozima (uma proteína do sistema imune). O crescimento do co-cristal e a resolução de sua estrutura foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC), enquanto a difração de raios X foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em

Campinas. Todos esses procedimentos foram realizados por colaboradores do nosso grupo de pesquisa intitulado **Labnitio**.

**Figura 1.3** – (a) Visão geral da lisozima com o ácido bórico sem mostrar as águas de cristalização. No inset tem-se a imagem do cristal observada no microscópio óptico; (b) Zoom da interação da lisozima com os resíduos mais próximos Ala125, Gln25, Asn77 e quatro águas de cristalização; (c) Coleção de dados da resolução estrutural factível pela difração de raios X.

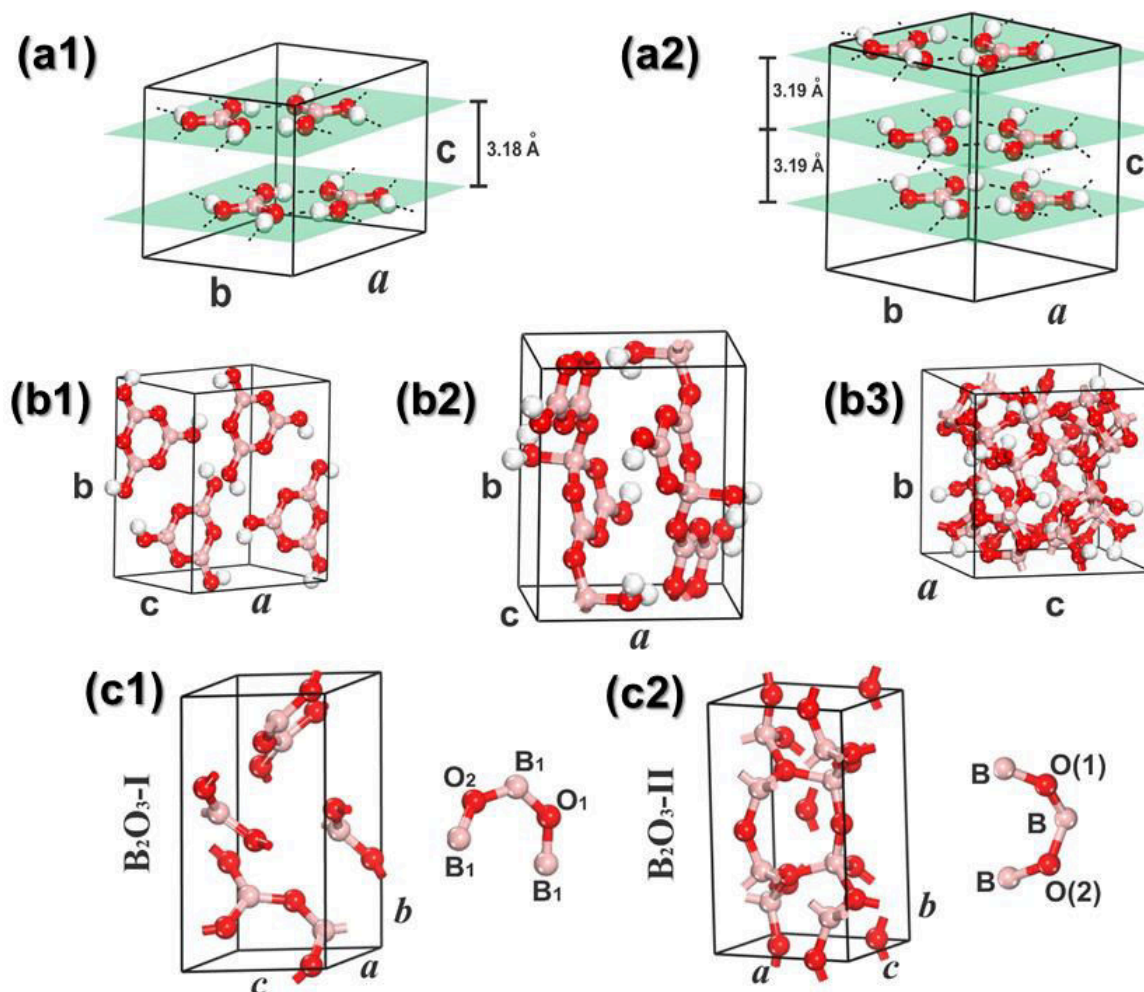


Fonte: Elaborada pelo Prof. V. N. Freire.

Nesta tese de doutorado é apresentado os resultados das propriedades dos cristais polimorfos do ácido bórico, B(OH)<sub>3</sub>-2A e B(OH)<sub>3</sub>-3T, e do ácido metabórico, α-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, β-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e γ-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Também se menciona brevemente como desenvolvimento futuro (ver Conclusões e Perspectivas) os resultados que já temos, ou estão sendo obtidos sobre os polimorfos do trióxido de boro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II, assim como sobre nanoestruturas baseadas no ácido bórico/metabórico, e grafenos decorados do tipo BO<sub>3</sub> e B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. A **Figura 1.4** mostra as células unitárias dos polimorfos destacados.



**Figura 1.4** – (a1),(a2) são os polimorfos  $B(OH)_3$ -2A e  $B(OH)_3$ -3T do ácido bórico, respectivamente; (b1),(b2),(b3) são os polimorfos  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ,  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$  e  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O $_3$  do ácido metabórico, respectivamente; (c1) e (c2) são os polimorfos  $B_2O_3$ -I e  $B_2O_3$ -II do trióxido de boro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Serão apresentados também medições experimentais (espectroscopia UV-Vis e vibracional, infravermelho e Raman) quanto de cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais (incluindo fônons e propriedades termodinâmicas) no contexto da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para os polimorfos do ácido bórico,  $B(OH)_3$ -2A e  $B(OH)_3$ -3T, e do ácido metabórico  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ,  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$  e  $\gamma$ -(BOH) $_3$ O $_3$ .

Os polimorfos do ácido bórico  $B(OH)_3$ -2A e  $B(OH)_3$ -3T são formados de monocamadas que se originam das seis ligações de hidrogênio entre uma molécula de ácido bórico e suas três circunvizinhas. As monocamadas interagem entre si através de forças de van der Waals (vdW), somente. O polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$  do ácido

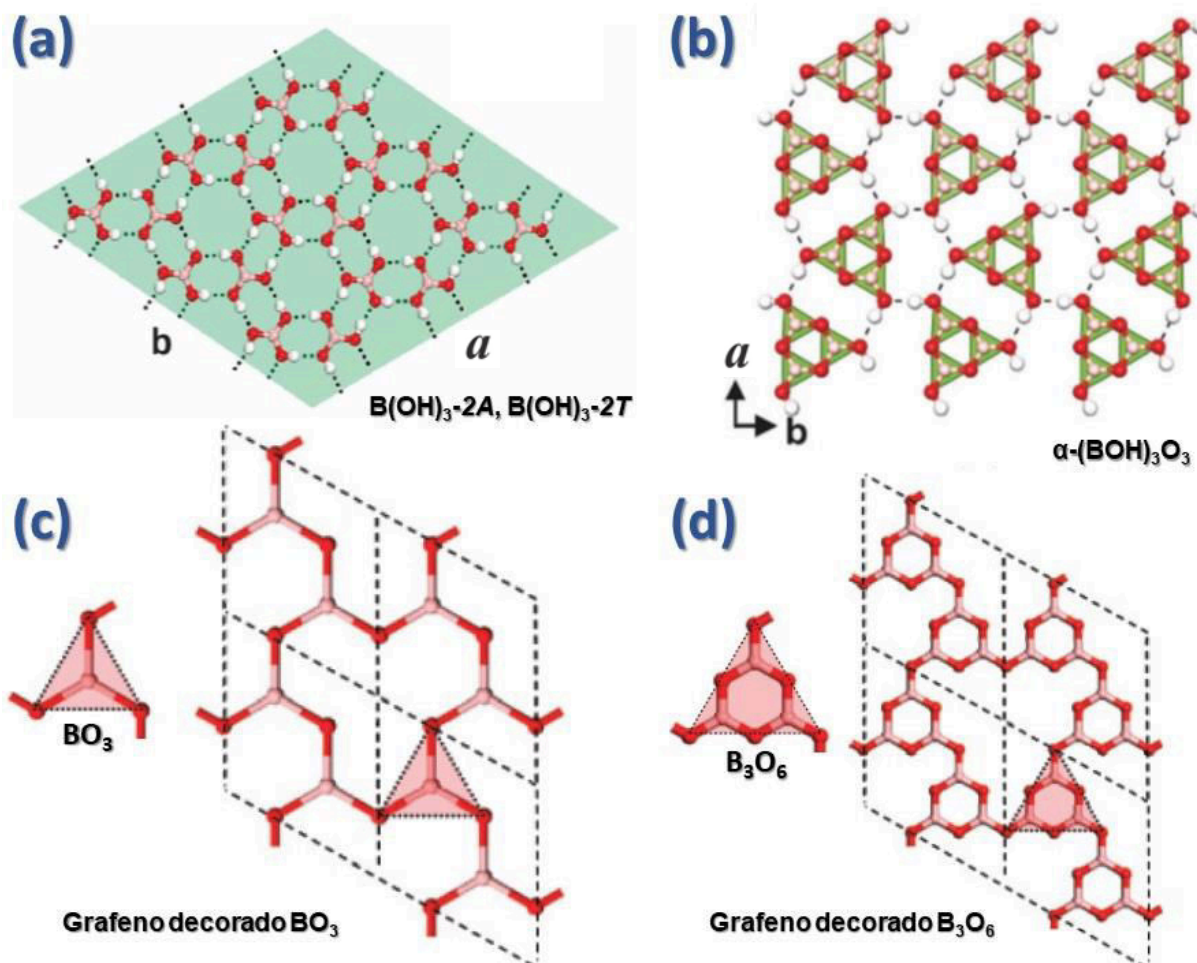
metabórico também forma monocamadas, que se originam das seis ligações de hidrogênio entre uma molécula de ácido metabórico e suas quatro circunvizinhas. Por outro lado, os polimorfos  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabórico são constituídos de estruturas poliméricas (que interagem entre si através de ligações de vdW) e uma estrutura de moléculas de ácido metabórico ligadas entre si de forma covalente, respectivamente. A descrição pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) dos polimorfos B(OH)<sub>3</sub>-2A, B(OH)<sub>3</sub>-3T e  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> constitui, portanto, um problema semelhante ou ainda mais complexo do que o grafeno/grafite em decorrência de ligações de hidrogênio (forças de vdW) darem origem às monocamadas de ácido bórico e metabórico (interações entre as monocamadas), enquanto no caso do grafite são as ligações covalentes entre os carbonos que dão origem ao grafeno.

Recentemente, estruturas planares BO<sub>3</sub> e B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> do tipo grafeno decorado foram propostas por Ferlat *et al.* [31] como membros de uma série de polimorfos “insuspeitos”, “escondidos” (ainda não detectados experimentalmente) do trióxido de boro cuja real existência viria a contribuir para explicar a anomalia de vitrificação do trióxido de boro. Ela é decorrente do trióxido de boro ter somente dois polimorfos, enquanto a facilidade de vitrificação está associada à existência de vários polimorfos com propriedades estruturais similares ao vidro e energias de formação comparáveis àquela do cristal conhecido na temperatura ambiente. Os planos do ácido bórico e metabórico, bem como as estruturas planares BO<sub>3</sub> e B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> propostas por Ferlat *et al.* [31], são apresentadas na **Figuras 1.5(a)-(d)**, respectivamente.

Deve-se notar que após a demonstração por dinâmica molecular da estabilidade das monocamadas B(OH)<sub>3</sub>-2A, B(OH)<sub>3</sub>-3T,  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e dos grafenos decorados dos tipos BO<sub>3</sub> e B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (o que não foi feito durante o desenvolvimento desta tese), pode se obter nanotubos e cestas baseados neles [32,33], e calcular por DFT suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais. Isto está além do escopo da presente tese, mas sua realização é colocada posteriormente como perspectiva de novos desenvolvimentos baseados no trabalho que foi empreendido (já se encontra em desenvolvimento, na verdade). No entanto, as propriedades vibracionais dos planos B(OH)<sub>3</sub>-2A, B(OH)<sub>3</sub>-3T e  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> foram calculados e já são apresentadas neste documento no contexto dos cristais polimorfos.



**Figura 1.5** – (a) Monocamada nos polimorfos do ácido bórico  $B(OH)_3$ -2A e  $B(OH)_3$ -2T; (b) Monocamada no polimorfo do ácido metabórico  $\alpha$ - $(BOH)_3O_3$ ; (c) Grafeno decorado do tipo  $BO_3$ ; (d) Grafeno decorado do tipo  $B_3O_6$ .



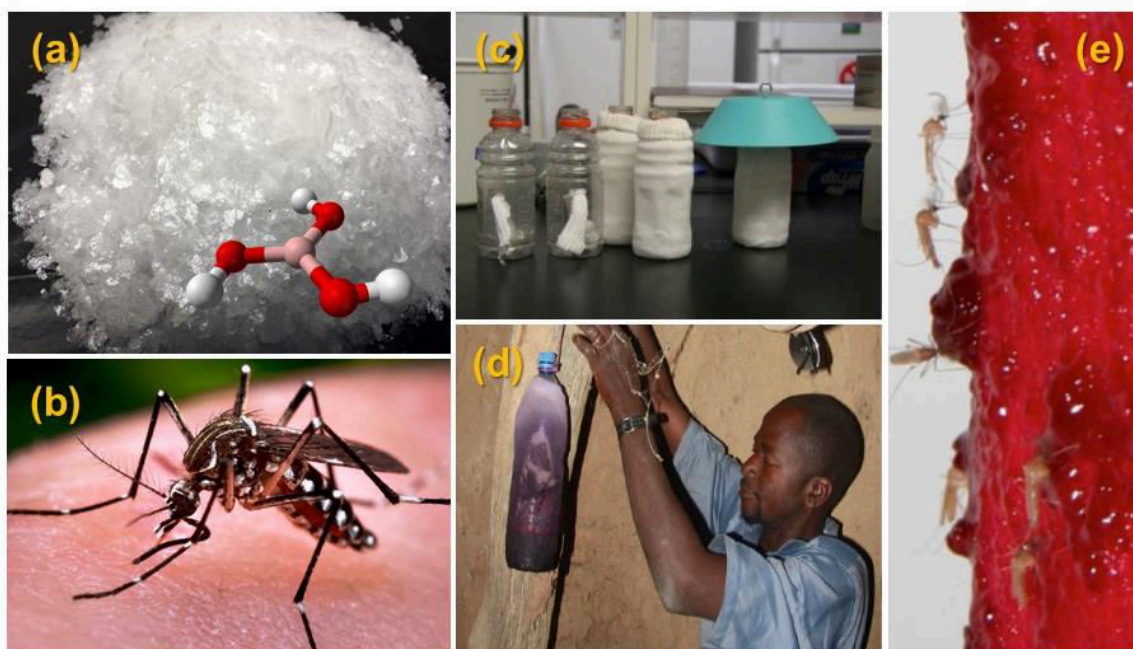
Fonte: Elaborada pelo Prof. V. N. Freire.

### Motivação Para o Desenvolvimento da Tese

O ácido bórico  $H_3BO_3$  (ou  $B[OH]_3$ ) também conhecido como ácido ortorbórico, borato de hidrogênio e *acidum boricum*) tem sido usado desde a Grécia clássica para a limpeza e conservação de alimentos. Há algumas dezenas de anos é empregado como pesticida, antisséptico, acaricida, herbicida e fungicida, tendo sido registrado nos Estados Unidos desde 1948 como um veneno que atua no estômago dos insetos, afetando o metabolismo destes. As aplicações industriais do ácido bórico compreendem, por exemplo, sua utilização em fibras de vidros; em vidros para LCD

de tela plana; na indústria de joias; como aditivo em refrigeradores de reatores nucleares; como regulador do aumento do pH em águas de piscinas [34,35].

**Figura 1.6** - (a) Flocos de ácido bórico, o que indica a existência de cristais com estruturas planares. Destaque: molécula do ácido bórico  $B(OH)_3$ ; (b) *Aedes aegypti*; (c) preparação de armadilhas na África para matar mosquitos *Aedes aegypti* utilizando ácido bórico; (d) instalação de uma armadilha usada na África para matar mosquitos *Aedes aegypti* utilizando ácido bórico; (e) mosquitos *Aedes aegypti* se alimentando na armadilha usada na África que causa sua morte através da ação do ácido bórico.



Fonte: Retirada e adaptada da Ref. [36].

Por outro lado, tem chamado a atenção o fato de que baixas concentrações (aproximadamente 1%) de ácido bórico foram usadas recentemente [36,37] para controle eficaz dos ovos e estágios imaturos/adultos de *Aedes aegypti* L. e *Aedes albopictu* Skuse [36,38], insetos vetores responsáveis pela propagação da malária, dengue, Zika e Chikungunya [39–41]. Há trabalhos mostrando que a pulverização de plantas ou a utilização de armadilhas de baixo custo com uma solução açucarada de ácido bórico provoca uma diminuição acentuada de mosquitos numa determinada área. De fato, após a instalação das iscas foi verificado que houve uma redução considerável na população de mosquitos: 90% para as fêmeas e 93% para os machos [36,37]. A **Figura 1.6** mostra como são preparadas na África estas armadilhas para o *Aedes aegypti* L., e como os mosquitos são atraídos/eliminados por elas.

## Sobre os Polimorfos do Ácido Bórico

Mesmo com todas as suas aplicações tecnológicas, o conhecimento sobre a física/química do estado sólido do ácido bórico é muito limitado. A primeira informação com uma avaliação aproximada sobre a estrutura do cristal de ácido bórico foi publicada por Zachariasen em 1934 [42], tendo sido ele um dos cristais moleculares pioneiros a serem examinados por difração de raios X. Cowley [43] sugeriu em 1953 um empilhamento de camadas desordenadas cuja origem é devido a um esquema de ligações de hidrogênio bem diferente daquele originalmente sugerido por Zachariasen [42]. Em 1954, Zachariasen [42] determinou uma estrutura cristalina triclínica para o ácido bórico com quatro moléculas na célula unitária e grupo espacial  $P\bar{1}$ . A descrição do cristal do ácido bórico triclínico foi melhorada por Craven e Sabine [44] em 1966, e também por Gajhede *et al.* [45] em 1986. Dorset *et al.* [46], em 1992, foram capazes de realizar uma análise estrutural aprofundada da estrutura triclínica do ácido bórico, estimando mais precisamente as posições dos átomos de hidrogênio e encontrando os planos empilhados na sequência de repetição *ABAB...* Posteriormente, em 2003, um politipo trigonal do ácido bórico foi descoberto por Shuvalov e Burns [47], com três camadas (folhas) empilhadas na sequência de repetição *ABCABC...* De acordo com estas descobertas, as estruturas triclínica e trigonal do ácido bórico foram denominadas de  $H_3BO_3$ -2*A* e  $H_3BO_3$ -3*T*, respectivamente, em concordância com as recomendações da *International Union of Crystallography*. Com a finalidade de ser mais completo, vale a pena mencionar que recentemente uma estrutura não-convencional hexagonal para o ácido bórico foi proposta por Harabor *et al.* [48], mas ela não foi estudada durante o desenvolvimento desta tese.

No domínio teórico há somente um único trabalho, aquele de Zapol *et al.* [49], onde cálculos *ab initio* considerando a periodicidade da estrutura foram realizados para o ácido bórico triclínico (de fato, este era o único trabalho publicado antes dos gerados com esta tese sobre propriedades estruturais do  $H_3BO_3$ -2*A* triclínico baseado em cálculos DFT). Zapol *et al.* [49] teve como foco principalmente as propriedades estruturais e a densidade eletrônica, tendo usado o termo de troca de Becke [50], o funcional BLYP de correlação corrigido pelo gradiente (GGA) [51], e o conjunto de bases 6-31G\*. A estrutura da célula unitária não foi totalmente otimizada já que as coordenadas fracionais dos átomos foram mantidas fixas, variando-se somente as constantes da rede, que foram ajustadas aos valores  $a = 6,976 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,976 \text{ \AA}$  e  $c =$

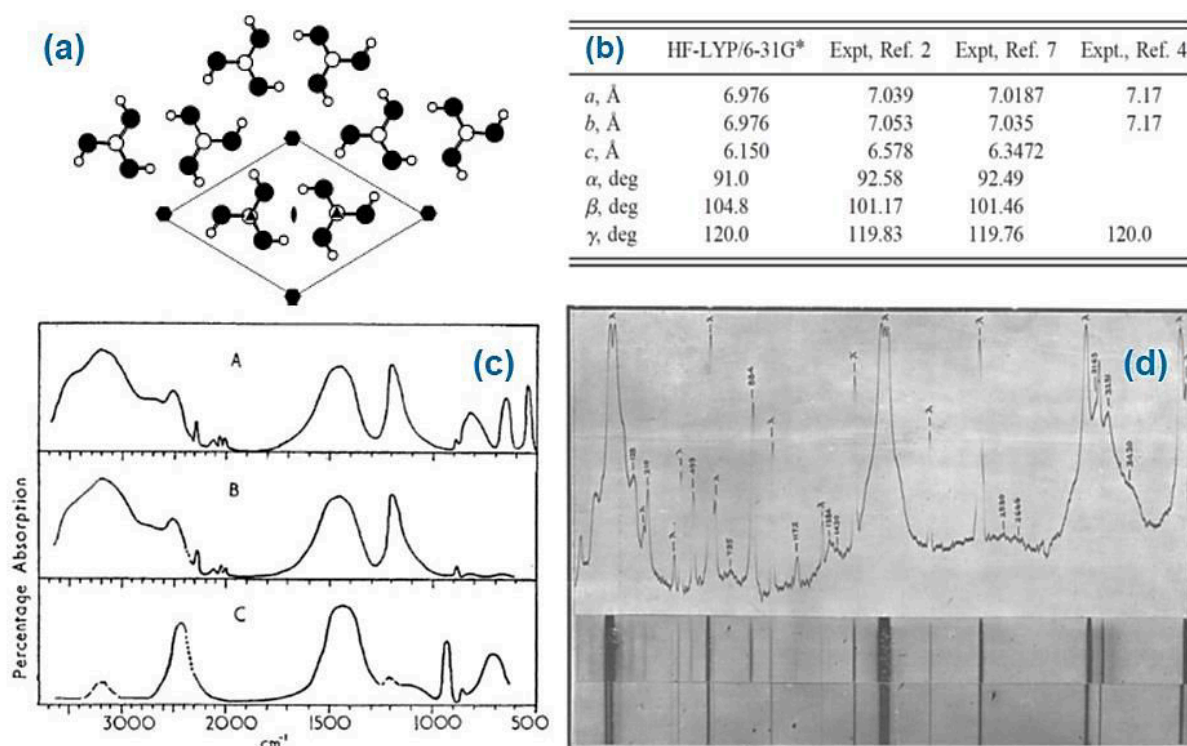
6,150 Å de maneira a se chegar a um mínimo na energia total. Os desvios, em comparação ao dado experimental de Gajhede *et al.* [45], foram  $\Delta a = -0,043$  Å,  $\Delta b = -0,059$  Å e  $\Delta c = -0,197$  Å. Além disso, Zapol *et al.* [49] mostraram que as cargas atômicas cresciam devido à formação de ligações nas camadas, revelando que o meio cristalino afeta de forma significativa a distribuição da densidade eletrônica em nível molecular [49].

Por outro lado, as propriedades vibracionais de moléculas e cristais podem ser avaliadas combinando dados experimentais da espectroscopia no infravermelho e Raman com resultados teóricos baseados em cálculos realizados no escopo da DFT [52–56]. Princípios quânticos são aplicados para descrever com mais precisão sistemas moleculares na matéria condensada a um razoável custo computacional, sendo uma poderosa e muito confiável ferramenta para predição de estruturas moleculares, a descrição de ligações químicas, e a avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais, como a dinâmica de rede de cristais [52–56]. No caso de cristais moleculares em camadas, como os polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico, as forças dispersivas relacionadas à polarização de carga induzida pelas interações intermoleculares e as ligações de hidrogênio têm que ser incluídas nos cálculos DFT. Isto é particularmente relevante para o espectro vibracional em pequenos comprimentos de onda ( $\omega < 200$  cm<sup>-1</sup>), para os quais as forças intermoleculares são as mais importantes. Uma síntese dos resultados antigos sobre o cristal do ácido bórico é mostrada na **Figura 1.7**.

Há vários estudos sobre os espectros infravermelho e Raman da molécula e cristais do ácido bórico [57–64]. No domínio teórico, cálculos para o ácido ortobórico consideraram a fase gasosa da molécula. Tian *et al.* [65] realizaram um estudo teórico do ácido bórico na fase gasosa usando vários funcionais de correlação e troca (LDA, GGA e funcionais híbridos), predizendo a geometria, as energias vibracionais de ponto zero, e as frequências harmônicas vibracionais no infravermelho. Os resultados obtidos usando GGA e funcionais híbridos apresentaram frequências IR concordantes com os dados experimentais. Zaki e Pouchan [66] obtiveram as intensidades e frequências vibracionais no IR para o ácido ortobórico e seis dos seus isotopômeros através de cálculos MP2, também apresentando correções enarmônicas para o modo A'. Andrews e Burkholder [62] realizaram um estudo no infravermelho em matriz de argônio do B(OH)<sub>3</sub> molecular, aplicando cálculos de campo auto-consistente no escopo de uma teoria de perturbação de muitos corpos para explicar suas

descobertas experimentais. Finalmente, Ogden e Young [67] caracterizaram o ácido bórico molecular por espectroscopia de massa e espectroscopia no infravermelho.

**Figura 1.7** – (a) Geometria da monocamada de ácido bórico com os elementos de simetria característicos de uma célula unitária, segundo Zapol *et al.* [49]; (b) Comparação da estrutura otimizada por Zapol *et al.* do cristal do ácido bórico com dados experimentais; (c) Espectros no infravermelho do A - B(OH)<sub>3</sub> policristalino, B - B(OH)<sub>3</sub>, C - B(OH)<sub>3</sub> medidos por Bethell e Sheppard [68]; (d) espectro Raman do ácido bórico medido por Krishnan [69] e publicado em 1963.



Fonte: Retiradas e adaptadas das Refs. [49,68,69].

Como as propriedades físicas do ácido bórico no estado sólido ainda são temas de debate, as espectroscopias IR e Raman emergem como ferramentas muito apropriadas para o estudo não-destrutivo de amostras deste sistema. Entretanto, a existência de dois diferentes (mas similares) polimorfos do ácido bórico levou a algumas dificuldades. Contudo, a investigação das propriedades vibracionais dos cristais tem se beneficiado de avanços computacionais e melhorias sofisticadas no nível de cálculo DFT. De fato, as propriedades vibracionais de estruturas complexas como moléculas orgânicas e cristais têm sido bem elucidadas. Em particular, o grupo de pesquisa do **Labnitio** tem realizado cálculos DFT para investigação de espectros vibracionais em vários sistemas moleculares e cristais [70–79]. Os cristais polimorfos



do ácido bórico  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T têm estruturas que dependem de interações não-covalentes atrativas intraplanares e interplanares (ligações de hidrogênio e interações de dispersão de vdW) entre as unidades  $B(OH)_3$  – ver **Figuras. 1.4, 1.5**. As coordenadas atômicas dos dois polimorfos do ácido bórico encontram-se no **Apêndice A**.

Melhorias na performance computacional durante as duas últimas décadas têm tornado factível a modelagem da estrutura eletrônica de cristais moleculares através da DFT [80]. A Teoria do Funcional da Densidade [81,82] pode incorporar atualmente de forma mais eficaz a contribuição de ligações de hidrogênio [83], mas ainda permanece um desafio encontrar a melhor e mais apropriada descrição de interações de dispersão [84]. Neste contexto, vale salientar que o **Lablnitio**, laboratório de cálculos DFT situado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e coordenado pelo prof. Valder N. Freire, já fez e continua fazendo várias contribuições para o campo de pesquisa de cristais moleculares e outros sistemas cristalinos onde as interações de hidrogênio são importantes. No seu início, o **Lablnitio** contou com a contribuição inestimável do prof. Dr. H. W. Leite Alves, do Departamento de Ciências Naturais da Universidade Federal de São João del Rey em Minas Gerais. Desenvolve também uma profícua contribuição de longo termo com o grupo dos profs. Dr. Eudenilson Lins Albuquerque e Umberto Laino Fulco do Departamento de Biofísica e Farmacologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em Natal, Rio Grande do Norte.

### **Sobre os Polimorfos do Ácido Metabórico**

A família de cristais inorgânicos do ácido metabórico,  $(BOH)_3O_3$  ou  $HBO_2$ , é constituída dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , todos eles sólidos brancos, que são obtidos por tratamento térmico (termólise) em certa temperatura/pressão e durante um certo tempo, de uma solução aquosa de ácido bórico  $B(OH)_3$  (nomeado também de ácido ortobórico) em ampolas, *i.e.* as condições do processo de cristalização determinam o tempo necessário para a sua ocorrência. De acordo com a análise de Grigorovskaya *et al.* [85] e o texto de Becher sobre a síntese do ácido metabórico do *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* [86], o tratamento térmico de:

(i) uma solução aquosa de ácido bórico, reação  $3 \text{B(OH)}_3 \rightarrow (\text{BOH})_3\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  em 100–105°C (80–100°C em [86]) em um vácuo de  $10 \pm 5$  tor seguido da remoção de água por destilação produz  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, grupo espacial *Pbnm* – o polimorfo tetragonal (ortorrômbico) do ácido metabórico, que é formado por estruturas empilhadas do tipo folhas de ciclômeros que interagem entre si, semelhante ao caso dos polimorfos *2A* e *3T* do ácido bórico – ver **Figura 1.4 (a1),(a2)** e **Figura 5 (a),(b)**;

(ii) uma mistura de ácido bórico e anidrido de boro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reação  $(\text{BOH})_3\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  em 100-105°C (130–140°C em [86]), produz o polimorfo monoclinico  $\beta$ -HBO<sub>2</sub>, grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c*, do ácido metabórico, que é formado por cadeias poliméricas em *zig-zag* arranjadas na estrutura cristalina – ver ref. [87].

(iii) acima de 140°C tanto o ácido bórico quanto as formas  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub> e  $\beta$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico convertem-se na forma  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> em [86], o polimorfo cúbico do ácido metabórico, que é uma estrutura do tipo covalente na qual cada átomo de boro está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio a dois átomos de boro, criando uma rede tridimensional de tetraedros BO<sub>4</sub>.

Por outro lado, na síntese de Freyhardt *et al.* [88] o ácido ortobórico colocado em um cadinho aberto e desidratado a 373 K durante 24 hs transforma-se em  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, que aquecido em condições fechadas (autoclave de aço) em 423 K durante 24 h produz  $\beta$ -HBO<sub>2</sub>, que mantido em condições fechadas em 453 K por pelo menos sete dias gera cristais  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub>. As células unitárias dos polimorfos  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>,  $\beta$ -HBO<sub>2</sub>, e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico já foram apresentadas brevemente na **Figura 1.4(b1), (b2), (b3)**, respectivamente.

Um estudo de difração de raios X do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico foi publicado por Peters e Milbeg [89]. Ele é formado por camadas de motivos planares B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> formadas de três triângulos BO<sub>3</sub>, cada um compartilhando dois átomos de oxigênio de modo a se formar um anel hexagonal de estruturas B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> - ver **Figura 1.5(b)**. Ligações de hidrogênio ocorrem entre os motivos na mesma camada, enquanto a distância entre as camadas é de 3,1 Å, o que explica a clivagem como a mica das placas destes cristais ortorrômbicos descoloridos. O polimorfo  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico tem grupo espacial *Pbnm* com *Z* = 12, e parâmetros de rede

$a = 8,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,70 \text{ \AA}$  e  $c = 6,13 \text{ \AA}$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\alpha\text{-HBO}_2$  do ácido metabórico encontram-se no **Apêndice A**.

A estrutura cristalina do polimorfo  $\beta\text{-HBO}_2$  monoclinico do ácido metabórico foi publicada originalmente por Zachariasen em 1963 [87], enquanto uma precisa redeterminação da mesma foi realizada por Freyhardt et al. [88]. Como mostrado na **Figura 1.4(b1)**, a célula unitária do polimorfo  $\beta\text{-HBO}_2$  contém duas estruturas que formam cadeias poliméricas ligadas entre si através de ligações de hidrogênio entre os grupos hidróxilos dos exociclos  $\text{O}_6\text{-H}_3$  e os átomos  $\text{O}_3$  endocíclicos. Por outro lado, os anéis de seis membros estão ligados através de  $\text{O}_4$  formando cadeias poliméricas em *zig-zag* que se estendem na direção [010], que por sua vez se arranjam em camadas paralelas aos planos (102). A estrutura cristalina do polimorfo  $\beta\text{-HBO}_2$  tem grupo espacial  $P21/a$ ,  $Z = 12$  e célula unitária de dimensões  $a = 7,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,84 \text{ \AA}$  e  $c = 6,77 \text{ \AA}$ , com  $\beta = 93,26^\circ$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\beta\text{-HBO}_2$  do ácido metabórico encontram-se no **Apêndice A**.

Por fim, a estrutura cristalina do polimorfo  $\gamma\text{-HBO}_2$  cúbico de ligações covalentes do ácido metabórico (ver **Figura 1.4(b3)**) foi publicada originalmente por Zachariasen em 1963 [90], e depois foi redeterminada com melhor precisão por Freyhardt *et al.* [88]. Na estrutura do  $\gamma\text{-HBO}_2$ , cada átomo de boro está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio (dois  $\text{O}_1$  e dois  $\text{O}_2$ ), como mostrado na **Figura 1.4(b3)**, e cada átomo de oxigênio liga-se a dois átomos de boro, criando uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{BO}_4$ . O anel de seis membros  $\text{B}_3\text{O}_3$  tem simetria  $3(C3)$ . O polimorfo  $\gamma\text{-HBO}_2$  tem grupo espacial  $P\bar{4}3n$ , sua célula unitária cúbica tem 24 moléculas com  $a = 8,87 \text{ \AA}$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\gamma\text{-HBO}_2$  do ácido metabórico encontram-se no **Apêndice A**.

No que diz respeito às propriedades vibracionais dos polimorfos do ácido metabórico, Goubeau e Hummel [91] na sua investigação sobre ligações B-O foram os pioneiros em publicar dados experimentais em 1959 sobre os espectros infravermelho (IR) e Raman do polimorfo  $\alpha\text{-B(OH)}_3$  e de seu análogo deuterado  $\alpha\text{-B(OD)}_3$ . Eles foram medidos no intervalo de comprimentos de onda  $250\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro IR mostrou picos muito intensos (intensos) em  $1375 \text{ cm}^{-1}$  ( $456, 645, 735, 825, 1200$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ), mas devido à forte luminescência das suas amostras somente dois picos Raman em  $598 \pm 3$  e  $819 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  ficaram claramente distinguíveis. Muitos dos modos vibracionais dos espectros de Goubeau e Hummel [91] foram atribuídos a



movimentos dos átomos em análises unicamente baseadas em evidências experimentais acumuladas e catalogadas de outras moléculas pelos espectroscopistas, *i.e.* sem a ajuda de algum cálculo teórico para a molécula do ácido metabórico e/ou seu polimorfo do tipo  $\alpha$  (não encontramos nenhuma publicação teórica na literatura sobre o assunto). Além disto, foi sugerido posteriormente por Parsons [92] que o espectro infravermelho de Goubeau e Hummel [91] parece ter contribuições do ácido bórico para a absorção, *i.e.* suas amostras parecem não ser  $\alpha$ - $\text{B}(\text{OH})_3$  puro, apresentando também ácido bórico  $\text{B}(\text{OH})_3$ .

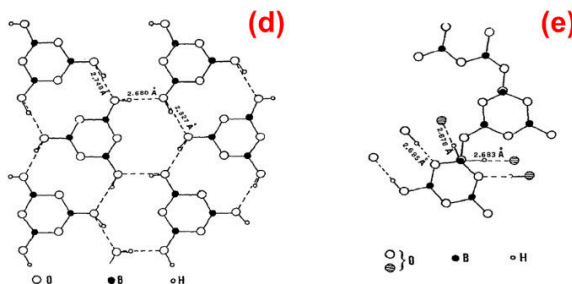
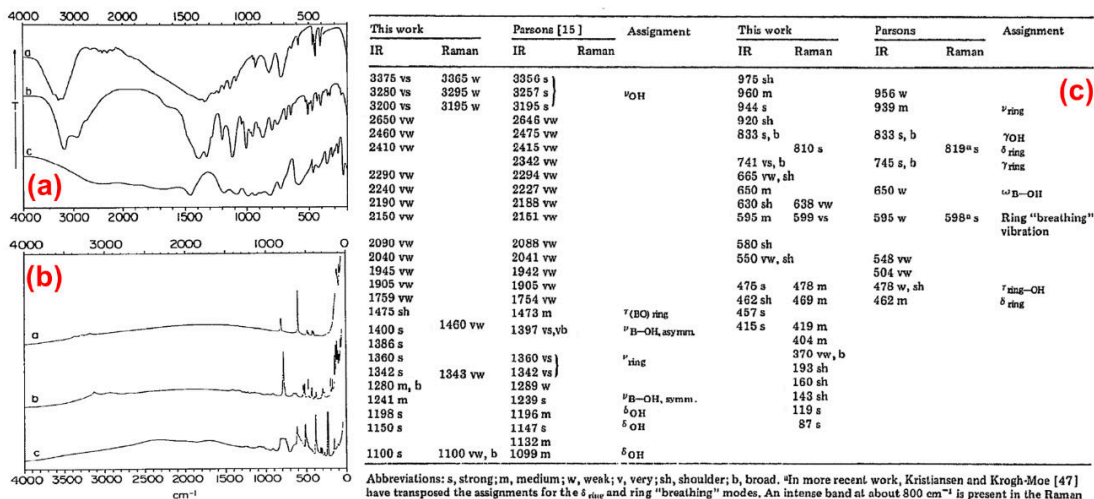
Ao trabalho pioneiro de Goubeau e Hummel [91] seguiu-se logo após o estudo mais detalhado sobre os espectros vibracionais do ácido metabórico ortorrômbico  $\alpha$ - $\text{HBO}_2$ , que foi publicado em 1960 por Parsons [92]. Os espectros IR e Raman do  $\alpha$ - $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$  foram obtidos na região de comprimentos de onda 430 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que mais uma vez somente dois picos, em  $598 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$  e  $819 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , de alta intensidade no Raman puderam ser claramente distinguíveis devido à forte luminescência das amostras. Entretanto, o espectro IR do  $\alpha$ - $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$  medido por Parsons [92] apresentou picos muito intensos (intensos) em 1342, 1360 e 1397  $\text{cm}^{-1}$  (745, 833, 1147, 1239, 3195 e 3356  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo os dados espectrais interpretados em termos de vibrações da unidade  $\alpha$ - $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$  (simetria  $D_{3h}$ ) perturbada pelo potencial do cristal mais os movimentos dos átomos de hidrogênio [92], novamente sem nenhuma ajuda de cálculos teóricos (inexistentes na época) para a molécula do ácido metabórico ou do polimorfo  $\alpha$ - $\text{B}(\text{OH})_3$ .

De acordo com Parsons [92], as linhas Raman intensas em 598 e 819  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à duas das vibrações totalmente simétricas do grupo  $\alpha$ - $\text{B}_3\text{O}_3(\text{O}^-)_3$ ; as absorções no infravermelho em 650 (fraca), 745, 833, e parte daquela em 1147  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas com vibrações fora do plano, em particular aquela em 650  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração balanço do B-OH ativa no IR devido a simetria do sítio; outras atribuições no IR foram para os picos em 1342 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  como estiramento do anel ( $\text{B}_3\text{O}_3$ ), em 1397  $\text{cm}^{-1}$  como estiramento de B-OH em 745  $\text{cm}^{-1}$  como modo fora do plano do anel (átomos B e O fora de fase), em 1239  $\text{cm}^{-1}$  como estiramento simétrico de B-OH; algumas outras atribuições foram realizadas também por Parsons [92] para picos de intensidade média e fraca.

Cerca de vinte anos depois das publicações de Goubeau e Hummel [91] e de Parsons [92] sobre os espectros infravermelho (completo) e Raman (muito limitado) do polimorfo  $\alpha$ - $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ , a melhoria do crescimento de cristais do ácido metabórico

e da instrumentação para as medidas de espectroscopia vibracional tornou possível a Bertoluzza *et al.* [93] publicar em 1980 o primeiro trabalho completo experimental sobre os espectros IR e Raman dos bulk polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico, o primeiro no intervalo de 200 – 4000 cm<sup>-1</sup> e o segundo em 0 – 4000 cm<sup>-1</sup>, com reduzido efeitos de luminescência das amostras – ver **Figura 1.8**. A melhoria considerável dos espectros vibracionais permitiu Bertoluzza *et al.* [93] de estabelecer frequências e intensidades mais confiáveis aos modos vibracionais dos polimorfos do ácido metabórico, levando a várias concordâncias e a algumas melhorias/discordâncias em relação a trabalhos anteriores, como aqueles de Goubeau e Hummel [91] e de Parsons [92] – ver **Figura 1.8**, por exemplo. Entretanto, mais uma vez as atribuições foram realizadas sem qualquer ajuda de cálculos DFT para a molécula do ácido metabórico, as estruturas planas ou poliméricas, e os cristais dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub>.

**Figura 1.8** – (a) Espectros infravermelho dos polimorfos  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>,  $\beta$ -HBO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico medidos por Bertoluzza *et al.* [93]; (b) Espectros Raman dos polimorfos  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>,  $\beta$ -HBO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico medidos por Bertoluzza *et al.* [93]; (c) Tabela com frequências e atribuições dos modos vibracionais do infravermelho e Raman para o polimorfo  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, de acordo com Bertoluzza *et al.*; (d) estrutura de camadas do polimorfo  $\alpha$ -HBO<sub>2</sub>, de acordo com Bertoluzza *et al.* [93]; (e) parte da estrutura do polimorfo  $\beta$ -HBO<sub>2</sub>, projetada no plano (201) de acordo com Bertoluzza *et al.* [93].



Fonte: Retiradas e adaptadas da Ref. [93].

## Sobre a Realização e Organização/Apresentação da Tese

No contexto experimental, procuramos obter amostras dos polimorfos do ácido bórico e metabórico para a realização das medidas experimentais que desejávamos realizar. A amostra (99,5% de pureza) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico foi obtida da VETEC. Não encontramos disponível para compra amostras do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico, nem dos polimorfos do ácido metabórico. Destacamos que os colaboradores da presente tese (dos Deptos. de Química e Física da UFC) desenvolveram esforços para a obtenção do  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico e dos três polimorfos do ácido metabórico, mas não lograram êxito na sua compra nem na sua síntese, o que certamente se deve à exiguidade do tempo que foi empregado para o preparo da síntese química das amostras de interesse.

As medidas realizadas por colaboradores (dos Deptos. de Química e Física da UFC) foram: (i) de absorção UV-Vis para se obter uma estimativa do *gap* de energia das mesmas. Elas foram feitas por colaboradores usando o espectrômetro Varian Cary 5000 no UV-visível e IR próximo; (ii) dos espectros IR e Raman, obtidos por colaboradores também. No caso do IR, foi utilizado um espectrômetro FTIR ABB Bomen FTLA 2000-102 na resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 40 varreduras para cada *spectrum*. No caso da espectroscopia Raman, foi utilizado o espectrômetro triplo Jobin Yvon T64000 equipado com um detector CCD resfriado em nitrogênio líquido. Uma fonte de excitação laser com uma potência de saída de 40 mW foi usada para gerar os espectros Raman emitido na linha 532 nm no intervalo de 70 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  com respeito ao Si como referência em  $521\text{ cm}^{-1}$ . Todas as medidas espectroscópicas foram realizadas na temperatura ambiente.

Obtivemos, então, dados experimentais de absorção óptica UV-Vis e de espectroscopia vibracional (IR e Raman) somente para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A, que fundamentaram o desenvolvimento de cálculos DFT no estado-da-arte que foram realizados no laboratório **Lablnitio** do Departamento de Física da UFC. Não conseguimos descobrir medidas de absorção óptica dos polimorfos do ácido bórico e metabórico que tenham sido publicadas na literatura. Em relação a dados experimentais sobre a espectroscopia vibracional dos polimorfos do ácido metabórico, tiramos proveito principalmente das medidas de Bertoluzza *et al.* [93] – ver **Figura 1.8**.

Uma parte fundamental da tese é o desenvolvimento dos cálculos DFT, que foram realizados no estado-da-arte, *e.g.* com convergência criteriosa das células

unitárias dos polimorfos e escolha de níveis de cálculo apropriados para descrever as interações de correlação e troca dos polimorfos do ácido bórico e metabórico, que são cristais moleculares (salvo o  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub>). O relativamente pequeno número de átomos, < 30 (na verdade, seria o pequeno número de elétrons...), tornou factível a realização dos cálculos DFT com “conforto temporal”, *e.g.* uma necessidade de tempo de processamento computacional razoável. Vale salientar no que diz respeito às propriedades vibracionais que as células unitárias de todos os cristais investigados tiveram seus mínimos de energia obtidos, o que se refletiu no fato de termos obtido como positivas todas as frequências dos fônons das relações de dispersão que calculamos para eles. Para o processamento dos cálculos DFT foram disponibilizadas cerca de vinte máquinas individuais tipo INTEL i7, com 2, 4 ou 6 processadores e memória RAM de 32, 64, 128 Gigas. O *software* comercial CASTEP [94,95] foi utilizado para os cálculos DFT, que possui uma interface bastante amigável de utilização. As figuras foram produzidas com o *software* gráfico ORIGIN e os de tratamento de imagens Corel Draw (versão *trial*) e Photoshop (da Adobe-versão *trial*).

Os resultados obtidos com o desenvolvimento da presente tese, as conclusões possíveis de serem estabelecidas e as perspectivas de novos desenvolvimentos são apresentados/organizados da seguinte forma:

(i) o **Capítulo 2** contém os resultados dos cálculos DFT das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polimorfos do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, que foram obtidos se realizando uma otimização de suas células unitárias (parâmetros de rede e coordenadas atômicas internas). A estrutura convergida que obtivemos é tão boa quanto (muito melhor que) a obtida por Zapol *et al.* [49], para os parâmetros *a* e *b* (*c*), o que significa que conseguimos uma melhor descrição das interações de van der Waals e das ligações de hidrogênio. Mostramos que os empilhamentos ABAB... para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e ABCABC... para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T causam somente sutis diferenças nas propriedades físicas dos dois. Também é apresentado no **Capítulo 2** o resultado da medida de absorção óptica realizadas por colaboradores no Depto. Química da UFC com as amostras compradas, tendo sido estimado através delas um *gap* de energia experimental de 5,98 eV, que se comparou muito bem com o *gap* indireto de 6,25 eV estimado pelos cálculos DFT. O **Capítulo 2** se encerra com a apresentação da absorção óptica e da função dielétrica ao longo de vários planos cristalinos e para uma amostra policristalina dos polimorfos do ácido bórico. Do ponto

de vista teórico, os polimorfos do ácido bórico são cristais moleculares com planos cujo descrição de empilhamento constitui um teste importante para a capacidade de cálculos DFT avançados fornecerem uma descrição adequada das ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. Os resultados são promissores para o desenvolvimento posterior de pesquisas em nanoestruturas baseadas nos planos dos polimorfos do ácido bórico (ver **Figura 1.5(a)**) como monocamadas, ilhas, fios, cestas, etc, bem como defeitos de pressão hidrostática nos polimorfos do ácido bórico e metabórico, o que faz parte das perspectivas futuras de desenvolvimento relacionados à tese. Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 2**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. dos Santos, A. M. da Cunha, A. Valentini, O. D. L. Pessoa, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. ***Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experimental and Density Functional Theory Calculations***. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 6631–6640. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01297. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

(ii) no **Capítulo 3** apresenta-se os resultados das medidas de FTIR e Raman em amostras do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico, que foram realizadas por colabores do Departamento de Química e do Departamento de Física da UFC. Elas são interpretadas com base nos cálculos DFT dos espectros vibracionais da molécula do ácido bórico, de suas monocamadas bidimensionais e dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T *bulk*, que foram realizados no nível GGA. Além disto, um esquema que supostamente permite uma melhor descrição da dispersão, foi utilizado para as forças de vdW entre as monocamadas, o que permitiu se investigar como níveis distintos de interações intermoleculares afetam os espectros vibracionais e as atribuições de movimentos atômicos aos modos normais de vibração dos polimorfos do ácido bórico. De acordo com o atual conhecimento do doutorando, seu orientador e colaboradores, esta é a primeira vez na literatura onde se notificou os resultados deste tipo de cálculos para os polimorfos do ácido bórico. Cálculos DFT da relação de dispersão dos fônons e da densidade de estados dos fônons para os polimorfos do ácido bórico também foram obtidos, e são apresentados no **Capítulo 3**, assim como o calor específico, a temperatura de Debye, a entalpia e a entropia dos dois polimorfos do ácido bórico. Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 3**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, P. T. C. Freire, E. W. S. Caetano, and V. N. Freire. ***Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional***

**Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations.** *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 1312–1325. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10083. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

(iii) no **Capítulo 4** são apresentados os resultados do estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> do ácido metabórico obtidos com cálculos DFT. Os cálculos realizados utilizaram três modelos de energia de correlação e troca: a aproximação da densidade local (LDA), a aproximação generalizada do gradiente (GGA), e a aproximação generalizada do gradiente, incluindo um termo de dispersão da energia (GGA+TS). As propriedades estruturais obtidas (parâmetros da rede, ângulo da célula unitária) para cada cristal – depois de um cuidadoso estudo de convergência – foram comparadas com dados experimentais, revelando que a inclusão de correções de dispersão é essencial para se obter uma descrição favorável destes sistemas, reduzindo o erro de 7% (com LDA, polimorfo  $\alpha$ , parâmetro de rede  $c$ ) para menos de 1% (GGA+TS). Esta redução de erro foi mais pronunciada para os polimorfos moleculares e poliméricos,  $\alpha$  e  $\beta$ . Um estudo da célula unitária como função dos seus parâmetros revelou que o polimorfo  $\alpha$  é mais “mole” ao longo da direção de empilhamento dos planos formados pelas moléculas planares do ácido metabórico, enquanto o polimorfo  $\beta$  é mecanicamente mais anisotrópico. A análise das estruturas de bandas de Kohn-Sham revelou que todos os cristais polimorfos do ácido metabórico são isolantes, com os seguintes *gaps* nas bandas de energia: 6,26 eV, direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) para o polimorfo  $\alpha$ ; 6,56 eV, indireto ( $U \rightarrow \Gamma$  e  $\alpha \rightarrow \Gamma$ ) para o polimorfo  $\beta$ ; e 7,22 eV, direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) para o polimorfo  $\gamma$ . Uma transição de *gap* indireto para direto pode ser produzida, portanto, pelo aquecimento de uma amostra do polimorfo 2A do ácido bórico acima de 100 °C (que tem *gap* indireto de 6,25 eV), induzindo uma mudança para a estrutura de *gap* direto de 6,26 eV do polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico. Com uma variação de temperatura um pouco maior pode se obter uma variação da energia de transição do polimorfo 2A (*gap* indireto de 6,25 eV) do ácido bórico ou do polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico (*gap* direto de 6,26 eV) de cerca de  $\sim 1$  eV (!) para o polimorfo  $\gamma$  do ácido metabórico (*gap* direto de 7,22 eV). Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 4**: M. Bezerra da Silva, A. M. Da Cunha, R. C. R. Santos, A. Valentini, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. **Changing the gap type of solid state boric acid by heating: a dispersion-corrected density functional study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -metaboric acid**

**polymorphs**. *New J. Chem.*, 2017, 41, 15533. DOI: 10.1039/c7nj02945d. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

(iv) no **Capítulo 5** avalia-se, através de cálculos DFT no estado-da-arte, as propriedades vibracionais dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, obtendo-se os seus espectros infravermelho e Raman, realizando-se as atribuições dos modos normais de vibração e revelando-se as curvas de dispersão dos fônons, assim como as propriedades termodinâmicas associadas (entropia, entalpia, energia livre, calor específico e temperatura de Debye). Obtemos que os melhores resultados calculados pela DFT para as estruturas dos polimorfos (em comparação aos resultados experimentais) são obtidos usando o funcional GGA+TS<sub>830</sub>. Os espectros IR e Raman calculados para todos os três polimorfos do ácido metabórico exibem uma concordância muito boa com as medições realizadas por Bertoluzza *et al.* [93], com uma média de erros tão pequena quanto 6 cm<sup>-1</sup> para a fase cúbica. Por exemplo, os mais intensos modos Raman experimentais (calculados pela DFT) do polimorfo  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> possuem comprimentos de onda 591 e 797 cm<sup>-1</sup> (599 e 810 cm<sup>-1</sup>) e são identificados como assinaturas moleculares de modos de respiração B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>/A<sub>g</sub> intraplano. Por outro lado, a estrutura que se vê como um ombro no espectro em 135 (143) cm<sup>-1</sup> é identificada como a assinatura vibracional do modo de encurvamento B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>1g</sub> para fora do plano determinado pelas moléculas de ácido metabórico. As bandas dos fônons são bem distintas para cada fase dos polimorfos do ácido metabórico, com um decréscimo consistente do *gap* entre as frequências mais baixas e mais altas. Finalmente, as propriedades termodinâmicas avaliadas apontam para um contraste marcante entre os polimorfos nas fases monoclinica e ortorrômbica, dominadas por ligações não covalentes, e a estrutura cúbica, de caráter covalente. Foi submetido para publicação o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 5**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, J. S. R. Hernández, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. ***Vibrational Properties of the Metaboric Acid Polymorphs  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> within a Density Functional Theory Framework***. *Physical Review B* (submetido 2018). Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

(v) as **Conclusões e Perspectivas** da presente tese são colocadas no **Capítulo 6**, onde abordamos: a tentativa do grupo para a utilização do ácido bórico para a eliminação do *Aedes aegypti* L. e *Aedes albopictus* Skuse [36,38]; o interesse no estudo

da interação moléculas com boro – proteínas visando aprofundar a nível estrutural e de quântica [11,12,21–30,13–20], os seus funcionamentos em nível farmacológico advindo da interação [8], inclusive com a co-cristalização do ácido bórico com a lisozima, albumina, etc que já está sendo efetuada pelos colaboradores no Departamento de Física UFC; a investigação de efeitos de pressão nas propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais dos polimorfos do trióxido de boro,  $B_2O_3$ -I e  $B_2O_3$ -II [96–104]; a pesquisa das propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais de nanoestruturas (planos, nanotubos, cestas, etc) baseadas no ácido bórico/metabórico e em grafenos decorados  $BO_3$  e  $B_3O_6$  [31]– ver **Figura 1.5**; estudar fármacos baseados no boro, vide tavaborole e bortezomibe – ver **Figura 1.2.**; a adsorção de ácido bórico/metabórico (moléculas individuais ou monocamadas) em superfícies ou estruturas planares inorgânicas e/ou orgânicas visando aplicações biotecnológicas [105,106].

Finalmente, a presente tese se encerra com o conteúdo de três Apêndices. O **Apêndice A** contém figuras e tabelas pertinentes aos capítulos da tese e que constituem material suplementar de apoio. O **Apêndice B** contém uma revisão concisa da Teoria do Funcional da Densidade, com ênfase no estado atual de desenvolvimento de funcionais cada vez mais eficazes para a descrição de sistemas com ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. O **Apêndice C** contém não somente os quatro artigos produzidos que estão diretamente relacionados com o desenvolvimento desta tese, mas também artigos sobre outras temáticas, que foram publicados/submetidos durante o desenvolvimento da presente tese e em que o doutorando é coautor.



## Referências do Capítulo 1

- [1] W. Weingart, G. Products of Manufacture and Formulas. In *Pyrotechnics*; Inc: New York, **1947**; p 187.
- [2] Zhang, L.; Zhang, W.; Xu, J.; Ren, X. Synthesis of Enriched 10B Boric Acid of Nuclear Grade. *Trans. Tianjin Univ.* **2014**, *20* (6), 458–462.
- [3] Zhang, W.; Liu, T.; Xu, J. Preparation and Characterization of 10B Boric Acid With High Purity for Nuclear Industry. *Springerplus* **2016**, *5* (1), 1202.
- [4] Laubengayer, A. W.; Hurd, D. T.; Newkirk, A. E.; Hoard, J. L. Boron. I. Preparation and Properties of Pure Crystalline Boron. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65* (10), 1924–1931.
- [5] Calvert, J. B. Boron. *Univ. Denver 2009*. (Disponível em: <<http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/boron.htm>>), Acesso em: 20 mar. 2018.
- [6] Spadaro, F.; Rossi, A.; Lainé, E.; Hartley, J. Mechanical and Tribological Properties of Boron Oxide and Zinc Borate Glasses. *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. B* **2016**, *57* (6), 233–244.
- [7] Brotherton, R. J.; Weber, C. J.; Guibert, C. R.; Little, J. L. Boron Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000; Vol. 92, pp 1–853.
- [8] Diaz, D. B.; Yudin, A. K. The Versatility of Boron in Biological Target Engagement. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (8), 731–742.
- [9] Baker, S. J.; Ding, C. Z.; Akama, T.; Zhang, Y.-K.; Hernandez, V.; Xia, Y. Therapeutic Potential of Boron-Containing Compounds. *Future Med. Chem.* **2009**, *1* (7), 1275–1288.
- [10] Nielsen, F. H. Update on Human Health Effects of Boron. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2014**, *28* (4), 383–387.
- [11] Neto, J. X. L.; Bezerra, K. S.; Manso, D. N.; Mota, K. B.; Oliveira, J. I. N.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Fulco, U. L. Energetic Description of Cilengitide Bound to Integrin. *New J. Chem.* **2017**, *41* (19), 11405–11412.
- [12] Martins, A. C. V.; Ribeiro, F. W. P.; Zanatta, G.; Freire, V. N.; Morais, S.; de Lima-Neto, P.; Correia, A. N. Modeling of Laccase Inhibition by Formetanate Pesticide Using Theoretical Approaches. *Bioelectrochemistry* **2016**, *108*, 46–53.
- [13] Sousa, B. L.; Barroso-Neto, I. L.; Oliveira, E. F.; Fonseca, E.; Lima-Neto, P.; Ladeira, L. O.; Freire, V. N. Explaining RANKL Inhibition by OPG Through Quantum Biochemistry Computations and Insights Into Peptide-Design for the Treatment of Osteoporosis. *RSC Adv.* **2016**, *6* (88), 84926–84942.

- [14] De Alvarenga, E. C.; De Castro Fonseca, M.; Carvalho, C. C.; Florentino, R. M.; França, A.; Matias, E.; Guimarães, P. B.; Batista, C.; Freire, V.; Carmona, A. K.; et al. Angiotensin Converting Enzyme Regulates Cell Proliferation and Migration. *PLoS One* **2016**, *11* (12), e0165371.
- [15] Zanatta, G.; Nunes, G.; Bezerra, E. M.; da Costa, R. F.; Martins, A.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Gottfried, C. Antipsychotic Haloperidol Binding to the Human Dopamine D3 Receptor: Beyond Docking Through QM/MM Refinement Toward the Design of Improved Schizophrenia Medicines. *ACS Chem. Neurosci.* **2014**, *5* (10), 1041–1054.
- [16] Medeiros, S. K.; Albuquerque, E. L.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Electronic and Optical Properties Of CaCO<sub>3</sub> Calcite, and Excitons In Si@CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Quantum Dots. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2007**, *40* (18), 5747–5752.
- [17] Manzoni, V.; Lyra, M. L.; Cavada, B. S.; Neto, N. S.; Freire, V. N. Density Functional Theory Study of the Electronic Properties of Naphthofuranquinone Compounds with Antitrypanocidal Activity. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111* (7–8), 1270–1279.
- [18] Zanatta, G.; Barroso-Neto, I. L.; Junior, V. B.; Dutra, M. F.; Bezerra, E. M.; Costa, R. F. da; Caetano, E. W. S.; Cavada, B. S.; Freire, V. N.; Gottfried, C. Quantum Biochemistry Description of the Human Dopamine D3 Receptor in Complex with the Selective Antagonist Eticlopride. *J. Proteomics Bioinform.* **2012**, *05* (07), 155–162.
- [19] Barroso-Neto, I. L.; Marques, J. P. C.; da Costa, R. F.; Caetano, E. W. S.; Cavada, B. S.; Gottfried, C.; Freire, V. N. Inactivation of Ovine Cyclooxygenase-1 by Bromoaspirin and Aspirin: A Quantum Chemistry Description. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (10), 3270–3279.
- [20] Da Costa, R. F.; Freire, V. N.; Bezerra, E. M.; Cavada, B. S.; Caetano, E. W. S.; de Lima Filho, J. L.; Albuquerque, E. L. Explaining Statin Inhibition Effectiveness of HMG-CoA Reductase by Quantum Biochemistry Computations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (4), 1389–1398.
- [21] Rodrigues, C. R. F.; Oliveira, J. I. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Moura, R. M.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Quantum Biochemistry Study of the T3-785 Tropocollagen Triple-Helical Structure. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *559*, 88–93.
- [22] Da Silva Ribeiro, T. C.; Da Costa, R. F.; Bezerra, E. M.; Freire, V. N.; Lyra, M. L.; Manzoni, V. The Quantum Biophysics of the Isoniazid Adduct NADH Binding to Its Inha Reductase Target. *New J. Chem.* **2014**, *38* (7), 2946.
- [23] Dantas, D. S.; Oliveira, J. I. N.; Lima Neto, J. X.; da Costa, R. F.; Bezerra, E. M.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L. Quantum Molecular Modelling of Ibuprofen Bound to Human Serum Albumin. *RSC Adv.* **2015**, *5* (61), 49439–49450.
- [24] Lima Neto, J. X.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Corso, G.; Bezerra, E. M.; Caetano, E. W. S.; da Costa, R. F.; Freire, V. N. A Quantum Biochemistry

- Investigation of Willardiine Partial Agonism in AMPA Receptors Partial Agonism in AMPA Receptors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (19), 13092–13103.
- [25] Zanatta, G.; Della Flora Nunes, G.; Bezerra, E. M.; da Costa, R. F.; Martins, A.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Gottfried, C. Two Binding Geometries for Risperidone in Dopamine D3 Receptors: Insights on the Fast-Off Mechanism Through Docking, Quantum Biochemistry, and Molecular Dynamics Simulations. *ACS Chem. Neurosci.* **2016**, *7* (10), 1331–1347.
- [26] Ourique, G. S.; Vianna, J. F.; Neto, J. X. L.; Oliveira, J. I. N.; Mauriz, P. W.; Vasconcelos, M. S.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Albuquerque, E. L.; Fulco, U. L. A Quantum Chemistry Investigation of a Potential Inhibitory Drug Against the Dengue Virus. *RSC Adv.* **2016**, *6* (61), 56562–56570.
- [27] Mota, K. B.; Lima Neto, J. X.; Lima Costa, A. H.; Oliveira, J. I. N.; Bezerra, K. S.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Fulco, U. L. A Quantum Biochemistry Model of the Interaction between the Estrogen Receptor and the Two Antagonists Used in Breast Cancer Treatment. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1089*, 21–27.
- [28] Martins, A. C. V.; de-Lima-Neto, P.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. An Improved Quantum Biochemistry Description of the Glutamate–GluA2 Receptor Binding Within an Inhomogeneous Dielectric Function Framework. *New J. Chem.* **2017**, *41* (14), 6167–6179.
- [29] Martins, A. C. V.; de Lima-Neto, P.; Barroso-Neto, I. L.; Cavada, B. S.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S. An Ab Initio Explanation of the Activation and Antagonism Strength of an AMPA-Sensitive Glutamate Receptor. *RSC Adv.* **2013**, *3* (35), 14988.
- [30] Maranhão, P. A. C.; Teixeira, C. S.; Sousa, B. L.; Barroso-Neto, I. L.; Monteiro-Júnior, J. E.; Fernandes, A. V.; Ramos, M. V.; Vasconcelos, I. M.; Gonçalves, J. F. C.; Rocha, B. A. M.; et al. cDNA Cloning, Molecular Modeling and Docking Calculations of L-Type Lectins From *Swartzia Simplex* Var. *Grandiflora* (Leguminosae, Papilionoideae), a Member of the Tribe Swartzieae. *Phytochemistry* **2017**, *139*, 60–71.
- [31] Ferlat, G.; Seitsonen, A. P.; Lazzeri, M.; Mauri, F. Hidden Polymorphs Drive Vitrification in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (11), 925–929.
- [32] Elango, M.; Subramanian, V.; Rahalkar, A. P.; Gadre, S. R.; Sathyamurthy, N. Structure, Energetics, and Reactivity of Boric Acid Nanotubes: A Molecular Tailoring Approach. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (33), 7699–7704.
- [33] Long, D. A.; Long, D. A.; Long, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.*; John Wiley & Sons Ltd: England, 2002; Vol. 8.
- [34] Birch, R. G. Boric Acid as a Swimming Pool Buffer. *Boric Acid as a Swim. Pool Buffer* **2015**.
- [35] Düzcükoğlu, H.; Acaroğlu, M. Lubrication Properties of Vegetable Oils Combined

- with Boric Acid and Determination of Their Effects on Wear. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2009**, *32* (3), 275–285.
- [36] Qualls, W. A.; Müller, G. C.; Traore, S. F.; Traore, M. M.; Arheart, K. L.; Doumbia, S.; Schlein, Y.; Kravchenko, V. D.; Xue, R.-D.; Beier, J. C. Indoor Use of Attractive Toxic Sugar Bait (ATSB) to Effectively Control Malaria Vectors in Mali, West Africa. *Malar. J.* **2015**, *14* (1), 301.
- [37] Maia, M. F.; Tenywa, F. C.; Nelson, H.; Kambagha, A.; Ashura, A.; Bakari, I.; Mruah, D.; Simba, A.; Bedford, A. Attractive Toxic Sugar Baits for Controlling Mosquitoes: A Qualitative Study in Bagamoyo, Tanzania. *Malar. J.* **2018**, *17* (1), 22.
- [38] Bhami, L. C.; Das, S. S. M. Boric Acid Ovicidal Trap for the Management of *Aedes* Species. *J. Vector Borne Dis.* **2015**, *52* (June), 147–152.
- [39] Benelli, G.; Mehlhorn, H. Declining Malaria, Rising of Dengue and Zika Virus: Insights for Mosquito Vector Control. *Parasitol. Res.* **2016**, *115* (5), 1747–1754.
- [40] Wilder-Smith, A.; Murray; Quam, M. Epidemiology of Dengue: Past, Present and Future Prospects. *Clin. Epidemiol.* **2013**, 299.
- [41] Musso, D.; Gubler, D. J. Zika Virus. *Clin. Microbiol. Rev.* **2016**, *29* (3), 487.
- [42] Zachariasen, W. H. The Crystal Lattice of Boric Acid,  $\text{BO}_3\text{H}_3$ . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6).
- [43] Cowley, J. M. Structure Analysis of Single Crystals by Electron Diffraction. II. Disordered Boric Acid Structure. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6* (1), 522–529.
- [44] B. M. Craven and T. M. Sabine. A Neutron Diffraction Study of Orthoboric Acid  $\text{D}_3\text{11BO}_3$ . *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 214–219.
- [45] M. Gajhede and S. Larsen. Electron Density of Orthoboric Acid Determined by X-Ray Diffraction at 105 K and Ab Initio Calculations. *Acta Crystallogr. Sect. B Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *B42* (545–552), 193–239.
- [46] D. L. Dorset; Dorset, D. L.; Tivol, W. F.; Turner, J. N.; D. L. Dorset. Dynamical Scattering and Electron Crystallography - Ab Initio Structure Analysis of Copper Perbromophthalocyanine. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1992**, *48* (4), 562–568.
- [47] Shuvalov, R. R.; Burns, P. C. A New Polytype of Orthoboric Acid,  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-3T}$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (6), i47–i49.
- [48] Harabor, A.; Rotaru, P.; Scorei, R. I.; Harabor, N. A. Non-Conventional Hexagonal Structure for Boric Acid. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *118*, 1375–1384.
- [49] Zapol, P.; Curtiss, L. A.; Erdemir, A. Periodic Ab Initio Calculations of Orthoboric Acid. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (2000), 3338.

- [50] Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- [51] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- [52] Bedoya-Martínez, N.; Schrode, B.; Jones, A. O. F.; Salzillo, T.; Ruzié, C.; Demitri, N.; Geerts, Y. H.; Venuti, E.; Della Valle, R. G.; Zojer, E.; et al. DFT-Assisted Polymorph Identification from Lattice Raman Fingerprinting. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (15), 3690–3695.
- [53] Van Troeye, B.; Torrent, M.; Gonze, X. Interatomic Force Constants Including the DFT-D Dispersion Contribution. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (14), 144304.
- [54] Ennis, C.; Auchetl, R.; Appadoo, D. R. T.; Robertson, E. G. Density Functional Theory for Prediction of Far-Infrared Vibrational Frequencies: Molecular Crystals of Astrophysical Interest. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2017**, *471* (4), 4265–4274.
- [55] P. Scott, A.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem* **1996**, *41*, 16502–16513.
- [56] Milman, V.; Refson, K.; Clark, S. J.; Pickard, C. J.; Yates, J. R.; Gao, S.-P.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Perlov, A.; Segall, M. D. Electron and Vibrational Spectroscopies Using DFT, Plane Waves and Pseudopotentials: CASTEP Implementation. *J. Mol. Struct. Theochem* **2010**, *954* (1–3), 22–35.
- [57] Ananthakrishnan, R. The Raman Spectra of Some Boron Compounds. *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1937**, *5*, 200.
- [58] Medvedev, E. F.; Komarevskaya, A. S. IR Spectroscopic Study of the Phase Composition of Boric Acid as a Component of Glass Batch. *Glas. Ceram.* **2007**, *64* (1–2), 42–46.
- [59] Hornig, D. F.; Plumb, R. C. Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. IX. Boric Acid. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26* (3), 637–641.
- [60] Servoss, R. R.; Clark, H. M. Vibrational Spectra of Normal and Isotopically Labeled Boric Acid. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26* (5), 1175–1178.
- [61] Durig, J. R.; Green, W. H.; Marston, A. L. The Low-Frequency Vibrations of Molecular Crystals. IV. Boric Acid. *J. Mol. Struct.* **1968**, *2* (1), 19–37.
- [62] Andrews, L.; Burkholder, T. R. Infrared Spectra of Molecular B(OH)<sub>3</sub> and HOBO in Solid Argon. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (10), 7203–7210.
- [63] Mitra, S. M. Boric Acid. *Indian J. Phys* **1938**, *12*, 9.
- [64] Venkateswaran, C. S. The O-H Raman Frequency in Inorganic Acids. *Nature* **1937**, *140* (3534), 151–151.

- [65] Tian, S. X.; Xu, K. Z.; Huang, M.-B.; Chen, X. J.; Yang, J. L.; Jia, C. C. Theoretical Study on Infrared Vibrational Spectra of Boric-Acid in Gas-Phase Using Density Functional Methods. *J. Mol. Struct. Theochem* **1999**, *469* (1–3), 223–227.
- [66] Zaki, K.; Pouchan, C. Vibrational Analysis of Orthoboric Acid H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> from Ab Initio Second-Order Perturbation Calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236* (1–2), 184–188.
- [67] Ogden, J. S.; Young, N. A. The Characterisation of Molecular Boric Acid by Mass Spectrometry and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, No. 6, 1645.
- [68] Bethell, D. E.; Sheppard, N. The Infra-Red Spectrum and Structure of Boric Acid. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 9.
- [69] Krishnan, K. The Raman Spectrum of Boric Acid. *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A* **1963**, *57*, 103–108.
- [70] Silva, A. M.; Costa, S. N.; Silva, B. P.; Freire, V. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Maia, F. F. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L-Aspartic Acid Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (11), 4844–4851.
- [71] Silva, A. M.; Costa, S. N.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Bezerra, E. M.; Santos, R. P.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S. Vibrational Spectroscopy and Phonon-Related Properties of the L-Aspartic Acid Anhydrous Monoclinic Crystal. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (49), 11791–11803.
- [72] Moreira, E.; Henriques, J. M. M.; Azevedo, D. L. L.; Caetano, E. W. S. W. S.; Freire, V. N. N.; Albuquerque, E. L. L. Structural, Optoelectronic, Infrared and Raman Spectra of Orthorhombic SrSnO<sub>3</sub> from DFT Calculations. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184* (4), 921–928.
- [73] Costa, S. N.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Maia, F. F.; Barboza, C. A.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L. DFT Calculations with van Der Waals Interactions of Hydrated Calcium Carbonate Crystals CaCO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O, 6H<sub>2</sub>O): Structural, Electronic, Optical, and Vibrational Properties. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (28), 5752–5765.
- [74] Bezerra, E. M.; Flores, M. Z. S.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Lemos, V.; Cavada, B. S.; Filho, J. L. de L. Quantum Mechanical Ab Initio Calculations of the Raman Scattering from Psoralens. *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18* (35), 8325–8336.
- [75] Pereira, B. G.; Vianna-Soares, C. D.; Righi, A.; Pinheiro, M. V. B.; Flores, M. Z. S.; Bezerra, E. M.; Freire, V. N.; Lemos, V.; Caetano, E. W. S.; Cavada, B. S. Identification of Lamivudine Conformers by Raman Scattering Measurements and Quantum Chemical Calculations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, *43* (5), 1885–1889.
- [76] Moreira, A. A. G.; De Lima-Neto, P.; Caetano, E. W. S.; Barroso-Neto, I. L.; Freire, V. N. The Vibrational Properties of the Bee-Killer Imidacloprid Insecticide:

- A Molecular Description. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *185*, 245–255.
- [77] Silva, F. L. R. e; Filho, A. A. A.; da Silva, M. B.; Balzuweit, K.; Bantignies, J.-L.; Caetano, E. W. S.; Moreira, R. L.; Freire, V. N.; Righi, A. Polarized Raman, FTIR, and DFT Study of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Microcrystals. *J. Raman Spectrosc.* **2018**, *49* (3), 538–548.
- [78] Moreira, E.; Henriques, J. M.; Azevedo, D. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L. Structural and Optoelectronic Properties, and Infrared Spectrum of Cubic BaSnO<sub>3</sub> from First Principles Calculations. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (4), 043703.
- [79] Bezerra Neto, J. R.; de Lima Neto, P.; Sales, F. A. M.; da Silva, E. E.; Ladeira, L. O.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S. Phosphate Group Vibrational Signatures of the Osteoporosis Drug Alendronate. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45* (9), 801–806.
- [80] Beran, G. J. O. Modeling Polymorphic Molecular Crystals with Electronic Structure Theory. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 567 – 561.
- [81] Jones, R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87* (3), 897–923.
- [82] Pribram-Jones, A.; Gross, D. A.; Burke, K. DFT: A Theory Full of Holes? **2015**, *66* (1), 283–304.
- [83] Berland, K.; Cooper, V. R.; Lee, K.; Schröder, E.; Thonhauser, T.; Hyldgaard, P.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Forces in Density Functional Theory: A Review of the VdW-DF Method. *Reports Prog. Phys.* **2015**, *78*, 66501.
- [84] Klime, J.; Michaelides, A. Perspective: Advances and Challenges in Treating van Der Waals Dispersion Forces in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (2012).
- [85] Grigorovskaya, V. A.; Shashkin, D. P.; Zapadinskii, B. I. Low-Temperature Transformations of Orthoboric Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2009**, *3* (4), 656–660.
- [86] Brauer, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry; Academic Press: New York, USA, 1963; p 791.
- [87] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 385–389.
- [88] Freyhardt, C. C.; Wiebcke, M.; Felsche, J. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid (Precise Redeterminations). *Acta Crystallogr. C.* **2000**, *56* (Pt 3), 276–278.
- [89] Peters, C. R.; Milberg, M. E. The Refined Structure of Orthorhombic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 229–234.

- [90] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Cubic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 380–384.
- [91] Goubeau, J.; Hummel, D. Die Schwingungsspektren Verschiedener Borsauerstoffverbindungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1959**, *20* (1\_2), 15–33.
- [92] Parsons, J. L. Vibrational Spectra of Orthorhombic Metaboric Acid. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (6), 1860–1866.
- [93] Bertoluzza, A.; Monti, P.; Battaglia, M. A.; Bonora, S. Infrared and Raman Spectra of Orthorhombic, Monoclinic and Cubic Metaboric Acid and Their Relation to the “Strength” of the Hydrogen Bond Present. *J. Mol. Struct.* **1980**, *64*, 123–136.
- [94] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2717–2744.
- [95] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220* (5/6).
- [96] Sharma, S. K.; Simons, B.; Mammone, J. F. Relationship Between Density, Refractive Index and Structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses at Low and High Pressures. *J. Non. Cryst. Solids* **1980**, *42* (1–3), 607–618.
- [97] Cherednichenko, K. A.; Le Godec, Y.; Kalinko, A.; Mezouar, M.; Solozhenko, V. L. Orthorhombic Boron Oxide Under Pressure: In Situ Study by X-Ray Diffraction and Raman Scattering. *J. Appl. Phys.* **2016**, *120* (17), 175901.
- [98] Kulikova, L. F.; Dyuzheva, T. I.; Nikolaev, N. A.; Brazhkin, V. V. Single-Crystal Growth of the High-Pressure Phase B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> II. *Crystallogr. Reports* **2012**, *57* (2), 332–335.
- [99] Takada, A.; Catlow, C. R. A.; Lin, J. S.; Price, G. D.; Lee, M. H.; Milman, V.; Payne, M. C. Ab Initio Total-Energy Pseudopotential Calculations for Polymorphic B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Crystals. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (3), 1447–1455.
- [100] Takada, A.; Catlow, C. R. A.; Price, G. D.; Hayward, C. L. Periodic Ab Initio Hartree-Fock Study of Trigonal and Orthorhombic Phases of Boric Oxides. *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24* (6), 423–431.
- [101] Li, D.; Ching, W. Y. Electronic Structures and Optical Properties of Low- and High-Pressure Phases of Crystalline B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (19), 13616–13622.
- [102] Effenberger, H.; Lengauer, C. L.; Parthé, E. Trigonal B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> With Higher Space-Group Symmetry: Results of a Reevaluation. *Monatshefte für Chemie/Chemical Mon.* **2001**, *132* (12), 1515–1517.
- [103] Prewitt, C. T.; Shannon, R. D.; IUCr. Crystal Structure of a High-Pressure Form of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, *24* (6),



869–874.

- [104] Gurr, G. E.; Montgomery, P. W.; Knutson, C. D.; Gorres, B. T.; IUCr. The Crystal Structure of Trigonal Diboron Trioxide. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26* (7), 906–915.
- [105] Vasu, K. S.; Prestat, E.; Abraham, J.; Dix, J.; Kashtiban, R. J.; Beheshtian, J.; Sloan, J.; Carbone, P.; Neek-Amal, M.; Haigh, S. J.; et al. Van Der Waals Pressure and Its Effect on Trapped Interlayer Molecules. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12168.
- [106] Zhan, H.; Liang, J. F. Extreme Activity of Drug Nanocrystals Coated with A Layer of Non-Covalent Polymers from Self-Assembled Boric Acid. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 38668.

## Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Polimorfos 2A, 3T do Ácido Bórico: Experimentos e Cálculos DFT

---

### *Resumée*

O ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) está sendo efetivamente usado nos dias de hoje em armadilhas/teias para o manejo dos mosquitos *Aedes aegypti* L. e *Aedes albopictus* Skuse, que são os principais vetores de transmissão de doenças como malária, dengue, Zika e Chikungunya em todo o mundo. Devido sua renovada importância, nós apresentamos no **Capítulo 2** desta tese nosso estudo sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A triclinico e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T trigonal no contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) nos níveis de cálculo da aproximação da densidade local (LDA) e da aproximação do gradiente generalizado (GGA), melhorando e estendendo resultados teóricos publicados anteriormente sobre as propriedades estruturais do polimorfo triclinico do ácido bórico. Em adição, a absorção UV-Vis do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A foi medida para se obter o valor do *gap* experimental das suas bandas de energia, tornando possível o comparar com o valor estimado pela DFT. Em relação aos dados de difração de raios-X dos dois polimorfos do ácido bórico, desvios de suas células unitárias tão pequenos quanto  $\Delta a \sim -0,13 \text{ \AA}$  ( $-0,12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta b \sim -0,13 \text{ \AA}$  ( $-0,12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta c \sim -0,18 \text{ \AA}$  ( $-0,31 \text{ \AA}$ ) foram obtidos para  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T), assim como o desvio da distância interplanar  $\Delta d \sim -0,11 \text{ \AA}$  ( $-0,10 \text{ \AA}$ ), respectivamente, que foram obtidos usando o funcional GGA e a correção de Tkatchenko-Scheffler (TS) para a dispersão eletrônica. Obtemos que as propriedades dos dois polimorfos do ácido bórico são determinadas pela competição entre as ligações de hidrogênio intraplanares e as interações de van der Waals (vdW) interplanares. Entretanto, o padrão de empilhamento dos planos moleculares, ABAB... para  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A e ABCABC... para  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T, não leva a diferenças significantes nas propriedades dos dois polimorfos do ácido bórico. Os resultados obtidos sugerem que ambos são isolantes com *gap* indireto estimado de  $6,26 \pm 0,01 \text{ eV}$ , que está em boa concordância com o *gap* de  $5,98 \text{ eV}$  que nós obtivemos com a medida de absorção óptica no UV-Vis que realizamos no cristal do ácido bórico triclinico. Notavelmente não

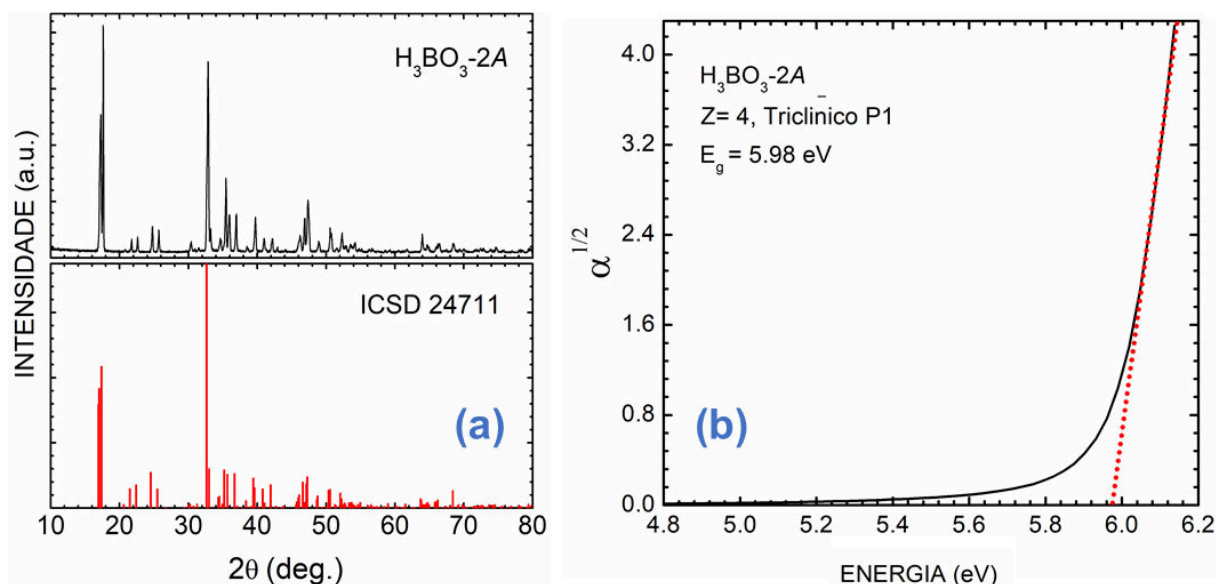
se observa a subestimativa do *gap* comum em cálculos DFT devido à diminuição extra da célula unitária causada por termos levado em conta as forças de vdW na otimização da geometria da célula unitária do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A. A função dielétrica e a absorção óptica no UV-Vis em todo intervalo de energia de transições para os polimorfos foram também obtidos e são discutidos. Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 2**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. dos Santos, A. M. da Cunha, A. Valentini, O. D. L. Pessoa, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. **Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experimental and Density Functional Theory Calculations.** *Crystal Growth & Design* 2016, 16, 6631–6640. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01297. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

## 2.1 Medição da Absorção Óptica no Polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A

Alguns miligramas do pó de 99,5% de pureza do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico foi comprado da VETEC (não encontramos disponível para compra amostras do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico) e medidas de difração de raios-X foram realizadas para assegurar sua qualidade – ver **Figura 2.1(a)**. As medidas de raios-X foram feitas com o difratômetro X'Pert PANalytical operado em 40 kV, fonte de radiação Cu-K $\alpha$  com  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  e ângulos de difração  $2\theta$  no intervalo  $10^\circ - 90^\circ$ . A fase cristalina foi identificada usando o programa X'Pert HighScore Plus® (PANalytical), e os dados cristalográficos foram determinados com a utilização da base de dados *International Crystal Structure Database* (ICSD). Depois desta caracterização por raios-X, o pó foi utilizado sem nenhuma purificação adicional e misturado com KBr para a formação de amostras (*pellets*) H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A:KBr. Realizou-se nelas as medidas de absorção óptica UV-Vis para se obter uma estimativa do gap das bandas de energia do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, tendo as mesmas sido realizadas por colaboradores usando o espectrômetro Varian Cary 5000 no UV-visível e IR próximo. As medidas dos espectros de absorção óptica das amostras foram realizados no intervalo de 200-800 nm (6,12 – 1,55 eV) – ver **Figura 2.1(b)**.

A absorção óptica de um material de *gap* indireto está relacionada com a energia do fóton incidente de acordo com a equação  $E(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^{1/2}$ , onde C é uma constante,  $E_g$  é o gap indireto de energia e  $\pm \hbar\Omega$  é a energia do fônon (emitido - sinal positivo, e absorvido - sinal negativo) que contribui para o espalhamento do fóton de energia  $\hbar\omega$ , necessário para assegurar a conservação do momentum total [1–3]. Levando-se em conta que os cálculos DFT da estrutura eletrônica do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico realizados por nós indica que ele é um material de *gap* indireto (ver estrutura de bandas dele a posteriori neste capítulo – **Figura 2.5**), pode-se obter a estimativa experimental para o *gap* indireto através de um ajuste linear do quadrado da absorbância no intervalo de energia onde ela cresce mais abruptamente (se o gap fosse direto seria um ajuste linear com a raiz quadrada da absorbância). Através deste procedimento, obteve-se como resultado experimental o valor de 5,98 eV para o *gap* indireto do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico – ver linha pontilhada vermelha na **Figura 2.1(b)**.

**Figura 2.1** – (a) Comparação entre o difratograma obtido por nós para o pó de 99,5% de pureza do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico comprado da VETEC e o depositado por outros autores numa base de dados internacional de raios-X, ICSD 24711; (b) Variação com a energia do quadrado da absorção óptica medida nas amostras  $H_3BO_3$ -2A:KBr em 300 K com radiação incidente não-polarizada. A linha vermelha fornece uma estimativa do *gap* indireto do polimorfo,  $E_g = 5,98$  eV.

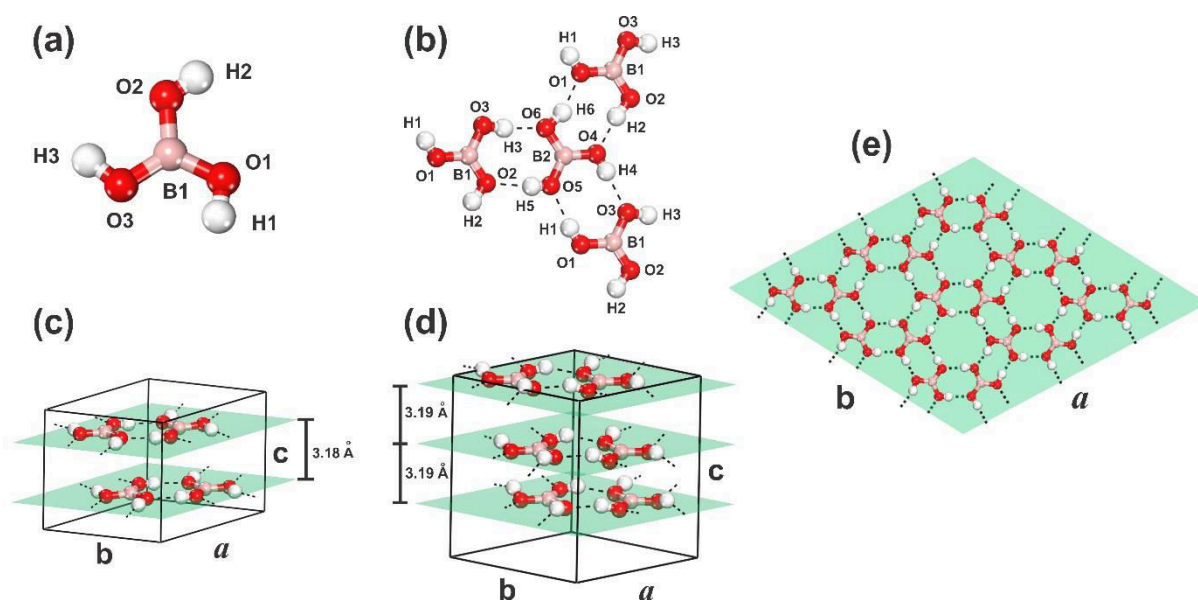


Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2.2 Dados Cristalográficos dos Polimorfos $H_3BO_3$ -2A e $H_3BO_3$ -3T

Os dados de difração de raios-X mostram que: (i) a molécula  $H_3BO_3$  é muito simétrica, com interações no plano devido a seis ligações de hidrogênio com três vizinhos, como mostrado nas **Figuras 2.2(a), (b)**; (ii) o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A tem estrutura triclinica, grupo espacial  $P\bar{1}$  e planos empilhados com deslocamentos relativos com sequência de repetições do tipo *ABAB...* e distâncias interplanares de 3,18 Å [4] - ver **Figura 2.1(c)**; (iii) o cristal  $H_3BO_3$ -3T tem estrutura trigonal pertence ao grupo espacial  $P3_2$ , com planos empilhados de acordo com a sequência *ABCABC...* e distantes de 3,19 Å um em relação ao outro vizinho - ver **Figura 2.1(d)**. Um plano de moléculas de ácido bórico, comum a ambos os polimorfos, é apresentado na **Figura 1.2(e)**, onde se pode observar um padrão hexagonal de organização. Vale destacar que o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A ( $H_3BO_3$ -3T) tem quatro (seis) moléculas  $H_3BO_3$  na célula unitária, cujos parâmetros experimentais  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  das células unitárias encontram-se na **Tabela 2.1**. Estes dados foram utilizados para inicializar os cálculos via DFT.

**Figura 2.2** – (a) Molécula do ácido bórico  $H_3BO_3$ ; (b) plano contendo as ligações de hidrogênio entre as moléculas  $H_3BO_3$  para ambos os polimorfos; (c) célula unitária do polimorfo triclínico  $H_3BO_3$ -2A com distância interplanar experimental 3,18 Å; (d) célula unitária do polimorfo trigonal  $H_3BO_3$ -3T com distância interplanar experimental 3,19 Å; (e) plano de moléculas de ácido bórico, comum a ambos os polimorfos, onde se pode observar um padrão hexagonal de organização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 2.3 Detalhes dos Cálculos DFT

Todas as otimizações das geometrias dos polimorfos foram realizadas utilizando o código CASTEP [5,6] (*Cambridge Sequential Total Energy Package*), desenvolvido originalmente pelo Grupo da Matéria Condensada da Universidade de Cambridge, e que utiliza a teoria do funcional da densidade para simular propriedades de sólidos, interfaces e superfícies para uma grande variedade de materiais. Baseado em métodos de pseudopotencial [7–9], o código CASTEP considera a quantidade e os tipos de átomos (melhor número de elétrons) em um sistema para prever propriedades como parâmetros de rede, geometria molecular, propriedades estruturais, estruturas de bandas, densidades de estados, densidades de carga, funções de onda e propriedades ópticas. Versões eficientes do código para computação em paralelo são disponibilizadas para simular sistemas com centenas de átomos.

Duas aproximações distintas para o funcional de troca e correlação foram empregadas: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA), ambas sem e com a correção de dispersão de Tkatchenko-

Scheffler (TS) [10–13]. A parametrização LDA proposta por Ceperley, Alder, Perdew, e Zunger [10,11] foi adotada, enquanto o funcional GGA é aquele devido à Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [57], qualitativamente semelhante ao bem conhecido funcional PW91 [15]. O esquema de correção de dispersão de Tkatchenko-Scheffler (TS) [13] foi considerado nos cálculos (GGA+TS) para incluir as forças de vdW [16] devido às flutuações de densidade eletrônica [17]. Estas forças são esperadas pois elas contribuem substancialmente para a interação entre os planos dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , como é o caso de outros materiais bidimensionais [18], já que as interações interplanares sempre existirão em sistemas constituídos de monocamadas. Os pseudopotenciais de norma conservada substituem os elétrons mais internos (elétrons de caroços) dos átomos não-hidrogenóides com configurações de valência  $2s^2 2p^1$  (B) e  $2s^2 2p^4$  (O) [19]. As células unitárias dos cristais polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T possuem um total de 128 elétrons (32 internos e 96 de valência) e 192 elétrons (48 internos e 144 valência), respectivamente.

Para assegurar uma estrutura bem convergida, parâmetros de rede otimizados foram obtidos utilizando-se energias de corte para as ondas planas de 500, 830 e 1100 eV. Os seguintes limites de otimização da geometria foram considerados através de sucessivas etapas de passos autoconsistente: variação total de energia menor do que  $0,50 \times 10^5$  eV/átomo, força máxima por átomo inferior a 0,01 eV/Å, pressão menor do que 0,02 GPa e deslocamento atômico máximo menor que  $0,10 \times 10^{-3}$  Å. O algoritmo de otimização de Broyden - Fletcher - Goldfarb - Shanno BFGS [20] foi empregado para executar as otimizações das células unitárias e a convergência de campo autoconsistente foi alcançada quando os seguintes critérios foram satisfeitos: energia total/átomo variando menos que  $0,50 \times 10^{-5}$  eV e energia eletrônica variando menos que  $0,125 \times 10^{-6}$  eV em uma janela de convergência de três ciclos (com os critérios acima forem satisfeitos ao longo de três etapas sucessivas de otimização consideramos a geometria do cristal bem convergida). A melhor convergência foi encontrada para um conjunto de ondas planas com energias de corte igual a 830 eV, uma vez que os parâmetros da célula unitária calculados usando um valor maior (1100 eV) não mudaram significativamente (ver **Tabela 3.1**) Claro, consideramos também a economia de tempo de processamento computacional ao considerar a energia de corte das ondas planas como 830 eV em vez de 1100 eV, o que é possível pela convergência a que se chegou nos parâmetros de rede. A ausência de frequências

vibracionais imaginárias para ambos os polimorfos de ácido bórico (dados não apresentados aqui) confirmou a precisão das geometrias finais.

**Tabela 2.1** – Parâmetros de rede e distâncias interplanares para os polimorfos de ácido bórico triclinico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T obtidos nos níveis cálculos LDA, GGA e GGA+TS. Os comprimentos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e distâncias interplanares  $d$  são dados em Å, enquanto os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  estão em graus.

$H_3BO_3$ -2A	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\alpha$	$\Delta \alpha$	$\beta$	$\Delta \beta$	$\gamma$	$\Delta \gamma$	$d$	$\Delta d$
Exp [21]	7,04	-	7,05	-	6,58	-	92,58	-	101,1	-	119,8	-	3,18	-
LDA <sub>500</sub>	6,83	-0,21	6,85	-0,20	5,88	-0,70	91,79	-0,79	100,3	-0,84	120,0	0,25	2,85	-0,33
GGA <sub>500</sub>	7,26	0,22	7,26	0,20	7,77	1,19	92,71	0,13	102,2	1,06	120,1	0,24	3,73	0,55
GGA+TS <sub>500</sub>	7,08	0,04	7,08	0,04	6,30	-0,98	92,75	0,17	102,2	1,10	119,	0,00	3,07	-0,11
LDA <sub>830</sub>	6,67	-0,37	6,67	-0,38	5,96	-0,62	92,01	-0,57	100,9	-0,26	119,8	0,04	2,87	-0,31
GGA <sub>830</sub>	6,99	-0,05	6,99	-0,07	8,03	1,46	92,31	-0,27	99,14	-2,03	120,0	0,20	3,92	0,74
GGA+TS <sub>830</sub>	6,92	-0,12	6,92	-0,13	6,40	-0,18	92,48	-0,10	101,9	0,74	119,8	0,01	3,07	-0,11
LDA <sub>1100</sub>	6,67	-0,37	6,67	-0,38	5,95	-0,63	91,91	-0,67	101,1	-0,04	119,8	0,04	2,86	-0,32
GGA <sub>1100</sub>	6,99	-0,05	6,99	-0,07	8,03	1,46	92,31	-0,27	99,14	-2,03	120,0	0,20	3,92	0,74
GGA+TS <sub>1100</sub>	6,92	-0,12	6,92	-0,13	6,40	-0,18	92,48	-0,10	101,9	0,74	119,8	0,01	3,07	-0,11

$H_3BO_3$ -3T	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\alpha$	$\Delta \alpha$	$\beta$	$\Delta \beta$	$\gamma$	$\Delta \gamma$	$d$	$\Delta d$
Exp [22]	7,05	-	7,05	-	9,56	-	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,19	-
LDA <sub>500</sub>	6,83	-0,22	6,83	-0,22	8,69	-0,87	90,0	-	90,0	-	120,0	-	2,80	-0,39
GGA <sub>500</sub>	7,29	0,24	7,29	0,24	11,78	2,22	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,93	0,74
GGA+TS <sub>500</sub>	7,43	0,39	7,43	0,39	10,03	0,47	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,34	0,15
LDA <sub>830</sub>	6,67	-0,37	6,67	-0,37	8,69	-0,87	90,0	-	90,0	-	120,0	-	2,80	-0,39
GGA <sub>830</sub>	6,98	-0,07	6,98	-0,07	11,55	1,99	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,85	0,66
GGA+TS <sub>830</sub>	6,93	-0,12	6,93	-0,12	9,26	-0,31	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,09	-0,10
LDA <sub>1100</sub>	6,67	-0,37	6,67	-0,37	8,68	-0,88	90,0	-	90,0	-	120,0	-	2,80	-0,39
GGA <sub>1100</sub>	6,98	-0,07	6,98	-0,07	11,55	1,99	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,85	0,66
GGA+TS <sub>1100</sub>	6,93	-0,12	6,93	-0,12	9,26	-0,31	90,0	-	90,0	-	120,0	-	3,09	-0,10

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma grade  $2 \times 2 \times 3$  de amostragem Monkhorst-Pack [23] foi empregada para avaliar integrais no espaço recíproco. Para as propriedades ópticas, no entanto, esta amostragem foi aumentada para  $10 \times 10 \times 10$ , uma vez que é necessário utilizar mais pontos  $k$  na zona de Brillouin (ZB) ao se calcular estimativas para elementos da matriz óptica, que são mais sensíveis à amostragem da ZB do que as energias eletrônicas. Para se comparar os orbitais moleculares do ácido bórico de uma molécula individual e dos cristais, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados tanto para a molécula quanto para os cristais otimizados no nível GGA+TS<sub>830</sub> utilizando o código Dmol3 [24] com o mesmo funcional de correlação e troca e um conjunto base *Double Numerical plus Polarization (DNP)* com limites de convergência similares aos valores adotados nos cálculos com o *software* CASTEP.



A estrutura eletrônica de bandas de Kohn-Sham e a densidade eletrônica de estados foram avaliados para uma célula otimizada com uma base de ondas planas usando o funcional GGA+TS e energia de corte igual a 830 eV, bem como a função dielétrica e absorção óptica para luz polarizada ao longo de um determinado conjunto de planos cristalinos escolhidos e, também, para uma amostra policristalina. A absorção óptica  $\alpha(\omega)$  e a função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$  dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-3T}$  foram calculados no nível GGA+TS<sub>830</sub> segundo o mesmo esquema descrito em outros trabalhos [25–29].

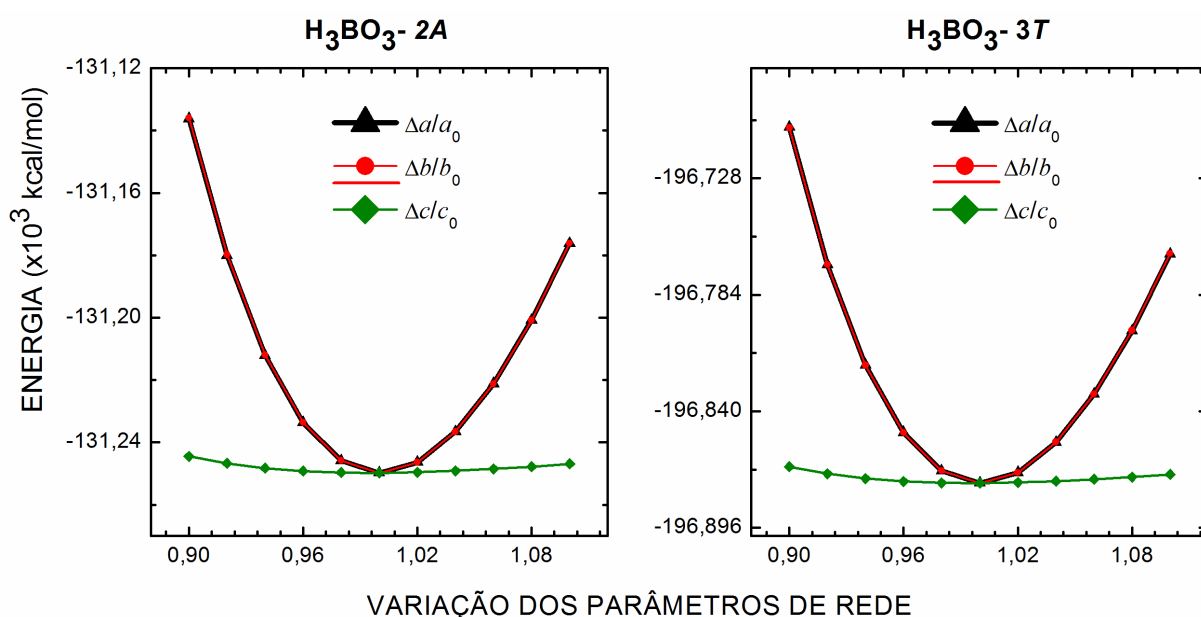
## 2.4 Características Estruturais dos Polimorfos $\text{H}_3\text{BO}_3$

A **Tabela 2.1** apresenta os parâmetros otimizados das células unitárias para ambos os polimorfos do ácido bórico, que foram obtidos nos níveis de cálculos LDA, GGA e GGA+TS para cada energia de corte testada das ondas planas. Pode se observar que os cálculos no nível LDA não levam a bons parâmetros da célula unitária já que os desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  e assim em diante (diferenças entre os dados teóricos e experimentais) para os ângulos são em geral consideravelmente maiores em magnitude do que aqueles obtidos com o nível de cálculo GGA. Isto ocorre por que o funcional LDA tende a superestimar as forças interatômicas (as ligações de hidrogênio no caso). Em contraste, os funcionais puros GGA são capazes de fornecer uma boa descrição das ligações de hidrogênio, mas tendem a subestimar a intensidade das ligações interatômicas. Os parâmetros para a rede obtidos no nível GGA+TS, por outro lado, reproduzem os dados experimentais mais aproximadamente do que os cálculos no nível GGA puro, especialmente para o parâmetro de rede  $c$  pois no caso dele as previsões GGA são até piores que as LDA. Isto ocorre por que as interações de vdW entre os planos, que ocorre na direção  $c$ , não são bem descritas no nível GGA puro.

Um trabalho recente, onde a DFT foi utilizada com um esquema de correção semiempírica da dispersão foi publicado por Zhu e Gao [30] para os polimorfos anatase, brokita e rutila do  $\text{TiO}_2$ . Eles mostraram que a inclusão de efeitos de dispersão melhora as estimativas dos parâmetros de rede. Para uma energia de corte das ondas planas de 830 eV, todos os modos normais obtidos para a geometria do cristal de ambos os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$  usando o funcional GGA+TS<sub>830</sub> exibem frequências positivas, indicando que o mínimo total de energia foi obtido (ver Capítulo

3 desta tese). Conseqüentemente, os parâmetros convergidos da célula unitária para os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T do ácido bórico considerados neste capítulo são aqueles obtidos no nível GGA+TS<sub>300</sub>. Neste caso, temos também a melhor estimativa para a distância entre os planos, com  $\Delta d \sim -0,1 \text{ \AA}$ .

**Figura 2.3** – Energia total de formação das células unitárias dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (painel esquerdo) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T (painel direito) do ácido bórico calculadas por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> em função dos desvios dos parâmetros de rede  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta b/b_0$  e  $\Delta c/c_0$  em relação aos parâmetros  $a_0$ ,  $b_0$ , e  $c_0$  das células unitárias convergidas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De modo a comparar a rigidez dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$  do ácido bórico, cálculos da energia de ponto simples foram realizados considerando as estruturas otimizadas no nível GGA+TS<sub>830</sub> e fazendo a variação dos seus parâmetros de rede em torno dos seus valores convergidos  $a_0$ ,  $b_0$ , e  $c_0$ . Valores da energia total  $E(\Delta a/a_0)$ ,  $E(\Delta b/b_0)$  e  $E(\Delta c/c_0)$  foram obtidos, como mostrados na **Figura 2.3(a),(b)**. Para ambos os polimorfos a variação da energia total  $E(\Delta c/c_0)$  é muito menor do que  $E(\Delta a/a_0)$  e  $E(\Delta b/b_0)$ . Isto é devido às fracas forças de vdW que ligam os planos cristalinos entre si, enquanto que as ligações de hidrogênio que dão origem aos planos são mais fortes.

A fraca intensidade das forças de vdW explica o menor coeficiente de fricção e as características lubrificantes de suspensões coloidais de nanopartículas de ácido bórico. Deve-se também notar que os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T do ácido

bórico devem ter propriedades lubrificantes similares já que suas curvas  $E(\Delta c/c_0)$  são praticamente idênticas. As coordenadas atômicas fracionais, comprimentos e ângulos de ligação que foram obtidos para a célula unitária convergida fazem parte do material de suporte ao Capítulo 2, ver **Apêndice A**.

## 2.5 Estrutura Eletrônica dos Polimorfos $H_3BO_3$

A simetria da molécula  $H_3BO_3$  do ácido bórico e sua vizinhança dos polimorfos cristalinos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T (ver **Figura 2.2**) tem que levar à transferência de quantidades similares de carga negativa do átomo de boro (eletronegatividade 2,40) para os átomos de oxigênio O1, O2 e O3 (eletronegatividade 3,44). Para confirmar esta suposição, uma análise da população de Hirschfeld [31] foi realizada a partir de sua obtenção pelos cálculos DFT, um método que permite gerar melhores índices a partir da função de Fukui [32,33] em comparação com a mais usual análise de Mulliken [34], a análise natural dos orbitais ligados [35], e das cargas ajustadas ao potencial eletrostático [36].

**Tabela 2.2** – Análises populacionais das cargas atômicas de Mulliken e de Hirshfeld para os polimorfos do ácido bórico triclínico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T (são idênticas!) obtidos no nível de cálculo LDA<sub>830</sub> e GGA+TS<sub>830</sub>.

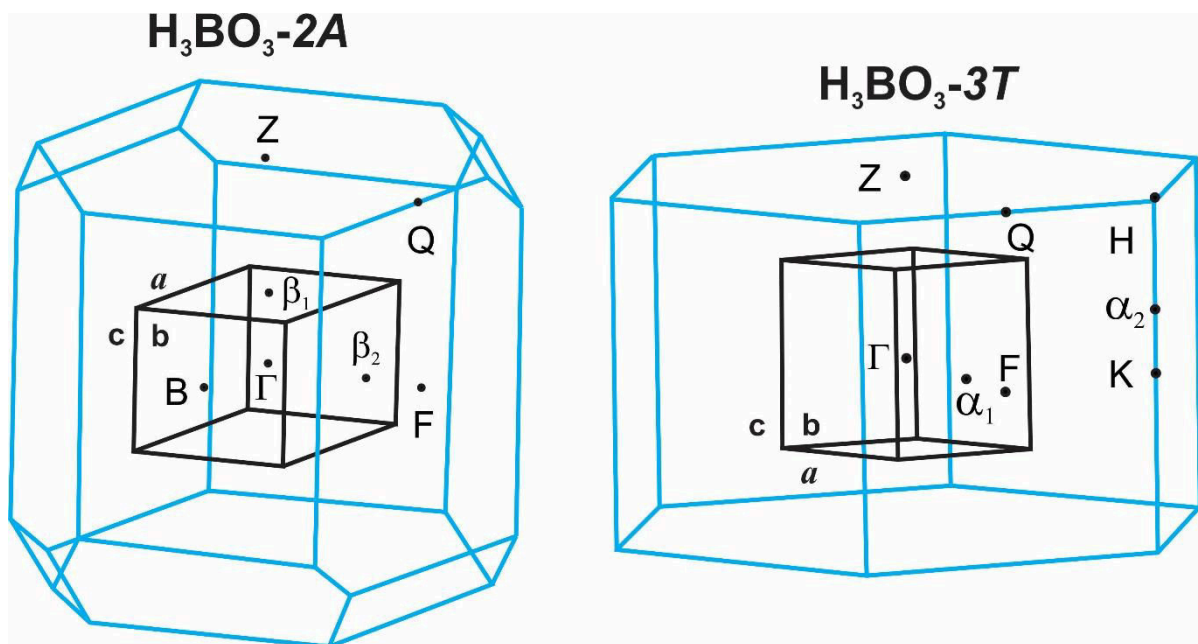
Átomo	MULLIKEN		HIRSHFELD		Átomo	MULLIKEN		HIRSHFELD	
	LDA <sub>830</sub>	GGA+TS <sub>830</sub>	LDA <sub>830</sub>	GGA+TS <sub>830</sub>		LDA <sub>830</sub>	GGA+TS <sub>830</sub>	LDA <sub>830</sub>	GGA+TS <sub>830</sub>
B1	1,13	1,17	0,25	0,27	H1	0,45	0,47	0,11	0,12
O1	-0,83	-0,86	-0,19	-0,21	H2	0,45	0,47	0,11	0,12
O2	-0,83	-0,86	-0,19	-0,21	H3	0,45	0,47	0,11	0,12
O3	-0,83	-0,86	-0,19	-0,21	—	—	—	—	—

Fonte: Elaborada pelo autor.

As cargas de Mulliken e Hirschfeld, obtidas com o nível de cálculo GGA+TS<sub>300</sub>, são mostradas para os dois polimorfos na **Tabela 2.2**. Pode se observar cargas de Hirschfeld (Mulliken) com o valor de 0,27 (1,17) para B1; – 0,21 (– 0,86) para O1, O2, O3; e 0,12 (0,47) para H1, H2, H3, o que confirma nossas expectativas (ver **Figura 2.2** para as nomações dos átomos). Note-se que as cargas parciais de Hirschfeld sugerem um caráter de ligação iônica bem mais fraco que as cargas parciais de

Mulliken para as interações intermoleculares estabelecidas por uma molécula de ácido bórico com outras vizinhas semelhantes, sugerindo que o mesmo deve ocorrer na sua interação com outras moléculas.

**Figura 2.4** – Primeira zona de Brillouin dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura de bandas eletrônicas de Kohn-Sham fornece as autoenergias eletrônicas  $E(\mathbf{k})$  como função do conjunto de números quânticos que formam as componentes do vetor de onda  $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin (ZB) do cristal, que é na física do estado sólido definida de forma única como a célula primitiva no espaço recíproco. Os limites da ZB são dados por planos relacionados a pontos da rede recíproca, e a descrição de um meio periódico (cristal) por ondas de Bloch são completamente caracterizadas pelo seu comportamento na primeira ZB.

Para os polimorfos do ácido bórico, os caminhos na ZB usados para os cálculos da estrutura de bandas são formados por linhas retas que conectam um conjunto selecionado de pontos de simetria elevada ou especiais (quando os pontos das curvas de energia são importantes, como aqueles que determinam máximos ou mínimos nas bandas de valência ou condução).

A **Figura 2.4** mostra as ZB para ambos os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico. Nela são indicados para  **$H_3BO_3$ -2A**: os seguintes pontos de alta

simetria Z(0,00, 0,00, 0,50),  $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00), Q(0,00, 0,50, 0,50), F(0,00, 0,50, 0,00), B(0,50, 0,00, 0,00), e os seguintes pontos especiais  $\beta_1$ (0,00, 0,00, 0,19) e  $\beta_2$ (0,0, 0,35, 0,00), que determinam máximos na banda de valência. Por outro lado, temos para **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T**: os seguintes pontos de alta simetria Z(0,00, 0,00, 0,50),  $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00), Q(0,00, 0,50, 0,50), F(0,00, 0,50, 0,00), K(-0,33, 0,67, 0,00), H(-0,33, 0,67, 0,50), e os seguintes pontos especiais  $\alpha_1$ (0,00, 0,33, 0,00) e  $\alpha_2$ (- 0,33, 0,67, 0,23), que determinam máximos na banda de valência. Deve se notar que no caso de ambos os polimorfos, os mínimos das suas bandas de condução são todos localizados no ponto de alta simetria  $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00), que está no centro da ZB.

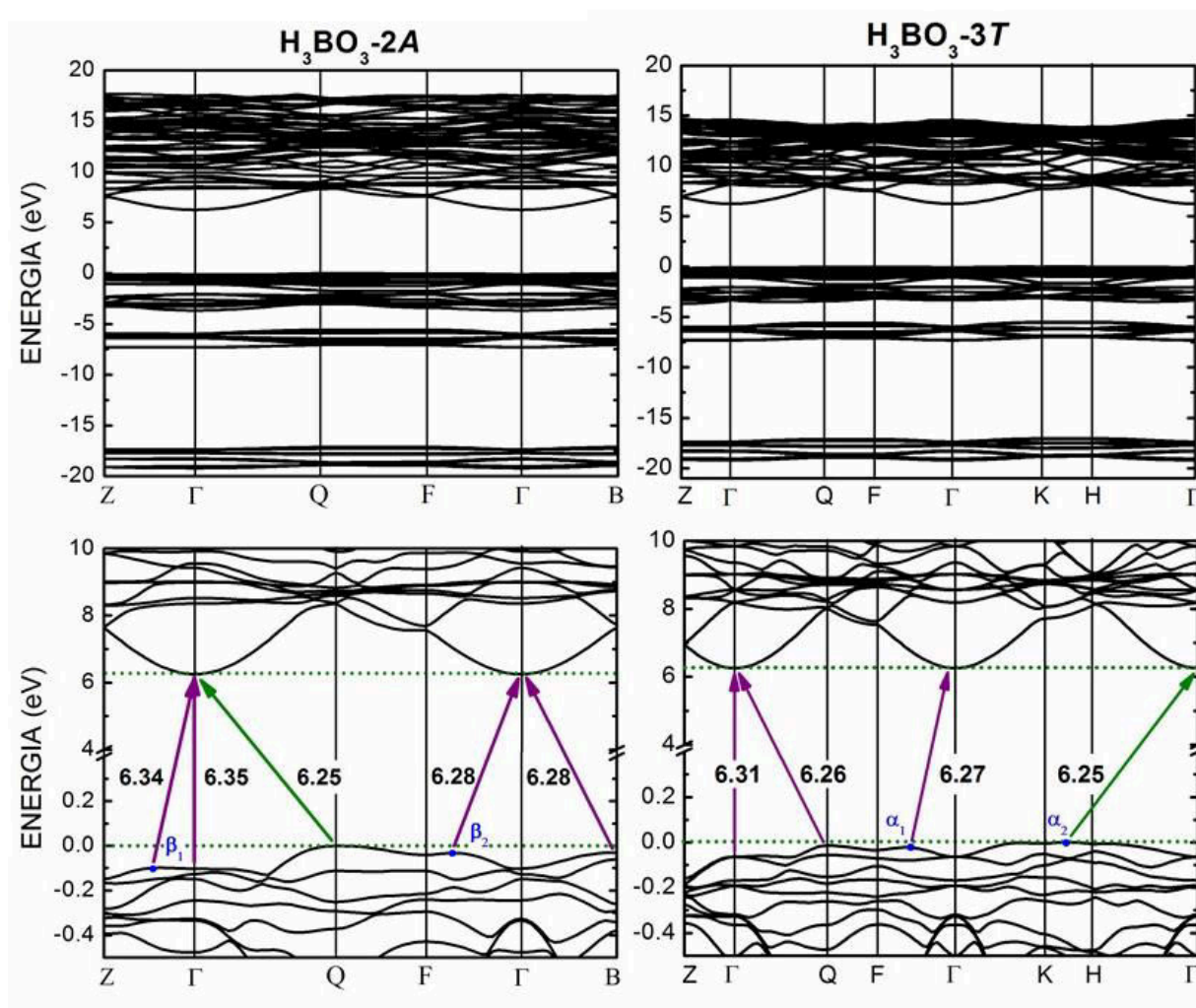
As estruturas de bandas para os polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico são mostradas na **Figura 2.5**. As energias eletrônicas foram ajustadas para que a banda de valência de mais alta energia tenha seu máximo em 0,0 eV. Enquanto os painéis superiores da **Figura 2.5** mostram a estrutura de bandas para as energias eletrônicas em todo o intervalo de energia, -20,0 eV < E < 20,0 eV; os painéis inferiores são detalhistas ao mostrar a configuração das bandas de energia em torno da região do *gap* de energia.

Para o polimorfo **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A** pode se constatar pela **Figura 2.5** que o menor *gap* de energia corresponde à transição Q(0,00, 0,50, 0,50)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00) de 6,25 eV entre as bandas de valência e condução, que é uma transição indireta já que ocorre com a contribuição do espalhamento dos elétrons por fônons para conservação do momentum. Há também duas outras transições indiretas, de energia 6,28 eV bem próxima, que são  $\beta_2$ (0,00, 0,35, 0,00)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00) e B(0,50, 0,00, 0,00)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00). Todas estas estimativas são de forma marcadamente próximas ao valor de 5,98 eV, que foi obtido pela nossa medida de absorção óptica - ver **Figura 2.1(b)**. É importante também destacar que o polimorfo **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A** também exhibe uma transição indireta Z(0,00, 0,00, 0,50)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00) e a transição direta  $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00), com energias de 6,34 e 6,35 eV, respectivamente.

Para o polimorfo **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T** pode se constatar pela **Figura 2.5** que o menor *gap* de energia corresponde à transição  $\alpha_2$ (- 0,33, 0,67, 0,23)  $\rightarrow$   $\Gamma$ (0,00, 0,00, 0,00) e também tem o valor de 6,25 eV. Uma implicação direta deste resultado é que uma medida de absorção óptica que forneça somente um valor para o *gap* de energia não consegue diferenciar entre amostras dos dois polimorfos do ácido bórico. As outras transições mais relevantes para o polimorfo **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T** são Q(0,00, 0,50, 0,50)  $\rightarrow$

$\Gamma(0,00, 0,00, 0,00)$  de 6,26 eV,  $\alpha_1(0,00, 0,33, 0,00) \rightarrow \Gamma(0,00, 0,00, 0,00)$  de 6,27 eV e  $\Gamma(0,00, 0,00, 0,00) \rightarrow \Gamma(0,00, 0,00, 0,00)$  de 6,31 eV.

**Figura 2.5** – Estruturas de bandas dos polimorfos do ácido bórico triclinico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. As setas indicam os gaps de energia (em eV) mais relevantes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com os resultados da estrutura de bandas, pode se prever que ambos os polimorfos do ácido bórico devem ser isolantes, o que é sugerido pelo *gap* de energia deles ser muito grande ( $\sim 6,2$  eV) e pelas bandas de valência envolvidas nas transições eletrônicas serem relativamente planas, o que na aproximação da massa efetiva  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  ( $m$  é a massa efetiva dos portadores) indica que a massa dos portadores é grande, dificultando sobremaneira ou impedindo o transporte de cargas eletrônicas nestes cristais. Por outro lado, poderia também se aventar que os polimorfos do ácido bórico poderiam ser também semicondutores de *gap* larguíssimo

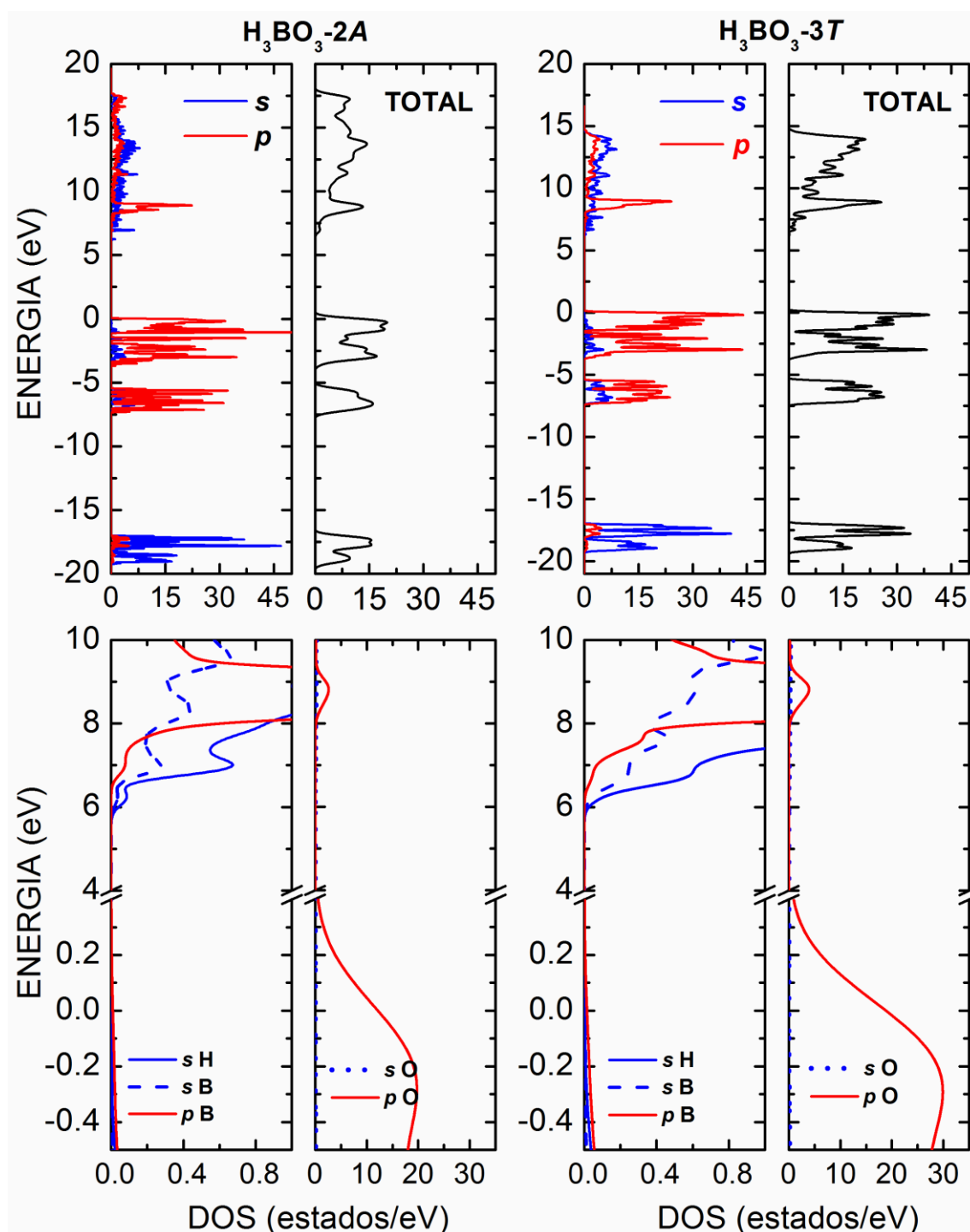
cujo transporte de cargas se faria exclusivamente por elétrons, já que neste caso eles possuem massas efetivas muito menores do que as dos buracos – notar parábolas bem características nas bandas de condução dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T na **Figura 2.5**.

As contribuições dos orbitais  $s$  e  $p$  para a densidade de estados parcial, PDOS, é mostrada na **Figura 2.6**, bem como a densidade total de estados, DOS. Uma descrição mais detalhada das densidades de estados contendo informações das contribuições diferenciadas de cada átomo está no material de suporte do Capítulo 2 ver **Apêndice A**. Pode se observar nos dois painéis da parte superior da **Figura 2.6** que as bandas de valência de energia  $-7,5 \text{ eV} < E < 0,0 \text{ eV}$  ( $-17,5 \text{ eV} < E < -20,0 \text{ eV}$ ) são devido principalmente a contribuições dos orbitais  $p(s)$  dos oxigênios, enquanto as bandas de condução  $6,0 \text{ eV} < E < 17,5 \text{ eV}$  possuem contribuições significantes de ambos os orbitais  $s$  e  $p$ , mas com prevalência do primeiro ( $s$  do hidrogênio H, a contribuição mais marcante;  $s$  do oxigênio O;  $s$  do boro B).

Os painéis da parte de baixo da **Figura 2.6** mostram detalhes da DOS e PDOS para as bandas de valência e condução na região do *gap* de energia. Neles se pode observar claramente que a contribuição mais importante para a banda de valência próxima de  $0,0 \text{ eV}$  é preponderantemente devido a orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio, enquanto para a banda de condução em torno de  $6,2 \text{ eV}$  a contribuição mais importante é dos orbitais  $s$  dos átomos de hidrogênio, embora sejam não desprezíveis as contribuições dos orbitais  $s$  e  $p$  dos átomos de boro.

Deve ser destacado que o *gap* estimado de energia obtido pela medida de absorção ótica que realizamos para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A é um pouco menor do que o valor teórico calculado pela DFT nos níveis de cálculo utilizados, o que é um resultado inesperado já que os cálculos DFT tendem a subestimar os *gaps* de energia em comparação a outros métodos mais precisos (e muitos mais dispendiosos em termos de tempo de processamento, limitados por isto em relação ao número de átomos na célula unitária que são capazes de lidar em um tempo confortável), como o método GW [37]. Este resultado pode ser explicado pela diminuição dos parâmetros das células unitárias causados pela inclusão das interações de vdW na descrição dos sistemas (um menor tamanho de célula implica em um maior *gap* na banda de energia devido ao efeito de confinamento quântico).

**Figura 2.6** – Densidade de estados parciais (orbitais sH, sB, pB, sO, pO), e total (s, p) dos polimorfos do ácido bórico triclinico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Embora menores valores para os parâmetros das células unitárias influenciem o *gap* de energia, é surpreendente que uma diminuição de cerca de 3% (para o parâmetro c da célula unitária) em comparação aos valores experimentais produza



uma diferença inesperada no valor do *gap* da banda. De maneira a confirmar este resultado, nós realizamos também cálculos da estrutura de bandas usando os valores experimentais dos parâmetros das redes de ambos os polimorfos 2A e 3T sem qualquer otimização, nos níveis de cálculo GGA e GGA+TS; também realizamos cálculos da estrutura de bandas Kohn-Sham no nível GGA sem o termo de dispersão, mas convergindo as células unitárias. As estruturas de bandas resultantes encontram-se no **Apêndice A** na parte referente ao **Capítulo 2**

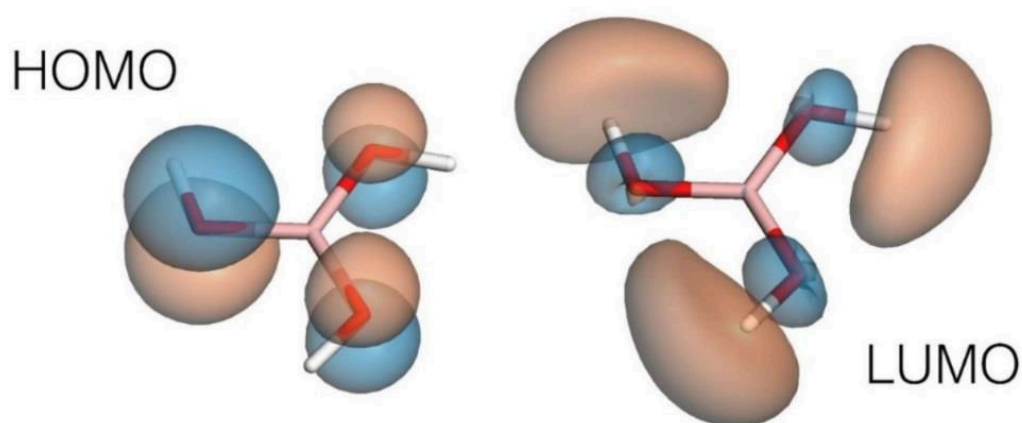
Obtivemos que os *gaps* teóricos aumentam para 6,44 eV (2A) e 6,27 eV (3T) no nível GGA+TS<sub>830</sub> enquanto os valores obtidos no nível GGA são essencialmente os mesmos. Usando as células unitárias otimizadas no nível GGA, o *gap* da banda do polimorfo 2A diminui para 5,98 eV, coincidindo precisamente com o valor obtido através das medidas de absorção ótica. Neste caso, o crescimento de 22% do parâmetro de rede *c* quando se passou do experimento para a geometria otimizada acarretou um decréscimo de 8% no valor do *gap* da banda. Para o funcional GGA+TS, o parâmetro *c* decresce somente cerca de 3% quando se passa da célula unitária experimental para otimizada teórica, enquanto a diminuição do *gap* de energia da banda diminui aproximadamente da mesma maneira.

Em trabalhos já publicados, Freire e coautores [25,26,28,38] calcularam a estrutura de bandas de alguns cristais moleculares de aminoácidos (como o  $\alpha'$ -glicina, cisteína ortorrômbica, aspártico ácido monoclinico, e L-serina) tendo observado também que os *gaps* de energia calculados foram próximos aos experimentais medidos por absorção ótica. No caso das bases anidras do DNA (guanina, adenina, citosina e timina) diferenças tão grandes quanto 40% entre os *gaps* calculados por DFT no nível LDA e as medidas de absorção ótica foram obtidos [39]. Entretanto, mais recentemente uma descrição melhorada das propriedades estruturais, eletrônicas e óticas dos cristais anidros das nucleobases de DNA/RNA [40] no nível GGA+TS<sub>830</sub>, e a utilização da metodologia  $\Delta$ -sol para correção do *gap* de energia [41], levaram a uma boa concordância entre os resultados teóricos e os experimentais. De fato os *gaps* experimentais (calculados no nível GGA+TS<sub>830</sub> com correção  $\Delta$ -sol) para C, A, G, T e U foram de 4,05, 3,79, 3,60, 4,13 e 4,15 eV (3,79, 3,76, 3,34, 3,88 e 3,85 eV) [40].

Com a finalidade de melhor entender a relação entre os *gaps* das bandas de energia dos polimorfos do ácido bórico e a estrutura eletrônica da molécula H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, cálculos DFT para moléculas isoladas do ácido bórico foram também realizados no

nível GGA+TS<sub>830</sub>. A **Figura 2.7** mostra os orbitais HOMO e LUMO para a molécula do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. O *gap* de energia HOMO-LUMO foi estimado como sendo 7.75 eV. Para o orbital HOMO pode se ver claramente uma forte contribuição dos estados *2p* O, enquanto o estado LUMO tem forte contribuição dos orbitais *1s* H. O átomo boro B não contribui significativamente para nenhum dos orbitais moleculares de fronteira. Quando a molécula H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> está envolta na estrutura cristalina, a banda de valência mais externa retém seu caráter de orbital *2p* molecular. Isto pode ser confirmado por análise do mais elevado orbital ocupado da banda de valência (HOVB), que está mostrado na **Figura 2.8**.

**Figura 2.7** – Orbitais HOMO e LUMO para uma molécula H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> isolados. Eles foram calculados no nível GGA+TS<sub>830</sub>.

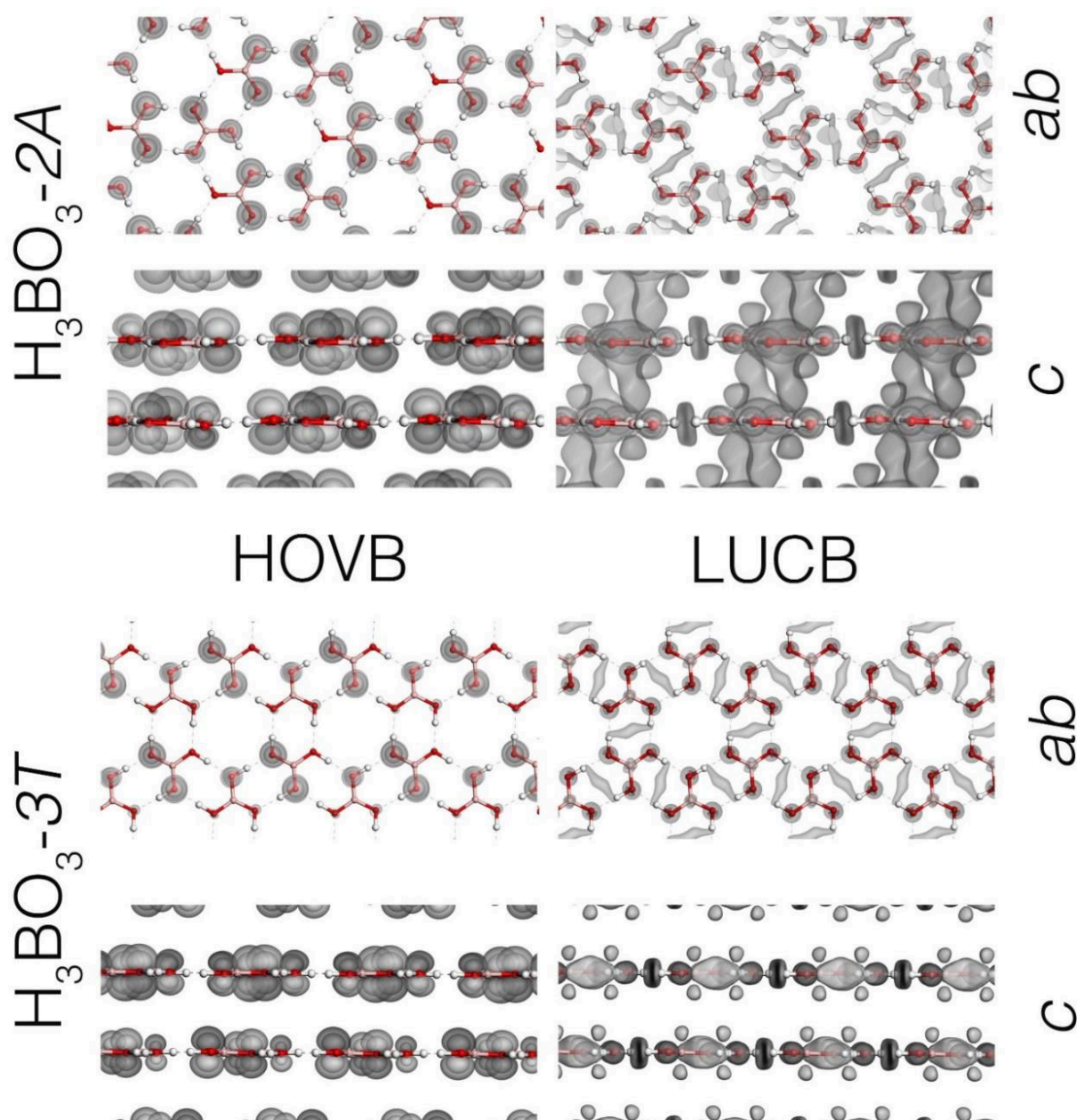


Fonte: Elaborada pelo Professor Ewerton W. S. Caetano.

O HOVB, que corresponde ao estado HOMO da molécula, claramente mostra uma contribuição do orbital *p* dos átomos de oxigênio dentro da célula unitária, com uma pequena contribuição das interações intermoleculares inter- e intra-planos dos cristais de ambos polimorfos do ácido bórico. Em contraste, para o estado de menor energia do orbital da banda de condução desocupada (LUCB) pode se ver que os orbitais *2s* B e *2p* B dão fortes contribuições, o que não ocorre para a molécula isolada... (lembrar também da carga de Hirschfeld na **Tabela 2.2**). Há também outras contribuições, como aquela também importante advinda da superposição dos orbitais *1s* H, e da contribuição menos importante dos orbitais *2s* O. Portanto, a região entre átomos adjacentes de hidrogênio é a que contribui mais significativamente para a

densidade de probabilidade eletrônica. Várias interações entre as moléculas de ácido bórico podem ser facilmente indicadas entre estas unidades moleculares devido à sobreposição dos orbitais 1s H, e entre estas unidades moleculares situadas em planos adjacentes diferentes devido à sobreposição dos orbitais 2s B e 2p B, principalmente no caso do polimorfo 2A – ver **Figura 2.8**.

**Figura 2.8** – Cálculos de banda de valência, nível mais alto de ocupação (HOVB, esquerda) e banda de condução, nível de menor ocupação (LUCB, direita) dos orbitais dos ácidos triclinico  $H_3BO_3$ -2A (superior) e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T (inferior), usando o funcional GGA+TS.

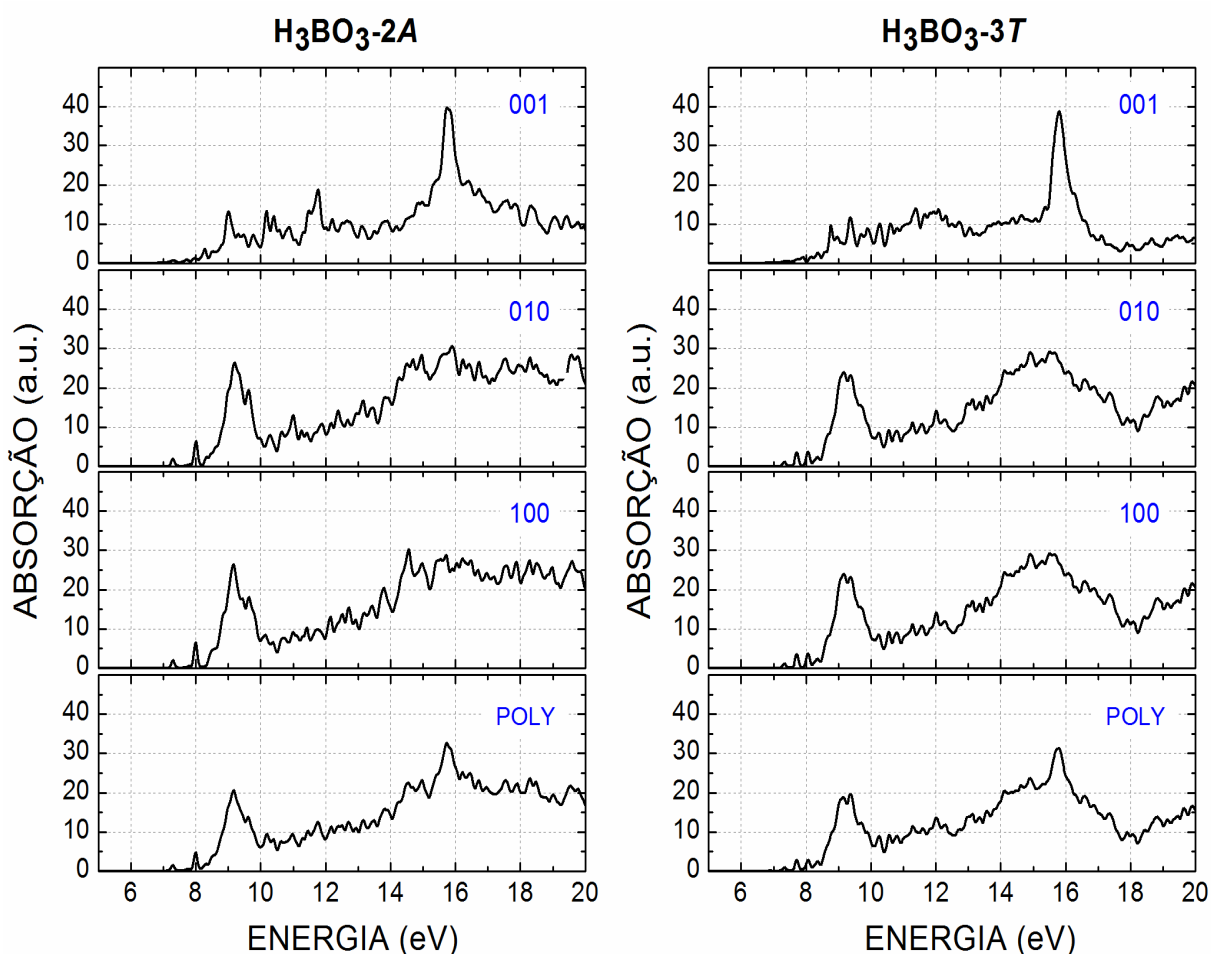


Fonte: Elaborada pelo Professor Ewerton W. S. Caetano.

## 2.6 Absorção Óptica e Função Dielétrica dos Polimorfos $H_3BO_3$ -2A e $H_3BO_3$ -3T

As curvas de absorção óptica obtidas por DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico são apresentadas na **Figura 2.9** para luz polarizada ao longo dos planos cristalinos 001, 010 e 100, e para uma amostra policristalina como a que empregamos para as medidas de absorção óptica no UV-Vis, que foram realizadas por colaboradores. As curvas de absorção destacadamente similares entre si para cada estrutura cristalina, com pequenos picos em torno de 8,0 eV, um pico razoável em torno de 9,0 eV, e um conjunto de picos largos no intervalo  $12,0 \text{ eV} < E < 24,0 \text{ eV}$ , onde se destaca o pico intenso em cerca de 16,0 eV.

**Figura 2.9** – Absorção óptica calculada para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e 3T (direita) considerando luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos 001, 010, 100, e uma amostra policristalina (POLY).



Fonte: Elaborada pelo autor.

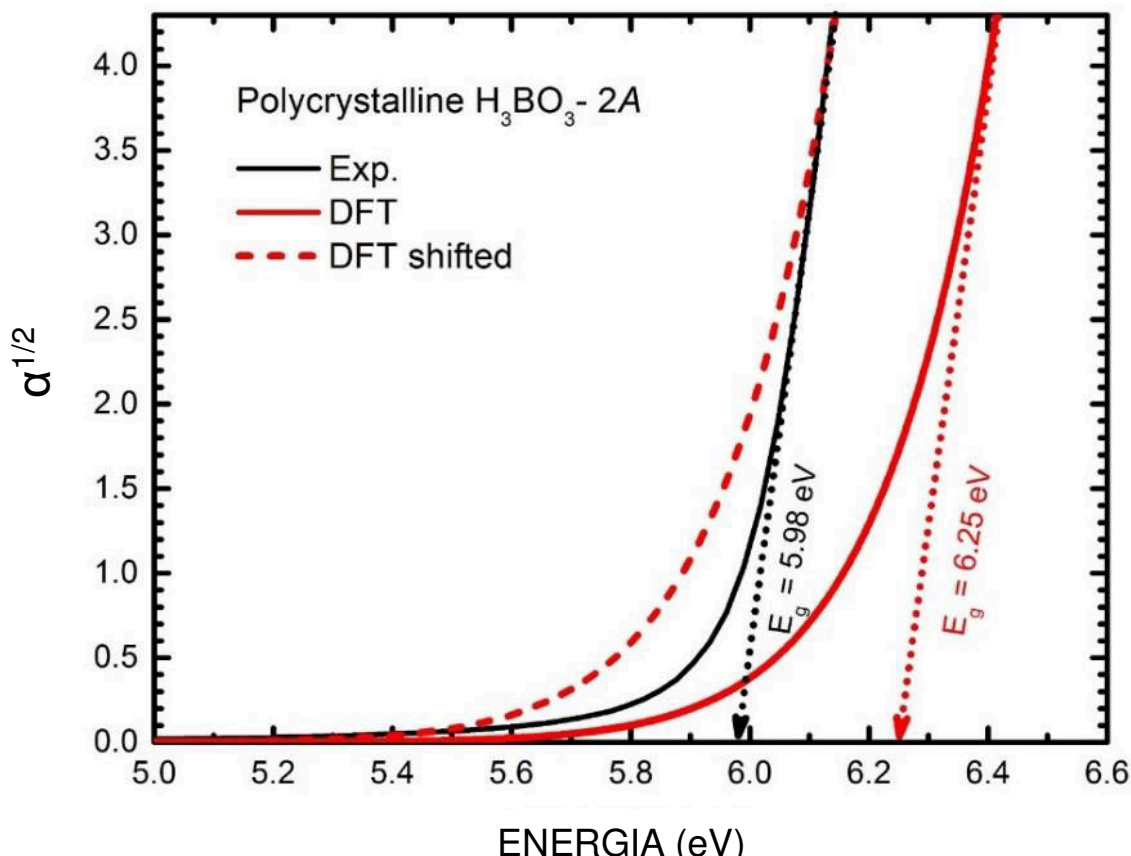
Para a polarização 001 da luz incidindo no polimorfo 2A há um conjunto de três bandas de absorção em 9,0, 10,0 e 11,5 eV, que são mais pronunciadas que no polimorfo 3T. Isto ocorre devido ao fato de que no primeiro caso a existência de somente dois planos de moléculas de ácido bórico deslocados produz um menor espalhamento ótico, fazendo diminuir os efeitos de alargamento. Um pico bem pronunciado em torno de 16,0 eV é observado em ambas as estruturas, como observado anteriormente, o qual envolve principalmente transições de orbitais do tipo  $p$  O no intervalo  $7,5 \text{ eV} < E < -5,0 \text{ eV}$  para orbitais do tipo  $p$  B no intervalo  $7,5 \text{ eV} < E < 0,0 \text{ eV}$ , como mostrado no **Apêndice A** na parte referente ao Capítulo 2.

Para o polimorfo 3T, a absorção óptica da luz polarizada em 001 exhibe uma larga estrutura entre 8,0 e 12,0 eV, e um pico estreito em 16,0 eV. Por outro lado, a absorção na amostra policristalina está mais próxima daquelas absorções características da polarização 010 e 100. O espectro de absorção do polimorfo 3T é menos largo em torno de 16,0 eV do que o espectro do polimorfo 2A, com um mínimo existindo em torno de 18,0 eV.

Uma comparação direta entre os resultados teóricos e experimentais para a absorção óptica no polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  é apresentada na **Figura 2.10**, onde se pode observar uma curva teórica não deslocada (ver curva sólida vermelha) e outra deslocada rigidamente de  $\sim 0,3 \text{ eV}$  (curva tracejada vermelha) para melhor se aproximar da curva experimental (curva sólida preta). A linha reta pontilhada indica o *gap* indireto estimado por DFT, que é de 6,25 eV enquanto a linha reta pontilhada indica o *gap* medido experimental por absorção óptica do  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  no UV-Vis, que é de 5,98 eV. A melhoria da comparação teoria/experimento com o deslocamento rígido sugere que, tanto as ligações de hidrogênio interplanares entre as moléculas de ácido bórico como as interações intraplanares entre as monocamadas constituídas de moléculas de ácido bórico, ainda são subestimadas na descrição pela DFT que foi utilizada.

Vali aqui relembrar que as estimativas do *gap* de energia via medida UV-Vis da absorção óptica se originam no fato de que a absorção ótica  $\alpha^{1/2}$  de um material de *gap* indireto está relacionada com a energia do fóton incidente de acordo com a equação  $E(\hbar\omega) = C(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\Omega)^{1/2}$ , onde  $C$  é uma constante,  $E_g$  é o *gap* indireto de energia, e  $\pm \hbar\Omega$  é a energia do fônon (emitido - sinal positivo, e absorvido - sinal negativo) que contribui para o espalhamento do fóton de energia  $\hbar\omega$ , sendo necessário para assegurar a conservação do momentum total [1–3].

**Figura 2.10** – Absorção óptica experimental do cristal  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (linha sólida preta). As curvas de absorção obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> teórico (linha sólida vermelha) e o GGA+TS<sub>830</sub> teórico deslocado de -0,3 eV (linha tracejada vermelha) para o polimorfo são também mostrados para efeitos de comparação.



Fonte: Elaborada pelo Professor Ewerton W. S. Caetano.

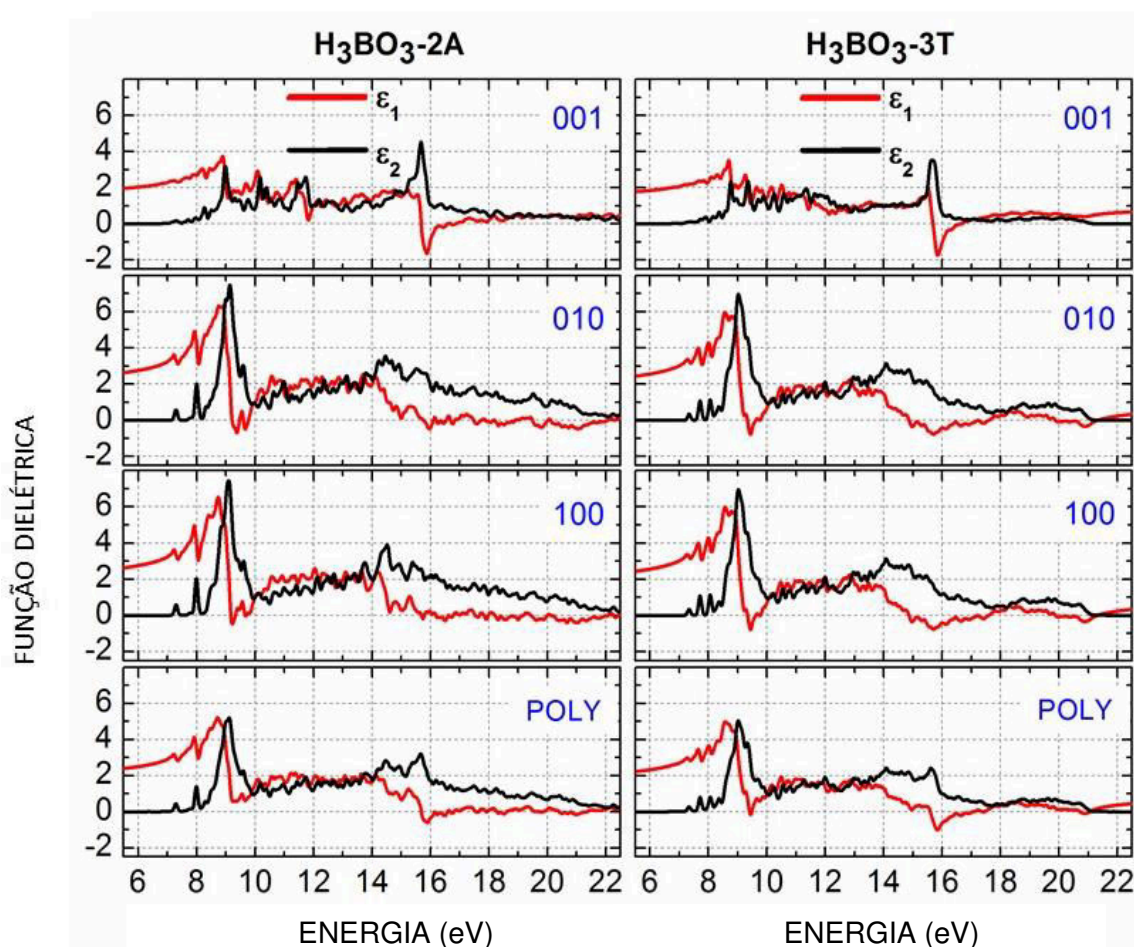
A parte real e imaginária da função dielétrica,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$ , dos polimorfos do ácido bórico são mostradas na **Figura 2.11**. Como a parte imaginária da função dielétrica é proporcional à absorção óptica que já foi discutida, nós focamos nossa análise aqui na discussão da parte real  $\epsilon_1(\omega)$ . Para a luz incidente com polarização 001, o valor de  $\epsilon_0 = \epsilon_1(\omega = 0)$  é aproximadamente 2,0 para o polimorfo 2A e 1,8 para o polimorfo 3T. Quando a energia cresce,  $\epsilon_1(\omega)$  torna-se maior chegando a um máximo em aproximadamente 9,0 eV para a seguir decrescer abruptamente, com as curvas para a polarização 010 e 100 chegando a se tornarem negativas para ambos os polimorfos.

Também entre 10,0 e 16,0 eV as funções dielétricas reais dos polimorfos 2A e 3T exibem um conjunto de picos largos para as polarizações 010 e 100, enquanto



para a polarização 001 tem dois bem definidos máximos em 10,0 e 11,5 eV. Em 15,6 eV, a curva para a polarização 001 apresenta um decréscimo rápido. Para o caso policristalino, os comportamentos qualitativos de  $\epsilon_1(\omega)$  para ambos os polimorfos do ácido bórico são muito similares. Os mínimos em 16,0 eV são principalmente devido a transições dos orbitais  $2p$  O, de  $-7,5 \text{ eV} < E < -5,0 \text{ eV}$  para orbitais  $2p$  B de  $7,5 \text{ eV} < E < 10,0 \text{ eV}$ , como se pode observar no **Apêndice A1** na parte referente ao Capítulo 2.

**Figura 2.11** – Função dielétrica complexa  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  para os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (esquerda) e 3T (direita). Elas foram calculadas no nível GGA+TS<sub>830</sub> considerando incidência da luz polarizada ao longo dos planos de 001, 010, 100, e de uma amostra policristalina (POLY). As curvas vermelhas representam a parte real  $\epsilon_1(\omega)$ , enquanto as curvas pretas representam a parte imaginária  $\epsilon_2(\omega)$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

## Referências do Capítulo 2

- [1] Ghobadi, N. Band Gap Determination Using Absorption Spectrum Fitting Procedure. *Int. Nano Lett.* **2013**, 3 (1), 2.
- [2] Fan, H. Y. Infra-Red Absorption in Semiconductors. *Reports Prog. Phys.* **1956**, 19 (1), 304.
- [3] Fox, M. (Anthony M. *Optical Properties of Solids*, 2nd ed.; Oxford University Press: U.S.A, 1986.
- [4] D. L. Dorset; Dorset, D. L.; Tivol, W. F.; Turner, J. N.; D. L. Dorset. Dynamical Scattering and Electron Crystallography - Ab Initio Structure Analysis of Copper Perbromophthalocyanine. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1992**, 48 (4), 562–568.
- [5] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, 220 (5/6).
- [6] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14 (11), 2717–2744.
- [7] Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43 (20), 1494–1497.
- [8] Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B* **1990**, 41 (11), 7892–7895.
- [9] Pickard, C. J. On-the-Fly Pseudopotential Generation in CASTEP. *Castep docs.* 2006, pp 1–8.
- [10] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45 (7), 566–569.
- [11] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
- [12] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (7), 1396–1396.
- [13] Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102 (7), 73005.
- [14] Perdew, J. P. J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- [15] P. Scott, A.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of



- Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem* **1996**, *41*, 16502–16513.
- [16] Tkatchenko, A. Current Understanding of Vander Waals Effects in Realistic materials. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2054–2061.
- [17] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [18] Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V. R.; et al. Recent Advances in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **2015**, *9* (12), 11509–11539.
- [19] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. P. Optimized and Transferable Nonlocal Separable Ab Initio Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4174.
- [20] Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **1997**, *131*, 233–240.
- [21] Zachariasen, W. H. The Precise Structure Boric Acis.pdf. *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 305–310.
- [22] Shuvalov, R. R.; Burns, P. C. A New Polytype of Orthoboric Acid, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T1. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (July 2003), 0–3.
- [23] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- [24] Delley, B. From Molecules to Solids with the DMol3 Approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (18), 7756–7764.
- [25] Silva, A. M.; Silva, B. P.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Moreira, E.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S. Optical Absorption and DFT Calculations in L-Aspartic Acid Anhydrous Crystals: Charge Carrier Effective Masses Point to Semiconducting Behavior. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 195201.
- [26] Flores, M. Z. S.; Freire, V. N.; dos Santos, R. P.; Farias, G. A.; Caetano, E. W. S.; de Oliveira, M. C. F.; Fernandez, J. R. L.; Scolfaro, L. M. R.; Bezerra, M. J. B.; Oliveira, T. M.; et al. Optical Absorption and Electronic Band Structure First-Principles Calculations of Alfa-Glycine Crystals. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (11), 115104.
- [27] Silva, A. M.; Costa, S. N.; Silva, B. P.; Freire, V. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Maia, F. F. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L-Aspartic Acid Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (11), 4844–4851.
- [28] Costa, S. N.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.;

- Ladeira, L. O.; Albuquerque, E. L.; Fulco, U. L. L-Serine Anhydrous Crystals: Structural, Electronic, and Optical Properties by First-Principles Calculations, and Optical Absorption Measurement. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (7), 2793–2802.
- [29] Zanatta, G.; Gottfried, C.; Silva, A. M.; Caetano, E. W. S.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N. L-Asparagine Crystals with Wide Gap Semiconductor Features: Optical Absorption Measurements and Density Functional Theory Computations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (12), 124511.
- [30] Zhu, T.; Gao, S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (21), 11385–11396.
- [31] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1833.
- [32] Roy, R. K.; Pal, S.; Hirao, K. On Non-Negativity of Fukui Function Indices. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (17), 8236.
- [33] Parr, R. G.; Parr, R. G.; Yang, W.; Yang, W. Density Functional Approach to the Frontier-Electron Theory of Chemical Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (14), 4049–4050.
- [34] Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1833.
- [35] Foster, J. P.; Weinhold, F. Natural Hybrid Orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (22), 7211–7218.
- [36] R. Bonaccorsi; E. Scrocco and J. Tomasi. Molecular SCF Calculations for the Ground State of Some Three-Membered Ring Molecules: (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S, (CH)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52* (10), 5270.
- [37] Gao, S.-P. Cubic, Wurtzite, and 4H-BN Band Structures Calculated Using GW Methods and Maximally Localized Wannier Functions Interpolation. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *61*, 266–269.
- [38] Cândido-Júnior, J. R.; Sales, F. A. M.; Costa, S. N.; de Lima-Neto, P.; Azevedo, D. L.; Caetano, E. W. S.; Albuquerque, E. L.; Freire, V. N. Monoclinic and Orthorhombic Cysteine Crystals Are Small Gap Insulators. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *512* (4–6), 208–210.
- [39] Maia, F. F.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Azevedo, D. L.; Sales, F. A. M.; Albuquerque, E. L. Anhydrous Crystals of DNA Bases Are Wide Gap Semiconductors. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (17), 175101.
- [40] Silva, M. B. da; Francisco, T. S.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Freire, V. N. Improved Description of The Structural and Optoelectronic Properties of DNA/RNA Nucleobase Anhydrous Crystals: Experiment and Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations.

*Phys. Rev. B* **2017**, *96* (8), 85206.

- [41] Chan, M. K. Y.; Ceder, G. Efficient Band Gap Prediction for Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (19), 196403.

## **Modos Vibracionais e Fônons dos Polimorfos $H_3BO_3$ -2A e $H_3BO_3$ -3T, de suas Monocamadas e da Molécula Do Ácido Bórico: Medições IR/Raman e Cálculos DFT**

---

### **Resumée**

O ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) está sendo efetivamente usado nos dias de hoje em armadilhas/teias para o combate à proliferação dos mosquitos *Aedes aegypti* (Linnaeus) e *Aedes albopictus* (Skuse), que são os principais vetores de transmissão de doenças como malária, dengue, Zika e Chikungunya em todo o mundo. O foco deste capítulo é o estudo das propriedades dos modos vibracionais e dos fônons dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico *bulk*. Nossos colaboradores mediram os espectros infravermelho e Raman do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A, identificando sete modos IR e nove modos Raman ativos. Realizamos cálculos DFT no estado-da-arte para fundamentar a interpretação dos dados experimentais, aqueles para o *bulk* foram suplementados por outros para a molécula e para a camada bidimensional isolada. As frequências vibracionais dos modos normais do ácido bórico *bulk* foram obtidas, assim como foram realizadas atribuições dos movimentos individuais ou coletivos de seus constituintes atômicos, o que revelou uma excelente concordância entre os resultados obtidos por DFT (exceto para a molécula isolada) no nível de cálculo utilizado e as medidas espectroscópicas realizadas por nossos colaboradores no intervalos de comprimento de onda 400 – 4000  $cm^{-1}$  para o infravermelho e 0 – 4000  $cm^{-1}$  para o Raman. Nós mostramos que os cálculos realizados usando o funcional da aproximação do gradiente generalizado (GGA), corrigido com um termo relacionado à dispersão eletrônica de acordo com a implementação realizada por Tkatchenko-Scheffler (TS), descrevem muito bem as propriedades vibracionais e as propriedades termodinâmicas dos dois polimorfos do ácido bórico. Além disto, várias questões deixadas em aberto/não resolvidas claramente em trabalhos publicados anteriormente, sobre as atribuições dos modos normais de vibração do ácido bórico *bulk* e suas camadas bidimensionais, foram satisfatoriamente explicadas com nosso trabalho. De fato, conseguimos com base nos modelos teóricos desenvolvidos no

escopo da DFT: (i) realizar as atribuições dos sete (nove) principais modos vibracionais ativos no infravermelho (Raman) com base na modelagem via DFT; (ii) demonstrar que os picos no IR em 2262, 2364 e 2513 cm<sup>-1</sup> são devidos a moléculas de água, contaminantes ou defeitos das amostras; (iii) identificar os modos muito sutis do IR em 1400 e 1432 cm<sup>-1</sup> (relacionados à interação de van der Waals (vdW) entre os planos, sua assinatura vibracional) que contribuem para o alargamento do pico em 1463 cm<sup>-1</sup> devido à descrição pela DFT do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A bulk; (iv) identificar modos sutis no Raman em 1248, 1440 e 1462 cm<sup>-1</sup> (relacionados às ligações de hidrogênio entre as moléculas do ácido bórico nos planos, sua assinatura vibracional) que contribuem para tornar mais largos os picos em 1215 e 1401 cm<sup>-1</sup> devido à descrição pela DFT dos planos de moléculas H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; (v) identificar modos sutis no Raman em 1245, 1436 e 1460 cm<sup>-1</sup> (relacionados às ligações de hidrogênio intraplanares entre as moléculas do ácido bórico, uma assinatura vibracional dos planos, e às interações de vdW interplanares, uma assinatura vibracional do empilhamento dos planos) que contribuem para a largura dos picos em 1212 e 1398 cm<sup>-1</sup> devido à descrição pela DFT do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A bulk. As relações de dispersão para os fônons e as densidades de estados associadas a elas foram obtidas para cada um dos polimorfo do ácido bórico, além da dependência da sua entropia com a temperatura, sua entalpia, energia livre, capacidade calorífica e temperatura de Debye. Em particular, nossos cálculos DFT sugerem uma maneira factível de diferenciar os polimorfos 2A e 3T do ácido bórico *bulk* através de medidas dos espectros de ambos e de suas capacidades caloríficas. Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 3**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, P. T. C. Freire, E. W. S. Caetano, and V. N. Freire. ***Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations.*** *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 1312–1325. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10083. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

### 3.1 Espectros Vibracionais e seu Estudo via DFT

As técnicas de espectroscopia vibracional, como a absorção no infravermelho e o espalhamento Raman, são ferramentas essenciais para a caracterização de moléculas (no vácuo ou solvatadas) e de cristais como os covalentes, iônicos e os moleculares, como os de aminoácidos [1,2]. A interpretação das características vibracionais (o que inclui as atribuições de movimentos de átomos aos modos normais de vibração dos espectros) tem valiosa ajuda de cálculos DFT, que fornecem uma descrição *quantum*-mecânica das energias eletrônicas e forças envolvidas [3]. A teoria da perturbação nos permitir obter modos normais de vibração através das energias obtidas pelo formalismo de Kohn-Sham [4,5]. No caso de cristais moleculares, onde as moléculas que os formam interagem entre si por ligações de hidrogênio e forças de vdW, é prática comum se realizar os cálculos DFT para as moléculas isoladas visando estimar as propriedades vibracionais e interpretar os dados experimentais [6,7]. Esta aproximação, desafortunadamente, tem alguns problemas já que as forças de Coulomb de longo alcance e a polarização de carga induzida pelas interações intermoleculares não são levadas em conta. Neste contexto, o impacto das ligações de hidrogênio e das interações de vdW nas constantes elásticas moleculares são negligenciadas. Isso vai refletir nas limitações da aproximação, e.g. sua incapacidade de descrever com profundidade as propriedades vibracionais de cristais moleculares.

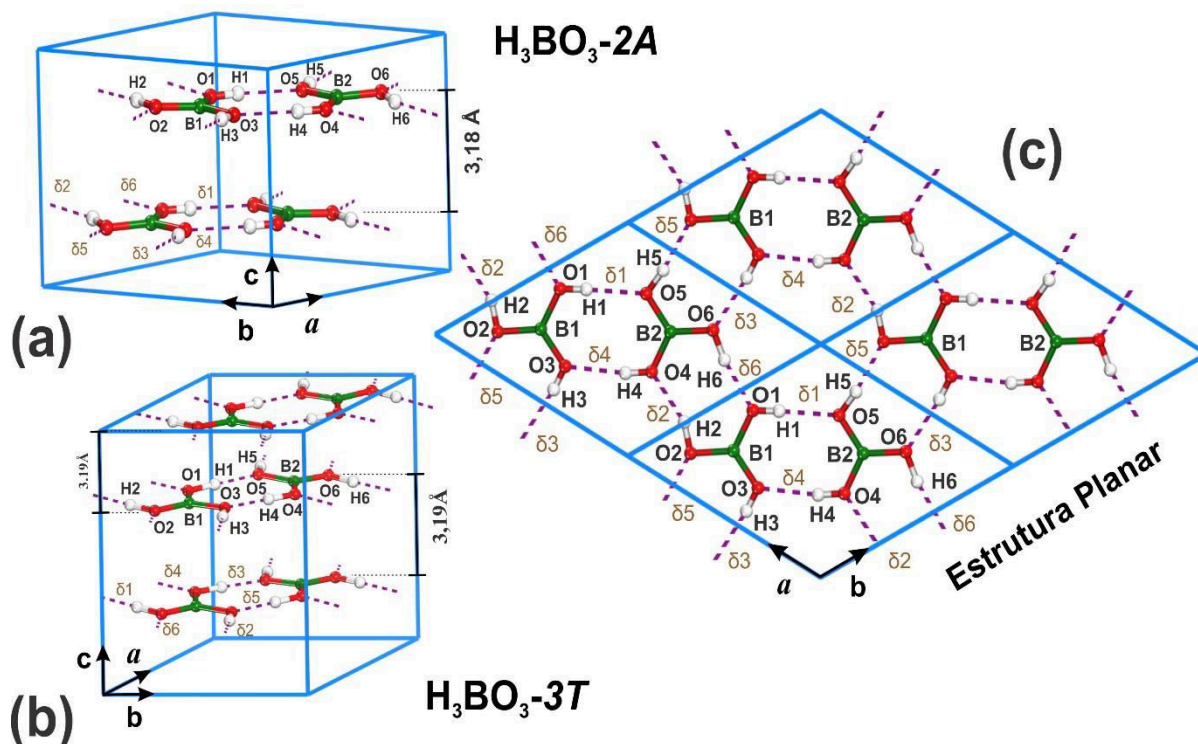
Para pequenos números de onda, onde os modos coletivos da rede são esperados, diferenças no espectro vibracional são bem úteis para distinguir entre polimorfos cristalinos específicos. Entretanto, a utilização da espectroscopia vibracional para a identificação de uma dada estrutura vem a ser um desafio significativo sem a ajuda de medições de raios X nas amostras de referência. Bedoya-Martínez *et al.* [8] propuseram a utilização de cálculos DFT combinada com uma correção de dispersão de muitos-corpos para diferenciar dois polimorfos de uma molécula orgânica. De fato, os modos vibracionais da rede de um cristal molecular são sensíveis à descrição de interações intermoleculares [6,7]. Funcionais híbridos sem correção de dispersão tendem a subestimar as frequências vibracionais de baixos comprimentos de onda. Por outro lado, a inclusão de efeitos de dispersão modifica os números de onda das vibrações calculadas por DFT melhorando sua comparação com resultados experimentais, com as diferenças restantes estando principalmente relacionadas a efeitos enarmônicos, por exemplo. Além disto, a utilização de um fator

de escala apropriado ainda pode, eventualmente, ser implementado para melhorar a qualidade dos cálculos DFT para os modos da rede no estado sólido para moléculas fracamente ligadas entre si [8, 9].

As frequências vibracionais obtidas usando cálculos DFT, realizados em moléculas para explicar resultados de medidas em cristais, invariavelmente não concordam de forma excelente (desvios podem chegar a 20 – 30 %) com aquelas obtidas experimentalmente (principalmente quando  $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$ ), o que é devido principalmente a não se considerar as interações de hidrogênio e interações de vdW entre as moléculas, a enarmonicidade e limitações sempre existentes no conjunto de bases [10]. Este problema pode ser mitigado (afirmar que seria corrigido é um grande exagero) através da utilização de um fator de escala para que uma comparação possa ser realizada [11]. Vale salientar que existe um programa que tem se tornado popular entre os espectroscopistas vibracionais — VEDA [12]. Esse, através da análise da Distribuição de Energia Potencial (PED) do espectro vibracional é capaz de estimar o valor do deslocamento rígido dos espectros, e também de proporcionar atribuições automáticas dos modos e uma estimativa do erro do procedimento de acordo com o nível de cálculo e sistema molecular estudado. É válido se fazer destacar, entretanto, que a estratégia do deslocamento rígido dos números de onda dos modos vibracionais é frequentemente problemática de ser aplicada em todos os intervalos das medidas espectrais, levando a estimativas de erros variáveis de acordo com cada sistema, em média sendo pelo menos da ordem de 20% [12].

Neste capítulo da tese estudamos os modos vibracionais e fônons dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico (**Figura 3.1(a)** e **(b)**), comparando as medidas que realizamos dos espectros infravermelho e Raman do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A na forma *bulk* com os resultados que obtivemos pela a DFT para ele, sua monocamada/estrutura planar (ver **Figura 3.1(c)**) e para a molécula isolada. Forças dispersivas relacionadas com a polarização induzida pelas interações intermoleculares [13,14] foram levadas em conta nos cálculos, assim como as ligações de hidrogênio intraplanares entre as moléculas do ácido bórico (este não é o caso quando investigamos a molécula isolada). Estes tipos de ligações são particularmente relevantes para o espectro vibracional na região de pequenos números de onda ( $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$ ), para o qual as forças intermoleculares são muito relevantes.

**Figura 3.1** - (a) Célula unitária do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A do ácido bórico; (b) Célula unitária do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T do ácido bórico. As distâncias entre os planos de ácido bórico são mostradas, 3,18 Å e 3,19 Å para o polimorfo 2A e 3T, respectivamente; (c) Quatro células unitárias vistas ao longo da direção dos planos de ácido bórico do polimorfo 2A. As nomações dos átomos e as ligações de hidrogênio ( $\delta 1$  a  $\delta 6$ ) são apresentadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2 Sobre o Ácido Bórico e seus Polimorfos $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A e $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T<sup>1</sup>

O estudo pioneiro da difração de raios X do cristal do ácido bórico foi publicado por Zachariasen em 1954 [15], como já mencionado anteriormente nesta tese. Ele mostra que o ácido bórico cristaliza em uma estrutura triclínica em camadas com quatro moléculas na célula unitária e grupo espacial  $\bar{P}1$ . Uma análise estrutural mais detalhada foi realizada por Dorset em 1992 [16], com uma determinação mais precisa das posições dos átomos de hidrogênio que revelou o padrão de camadas duplas levemente deslocadas e arranjadas na sequência *ABAB...*

Cada camada é formada por unidades moleculares  $\text{H}_3\text{BO}_3$  com simetria  $C_{3h}$

<sup>1</sup> Descrições equivalentes dos polimorfos do ácido bórico já foram realizadas nos dois capítulos precedentes. Sua nova apresentação neste capítulo visa facilitar a leitura da tese por evitar que se busque informações que foram mencionadas em outros capítulos e que são imprescindíveis para o desenvolvimento do atual capítulo.



aproximadamente perfeita (ver **Figura 2.2(a)**) interagindo entre si através de ligações de hidrogênio  $\delta_{1-6}$  (ver **Figura 3.1**). Posteriormente, o trabalho exploratório sobre compostos sintéticos de boro de Shuvalov e Burns [17] indicou a existência de uma nova estrutura cristalográfica, o polimorfo trigonal  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico, com camadas triplas que se repetem na sequência *ABCABC...* Portanto, os dois polimorfos em camadas do ácido bórico foram denominados de  $H_3BO_3$ -2A (camada dupla) e  $H_3BO_3$ -3T (camada tripla) – ver **Figura 3.1 (a) e (b)**.

### 3.3 Pesquisas Precedentes sobre Propriedades Vibracionais do Ácido Bórico<sup>2</sup>

Há vários estudos sobre os espectros infravermelho e Raman da molécula e cristais do ácido bórico [1,18–24]. No domínio teórico, cálculos para o ácido ortorbórico consideraram a fase gasosa da molécula. Tian *et al.* [25] realizaram um estudo teórico do ácido bórico na fase gasosa usando vários funcionais de correlação e troca (LDA, GGA e funcionais híbridos), predizendo a geometria, as energias vibracionais de ponto zero, e as frequências harmônicas vibracionais no infravermelho. Os resultados obtidos usando GGA e funcionais híbridos apresentaram frequências IR concordantes com os dados experimentais. Zaki e Pouchan [26] obtiveram as intensidades e frequências vibracionais no IR para o ácido ortorbórico e seis dos seus isótopos através de cálculos MP2, também apresentando correções enarmônicas para o modo  $A'$ . Andrews e Burkholder [22] realizaram um estudo no infravermelho em matriz de argônio do  $B(OH)_3$  molecular, aplicando cálculos de campo autoconsistente no escopo de uma teoria de perturbação de muitos corpos para explicar suas descobertas experimentais. Finalmente, Ogden e Young [27] caracterizaram o ácido bórico molecular por espectroscopia de massa e espectroscopia no infravermelho. Uma síntese dos resultados antigos sobre o cristal do ácido bórico é mostrada na **Figura 1.7**. Vale salientar que antes do desenvolvimento desta tese não existia um único trabalho publicado sobre a utilização da DFT para a descrição das propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais dos polimorfos do ácido bórico, assim como efeitos de pressão hidrostática nos mesmos.

<sup>2</sup> Esta revisão dos estudos já publicados, teóricos e experimentais, das propriedades vibracionais dos polimorfos do ácido bórico também se encontra no Capítulo 1, parcialmente. Sua nova apresentação neste capítulo visa facilitar a leitura da tese, para evitar a trabalhosa busca por informações já mencionadas em outros capítulos, e que são imprescindíveis para o desenvolvimento didático do atual capítulo.

### 3.4 Nossas Medidas do Infravermelho e Raman no Polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A

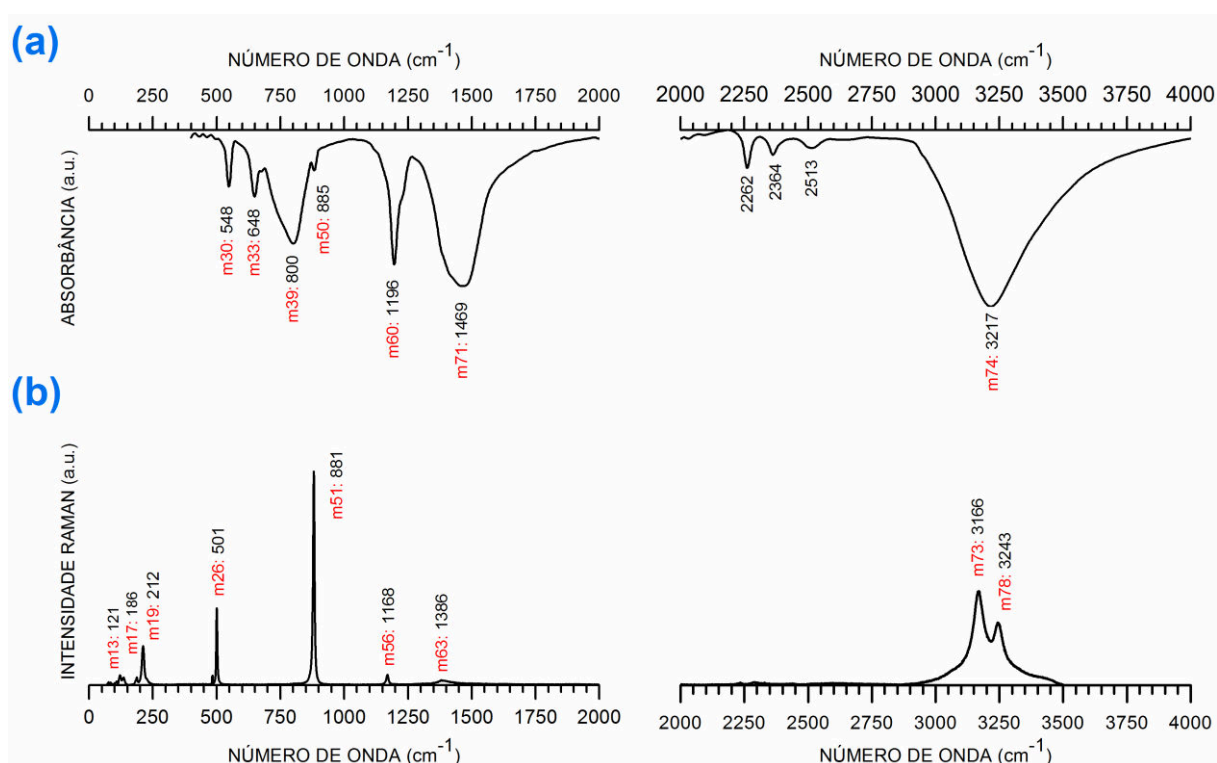
Pó de 99,5% de pureza do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico foi comprado da VETEC (não encontramos disponível para compra amostras do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico e os esforços dos colaboradores não foi o suficiente para termos sucesso na sua preparação/caracterização) e medidas de difração de raios X foram realizadas para assegurar sua qualidade – ver **Figura 2.1(a)**. As medidas de raios X foram realizadas com o difratômetro X'Pert PANalytical operado em 40 kV, fonte de radiação Cu-K $\alpha$  com  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  e ângulos de difração  $2\theta$  no intervalo  $10^\circ - 90^\circ$ . A fase cristalina foi identificada usando o programa X'Pert HighScore Plus® (PANalytical), e os dados cristalográficos foram determinados com a utilização da base de dados *International Crystal Structure Database* (ICSD). Depois desta caracterização por raios X, o pó do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A foi utilizado para a realização das medidas espectroscópicas no infravermelho e Raman sem nenhuma purificação adicional.

Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro FTIR ABB Bomen FTLA 2000-102 com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  com 40 varreduras para obtenção dos dados. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro triplo T64000 Jobin Yvon equipado com um detector baseado em um dispositivo de carga acoplado (CCD) refrigerado com nitrogênio. Uma fonte de excitação laser Nd: YAG (comprimento de onda 532 nm, potência de saída de 40 mW) foi utilizada para excitar a amostra e registrar o espectro Raman de 70 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . As medições tiveram como referências o Si a  $521 \text{ cm}^{-1}$ . O espectro infravermelho e Raman da amostra de ácido bórico foram registrados à temperatura ambiente.

A **Figura 3.2(a) e 3.2(b)** apresenta os espectros infravermelho e Raman, respectivamente, de amostras do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico, o primeiro medido pela pós-doc Regina Santos no Departamento de Química UFC, e o segundo pelo prof. Paulo Freire no Departamento de Física UFC. Pode se observar que o IR tem três picos estreitos em 548, 648 e  $1196 \text{ cm}^{-1}$ , um “ombro” bem caracterizado em  $885 \text{ cm}^{-1}$  e três picos largos com máximos situados em 800, 1469 e  $3217 \text{ cm}^{-1}$  (estes são máximos compostos, *e.g.* constituídos de certo número de modos individuais associados a Gaussianas que combinadas produzem os picos largos). Argumentamos que os três pequenos picos que podem ser vistos em 2262, 2364 e  $2513 \text{ cm}^{-1}$  podem

ser devidos a moléculas de água, contaminantes ou defeitos das amostras. De fato, eles existem no IR medido para o ácido bórico policristalino por Bethell e Sheppard [28] (ver **Figura 1.7(c)A**), mas não existem nos espectros que eles obtiveram para a amostra cristalina do ácido bórico (ver **Figura 1.7(c)C**), o que corrobora nossa interpretação dos mesmos já que na amostra policristalina é mais plausível a existência de moléculas de água permeando os cristalitos, bem como a existência de contaminante e defeitos.

**Figura 3.2** – Visão geral dos espectros vibracionais experimentais dos dois polimorfos do ácido bórico: **(a)** Medidas de espectroscopia no infravermelho do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A realizadas no Depto. Química UFC; **(b)** Medidas de espectroscopia Raman do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A realizadas no Depto. Física UFC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Arguimos também que o “ombro” em  $885\text{ cm}^{-1}$  (considerado explicitamente) e o “ombro” muito sutil em  $1227\text{ cm}^{-1}$  (não considerado explicitamente) não são previstos pela DFT no contexto dos modelos teóricos para a molécula e plano isolado de ácido bórico, mas o é com o modelo dos cristais do ácido bórico, os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T. Portanto, consideramos que o IR do polimorfos  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico medido por nós apresenta sete picos característicos.

No espectro Raman do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico mostrado na **Figura 3.2(b)**, pode se observar quatro picos intensos em 501, 881, 3166 e 3243 cm<sup>-1</sup>, um pico de média intensidade em 212 cm<sup>-1</sup> e quatro picos de pequena intensidade em 121, 186, 1168 e 1386 cm<sup>-1</sup>, perfazendo um total de nove modos Raman. A existência de moléculas de água, contaminantes ou defeitos nas amostras policristalina do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico utilizadas para a medição do Raman também se refletem nos espectros medidos, mas de forma bem sutil pois embora se possa observar minúsculas estruturas na região 2200 – 2500 cm<sup>-1</sup>, elas podem facilmente ser consideradas como devido a ruídos dos sinais nas medições. Argumentamos que o efeito das moléculas de água, contaminantes ou defeitos das amostras na região 2200 – 2500 cm<sup>-1</sup> é menor no Raman pois o aparato montado para a medida é capaz de fazer a linha do laser incidir sobre um ou poucos cristalitos, enquanto a medida IR é feita sobre vários cristalitos existente nas amostras ácido bórico-KBr que têm de ser utilizadas no aparato. Poderíamos ter dado mais atenção a este problema dos picos “espúrios” na região 2200 – 2500 cm<sup>-1</sup> através do crescimento de amostras cristalinas *bulk* do ácido bórico. Contudo, este não foi o foco do desenvolvimento do trabalho, que centrou na realização de cálculos DFT nos cristais dos polimorfos do ácido bórico para uma melhor interpretação das medidas IR e Raman realizadas do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, inclusive proporcionando pela primeira vez um extenso e aprofundado estudo das atribuições de movimentos atômicos aos espectros vibracionais, o que é apresentado nas próximas seções. Um estudo comparativo das medidas de espectroscopia vibracional efetuadas nesta tese para o polimorfo 2A do ácido bórico em relação a resultados publicados anteriormente mostra a qualidade das medições realizadas pelos colaboradores envolvidos.

É oportuno aqui considerar que às estruturas dos espectros IR e Raman da **Figura 3.2** foram associados a somente um modo para identificação de cada pico individual. No entanto, deve-se compreender que para cada estrutura pode existir alguns modos adicionais que contribuem para sua largura, e que este podem ser determinados pela modelagem teórica baseada na DFT. Na escala utilizada na **Figura 3.2**, a existência dos modos adicionais é fácil de ser presumida para os máximos no IR (Raman) em 800, 1469 e 3217 cm<sup>-1</sup> (1386 e 3166/3243 cm<sup>-1</sup>), mas não é tão óbvia para os máximos em 548, 648 e 1196 cm<sup>-1</sup> (121, 212, 501, 881 e 168 cm<sup>-1</sup>). Veremos posteriormente que estes modos adicionais podem ser devidos a assinaturas vibracionais relacionadas às interações de hidrogênio intraplanares entre as

moléculas de ácido bórico e às forças de vdW interplanares existentes no polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A.

### 3.5 Cálculos DFT das Propriedades Vibracionais

O *software* comercial CASTEP [29,30] baseado em ondas planas foi utilizado para minimizar a energia total das células unitárias dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico. O CASTEP também foi utilizado para minimização da energia total dos planos moléculas e da molécula isolada de ácido bórico em caixas com dimensões 10 Å na direção de empilhamento dos planos (eixo c), e uma caixa 10 x 10 x 10 Å para a molécula. Essas medidas foram os suficientes para evitar as interações entre os planos e as moléculas. Dois funcionais de correlação e troca diferentes foram empregados: a aproximação da densidade local (LDA) parametrizada de acordo com Cerpeley-Alder-Perdew-Zunger [31,32], e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) parametrizada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [33]. Como funcionais puros na DFT não são capazes de descrever as interações de vdW entre as moléculas, o esquema para a correção da dispersão de energia (TS) [34,35] foi levado em consideração nos cálculos DFT desenvolvidos neste capítulo para obtenção das propriedades vibracionais dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, dos planos isolados e da molécula isolada do ácido bórico. O esquema de Tkatchenko-Scheffler [34,35] foi escolhido por que ele tem predito com mais precisão os parâmetros de rede para cristais do que os métodos propostos por Grimme *et al.* [36], o que supomos também válido para os polimorfos do ácido bórico.

Potenciais de norma conservada foram adotados para representar os elétrons mais internos de cada espécie, com as seguintes configurações de valência  $2s^2 2p^1$  para o boro,  $2s^2 2p^4$  para o oxigênio [37]. As células unitárias para os polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T possuem, respectivamente 128 (32 elétrons internos e 96 de valência) e 192 (48 elétrons internos e 144 de valência). Uma grade de amostragem 2 X 2 X 3 de Monkhorst-Pack [38] foi empregada para avaliação de integrais no espaço recíproco.

Foram utilizadas para a base de ondas planas energias de corte de 830 e 1100 eV visando a otimização das células unitárias pela variação dos parâmetros de rede, ângulos e posições atômicas. Os limites de convergência para a otimização de geometria escolhidos foram os seguintes: variação da energia total menor do que 5,0

$\times 10^{-6}$  eV/átomo, força máxima por átomo abaixo de  $1,0 \times 10^{-2}$  GPa, e deslocamento atômico máximo menor que  $1,0 \times 10^{-4}$  Å. A auto consistência eletrônica foi obtida para cada passo de otimização quando a energia total/átomo e as autoenergias eletrônicas variaram por menos que  $5,0 \times 10^{-7}$  e  $1,25 \times 10^{-8}$  eV, respectivamente, em uma janela de convergência de três ciclos. Os resultados estruturais indicam que uma energia de corte para as ondas planas de 830 eV é suficiente para se assegurar a convergência da célula unitária (ver **Tabela 3.1**), como as que o grupo de pesquisa onde foi desenvolvida esta tese já obteve para outros cristais moleculares cujas propriedades estruturais, optoeletrônicas e vibracionais foram estudadas no escopo da DFT [13,39-41]. A qualidade do conjunto das bases foi mantida fixa mesmo com a variação do volume da célula unitária durante o procedimento de otimização da geometria. Depois de encontrar o mínimo de energia das células unitárias das estruturas, foram obtidos os espectros infravermelhos e Raman, a relação de dispersão dos fônons e a sua densidade de estados parcial no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>, assim como também foi calculada a capacidade calorífica à pressão constante, a temperatura de Debye e outras propriedades termodinâmicas. As simulações, baseadas na resposta linear dos sistemas, fornecem neste capítulo as propriedades vibracionais das estruturas de ácido bórico (no capítulo anterior o foco foi as propriedades estruturais e optoeletrônicas) e foram realizadas usando a teoria da perturbação na DFT, como descrito no trabalho de Baroni *et al.* [5].

### 3.6 Propriedades Cristalográficas dos Polimorfos $H_3BO_3$ -2A e $H_3BO_3$ -3T

Os parâmetros de rede do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico usados como ponto de partida foram obtidos das medidas de difração de raios X de Zachariasen [15]. Por outro lado, os parâmetros estruturais para o polimorfo  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico são aqueles publicados por Shuvalov e Burns [17]. Considerando que os dados de raios X selecionados para inicializar os cálculos DFT e as geometrias obtidas no nível GGA+TS<sub>830</sub> são bem próximos (ver **Tabela 3.1**), então é bem razoável se acreditar que as simulações descrevem bem o estado fundamental dos sistemas estudados. Reforçando esta constatação, a ausência de frequências vibracionais imaginárias nos cálculos do IR e Raman é uma prova de que com o procedimento de otimização da célula unitária se chegou a um mínimo local nas hiper-superfície da energia total. Portanto, mesmo que as melhores estruturas obtidas com o nível de

cálculo GGA+TS<sub>830</sub> não correspondam a um verdadeiro estado fundamental dos polimorfos do ácido bórico e suas estruturas, elas devem ser bem próximas. A **Tabela 3.1** contém um resumo dos principais parâmetros estruturais dos dois polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico que foram obtidos com o estudo de convergência de suas células unitárias pelos cálculos DFT.

Por outro lado, a unidade molecular B(OH)<sub>3</sub> nos polimorfos do ácido bórico tem estrutura que difere ligeiramente daquelas na água e em proteínas devido ao tipo de interações moleculares que ocorrem com ela para cada diferente vizinhança. As estruturas da unidade molecular B(OH)<sub>3</sub> na água e em proteínas não foram consideradas nesta tese pois o foco aqui é se obter as propriedades dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico. No entanto, a interação do ácido bórico com a proteína lisozima encontra-se como uma perspectiva futura já alicerçada no presente – ver **Figura 1.3** da Introdução da presente tese.

### 3.7 Atribuições dos Modos Normais

Para as atribuições de deslocamentos dos átomos associados aos modos vibracionais das estruturas dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T do ácido bórico *bulk*, plano e molécula isolada, é bem prático se estabelecer convenções para se descrever os modos normais como:

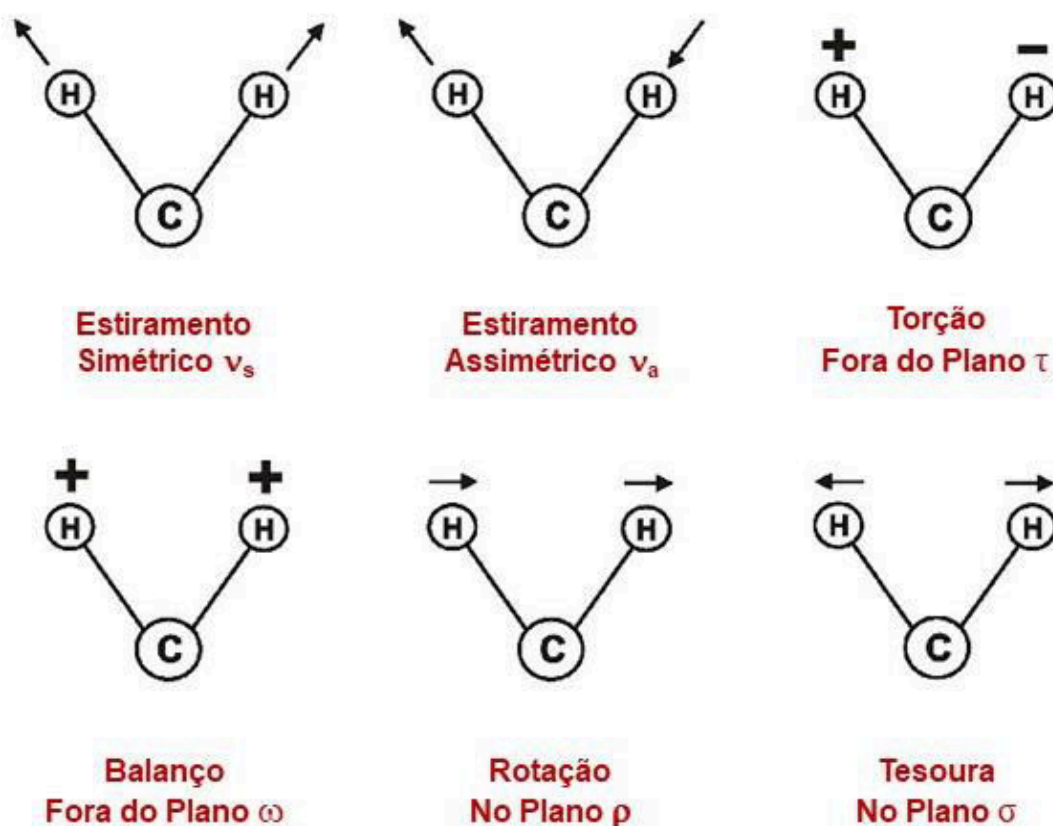
- a) os de rede (*lattice modes*) que podem ser do tipo libração (*librational lattice mode*), translação (*translational lattice mode*) e acústicos (*acoustic lattice mode*) que em geral ocorrem em baixas frequências;
- b) os de deformação angulares que podem ser do tipo tesoura,  $\sigma$  (*scissors motion*), o encurvamento,  $\beta$  (*bending*), balanço,  $\omega$  (*wagging*) e torção,  $\tau$  (*twisting*), esses em geral, ocorrem em médias frequências.
- c) o estiramento da ligação,  $\nu$  (*bond stretching*), para frequência, em geral, acima de 2000 cm<sup>-1</sup>.

Para baixas frequências ( $\omega < 200$  cm<sup>-1</sup>) destacamos que os modos de rede (*lattice modes*) são vibrações relacionadas com a existência de ligações de hidrogênio e interações de vdW. Eles são subdivididos em modos translacionais (*translatory lattice mode* - TLM), modos rotacionais ou libracionais (*rotational lattice mode* - RLM) e modos translacionais ou acústicos (*acoustic/translational lattice mode* - ALM). Nos

modos de rede, todas as moléculas do cristal movem-se da mesma forma, e seguem os movimentos descritos anteriormente.

Para vibrações mais simples, temos o segundo grupo de vibrações nas quais ocorre o envolvimento de poucos átomos do cristal. No caso dos polimorfos  $H_3BO_3-2A$  e  $H_3BO_3-3T$  do ácido bórico *bulk* e plano cujas células unitárias têm duas moléculas no plano. Os casos mais simples de movimentos, ocorrem para o terceiro grupo de vibrações, que são os estiramentos  $\nu$  (*bond stretching*). Nesse tipo de movimento tem-se a variação do comprimento da ligação devido à absorção de energia. Quando o estiramento envolve mais de dois átomos, tem-se duas situações: as ligações variam de comprimento (se alongam e se reduzem) de maneira sincronizada, nesse caso tem-se o estiramento simétrico  $\nu_s$  (*symmetrical bond stretching*); as ligações variam de comprimento desordenadamente, de forma que enquanto algumas ligações se alongam, outras se reduzem, caracterizando o estiramento assimétrico (antissimétrico)  $\nu_a$  (*asymmetrical bond stretching*).

**Figura 3.3** – Tipos de atribuições de deslocamentos dos átomos associados aos modos vibracionais.



Fonte: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-agrophysical-research/determination-of-food-quality-by-using-spectroscopic-methods>.



O segundo grupo de vibrações que pode ocorrer são as deformações angulares,  $\delta$  (*deformation*). Nesse grupo existem quatro tipos de subdivisões: dois deles são movimentos no plano; os outros dois ocorrem para fora do plano. As deformações angulares que ocorrem no plano são o movimento tesoura  $\sigma$  (*scissoring*) ou dobramento  $\beta$  (*bending*) e a rotação  $\rho$  (*rocking*). As deformações angulares fora do plano são o balanço  $\omega$  (*wagging*) e a torção  $\tau$  (*twisting*). Quando não é claro o tipo de deformação angular, utiliza-se apenas o termo deformação (*deformation*), o que expressa a limitação da análise. A **Figura 3.3** demonstra a disposição dos vetores de vibração para os movimentos considerados mais simples e que podem ser visualizados em apenas duas dimensões.

Finalmente, pode ocorrer que um modo vibracional esteja relacionado a um único tipo de vibração, que é o modo vibracional simples cujo pico associado no espectro é estreito em geral – como exemplo, observar na **Figura 3.2** os três picos IR estreitos em 548, 648 e 1196  $cm^{-1}$ . Pode também ocorrer do modo vibracional ser a sobreposição de vários movimentos, *e.g.* um modo misto, que tem a ele associado um pico largo, o que dificulta a sua identificação, principalmente aquela realizada com base exclusiva no conhecimento advindo do acúmulo de resultados experimentais – como exemplo, observar na **Figura 3.2** os três picos IR largos com máximos situados em 800, 1469 e 3217  $cm^{-1}$ . No caso dos picos largos, uma decomposição dos mesmos pode ser efetuada em várias gaussianas ajustadas para isto, o que permite sugerir os diferentes modos de composição do pico largo. Os picos das Gaussianas indicam os números de onda dos modos individuais que compõem o modo misto.

### 3.8 Obtenção das Células Unitárias Convergadas

A **Tabela 3.1** mostra os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  das células unitárias, e a distância interplanar  $d$  para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico obtidos no contexto da DFT em diferentes níveis de cálculo. Os dados experimentais de Zachariassen [42] e Shuvalov e Burns [43] são mostrados com finalidade de comparação. Pode se observar que os cálculos realizados no nível DFT predizem parâmetros de rede para o  $H_3BO_3$ -2A que são significativamente menores do que os valores dos dados de difração de raios X. No caso da energia de corte para as ondas planas de 830 eV (1100 eV), o valor de  $c$  é 9,4% (9,6%) menor do que o do experimento, enquanto a distância interplanar tem valor quase 10% menor do que o

medido. Para o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T a figura correspondente foi de 21%. Além disto, para ambos os polimorfos um crescimento significativo foi observado nas distâncias interplanares (acima de 20%), o que sugere a existência de limitações relativas à descrição das interações de vdW que foi utilizada.

**Tabela 3.1** – Parâmetros de rede e distância planares calculadas nos níveis LDA, GGA e GGA+TS para o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A triclinico e o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T trigonal. Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e as distâncias interplanares  $d$  são dadas em Å, enquanto os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  são dados em graus.

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\alpha$	$\Delta \alpha$	$\beta$	$\Delta \beta$	$\gamma$	$\Delta \gamma$	$d$	$\Delta d$
LDA 830	6,67	-0,37	6,67	-0,38	5,96	-0,62	92,0	-0,57	100,9	-0,26	119,8	0,04	2,87	-0,31
LDA 1100	6,67	-0,37	6,67	-0,38	5,95	-0,63	91,9	-0,67	101,1	-0,04	119,8	0,04	2,86	-0,32
GGA 830	6,99	-0,05	6,99	-0,07	8,03	+1,46	92,3	-0,28	99,14	-2,03	120,0	0,20	3,92	+0,74
GGA 1100	6,99	-0,05	6,99	-0,07	8,03	+1,46	92,3	-0,27	99,14	-2,03	120,0	0,20	3,92	+0,74
GGA+TS 830	6,92	-0,12	6,92	-0,13	6,40	-0,18	92,5	-0,10	101,9	0,74	119,8	0,01	3,07	-0,11
GGA+TS 1100	6,92	-0,12	6,92	-0,13	6,40	-0,18	92,5	-0,10	101,9	0,74	119,8	0,01	3,07	-0,11
EXP	7,04	—	7,05	—	6,58	—	92,6	—	101,1	—	—	—	3,18	—
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -3T	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\alpha$	$\Delta \alpha$	$\beta$	$\Delta \beta$	$\gamma$	$\Delta \gamma$	$d$	$\Delta d$
LDA 830	6,67	-0,37	6,67	-0,37	8,69	-0,87	90,0	—	90,0	—	120,0	—	2,80	-0,39
LDA 1100	6,67	-0,37	6,67	-0,37	8,68	-0,88	90,9	—	90,9	—	120,0	—	2,86	-0,39
GGA 830	6,98	-0,07	6,98	-0,07	11,55	+1,99	90,9	—	90,9	—	120,0	—	3,85	+0,66
GGA 1100	6,98	-0,07	6,98	-0,07	11,55	+1,99	90,9	—	90,9	—	120,0	—	3,85	+0,66
GGA+TS 830	6,93	-0,12	6,93	-0,12	9,26	-0,31	90,9	—	90,9	—	120,0	—	3,09	-0,10
GGA+TS 1100	6,93	-0,12	6,93	-0,12	9,26	-0,31	90,9	—	90,9	—	120,0	—	3,09	-0,10
EXP	7,05	—	7,05	—	9,56	—	90,9	—	90,9	—	—	—	3,19	—

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma comparação entre os resultados bem convergidos dos parâmetros estruturais nos níveis de cálculos LDA e GGA indicam que o primeiro, embora seja reconhecidamente menos sofisticado, é capaz de prever com mais acurácia a distância interplanar para ambos os polimorfos do ácido bórico (provavelmente devido à sua tendência natural de subestimar as forças interatômicas), enquanto o funcional GGA é mais preciso para a descrição de características no plano como a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido bórico nele localizadas.

Ao se aplicar uma correção da dispersão ao funcional GGA através do esquema TS [34,35], nós obtemos que as características estruturais dos dois polimorfos do ácido bórico melhoram significativamente, com os parâmetros das células unitárias tornando-se um pouco menor o que os valores experimentais (-1,6% para o parâmetro  $a$  no H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e - 3,1% para o parâmetro  $c$  no polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-

3T). Neste caso, obtemos também uma melhor estimativa para as distâncias interplanares, com um erro da ordem de  $\sim -0,1\%$  Å em ambos os casos. Com uma energia de corte de 830 eV para as ondas planas, obtemos no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> frequências positivas para todos os modos normais de ambos os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T, o que indica se chegou a um mínimo local para a energia total das células unitárias. Conseqüentemente, os parâmetros de rede das células unitárias dos polimorfos do ácido bórico, obtidos através do estudo de convergência com a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> eV, foram utilizados nesta tese para os cálculos das propriedades vibracionais, dos fônons e de suas densidades de estados, bem como suas propriedades termodinâmicas.

Os resultados da otimização para as camadas bidimensionais (ver **Figura 3.1(c)**) são apresentados no material suplementar para o Capítulo 3. De fato, a célula unitária para as folhas 2D possuem parâmetros de rede  $a$  e  $b$  (ângulos  $\alpha$  e  $\beta$ ) que diferem por menos de 1% (0,16 e 0,19%) daqueles dos polimorfos do ácido bórico. A célula unitária das camadas bidimensionais contém duas moléculas de ácido bórico posicionadas simetricamente, com os átomos de boro estando localizados em posições equivalentes. As distâncias entre as camadas adjacentes foram colocadas como sendo 10 Å, grande o suficiente para que se pudesse desprezar as fracas forças de vdW entre os planos isolados localizados em células unitárias vizinhas.

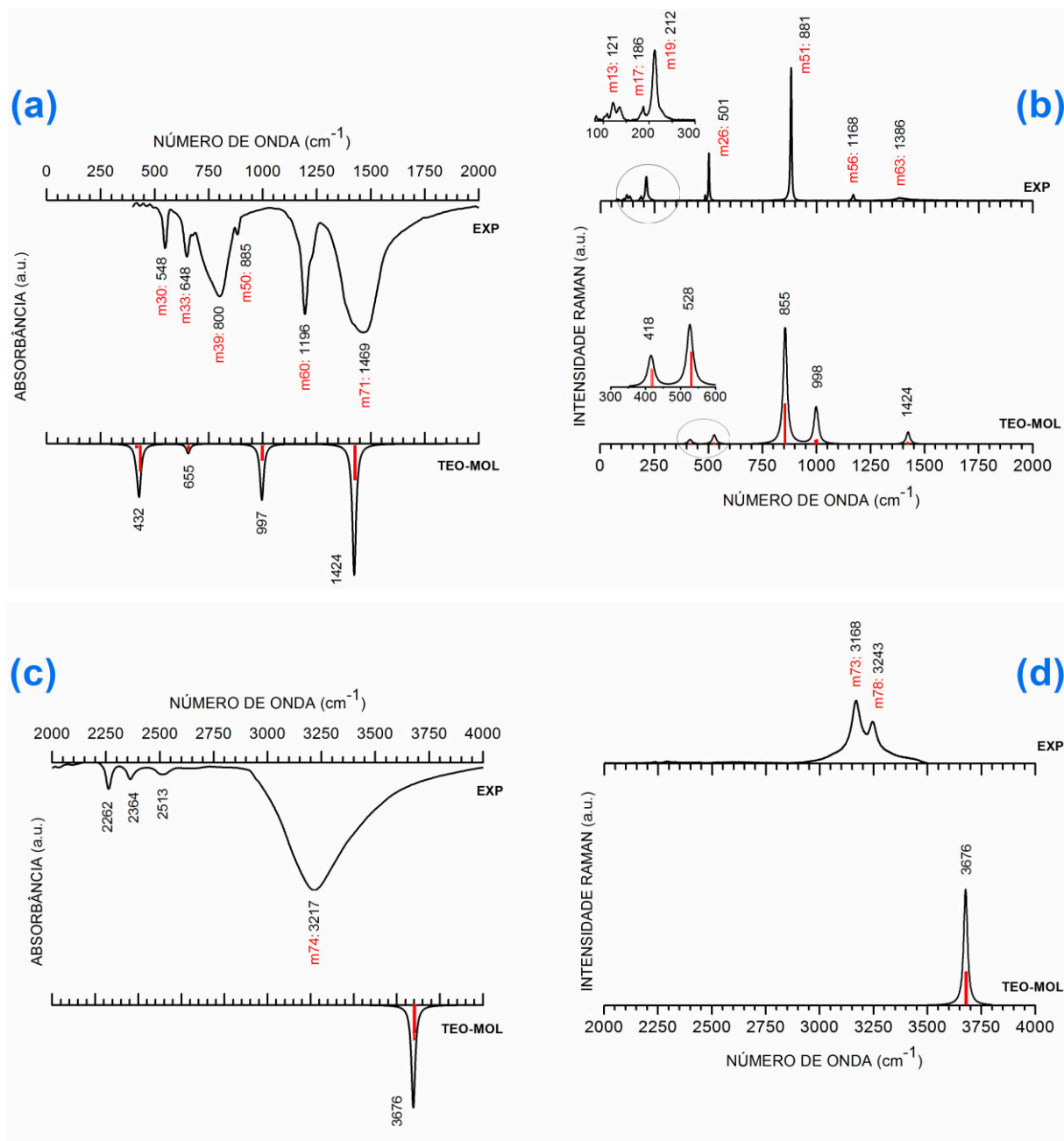
Fica claro da **Figura 3.1(c)** que há seis ligações de hidrogênio conectando uma molécula de ácido bórico no plano com suas três moléculas vizinhas. Este arranjo molecular em camadas é responsável pelas anisotropias eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico *bulk*. Estes planos, quando enrolados, podem ser utilizados para a formação de nanotubos de ácido bórico – ver as perspectivas da presente tese.

### 3.9 Modos Vibracionais para a Molécula Isolada $H_3BO_3$

Com os cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada do ácido bórico obtemos cinco modos IR (432, 655, 997, 1424 e 3676  $cm^{-1}$ ) e seis modos Raman (418, 528, 855, 998, 1424 e 3676  $cm^{-1}$ ) ativos para a região de frequências 0 – 4000  $cm^{-1}$  – ver **Figura 3.4**. Como as medidas espectroscópicas mostram sete (nove) picos no IR (Raman), então há uma falta de correspondência na descrição dos modos vibracionais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico com os resultados para a

molécula isolada do ácido bórico. De fato, os picos experimentais do espectro IR (Raman) em 800 e 885  $\text{cm}^{-1}$  (121, 186 e 3168  $\text{cm}^{-1}$ ) não podem ser bem explicados com os cálculos DFT para a molécula isolada do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Figura 3.4** – (a), (c) Topo - espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A; Embaixo - espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-MOL). (b), (d) Topo - espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A; Embaixo - espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-MOL).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O modo experimental em 800  $\text{cm}^{-1}$  não pode ser explicado pela descrição TEO-

MOL pois ele é associado à existência dos planos das moléculas de ácido bórico, e por isto será descrito posteriormente – ver seção 3.10, **Figura 3.9**. De forma semelhante, o “ombro” em 885 cm<sup>-1</sup> e o sutil “ombro” em 1227 cm<sup>-1</sup> também não são previstos pela DFT na modelagem para a molécula isolada do ácido bórico (ver **Figura 3.4**, **Tabela 3.2** e textos associados a elas).

**Tabela 3.2.** Atribuições de movimentos atômicos aos modos *m* dos espectros IR e Raman ativos para a molécula H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> isolada do ácido bórico. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos através: de medidas no polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A,  $\omega$  EXP (em cm<sup>-1</sup>); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para a molécula isolada H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> do ácido bórico,  $\omega$  MOL (em cm<sup>-1</sup>); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico,  $\omega$  CRI (em cm<sup>-1</sup>).

MODOS IR ATIVOS				ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DA MOLÉCULA H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Modo <i>m</i>	$\omega$ EXP	$\omega$ MOL	$\omega$ CRI	
30	548	432	564	$\beta_{out}$ (O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> )
33	648	655	645	$\beta_{out}$ (B-O <sub>3</sub> )
39	800	—	811	—
50	885	—	874	—
60	1196	997	1245	$\beta_{in}$ (O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> )
71	1469	1424	1463	$\beta_{in}$ (O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ); $\nu_{in}$ B-O3
74	3217	3676	3020	$\nu_{in}$ (O3-H3)
MODOS RAMAN ATIVOS				ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DA MOLÉCULA H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Modo <i>m</i>	$\omega$ EXP	$\omega$ MOL	$\omega$ CRI	
13	121	—	127	—
17	186	—	210	—
19	212	418	235	$\beta_{in}$ (O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> )
26	501	528	506	$\beta_{out/in}$ (O-H)
51	881	855	881	$\nu_{in}$ (OH) <sub>3</sub>
56	1168	998	1212	$\beta_{out}$ (O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> )
63	1386	1424	1398	$\beta_{in}$ (O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> ); $\nu_{in}$ B-O3
73	3168	—	2974	—
78	3243	3676	3108	$\nu_{in}$ (O1-H1)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando os cálculos DFT são realizados para o cristal do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, obtém-se não somente a correspondência para o número de modos, mas uma excelente concordância entre os números de onda  $\omega$  EXP (dos espectros IR e Raman ativos obtidos através de medidas espectroscópicas no polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A realizadas no Departamento de Química e Física UFC) e  $\omega$  CRI (dos cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o cristal do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico), o que pode ser apreciado na **Tabela 3.2**.

O desvio entre os valores experimentais ( $\omega$  EXP) e os obtidos pelos cálculos DFT para a molécula isolada do ácido bórico ( $\omega$  MOL) são grandes em geral, como pode se constatar na **Tabela 3.2**. De fato, para o IR temos  $\Delta_{\text{IR}}(\text{m30}) = 116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{IR}}(\text{m33}) = -7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{IR}}(\text{m60}) = 199 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{IR}}(\text{m71}) = 45 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{IR}}(\text{m74}) = -461 \text{ cm}^{-1}$ ; para o Raman temos  $\Delta_{\text{R}}(\text{m19}) = -206 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{R}}(\text{m26}) = -27 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{R}}(\text{m51}) = 26 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{R}}(\text{m56}) = 170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{R}}(\text{m63}) = -38 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{R}}(\text{m78}) = -433 \text{ cm}^{-1}$ . Estes resultados mostram que as ligações intraplanares de hidrogênio entre as moléculas do ácido bórico e/ou as interações de vdW entre os planos de ácido bórico são fundamentais de serem consideradas para uma boa descrição das características vibracionais do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico.

O modo vibracional da molécula isolada do ácido bórico (calculado pela DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>) que mais se distingue no IR (Raman) está em 1424 (855) cm<sup>-1</sup>, e pode se associá-lo ao seguinte modo experimental do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico: em 1469 cm<sup>-1</sup> para o IR e em 881 cm<sup>-1</sup> para o Raman. Os resultados obtidos sugerem que o modelo da molécula isolada do ácido bórico consegue descrever razoavelmente bem o principal modo vibracional dos espectros IR e Raman medido nas amostras do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico, mas não descreve bem os modos menos intensos. Note-se, entretanto, que a descrição baseada nos cálculos DFT para o cristal do polimorfo dá resultados muito melhores comparados com aqueles obtidos para a molécula isolada, com número de onda para os modos mais importantes sendo 1463 cm<sup>-1</sup> para o IR e 881 cm<sup>-1</sup> para o Raman, como pode ser observado na **Tabela 3.2**. Este resultado será melhor explorado em seção posterior – ver **Seção 3.11**.

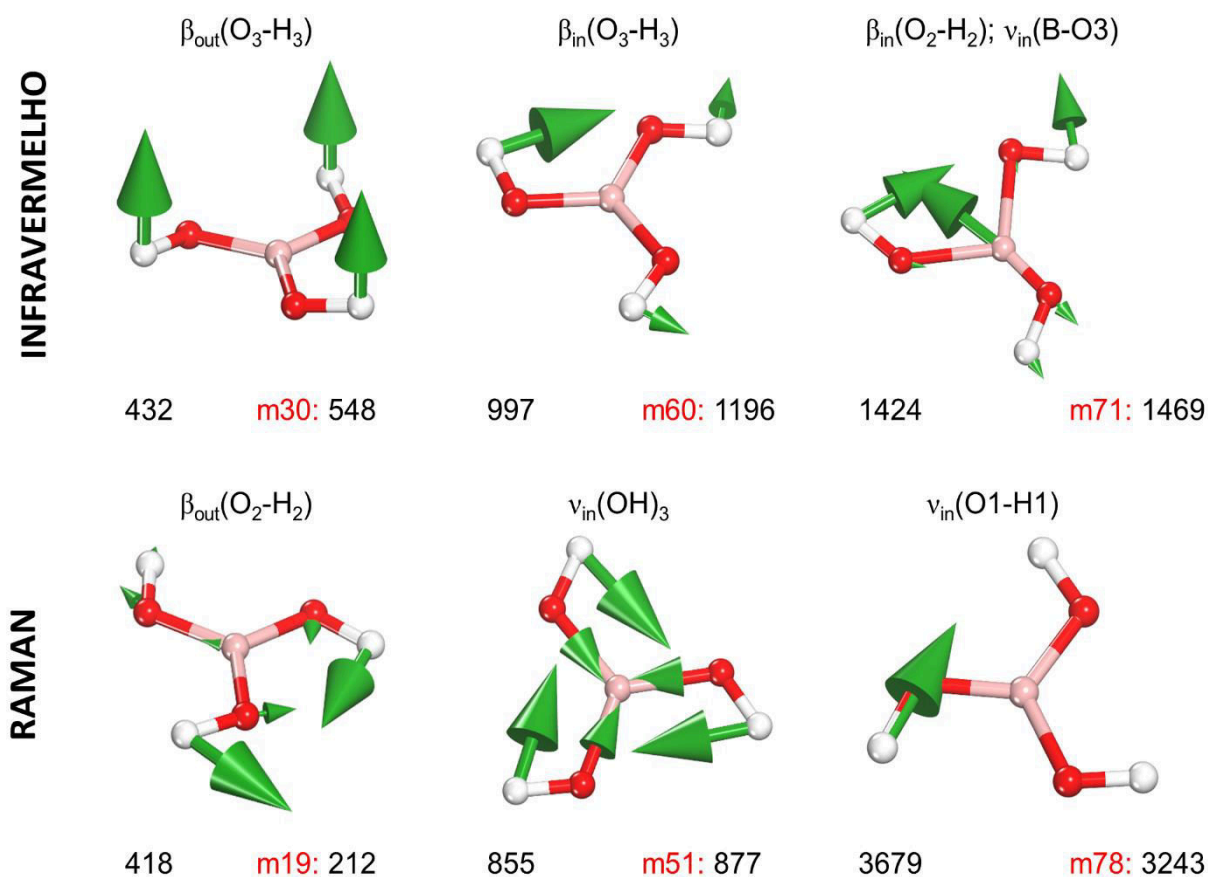
Na **Figura 3.5** são apresentados os deslocamentos atômicos na molécula isolada do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> do ácido bórico associados a três modos normais no IR e Raman calculados pela DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> (ver também **Tabela 3.2** e **Figura 3.4**). Finalmente, deve-se destacar que ao mais intenso pico IR, número de onda  $\omega(\text{EXP}) = 1469 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(\text{TEO-MOL}) = 1424 \text{ cm}^{-1}$ , no contexto do quadro da molécula isolada para a interpretação dos modos vibracionais do polimorfo 2A do ácido bórico, pode ser atribuído ao encurvamento interno (movimento no plano da molécula) da ligação  $\beta_{\text{in}}(\text{O}_2\text{-H}_2)$  e ao estiramento interno da ligação  $\nu_{\text{in}}(\text{B-O}_3)$ . Por outro lado, ao mais intenso pico Raman, número de onda  $\omega(\text{EXP}) = 881 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(\text{TEO-MOL}) = 855 \text{ cm}^{-1}$ , também no contexto do quadro da molécula isolada para a interpretação dos

modos vibracionais do polimorfo 2A do ácido bórico, pode ser atribuído um estiramento simétrico  $\nu_{in}(OH)_3$ .

### 3.10 Modos Vibracionais para a Monocamada Isolada $H_3BO_3$

Com os cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para um plano isolado de moléculas  $H_3BO_3$  de ácido bórico (THE-PLA), que interagem entre si através de ligações de hidrogênio (ver **Figura 3.1(c)**) e que se empilham formando o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico, obtemos seis modos IR (565, 652, 652, 1249, 1462 e 3004  $cm^{-1}$ ) e nove

**Figure 3.5** – Deslocamentos atômicos na molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o IR em 432, 997, 1424  $cm^{-1}$  (topo) e para o Raman em 418, 855, 3679  $cm^{-1}$  (embaixo). A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X.



Fonte: Elaborada pelo autor.

modos Raman (120, 204, 238, 507, 877, 1215, 1401, 2956 e 3092 cm<sup>-1</sup>), ativos para a região de frequências 0 – 4000 cm<sup>-1</sup>, e que podem ser observados na **Figura 3.6**. Há uma bem acentuada concordância nos comprimentos de onda dos espectros IR e Raman calculados DFT dos planos do ácido bórico com aqueles medidos, e mesmo uma correlação entre as intensidades dos modos dos espectros, o que é um resultado surpreendente já que na literatura se considera que cálculos DFT não são capazes de fornecer boas estimativas para as intensidades dos modos vibracionais. Pode-se notar também que os resultados teóricos não conseguem explicar em boa parte por que os picos experimentais são largos em 800 e 1469 cm<sup>-1</sup> no infravermelho do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico (já que não há modos “sutis” em torno destes picos), o que arguimos ser devido a efeitos de água, contaminação ou defeitos nas amostras utilizadas nas medidas no IR e Raman, além de efeitos de enarmonicidade.

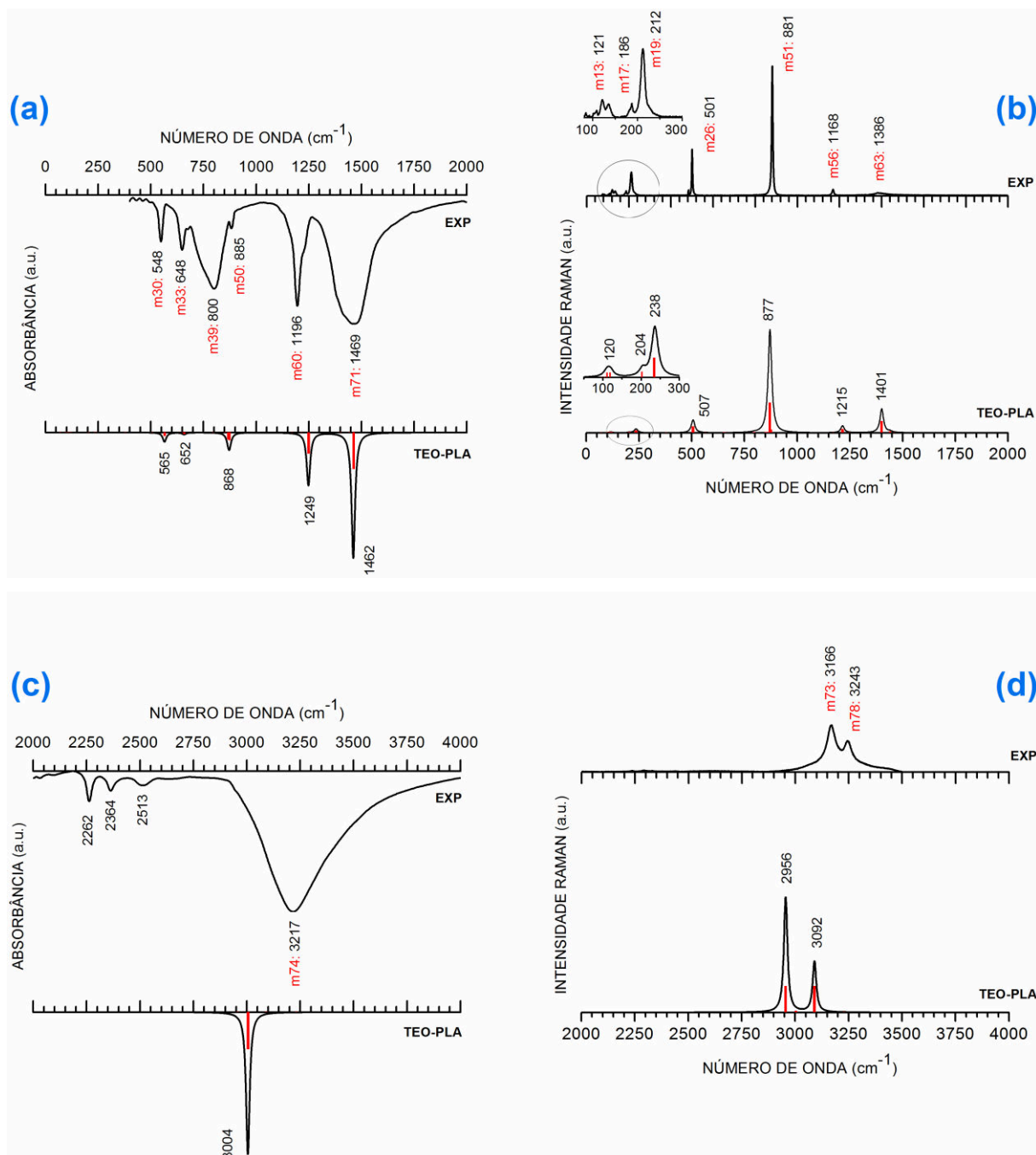
Embora para o pico IR experimental mais intenso em 1469 cm<sup>-1</sup> já se tenha obtido uma boa concordância com o modelo TEO-MOL (1424 cm<sup>-1</sup>), obtém-se com o modelo TEO-PLA (1462 cm<sup>-1</sup>) uma concordância ainda mais acentuada. O mesmo acontece para o pico Raman mais intenso em 881 cm<sup>-1</sup> pois com TEO-MOL tem-se o bom resultado 855 cm<sup>-1</sup>, e com a modelagem TEO-PLA é ainda melhor, 877 cm<sup>-1</sup> – ver **Tabela 3.2 e 3.3**.

Diferenças acentuadas entre os espectros EXP e THE-PLA ocorrem na região de 2800 – 3800 cm<sup>-1</sup> para as quais fazemos a hipótese que efeitos de água, contaminante e ausência de enarmonicidade na descrição da interação entre os átomos e moléculas dos polimorfos e seus planos, são os principais fatores que as provocam. De fato, no IR há uma diferença no número de onda (relacionada ao único pico existente na região de 2800 – 3800 cm<sup>-1</sup>) de  $\Delta = 213$  cm<sup>-1</sup>, enquanto no Raman a diferença é de  $\Delta = 210$  cm<sup>-1</sup> e  $\Delta = 151$  cm<sup>-1</sup> para o pico mais à esquerda e direita, respectivamente. Estes valores, enormes, contrastam com as pequenas diferenças  $\Delta = -17, -4,0, +68, +53$  e  $-7,0$  cm<sup>-1</sup> ( $\Delta = -26, -6,0, +4,0, -47, -15$  cm<sup>-1</sup>) para os cinco picos no infravermelho (Raman) na região espectral de 400 – 2000 cm<sup>-1</sup>. Note que a grande variação nas diferenças  $\Delta$  entre os picos correspondentes em EXP e THE-PLA, e o fato delas serem tanto positivas quanto negativas, faz com que seja implausível uma melhoria da concordância entre os dados experimentais e os cálculos DFT pela utilização de um único deslocamento rígido. Torna-se, então, patente a impropriedade da utilização de deslocamentos rígidos para melhorar a comparação



entre previsões teóricas dos comprimentos de onda dos modos vibracionais e resultados experimentais.

**Figura 3.6** – (a), (c) Topo - IR medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  (THE-PLA). (b), (d) Topo - Raman medido (EXP) do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A; Embaixo - Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  (THE-PLA).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Tabela 3.3** apresenta todos os modos  $m$  mais importantes, seus números de onda e respectivas atribuições obtidas das medidas experimentais no polimorfo 2A do ácido bórico ( $\omega$  EXP), e das modelagens DFT onde se considera: os planos isolados de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> interagindo entre si através de ligações de hidrogênio ( $\omega$  PLA); o cristal do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A ( $\omega$  CRI). Muito embora o modo o modo  $m = 39$  não seja previsto na modelagem TEO-PLA (ver **Tabela 3.3**), os resultados permitem constatar [“salta aos olhos”] que os resultados obtidos com ela descrevem muito bem os dados experimentais EXP: na correspondência da descrição dos modos vibracionais; na comparação direta dos números de onda dos picos nos espectros IR e Raman em THE-PLA e EXP; e até mesmo nas intensidades relativas (!), em geral, o que é surpreendente.

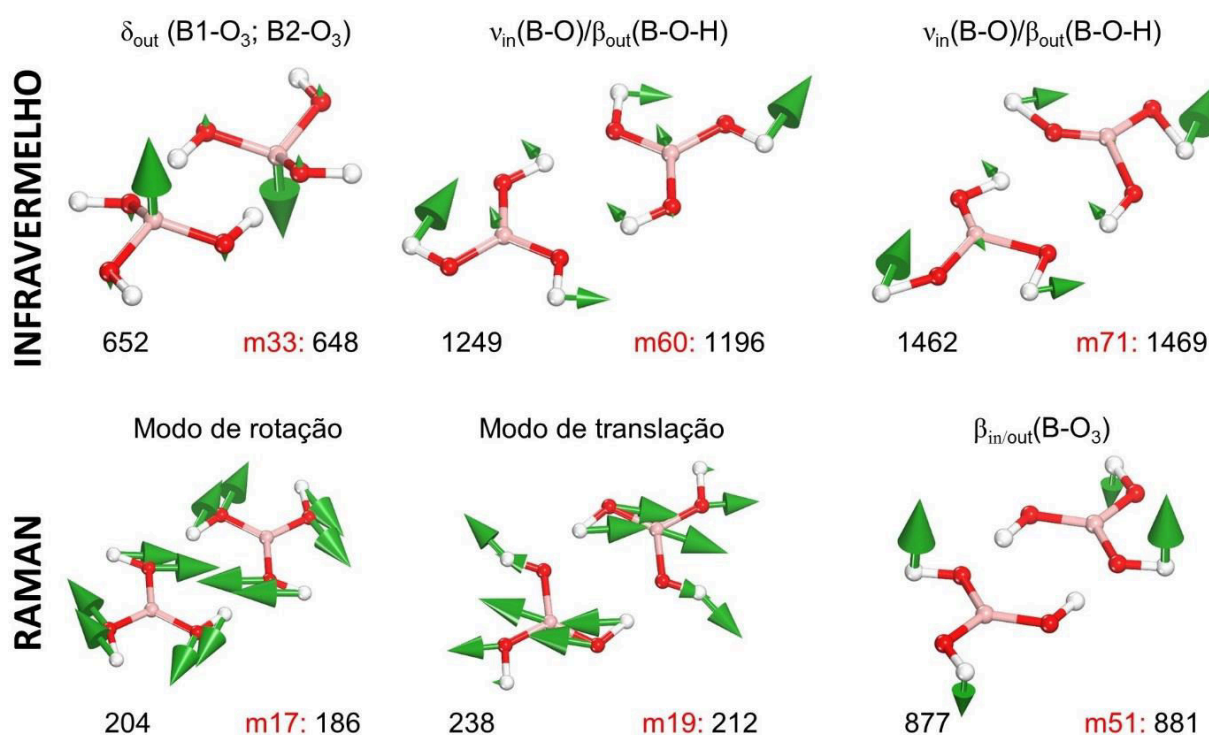
**Tabela 3.3.** Atribuições de movimentos atômicos aos modos ativos  $m$  dos espectros IR e Raman para o plano isolado de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos através: de medidas no polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A,  $\omega$  EXP (em cm<sup>-1</sup>); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano isolado de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $\omega$  PLA (em cm<sup>-1</sup>); de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o cristal do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico,  $\omega$  CRI (em cm<sup>-1</sup>).

MODOS IR ATIVOS				ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DO PLANO DO H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A
m	$\omega$ CRI	$\omega$ EXP	$\omega$ PLA	
30	564	548	565	$\sigma_{in}$ (O2-B1-O3; O4-B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H1; B2-O5-H5)
33	645	648	652	
39	811	800	—	—
50	885	874	868	$u_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6) [checar]
60	1245	1196	1249	$u_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
71	1463	1469	1462	$u_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
74	3020	3217	3004	$u_{in}$ (O-H)
MODOS RAMAN ATIVOS				ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DO PLANO DO H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A
m	$\omega$ CRI	$\omega$ EXP	$\omega$ PLA	
13	127	121	120	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
17	210	186	204	Modo de rede de rotação ou libração
19	235	212	238	Modo de rede de translação
26	506	501	507	$\sigma_{in}$ (O1-B1-O2; O4-B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
51	881	881	877	$\beta_{out}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
56	1212	1168	1215	$u_{in}$ (B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H2; B2-O4-H4)
63	1398	1386	1401	$u_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
73	2974	3166	2956	$u_{in}$ (O-H)
78	3108	3243	3092	$u_{in}$ (O-H)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, somos levados a concluir por esta concordância que levar em conta as ligações de hidrogênio entre as moléculas  $H_3BO_3$  de ácido bórico é fundamental para se obter uma boa descrição (com suporte teórico baseado na DFT) das propriedades vibracionais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico. Mas também se pode observar que a modelagem TEO-CRI=TEO-2A leva a concordâncias nos números de onda ainda mais acentuadas do que as obtidas com TEO-PLA, o que ocorre devido ao fato dela considerar as interações de vdW entre as monocamadas que se sobrepõem no polimorfo 2A do ácido bórico. A modelagem TEO-2A será apanágio da seção 3.11 deste capítulo.

**Figura 3.7** – Deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o IR (652, 1249 e 1462  $cm^{-1}$  - acima) e Raman (204, 238 e 877  $cm^{-1}$  - embaixo). A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X.



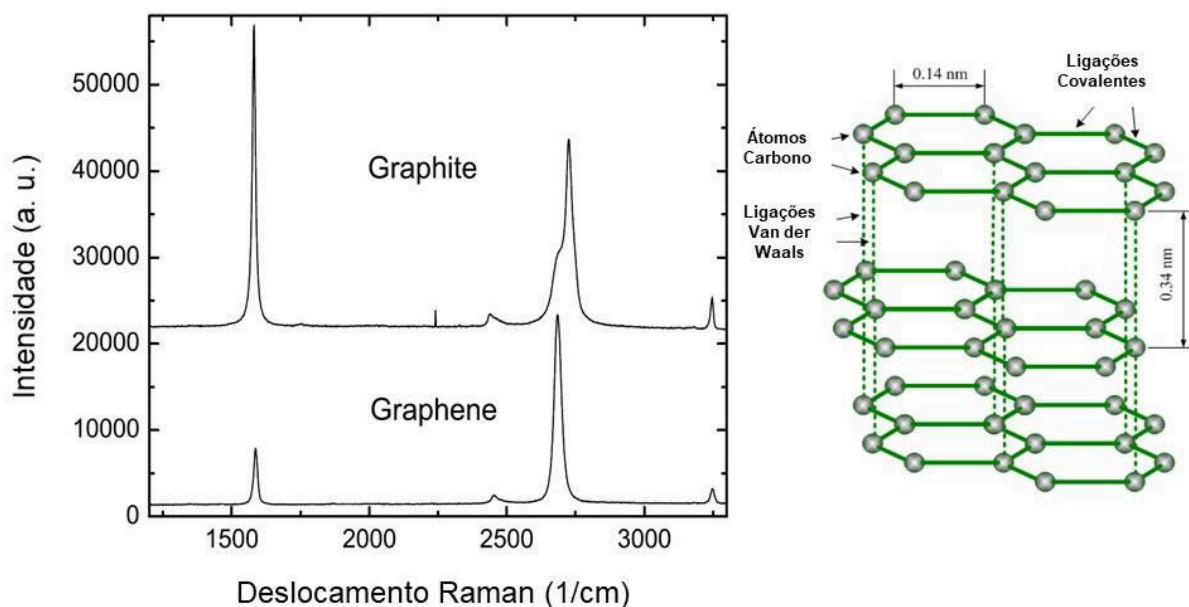
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 3.7** são apresentados os deslocamentos atômicos no plano gerado por duas moléculas da célula unitária. Ao mais intenso pico IR, número de onda  $\omega(\text{EXP}) = 1469 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(\text{THE-PLA}) = 1462 \text{ cm}^{-1}$ , no contexto do quadro do plano isolado de moléculas  $H_3BO_3$  para a interpretação dos modos vibracionais do polimorfo

2A do ácido bórico, é atribuído o estiramento interno da ligação B-O e o encurvamento externo das ligações B-O-H. Por outro lado, ao mais intenso pico Raman, número de onda  $\omega(\text{EXP}) = 881 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega(\text{THE-PLA}) = 877 \text{ cm}^{-1}$ , também no contexto do quadro do plano isolado de moléculas  $H_3BO_3$  para a interpretação dos modos vibracionais do polimorfo 2A, é atribuído o encurvamento interno e externo da ligação B-O<sub>3</sub>. Deve-se destacar que estas atribuições são diferentes daquela que se fez considerando a descrição do sistema no quadro da molécula isolada  $H_3BO_3$  do ácido bórico. Pode se observar que os modos m33 no IR e m51 no Raman são assinaturas vibracionais de deslocamentos atômicos perpendiculares aos planos de ácido bórico, enquanto os modos m60/m71 no IR e m17 no Raman são assinaturas vibracionais de deslocamentos atômicos intraplanares.

De forma similar ao que foi realizado para as camadas de grafeno, e.g. utilização de uma fita adesiva para a retirada das monocamadas planas (grafeno) que constituem o grafite, poderia se obter monocamadas de planos de ácido bórico dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T. Perseguir isto é uma perspectiva prioritária de futuros desenvolvimentos desta tese.

**Figura 3.8** – Espectros Raman experimentais do grafite e grafeno.

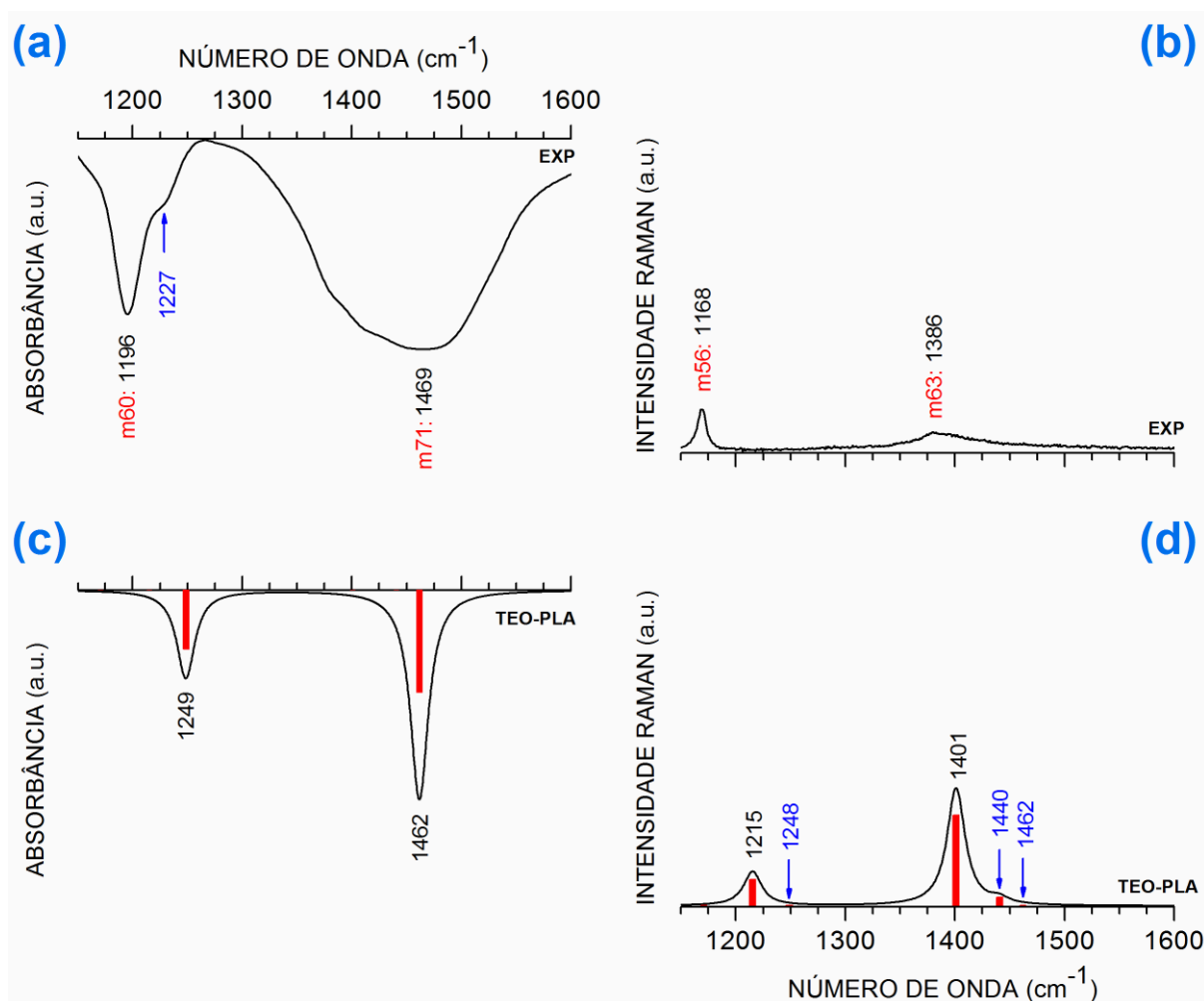


Fonte: Retiradas e adaptadas de [44,45].

No grafite, a distância entre as monocamadas de grafeno é de 3,35 Å, enquanto no polimorfo  $H_3BO_3$ -2A a distância entre suas camadas é de 3,18 Å, e no polimorfo

$\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T é de 3,19 Å. Isto significa que as interações entre as monocamadas de ácido bórico em princípio são mais fortes (um estudo estrutural para as camadas de ácido bórico foi feito no **Capítulo 2**, seção 2.4) do que entre as folhas de grafeno, o que explica que o grafite tem características para ser utilizado como lubrificante mais relevantes do que os polimorfos do ácido bórico. Por outro lado, camadas de polimorfos do ácido bórico poderiam ser testadas para o endurecimento (na direção perpendicular àquela das monocamadas) de compósitos materiais formados com eles.

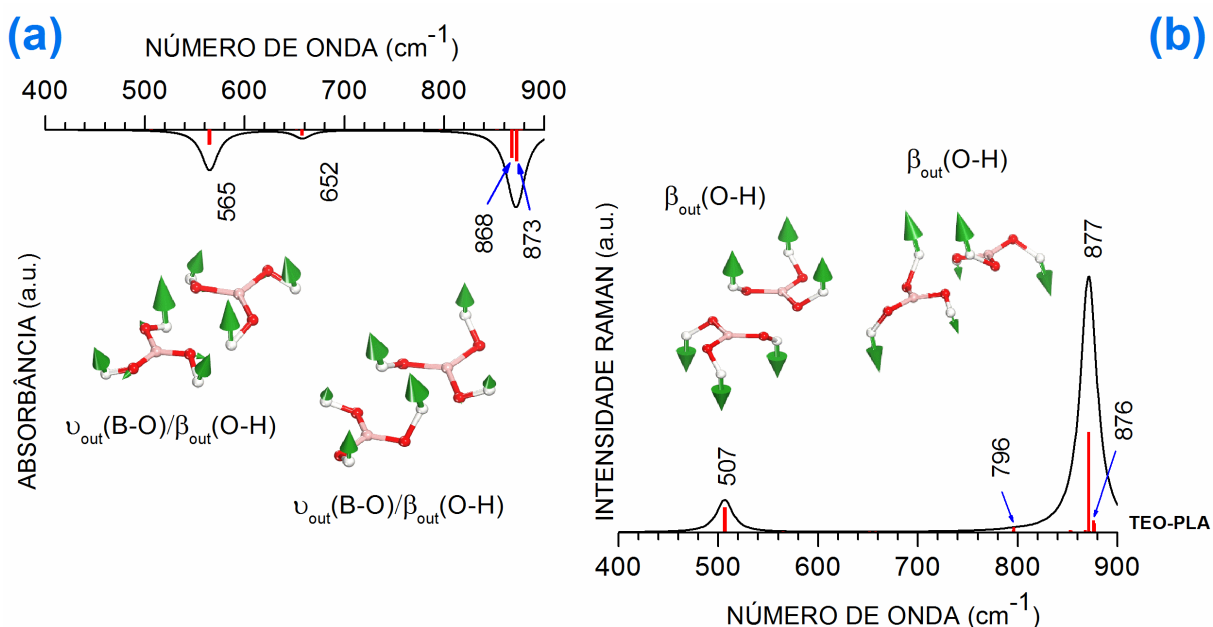
**Figura 3.9** – (a) espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A no intervalo 1160 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A, intervalo 1160 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) Espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-PLA). (d) Espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-PLA). Os modos sutis em 1248 e 1440/1462  $\text{cm}^{-1}$  contribuindo para os alargamentos dos picos em 1215 e 1401  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, são destacados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O papel da interação entre as estruturas planares nos espectros vibracionais é tão importante para as monocamadas/polimorfos do ácido bórico quanto no grafeno/grafite, como pode ser observado pela diferença (embora que sutil) entre os modos de vibração no espectro Raman do grafeno e grafite mostrado na **Figura 3.8** (atentar para a existência do ombro próximo a  $2750\text{ cm}^{-1}$  no espectro do grafite), e para os modos de vibração no espectro Ramas obtidos pela modelagem TEO-PLA, que é mostrada na **Figura 3.9(d)**. Devido as interações de vdW serem subestimadas na DFT, podemos argumentar que a influência da existência dos planos de moléculas de ácido bórico em modos vibracionais do espectro Raman do polimorfo 2A é subestimada teoricamente. O ombro em  $1227\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à existência de modos sutis na região em torno dele, que estão na tabela completa dos modos vibracionais calculados – ver Apêndice A.

**Figura 3.10** – (a) Espectro IR na região  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-PLA). (b) Espectro Raman na região  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o plano de moléculas do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (TEO-PLA). Os modos em  $868$  e  $873\text{ cm}^{-1}$  geram o pico largo destacado no espectro IR. Os modos sutis em  $796$  e  $896\text{ cm}^{-1}$ , contribuindo para o alargamento do pico em  $877\text{ cm}^{-1}$ , são destacados no espectro Raman. Os deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$  referentes aos modos sutis são apresentados como *insets*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

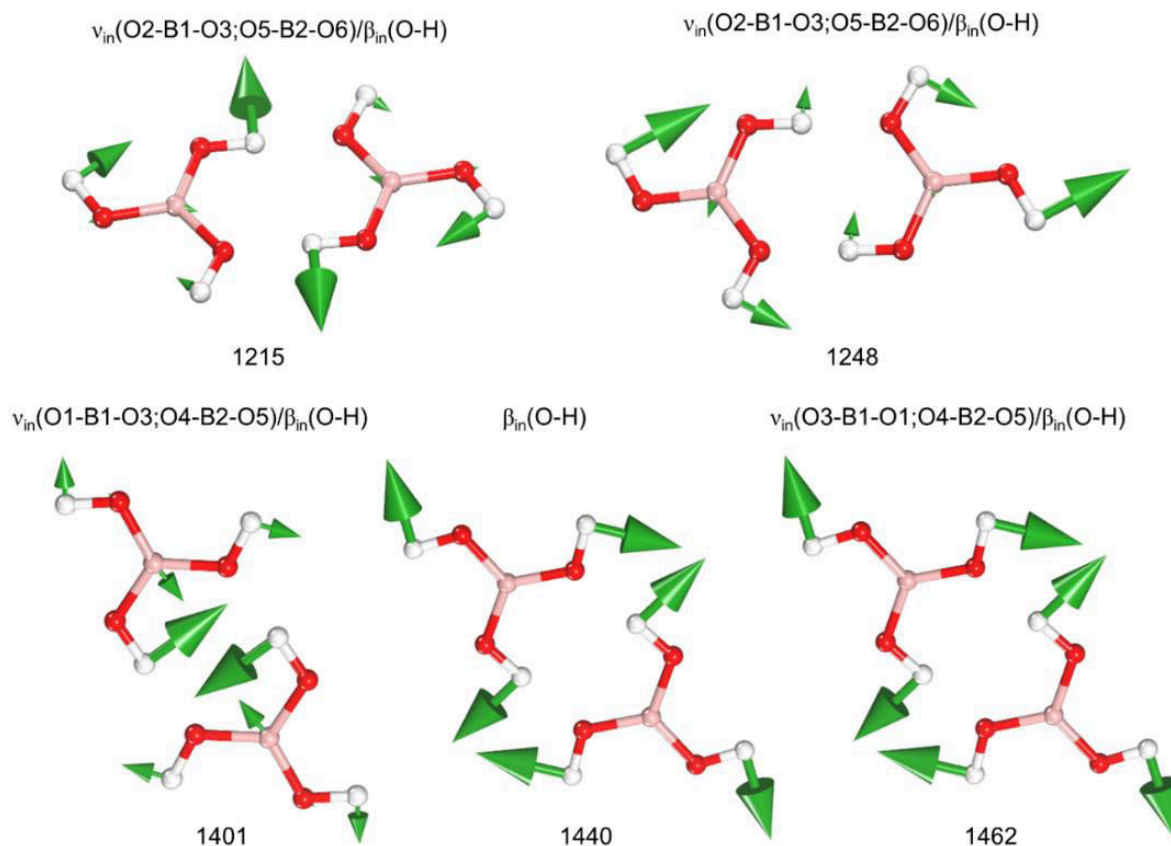
O efeito da interação entre as monocamadas de grafeno se reflete no surgimento de um ombro no espectro Raman do grafite bem próximo a  $2750\text{ cm}^{-1}$  (ver



**Figura 3.8).** No caso dos planos de ácido bórico, a interação entre cada uma das moléculas que o formam com a sua vizinhança através de seis ligações de hidrogênio leva à existência de modos sutis nos espectros, modos estes que produzem assimetrias em alguns de seus picos (“ombros”, estruturas no pico central), o que pode ser observado na **Figura 3.9** para o intervalo de números de onda  $1160 - 1600\text{ cm}^{-1}$ , e na **Figura 3.10** para  $400 - 900\text{ cm}^{-1}$ .

A modelagem DFT-PLA mostra que as ligações de hidrogênio intraplanares podem dar origem a um modo sutil em  $1248\text{ cm}^{-1}$  que produz uma leve assimetria no pico em  $1215\text{ cm}^{-1}$ , enquanto os modos sutis em  $1440$  e  $1462\text{ cm}^{-1}$  levam a uma assimetria mais detectável do pico em  $1401\text{ cm}^{-1}$  – note que este alargamento obtido pela DFT explica/sugere por que o m63 experimental é bem largo e antissimétrico (!).

**Figura 3.11** – Deslocamentos atômicos para o plano isolado de moléculas de ácido bórico  $H_3BO_3$  associados aos modos normais calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o Raman em  $1215$  e  $1248\text{ cm}^{-1}$  (topo) e  $1401$ ,  $1440$  e  $1462\text{ cm}^{-1}$  (embaixo).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro Raman medido para o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A mostrado na **Figura 3.9(b)** confirma os resultados sugeridos pelos cálculos no escopo da DFT realizados para o plano de moléculas do ácido bórico. Podemos considerar que os modos sutis em 1248, 1440 e 1462 cm<sup>-1</sup> são assinaturas vibracionais que confirmam as ligações de hidrogênio intraplanares entre as moléculas de ácido bórico que constituem as monocamadas empilhadas, origem do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A. A modelagem DFT-PLA para o polimorfo 2A sugere também que não é possível detectar uma assinatura vibracional das ligações de hidrogênio intraplanares no IR na região 1150 – 1600 cm<sup>-1</sup>, como mostrado na **Figura 3.9(c)**. Os deslocamentos atômicos associados aos picos principais em 1215 e 1401 cm<sup>-1</sup> e aos modos sutis a ele relacionados, 1248 cm<sup>-1</sup> e 1440/1562 cm<sup>-1</sup>, são mostrados na **Figura 3.11**.

Na região de números de onda 400 – 900 cm<sup>-1</sup> também identificamos modos que alargam os espectros obtidos pela modelagem TEO-PLA baseada na DFT, como se pode observar na **Figura 3.10**. De fato, os modos IR sutis em 868 e 873 cm<sup>-1</sup> dão origem a um pico largo, sendo ambos de assinaturas vibracionais relativas aos deslocamentos atômicos perpendiculares às monocamadas de moléculas de ácido bórico. Podemos também observar que os modos sutis em 796 e 876 cm<sup>-1</sup> alargam o pico Raman em 877 cm<sup>-1</sup>, sendo assinaturas vibracionais de deslocamentos atômicos perpendiculares à monocamada isolada de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

### 3.11 Modos Vibracionais para o Polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A

Uma coletânea das medidas realizadas por diversos autores (incluindo a desta tese) e dos dados de nossos cálculos, realizados para obtenção dos modos normais de vibração do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico em diferentes modelagens, é apresentada na **Tabela 3.4**. Comparando as medidas IR de Medvedev e Komarevskaya ( $\omega[a]$ ) [18] com os resultados da presente tese ( $\omega_{DFT}$  e  $\omega_{EXP}$ ) descobrimos que, muito embora os modos 26, 51, 56, 63, 73 e 78 de ambos apresentem uma boa concordância, há uma forte discrepância nos resultados desde que no primeiro artigo todos estes modos são IR ativos, enquanto nos nossos resultados estes modos são Raman ativos. Mas, de forma geral, pode se observar uma boa concordância no número de onda  $\omega[a]$  e  $\omega_{EXP}$  dos modos normais de vibração do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico, a exceção sendo o modo 73 que chega a apresentar uma diferença de ~ 400 cm<sup>-1</sup> entre as medidas. Discrepâncias



deste tipo também ocorrem em relação ao trabalho de Broadhead e Newman [10], neste caso com os modos 51, 56, 73 e 78. Além disto, Broadhead e Newman [10] não conseguiram detectar nem o modo 63 nem o 74.

**Tabela 3.4** – Números de onda (em cm<sup>-1</sup>) e atribuições para os modos  $m$  dos espectros IR e Raman de intensidade relativa (Inten) do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A: calculados pela DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>,  $\omega$ DFT; medidos por colaboradores para esta tese,  $\omega$ EXP; medidos por Medvedev e Komarevskaya [18],  $\omega$  [a]; medidos por Broadhead e Newman [47],  $\omega$  [b]; medidos por Durig *et al.* [21],  $\omega$  [c]; medidos por Krishnan,  $\omega$  [d] [46]; medidos por Servoss e Clark [20],  $\omega$  [e]; medidos por Bethell e Shepard [28],  $\omega$  [f]. As atribuições de movimentos atômicos de todos os modos tornada possível com os cálculos DFT na modelagem [ $\omega$ DFT] está também colocada.

$m$	$\omega$ DFT	$\omega$ EXP	$\omega$ [a]	$\omega$ [b]	$\omega$ [c]	$\omega$ [d]	$\omega$ [e]	$\omega$ [f]	Inten.	Atribuição dos Modos do Polimorfo H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A
13	127r	121r	—	—	—	60r	—	—	0,0014 r	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
17	210r	186r	—	—	—	128r	—	—	0,0010 r	Modo de rede libracional ou rotacional
19	235r	212r	—	—	—	210r	—	—	0,0036 r	Modo de rede translacional
26	506r	501r	508i	—	498r	499r	500r	—	0,0014 r	$\sigma_{in}$ (O1-B1-O2; O6-B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6)
30	564i	548i	548i	542i	538i	547i	544i	540i	0,0001 i	$\sigma_{in}$ (O2-B1-O3; O4-B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H1; B2-O5-H5)
33	645i	648i	650i	635i	625i	647i	639i	648i	0,0082 i	$\beta_{out}$ (B1-O <sub>3</sub> ; B2-O <sub>3</sub> )
39	811i	800i	815i	670i	808i	798i	690i	824i	0,0390 i	$\beta_{out}$ (B1-O <sub>3</sub> ; B2-O <sub>3</sub> )
50	874i	885i	883i	720i	818r	—	800i	882i	0,0001 i	$\beta_{out}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
51	881r	881r	938i	880r	878r	884r	830r	—	0,0030 r	$\beta_{out}$ (B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
56	1212r	1168r	1177i	1190i	1163r	1172r	1183i	—	0,0062 r	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
60	1245i	1196i	1195i	1220i	1185i	1195i	1220i	1197i	0,0312 i	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
63	1398r	1386r	1392i	—	1365r	1384r	1430r	—	0,0001 r	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
71	1463i	1469i	1450i	1450i	1440i	1460i	1985i	1450i	0,0773 i	$\nu_{in}$ (B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4)
73	2974r	3166r	2677i	2650i	3168r	3165r	2475i	—	0,0019 r	$\nu_{in}$ (O-H)
74	3020i	3217i	3209i	—	3220i	3210i	3150i	3200i	0,4047 i	$\nu_{in}$ (O-H)
78	3108r	3243r	3500i	3210i	3245r	3251r	3200r	—	1,0000 r	$\nu_{in}$ (O-H)

Fonte: Elaborada pelo autor.

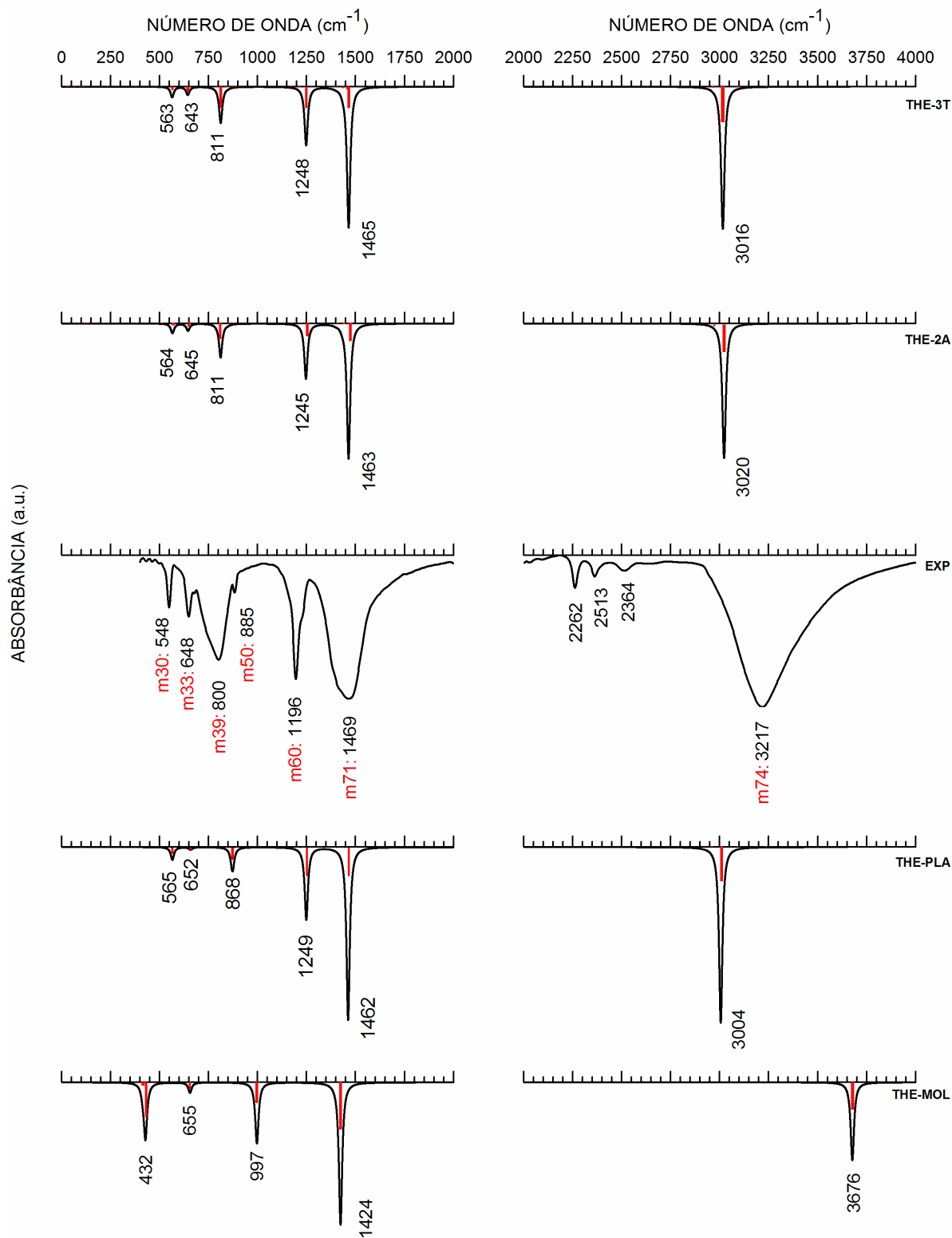
O único trabalho já publicado que apresenta os modos de vibração da rede do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A é o do Krishnan,  $\omega$ [d] [46], modos Raman 13, 17 e 19 de números de onda 60, 128, 210 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Dois modos da rede determinados por Krishnan [46] não se comparam muito bem com os valores que obtivemos com nossas medidas,  $\omega$ EXP, que são 121 e 186 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; já o terceiro modo de rede com valor de 212 cm<sup>-1</sup>, se compara muito bem. Pode-se observar que os números de onda [ $\omega$ DFT= $\omega$ CRI= $\omega$ 2A] para os modos  $m < 71$  de nossa modelagem do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico, concordam excepcionalmente bem com os nossos dados experimentais  $\omega$ EXP, enquanto são razoáveis para os modos  $m > 71$ . Uma síntese das atribuições de movimentos atômicos de todos os modos tornada possível com os cálculos DFT na modelagem [ $\omega$ DFT] é também colocada na **Tabela 3.4**. Estas informações serão melhor exploradas no decorrer da presente seção.

Na **Figura 3.12** pode se observar os espectros IR na região de  $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  obtidos para: o polimorfo  $H_3BO_3$ -3T do ácido bórico pela modelagem teórica THE-3T; o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico pela modelagem teórica THE-2A; as amostras KBR -  $H_3BO_3$ -2A de acordo com nossas medições, EXP (ver Seção 3.4); o plano (monocamada) isolada de moléculas de ácido bórico pela modelagem teórica THE-PLA (ver Seção 3.10); a molécula isolada do ácido bórico pela modelagem teórica THE-MOL (ver Seção 3.9). Elas foram colocadas juntas para poder se desenvolver comparações entre os espectros EXP, THE-2A com os outros já abordados (THE-PLA e THE-MOL) de forma mais prática.

Há uma concordância agradável entre as principais características do espectro experimental EXP do polimorfo 2A e seu espectro teórico calculado THE-2A. No caso EXP, um conjunto de duas bandas de absorção largas ocorre entre  $600 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  e entre  $1300 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . A primeira região corresponde a modos normais de deformações angulares, enquanto a segunda região origina-se principalmente de deformações angulares e estiramentos das ligações. Os máximos mais intensos ocorrem em  $\sim 1469 \text{ cm}^{-1}$  (EXP),  $1463 \text{ cm}^{-1}$  (THE-2A), e  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (THE-3T), como também encontrado por Medvedev e Komarevskaya [18] que, entretanto, não fizeram atribuições de movimentos atômicos aos modos vibracionais. Broadhead e Newman [47], Durig *et al.* [21] e Bethell e Shepard [28] encontraram 1450, 1440 e  $1490 \text{ cm}^{-1}$  para o mesmo pico, atribuindo a ele um estiramento da ligação B-O. Entretanto, nossos resultados teóricos mostram que este pico corresponde mais precisamente a movimentos atômicos de estiramentos internos das ligações B-O,  $\nu_{in}(B-O)$ , e de deformações angulares internos das ligações B-O-H,  $\beta_{in}(B-O-H)$ . Outros picos relevantes obtidos nas nossas medidas experimentais ocorrem em 548, 800, 1196 e  $1469 \text{ cm}^{-1}$ , os quais estão em boa concordância com aqueles obtidos com a modelagem THE-2A em 564 ( $\sigma_{in} O_2-B_1-O_3$ ;  $\beta_{in} B_1-O_1-H_1$ ), 811 ( $\beta_{out} B_1-O_3$ ;  $B_2-O_3$ ), 1245 ( $\nu_{in} B-O$ ;  $\beta_{in} B-O-H$ ) e  $1463 (\nu_{in} B-O$ ;  $\beta_{in} B-O-H) \text{ cm}^{-1}$ . O espectro IR para o polimorfo 3T é bem similar ao do polimorfo 2A, com diferenças iguais ou menores que  $3 \text{ cm}^{-1}$ .

Para a camada bidimensional na modelagem THE-PLA há um notável deslocamento do modo normal em  $868 \text{ cm}^{-1}$  em comparação com o modo  $811 \text{ cm}^{-1}$  em THE-2A, que corresponde a estiramentos de ligações B-O. Nós argumentamos que as interações entre as monocamadas de ácido bórico contribuem para diminuir o número de onda desta vibração em relação ao do plano isolado de ácido bórico,

**Figura 3.12** – Espectro IR: do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-3T**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-2A**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A obtido experimentalmente, EXP; do plano isolado de moléculas de ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-PLA**; da molécula isolada do ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-MOL**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

modelagem THE-PLA. Além disto, o pico em 868 cm<sup>-1</sup> da modelagem THE-PLA pode também ser relacionado ao máximo observado experimentalmente em 885 cm<sup>-1</sup>.

É válido também recordar aqui os trabalhos de Bethell e Shepard [28] e Krishnan [46] que atribuíram vibrações fundamentais ao cristal do ácido bórico usando uma “célula-camada-célula” contendo duas moléculas de ácido bórico com sítio cristalino de simetria C<sub>6h</sub>. Os valores correspondentes calculados por eles para os mesmos picos foram 547 cm<sup>-1</sup> e 798 cm<sup>-1</sup> (inativos). Para a molécula isolada do ácido bórico, os modos normais abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup> são deslocados para menores números de onda em comparação àqueles do cristal, tendo menos características com eles (somente quatro máximos podem ser distinguíveis, enquanto as curvas teóricas exibem cinco). De forma geral, os dados apresentados aqui estão em concordância com os resultados publicados anteriormente [18,20,21,28,46,47] pelos vários autores já citados (ver **Tabela 3.4**) e suplantam em qualidade as estimativas já realizadas usando um funcional de correlação e troca mais elaborado, mas sem levar em conta correções ligadas à interação de vdW entre os planos [26,27].

Em relação aos espectros IR no intervalo 2000 – 4000 cm<sup>-1</sup>, pode se ver somente um conjunto de modos normais concentrados próximo de 3000 cm<sup>-1</sup> para THE-2A, THE-3T e THE-PLA, enquanto aquele para a molécula isolada simples de ácido bórico apresenta um modo vibracional próximo de 3700 cm<sup>-1</sup>. O espectro **EXP**, por outro lado, consiste de um pico extremamente largo centrado em cerca de 3200 cm<sup>-1</sup>, que é atribuído ao estiramento de ligações O-H. Krishnan [46] mencionou esta mesma banda em 3210 cm<sup>-1</sup> e Durig *et al.* [21] em 3220 cm<sup>-1</sup>, ambos com as mesmas atribuições para os deslocamentos atômicos.

Como já destacamos anteriormente, três pequenas bandas são observadas no espectro EXP em 2262, 2364 e 2513 cm<sup>-1</sup>, as quais podem ser devido a moléculas invasoras que contaminam as amostras, impurezas outras e defeitos nos cristais. As grandes diferenças observadas entre os números de onda obtidos por cálculos teóricos acima de 3000 cm<sup>-1</sup> e medidas experimentais são típicas da modelagem DFT para números de onda, com discrepâncias da ordem de 200 cm<sup>-1</sup> sendo comuns, requerendo correções adicionais [10].

A **Tabela 3.5** permite que se faça uma comparação direta entre os números de onda no IR obtidos de nossa medição ( $\omega$  EXP) e nossas diferentes modelagens teóricas baseadas na DFT ( $\omega$  CRI,  $\omega$  PLA e  $\omega$  MOL). Também são postas as principais atribuições para cada um dos sete modos. Através dela, pode-se facilmente constatar

que uma melhoria crescente dos resultados teóricos em relação às nossas medidas quando a modelagem se aperfeiçoa no sentido de melhor levar em consideração as interações intermoleculares existentes nos polimorfos do ácido bórico, de forma que THE-MOL < THE-PLA < THE-2A ~ THE-3T. Há também na **Tabela 3.5** uma síntese das atribuições dos movimentos atômicos para cada número de onda dos modos IR ativos obtidos.

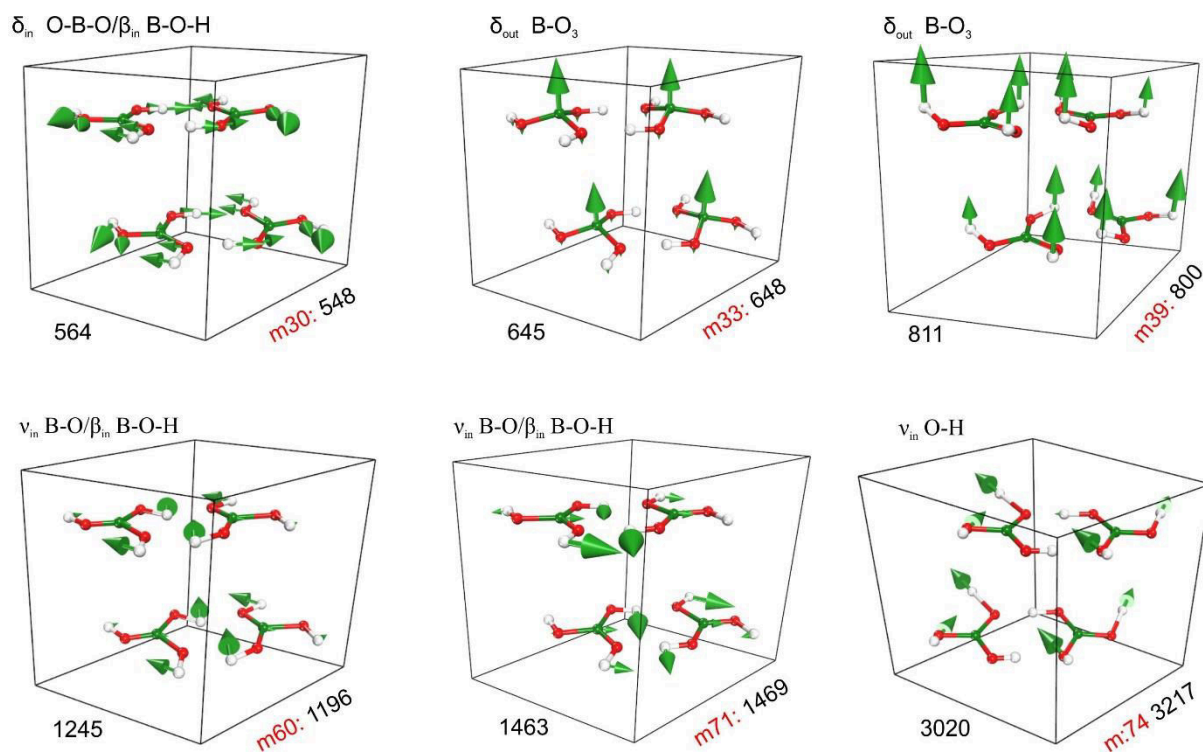
**Tabela 3.5** - Atribuições de movimentos atômicos aos modos *m* ativos dos espectros IR para polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> obtidos por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para: a molécula isolada H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> do ácido bórico,  $\omega$  **MOL** (em cm<sup>-1</sup>); para o plano isolado de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $\omega$  **PLA** (em cm<sup>-1</sup>); para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico,  $\omega$  **2A** (em cm<sup>-1</sup>). Também são apresentados os números de onda  $\omega$  **EXP** (em cm<sup>-1</sup>) para o IR obtidos das medidas realizadas pelos colaboradores.

MODOS IR ATIVOS					ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DO POLIMORFO H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A
<i>m</i>	$\omega$ CRI	$\omega$ EXP	$\omega$ PLA	$\omega$ MOL	
30	564	548	565	432	$\sigma_{in}$ (O2-B1-O3; O4-B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H1; B2-O5-H5)
33	645	648	652	655	$\beta_{out}$ (B1-O <sub>3</sub> ; B2-O <sub>3</sub> )
39	811	800	868	855	$\beta_{out}$ (B1-O <sub>3</sub> ; B2-O <sub>3</sub> )
52	889	885	877	—	$\beta_{out}$ (B-(OH) <sub>3</sub> )
60	1245	1196	1249	997	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
71	1463	1469	1462	1424	$\nu_{in}$ (B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4)
74	3020	3217	3004	3676	$\nu_{in}$ (O-H)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os deslocamentos atômicos para os mais importantes modos vibracionais que contribuem para o espectro IR do polimorfo 2A do ácido bórico são mostrados na **Figura 3.13**. Os modos escolhidos correspondem aos números de onda experimentais (EXP) 548, 648, 800, 1196, 1469 e 3217 cm<sup>-1</sup>. As setas verdes indicam os deslocamentos atômicos. Arquivos com animações dos movimentos de cada um nos modos encontram-se disponíveis na Informação de Suporte do artigo que publicamos correlacionado a este capítulo da tese [39]. Pode se observar que os modos m33 e m39 são assinaturas vibracionais de movimentos atômicos perpendiculares aos planos de moléculas de ácido bórico; os modos m30 e m71 são assinaturas vibracionais de modos intraplanares; e os modos m60 e m74 são de deslocamentos atômicos transversais ao plano de moléculas de ácido bórico.

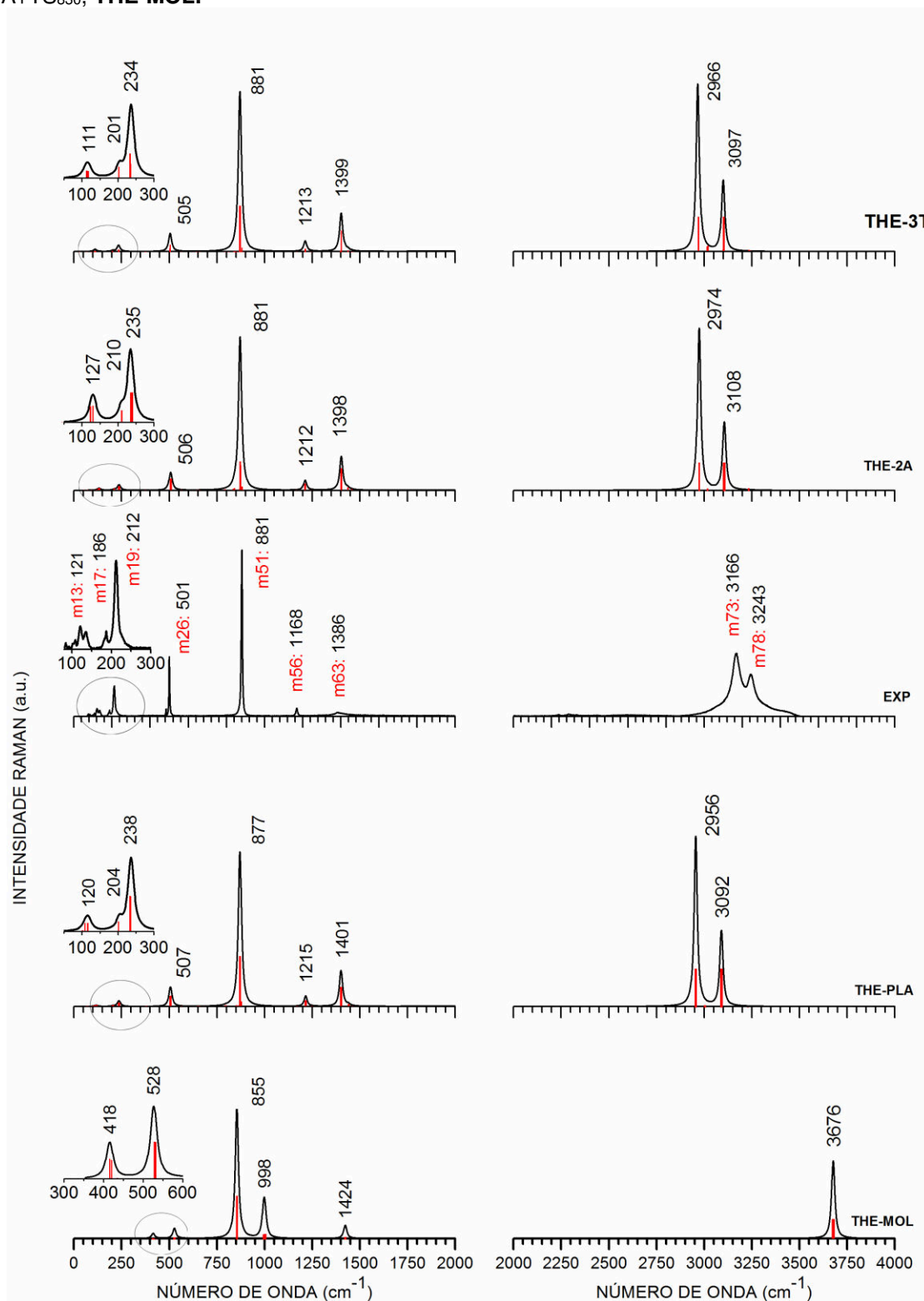
**Figure 3.13** – Deslocamentos atômicos (atribuições) associados aos modos normais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> correspondentes às linhas de absorção no IR em 548, 648, 800, 1196, 1469 e 3217  $cm^{-1}$ . A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X. Os números de onda obtidos pelas medidas (564, 645, 811, 1245, 1463 e 3020  $cm^{-1}$ ) e relacionados aos calculados pela DFT são também colocados por completude.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 3.14** mostra os espectros Raman para o intervalo 0 – 2000  $cm^{-1}$  (lado esquerdo) segundo o mesmo esquema da **Figura 3.12**. Pode se observar que as intensidades relativas dos picos estão em boa concordância ao se comparar o resultado experimental EXP com os das modelagens teóricas THE-3T, THE-2A e THE-PLA. O pico experimental mais intenso está em 881  $cm^{-1}$ , e está relacionado ao modo teórico normal (para ambos os polimorfos 2A e 3T) em 881  $cm^{-1}$  com atribuição de movimentos atômicos de deformações angulares das ligações O-H,  $\beta$  O-H. O espectro Raman experimental também apresenta dois outros picos significantes em 212  $cm^{-1}$  (modo de translação da rede) e 501  $cm^{-1}$  ( $\sigma_{in}$  O-B-O;  $\beta_{in}$  B-O-H), que correspondem aos máximos em 235 e 506  $cm^{-1}$ , respectivamente. Para a modelagem THE-2A, o cálculo para a folha bidimensional do ácido bórico fornece um espectro Raman que está também em agradável concordância com o experimental, enquanto a modelagem baseada na molécula isolada do ácido bórico leva a uma série de

**Figura 3.14** – Espectro Raman: do polimorfo  $H_3BO_3$ -3T calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-3T**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-2A**; do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A obtido experimentalmente, **EXP**; do plano isolado de moléculas de ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-PLA**; da molécula isolada do ácido bórico calculado por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, **THE-MOL**.



Fonte: Elaborada pelo autor.

problemas, como já foi visto anteriormente na seção 3.9. Destacamos mais uma vez como, por exemplo, ausência de modos normais abaixo de 380 cm<sup>-1</sup> e ocorrência de um modo normal em 998 cm<sup>-1</sup>, talvez relacionado com o modo normal experimental em 1168 cm<sup>-1</sup>.

Uma característica importante dos espectros Raman é a diferença entre as duas linhas ativas com os menores números de onda para os polimorfos 3T e 2A, que são as únicas características espectrais potencialmente úteis para se poder distinguir os dois tipos de polimorfos do ácido bórico. De fato, no polimorfo 3T estes picos são observados em 111 e 201 cm<sup>-1</sup> enquanto para o polimorfo 2A eles são observados em números de onda maiores, 127 e 210 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, com diferenças de 16 e 9 cm<sup>-1</sup>, bem acima da resolução espectral de cerca de 0,1 – 1,0 cm<sup>-1</sup> comum aos equipamentos utilizados na espectroscopia Raman.

Em relação aos espectros Raman no intervalo de 2000 – 4000 cm<sup>-1</sup>, há muito menos alargamento térmico do que nos espectros IR na mesma região, o que se observa comparando-se a **Figura 3.12** para os espectros IR com a **Figura 3.14** para os espectros Raman. Duas linhas intensas são claramente visíveis nos espectros obtidos pelas modelagens THE-3T, THE-2A, THE-PLA nos números de onda 2966, 2974, 2956 cm<sup>-1</sup> (correspondente ao pico experimental em 3166 cm<sup>-1</sup>) e em 3097, 3108, 3092 cm<sup>-1</sup> (correspondente ao pico experimental em 3243 cm<sup>-1</sup>). Os picos experimentais em 3166 e 3243 cm<sup>-1</sup> são devidos aos estiramentos das ligações O-H. Para comparação, Durig *et al.* [21] também mediram duas intensas bandas Raman em 3168 e 3245 cm<sup>-1</sup>.

Em geral, há uma boa concordância entre os vários trabalhos experimentais publicados anteriormente sobre os espectros IR e Raman do polimorfo 2A do ácido bórico, como já foi destacado anteriormente neste capítulo (ver **Tabela 3.4** e texto associado a ela). É uma coincidência fortuita que a modelagem para a molécula isolada de ácido bórico preveja incidentalmente um pico Raman em 3676 cm<sup>-1</sup>, que é observado no espectro experimental **EXP**.

A **Tabela 3.6** permite que se faça uma comparação direta entre os números de onda dos espectros Raman obtidos de nossa medição ( $\omega$  EXP) e nossas diferentes modelagens teóricas baseadas na DFT ( $\omega$  CRI=  $\omega$ ,  $\omega$  PLA e  $\omega$  MOL). Também são postas as principais atribuições para cada um dos sete modos. Através dela pode-se



facilmente constatar uma melhoria crescente dos resultados teóricos em relação às nossas medidas quando a modelagem se aperfeiçoa no sentido de melhor levar em consideração as interações intermoleculares existentes nos polimorfos do ácido bórico, de forma que THE-MOL < THE-PLA < THE-2A ~ THE-3T. Há também na **Tabela 3.6** uma síntese das atribuições dos movimentos atômicos para cada número de onda dos modos Raman ativos obtidos.

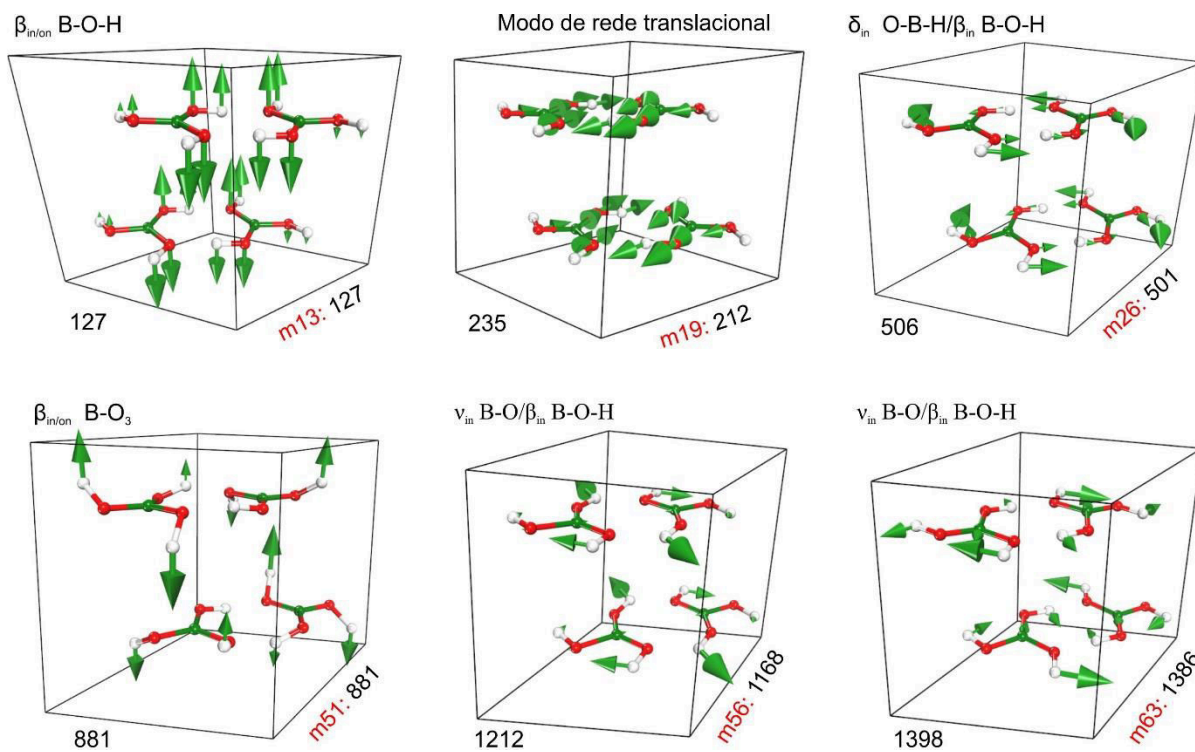
**Tabela 3.6** - Atribuições de movimentos atômicos aos modos *m* ativos dos espectros Raman para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> obtidos por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. São apresentados também os números de onda  $\omega$  dos modos vibracionais que foram obtidos de cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para: a molécula isolada H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> do ácido bórico,  $\omega$  **MOL** (em cm<sup>-1</sup>); para o plano isolado de moléculas de ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $\omega$  **PLA** (em cm<sup>-1</sup>); para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A do ácido bórico,  $\omega$  **2A** (em cm<sup>-1</sup>). Também são apresentados os números de onda  $\omega$  **EXP** (em cm<sup>-1</sup>) para o Raman obtidos das medidas realizadas pelos colaboradores.

m	MODOS RAMAN ATIVOS				ATRIBUIÇÕES DOS MODOS DO POLIMORFO H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -2A
	$\omega$ CRI	$\omega$ EXP	$\omega$ PLA	$\omega$ MOL	
13	127	121	120	—	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
17	210	186	204	—	Modo de rede libracional ou rotacional
19	235	212	238	418	Modo de rede translacional
26	506	501	507	528	$\sigma_{in}$ (O1-B1-O2; O6-B2-O5), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6)
51	881	881	877	855	$\beta_{out}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
56	1212	1168	1215	998	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
63	1398	1386	1401	1424	$\nu_{in}$ (B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O5-H5)
73	2974	3166	2956	—	$\nu_{in}$ (O-H)
78	3108	3243	3092	3676	$\nu_{in}$ (O-H)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os deslocamentos atômicos para os mais importantes modos vibracionais que contribuem para o espectro Raman do polimorfo 2A do ácido bórico são mostrados na **Figura 3.15**. Os modos escolhidos correspondem aos números de onda experimentais (EXP) em 127, 212, 501, 881, 1168 e 1386 cm<sup>-1</sup>. As setas verdes indicam os deslocamentos atômicos. Arquivos com animações dos movimentos de cada um nos modos encontram-se disponíveis na Informação de Suporte do artigo que plicamos correlacionado a este capítulo da tese [39]. Pode se observar que os modos m13 e m51 são assinaturas vibracionais de movimentos atômicos perpendiculares aos planos de moléculas de ácido bórico; os modos m19, m26, m56 e m63 são assinaturas vibracionais de modos intraplanares.

**Figure 3.15** – Deslocamentos atômicos (atribuições) associados aos modos normais do polimorfo  $H_3BO_3$ -2A do ácido bórico  $H_3BO_3$  calculados DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> correspondentes às linhas do espectro Raman em 127, 212, 501, 881, 1168 e 1386  $cm^{-1}$ . A notação mN: X indica a indexação dos modos normais e seus respectivos números de onda X. Os números de onda 127, 236, 506, 881, 1212 e 1398  $cm^{-1}$  obtidos pelas medidas Raman e relacionados aos calculados pela DFT são também colocados por completude.



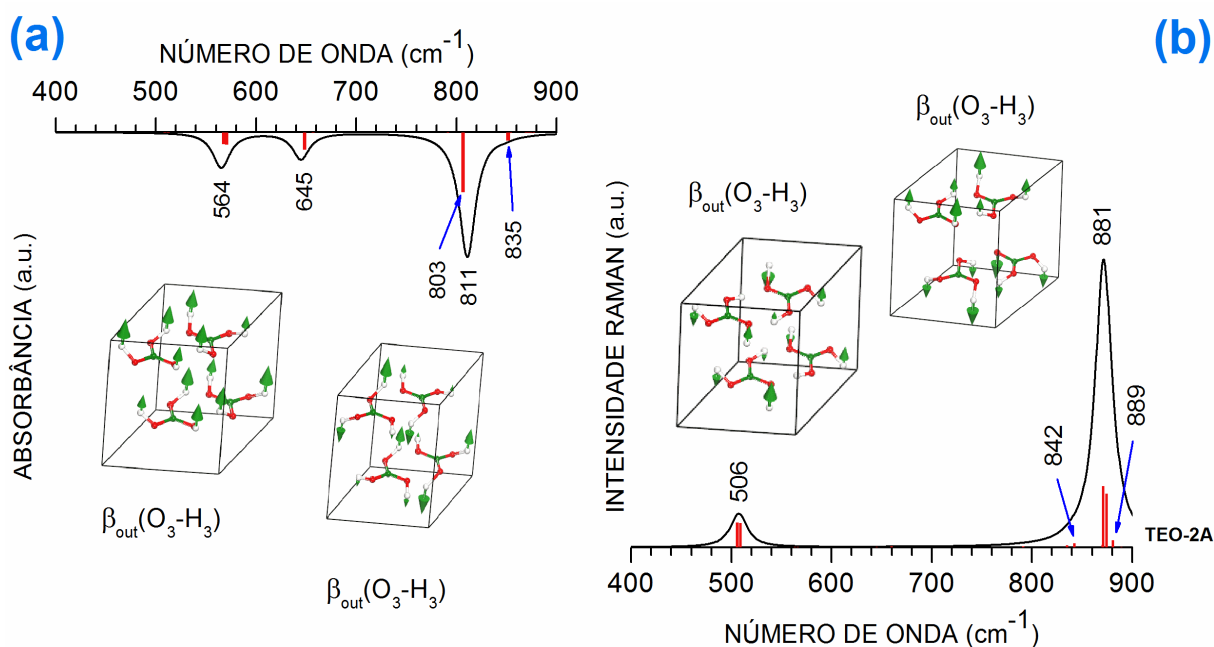
Fonte: Elaborada pelo autor.

A modelagem TEO-2A mostra que as ligações de hidrogênio intraplanares e as interações interplanares de vdW podem dar origem na região 400 – 900  $cm^{-1}$  a dois modos sutis no IR, em 803 e 835  $cm^{-1}$ , que levam a uma assimetria do pico em 811  $cm^{-1}$ . Além disto, elas também podem dar origem a dois modos sutis no Raman, em 842 e 889  $cm^{-1}$ , que levam a uma assimetria do pico em 881  $cm^{-1}$ , como pode ser observado na **Figura 3.16**.

A modelagem TEO-2A mostra que as ligações de hidrogênio intraplanares e as interações interplanares de vdW podem dar origem na região 110 - 1600  $cm^{-1}$  a dois modos sutis no IR em 1400 e 1432  $cm^{-1}$ , que levam a uma assimetria do pico em 1463  $cm^{-1}$ . Este resultado teórico proporciona uma explicação para a assimetria do largo

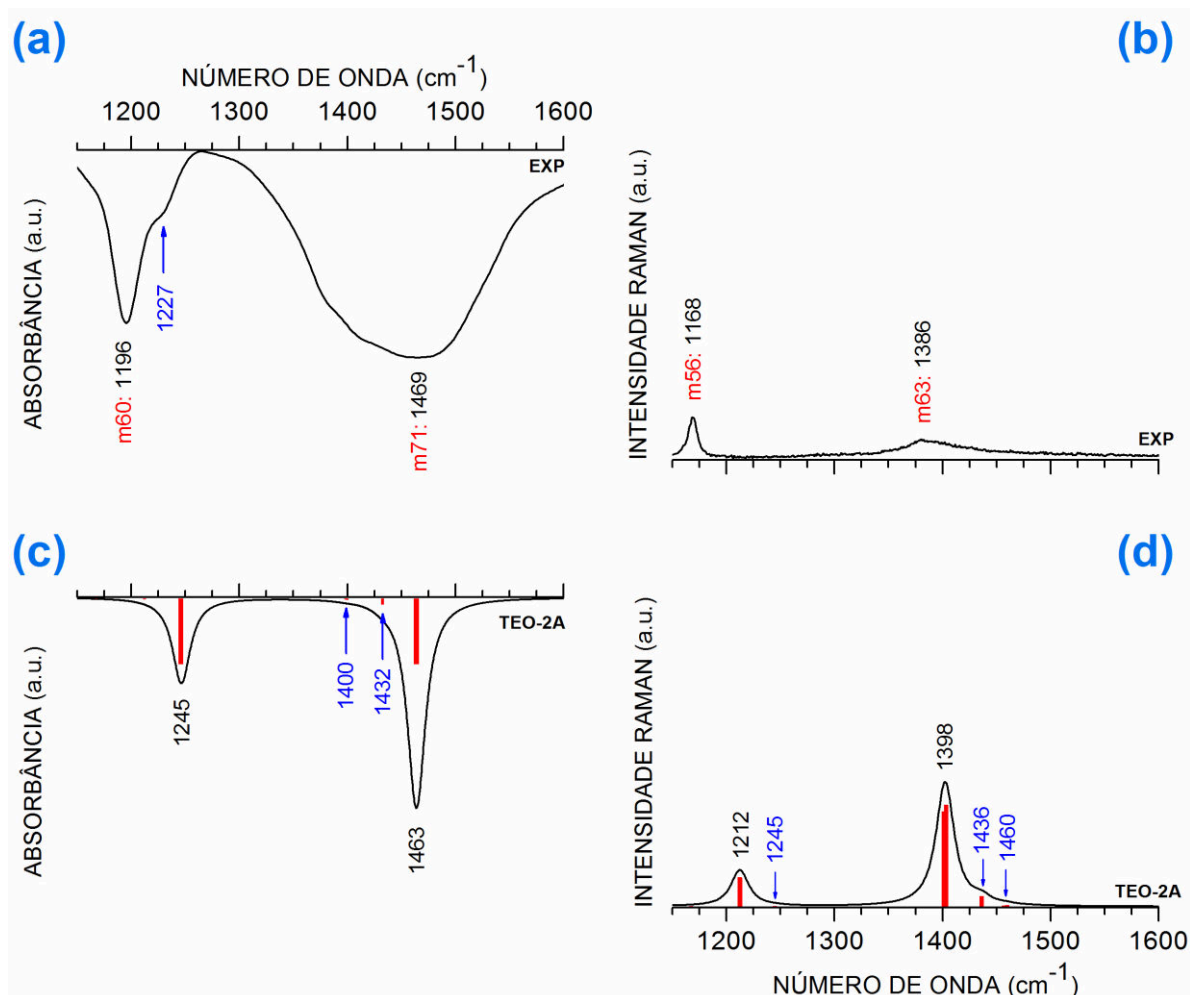
pico experimental m71:  $1469\text{ cm}^{-1}$ , que seria devido então às ligações de hidrogênio intraplanares e interações de vdW interplanares que ocorrem no cristal do polimorfo 2A do ácido bórico. Além disto, estas ligações dão origem a um pico sutil no espectro Raman TEO-2A em  $1245\text{ cm}^{-1}$ , que contribui para a assimetria do pico *master* em  $1212\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, estas ligações também são responsáveis pela existência dos modos sutis em  $1436$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  que tornam o pico *master* em  $1398$  assimétrico – note a concordância com a assimetria existente no modo Raman m63 experimental (!) em  $1386\text{ cm}^{-1}$ . Destacamos mais uma vez que o ombro em  $1227\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à existência de modos sutis na região em torno dele, que estão na tabela completa dos modos vibracionais calculados – ver Apêndice A.

**Figuras 3.16** – (a) Espectro IR na região  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo 2A do ácido bórico (TEO-2A). (b) Espectro Raman na região  $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo 2A do ácido bórico (TEO-2A). Os modos em  $803$  e  $835$  (sutil)  $\text{cm}^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em  $811\text{ cm}^{-1}$  são destacados no espectro IR. Os modos sutis em  $842$  e  $889\text{ cm}^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em  $881\text{ cm}^{-1}$  são destacados no espectro Raman. Os deslocamentos atômicos para o polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  do ácido bórico referentes aos modos sutis são apresentados como *insets*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figure 3.17** – (a) espectro IR medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  no intervalo  $1160 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) espectro Raman medido (EXP) do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$ , intervalo  $1160 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ; (c) Espectro IR calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  (TEO-2A); (d) Espectro Raman calculado usando a DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> para o polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  (TEO-2A). Os modos IR sutis em  $1400$  e  $1432 \text{ cm}^{-1}$  contribuindo para o alargamento do pico em  $1463$  são destacados. Os modos Raman sutis em  $1245$  e  $1436/1460 \text{ cm}^{-1}$  contribuindo para os alargamentos dos picos em  $1212$  e  $1398 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, são destacados.

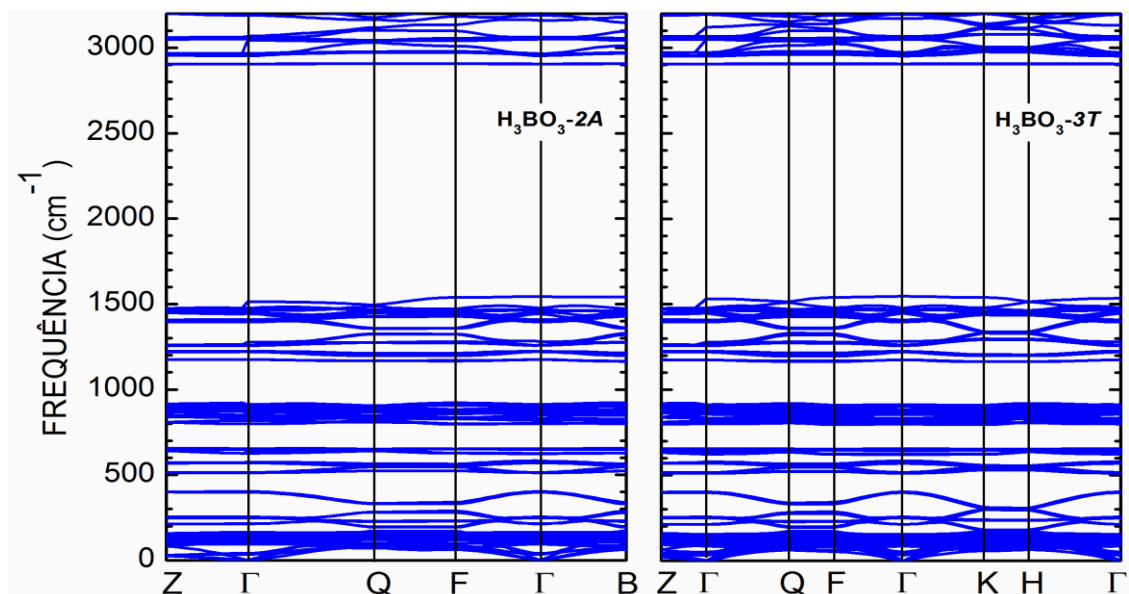


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.12 Relação de Dispersão e Densidade de Estados dos Fônons

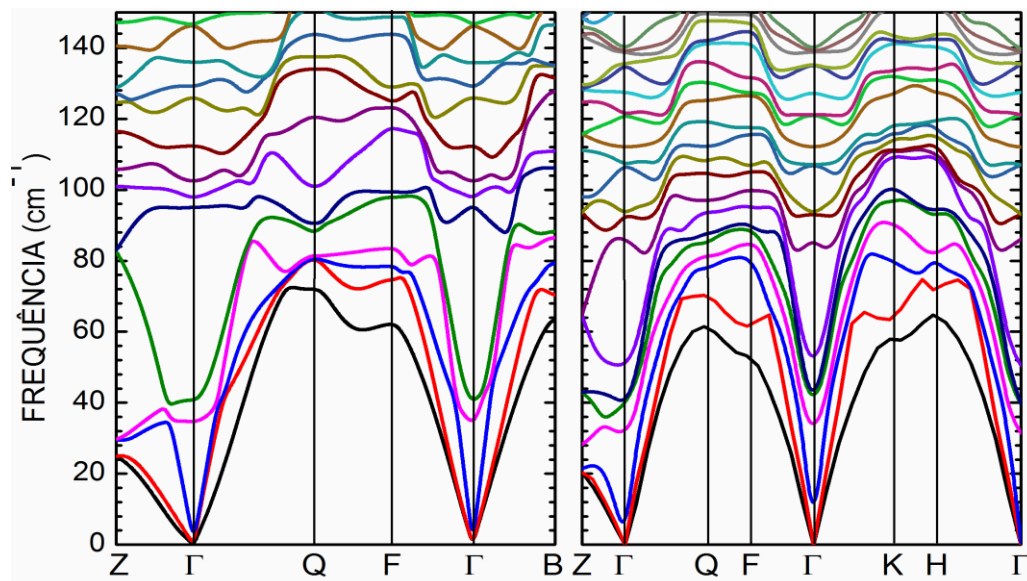
As curvas de dispersão para os fônons dos polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  (na esquerda) e  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-3T}$  (na direita) no intervalo completo de números de onda  $0 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  são apresentadas na **Figura 3.18**, enquanto um *zoom* para a região  $0 - 150 \text{ cm}^{-1}$  é apresentado na **Figura 3.19**. A relação de dispersão dos fônons para a região de números de onda pequenos é menos densa para o polimorfo 2A do que para o polimorfo 3T, consequência do último ter um padrão mais complexo de empilhamento

**Figure 3.18** – Relação de dispersão para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita) para o intervalo completo de números de onda 0 - 3200  $cm^{-1}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figure 3.19** - Relação de dispersão para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita) para o intervalo completo de números de onda 0 – 150  $cm^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

das monocamadas que o primeiro. Pode se observar pela relação de dispersão dos polimorfos do ácido bórico que não existe sequer um modo de frequência negativa, o que demonstra a propriedade do nível de cálculo utilizado para o estudo das propriedades vibracionais dos polimorfos  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T.

Os três ramos acústicos ao longo de  $\Gamma \rightarrow F$  e  $\Gamma \rightarrow B$  no H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, e  $\Gamma \rightarrow F$  e  $\Gamma \rightarrow K$  no H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T comportam-se de maneira similar, enquanto os ramos dos fônons acústicos ao longo das direções  $\Gamma \rightarrow Z$  e  $\Gamma \rightarrow Q$  mostram alguma anisotropia para ambos os polimorfos. Em Z, os dois fônons acústicos transversais (TA) possuem números de onda 24,7 e 24,9 cm<sup>-1</sup>, enquanto o número de onda para o fônons acústico longitudinal (LA) no mesmo ponto é de 29,6 cm<sup>-1</sup> para o polimorfo 2A e 21,6 cm<sup>-1</sup> para o polimorfo 3T. Ao se aproximar do ponto Q, os números de onda para os ramos TA chegam a 72,1 e 80,3 cm<sup>-1</sup> para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, enquanto as figuras são de 61,4 e 70,3 cm<sup>-1</sup> para o polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T.

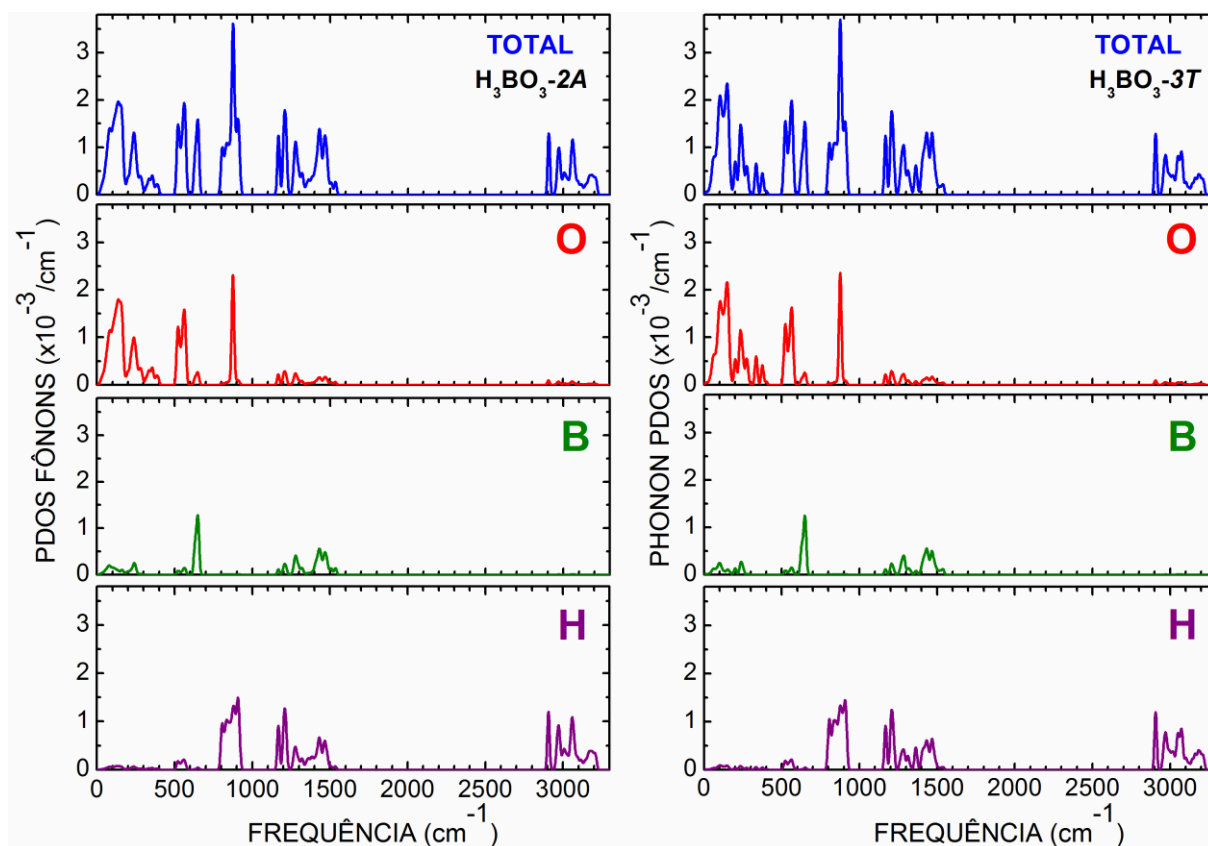
O desdobramento longitudinal dos fônons ópticos transversais (denominado aqui de  $\Delta_{LO-TO}$ ) obtido para o polimorfo 2A é de 0,4 cm<sup>-1</sup>, com a banda TO em 82,5 cm<sup>-1</sup> pertencendo à representação irreduzível A<sub>g</sub> (grupo pontual C<sub>i</sub>), enquanto a banda LO em 82,9 cm<sup>-1</sup> possui uma representação irreduzível A<sub>u</sub>. O máximo do ramo TO fica próximo ao ponto F, sendo aproximadamente de 98,3 cm<sup>-1</sup>, enquanto o máximo para a banda LO chega ao seu valor máximo no ponto médio do segmento  $F \rightarrow \Gamma$  (100,8 cm<sup>-1</sup>). No caso do polimorfo 3T, temos  $\Delta_{LO-TO}(q=0) = 21,8$  cm<sup>-1</sup> entre as duas bandas TO em 42,9 cm<sup>-1</sup> e a banda LO em 64,7 cm<sup>-1</sup>.

A densidade de estados (DOS) total e por átomo para os fônons dos polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A (a esquerda) e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T (a direita) do ácido bórico é mostrada na **Figura 3.20**. Para o intervalo 0 – 200 cm<sup>-1</sup> tem-se uma banda larga relacionada ao oxigênio, seguida por um conjunto de picos estreitos estruturados entre 200 e 400 cm<sup>-1</sup> com máximo em 250 cm<sup>-1</sup>, seguido por um *gap* entre 400 e 500 cm<sup>-1</sup>. Outros máximos na contribuição do oxigênio ocorrem em 523, 555 e 873 cm<sup>-1</sup> (o maior valor para a DOS). Os átomos de hidrogênio e boro contribuem com menores valores para a DOS do que o oxigênio. Já os átomos de boro contribuem mais para os fônons próximos de 640, 1250 e 1470 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, os átomos de hidrogênio produzem intensos picos na DOS entre 800 – 900 cm<sup>-1</sup> e entre 110 cm<sup>-1</sup> – 1300 cm<sup>-1</sup>. Os modos com grandes números de onda, começando próximo de 3000 cm<sup>-1</sup>, são principalmente devido ao estiramento das ligações O-H.

### 3.13 Propriedades Termodinâmicas

Os seguintes potenciais termodinâmicos foram avaliados para os polimorfos do ácido bórico 2A e 3T com os dados dos seus fônons: a entropia em função da

**Figure 3.20** – Densidade de estados (DOS) para os fônons, total e por átomo, para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita).



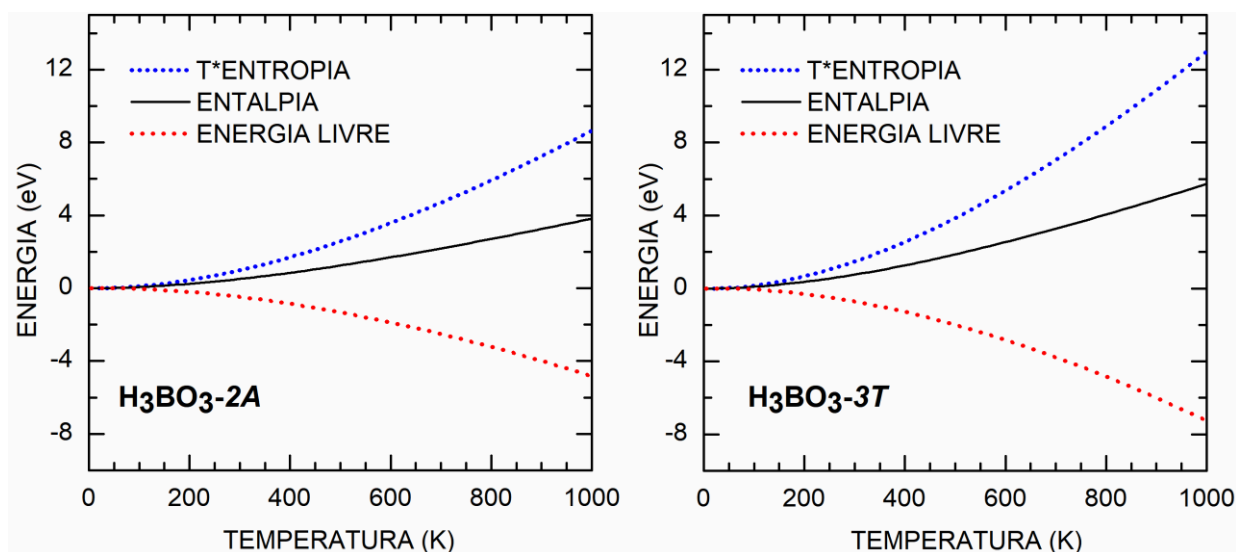
Fonte: Elaborada pelo autor

temperatura (ST), a entalpia (H), e a livre energia ( $G=H-TS$ ) - ver na **Figura 3.21**. O polimorfo 3T mostra a maior variação de todos os potenciais com o crescimento da temperatura, quando comparado com o polimorfo 2A. De acordo com as entalpias, temos em  $T = 300$  K as seguintes energias: 0,49 eV (11,40 kcal/mol) para o  $H_3BO_3$ -2A e 0,73 eV (16,70 kcal/mol) para o  $H_3BO_3$ -3T. Os valores calculados para ST em  $T=300$  K são 1,00 eV (23,00 kcal/mol) para  $H_3BO_3$ -2A e 1,47 eV (34,06 kcal/mol) para o  $H_3BO_3$ -3T. A energia livre é negativa para ambos os polimorfos, com valores de -0,48 eV (-11,12 kcal/mol) para o  $H_3BO_3$ -2A e -0,59 eV (-13,61 kcal/mol) para o  $H_3BO_3$ -3T em 300 K.

Finalmente, o calor específico à volume constante  $C_v$  para os polimorfos do ácido bórico podem ser estimados da densidade de estados para fônons. Na **Figura 3.22** pode-se ver o calor específico à volume constante (painel do lado esquerdo) e a temperatura de Debye (painel do lado direito) como função da temperatura  $T$ . Entre



**Figura 3.21** – Dependência da entropia, entalpia e energia livre com a temperatura para o polimorfo  $H_3BO_3$ -2A (painel esquerdo) e  $H_3BO_3$ -3T (painel direito).



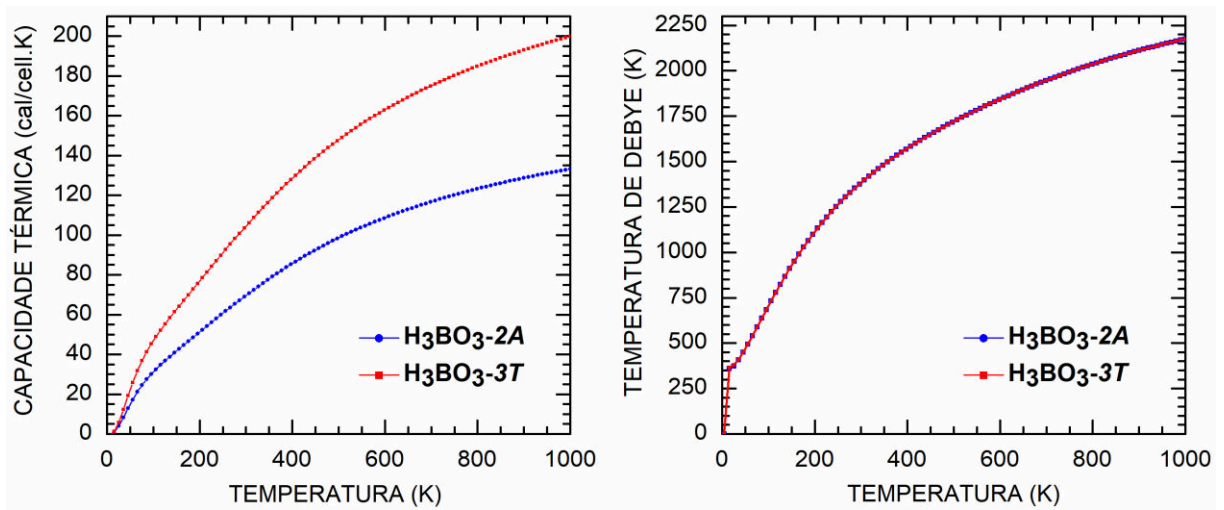
Fonte: Elaborada pelo autor.

0 e 100 K,  $C_v$  apresenta um rápido crescimento para ambos os polimorfos do ácido bórico, mas com a taxa de crescimento sendo maior para o 3T do que para o 2A. Em 300 K, tem-se  $C_v = 70$  cal/cell.K para o polimorfo 2A, e  $C_v = 103$  cal/cell.K para o polimorfo 3T. Entre 300 e 600 K,  $C_v$  cresce mais suavemente do que entre 0 e 100 K, em um regime praticamente linear, chegando a  $C_v = 109$  cal/cell.K para o polimorfo 2A e  $C_v = 163$  cal/cell.K para o polimorfo 3T em  $T=600$  K. Acima de 600 K, a taxa de crescimento de  $C_v$  é ainda menor, com valores máximos de cerca de 133 e 200 cal/cell.K em 1000 K para ambos os polimorfos.

No painel do lado direito da **Figura 3.22** pode-se ver a temperatura de Debye  $\Theta_D$  como função da temperatura  $T$ . Se  $\Theta_D$  é maior que  $T$ , então todos os modos vibracionais têm a mesma energia  $k_B T$  e o calor específico cresce com a temperatura da rede  $T$ . A temperatura de Debye cresce dramaticamente entre  $T = 0$  e 13 K para ambos os polimorfos do ácido bórico, os quais também exibem um comportamento muito similar, chegando a aproximadamente 2200 em  $T = 1000$  K.



**Figura 3.22** – Dependência com a temperatura do calor específico a volume constante  $C_v$  (painel esquerdo) e temperatura de Debye  $\Theta_D$  (painel direito) dos polimorfos 2A e 3T do ácido bórico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### Referências do Capítulo 3

- [1] Ananthakrishnan, R. The Raman Spectra of Some Boron Compounds. *Proc. Indian Acad. Sci. A* **1937**, *5*, 200.
- [2] Sholl, D.; Steckel, J. *Density Functional Theory: A Practical Introduction eBook: David Sholl, Janice A Steckel: Amazon.com.br: Loja Kindle*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [3] Gonze, X. Perturbation Expansion of Variational Principles at Arbitrary Order. *Phys. Rev. A* **1994**, *52*, 1086–1095.
- [4] Baroni, S.; Giannozzi, P.; Testa, A. Green's-Function Approach to Linear Response in Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (18), 1861–1864.
- [5] Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73* (2), 515–562.
- [6] Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. B3LYP Augmented With an Empirical Dispersion Term (B3LYP-D\*) as Applied to Molecular Crystals. *CrystEngComm* **2008**, *10* (4), 405–410.
- [7] Van Troeye, B.; Torrent, M.; Gonze, X. Interatomic Force Constants Including the DFT-D Dispersion Contribution. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (14), 144304.
- [8] Bedoya-Martínez, N.; Schrode, B.; Jones, A. O. F.; Salzillo, T.; Ruzié, C.; Demitri, N.; Geerts, Y. H.; Venuti, E.; Della Valle, R. G.; Zojer, E.; et al. DFT-Assisted Polymorph Identification from Lattice Raman Fingerprinting. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (15), 3690–3695.
- [9] Ennis, C.; Auchetl, R.; Appadoo, D. R. T.; Robertson, E. G. Density Functional Theory for Prediction of Far-Infrared Vibrational Frequencies: Molecular Crystals of Astrophysical Interest. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2017**, *471* (4), 4265–4274.
- [10] Sibae, M.; Crittenden, D. L. Quadratic Corrections to Harmonic Vibrational Frequencies Outperform Linear Models. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (52), 13107–13112.
- [11] P. Scott, A.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem* **1996**, *41*, 16502–16513.

- [12] Jamróz, M. H. Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and Limitations. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *114*, 220–230.
- [13] Silva, A. M.; Costa, S. N.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Bezerra, E. M.; Santos, R. P.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S. Vibrational Spectroscopy and Phonon-Related Properties of the L-Aspartic Acid Anhydrous Monoclinic Crystal. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (49), 11791–11803.
- [14] Milman, V.; Refson, K.; Clark, S. J.; Pickard, C. J.; Yates, J. R.; Gao, S.-P.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Perlov, A.; Segall, M. D. Electron and Vibrational Spectroscopies Using DFT, Plane Waves and Pseudopotentials: CASTEP Implementation. *J. Mol. Struct. Theochem* **2010**, *954* (1–3), 22–35.
- [15] Zachariasen, W. H. The Crystal Lattice of Boric Acid,  $\text{BO}_3\text{H}_3$ . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6).
- [16] D. L. Dorset. Dynamical Scattering and Electron Crystallography - Ab Initio Structure Analysis of Copper Perbromophthalocyanine. *Acta Crystallogr. Sect. A Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *A48*, 562–568.
- [17] Shuvalov, R. R.; Burns, P. C. A New Polytype of Orthoboric Acid,  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-}3\text{T}1$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (July 2003), 0–3.
- [18] Medvedev, E. F.; Komarevskaya, A. S. IR Spectroscopic Study of the Phase Composition of Boric Acid as a Component of Glass Batch. *Glas. Ceram.* **2007**, *64* (1–2), 42–46.
- [19] Hornig, D. F.; Plumb, R. C. Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. IX. Boric Acid. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26* (3), 637–641.
- [20] Servoss, R. R.; Clark, H. M. Vibrational Spectra of Normal and Isotopically Labeled Boric Acid. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26* (5), 1175–1178.
- [21] Durig, J. R.; Green, W. H.; Marston, A. L. The Low-Frequency Vibrations of Molecular Crystals. IV. Boric Acid. *J. Mol. Struct.* **1968**, *2* (1), 19–37.
- [22] Andrews, L.; Burkholder, T. R. Infrared Spectra of Molecular  $\text{B}(\text{OH})_3$  and HOB $\text{O}$  in Solid Argon. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (10), 7203–7210.
- [23] Mitra, S. M. Boric Acid. *Indian J. Phys* **1938**, *12*, 9.

- [24] Venkateswaran, C. S. The O-H Raman Frequency in Inorganic Acids. *Nature* **1937**, *140* (3534), 151–151.
- [25] Tian, S. X.; Xu, K. Z.; Huang, M.-B.; Chen, X. J.; Yang, J. L.; Jia, C. C. Theoretical Study on Infrared Vibrational Spectra of Boric-Acid in Gas-Phase Using Density Functional Methods. *J. Mol. Struct. Theochem* **1999**, *469* (1–3), 223–227.
- [26] Zaki, K.; Pouchan, C. Vibrational Analysis of Orthoboric Acid H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> from Ab Initio Second-Order Perturbation Calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236* (1–2), 184–188.
- [27] Ogden, J. S.; Young, N. A. The Characterisation of Molecular Boric Acid by Mass Spectrometry and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1988**, No. 6, 1645.
- [28] Bethell, D. E.; Sheppard, N. The Infra-Red Spectrum and Structure of Boric Acid. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 9.
- [29] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220* (5/6).
- [30] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2717–2744.
- [31] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (10), 5048–5079.
- [32] Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8822–8824.
- [33] Perdew, J. P. J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- [34] Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 73005.
- [35] Tkatchenko, A. Current Understanding of van Der Waals Effects in Realistic Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2054–2061.

- [36] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [37] Lin, J. S.; Qteish, A.; Payne, M. C.; Heine, V.; J. S. Lin, A. Qteish, M. C. P.; Lin, J. S.; Qteish, A.; Payne, M. C.; Heine, V. Optimized and Transferable Nonlocal Separable Ab Initio Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4174–4180.
- [38] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- [39] Bezerra Da Silva, M.; Santos, R. C. R.; Freire, P. T. C.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (5).
- [40] Silva, F. L. R. e; Filho, A. A. A.; da Silva, M. B.; Balzuweit, K.; Bantignies, J.-L.; Caetano, E. W. S.; Moreira, R. L.; Freire, V. N.; Righi, A. Polarized Raman, FTIR, and DFT Study of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Microcrystals. *J. Raman Spectrosc.* **2018**, *49* (3), 538–548.
- [41] Silva, M. B. da; Francisco, T. S.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Freire, V. N. Improved Description of The Structural and Optoelectronic Properties of DNA/RNA Nucleobase Anhydrous Crystals: Experiment and Dispersion-Corrected Density Functional Theory Calculations. *Phys. Rev. B* **2017**, *96* (8), 85206.
- [42] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Cubic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 380–384.
- [43] Shuvalov, R. R.; Burns, P. C. A New Polytype of Orthoboric Acid, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (6), i47–i49.
- [44] Group-Research-Raman, N. NMS Group-Research-Raman <http://www-g.eng.cam.ac.uk/nms/research/raman.html> (accessed Jan 5, 2018).
- [45] SubsTech. Polytetrafluoroethylene (PTFE) as solid lubricant [SubsTech] (accessed Jan 5, 2018).
- [46] Krishnan, K. The Raman Spectrum of Boric Acid. *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A* **1963**, *57*, 103–108.

- 
- [47] Broadhead, P.; Newman, G. A. The Vibrational Spectra of Orthoboric Acid and Its Thermal Decomposition Products. *J. Mol. Struct.* **1971**, *10* (2), 157–172.

## Aquecimento do Ácido Bórico e Metabórico: o Papel das Ligações de Hidrogênio/Interações Dispersivas e os *Gaps* de Energia dos Polimorfos $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> via DFT

---

### Resumée

Os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> são investigados no escopo da Teoria do Funcional da Densidade usando a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) melhorada através da utilização do esquema de Tkatchenko-Scheffler para levar em conta interações dispersivas. As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas destes polimorfos foram obtidas com base em células unitárias de parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  calculados por minimização de sua energia total, que levou a desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta c$  tão pequenos quanto  $-0,08$ ,  $-0,09$  e  $-0,06$  Å para  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>;  $0,00$ ,  $0,06$  e  $-0,09$  para  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>;  $0,01$ ,  $0,01$  e  $0,01$  Å para  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Obtemos que a fase  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> é muito mais estável que as fases  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, as quais possuem praticamente a mesma estabilidade (no entanto, a fase  $\beta$  é ligeiramente mais estável do que a  $\alpha$ ), comprovando dados experimentais anteriormente publicados sobre a estabilidade dos polimorfos do ácido metabórico. Também obtém-se uma previsão de que: o polimorfo triclinico  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> de monocamadas empilhadas tem um *gap* direto de 6,26 eV, que é próximo (similar) ao valor experimental (calculado pela DFT) do *gap* indireto de 5,98 eV (6,25 eV) obtido por medida de absorção UV-Vis no polimorfo triclinico do ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A; o polimorfo monoclinico  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> polimérico tem um *gap* indireto de 6,56 eV; o polimorfo cúbico  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> covalente tem um *gap* direto de 7,28 eV. Como a estrutura do polimorfo  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ( $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) pode ser obtida pelo aquecimento do polimorfo H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A ( $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) acima de 100°C (140°C), temos o interessante resultado de que um razoavelmente pequeno aquecimento pode modificar a eficiência na emissão de luz ao transformar materiais de *gap* indireto em *gap* direto, indicando possível mudança da emissão de fótons de forma ineficiente para eficiente com variação da energia dos mesmos de 0,72 eV e 1,03 eV decorrente da transformação H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A  $\rightarrow$   $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> em 100°C

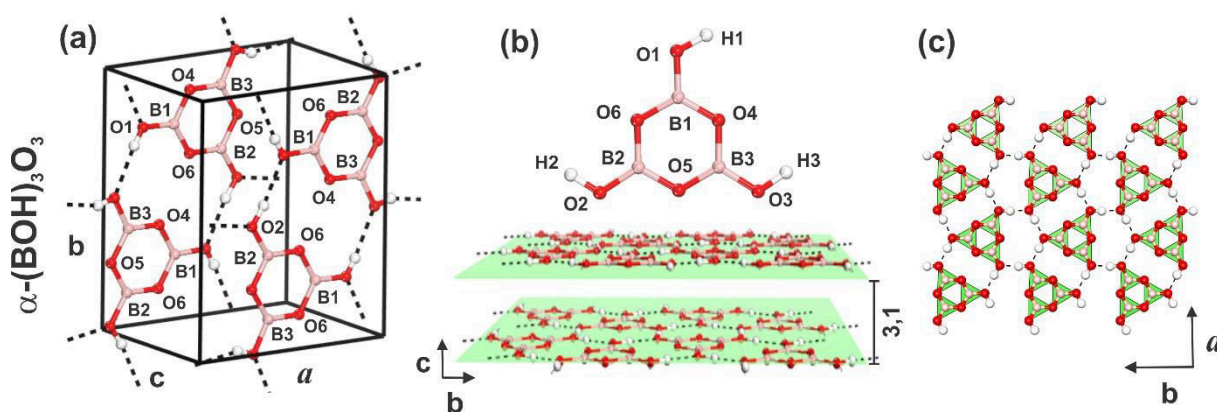
e  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-}2\text{A} \rightarrow \alpha\text{-(BOH)}_3\text{O}_3$  em  $\sim 140^\circ\text{C}$ , respectivamente. Demonstramos que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido metabórico e as interações de van der Waals (existentes principalmente no polimorfo  $\alpha\text{-(BOH)}_3\text{O}_3$ ) têm importante papel na determinação do valor do *gap* de energia e seu tipo (direto ou indireto) nos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma\text{-(BOH)}_3\text{O}_3$ . Finalmente, a função dielétrica complexa e a absorção óptica dos três polimorfos do ácido metabórico foram calculadas usando a DFT considerando luz polarizada ao longo dos planos cristalinos 001, 010, 100 e em amostras policristalinas (POLY). Foi publicado o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 4**: M. Bezerra da Silva, A. M. Da Cunha, R. C. R. Santos, A. Valentini, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. ***Changing the gap type of solid state boric acid by heating: a dispersion-corrected density functional study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -metaboric acid polymorphs.*** *New J. Chem.*, 2017, 41, 15533. DOI: 10.1039/c7nj02945d. Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.



#### 4.1 O Ácido Metabórico e Seus Polimorfos

O ácido metabórico,  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  ou  $\text{HBO}_2$ , é uma família de compostos inorgânicos formada pela desidratação do ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [1,2]. O polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico é obtido pelo aquecimento de cristais de ácido bórico em 80-100°C com a liberação de água segundo a reação  $3 \text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow (\text{BOH})_3\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ; o polimorfo monoclínico  $\beta$  do ácido metabórico é obtido pelo aquecimento do polimorfo  $\alpha$  em 130 – 140°C (em uma ampola fechada para prevenir desidratação) segundo a reação  $(\text{BOH})_3\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ ; finalmente, o polimorfo  $\gamma$  do ácido metabórico é obtido pelo aquecimento a mais de 140°C dos polimorfos **2A** e **3T** do ácido bórico ou dos polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$  do ácido metabórico [1,2]. Embora os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico tenham sido bem caracterizados estruturalmente através de medidas de difração de raios X [3–6], não existe disponível a caracterização experimental das propriedades eletrônicas e ópticas dos mesmos, nem sequer um estudo aprofundado delas baseado na DFT.

**Figura 4.1** - (a) Célula unitária ortorrômbica do polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ; (b) molécula do ácido metabórico e dois planos empilhados que originam o polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , que é um cristal molecular. (c) plano ab do polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  mostrando a disposição das moléculas de ácido metabórico na monocamada.

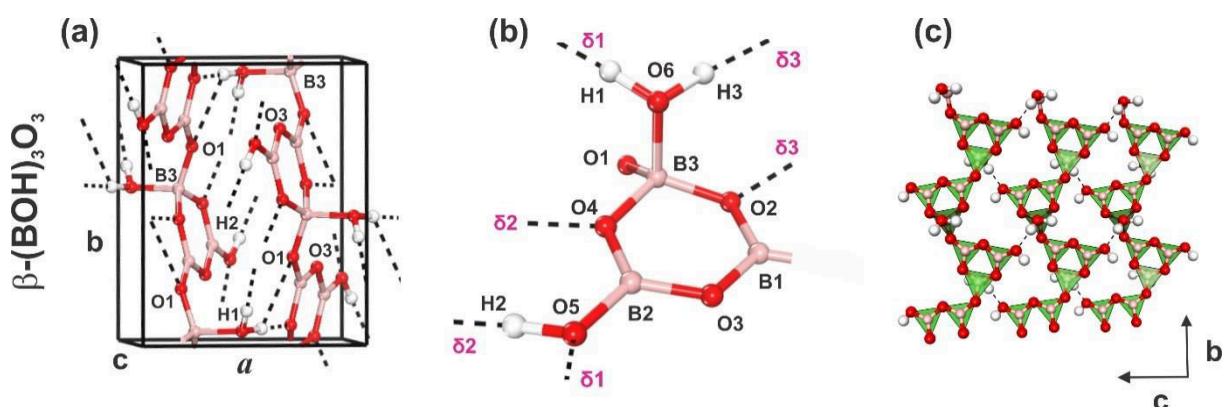


Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de difração de raios X da fase alfa do ácido metabórico,  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , foi publicado por Peters e Milbeg [3] - ver **Figura 4.1(a)**. A estrutura é formada por camadas de motivos planares  $\text{B}_3\text{O}_6$  constituídas por três triângulos  $\text{BO}_3$  (ver **Figura 4.1(c)**), cada um compartilhando dois átomos de oxigênio, de modo a produzir um anel

$B_3O_3$  hexagonal. Ligações de hidrogênio ocorrem entre os motivos localizados na mesma camada, as quais são separadas entre si por distâncias interplanares de 3,10 Å, como pode ser observado na **Figura 4.1(b)**. Esta configuração espacial faz com que o polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$  tenha características de clivagem como a mica e o grafite. Em síntese, o polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$  tem célula unitária ortorrômbica (*Pbnm*) e seus parâmetros de rede obtidos por difração de raios X [3] são  $a = 8,02$  Å,  $b = 9,70$  Å e  $c = 6,13$  Å, volume  $V = 488,04$  Å $^3$  e número de átomos na célula unitária  $Z = 12$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\alpha$ -(BOH) $_3$ O $_3$  encontram-se no **Apêndice A** desta tese.

**Figura 4.2** - (a) Célula unitária monoclinica do polimorfo  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (b) cadeia polimérica de moléculas do ácido metabórico que dão origem ao cristal polimórfico  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ ; (c) interações entre três cadeias poliméricas no polimorfo  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$ .

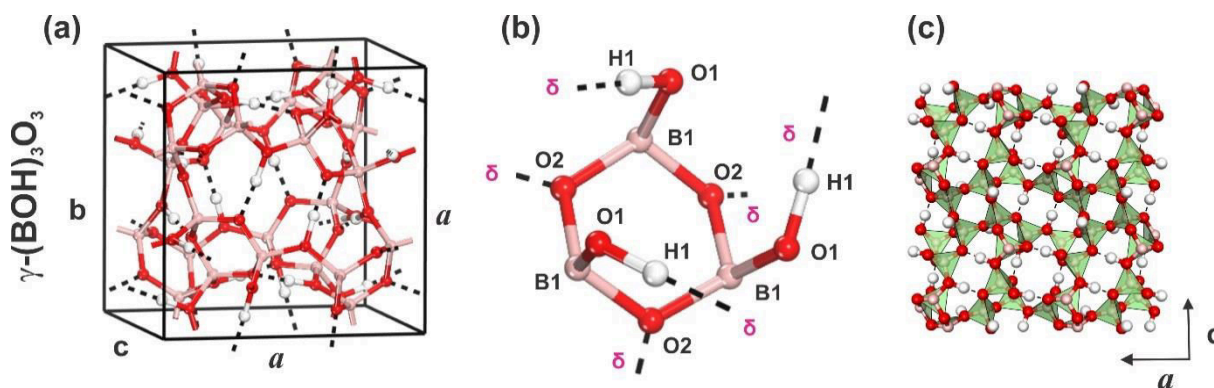


Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura cristalina do polimorfo monoclinico  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$  foi publicada originalmente por Zachariassen [5], enquanto uma redeterminação precisa da mesma foi realizada por Freyhardt, Wiewcke e Felsche [6]. Como mostrado na **Figura 4.2(a)**, a célula unitária do polimorfo  $\beta$  do ácido metabórico contém duas estruturas que formam cadeias que interagem entre si através de ligações de hidrogênio H3...O3 entre os grupos hidroxila exocíclicos e os átomos endocíclicos O3. Por outro lado, os anéis de seis componentes ligam-se através dos oxigênios O4 formando cadeias poliméricas que se estendem ao longo da direção [010], que por sua vez estão arranjadas em camadas paralelas aos planos (102). Em síntese, o polimorfo  $\beta$ -(BOH) $_3$ O $_3$  tem célula unitária monoclinica (*P2 $_1$ /c*) e seus parâmetros de rede obtidos por difração de raios X [3] são  $a = 7,12$  Å,  $b = 8,84$  Å,  $c = 6,77$  Å,  $\beta = 93,26^\circ$  e número

de átomos na célula unitária  $Z = 12$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  encontram-se no **Apêndice A** desta tese.

**Figura 4.3** - (a) Célula unitária cúbica do polimorfo do ácido metabórico  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ; (b) elemento estrutural do polimorfo  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  (hexágono  $\text{B}_3\text{O}_3$ ) e grupos hidroxilas (OH); (c) representação da estrutura coordenada tetraedricamente do polimorfo  $\gamma$  do ácido metabórico com uma rede de ligações covalentes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Por último, a estrutura cristalina do polimorfo cúbico  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  foi publicada originalmente por Zachariassen [4], com uma redeterminação precisa da mesma realizada por Freyhardt, Wiewcke e Felsche [6]. Nesta estrutura, cada átomo de boro está ligado de forma tetraédrica por ligações covalentes a quatro átomos de oxigênio (dois O1 e dois O2), como mostrado na **Figura 4.3(b)**, e cada átomo de oxigênio a dois átomos de boro, criando uma rede tridimensional de tetraedros  $\text{BO}_4$ . O anel de seis componentes  $\text{B}_3\text{O}_3$  tem simetria  $3(\text{C}_3)$ . Em síntese, o polimorfo  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  tem célula unitária cúbica, simetria  $\text{P}\bar{4}3n$ , parâmetro de rede obtido por difração de raios X [4,6],  $a = 8,86 \text{ \AA}$ , e número de átomos na célula unitária  $Z = 24$ . As coordenadas atômicas do polimorfo  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  encontram-se no **Apêndice A** desta tese.

## 4.2 Detalhes Computacionais dos Cálculos DFT

Os cálculos computacionais para as três fases cristalinas dos polimorfos do ácido metabórico foram iniciados a partir das coordenadas atômicas determinadas experimentalmente por cristalografia de raios X [3,7,6], cujos trabalhos foram descritos sinteticamente na seção anterior. Os resultados teóricos foram obtidos no escopo da teoria do funcional da densidade (DFT). O *software* comercial CASTEP [8,9], que usa

ondas planas como base, foi empregado na otimização estrutural para se executar cálculos de minimização da energia das células unitárias [8,9]. Foram utilizados dois funcionais de correlação e troca: o primeiro na aproximação da densidade local (LDA) [10,11] e o segundo na aproximação do gradiente generalizado (GGA), como parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [12]. Como o funcional padrão PBE não consegue descrever bem as forças de van der Waals (vdW) entre as moléculas ou planos de cristais, utilizou-se a correção de energia e dispersão de Tkatchenko-Scheffler (TS) [13], que inclui uma descrição das forças de vdW [14] devido às flutuações de densidade eletrônica [15]. Pseudopotenciais de norma conservada [16] foram usados para descrever os elétrons mais internos (elétrons de caroços de todos os átomos polieletrônicos, não hidrogenóides), cujas configurações eletrônicas de valência são  $2s^2 2p^1$  para o boro,  $2s^2 2p^4$  para o oxigênio. As células unitárias dos cristais ortorrômbicos e monocínicos do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  possuem 264 elétrons (72 internos e 192 de valência), enquanto a estrutura cúbica apresenta 528 elétrons (144 internos e 384 de valência). As otimizações de geometria das células unitárias dos polimorfos do ácido metabórico foram realizadas adotando-se um conjunto de base de ondas planas com energias de corte de 500 e 830 eV.

Em todas as simulações, permitiu-se que as posições atômicas e os parâmetros de rede das células unitárias relaxassem. As seguintes tolerâncias de convergência foram usadas: variação total de energia menor do que  $0,50 \times 10^{-5}$  eV/átomo, força máxima por átomo inferior a 0,01 eV/átomo, pressão menor que 0,02 GPa e deslocamento atômico máximo menor que  $0,10 \times 10^{-3}$  Å. O algoritmo minimizador BFGS foi utilizado para a realização das otimizações das células unitárias [17]. A convergência do campo autoconsistente foi atingida de acordo com os seguintes limites: energia total por átomo com variações menores do que  $0,50 \times 10^{-5}$  eV, energia eletrônica variando abaixo de  $0,125 \times 10^{-6}$  eV numa janela de convergência de três ciclos. Depois de se tentar várias energias para diferentes conjuntos de bases, obteve-se que os parâmetros de rede praticamente deixam de variar para energias de corte superiores a 830 eV, e portanto este valor é próprio para a realização dos cálculos das propriedades eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  a partir de suas células unitárias otimizadas.

A grade de pontos  $\mathbf{k}$  de Monkhorst-Pack [17] foi usada para varredura das zonas de Brillouin (ZB) de maneira a se avaliar integrais no espaço recíproco, com a  $2 \times 1 \times 2$  para o polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  e a  $2 \times 2 \times 2$  para os polimorfos  $\beta, \gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ .

Os orbitais de fronteira Kohn-Sham, HOMO e LUMO, para a molécula isolada do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  e para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  no ponto  $\Gamma$ , foram obtidas no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> utilizando-se o *software* comercial DMOL3 [18]. Os cálculos foram realizados usando-se também o funcional de correlação GGA+TS e o conjunto de bases DNP (*Double Numerical plus Polarization*), que tem uma precisão similar àquela obtida utilizando o CASTEP para os cristais. A absorção óptica  $\alpha(\omega)$  e a função dielétrica complexa  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$  para os polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico foi calculada no nível GGA+TS<sub>830</sub> segundo o mesmo esquema descrito em trabalhos anteriores [18–25].

### 4.3 Características Estruturais dos Polimorfos do Ácido Metabórico

Comparações entre os parâmetros de rede experimentais da célula unitária de cada um dos polimorfo  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico e os resultados teóricos (obtidos usando os funcionais de troca e correção LDA, GGA puros e com correções de dispersão TS, com energia de corte de 830 eV para o conjunto base de ondas planas) podem ser realizadas consultando-se a **Tabela 4.1**. Para o polimorfo  $\alpha$ , os parâmetros de rede calculados no nível LDA são subestimados, com valores que se tornam piores com o crescimento da energia de corte, um resultado já esperado por causa do típico efeito de superestimativa das ligações que ocorre com o LDA. Por outro lado, o funcional puro GGA fornece uma descrição melhorada das ligações de hidrogênio, mas usualmente leva a parâmetros da rede que são um pouco maiores em relação aos experimentais. A melhor concordância com os dados experimentais é observada quando se leva em consideração as interações dispersivas através do esquema TS [13], com erros menores que 0,1 Å para  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Neste caso, a célula unitária predita pelos cálculos DFT é somente cerca de 2,9 % menor do que as experimentais. Isto indica que a incorporação das interações de vdW nas simulações teóricas é fundamental para uma boa descrição das propriedades estruturais dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ .

Para o polimorfo  $\beta$  do ácido metabórico, cuja estrutura é a de um cristal polimérico, o erro obtido pela utilização do funcional GGA<sub>830</sub> para o parâmetro de rede  $a$  é de 0,51 Å. As estimativas para os parâmetros de rede  $b$  e  $c$  são mais precisas, com desvios de 0,05 e 0,11 Å relativas aos dados de difração de raios X. É interessante que a inclusão de forças dispersivas melhora estas figuras ainda mais,

**Tabela 4.1** - Parâmetros de rede para os polimorfos ortorrômbico, monoclinico e cúbico do ácido metabórico de acordo com os cálculos DFT nos níveis LDA, GGA-PBE e GGA+TS com energia de corte de 500 e 830 eV.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  são dados em Å e os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em graus.

Polimorfo / Nível DFT	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\Delta\gamma$
<b><math>\alpha</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Exp. [3]</b>	<b>8,05</b>	<b>-</b>	<b>9,69</b>	<b>-</b>	<b>6,26</b>	<b>-</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>-</b>
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>500</sub>	7,90	-0,15	9,40	-0,28	6,10	-0,16	90,0	90,0	90,0	-
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>830</sub>	7,74	-0,31	9,30	-0,39	5,80	-0,46	90,0	90,0	90,0	-
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>500</sub>	9,35	1,30	10,25	0,56	10,01	3,75	90,0	90,0	90,0	-
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>830</sub>	8,16	0,11	9,59	-0,10	7,45	1,19	90,0	90,0	90,0	-
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>500</sub>	8,25	0,21	9,84	0,15	6,36	0,10	90,0	90,0	90,0	-
$\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>830</sub>	7,97	-0,08	9,60	-0,09	6,20	-0,06	90,0	90,0	90,0	-
<b><math>\beta</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Exp. [6]</b>	<b>7,12</b>	<b>-</b>	<b>8,84</b>	<b>-</b>	<b>6,77</b>	<b>-</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>93,26</b>	<b>-</b>
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>500</sub>	7,21	0,09	8,90	0,06	6,64	-0,13	90,0	90,0	93,05	-0,21
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>830</sub>	6,77	-0,35	8,77	-0,08	6,57	-0,20	90,0	90,0	94,13	0,87
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>500</sub>	8,68	1,56	8,85	0,01	7,31	0,54	90,0	90,0	82,83	10,43
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>830</sub>	7,63	0,51	8,89	0,05	6,88	0,11	90,0	90,0	89,52	-3,74
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>500</sub>	7,79	0,66	8,98	0,14	6,96	0,19	90,0	90,0	89,69	-3,57
$\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>830</sub>	7,12	0,00	8,90	0,06	6,68	-0,09	90,0	90,0	94,15	0,89
<b><math>\gamma</math>-(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: Exp. [6]</b>	<b>8,88</b>	<b>-</b>	<b>8,88</b>	<b>-</b>	<b>8,88</b>	<b>-</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>90,0</b>	<b>-</b>
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>500</sub>	8,84	-0,04	8,84	-0,04	8,84	-0,04	90,0	90,0	90,0	-
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> LDA <sub>830</sub>	8,76	-0,12	8,76	-0,12	8,76	-0,12	90,0	90,0	90,0	-
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>500</sub>	9,09	0,21	9,09	0,21	9,09	0,21	90,0	90,0	90,0	-
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA <sub>830</sub>	8,94	0,06	8,94	0,06	8,94	0,06	90,0	90,0	90,0	-
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>500</sub>	8,97	0,09	8,97	0,09	8,97	0,09	90,0	90,0	90,0	-
$\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub> GGA+TS <sub>830</sub>	8,89	0,01	8,89	0,01	8,89	0,01	90,0	90,0	90,0	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

com o parâmetro de rede  $a$  tendo exatamente o mesmo valor que o medido, enquanto o parâmetro  $b$  ( $c$ ) é 0,06 Å maior (0,09 Å menor) do que o obtido pela difração de raios X. Ao se notar que as cadeias poliméricas do polimorfo  $\beta$  do ácido metabórico está disposta ao longo do eixo  $b$  (ver **Figura 4.2(a)**), é razoável se inferir que as forças dispersivas exercem um papel importante na estabilização da estrutura cristalina ao longo das direções  $a$  e  $c$ , o último caso envolvendo uma contribuição mais significativa das ligações de hidrogênio. O ângulo  $\beta$  para a simulação no nível GGA+TS é precisamente 0,89° maior do que o valor experimental, enquanto no nível LDA de cálculo DFT ele é somente um pouco mais próximo, com 0,87° de desvio. Entretanto, o volume da célula unitária calculado por DFT é somente 0,8% menor do que aquele obtido por difração de raios X, e se compara muito favoravelmente com as estimativas

de erro de 9,7% e -8,6% que se obtém com os níveis de cálculo GGA e LDA, respectivamente.

Para o polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico, que é um cristal de ligações covalentes, o parâmetro de rede  $a$  calculado por LDA é 0,12 Å menor do que o da célula unitária medida através de difração de raios X. Em contraste, o funcional GGA puro prediz um valor que é 0,06 Å maior. Mesmo para esta estrutura de caráter covalente, onde se espera que as forças de vdW não sejam dominantes, a inclusão de efeitos dispersivos melhora a descrição, com os resultados no nível de cálculo GGA+TS para  $a$  sendo somente 0,01 Å maior do que o medido. O volume da célula unitária calculado no nível GGA+TS é somente cerca de 0,3% maior do que o valor experimental.

De um modo geral, pode se concluir que a consideração de um bom esquema para melhor descrever o termo de dispersão leva a predições significativamente mais precisas para todos os polimorfos do ácido metabórico, especialmente o molecular  $\alpha$  e o polimérico  $\beta$ , mas também é relevante para o polimorfo  $\gamma$  de caráter covalente. Por esta razão, iremos considerar no restante deste capítulo somente os resultados obtidos no nível GGA+TS<sub>830</sub>. Resultados mais detalhados sobre as propriedades estruturais, como as posições atômicas e ângulos de ligação encontram-se no material suplementar referente a este capítulo, incluído no **Apêndice A**.

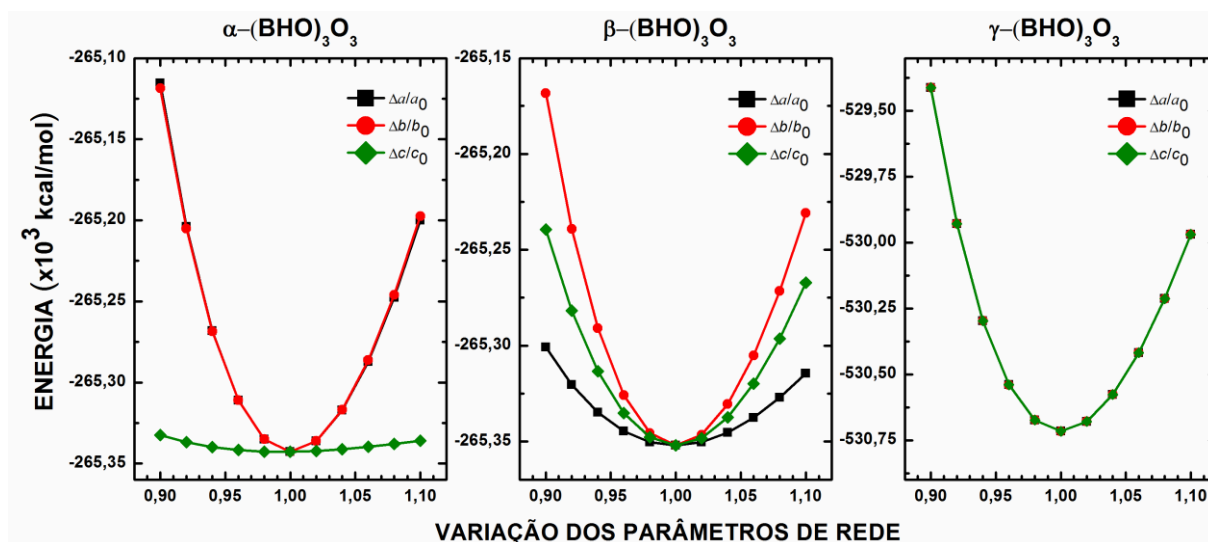
O comportamento da energia total da célula unitária  $E_{cell}$  calculada no nível GGA+TS<sub>300</sub> para os três polimorfos do ácido metabórico em função da variação dos parâmetros de rede é apresentado na **Figura 4.4**. Para o polimorfo  $\alpha$  há uma assimetria entre as curvas  $E_{cell}$  obtidas variando  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Pode se observar que a curvatura de  $E_{cell}$  muda muito mais significativamente para variações de  $a$  e  $b$  do que para variações de  $c$ , o que nos leva a concluir que o polimorfo  $\alpha$  é muito mais suave na direção  $c$  (a direção de empilhamento), o que é causado certamente pelo fraco caráter das interações interplanares.

No caso do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico, o comportamento de  $E_{cell}$  é único para cada direção, com deformações ao longo de  $a$  exibindo as menores variações  $\Delta E_{cell}$ , deformações ao longo de  $c$  proporcionando uma curvatura intermediária e deformações ao longo de  $b$  produzindo a maior variação da energia. Assim, a rigidez do polimorfo  $\beta$  do ácido metabórico deve crescer para deformações ao longo de  $a$ ,  $c$  e  $b$ , nesta ordem. Finalmente, para o polimorfo cúbico  $\gamma$ , as curvas



$E_{cell}$  são perfeitamente simétricas, revelando-o como material altamente isotrópico em termos de suas propriedades mecânicas.

**Figura 4.4** - Energia total  $E_{cell}$  das células unitárias do ácido metabórico  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O calculada DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> como função dos desvios dos parâmetros da rede  $\Delta a/a_0$ ,  $\Delta b/b_0$  e  $\Delta c/c_0$  em relação aos parâmetros convergidos da célula unitária  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$ , respectivamente, para cada polimorfo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

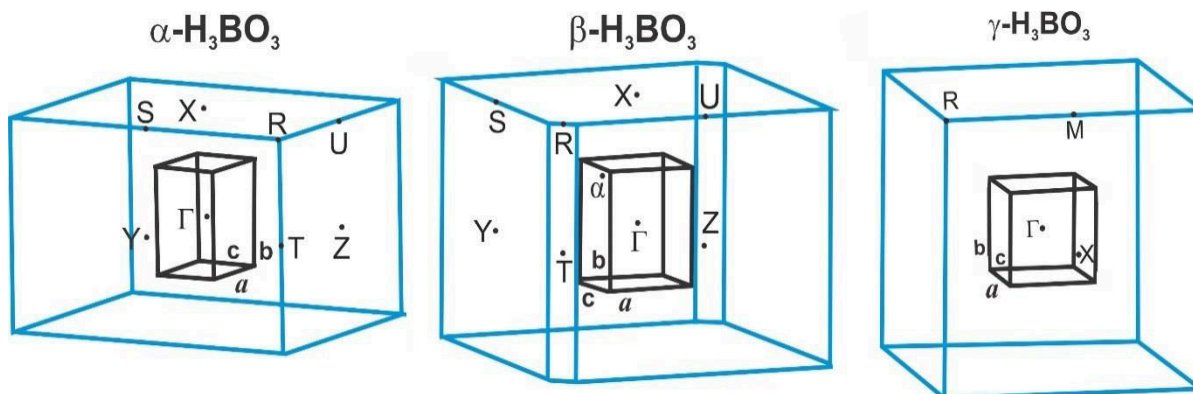
É bem conhecido [26] o comportamento dos polimorfos do ácido metabórico (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> quando aquecidos. Kracek *et al.* [27] mostraram que a fase cúbica é a mais estável e a mais densa entre todas as formas cristalinas do ácido metabórico. Nossos resultados obtidos com a DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub> confirmam este resultado experimental já que a energia de formação do polimorfo  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O é da ordem de  $-530,0 \times 10^3$  kcal/mol, enquanto a dos polimorfos  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> é da ordem de  $-265,0 \times 10^3$  kcal/mol (portanto, os dois têm aproximadamente a mesma estabilidade), como pode ser visto na **Figura 4.4**.

Deve-se destacar que o fato de termos obtido que o polimorfo  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> é ligeiramente mais estável do que o  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> pode depender do nível de cálculo utilizado. Por exemplo, uma descrição limitada das interações de vdW pode levar a uma subavaliação mais importante do seu papel na estabilidade do polimorfo  $\alpha$  do que na estabilidade do  $\beta$ , o que levaria esta última forma a ser mais estável do que a primeira. Certamente uma melhor descrição das interações de vdW pode levar a



modificações nas estabilidades dos polimorfos  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, tornando o primeiro mais estável que o último

**Figura 4.5** - Primeira zona de Brillouin (ZB) para cada um dos polimorfos  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabórico. Estão indicados os pontos de alta simetria utilizados nos gráficos das estruturas de bandas.



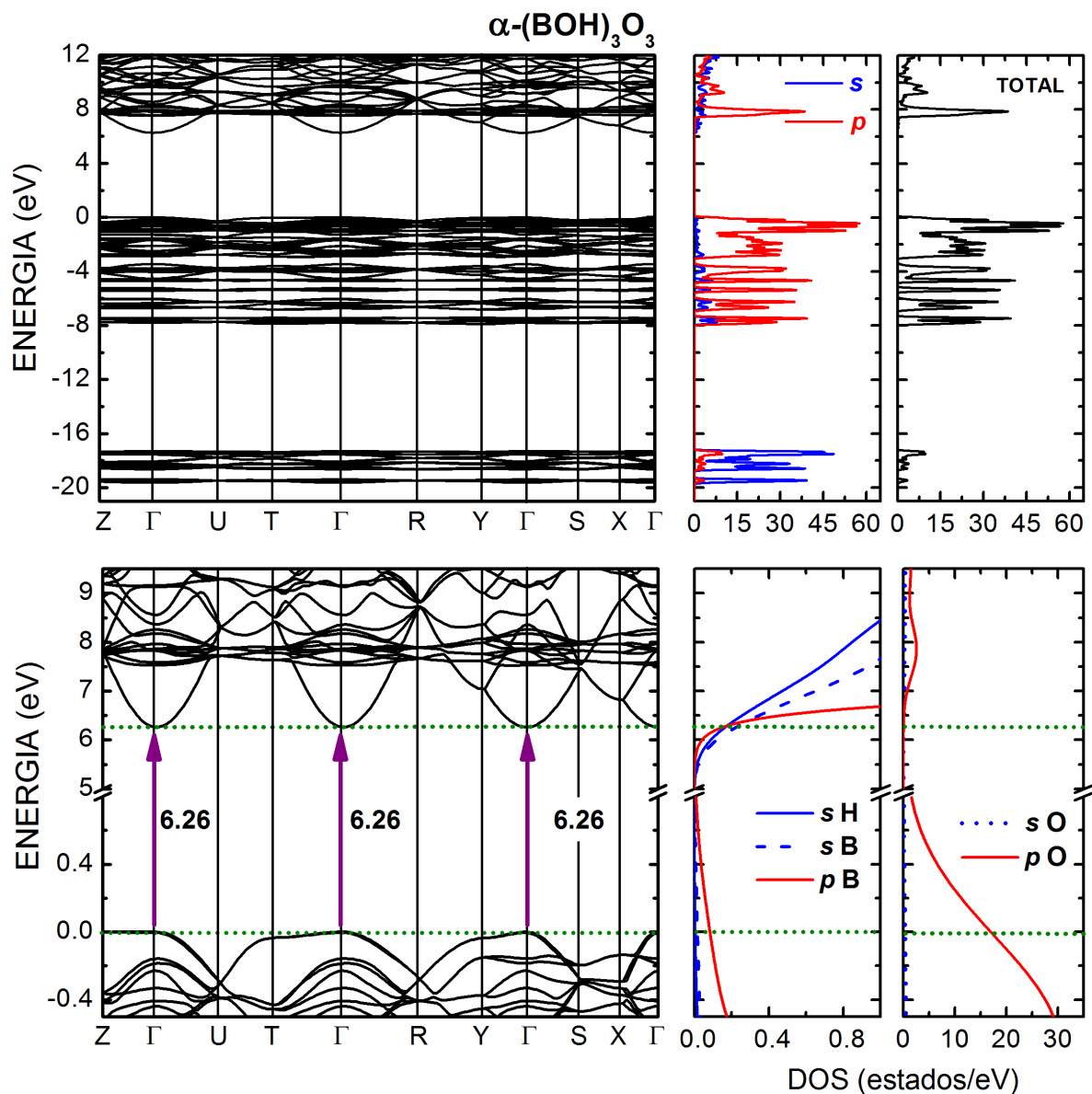
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4 Propriedades Eletrônicas dos Polimorfos do Ácido Metabórico

A estrutura eletrônica de Kohn-Sham para as bandas de energia dos polimorfos do ácido metabórico tem seus pontos de alta simetria definidos na primeira zona de Brillouin, como apresentados na **Figura 4.5**. A origem dos gaps de energia é mister de deles, com suas bandas eletrônicas determinando as propriedades de ópticas e de transporte de carga dos polimorfos, e a densidade de estados indicando o papel de cada banda nas propriedades. A estrutura de bandas completa (em torno da região do *gap* de energia) para cada polimorfo é apresentada no topo (na parte de baixo) das **Figuras 4.6, 4.7 e 4.8** para os polimorfos  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabórico, respectivamente, juntamente como dois painéis laterais para a densidade de estados parcial (PDOS, mais à esquerda) e total (DOS, mais à direita.).

O ponto  $\Gamma(0,0,0)$  é localizado no centro da primeira ZB. No caso do polimorfo  $\alpha$ , os pontos: X, Y, e Z estão localizados nos centros das faces da primeira ZB, tendo coordenadas  $(0,0, 0,5, 0,0)$ ,  $(-0,5, 0,0, 0,0)$  e  $(0,0, 0,0, 0,5)$ ; S e T estão localizados no meio de arestas, tendo coordenadas  $(-0,5, 0,5, 0,0)$  e  $(-0,5, 0,0, 0,5)$ ; o ponto R está localizado no vértice, tendo coordenadas  $(-0,5, 0,0, 0,5)$ .

**Figura 4.6** – Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de -21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H s, B s, B p, O s e O p (painel central); a densidade total dos estados para os orbitais s, p (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No caso do polimorfo  $\beta$ , os pontos: X, Y, Z e T estão localizados nos centros das faces da primeira ZB, tendo coordenadas (0,0, 0,5, 0,0), (-0,5, 0,0, 0,0), (0,0, 0,0, 0,5) e (-0,5, 0,0, 0,5); S, R e U estão localizados no meio de arestas, tendo coordenadas (-0,5, 0,5, 0,0), (-0,5, 0,5, 0,5) e (0,0, 0,5, 0,5); o ponto de baixa simetria

$\alpha(-0,23, 0,23, 0,23)$  determina a localização do máximo da banda de valência, que dá origem a um dos *gaps* indiretos de 6,56 eV.

No caso do polimorfo  $\gamma$ , o ponto M está localizado no meio de uma aresta da primeira ZB, tendo coordenada (0,50, 0,50, 0,00), M determinando a localização do máximo da banda de valência que dá origem ao *gap* direto de 7,98 eV; o ponto R está localizado num dos vértices, tendo coordenada (0,50, 0,50, 0,50); o ponto X(0,50, 0,00, 0,00) é um ponto de baixa simetria.

Na estrutura de bandas para o polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico pode se observar um conjunto de bandas de valência entre -8,0 eV e 0,0 eV com forte caráter *p* (ver topo da **Figura 4.6**), e bandas profundas entre -20,0 e -17,0 eV que se originam principalmente de estados *s*.

A banda de condução começa em torno de 6,0 eV com um mínimo aproximadamente parabólico no ponto  $\Gamma$  e um denso conjunto de bandas em aproximadamente 8,0 eV com elevada densidade de estados, principalmente devido a orbitais *p*. A observação mais de perto (ver parte de baixo da **Figura 4.6**) da principal banda relativa ao *gap* revela que o topo de sua banda de valência é muito plana, especialmente ao longo das linhas  $\Gamma \rightarrow Z$ ,  $\Gamma \rightarrow T$  e  $\Gamma \rightarrow Y$  com máximo no ponto  $\Gamma$ , resultando na existência de uma transição eletrônica valência  $\rightarrow$  condução de *gap* direto igual a 6,26 eV.

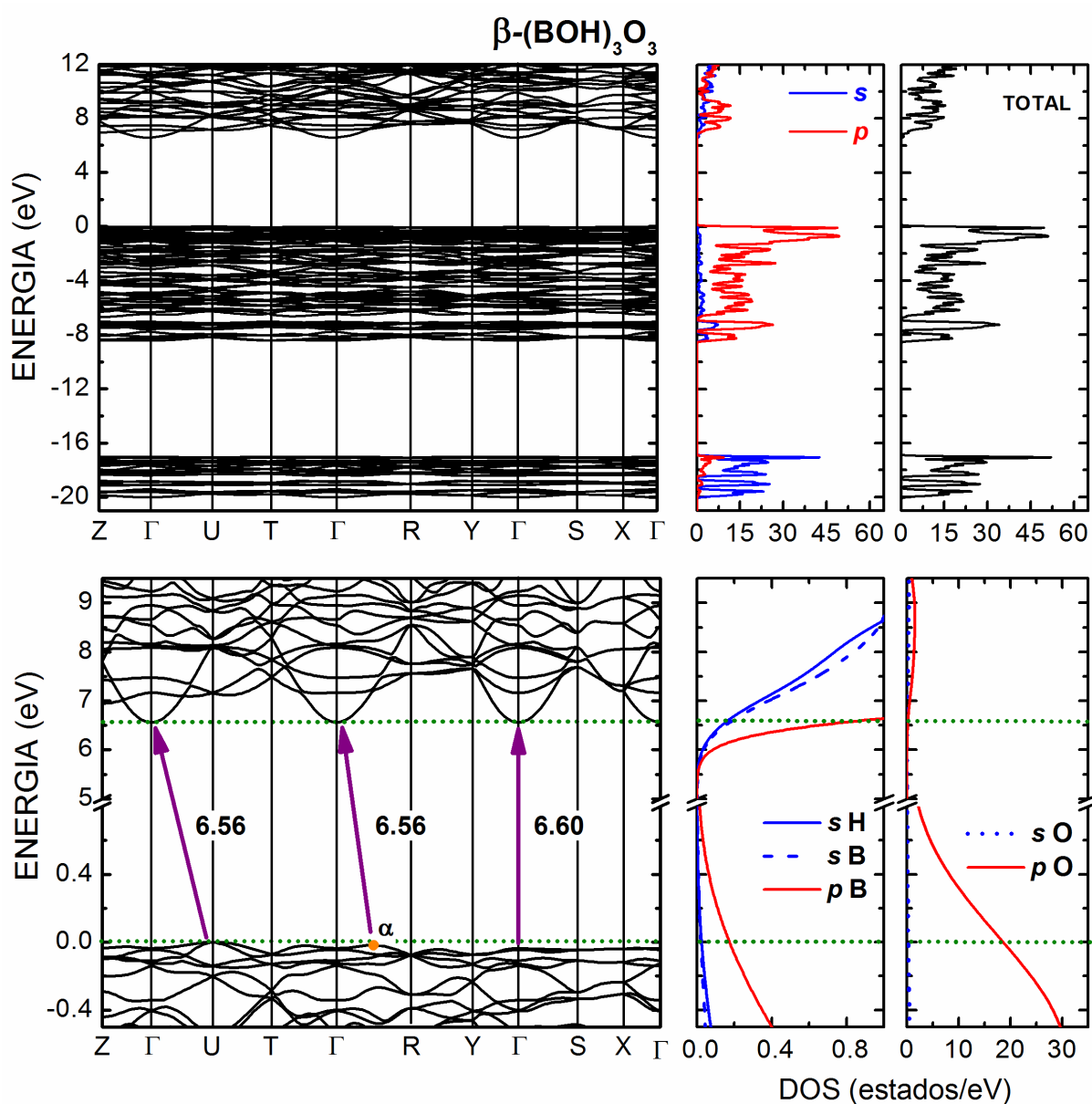
O máximo na banda de valência se origina principalmente de estados O *2p*, com contribuição menor dos níveis B *2p*, enquanto a parte de baixo da banda de condução tem contribuições dos orbitais atômicos B *2p*, H *1s* e O *2p*. Isto pode ser contrastado com o polimorfo 2A do ácido bórico, que exhibe um *gap* indireto de 6,25 eV e um *gap* direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) de 6,35 eV, com condições orbitais similares para as bandas de fronteira.

Como o polimorfo 2A do ácido bórico transforma-se na fase  $\alpha$  do ácido metabórico por um aquecimento de 80 – 100°C, uma transição do tipo do *gap* eletrônico de indireto para direto pode ser realizada ao se variar a temperatura da amostra sólida do ácido bórico. Deve ser lembrado, entretanto, que os cálculos DFT tendem a subestimar os valores dos *gaps* das bandas de energia (nem mais e nem sempre (!) atualmente, porém), em comparação a resultados experimentais.

Qualitativamente a estrutura de bandas do polimorfo monoclinico polimérico  $\beta$  tem algumas similaridades com o polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  – ver **Figura 4.7**. Por

exemplo, a banda de valência ocorre aproximadamente no mesmo intervalo de energia e se originam dos mesmos estados atômicos, aproximadamente. Entretanto, a densidade das bandas de valência no polimorfo  $\beta$  é maior, com gaps de energia menores sendo observados entre -9,0 eV e 0,0 eV.

**Figura 4.7** - Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de -21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H s, B s, B p, O s e O p (painel central); densidade total dos estados para os orbitais s, p (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O mínimo da banda de condução ainda ocorre no ponto  $\Gamma$  com uma quantidade significativa de dispersão, mas com as bandas de condução próximas sendo um pouco deslocadas para energias menores – ver parte de baixo da **Figura 4.7**. O mínimo da banda de condução origina-se principalmente de níveis B  $2p$ . Dois gaps indiretos de 6,56 eV ocorrem envolvendo as transições  $U \rightarrow \Gamma$  e  $\alpha \rightarrow \Gamma$ , enquanto existe também um gap direto  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de 6,60 eV. A banda de valência mais extrema é menos plana do que aquela observada para o polimorfo  $\alpha$ .

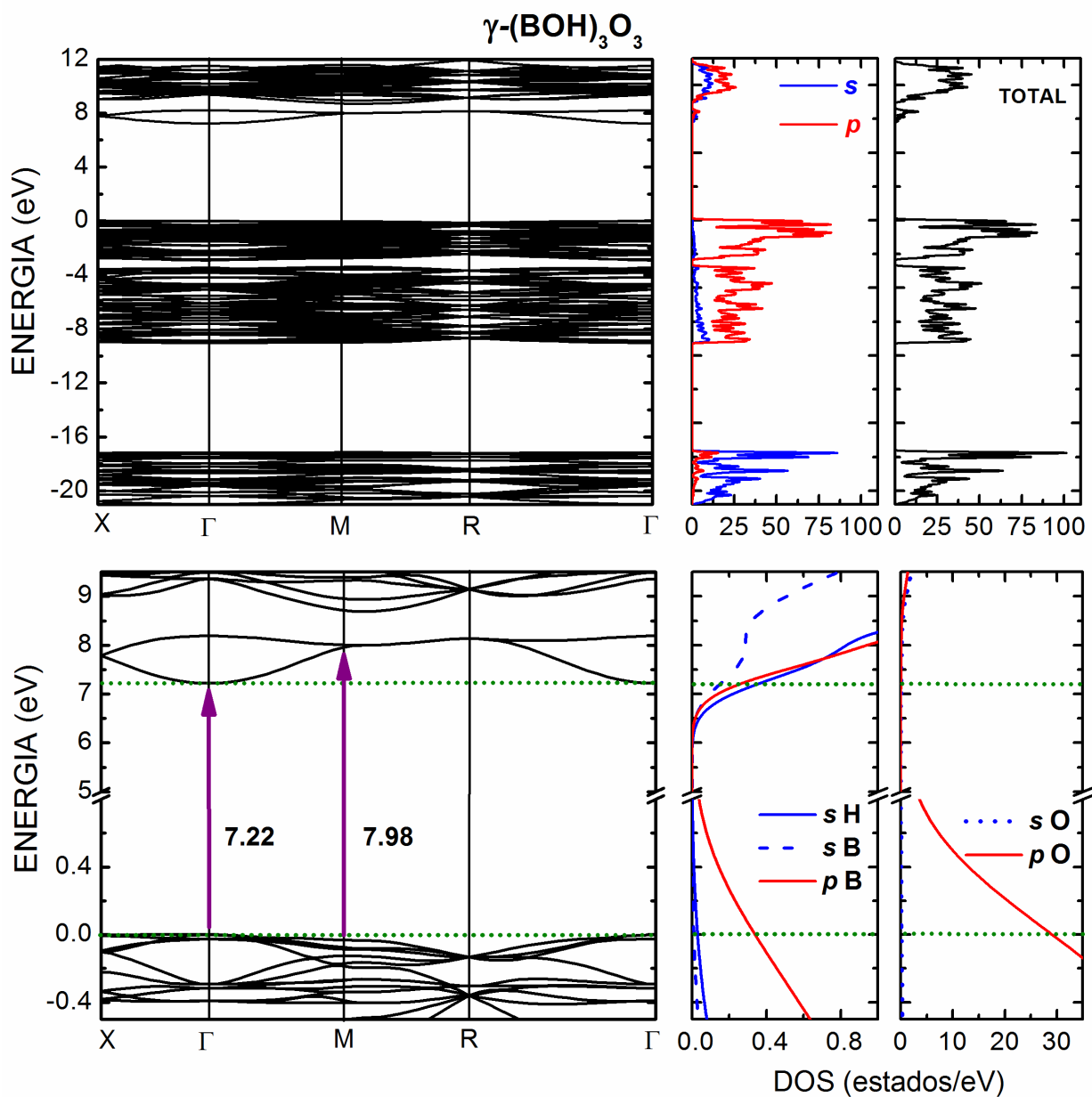
Considerando agora a estrutura de bandas e densidade de estados para o polimorfo  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> apresentados na **Figura 4.8**, pode se discernir um conjunto de bandas de valência abaixo de - 17,0 eV (principalmente do tipo  $s$ ) e dois conjuntos de bandas de valência densas entre - 9,0 eV e - 4,0 eV, e entre - 3,5 eV e 0,0 eV, respectivamente. Estes dois conjuntos têm forte caráter  $p$ , mas com alguma contribuição dos orbitais  $s$ , principalmente para os valores mais baixos de energia.

Na banda de condução, há duas curvas distintas entre 7,0 eV e 8,0 eV, e um conjunto denso de bandas acima de 9,0 eV – ver a parte de baixo da **Figura 4.8**. Tanto o mínimo da banda de condução quanto o máximo da banda de valência estão no ponto  $\Gamma$ , o que dá origem a um *gap* direto  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  de 7,22 eV. Há também um *gap* direto secundário de 7,98 eV no ponto M. Como ocorreu para os outros polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ , o topo da banda de valência tem origem ligada aos estados O  $2p$  e B  $2p$ , enquanto o fundo da banda de condução tem significante contribuições dos estados H  $1s$ , B  $2p$  e B  $2s$  em ordem decrescente de importância relativa.

De maneira a melhor se entender a natureza dos orbitais de Kohn-Sham próximos do principal gap de energia, foram calculados os orbitais moleculares de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para a molécula isolada do ácido metabórico no nível GGA+TS<sub>830</sub>. Eles são mostrados na **Figura 4.9**, juntamente com a estimativa de 8,09 eV para o gap de energia HOMO-LUMO. Orbitais equivalentes para os cristais dos polimorfos, HOBV (*Highest Occupied Valence Band*) e LUCB (*Lowest Unoccupied Conduction Band*) em  $\Gamma$  são mostrados na **Figura 4.10**. O HOMO da molécula do ácido metabórico apresenta um conjunto principal de três grandes lobos do tipo  $p$  nos oxigênios O3, O5 e O6 (ver nomenclatura dos átomos na **Figura 4.1(b)**), e um conjunto secundário de lobos de tamanho menor em O1 e O2. Há também um muito pequeno par de lobos do tipo  $p$  em O4. O LUMO, por outro lado, exibe estruturas do tipo  $\pi$  que surgem do anel

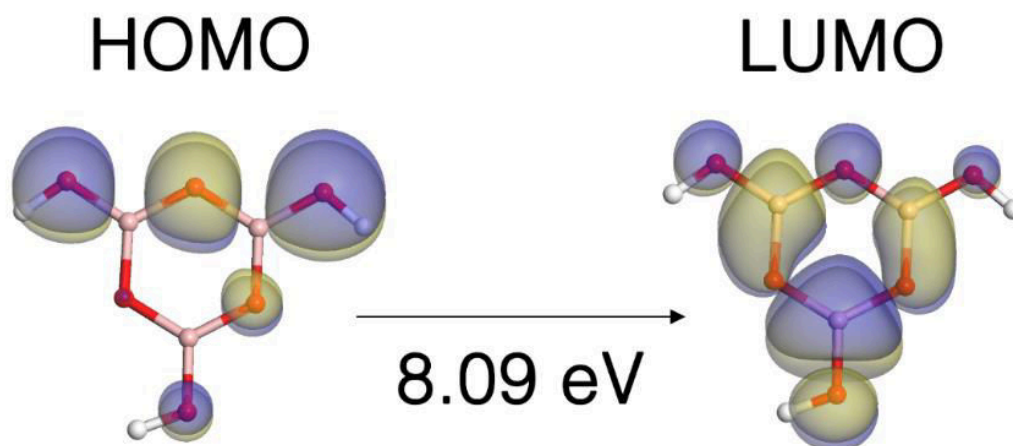
$B_3O_3$  formado por três átomos de boro e seus oxigênios adjacentes. Os lobos do tipo  $p$  em O1 são maiores do que aqueles observados no HOMO, enquanto os lobos em O3, O5 e O6 são menores. Pode se afirmar que, para o estado HOMO os elétrons estão mais localizados fora do anel  $B_3O_3$ , enquanto no caso do LUMO eles preferem ficar no anel.

**Figura 4.8** - Estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\gamma$ - $(BOH)_3O_3$ . Topo: estrutura de bandas eletrônica completa na faixa de energia de -21 a 12 eV (painel esquerdo); densidade de estados para os orbitais H s, B s, B p, O s e O p (painel central); densidade total dos estados para os orbitais s, p (painel direito). Embaixo: *close-up* da região do gap de energia da estrutura de bandas e densidade eletrônica de estados do polimorfo  $\gamma$ - $(BOH)_3O_3$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4.9** - O mais elevado (em energia) orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo (em energia) orbital molecular desocupado da banda de condução (LUMO) para a molécula isolada do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Eles foram calculados, ambos, no nível GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo Prof. Ewerton W. S. Caetano.

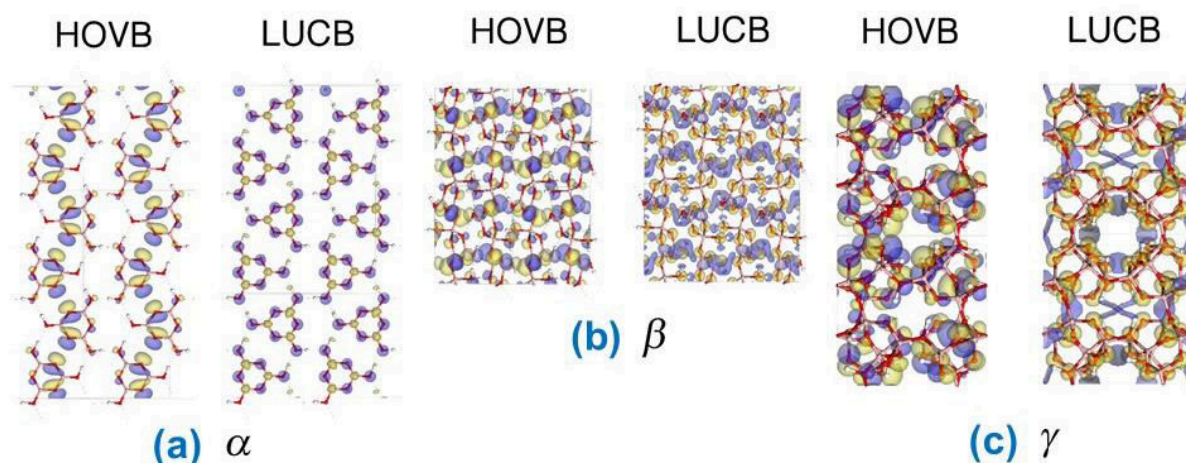
Analisando-se agora os orbitais HOVB e LUCB do polimorfo  $\alpha$  (ver **Figura 4.10(a)**), pode-se ver que para o HOVB tem-se um conjunto difuso de estruturas do tipo  $p$  nos átomos O4 e O5, que estão nas monocamadas de moléculas de ácido metabórico, formando um padrão *zig-zag* em toda a estrutura. Estruturas mais delineadas do tipo  $p$  podem ser vistas em O1, O2 e O3, onde o primeiro e o último oxigênio estão envolvidos em ligações com hidrogênios. Para o LUCB, por outro lado, pode-se notar a existência de um padrão alternado de superfícies do tipo  $sp$  em torno de átomos de oxigênio com fase positiva (azul) e átomos de boro com fase negativa (amarela). Neste caso, o padrão do tipo  $\pi$  observado na molécula isolada do ácido metabórico está ausente. Lobos  $sp$  concentrados podem também ser vistos nos átomos H1 e H3, os quais formam ligações de hidrogênio.

No polimorfo polimérico  $\beta$  (ver **Figura 4.10(b)**) não é fácil discernir as configurações eletrônicas, mas uma análise cuidadosa revela que o estado HOVB tem um conjunto estendido de isosuperfícies do tipo  $p$  em torno dos átomos de oxigênio O1, O3 e mais concentradas em O2, O4, O5 e O6 (rever nomenclatura dos átomos na **Figura 1(b)**). Para o estado LUCB, os átomos de oxigênio exibem estruturas do tipo  $sp$  enquanto os átomos de boro são envolvidos por grandes lobos do tipo  $sp$  localizados acima e abaixo do plano molecular e se estendendo para as mais próximas



cadeias poliméricas adjacentes. Os átomos de hidrogênio também um pouco de isosuperfícies *sp* em torno deles, o que se aproxima em muitos aspectos da configuração dos orbitais para o polimorfo  $\alpha$ . Finalmente, para o polimorfo cúbico  $\gamma$  de ligações covalentes, o estado HOVB é formado de isosuperfícies do tipo *p* nos átomos O2 do anel B3O3 (ver Figura 4.1(b)) e no átomo O1 que os conecta. Como estas isosuperfícies estão orientadas ao longo de orientações distintas em três dimensões para cada unidade molecular, a vizinhança eletrônica para este orbital tem que ser aproximadamente isotrópica. O orbital LUCB, por outro lado, tem características do tipo *sp* nos átomos O1 e O2, e uma sobreposição de orbitais *s* para os hidrogênios vizinhos (lobos azuis), enquanto os átomos de boro não contribuem de forma significativa.

**Figura 4.10** – O mais alto (em energia) orbital ocupado da banda de valência (HOVB) e o mais baixo (em energia) orbital desocupado da banda de condução (LUCB) dos polimorfos (a)  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, (b)  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e (c)  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Eles foram calculados, todos, no nível GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo Prof. Ewerton W. S. Caetano.

#### 4.5 Propriedades Ópticas dos Polimorfos do Ácido Metabórico

A função dielétrica eletrônica complexa dependente da energia,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , para os polimorfos  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> foram calculadas no nível GGA+TS<sub>830</sub> considerando luz polarizada ao longo dos planos (100), (010) e (001), e também para uma amostra policristalina. Como todas as transições eletrônicas são estimadas ocorrer acima de 6,2 eV para os polimorfos do ácido

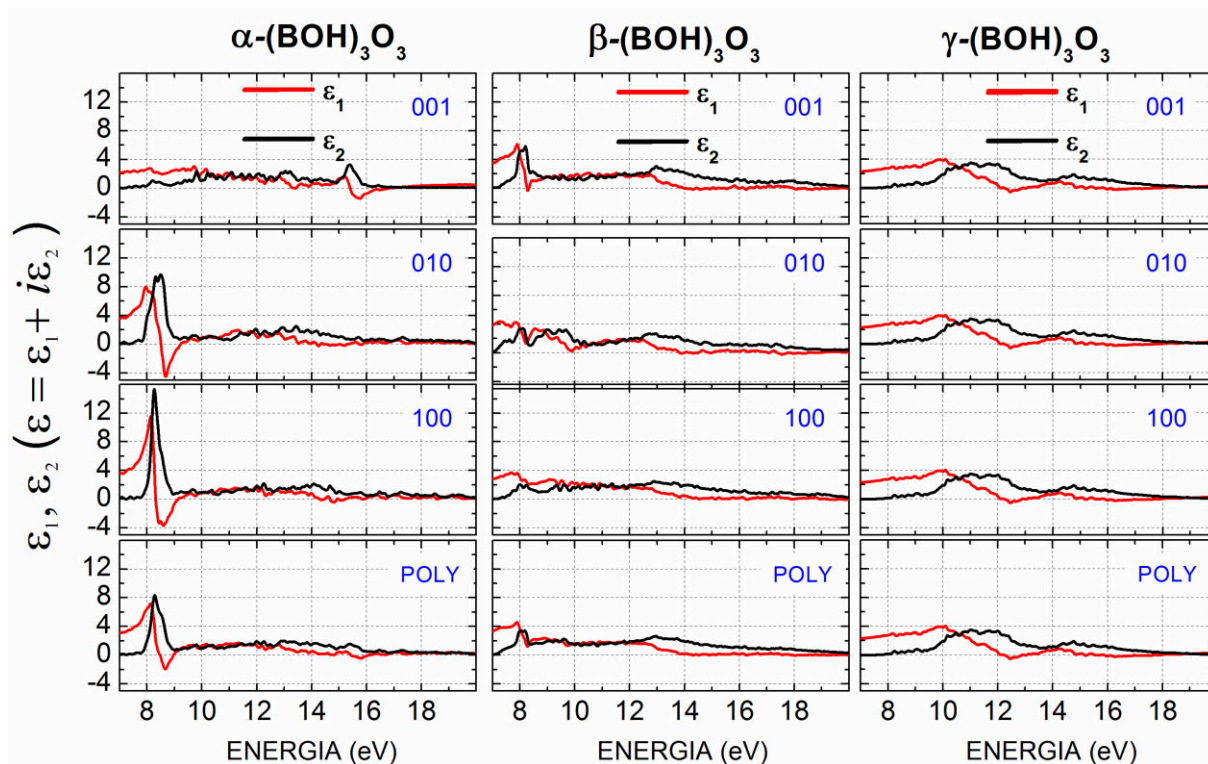


metabórico, a limitação de nosso equipamento de medida de absorção óptica nos impediria, caso tivéssemos as amostras, de conseguir obter os dados experimentais para comparação com os resultados teóricos. Além disto, de acordo com a ampla revisão da literatura que foi efetuada durante o desenvolvimento desta tese, não há nenhum dado experimental publicado sobre as propriedades ópticas do ácido metabórico no estado sólido.

Os resultados para os cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> da função dielétrica eletrônica do polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico são mostrados na **Figura 4.11**, painel do lado esquerdo. Eles revelam uma marcante assimetria com respeito à polarização da luz incidente. Para a luz polarizada ao longo do plano 001 (que é perpendicular às monocamadas de ácido metabórico no caso do polimorfo  $\alpha$ ), podemos notar a existência de máximos em  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  próximos de 15,3 eV ( $\epsilon_1 = 3,5$ ), mas ambas as componentes possuem menos características do que as observadas para as direções 100 e 001 (que são paralelas às monocamadas de ácido metabórico no caso do polimorfo  $\alpha$ ), exibindo picos pronunciados próximos de 8 eV ( $\epsilon_1 = 8,0$  para a polarização 010 e 12 para a polarização 100) relacionados à transições da banda de valência (orbitais O 2p) para a de condução (orbitais H 1s, B 2s) com elevadas densidade de estados (ver **Figuras 4.6-8**) e máximos na DOS em aproximadamente 8 eV. O caso policristalino é muito similar ao 010.

Os resultados para os cálculos DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub> da função dielétrica eletrônica do polimorfo  $\beta$  do ácido metabórico são mostrados na **Figura 4.11**, painel central. A função dielétrica ao longo das três direções de polarização investigadas (100, 010 e 001) possui interessantes características próximas de 8,0 eV, que é também devido a transições envolvendo estados de valência do tipo O 2p e estados de condução H 1s e B 2s, como ocorreu para o polimorfo  $\beta$ . Entretanto, os máximos são menos intensos, o que é provavelmente devido à menor densidade de estados da banda de condução próximo de 8,0 eV em comparação àquela da fase ortorrômbica. Acima de 10,0 eV, a componente real e a imaginária da função dielétrica exibe pequena variação. Para energias abaixo de 10,0 eV, diferentes estados de polarização da luz incidente levam a perfis distintos da função dielétrica, aquele em 001 exibindo um bem definido máximo em 7,9 eV, aquele em 010 tendo uma larga estrutura de picos na região, e finalmente em 100 a função dielétrica sendo mais suave. Para a simulação da amostra policristalina, a função dielétrica também apresenta um máximo em 8,0 eV.

**Figura 4.11** - Função dielétrica complexa  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  calculada por DFT para os polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> considerando a luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos de 001, 010 e 100 e uma amostra policristalina (POLY). As curvas vermelhas representam a parte real  $\epsilon_1(\omega)$ , enquanto as curvas pretas retratam a parte imaginária  $\epsilon_2(\omega)$ .

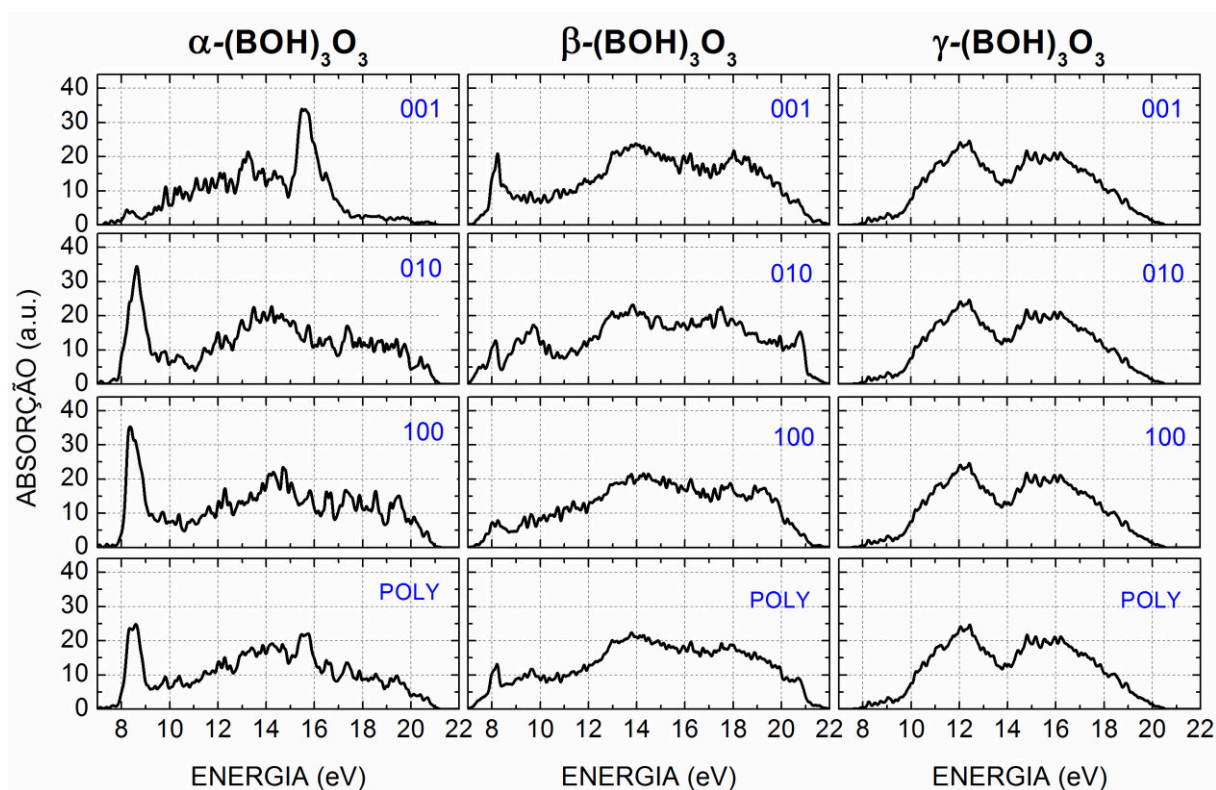


Fonte: Elaborada pelo autor.

Por último, pode se observar que as componentes da função dielétrica para o polimorfo  $\gamma$  do ácido metabórico são muito isotrópicas, praticamente independentes do tipo de polarização da luz incidente, o que é devido ao caráter isotrópico do polimorfo  $\gamma$ . A parte real da função dielétrica cresce suavemente entre 7,0 e 10,0 eV, e decresce entre 10 eV e 12,5 eV. Note-se que não há máximos e mínimos bem definidos já que a densidade de estados é suave e as bandas correspondentes têm dispersão mais intensa (ver painel do lado direito da **Figura 4.12**).

As absorções ópticas no UV-Vis para os três polimorfos do ácido metabórico, calculadas por DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>, estão apresentadas na **Figura 4.12**. Elas são proporcionais à componente  $\epsilon_2$  da função dielétrica completas, de modo que suas principais características já foram descritas. A espectroscopia UV-Vis tradicional tem um intervalo de medições possíveis em comprimentos de onda acima de 200 nm

**Figura 4.12** - Absorção óptica dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  considerando a luz polarizada incidente no cristal ao longo dos planos de 001, 010 e 100 e de uma amostra policristalina (POLY) calculada no nível GGA+TS<sub>830</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

enquanto os resultados teóricos apresentados neste capítulo preveem absorção óptica dos três polimorfos do ácido metabórico para comprimentos de onda menor ou em torno de 200 nm. Então, não é possível realizar comparações com dados experimentais pois eles não se encontram disponíveis na literatura, e nem seria possível a sua medição com os equipamentos disponíveis na UFC.

## Referências do Capítulo 4

- [1] Grigorovskaya, V. A.; Shashkin, D. P.; Zapadinskii, B. I. Low-Temperature Transformations of Orthoboric Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2009**, 3 (4), 656–660.
- [2] Becher, H. J. Metaboric Acid. In *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*; Brauer, G., Ed.; Academic Press: New York, 1963; p 791.
- [3] Peters, C. R.; Milberg, M. E. The Refined Structure of Orthorhombic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 229–234.
- [4] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Cubic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, 16 (5), 380–384.
- [5] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, 16 (5), 385–389.
- [6] Freyhardt, C. C.; Wiebcke, M.; Felsche, J. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid (Precise Redeterminations). *Acta Crystallogr. C.* **2000**, 56 (Pt 3), 276–278.
- [7] Delley, B. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (1), 508–517.
- [8] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14 (11), 2717–2744.
- [9] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, 220 (5/6).
- [10] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45 (7), 566–569.
- [11] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
- [12] Perdew, J. P. J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.
- [13] Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102 (7), 73005.
- [14] Tkatchenko, A. Current Understanding of van Der Waals Effects in Realistic Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2054–2061.
- [15] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 5105–5154.

- [16] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. P. Optimized and Transferable Nonlocal Separable Ab Initio Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4174.
- [17] Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **1997**, *131*, 233–240.
- [18] Ewerton Wagner Santos, C. Cálculo Ab Initio de Propriedades Optoeletrônicas Da L-Alanina, Universidade Federal do Ceará-UFC, 2005.
- [19] Flores, M. Z. S.; Freire, V. N.; dos Santos, R. P.; Farias, G. A.; Caetano, E. W. S.; de Oliveira, M. C. F.; Fernandez, J. R. L.; Scolfaro, L. M. R.; Bezerra, M. J. B.; Oliveira, T. M.; et al. Optical Absorption and Electronic Band Structure First-Principles Calculations of Alfa-Glycine Crystals. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (11), 115104.
- [20] Silva, A. M.; Silva, B. P.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N.; Moreira, E.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Maia, F. F.; Caetano, E. W. S. Optical Absorption and DFT Calculations in L-Aspartic Acid Anhydrous Crystals: Charge Carrier Effective Masses Point to Semiconducting Behavior. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *86*, 195201.
- [21] da Silva Filho, J. G.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Ladeira, L. O.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L. A Comparative Density Functional Theory Study of Electronic Structure and Optical Properties of -Aminobutyric Acid and Its Cocrystals with Oxalic and Benzoic Acid. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *587*, 20–24.
- [22] Silva, A. M.; Costa, S. N.; Silva, B. P.; Freire, V. N.; Fulco, U. L.; Albuquerque, E. L.; Caetano, E. W. S.; Maia, F. F. Assessing the Role of Water on the Electronic Structure and Vibrational Spectra of Monohydrated L-Aspartic Acid Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (11), 4844–4851.
- [23] Zanatta, G.; Gottfried, C.; Silva, A. M.; Caetano, E. W. S.; Sales, F. A. M.; Freire, V. N. L-Asparagine Crystals with Wide Gap Semiconductor Features: Optical Absorption Measurements and Density Functional Theory Computations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (12), 124511.
- [24] Silva, A. M. Propriedades Estruturais, Eletrônicas E Vibracionais de Cristais Do Ácido Aspártico (Asp): Simulações Computacionais No Formalismo DFT., Universidade Federal Do Ceará - UFC, 2015.
- [25] Maia, F. F.; Freire, V. N.; Caetano, E. W. S.; Azevedo, D. L.; Sales, F. A. M.; Albuquerque, E. L. Anhydrous Crystals of DNA Bases Are Wide Gap Semiconductors. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134* (17), 175101.
- [26] Kuznetsov, A. Y.; Pereira, A. S.; Shiryaev, A. A.; Haines, J.; Dubrovinsky, L.; Dmitriev, V.; Pattison, P.; Guignot, N. Pressure-Induced Chemical Decomposition and Structural Changes of Boric Acid. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (28), 13858–13865.
- [27] Kracek, F. C.; Morey, G. W.; Merwin, H. E. The System Water-Boron Oxide. *Am. J. Sci.* **1938**, *A 35*, 143–171.

## Propriedades Vibracionais dos Polimorfos do Ácido Metabórico: Cálculos DFT do IR/Raman e Atribuições dos Modos, Seus Fônons e Propriedades Termodinâmicas

---

### *Resumée*

Os resultados de simulações teóricas dos espectros vibracionais (infravermelho e Raman), estruturas de bandas de fônons e propriedades termodinâmicas dos três polimorfos do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  (ortorrômbico  $\alpha$ , monoclinico  $\beta$  e cúbico  $\gamma$ ) são apresentados. Os cálculos foram executados no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) usando três aproximações para o funcional de troca e correlação, a LDA, a GGA e a GGA com correção para forças dispersivas de acordo com o esquema proposto por Tkatchenko-Sheffler (GGA+TS). O melhor funcional para prever as propriedades estruturais desses polimorfos foi o GGA+TS (com energia de corte para as ondas planas de 830 eV), GGA+TS<sub>830</sub>, particularmente nos casos dos sistemas ortorrômbico e monoclinico, onde ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (vdW) desempenham um papel mais importante. Depois de alcançar um bom nível de convergência das células unitárias e a certeza de todas as frequências vibracionais dos espectros serem positivas, as absorções no infravermelho e intensidades de espalhamento Raman foram obtidas para os três polimorfos do ácido metabórico. De forma geral, os espectros infravermelhos e Raman simulados para os três tipos de cristais de ácido metabórico mostraram um acordo muito bom com as medidas de Bertoluzza *et al.* apresentando erros médios tão pequenos quanto  $6 \text{ cm}^{-1}$  (fase cúbica). Os espectros para a molécula isolada  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  foram mais acurados na descrição dos sistemas de estado sólido para o cristal  $\alpha$  e menos acurados para o polimorfo  $\gamma$  na faixa de números de onda abaixo de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrações de uma camada isolada planar de moléculas de ácido metabórico estão em bom acordo com as curvas espectrais do polimorfo  $\alpha$ , sugerindo que as interações não covalentes interplanares produzem apenas efeitos sutis nas vibrações da rede do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  que apresenta o empilhamento das monocamadas.

Também ocorre um excelente acordo entre as curvas teóricas e experimentais para todos os polimorfos, com erros médios tipicamente menores que  $15\text{ cm}^{-1}$  para picos abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , e ainda menores ( $6\text{ cm}^{-1}$ ) para o cristal cúbico. A densidade de estados de fônons do polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico é muito parecida com as observadas para os fônons dos polimorfos  $2A$  e  $3T$  do ácido bórico, enquanto os desdobramentos (*splittings*) LO-TO dos fônons em  $\mathbf{q} = 0$  são  $19\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ),  $14\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) e  $18\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ ). O *gap* dos fônons entre as bandas vibracionais no intervalo  $0\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  e as bandas restantes acima varia com o tipo de polimorfo do ácido metabórico, sendo  $1500\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\alpha$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\beta$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\gamma$ . Os potenciais termodinâmicos em função da temperatura, calores específicos a volume constante e temperaturas de Debye indicam que o polimorfo  $\gamma$  é termodinamicamente bastante distinto das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$  por seu caráter mais covalente (ele possui também a menor energia de formação, como mostrado no **Capítulo 4**, sendo o polimorfo mais estável), contrastando com as forças não covalentes que dão a coesão das camadas bidimensionais e cadeias poliméricas nos cristais monoclinico e ortorrômbico, respectivamente. Tal resultado lembra o encontrado no estudo anterior realizado com os polimorfos do ácido bórico  $2A$  e  $3T$ , que foram o foco do **Capítulo 2**. Foi submetido para publicação o seguinte artigo relacionado ao conteúdo do **Capítulo 5**: M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, J. S. R. Hernández, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. Vibrational Properties of the Metaboric Acid Polymorphs  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> within a Density Functional Theory Framework. Physical Review B (submetido 2018). Ele se encontra no **Apêndice C** da tese.

## 5.1 Uma Revisão Sobre os Polimorfos do Ácido Metabórico

A família de cristais inorgânicos do ácido metabórico ((BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> ou HBO<sub>2</sub>) é formada por três polimorfos, α, β e γ, todos eles de coloração branca no estado sólido e obtidos pelo tratamento térmico (termólise) de uma solução aquosa de ácido bórico (também chamado de ácido ortorbórico) B(OH)<sub>3</sub> em ampolas mantidas a diferentes temperaturas e sob diferentes condições de pressão por um certo tempo. De fato, segundo Grigorovskaya *et al.* [1] e o *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* [2], as seguintes técnicas devem ser empregadas:

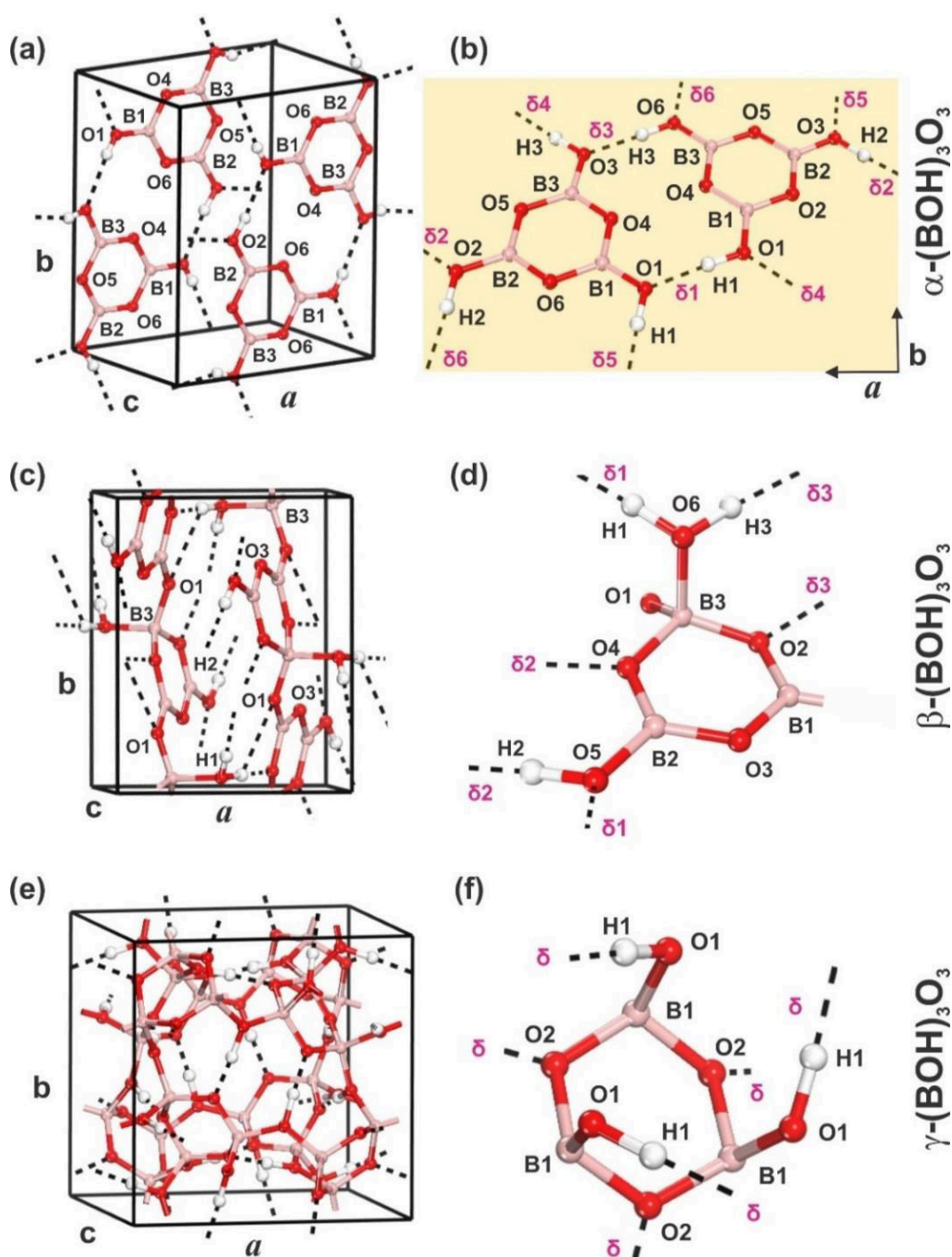
- (i) para a fase α tetragonal (ortorrômbica) a reação  $3\text{B(OH)}_3 \rightarrow (\text{BOH})_3\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  deve ocorrer em solução aquosa na faixa de temperaturas entre 100 e 105 °C (80-100 °C segundo a referência [2]) em um vácuo de  $10 \pm 5$  torr, seguida pela remoção da água por destilação;
- (ii) o polimorfo monoclinico β é produzido por uma mistura de ácido bórico e anidrido bórico B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (também chamado de trióxido de boro ou diboro trióxido) reagindo de acordo com a fórmula  $(\text{BOH})_3\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  a 100-105°C (130-140°C em [2]);
- (iii) o polimorfo cúbico γ pode ser obtido a partir dos cristais α- e β- aquecendo-os acima de 140°C [2].

Diferentes maneiras de sintetizar cristais de ácido metabórico foram apresentadas por Freyhardt *et al.* [3]: amostras de ácido ortorbórico colocadas em um cadinho aberto e desidratadas a 373 K por 24 h produzem o cristal ortorrômbico α-HBO<sub>2</sub> o qual, aquecido em ambiente fechado (autoclave de ácido inoxidável revestida com Teflon) a 423 K por 24 h produz β-HBO<sub>2</sub> cristalino. Manter amostras de β-HBO<sub>2</sub> em condições fechadas a 453 K por pelo menos 7 dias, por outro lado, produz sua total conversão na fase γ. Análise estrutural revela que o cristal α é constituído por ciclôtrimeros de estruturas em camada com simetria *Pbnm*, semelhantes às observadas nos polimorfos *2A* e *3T* do ácido bórico, enquanto a fase β é formada por cadeias poliméricas em *zigue-zague* numa estrutura com grupo espacial *P2<sub>1</sub>/c* (ver os trabalhos [4,5] e as referências neles contidas). Por último, a fase γ exibe uma estrutura de caráter mais covalente na qual cada átomo de boro está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de boro. As células unitárias e nomes dos átomos dos polimorfos α-, β-



e  $\gamma$ -HBO<sub>2</sub> ou  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> são mostradas na **Figura 1**, bem como detalhes de suas estruturas planar, polimérica e covalente, respectivamente.

**Figura 5.1** – (a), (c), (e) Células unitárias dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$  e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabólico, respectivamente; (b) célula unitária da camada bidimensional extraída do cristal  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> e nomenclatura de seus átomos; (d) parte de uma cadeia polimérica do cristal  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> com átomos identificados; (f) parte da estrutura do cristal covalente  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> com átomos identificados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos últimos anos, os polimorfos do ácido metabórico  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  foram estudados usando cálculos no formalismo da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) dentro da aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) aprimorada pelo uso do esquema de Tkatchenko–Scheffler para incluir interações dispersivas [6]. As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas desses polimorfos foram determinadas com desvios em relação aos valores experimentais,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , e  $\Delta c$  (em comparação com dados de raios X) tão pequenos quanto  $-0,08$ ,  $-0,09$  e  $-0,06$  Å para o  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>;  $0,00$ ,  $0,06$ , e  $-0,09$  Å para o  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>; e  $0,01$ ,  $0,01$  e  $0,01$  Å para o  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. A previsão teórica para o *gap* do polimorfo em camadas  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> foi a de um *gap* direto de 6,26 eV, que é próximo dos valores encontrados recentemente para o ácido bórico triclinico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, 6,25 eV) e trigonal (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, 6,28 eV), que possuem *gaps* indiretos. No entanto [4] uma vez que a estrutura do polimorfo  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> pode ser obtida aquecendo-se o cristal H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A acima de 100°C, destacou-se o fato de que uma simples mudança de temperatura é capaz de alterar a natureza do *gap* de bandas do ácido bórico no estado sólido de indireto para direto. Interações de van der Waals (vdW) entre os planos de ácido metabórico no cristal  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (distância interplanar de  $3,1 \pm 0,01$  Å) são um aspecto relevante na determinação do seu *gap* de energia, enquanto o caráter direto ou indireto do *gap* parece depender tanto da estrutura cristalina como dos componentes moleculares. Em contraste, foi mostrado que o cristal monoclinico polimérico  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> possui *gap* indireto de 6,56 eV, enquanto o cristal cúbico covalente  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> exibe *gap* direto de 7,28 eV. Também foram obtidas para esses sistemas a função dielétrica complexa e absorção óptica para radiação eletromagnética polarizada ao longo dos planos 001, 010, 100 e para uma amostra policristalina (POLY). Estes resultados já foram descritos com detalhes no **Capítulo 4**.

## 5.2 Propriedades Vibracionais dos Polimorfos $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> - Resultados Anteriores

A despeito da similaridade entre os cristais de ácido bórico *bulk* e os polimorfos do ácido metabórico obtidos por aquecimento, apenas as propriedades vibracionais dos primeiros foram estudadas usando cálculos de teoria do funcional da densidade.

De fato, Silva *et al.* [5] mediram os espectros Raman e infravermelho do polimorfo triclínico  $H_3BO_3$ -2A e efetuaram cálculos DFT no estado da arte para os sistemas  $H_3BO_3$ -2A e  $H_3BO_3$ -3T, suplementados por simulações da molécula  $H_3BO_3$  isolada e camadas bidimensionais obtidas a partir das estruturas *bulk*. Seus modos normais foram identificados e atribuídos, bem como as assinaturas vibracionais de cada rede, movimentos no plano e fora do plano e vibrações moleculares, com ótimo acordo entre teoria e experimentos aprimorados nos intervalos de número de onda  $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$  (infravermelho) e  $0 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  (Raman). Seus cálculos teóricos mostraram que um funcional DFT com correções de dispersão dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) pode ser bastante acurado na descrição das propriedades vibracionais do ácido bórico no estado sólido. Além disso, várias questões em aberto ou pouco claras em trabalhos publicados anteriormente sobre as atribuições de modos para o *bulk* e camadas bidimensionais de ácido bórico foram solucionadas.

As curvas de dispersão dos fônons e respectivas densidades de estados também foram calculadas para cada polimorfo, bem como curvas em função da temperatura para propriedades termodinâmicas como entropia, entalpia, energia livre, calor específico e temperatura de Debye. Em particular, os cálculos de Silva *et al.* [5] sugeriram possíveis formas de diferenciar os cristais 2A- e -3T através de espectroscopia Raman e medidas de calor específico. Uma abordagem similar será aplicada aqui para explicar os espectros Raman e infravermelho experimentais dos polimorfos do ácido metabórico  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  já publicados [7–9] e suprir a ausência de quaisquer cálculos teóricos a respeito, o que desfavorece a compreensão das atribuições vibracionais nessas estruturas cristalinas. Estes resultados já foram descritos com detalhes no **Capítulo 3**.

Em sua investigação das ligações B-O, Goubeau e Hummel [7] foram os primeiros a publicar dados experimentais em 1959 sobre os espectros infravermelho e Raman do polimorfo  $\alpha$ -B(OH)<sub>3</sub> (formas hidrogenada e deuterada). Estes foram medidos na faixa de  $250$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , com as curvas do infravermelho mostrando um pico (picos) muito intenso (intensos) em  $1375 \text{ cm}^{-1}$  ( $456$ ,  $645$ ,  $735$ ,  $825$ ,  $1200$  e  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, a forte luminescência de suas amostras permitiu a separação de apenas duas linhas Raman intensas em  $598 \pm 3$  e  $819 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Os assinalamentos dos modos nesses espectros foram feitos a partir de seus grupos moleculares, sem a ajuda de qualquer cálculo teórico para a molécula ou o cristal  $\alpha$  do ácido metabórico.

Foi sugerido posteriormente [8] que esses espectros infravermelhos do  $B_3O_3(OH)_3$  parecem ter sido modificados por linhas de absorção de domínios de ácido bórico.

Um estudo mais detalhado sobre os espectros vibracionais do ácido metabórico ortorrômbico foi publicado em 1960 por Parsons [8]. Os seus espectros infravermelho e Raman para o  $\alpha$ - $B_3O_3(OH)_3$  foram medidos na região entre 430 e 4000  $cm^{-1}$ , mas novamente apenas duas intensidades Raman pronunciadas perto de 600 e 820  $cm^{-1}$  foram claramente resolvidas por conta da forte luminescência. O espectro infravermelho do cristal  $\alpha$ - $B_3O_3(OH)_3$  por eles obtido apresentou bandas de absorção muito fortes (fortes) em 1342, 1360 e 1397  $cm^{-1}$  (745, 833, 1147, 1239, 3195, 3257 e 3356  $cm^{-1}$ ) e seus dados foram interpretados em termos de vibrações da unidade  $B_3O_3(O^-)_3$ , com sua simetria  $D_{3h}$  perturbada pelo campo de potencial cristalina e por movimentos dos átomos de hidrogênio. Nenhuma ajuda de cálculos teóricos efetuados para a molécula de ácido bórico ou para o cristal  $\alpha$  foi usada. Destacam-se os seguintes resultados: (i) as linhas Raman intensas perto de 600 e 820  $cm^{-1}$  foram atribuídas a duas das vibrações totalmente simétricas do grupo  $B_3O_3(O^-)_3$ ; (ii) as bandas de absorção no infravermelho em 650 (fraca), 745, 833 e 1147  $cm^{-1}$  (em parte) foram associadas a vibrações para fora do plano; em particular, o pico infravermelho em 650  $cm^{-1}$  foi atribuído a uma vibração do tipo balanço (*wagging*) na ligação B-OH por simetria de sítio; (iii) outros assinalamentos no infravermelho: 1342 e 1360  $cm^{-1}$  são estiramentos de ligações no anel, 1397  $cm^{-1}$  corresponde ao estiramento nas ligações B-OH, 745  $cm^{-1}$  à vibração do anel para fora do plano (com os átomos de B e O fora de fase), e 1239  $cm^{-1}$  a um estiramento simétrico das ligações B-OH; outros picos de baixa e média intensidade também foram indicados [8].

Melhorias no processo de crescimento e na instrumentação espectroscópica permitiram que Bertoluzza *et al.* [9] publicassem em 1980 o primeiro estudo completo sobre os espectros infravermelho e Raman dos três polimorfos do ácido metabórico,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , na faixa de 200 a 4000  $cm^{-1}$  para o cristal ortorrômbico e de 0 a 4000  $cm^{-1}$  para os demais, com poucos efeitos de luminescência prejudiciais, conforme já discutido no **Capítulo 1**. O seu considerável avanço na obtenção dos espectros vibracionais também permitiu a identificação de frequências e intensidades de modo mais confiável para os modos vibracionais, com várias concordâncias e algumas melhorias e diferenças em comparação com os trabalhos anteriores publicados para o polimorfo  $\alpha$ - $B_3O_3(OH)_3$  [7,8]. Porém, os seus assinalamentos também foram feitos sem considerar cálculos teóricos DFT.

### 5.3 Dados Cristalográficos dos Polimorfos $\alpha$ -, $\beta$ -, e $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Aqui será seguido de perto o esquema do trabalho prévio [6] do autor aplicando cálculos DFT com correção de dispersão ao estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Um estudo de difração de raios X para o cristal ortorrômbico  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> do ácido metabórico foi publicado por Peters e Milberg [10], que revelou uma estrutura formada por camadas de motivos planares de B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> constituídos por triângulos de BO<sub>3</sub> compartilhando dois átomos de oxigênio, produzindo um anel hexagonal B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 5.1(a),(b)**). Ligações de hidrogênio são formadas entre os motivos dentro de uma mesma camada, com distância entre camadas de 3,1 Å, explicando o comportamento de clivagem parecido com o da mica observado em suas placas cristalinas rômbricas e incolores. O grupo espacial do cristal  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> é o *Pbnm* com *Z* = 12 e parâmetros de rede *a* = 8,02 Å, *b* = 9,70 Å, e *c* = 6,13 Å. As coordenadas dos átomos no sistema  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (incluindo as experimentais) são dadas na **Tabela A1.3** (ver o **Apêndice A** desta tese).

A estrutura cristalina da fase  $\beta$  do ácido metabórico (monoclínica) foi publicada originalmente por Zachariassen [11]. Uma nova determinação mais precisa foi feita por Freyhardt, Wiebcke, e Felsche [3]. Como mostra a **Figura 5.1(c),(d)**, a célula unitária do cristal  $\beta$  contém duas estruturas formando cadeias que se prendem por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila exocíclicos O<sub>6</sub>-H<sub>3</sub> e átomos O<sub>3</sub> endocíclicos. Por outro lado, os anéis hexagonais são unidos através dos átomos de oxigênio O<sub>4</sub> formando cadeias poliméricas em *zigue - zague* e que se estendem ao longo da direção [010], as quais por sua vez ficam arranjadas em camadas paralelas aos planos (102). O grupo espacial do cristal  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> é o *P2<sub>1</sub>/c* com *Z* = 12 e dimensões de célula unitária *a* = 7,12 Å, *b* = 8,84 Å, *c* = 6,77 Å, e  $\beta$  = 93,261. As coordenadas atômicas internas do  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> são descritas na **Tabela A1.4** (ver **Apêndice A**).

Por último, a estrutura do cristal cúbico covalente ( $\gamma$ -ácido metabórico, ver **Figura 5.11(e)**) foi originalmente publicada por Zachariassen [12] e melhorada por Freyhardt, Wiebcke, e Felsche [3]. Neste sistema, cada átomo de boro se liga tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio (dois O<sub>1</sub> e dois O<sub>2</sub>), como descrito na **Fig. 1(e)**, e cada átomo de oxigênio se liga a dois átomos de boro, criando uma rede tridimensional de tetraedros BO<sub>4</sub>. O anel hexagonal B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> possui simetria 3(C<sub>3</sub>) em

uma conformação *flat chair*, como se vê na **Figura 5.1(f)**. O polimorfo cúbico  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> tem grupo espacial P $\bar{4}3n$  e sua célula unitária possui 24 moléculas com  $a = 8,886 \text{ \AA}$ . As coordenadas internas dos átomos são mostradas na **Tabela A1.5** (ver **Apêndice A**).

#### 5.4 Obtenção dos Dados Espectrais no Infravermelho e Raman

Empregamos aqui os espectros infravermelho e Raman dos polimorfos do ácido metabórico obtidos por Bertoluzza *et al.* [9] (ver **Figura 1.8(a),(b)** no Capítulo 1) para compará-las com os resultados deste trabalho. Como o artigo publicado com esses dados tem mais de quarenta anos, não foi possível pedir aos seus autores os dados originais. Neste caso, foi necessário digitalizar as curvas diretamente a partir do arquivo PDF disponível no Portal Periódicos na CAPES usando a ferramenta *digitize* disponível no *software* Microcal Origin.

#### 5.5 Procedimentos Computacionais nos Cálculos DFT

Cálculos quânticos de primeiros princípios foram efetuados usando o programa CASTEP [13] para minimizar a energia da célula unitária nas três fases cristalinas do ácido metabórico. Os cálculos foram realizados a partir dos dados cristalográficos encontrados nas referências [3,10,11], que empregaram difração de raios-X e refinamentos de mínimos quadrados para obter parâmetros estruturais bastante precisos. Simulações computacionais empregando a teoria do funcional da densidade (DFT) para sistemas periódicos [14] foram executadas para duas aproximações distintas do funcional de troca e correlação: a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) parametrizada por Ceperley, Alder, Perdew, e Zunger [15,16] e a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) de Perdew–Burke–Ernzerhof [17] (PBE). A aproximação LDA tipicamente superestima a intensidade das forças interatômicas, enquanto o funcional GGA-PBE as subestima. Além disso, nenhuma aproximação “pura” do funcional de troca e correlação é capaz de incluir interações dispersivas entre moléculas, o que obrigou a adoção, para as simulações GGA-PBE, do esquema de correção de energia proposto por Tkatchenko- Scheffler (TS) [18–20], que incorpora forças de vdW [21]

produzidas por flutuações de densidade eletrônica [22] (GGA+TS). Também foram adotados pseudopotenciais de norma conservada [23] para a descrição dos elétrons mais internos (de caroço) de todos os átomos, exceto os de hidrogênio, com as seguintes configurações eletrônicas de valência:  $2s^2 2p^1$  para o boro e  $2s^2 2p^4$  para o oxigênio. As células unitárias dos cristais ortorrômbico e monoclinico possuem 264 elétrons (72 internos e 192 de valência), enquanto a célula cúbica apresenta 528 elétrons (144 internos e 384 de valência).

Conjuntos de bases de ondas planas com energias cinéticas de corte de 830 e 1100 eV foram escolhidos na busca do mínimo de energia total de cada célula unitária (ver **Tabela 1**). As posições atômicas, vetores de rede e ângulos de célula unitária foram relaxados de acordo com as seguintes tolerâncias de convergência: variação da energia total menor que  $0,50 \times 10^{-5}$  eV/átomo, força máxima por átomo menor que 0,01 eV/Å, pressão menor que 0,02 GPa, e deslocamento atômico máximo menor que  $0,10 \times 10^{-3}$  Å. O minimizador BFGS [24] foi usado nas otimizações de célula unitária, com o campo autoconsistente tido como convergido se a energia total por átomo variar em menos que  $0,50 \times 10^{-5}$  eV e a energia dos elétrons em menos que  $0,125 \times 10^{-6}$  eV dentro de uma janela de convergência de três ciclos. Malhas de Monkhorst-Pack [25]  $2 \times 2 \times 2$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  -, para os espectros infravermelho e Raman) e  $8 \times 8 \times 8$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$  -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, para dispersões de fônons e densidades de estados de fônons) foram empregadas no cálculo de integrais no espaço recíproco para todos os sistemas. Uma comparação mostrou que a energia de corte de 830 eV (1100 eV para fônons na fase ortorrômbica) é adequada para encontrar os espectros vibracionais e os fônons no nível de cálculo GGA+TS, bem como o calor específico a volume constante, a temperatura de Debye e outras propriedades termodinâmicas. Cálculos de resposta linear, que reproduzem as propriedades vibracionais e dielétricas das estruturas de ácido bórico investigadas neste capítulo, foram realizados usando teoria da perturbação do funcional da densidade conforme descrita no trabalho de Baroni *et al.* [26].

**Tabela 5.1** – Parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  para os cristais ortorrômbico  $\alpha$ -, monoclinico  $\beta$ - e cúbico  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  do ácido metabólico de acordo com as simulações DFT nas aproximações LDA, GGA-PBE e GGA+TS DFT com energias de corte da base de ondas planas iguais a 830 e 1100 eV. Os desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  em relação aos valores experimentais também são mostrados. Todos os comprimentos são dados em Å; o ângulo  $\gamma$  e seu desvio  $\Delta\gamma$  (em comparação com as medidas) são dados em graus; os volumes da célula unitária  $V$  e respectivos desvios  $\Delta V$  são dados em Å<sup>3</sup>.

POLIMORFO	NÍVEL	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$c$	$\Delta c$	$\gamma$	$\Delta\gamma$	$V$	$\Delta V$
$\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$	<b>Exp. [10]</b>	<b>8,05</b>	—	<b>9,69</b>	—	<b>6,26</b>	—	<b>90,0</b>	—	<b>488,0</b>	—
	<b>LDA</b> <sub>830</sub>	7,74	-0,31	9,30	-0,39	5,80	-0,46	90,0	—	417,6	-70,5
	<b>GGA</b> <sub>830</sub>	8,16	0,11	9,59	-0,10	7,45	1,19	90,0	—	583,0	95,0
	<b>GGA+TS</b> <sub>830</sub>	7,97	-0,08	9,60	-0,09	6,20	-0,06	90,0	—	474,0	-14,0
	<b>LDA</b> <sub>1100</sub>	7,74	-0,31	9,31	-0,38	5,79	-0,47	90,0	—	416,8	-71,2
	<b>GGA</b> <sub>1100</sub>	8,16	0,11	9,59	-0,10	7,45	1,19	90,0	—	582,9	94,9
	<b>GGA+TS</b> <sub>1100</sub>	7,97	-0,08	9,59	-0,10	6,20	-0,06	90,0	—	473,9	-14,2
$\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$	<b>Exp. [27]</b>	<b>7,12</b>	—	<b>8,84</b>	—	<b>6,77</b>	—	<b>93,3</b>	—	<b>425,7</b>	—
	<b>LDA</b> <sub>830</sub>	6,77	-0,35	8,77	-0,08	6,57	-0,20	94,1	0,87	388,9	-36,7
	<b>GGA</b> <sub>830</sub>	7,63	0,51	8,89	0,05	6,88	0,11	89,5	-3,74	466,9	41,3
	<b>GGA+TS</b> <sub>830</sub>	7,12	0,00	8,90	0,06	6,68	-0,09	94,1	0,89	422,4	-3,3
	<b>LDA</b> <sub>1100</sub>	6,77	-0,35	8,77	-0,08	6,57	-0,20	94,1	0,87	388,9	-36,8
	<b>GGA</b> <sub>1100</sub>	7,70	0,58	8,89	0,05	6,93	0,16	88,3	-4,94	473,6	47,9
	<b>GGA+TS</b> <sub>1100</sub>	7,12	0,00	8,90	0,06	6,68	-0,09	94,1	0,86	421,9	-3,9
$\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$	<b>Exp. [27]</b>	<b>8,88</b>	—	<b>8,88</b>	—	<b>8,88</b>	—	<b>90,0</b>	—	<b>700,5</b>	—
	<b>LDA</b> <sub>830</sub>	8,76	-0,12	8,76	-0,12	8,76	-0,12	90,0	—	671,5	-29,0
	<b>GGA</b> <sub>830</sub>	8,94	0,06	8,94	0,06	8,94	0,06	90,0	—	714,1	13,6
	<b>GGA+TS</b> <sub>830</sub>	8,89	0,01	8,89	0,01	8,89	0,01	90,0	—	702,6	2,1
	<b>LDA</b> <sub>1100</sub>	8,76	-0,12	8,76	-0,12	8,76	-0,12	90,0	—	671,6	-28,9
	<b>GGA</b> <sub>1100</sub>	8,94	0,06	8,94	0,06	8,94	0,06	90,0	—	714,1	13,6
	<b>GGA+TS</b> <sub>1100</sub>	8,89	0,01	8,89	0,01	8,89	0,01	90,0	—	702,3	1,80

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.6 Atribuições dos Modos Vibracionais dos Polimorfos do Ácido Metabólico

Os assinalamentos dos modos normais obedecem às seguintes abreviações:  $\sigma$  – tesoura (*scissors motion*);  $\nu$  – estiramento de ligação (*bond stretching*);  $\beta$  – dobramento (*bending*);  $\omega$  - balanço (*wagging*); e  $\tau$  - torção (*twisting*). Os subscritos “s” e “a” denotam deslocamentos simétricos e antissimétricos, respectivamente, enquanto os subscritos *out* e *in* indicam movimentos para fora e para dentro em relação a algum plano molecular dado. Modos de libração e translação encontrados para baixas frequências são indicados explicitamente.



## 5.7 Cálculos DFT dos Parâmetros Estruturais dos Polimorfos do Ácido Metabórico

A **Tabela 5.1** apresenta os resultados das otimizações de geometria realizadas para cada polimorfo do ácido metabórico em diferentes níveis de cálculo (LDA, GGA, GGA+TS e duas energias de corte para a base de ondas planas, 830 e 1100 eV) em comparação com os dados experimentais disponíveis. Para a estrutura ortorrômbica  $\alpha$ , os melhores valores são obtidos quando o funcional GGA+TS é selecionado. Neste caso, para uma energia de corte de ondas planas igual a 830 eV, os erros absolutos nos valores dos parâmetros de rede são  $-0,08$ ,  $-0,09$  e  $-0,06$  Å para  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente, o que equivale a erros relativos de  $-1$ ,  $-0,9$  e  $-1\%$ , nesta mesma ordem. Aumentando a energia de corte para 1100 eV praticamente não altera os parâmetros de rede. Sem a correção TS, porém, os parâmetros de rede obtidos ficam maiores que as estimativas experimentais em cerca de  $1,4\%$  ao longo da direção  $a$  e  $19\%$  ao longo da direção  $c$ . Este último grande desvio é consequência do empilhamento de camadas de unidades de ácido metabórico na direção  $c$  ser governado principalmente por interações de vdW (ver **Figura 5.1(a)**), as quais não são descritas por aproximações puras do funcional de troca e correlação. Para a direção  $b$ , entretanto, a aproximação GGA prevê uma pequena correção ( $-1\%$ ). Também se pode notar que aumentando a energia de corte de 830 para 1100 eV usando o funcional GGA não modifica as previsões dos parâmetros de rede. Por fim, os resultados LDA mostram uma célula unitária encolhida (efeito das forças interatômicas superestimadas por este funcional), com redução média de  $5\%$  nos parâmetros de rede e  $14\%$  no volume da célula unitária (em contraste com os ótimos resultados da aproximação GGA+TS:  $-1\%$  para os parâmetros de rede em média e  $-2,9\%$  para o volume da célula primitiva).

A fase  $\beta$  monoclinica é formada por cadeias poliméricas de ácido metabórico estendidas ao longo do eixo  $b$  e interagindo através de ligações de hidrogênio (ver **Figura 5.1(c)**). Novamente, como ocorreu para o polimorfo ortorrômbico, a combinação do termo de troca e correlação GGA com a correção de dispersão TS provê a geometria mais acurada para a célula unitária. Com uma energia de corte de 830 eV, os desvios absolutos (relativos) em comparação com os experimentos de difração de raios X são  $\Delta a = 0$  Å ( $0\%$ ),  $\Delta b = 0,06$  Å ( $0,7\%$ ) e  $\Delta c = -0,09$  Å ( $-1,3\%$ ). O ângulo  $\gamma$  GGA+TS é  $0,89$  grau maior que o valor experimental, enquanto o volume

da célula unitária é menor por apenas 0,8%. Aumentando a energia de corte das ondas planas, novamente, não altera de modo significativo esses valores. Para o funcional GGA puro, no entanto, o parâmetro  $a$  ( $c$ ) é 7% (1,6%) maior que o experimental, enquanto o parâmetro  $b$  é menor em cerca de 0,6%, o que significa que os modelos GGA puros descrevem acuradamente as ligações covalentes e de hidrogênio ao longo das cadeias poliméricas de ácido metabórico, mas não funcionam tão bem na aproximação das forças não covalentes entre cadeias paralelas dentro do cristal. As simulações LDA, por outro lado, produzem uma célula unitária menor (-8,6%) que o tamanho medido.

Considerando agora o ácido metabórico cúbico  $\gamma$ , puramente covalente, o funcional GGA puro apresenta uma descrição muito mais precisa do que a obtida para os sistemas  $\alpha$  e  $\beta$ . Porém, ele ainda é ultrapassado em acurácia quando a energia de dispersão TS é incluída. O parâmetro de rede de acordo com a simulação GGA é 0,06 Å (0,7%) maior que o dado experimental de Freyhardt *et al.* [3], enquanto para o resultado GGA+TS esta diferença é de apenas 0,01 Å (0,1%). Considerando o funcional LDA,  $a$  é 1,3% menor, e o volume da célula unitária diminui em 4,1%. Com efeito, pode-se dizer que o funcional GGA+TS é, sem dúvida, o mais acurado na estimativa da geometria da célula unitária dos polimorfos do ácido metabórico, especialmente aqueles nos quais interações dispersivas, não covalentes, são importantes ( $\alpha$  ortorrômbico e  $\beta$  monoclinico). Aumentar a energia de corte do conjunto de base de ondas planas de 830 para 1100 eV não melhora de modo significativo os parâmetros de rede calculados, indicando que o menor valor é suficiente para assegurar uma boa convergência estrutural. Para informações mais detalhadas sobre os resultados das otimizações estruturais, as **Tabelas A1.3 – A1.5** no **Apêndice A** revelam as coordenadas fracionárias atômicas e ângulos de ligação para cada polimorfo em comparação com os dados experimentais disponíveis.

## 5.8 Espectros Infravermelho e Raman dos Polimorfos do Ácido Metabórico

Os dados vibracionais mais relevantes relacionados aos espectros infravermelho e Raman dos polimorfos do ácido metabórico são exibidos na **Tabela 5.2** (por uma molécula de ácido metabórico isolada), **5.3** (folha bidimensional de ácido metabórico no polimorfo  $\alpha$ ), **5.4** (polimorfo  $\alpha$ ), **5.5** (polimorfo  $\beta$ ) e **5.6** (polimorfo  $\gamma$ ). Tais tabelas serão usadas, especialmente em comparação com os resultados de

Bertoluzza *et al.* [9] (as medidas de Parsons [8] para o cristal  $\alpha$  são muito próximas) para discutir em detalhe os espectros infravermelho e Raman encontrados nos cálculos DFT. Uma descrição completa de todos os modos normais pode ser vista no **Apêndice A** da tese, nas **Tabelas A2.2 – A2.4**. As representações irredutíveis dos modos normais nos polimorfos cristalinos são, respectivamente,  $12B_{2u} + 12A_u + 24B_{1u} + 24B_{3u} + 12B_{3g} + 12B_{1g} + 24B_{2g} + 24A_g$  (cristal  $\alpha$  ortorrômbico, 144 modos),  $36B_u + 36A_u + 36A_g + 36B_g$  (cristal  $\beta$  monoclinico, 144 modos), e  $36F_2 + 24E + 36F_1 + 12A_2 + 12A_1$  (cristal  $\gamma$  cúbico, 120 modos). As vibrações ativas no infravermelho são  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  para a fase  $\alpha$ ,  $A_u, B_u$  para a fase  $\beta$  e  $F_2$  para  $\gamma$ , enquanto os modos Raman ativos são os que possuem representações  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$  para  $\alpha$ ,  $A_g, B_g$  para  $\beta$  e  $A_1, E, F_2$  para  $\gamma$ . As 12 vibrações normais  $A_u$  do polimorfo  $\alpha$  são silenciosas, bem como os 12 modos normais  $A_2$  e 36  $F_1$  na fase  $\gamma$ . No caso da estrutura monoclinica  $\beta$ , em contraste, é possível detectar de modo complementar todas as vibrações normais através das curvas espectrais no infravermelho e Raman.

### 5.8.1 Molécula Isolada do Ácido Metabórico

Para uma única molécula de ácido metabórico, as bandas de absorção no infravermelho mais intensas ocorrem para os números de onda 547, 1021, 1376, 1409, 1435, e 3674  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Tabela 5.2** e os gráficos das partes inferiores das

**Tabela 5.2** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  de uma molécula simples do ácido metabórico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irredutíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ .

MODOS ATIVOS IR: MOLÉCULA (BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>			MODOS ATIVOS RAMAN: MOLÉCULA (BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Assinalamento	m	$\omega_{\text{TEO}}$	Assinalamento
1	293	$\beta(\text{B1O1H1}; \text{B2O2H2})$	1	293	$\beta(\text{B1O1H1}; \text{B2O2H2})$
2	439	Deformação de anel ( $\text{B}_3\text{O}_3$ )	2	439	Deformação de anel
3	485	dobramento do anel; $\beta(\text{OH})$ (Libracional)	3	572	Respiração
4	547	$\omega_{\text{out}}(\text{OH})$	4	775	Estiramento de anel
5	717	$\omega_{\text{out}}(\text{BO})$	5	900	$\beta(\text{O1H1}; \text{O2H2});$ Estiramento de anel
6	900	$\beta(\text{OH});$ Estiramento de anel ( $\text{B}_3\text{O}_3$ )	6	1022	$\beta(\text{OH});$ Estiramento de anel
7	1021	$\beta(\text{OH});$ $\nu_a(\text{O4B1O6})$	7	1435	$\sigma(\text{B1O1H1}; \text{B2O2H2});$ $\nu_s(\text{B2O5}; \text{B1O4})$
8	1221	$\nu_a(\text{B}_3\text{O}_3);$ $\beta(\text{OH})$	8	1478	Estiramento de anel
9	1376	$\nu_s(\text{B}_3\text{O}_3);$ $\beta(\text{OH})$	9	3678	$\nu_s(\text{O1H1}; \text{O2H2})$
10	1409	$\nu_s(\text{B1O1}; \text{B2O2})$	—	—	—
11	1435	$\nu_s(\text{B3O3}; \text{B2O5}; \text{B1O4})$	—	—	—
12	3674	$\sigma(\text{B1O1H1}; \text{B2O2H2});$ $\nu_s(\text{B2O5}; \text{B1O4})$	—	—	—

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figuras 2, 6 e 10).** A banda em  $547\text{ cm}^{-1}$  deve-se ao balanço (*wagging*) para fora do plano dos grupos OH da molécula, enquanto a banda em  $1021\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao movimento dobramento dos grupos OH e ao estiramento antissimétrico do grupo O4-B1-O6. As bandas em  $1376$ ,  $1409$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a estiramentos simétricos das ligações B-O e a vibrações do tipo dobramento dos grupos OH. O máximo em  $3674\text{ cm}^{-1}$  se origina de estiramentos de ligações BO e movimentos em tesoura de grupos BOH. As intensidades do espectro Raman, por outro lado, exibem máximos intensos em  $572$ ,  $775$  e  $3678\text{ cm}^{-1}$ , os quais são atribuídos ao modo vibracional de respiração do anel do ácido metabólico, estiramentos desse anel e estiramentos simétricos de ligações OH, respectivamente.

### 5.8.2 Monocamada Planar Isolada do Polimorfo $\alpha$ do Ácido Metabólico

Uma única camada bidimensional foi removida da célula unitária do cristal  $\alpha$  do ácido metabólico e colocada dentro de uma supercélula com separação entre camadas de  $10\text{ \AA}$  para minimizar interações entre imagens. Um procedimento de otimização de geometria foi realizado e os espectros vibracionais no infravermelho e Raman foram obtidos em seguida, como mostram as **Figuras 5.2/4** e a **Tabela 5.3**.

**Tabela 5.3** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  de uma camada bidimensional extraída do polimorfo ortorrômbico do ácido metabólico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com  $830\text{ eV}$  de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ .

MODOS ATIVOS IR: $\alpha\text{-(BOH)}_3\text{O}_3$ PLANO			MODOS ATIVOS RAMAN: $\alpha\text{-(BOH)}_3\text{O}_3$ PLANO		
$m$	$\omega_{\text{TEO}}$	Assinalamento	$m$	$\omega_{\text{TEO}}$	Assinalamento
1	160	TLM	1	47	$\beta_{\text{out}}(\text{B}_3\text{O}_3)$
2	423	$\beta_{\text{in}}(\text{BOH})$	2	84	$\beta_{\text{out}}(\text{B}_3\text{O}_3)$
3	465	$\sigma_{\text{in}}(\text{B}_3\text{O}_3)$	3	174	$\beta_{\text{out}}(\text{B}_3\text{O}_3)$
4	587	$\sigma_{\text{in}}(\text{B}_3\text{O}_3)$	4	423	$\beta_{\text{in}}(\text{OH})$
5	718	$\omega_{\text{out}}(\text{B}_3\text{O}_3)$	5	475	Respiração
6	855	$\beta_{\text{out}}(\text{OH})$	6	587	$\delta_{\text{in}}(\text{OH})$
7	885	$\beta_{\text{out}}(\text{OH})$	7	794	Respiração
8	937	$u_s(\text{BO}_3); \beta_{\text{in}}(\text{OH})$	8	958	$u_s(\text{B}_3\text{O}_3); \beta_{\text{in}}(\text{B1O1H1})$
9	1142	$\beta_{\text{out}}(\text{OH}); u_a(\text{O4B3O5}; \text{O2B1O4})$	9	1142	$\beta_{\text{in}}(\text{OH})$
10	1212	$\beta_{\text{out}}(\text{OH}); u_a(\text{O4B3O5}; \text{O2B1O4})$	10	1212	$\beta_{\text{in}}(\text{OH})$
11	1349	$\beta_{\text{out}}(\text{OH}); u_a(\text{O4B3O5}); u_s(\text{B2O3}; \text{B1O1})$	11	1259	$\beta_{\text{in}}(\text{OH}) \beta_{\text{in}}(\text{O3H2}); u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6})$
12	1403	$\beta_{\text{in}}(\text{O3H3}); u_s(\text{O6B3}; \text{B1O1})$	12	1349	$u_s(\text{B}_3\text{O}_3)$
13	1421	$\beta_{\text{in}}(\text{O3H3}); u_a(\text{O4B3O4}); u_s(\text{B1O6})$	13	1415	$u(\text{B}_3\text{O}_3) u_a(\text{O4B1O2}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{OH})$
14	3032	$u_s(\text{OH})$	14	1489	$u_s(\text{B}_3\text{O}_3)$
15	3072	$u_s(\text{OH})$	15	3032	$u_s(\text{O}_3\text{H}_3)$
16	3166	$u_s(\text{OH})$	16	3166	$u(\text{OH})$
17	3242	$u_s(\text{OH})$	17	3242	$u(\text{OH})$

Fonte: Elaborada pelo autor.

As principais características da absorção no infravermelho na região abaixo de  $1750\text{ cm}^{-1}$  ocorrem em 1212, 1349, 1403 e  $1421\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a movimentos do tipo dobramento para fora do plano dos grupos OH e estiramentos das ligações O-B-O. Acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , existe uma banda de absorção com picos em 3032, 3072, 3166 e  $3242\text{ cm}^{-1}$ , todos eles associados a estiramentos de ligações OH.

As linhas Raman mais importantes, por outro lado, aparecem em 423, 587, 794, 1489, 3032, 3166 e  $3242\text{ cm}^{-1}$ . As linhas em 423 e  $587\text{ cm}^{-1}$  devem-se, respectivamente, ao movimento de dobramento para dentro do plano e a deformações das ligações OH. O máximo em  $794\text{ cm}^{-1}$ , entretanto, é causado por um modo normal do tipo respiração de anel. Para a linha em  $1489\text{ cm}^{-1}$ , associa-se o estiramento simétrico de todas as ligações BO na periferia do anel de ácido metabólico. Os máximos entre 3000 e  $3250\text{ cm}^{-1}$  são originados de vibrações de estiramento das ligações OH.

**Tabela 5.4** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabólico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra  $m$  e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências do infravermelho e Raman medidas por Parsons *et al.* [8] e Bertoluzza *et al.* [9] são apresentadas para comparação.

MODOS ATIVOS IR: POLIMORFO $\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	$\omega$ [8]	Assinalamento
25	172	B <sub>1u</sub>	415	—	TLM
38	432	B <sub>3u</sub>	457	—	Deformação de anel
46	477	B <sub>1u</sub>	475	478	Deformação de anel
52	588	B <sub>3u</sub>	580	595	dobramento de anel - (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
64	684	B <sub>2u</sub>	665	650	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; dobramento de anel
70	790	B <sub>2u</sub>	833	745	$\beta_{\text{out}}(\text{OH})$
80	910	B <sub>2u</sub>	920	939	$\beta_{\text{out}}(\text{OH})$
93	1134	B <sub>3u</sub>	1150	1147	$\nu_a(\text{OBO}); \beta_{\text{in}}(\text{OH})$
98	1204	B <sub>3u</sub>	1198	1196	$\nu_a(\text{OBO}; \text{BOB}); \beta_{\text{in}}(\text{OH})$
111	1361	B <sub>1u</sub>	1360	1360	$\nu(\text{BO}); \nu_a(\text{BOB}); \sigma_{\text{in}}(\text{BOH})$
118	1411	B <sub>1u</sub>	1400	1397	$\beta_{\text{in}}(\text{OH}); \nu_s(\text{BOB}); \nu_a(\text{BOB})$
125	1471	B <sub>1u</sub>	1475	1473	Respiração; $\beta_{\text{in}}(\text{OH})$
130	3000	B <sub>1u</sub>	3200	—	$\nu_{\text{in}}(\text{OH})$
131	3133	B <sub>2g</sub>	3280	3257	$\nu_{\text{in}}(\text{OH})$
137	3243	B <sub>2g</sub>	3375	—	$\nu_{\text{in}}(\text{OH})$
139	3276	B <sub>1u</sub>	—	—	$\nu_{\text{in}}(\text{OH})$
MODOS ATIVOS RAMAN: POLIMORFO $\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	$\omega$ [8]	Assinalamento
6	63	B <sub>1a</sub>	87	—	Dobramento de anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
13	135	B <sub>1g</sub>	143	—	dobramento de anel
29	191	B <sub>3g</sub>	193	—	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; dobramento de anel
39	425	A <sub>g</sub>	419	—	Deformação de anel
47	478	B <sub>2g</sub>	478	—	Deformação de anel
53	591	A <sub>g</sub>	599	598	Respiração

Tabela 5.4 (continua)

MODOS ATIVOS RAMAN: POLIMORFO $\alpha$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>					
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	$\omega$ [8]	Assinalamento
73	797	A <sub>g</sub>	810	819	dobramento de anel
90	960	A <sub>g</sub>	—	—	$u_s(\text{OBO})$ ; $\beta_{in}(\text{OH})$
92	1130	A <sub>g</sub>	1100	—	$u_s(\text{OBO})$ ; $\beta_{in}(\text{OH})$
109	1345	A <sub>g</sub>	1343	—	$u(\text{BO})$ ; $u_a(\text{BOB})$ ; $\beta_{in}(\text{OH})$
116	1397	A <sub>g</sub>	—	—	$\beta_{in}(\text{OH})$ ; $u_{s/a}(\text{OBO})$
124	1461	A <sub>g</sub>	1460	—	Respiração; $\beta_{in}(\text{OH})$
129	2988	A <sub>g</sub>	3195	—	$u(\text{OH})$
135	3151	A <sub>g</sub>	3295	—	$u(\text{OH})$
136	3224	A <sub>g</sub>	3365	—	$u(\text{OH})$
138	3243	B <sub>3u</sub>	—	—	$u(\text{OH})$

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.8.3 IR do Polimorfo $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

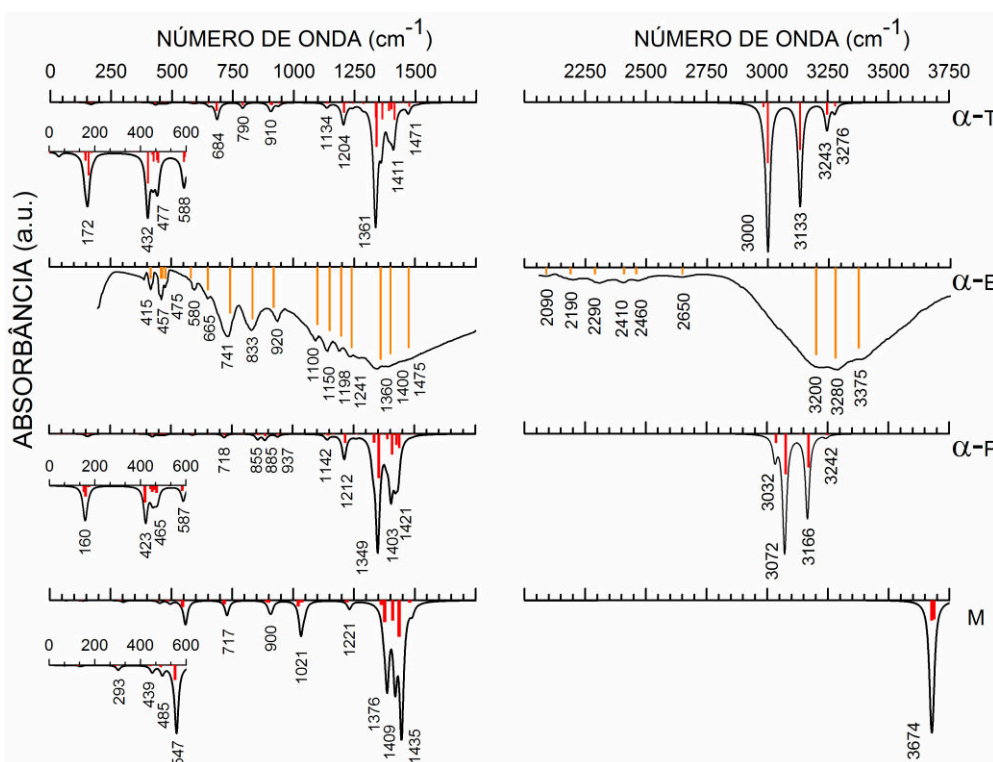
O espectro infravermelho calculado para o cristal  $\alpha$  do ácido metabórico usando o funcional GGA+TS é mostrado na parte superior da **Figura 5.2** (curva  $\alpha$ -T), juntamente com a curva digitalizada do espectro experimental obtido por Bertoluzza *et al.* [9] ( $\alpha$ -E), o espectro de uma camada bidimensional de ácido metabórico ( $\alpha$ -P) e o espectro de uma única molécula de ácido metabórico no vácuo ( $\alpha$ -M). Adicionalmente, a **Figura 5.3** fornece uma visualização dos movimentos atômicos dos modos normais associados aos picos mais visíveis no infravermelho em 432, 684, 910, 1361, 3000 e 3133 cm<sup>-1</sup>.

A curva experimental é caracterizada por bandas largas com pequenos picos associados aos mais importantes linhas de absorção. Uma comparação direta deles com os espectros teóricos para o cristal revela um bom acordo para números de onda abaixo de 1750 cm<sup>-1</sup>. Por exemplo, o conjunto de três picos teóricos em 1361, 1411 e 1471 cm<sup>-1</sup> (originados de modos B<sub>1u</sub>) casa muito bem com os valores experimentais de 1360, 1400 e 1475 cm<sup>-1</sup>. Os máximos teóricos em 1361 (ver também **Figura 5.3**, parte inferior à esquerda) e 1411 cm<sup>-1</sup> são causados por estiramentos de ligações de grupos O-B-O e B-O-B, enquanto a linha em 1471 cm<sup>-1</sup> é devida a um movimento de respiração do anel do ácido metabórico. As três linhas experimentais em 741, 833 e 920 cm<sup>-1</sup>, por outro lado, relacionam-se, nesta ordem, aos máximos teóricos em 684, 790 e 910 cm<sup>-1</sup> (todos os três modos com representação irreduzível B<sub>2u</sub>), com o pico em 684 cm<sup>-1</sup> atribuído a um balanço (*wagging*) para fora do plano de grupos BO e ao *dobramento* anelar (ver **Figura 5.3**, meio da parte superior), enquanto os picos em 790 e 910 cm<sup>-1</sup> originam-se de movimentos do tipo dobramento para fora do plano de

grupos OH (**Figura 5.3**, acima, lado direito). Quatro máximos medidos entre 1100 e 1241  $\text{cm}^{-1}$  parecem corresponder às linhas teóricas em 1134 e 1204  $\text{cm}^{-1}$ , as quais envolvem estiramentos de ligações O-B-O e o dobramento para dentro do plano de grupos OH.

Na faixa de números de onda mais baixos entre 415 e 580  $\text{cm}^{-1}$  (curva experimental  $\alpha$ -E) e entre 432 e 588  $\text{cm}^{-1}$  (curva teórica  $\alpha$ -T) há um bom acordo, com as seguintes correspondências entre  $\alpha$ -E e  $\alpha$ -T: 580 com 588  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento do anel de ácido bórico), 475 com 477  $\text{cm}^{-1}$  (deformação anelar), 457 com 432  $\text{cm}^{-1}$  (deformação anelar, **Figura 5.3**, acima, lado esquerdo). Há ainda um pico teórico em 172  $\text{cm}^{-1}$  ausente na curva experimental por conta de limitações do aparato de medida, e que corresponde a um modo de translação de rede (*Translational Lattice Mode* - TLM).

**Figura 5.2** – Espectros infravermelhos do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabólico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\alpha$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\alpha$ -E). Espectros de um plano bidimensional do cristal  $\alpha$  bulk ( $\alpha$ -P) e de uma única molécula (curva M, mais abaixo) calculados usando DFT também são mostrados.

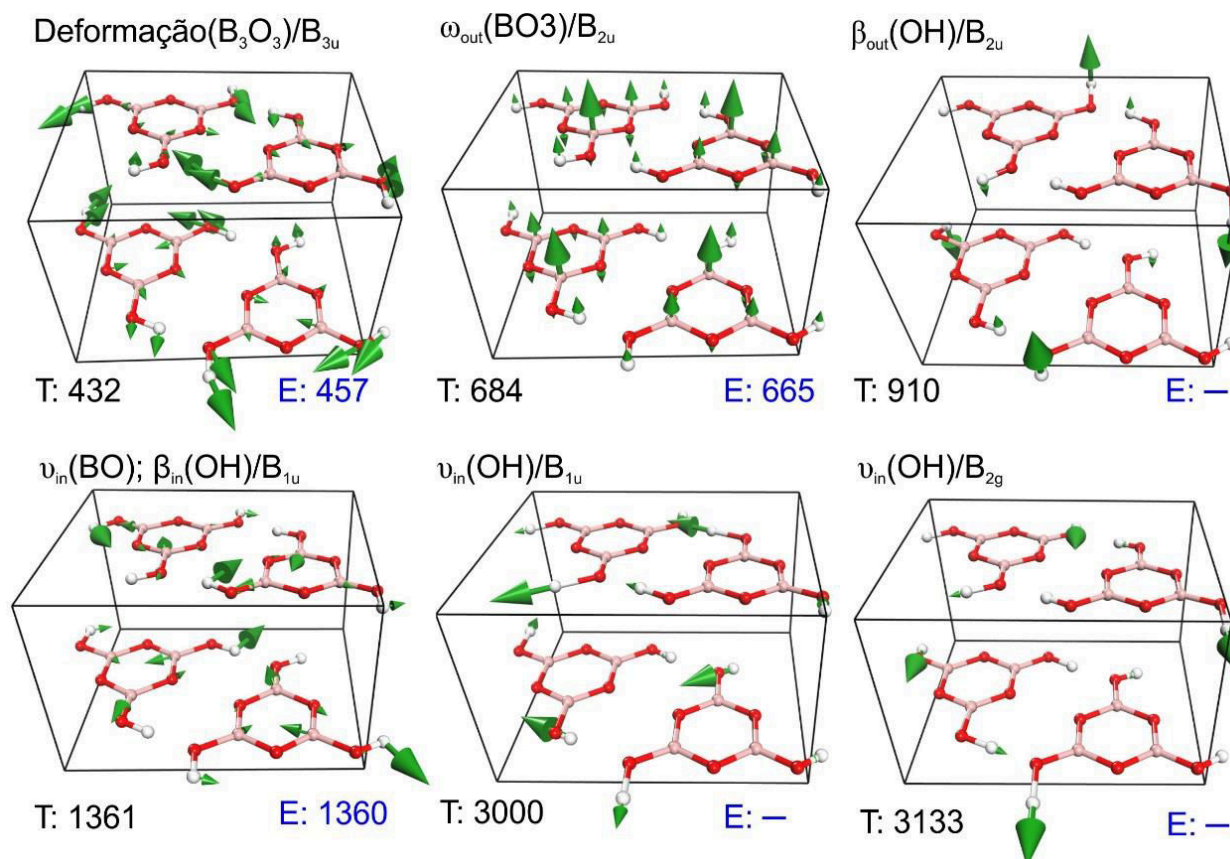


Fonte: Elaborada pelo autor.



Uma comparação entre os espectros  $\alpha$ -T e  $\alpha$ -P (camada bidimensional de ácido metabólico) abaixo de  $1750\text{ cm}^{-1}$  revela um grande grau de similaridade, com o espectro da camada 2D deslocado para números de onda menores no caso dos modos de rede abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente por conta da ausência de interações entre camadas. Se apenas uma molécula simples de ácido metabólico é levada em conta (curva M), o modo de rede translacional em torno de  $160 - 170\text{ cm}^{-1}$  desaparece, enquanto a banda de absorção larga entre  $1200$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  permanece, mas o máximo para a molécula (M) em  $1021\text{ cm}^{-1}$  (dobramento OH, estiramento O-B-O) está ausente nas outras curvas teóricas e no espectro experimental. Considerando agora o espectro infravermelho acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , a curva experimental revela um conjunto de máximos de absorção fracos entre  $2090$  e  $2650\text{ cm}^{-1}$  completamente ausente no espectro teórico, sendo causado, provavelmente, pela contaminação das amostras.

**Figura 5.3** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda  $432$ ,  $684$ ,  $910$ ,  $1361$ ,  $3000$  e  $3133\text{ cm}^{-1}$  para o polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabólico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).

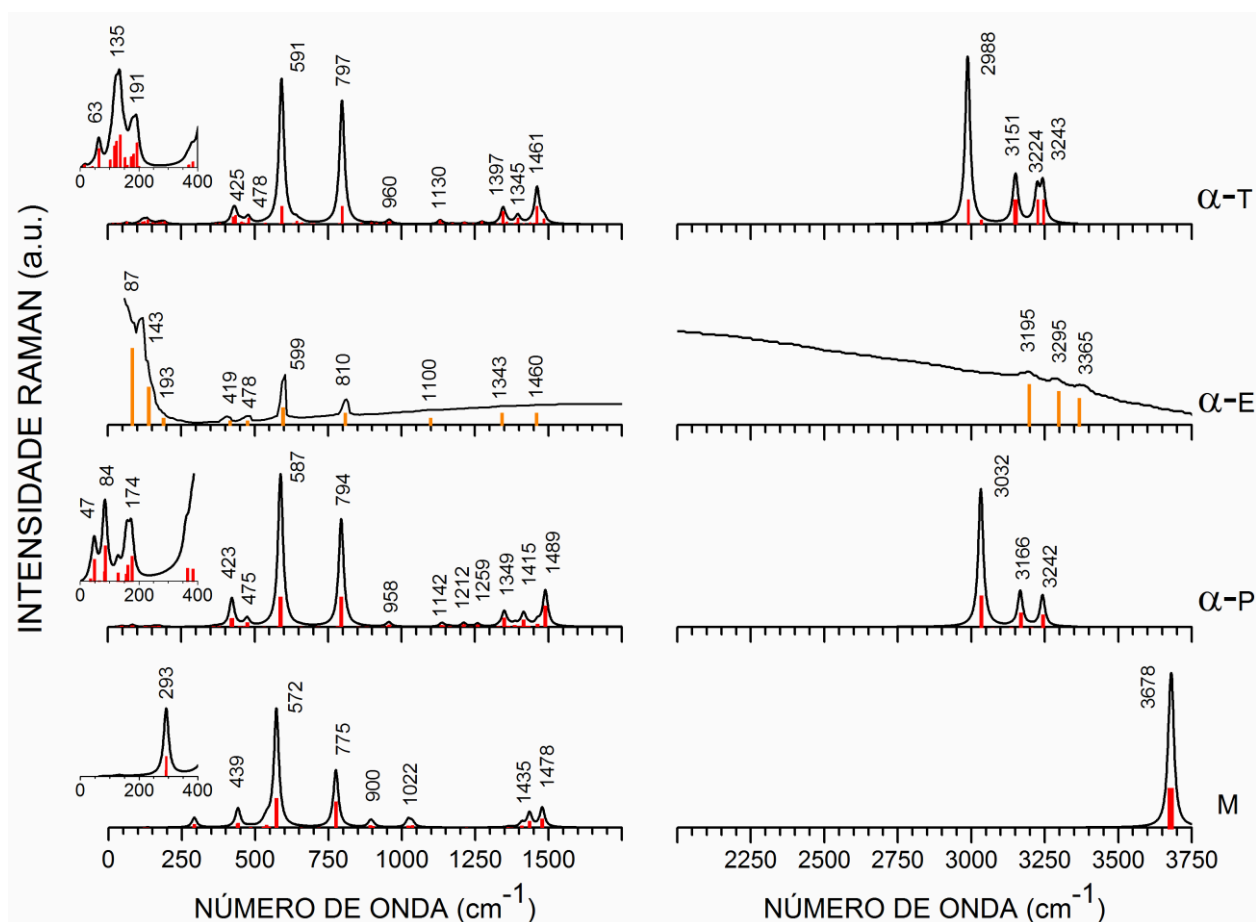


Fonte: Elaborada pelo autor.



A característica mais evidente da absorção no infravermelho relacionada ao ácido metabólico são os três máximos em 3200, 3280 e 3375  $\text{cm}^{-1}$  dentro de uma banda larga e intensa de absorção, que pode ser relacionada aos máximos da curva  $\alpha$ -T em 3000 ( $B_{1u}$  irrep), 3133 ( $B_{2g}$ ), 3243 ( $B_{2g}$ ) e 3276  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1u}$ ).

**Figura 5.4** – Espectros Raman do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabólico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\alpha$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\alpha$ -E). Espectros de um plano bidimensional do cristal  $\alpha$  bulk ( $\alpha$ -P) e de uma única molécula (curva M, mais abaixo) calculados usando DFT também são mostrados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esses picos são atribuídos a estiramentos nas ligações OH (**Figura 5.3**, abaixo, meio e lado direito), que são influenciados pela força das ligações de hidrogênio formando as camadas de ácido metabólico, como suposto por Bertoluzza *et al.* [9]. A ausência de interações entre camadas, como aponta o gráfico  $\alpha$ -P, leva a uma

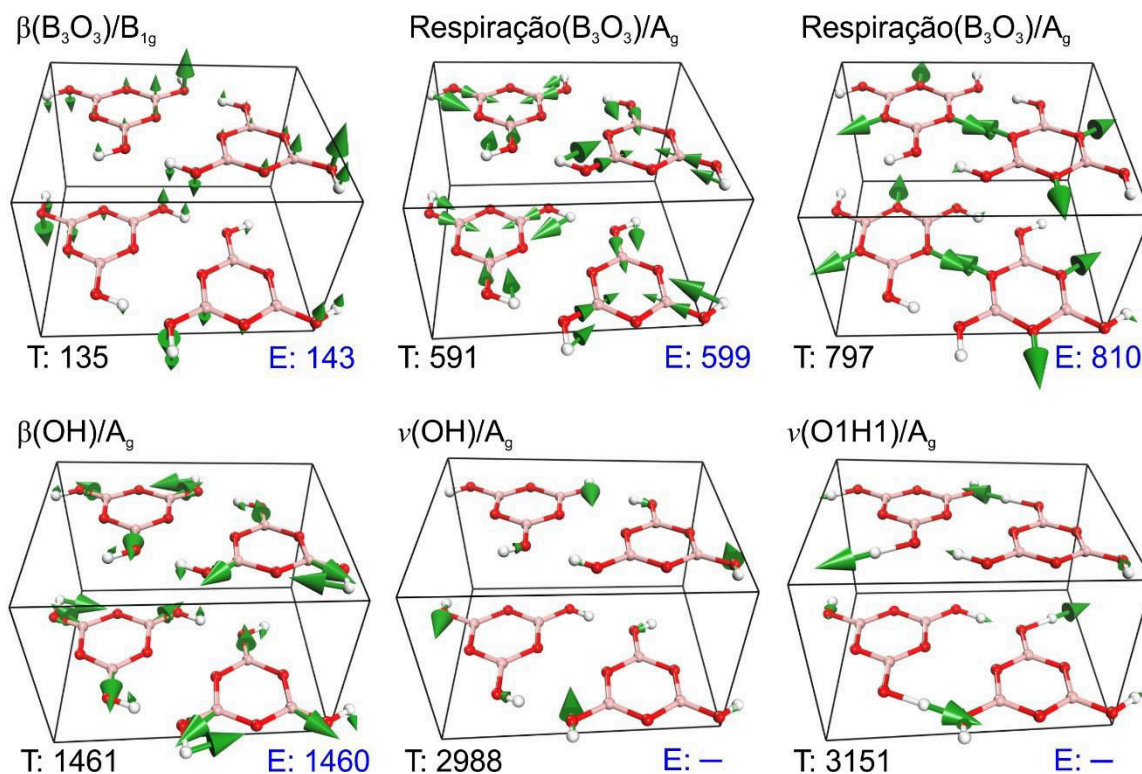
diminuição da largura da banda de absorção de  $276\text{ cm}^{-1}$  ( $3000$  a  $3276\text{ cm}^{-1}$  na curva  $\alpha$ -T) para  $210\text{ cm}^{-1}$  ( $3032$  a  $3242\text{ cm}^{-1}$  no caso  $\alpha$ -P). A molécula de ácido metabórico isolada, entretanto, possui apenas um único máximo em  $3674\text{ cm}^{-1}$ , como visto anteriormente.

#### 5.8.4 Raman do Polimorfo $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Passando agora para as curvas do espectro Raman, mostradas na **Figura 5.4**, é relativamente fácil identificar muitas correspondências próximas entre as intensidades das curvas  $\alpha$ -E e  $\alpha$ -T. Há dois máximos experimentais em  $599/810\text{ cm}^{-1}$  casando com os picos teóricos em  $591$  e  $797\text{ cm}^{-1}$ , nesta ordem, e associados a respirações de anel com representações irreduzíveis  $A_g$ , mostradas na **Figura 5.5** (acima e no meio, acima à direita). Um conjunto de modos de dobramento de anel em  $87$ ,  $143$  e  $193\text{ cm}^{-1}$  nos dados experimentais está bem próximo das linhas teóricas em  $63$ ,  $135$  (**Figura 5.5**, acima, à esquerda) e  $191\text{ cm}^{-1}$ . Existem bandas experimentais pouco nítidas em  $1100$ ,  $1343$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  com correspondentes teóricos nos modos normais  $A_g$  em  $1130$ ,  $1345$  e  $1461\text{ cm}^{-1}$ , associados a estiramentos de ligações BO e dobramento OH. Para a intensidade em  $1461\text{ cm}^{-1}$ , os estiramentos das ligações BO são coordenados em um modo de respiração de anel (**Figura 5.5**, parte de baixo, à direita).

Acima de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , o espectro Raman experimental exhibe uma diminuição quase linear com o número de onda exibindo três picos em  $3195$ ,  $3295$  e  $3365\text{ cm}^{-1}$ . A curva teórica, por outro lado, possui vários máximos pronunciados em  $2988$ ,  $3151$ ,  $3224$  e  $3243\text{ cm}^{-1}$ , assinalados como vibrações  $A_g$  (exceto pelo pico em  $3243\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a um modo com representação irreduzível  $B_{3u}$ ) envolvendo estiramentos de ligações OH no plano molecular. Na parte inferior da **Figura 5.5** (meio e lado direito) podem ser vistas as vibrações para as frequências  $2988$  e  $3151\text{ cm}^{-1}$ . Como aconteceu com os dados do infravermelho, as curvas espectrais de uma folha bidimensional de moléculas de ácido bórico são bastante próximas das curvas para o *bulk*, com um desvio para o vermelho perceptível no caso de números de onda abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as intensidades Raman para uma única molécula de ácido metabórico não exibem bandas no intervalo  $1100 - 1400\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 5.5** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 135, 591, 797, 1461, 2988 e 3151  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo ortorrômbico  $\alpha$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 5.5** – Modos normais  $\omega_{\text{THE}}$  do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico calculadas usando DFT no nível GGA+TS<sub>830</sub>. Assinalamentos e representações (Rep.) também são mostrados, assim com o modo sequencial  $m$  e sua frequência  $\omega_{\text{THE}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Dados do IR e Raman medidos por Bertoluzza *et al.* [9].

MODOS ATIVOS IR: POLIMORFO $\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
$m$	$\omega_{\text{THE}}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
9	158	A <sub>u</sub>	—	Dobramento ( <i>bending</i> ) de anel
20	214	B <sub>u</sub>	—	Dobramento ( <i>bending</i> ); $\tau$ (H1O6H3)
24	278	B <sub>u</sub>	250	$\tau$ (HOH); Dobramento ( <i>bending</i> ) de anel; $\beta$ (O5H2)
31	356	B <sub>u</sub>	357	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
37	425	B <sub>u</sub>	413	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
42	493	B <sub>u</sub>	481	Estiramento do anel; $\tau$ (H1O6H3)
62	661	B <sub>u</sub>	653	$\omega$ (B1O3B2; O2B3O4); $\tau$ (H1O6H3)
72	777	B <sub>u</sub>	758	$\tau$ (H1O6H3); Respiração
78	837	B <sub>u</sub>	803	$\tau$ (H1O6H3); Respiração
89	958	B <sub>u</sub>	960	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
95	1009	A <sub>u</sub>	1010	$\omega$ (H1O6H3); Respiração
98	1114	A <sub>u</sub>	1124	$\beta$ (O5H2); $\tau$ (H1O6H3); Respiração

Tabela 5.5 (continua)

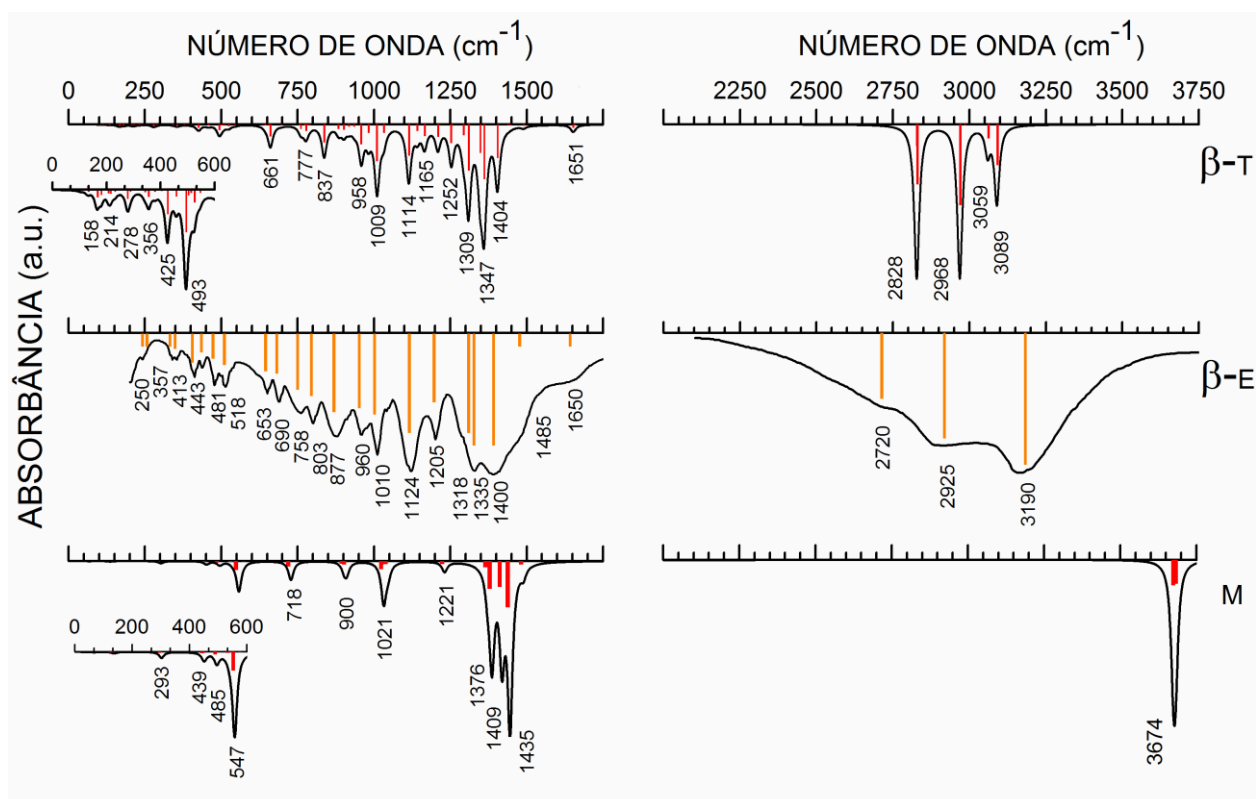
MODOS ATIVOS IR: POLIMORFO $\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
m	$\omega_{THE}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
102	1165	A <sub>u</sub>	1205	$\tau$ (H1O6H3)
106	1252	B <sub>u</sub>	1290	$\beta$ (O5H2); $\nu$ (O6H3)
112	1309	B <sub>u</sub>	1318	$\beta$ (O5H2); $\nu_a$ (O2B1O3); H1O6H3)
115	1347	A <sub>u</sub>	1335	$\nu_a$ (O5H2B2); $\rho$ (B1O3B2)
120	1404	A <sub>u</sub>	1400	$\nu_a$ (O5H2B2); $\nu$ (O4B2)
133	2828	A <sub>u</sub>	2720	$\nu_a$ (H1O6H3); $\nu$ (O5H2)
138	2968	B <sub>u</sub>	2925	$\nu_s$ (H1O6H3); $\nu$ (O5H2)
143	3059	A <sub>u</sub>	3190	$\nu$ (O5H2); $\nu_a$ (H1O6H3)
MODOS ATIVOS RAMAN: POLIMORFO $\beta$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
m	$\omega_{THE}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
7	114	B <sub>g</sub>	119	$\beta$ (B3O3)
16	195	B <sub>g</sub>	198	$\rho$ (H1O6H3); Dobramento de anel
22	235	B <sub>g</sub>	226	$\rho$ (H1O6H3)
27	312	A <sub>g</sub>	307	$\rho$ (H1O6H3); Estiramento do anel
34	393	A <sub>g</sub>	397	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
38	448	A <sub>g</sub>	432	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
40	480	A <sub>g</sub>	477	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
50	537	A <sub>g</sub>	536	$\tau$ (H1O6H3); Estiramento do anel
54	634	A <sub>g</sub>	628	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
71	774	A <sub>g</sub>	765	Respiração; $\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
81	873	B <sub>g</sub>	—	$\beta$ (O5H2)
84	902	A <sub>g</sub>	918	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); Respiração
90	967	A <sub>g</sub>	980	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); Respiração
97	1043	B <sub>g</sub>	1080	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); Respiração
99	1130	A <sub>g</sub>	1135	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O1B3); O5H2
103	1173	A <sub>g</sub>	1173	$\tau$ (H1O6H3)
108	1268	A <sub>g</sub>	1264	$\nu_a$ (H2O5B2)
117	1360	B <sub>u</sub>	1341	$\nu_a$ (O5H2B2); $\nu$ (O3B1)
121	1442	B <sub>g</sub>	1430	$\sigma$ (B2O5H2)
123	1454	A <sub>g</sub>	—	$\sigma$ (B2O5H2)
127	1654	A <sub>g</sub>	—	$\sigma$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
132	2840	A <sub>g</sub>	2925	$\nu_a$ (H1O6H3); $\nu$ (O5H2)
133	2873	B <sub>g</sub>	—	$\nu_a$ (H1O6H3); $\nu$ (O5H2)
134	2952	A <sub>g</sub>	—	$\nu_s$ (H1O6H3); $\nu$ (O5H2)
138	2995	B <sub>3u</sub>	3190	$\nu$ (O5H2); $\nu_a$ (H1O6H3)

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.8.5 Espectro IR do Polimorfo $\beta$ do Ácido Metabórico

O espectro infravermelho experimental de Bertoluzza *et al.* [9] para o cristal  $\beta$  monoclinico de ácido metabórico, mostrado no meio da **Figura 5.6**, possui bandas mais largas e estruturadas que o obtido para a fase ortorrômbica (**Figura 5.2**), com uma série contínua de máximos entre 250 e 1650 cm<sup>-1</sup>. Mesmo assim, como aconteceu com o polimorfo  $\alpha$ , os cálculos teóricos foram capazes de descrever acuradamente vários aspectos dos dados medidos.

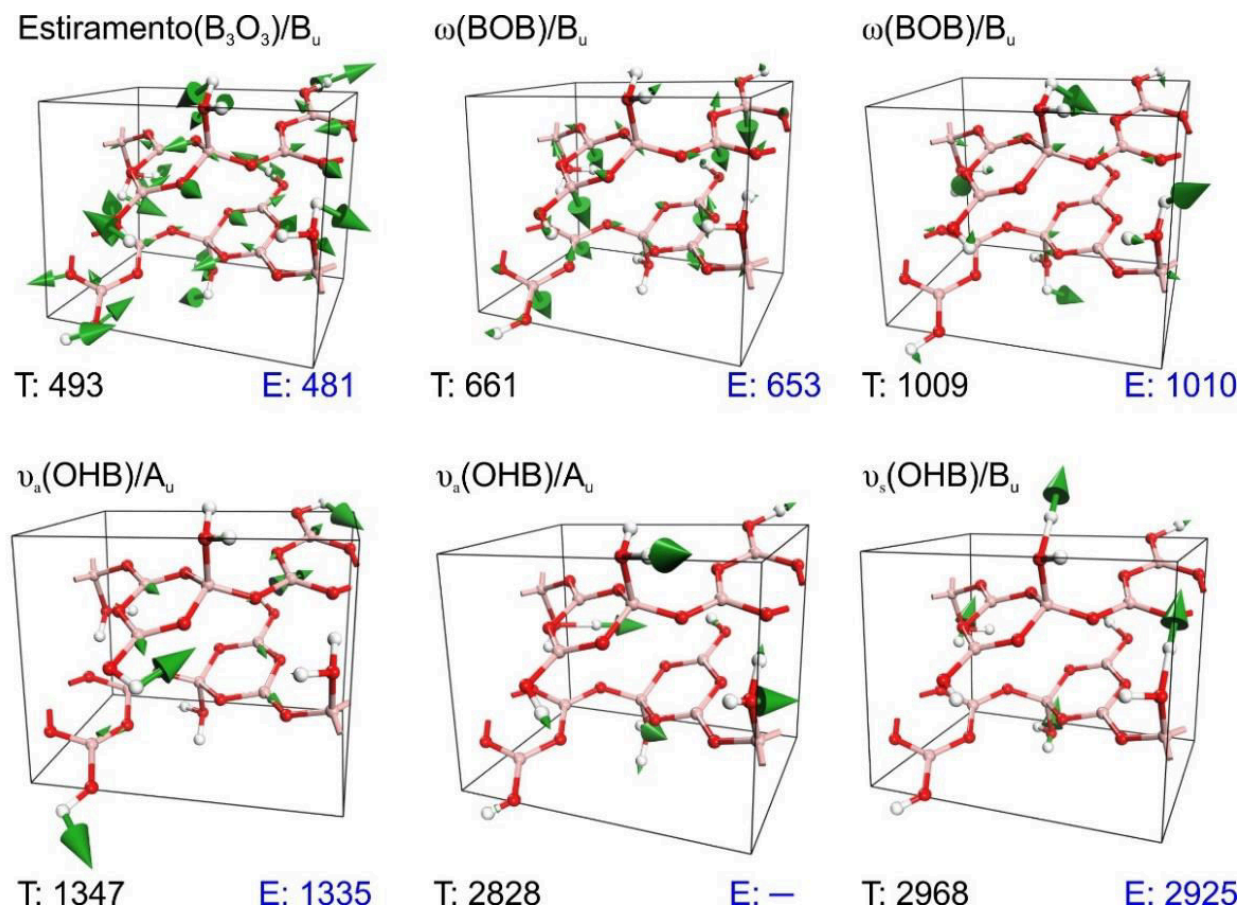
**Figura 5.6** – Espectros infravermelhos do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\beta$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\beta$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Começando nos números de onda mais baixos, as seguintes associações entre os resultados teórico (T) e experimental (E) foram encontradas: 250 (E) e 278  $\text{cm}^{-1}$  (T, torção H-O-H, dobramento do anel e de ligações OH), 357 (E) e 356  $\text{cm}^{-1}$  (T, balanço balanço (*wagging*) H-O-H, dobramento OH), 413 (E) e 425  $\text{cm}^{-1}$  (T, torção H-O-H, dobramento OH), e 481 (E) e 493  $\text{cm}^{-1}$  (T, estiramento do anel, torção H-O-H, ver **Figura 5.7**, parte superior, lado esquerdo). Todos os modos normais entre 200 e 500  $\text{cm}^{-1}$  possuem representação irreduzível  $B_u$ . O pico experimental em 653  $\text{cm}^{-1}$  casa com o modo normal teórico em 661  $\text{cm}^{-1}$ , o qual consiste no balanço (*wagging*) de grupos B-O-B e torção nas ligações H-O-H (**Figura 5.7**, parte superior, meio). Dentro do intervalo 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se um excelente acordo entre teoria e experimento, com os máximos medido e calculado, respectivamente, em 960 e 958  $\text{cm}^{-1}$  (representação irreduzível  $B_u$ , balanço (*wagging*) das ligações HOH e dobramento das ligações OH), em 1010 e 1009  $\text{cm}^{-1}$  (balanço (*wagging*) das ligações HOH, respiração do anel, ver **Figura 5.7**, acima e do lado direito), e em 1124 e 1114  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento das ligações OH, torção das ligações H-O-H, respiração do anel).

**Figura 5.7** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 493, 661, 1009, 1347, 2828 e 2968  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabólico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O mesmo padrão é observado para as linhas medidas em 1318, 1335 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas aos modos teóricos em 1309 (representação irreduzível  $B_u$ , dobramento das ligações OH e estiramento das ligações O-B-O, H-O-H), 1347 (estiramento das ligações O-H-B, *rocking* B-O-B, ver **Figura 5.7**, parte inferior, lado esquerdo) e 1404  $\text{cm}^{-1}$  (representação irreduzível  $A_u$ , estiramentos das ligações O-H-B e OB stretchings), na mesma ordem.

Entre 2000 e 3750  $\text{cm}^{-1}$ , o espectro infravermelho experimental da fase  $\beta$  consiste de três linhas bem largas centradas em 2720, 2925 e 3190  $\text{cm}^{-1}$ . Quatro picos teóricos são previstos, em contraste, com números de onda 2828, 2968, 3059 e 3089

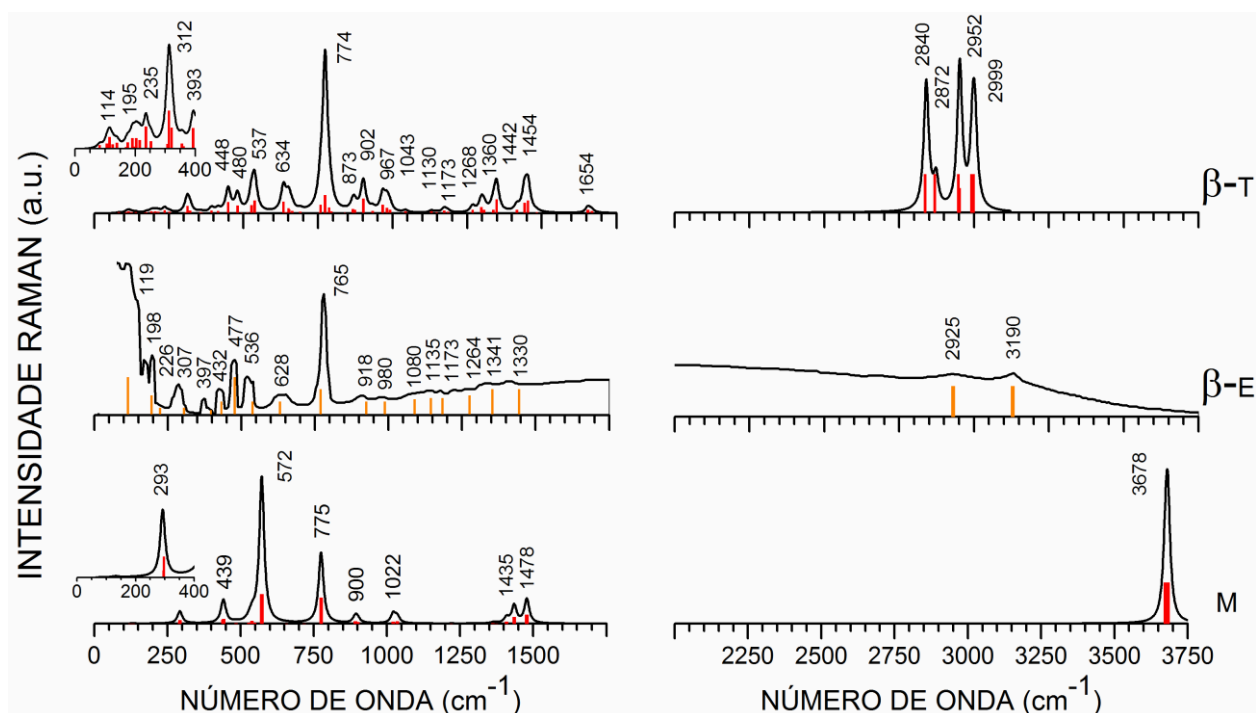


$\text{cm}^{-1}$ , os quais são atribuídos a estiramentos de ligações H-O-H/OH, como mostrado na parte de baixo, meio e direita da **Figura 5.7**. O espectro infravermelho de uma molécula só, para efeito de comparação, exhibe apenas uma banda de absorção em  $3674 \text{ cm}^{-1}$ , aproximando-se melhor do estado sólido principalmente no intervalo de que vai de  $1200$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.8.6 Espectro Raman do Polimorfo $\beta$ do Ácido Metabólico

Os espectros de espalhamento Raman do cristal  $\beta$  do ácido metabólico são apresentados na **Figura 5.8**.

**Figura 5.8** – Espectros Raman do polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabólico nos intervalos  $0 - 1750$  e  $2000 - 3750 \text{ cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\beta$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\beta$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).

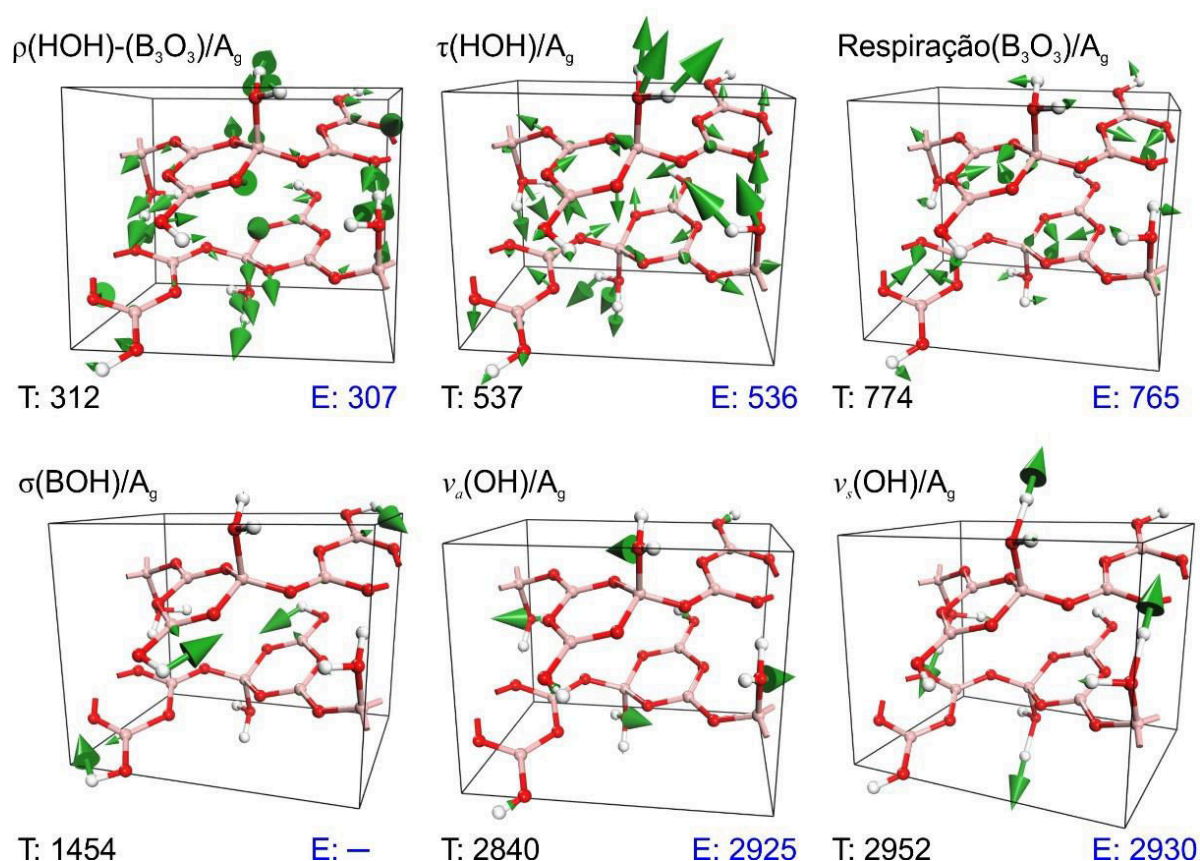


Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente, como para o sistema ortorrômbico, a previsão teórica dada pela curva  $\beta$ -T se aproxima bastante da curva experimental  $\beta$ -E. A nota mais evidente é a linha em  $765 \text{ cm}^{-1}$ , que se ajusta bem ao pico teórico em  $774 \text{ cm}^{-1}$ , e consiste em uma vibração com representação irreduzível  $A_g$  envolvendo respiração do anel, torção das

ligações H-O-H e dobramento das ligações OH (ver **Tabela 5** e o esquema da parte superior, lado direito, na **Figura 5.9**). O máximo medido em  $536\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à vibração prevista teoricamente em  $537\text{ cm}^{-1}$ , que possui representação irreduzível  $A_g$  com estiramento de anel e movimentos de torção dos grupos H-O-H (**Figura 5.9**, meio da parte superior).

**Figura 5.9** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 312, 537, 774, 1454, 2840 e 2952  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo monoclinico  $\beta$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Outras correspondências entre experimento (E) e teoria (T) podem ser feitas como se segue (unidade  $\text{cm}^{-1}$ ): 628 (E) e 634 (T), 477 (E) e 480 (T) e 432 (E) e 448 (T), todos atribuídos a torções nas ligações H-O-H e vibrações do tipo dobramento de ligações OH. Abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , encontramos uma correspondência entre os picos experimentais em 397 e  $307\text{ cm}^{-1}$  e os picos teóricos em 393 (torção H-O-H e dobramento OH) e  $312\text{ cm}^{-1}$  (*rocking* H-O-H e estiramento de anel, ver **Figura 5.9**,



esquerda da parte superior). Modos de baixa frequência também são acurados, com casamentos entre 226 (E) e 235  $\text{cm}^{-1}$  (T, *rocking* HOH), 198 (E) e 195  $\text{cm}^{-1}$  (T, *rocking* HOH, dobramento do anel) e 119 (E) e 114  $\text{cm}^{-1}$  (T, dobramento BO). Considerando a faixa 900 – 1350  $\text{cm}^{-1}$ , percebe-se um conjunto de máximos pouco intensos em um fundo praticamente constante de espalhamento Raman, o qual também exhibe muitas correspondências com o espectro teórico. Há picos teóricos acima de 1350  $\text{cm}^{-1}$ , o mais intenso em 1454  $\text{cm}^{-1}$  (movimento tesoura das ligações B-O-H, **Figura 5.9**, embaixo à esquerda), que parecem ausentes no espectro experimental.

Olhando agora para os números de onda mais altos, as intensidades Raman obtidas por Bertoluzza *et al.* [9] mostram um decréscimo linear com dois máximos largos em 2925 e 3190  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto os cálculos DFT preveem quatro picos em 2840 ( $A_g$ , **Figura 5.9**, parte inferior, no meio), 2872 ( $B_g$ ), 2951 ( $A_g$ , **Figura 5.9**, parte inferior, à direita) e 2999  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_g$ ), todos eles envolvendo estiramentos de ligações HOH e OH. A molécula de ácido metabólico, em contraste, apresenta um único máximo em 3678  $\text{cm}^{-1}$  e suas características no intervalo 0 – 1750  $\text{cm}^{-1}$  são bastante distintas das observadas no polimorfo monoclinico tanto do ponto de vista teórico como do experimental, especialmente quando se nota a linha mais intensa, prevista em 572  $\text{cm}^{-1}$ , cerca de 200  $\text{cm}^{-1}$  abaixo da intensidade mais forte do espectro experimental, em 765  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 5.6** – Frequências dos modos normais  $\omega_{\text{TEO}}$  do polimorfo cúbico do ácido metabólico calculadas usando DFT (funcional GGA+TS com 830 eV de energia de corte). Assinalamentos e representações irreduzíveis (Rep.) também são mostrados. O número sequencial do modo é identificado pela letra *m* e sua frequência por  $\omega_{\text{TEO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências do infravermelho e Raman medidas por Bertoluzza *et al.* [9] são apresentadas para comparação.

MODOS ATIVOS IR: POLIMORFO $\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
10	179	F <sub>2</sub>	—	$\omega_{\text{out}}(\text{B1O1B1})$
19	237	F <sub>2</sub>	228	Dobramento de anel
51	370	F <sub>2</sub>	361	TLM
63	445	F <sub>2</sub>	433	LLM (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
87	597	F <sub>2</sub>	593	Respiração; $\tau$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\nu$ (H1O2)
125	734	F <sub>2</sub>	742	$\nu_a(\text{H1O2B1})$
135	788	F <sub>2</sub>	825	$\nu(\text{O2B1})$
152	866	F <sub>2</sub>	895	Respiração; $\beta_{\text{out}}$ (O2H1)
171	947	F <sub>2</sub>	945	$\beta_{\text{in}}$ (O2H1)
194	1009	F <sub>2</sub>	993	$\beta_{\text{in}}$ (O2H1)
221	1100	F <sub>2</sub>	1088	Respiração; $\beta_{\text{out}}$ (O2H1)

Tabela 5.6 (continua)

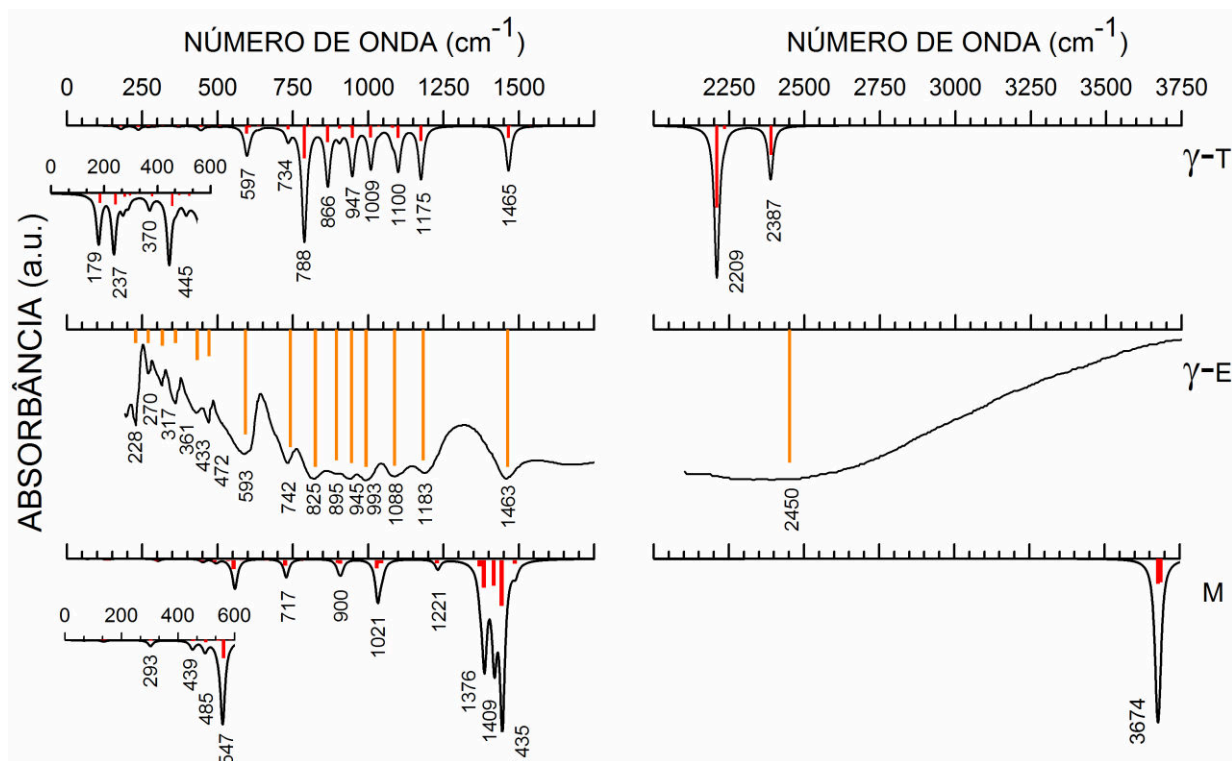
MODOS ATIVOS IR: POLIMORFO $\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
235	1175	F <sub>2</sub>	1183	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
240	1465	F <sub>2</sub>	1463	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
264	2209	F <sub>2</sub>	—	$\nu(\text{O2H1})$
282	2387	F <sub>2</sub>	2450	$\nu(\text{O2H1})$
MODOS ATIVOS RAMAN: POLIMORFO $\gamma$ -(BOH) <sub>3</sub> O <sub>3</sub>				
m	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep.	$\omega$ [9]	Assinalamento
1	140	F <sub>2</sub>	150	LMT
16	231	A <sub>1</sub>	231	Dobramento de anel
28	275	E	271	$\tau(\text{B}_3\text{O}_3)$
56	384	A <sub>1</sub>	385	LLM
76	505	A <sub>1</sub>	500	LLM
92	605	A <sub>1</sub>	618	Respiração
109	640	A <sub>1</sub>	645	Respiração; $\nu(\text{H1O2})$
127	750	A <sub>1</sub>	759	Respiração; $\nu_a(\text{H1O2B1})$
139	789	A <sub>1</sub>	780	$\nu(\text{O2B1});$ Respiração
158	907	E	907	$\nu_s(\text{O1B1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
182	977	E	970	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
196	1013	A <sub>1</sub>	1025	Respiração; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
215	1081	E	1083	$\nu_s(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
236	1237	E	1240	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
273	2243	A <sub>1</sub>	—	$\nu(\text{O2H1})$
276	2293	E	—	$\nu(\text{O2H1})$

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.8.7 IR do Polimorfo $\gamma$ do Ácido Metabórico

Os espectros infravermelhos da fase cúbica do ácido metabórico são mostrados na **Figura 5.10**. A curva teórica apresenta um conjunto de seis picos proeminentes em uma banda que começa em  $788 \text{ cm}^{-1}$  e termina em  $1175 \text{ cm}^{-1}$ , os quais são relacionados aos máximos experimentais entre  $825$  e  $1183 \text{ cm}^{-1}$ . Logo, é possível estabelecer as seguintes atribuições entre os dados experimental (E) e teórico (T), respectivamente, em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ :  $825$ - $788$  (estiramento da ligação OB, ver **Figura 5.10**, meio da parte superior)  $895$ - $866$  (respiração de anel, dobramento para fora do plano das ligações OH),  $945$ - $947$  (dobramento para dentro do plano das ligações OH, **Figura 5.11**, acima à direita),  $993$ - $1009$  (dobramento para dentro do plano das ligações OH),  $1088$ - $1100$  (respiração de anel, dobramento fora do plano das ligações OH) e  $1183$ - $1175$  (estiramento da ligação OB, dobramento para dentro do plano das ligações OH, **Figura 5.11**, embaixo à esquerda).

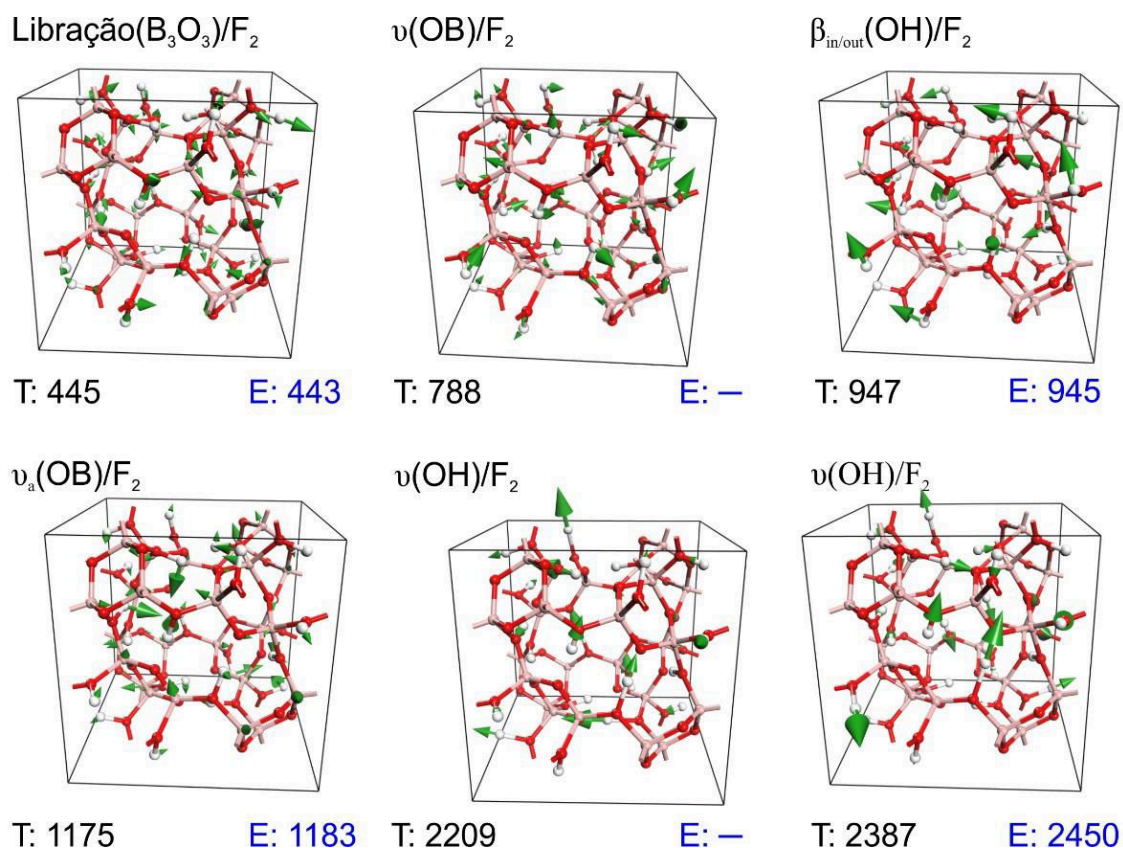
**Figura 5.10** – Espectros infravermelhos do polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabólico nos intervalos 0 – 1750 e 2000 – 3750  $\text{cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\gamma$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\gamma$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma banda intensa e isolada de absorção pode ser vista no espectro infravermelho DFT em 597  $\text{cm}^{-1}$  (respiração de anel, torção de ligação BO), correspondendo à banda experimental perto de 593  $\text{cm}^{-1}$ . Picos menores abaixo de 500  $\text{cm}^{-1}$  são visíveis no *inset* do espectro teórico e relacionam-se com os picos medidos da seguinte maneira (E-T): 433-445  $\text{cm}^{-1}$  (libração da rede, **Figura 5.11**, acima à esquerda), 361-370  $\text{cm}^{-1}$  (modo de translação de rede) e 228-237  $\text{cm}^{-1}$  (dobramento de anel). Por outro lado, existe um pico teórico isolado em 1465  $\text{cm}^{-1}$  originado de um dobramento para dentro do plano de ligações OH e que casa com o pico experimental em 1463  $\text{cm}^{-1}$ . Acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , as medições no infravermelho revelam uma banda bastante larga centrada em torno de 2450  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a absorção teórica aponta para duas linhas em 2209 e 2387  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas a estiramentos de ligações OH (ver **Figura 5.11**, abaixo no meio e à direita).

**Figura 5.11** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro infravermelho teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 445, 788, 947, 1175, 2209 e 2387  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).



Fonte: Elaborada pelo autor.

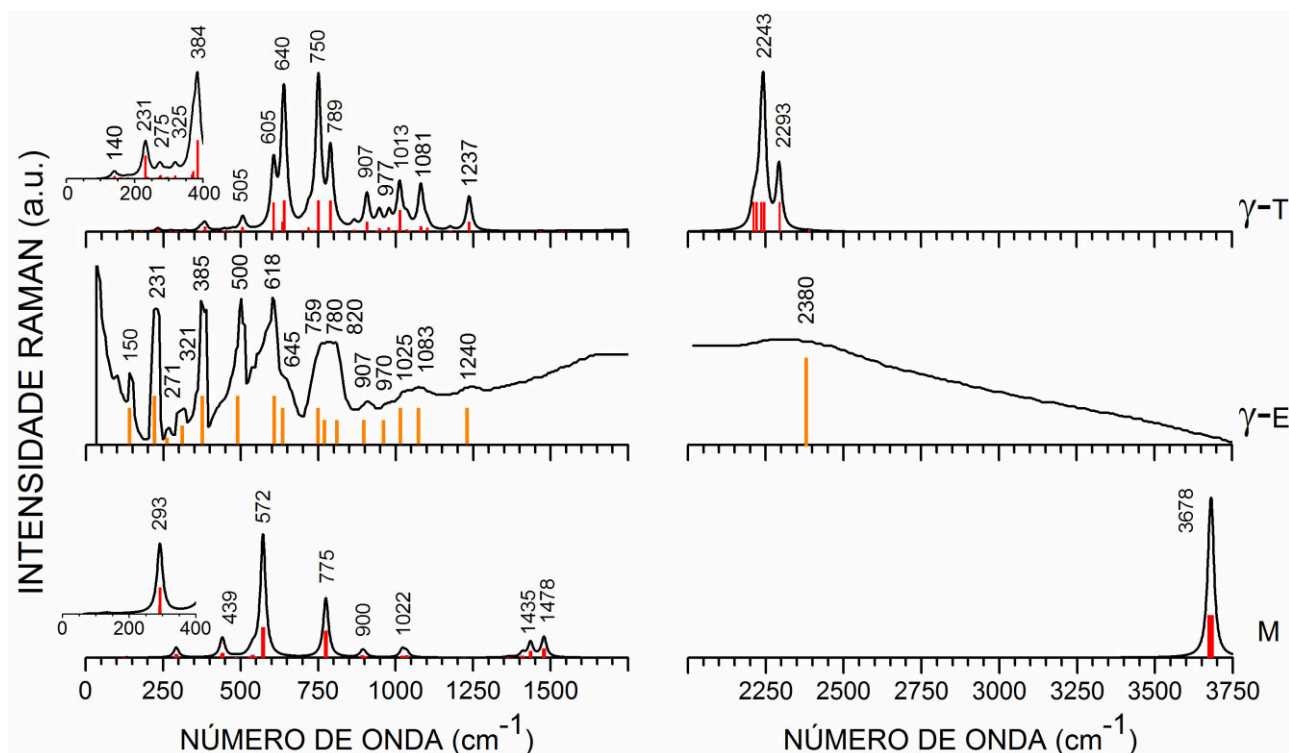
Finalmente, quando os espectros infravermelho no estado sólido e molecular ( $\gamma$ -M) são contrastados, existem muitas diferenças notáveis, como a existência de um único modo de estiramento de ligação OH acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$  para a molécula isolada, com um número de onda muito alto, 3674  $\text{cm}^{-1}$ , e a presença de muitas linhas de absorção apenas nos sistemas cristalinos abaixo de 1200  $\text{cm}^{-1}$ . A grande diminuição no número de onda das vibrações de estiramento OH quando se muda da molécula isolada para o cristal (maior que 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) deve decorrer da presença das ligações de hidrogênio exclusivamente no estado sólido.

### 5.8.8 Raman do Polimorfo $\gamma$ do Ácido Metabórico

As intensidades Raman obtidas para a fase  $\gamma$  do ácido metabórico são apresentadas na **Figura 5.12**. Uma comparação cuidadosa mostra que o acordo entre

a teoria e o experimental na localização das linhas Raman é excelente, com desvio padrão de cerca de  $6 \text{ cm}^{-1}$  para números de onda abaixo de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 5.12** – Espectros Raman do polimorfo cúbico  $\gamma$  do ácido metabólico nos intervalos  $0 - 1750$  e  $2000 - 3750 \text{ cm}^{-1}$  segundo cálculos DFT para o cristal bulk ( $\gamma$ -T, parte superior) e medidas experimentais (digitalização das curvas experimentais publicadas por Bertoluzza *et al.* [9], parte central,  $\gamma$ -E). O espectro de uma única molécula calculado usando DFT também é mostrado (curva M).



Fonte: Elaborada pelo autor.

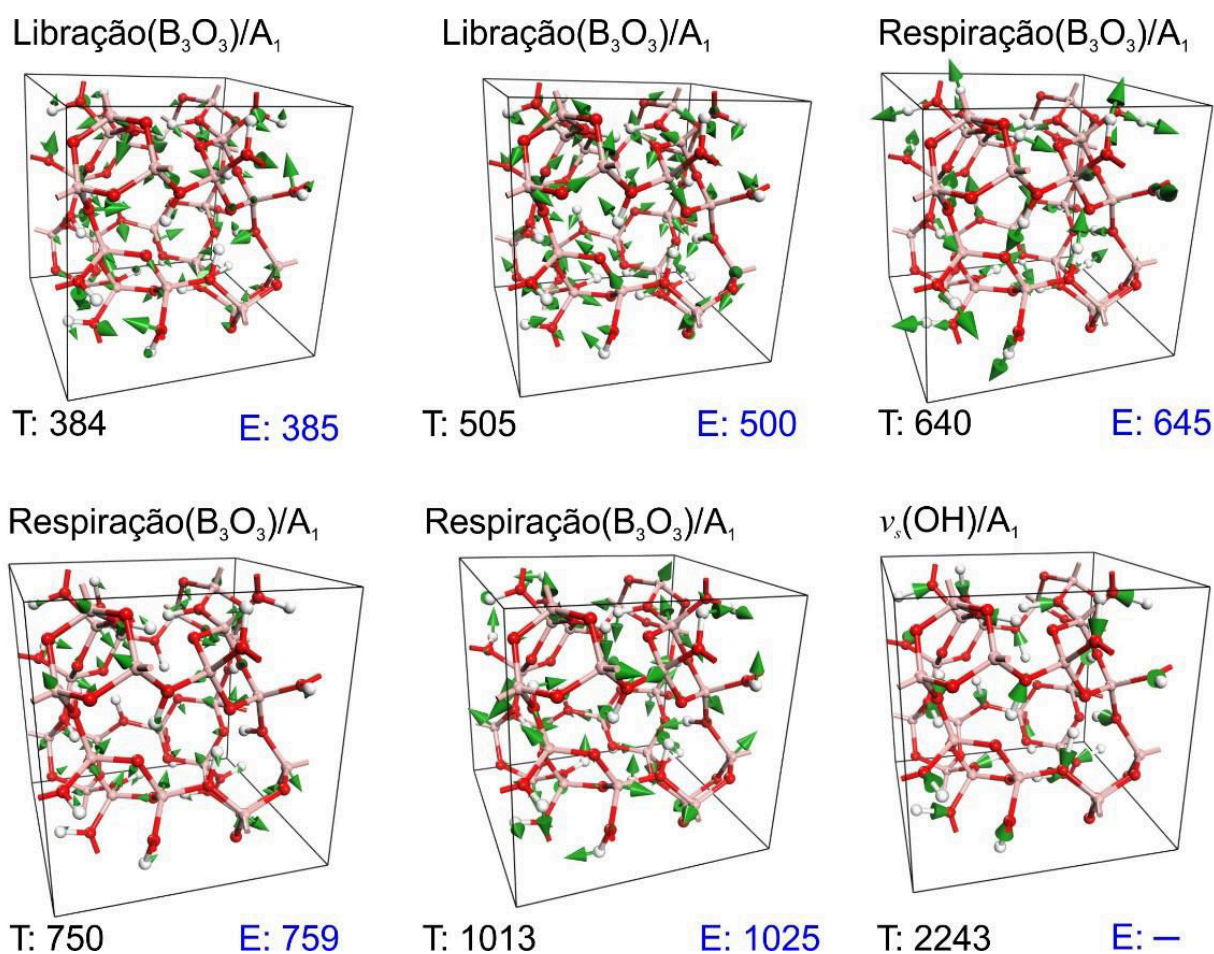
Começando dos modos de mais baixa energia, temos as seguintes correspondências experimento-teoria e assinalamentos (unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ): 140-150, modo de translação da rede; 231-231, dobramento do anel; 271-275, torção de ligação BO; 321-325, dobramento da ligação BO para fora do plano; 385-384, modo de libração (ver também **Figure 5.13**, acima à esquerda); 500-505, modo de libração (**Figura 5.13**, acima no meio); 645-640, respiração de anel e estiramento OH (**Figura 5.13**, acima à direita); 759-750, respiração de rede e estiramento antissimétrico H-O-H (**Figura 5.13**, abaixo à esquerda); 1025-1013, respiração de anel e dobramento OH para fora do plano (**Figura 5.13**, abaixo no meio); 1083-1081, estiramento BO e



vibrações dobramento OH; 1240-1237, estiramento antissimétrico BO e dobramento para dentro do plano das ligações OH.

No intervalo de números de onda acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , o espectro experimental é muito largo e decresce de modo quase linear em sua intensidade para números de onda maiores que 2400  $\text{cm}^{-1}$ . Um único máximo pode ser identificado em 2380  $\text{cm}^{-1}$  e parece relacionado ao pico Raman teórico em 2293  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento de ligação OH). Contudo, existe outro máximo Raman no espectro calculado em 2243  $\text{cm}^{-1}$ , sendo, portanto, possível relacioná-lo a algum pico oculto no dado experimental por causa do efeito de *broadening*. A curva Raman para uma única molécula de ácido metabórico, entretanto, não fornece uma boa aproximação para os gráficos teórico e experimental dos polimorfos cristalinos.

**Figura 5.13** – Seleção de modos normais relacionados ao espectro Raman teórico (T), obtido por cálculos DFT, correspondendo aos números de onda 384, 505, 645, 750, 1013 e 2243  $\text{cm}^{-1}$  para o polimorfo cúbico  $\gamma$  e do ácido metabórico (números de onda experimentais são também mostrados, extraídos do trabalho de Bertoluzza *et al.* [9]).

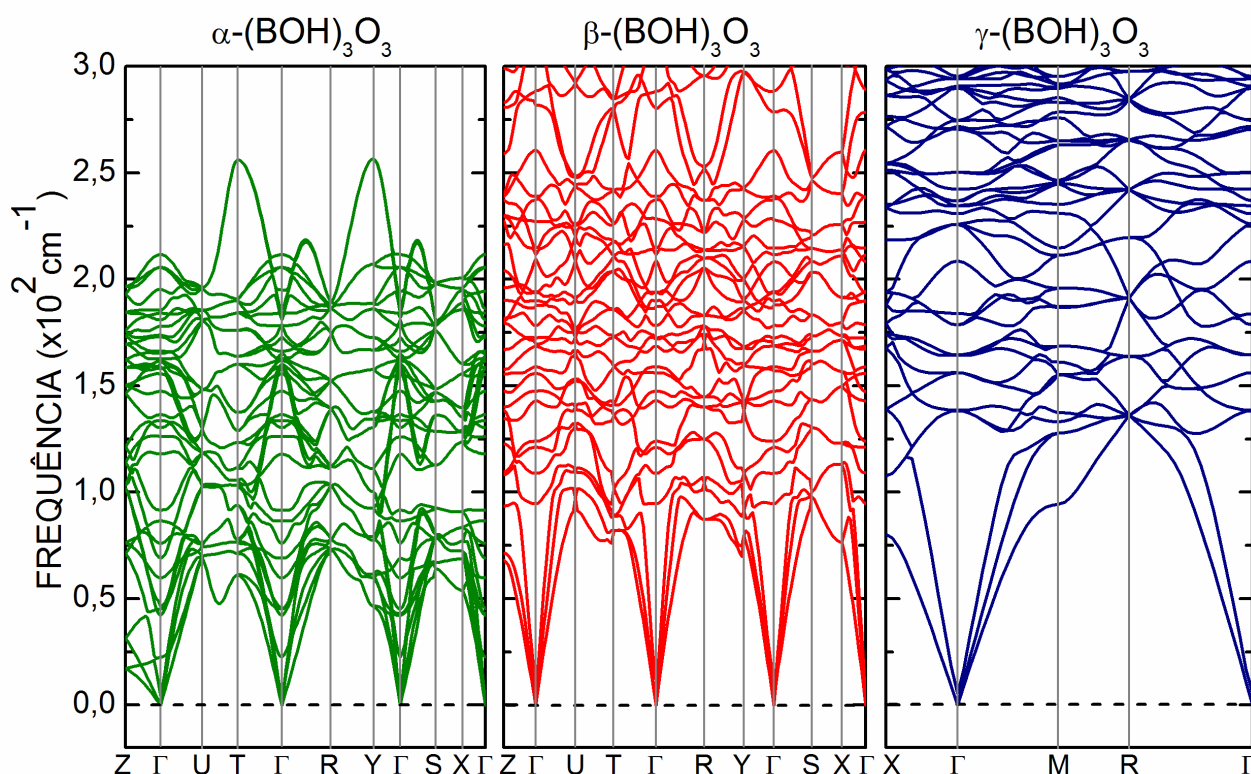


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.9 Dispersão de Fônons e Densidade de Estados dos Polimorfos $(\text{BOH})_3\text{O}_3$

As estruturas de bandas de fônons dos três polimorfos do ácido metabórico são mostradas na **Figura 5.14**, e suas respectivas densidades de estados por tipo de átomo são indicadas na **Figura 5.15**.

**Figura 5.14** – Relações de dispersão para os fônons dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico no intervalo de baixa frequência  $< 300 \text{ cm}^{-1}$ .



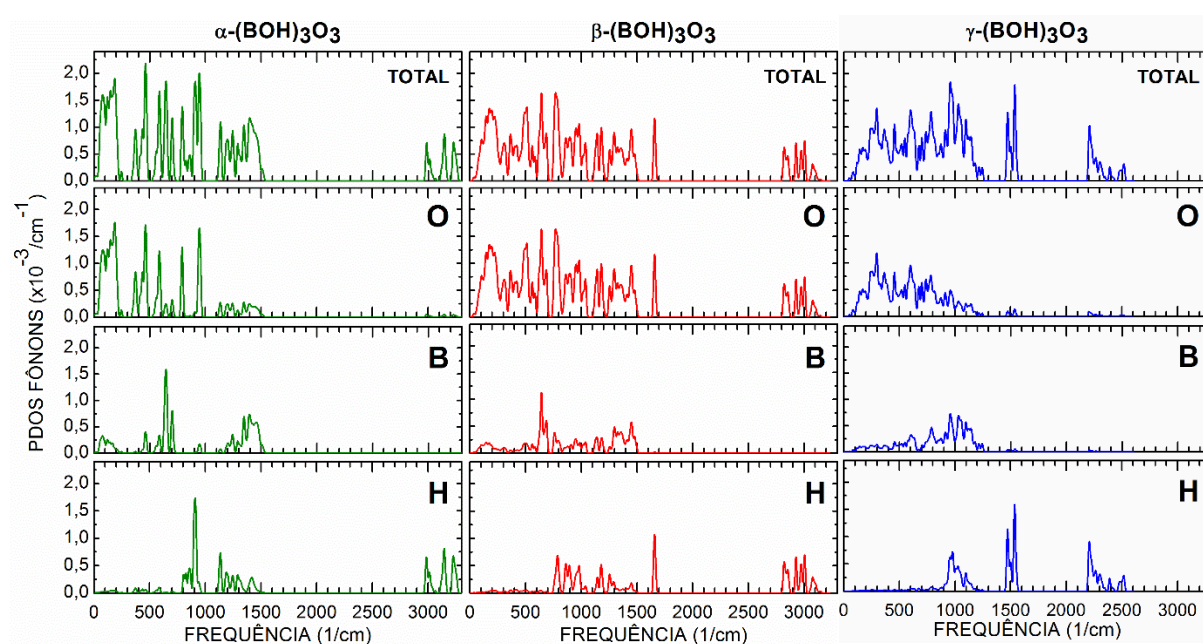
Fonte: Elaborada pelo autor.

O intervalo de números de onda  $0 - 300 \text{ cm}^{-1}$  foi selecionado para as estruturas de bandas para detalhar os modos de rede. A dispersão de fônons no intervalo completo  $0 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  aparece na **Figura A2.1 do Apêndice A**. O cristal  $\alpha$  apresenta uma série de bandas de fônons na faixa de  $0$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$  com um *gap* logo acima, enquanto os polimorfos  $\beta$  e  $\gamma$  têm suas bandas preenchendo completamente o intervalo  $0 - 300 \text{ cm}^{-1}$ .

A dispersão de fônons da fase  $\beta$  é estruturalmente mais rica e detalhada, enquanto a da fase  $\gamma$  é mais simples por causa da maior simetria de sua célula unitária. Considerando os fônons acústicos, pode-se ver que as relações de dispersão apontam para um alto grau de simetria para os polimorfos  $\beta$  e  $\gamma$  ao longo de diferentes

direções, enquanto a fase  $\alpha$  tem alguma assimetria, particularmente ao longo da direção  $\Gamma \rightarrow Z$ , que corresponde ao eixo de empilhamento das unidades de ácido metabórico e coincide com o comportamento observado para os polimorfos  $2A$  e  $3T$  do ácido bórico [5]. Os *splittings* de fônons Longitudinal Óptico-Transverso Óptico (LO-TO) em  $q = 0$  são  $19 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ),  $14 \text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) e  $18 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ ). As representações irreduzíveis dos ramos LO e TO em  $q = 0$  são, respectivamente,  $B_{2g}$  e  $A_u$  para a fase  $\alpha$ ,  $A_g$  e  $A_u$  para a fase  $\beta$ , e  $A_1$  e  $E$  para a fase  $\gamma$ .

**Figura 5.15** – Densidade de estado para os fônons dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As densidades de estados de fônons mostradas na **Figura 5.15** revelam as contribuições atômicas para a dispersão de fônons de 0 a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . Percebe-se a partir delas que os átomos de boro são relevantes para as vibrações cristalinas apenas até  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , com uma contribuição mais importante entre  $600$  e  $700 \text{ cm}^{-1}$  para os cristais  $\alpha$  e  $\beta$ , e entre  $900$  e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  para o sistema  $\gamma$ . Os átomos de oxigênio, por outro lado, possuem fortes intensidades espalhadas entre 0 e  $1000 \text{ cm}^{-1}$  no polimorfo  $\alpha$ , entre 0 e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  no polimorfo  $\beta$  e entre 0 e  $1200 \text{ cm}^{-1}$  no polimorfo  $\gamma$ . Entretanto, apenas o cristal de ácido metabórico monoclinico possui um conjunto significativo de bandas vibracionais com oxigênio perto de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Os átomos de hidrogênio contribuem mais intensamente perto de  $900$ ,  $1700$ , e  $1500 \text{ cm}^{-1}$  para os sistemas  $\alpha$ ,

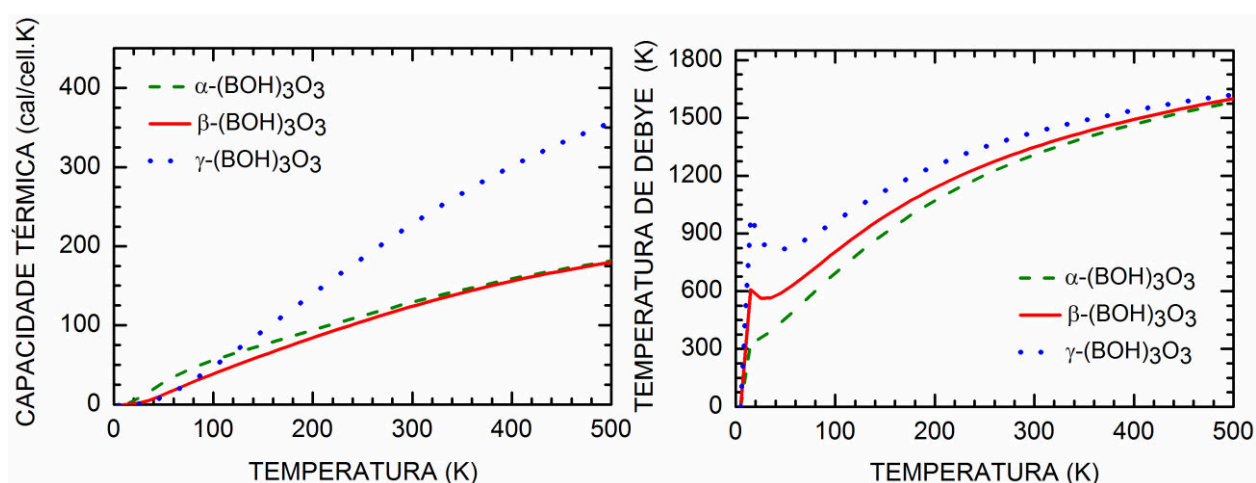


$\beta$  e  $\gamma$ , nesta ordem, com bandas vibracionais secundárias acima de 3000, 2800 e 2200  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Em geral, nota-se uma diminuição no grande *gap* de fônons entre as bandas vibracionais no intervalo 0 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas vibracionais restantes: 1500 (cristal  $\alpha$  ortorrômbico), 1100 (cristal  $\beta$  monoclinico) e 600  $\text{cm}^{-1}$  (cristal  $\gamma$  cúbico).

### 5.10 Propriedades Termodinâmicas dos Polimorfos $(\text{BOH})_3\text{O}_3$

A **Figura 5.16** apresenta duas das propriedades termodinâmicas calculadas para os três polimorfos do ácido metabórico em função da temperatura, a saber, sua capacidade térmica a volume constante ( $C_V$ , acima) e temperatura de Debye ( $\theta_D$ , abaixo).

**Figura 5.16** – Calor específico a volume constante (parte de cima, em cal/cell.K) e temperatura de Debye (parte de baixo, em K) dos polimorfos  $\alpha$ - (tracejado),  $\beta$ - (linha sólida) e  $\gamma$ - do ácido bórico em função da temperatura.



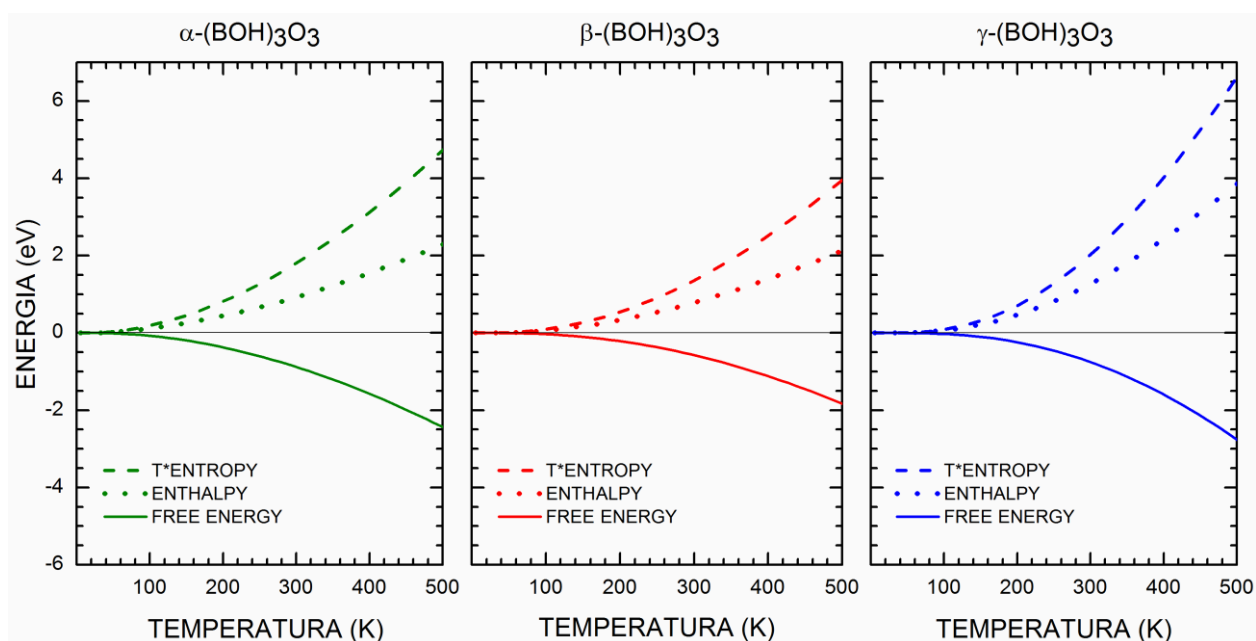
Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento de  $C_V(T)$  para os cristais  $\alpha$  e  $\beta$  é bastante parecido, especialmente acima da temperatura ambiente, com 125 cal/célula.K a 300 K. A fase cúbica de cima, em cal/célula.K) e temperatura de Debye (parte de baixo, em K) dos polimorfos  $\alpha$ - (tracejado),  $\beta$ - (linha sólida) e  $\gamma$ - do ácido bórico em função da temperatura. A fase  $\gamma$ , por outro lado, atinge valores mais altos com o aumento da temperatura, chegando a 220 cal/célula.K para  $T = 300\text{K}$ . Isto provavelmente se deve ao caráter fortemente covalente da estrutura cúbica, em contraste com a natureza não

covalente dos sistemas ortorrômbico e monoclinico. A temperatura de Debye, por outro lado, tem um comportamento distinto para todos os três polimorfos considerando temperaturas abaixo de 200 K, com  $\theta_D^\alpha < \theta_D^\beta < \theta_D^\gamma$ . Os resultados para temperaturas acima de 450 K (ponto de fusão do ácido metabólico) devem ser desconsiderados.

Os potenciais termodinâmicos calculados em função da temperatura foram o produto da temperatura pela entropia ( $TS$ ), a entalpia ( $H$ ) e a energia livre de Gibbs ( $G$ ), e encontram-se esquematizados na **Figura 5.17**. As curvas obtidas para as estruturas  $\alpha$  e  $\beta$  são muito próximas para os três potenciais. As funções  $TS$  e  $H$  aumentam suavemente, com  $TS > H$ , o que leva a  $G < 0$ . Em comparação, o cristal  $\gamma$  possui qualitativamente o mesmo comportamento, mas atingindo valores absolutos mais altos. Por exemplo, a  $T = 300$  K, encontra-se  $TS^\alpha = 1.8$  eV,  $TS^\beta = 1.2$  eV e  $TS^\gamma = 2.5$  eV.

**Figura 5.17** – Potenciais termodinâmicos: temperatura vezes entropia ( $TS$ ), entalpia ( $H$ ) e energia livre ( $G$ ) em eV dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabólico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## Referências do Capítulo 5

- [1] Grigorovskaya, V. A.; Shashkin, D. P.; Zapadinskii, B. I. Low-Temperature Transformations of Orthoboric Acid. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2009**, *3*(4), 656–660.
- [2] Becher, H. J. Metaboric Acid. In *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*; Brauer, G., Ed.; Academic Press: New York, 1963; p 791.
- [3] Freyhardt, C. C.; Wiebcke, M.; Felsche, J. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid (Precise Redeterminations). *Acta Crystallogr. C*. **2000**, *56* (Pt 3) (3), 276–278.
- [4] Silva, M. B. da; dos Santos, R. C. R.; da Cunha, A. M.; Valentini, A.; Pessoa, O. D. L.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experiment and Density Functional Theory Calculations. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (11), 6631–6640.
- [5] Silva, M. B. da; Santos, R. C. R.; Freire, P. T. C.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (5).
- [6] Da Silva, M. B.; Da Cunha, A. M.; Santos, R. C. R.; Valentini, A.; Caetano, E. W. S.; Freire, V. N. Changing the Gap Type of Solid State Boric Acid by Heating: A Dispersion-Corrected Density Functional Study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Metaboric Acid Polymorphs. *New J. Chem.* **2017**, *41* (24).
- [7] Goubeau, J.; Hummel, D. Die Schwingungsspektren Verschiedener Borsauerstoffverbindungen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1959**, *20* (1\_2), 15–33.
- [8] Parsons, J. L. Vibrational Spectra of Orthorhombic Metaboric Acid. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33* (6), 1860–1866.
- [9] Bertoluzza, A.; Monti, P.; Battaglia, M. A.; Bonora, S. Infrared and Raman Spectra of Orthorhombic, Monoclinic and Cubic Metaboric Acid and Their Relation to the “Strength” of the Hydrogen Bond Present. *J. Mol. Struct.* **1980**, *64*, 123–136.
- [10] Peters, C. R.; Milberg, M. E. The Refined Structure of Orthorhombic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 229–234.
- [11] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 385–389.

- 
- [12] Zachariassen, W. H. The Crystal Structure of Cubic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 380–384.
- [13] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2717–2744.
- [14] Jones, R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87*, 897–923.
- [15] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566–569.
- [16] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (10), 5048–5079.
- [17] Perdew, J. P. J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- [18] Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 73005.
- [19] Distasio, R. A.; Gobre, V. V.; Tkatchenko, A. Many-Body van Der Waals Interactions in Molecules and Condensed Matter. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26* (21), 213202.
- [20] Hoja, J.; Reilly, A. M.; Tkatchenko, A. First-Principles Modeling of Molecular Crystals: Structures and Stabilities, Temperature and Pressure. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2017**, *7* (1), e1294.
- [21] Tkatchenko, A. Current Understanding of van Der Waals Effects in Realistic Materials. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2054–2061.
- [22] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [23] Lin, J. S.; Qteish, A.; Payne, M. C.; Heine, V. Optimized and Transferable Nonlocal Separable Ab Initio Pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4174–4180.
- [24] Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. *J. Comput. Phys.* **1997**, *131*, 233–240.
- [25] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.

- 
- [26] Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73* (2), 515–562.
- [27] Freyhardt, C. C.; Wiebcke, M.; Felsche, J. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid (Precise Redeterminations). *Acta Crystallogr. C.* **2000**, *56* (Pt 3), 276–278.

## Conclusões e Perspectivas

---

No corpo desta tese, vimos que o ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) está sendo efetivamente usado nos dias de hoje em armadilhas/teias para o manejo dos mosquitos *Aedes aegypti* (Linnaeus) e *Aedes albopictus* (Skuse), que são os principais vetores de transmissão de doenças como malária, dengue, Zika e Chikungunya em todo o mundo, utilidade essa que é possível devido ao seu caráter de baixa toxicidade ( $\sim 1\%$ ).

Em comparação aos dados de difração de raios X dos dois polimorfos do ácido bórico, desvios de suas células unitárias tão pequenos quanto  $\Delta a \sim -0,13 \text{ \AA}$  ( $-0,12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta b \sim -0,13 \text{ \AA}$  ( $-0,12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta c \sim -0,18 \text{ \AA}$  ( $-0,31 \text{ \AA}$ ) foram obtidos para  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  ( $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-3T}$ ), assim como o desvio da distância interplanar  $\Delta d \sim -0,11 \text{ \AA}$  ( $-0,10 \text{ \AA}$ ), respectivamente, que foram obtidos usando o funcional GGA e a correção de Tkatchenko-Scheffler (TS) para a dispersão eletrônica. Obtemos que as propriedades dos dois polimorfos do ácido bórico são determinadas pela competição entre as ligações de hidrogênio intraplanares e as interações de vdW interplanares. Entretanto, o padrão de empilhamento dos planos moleculares, *ABAB...* para  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  e *ABCABC...* para  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-3T}$ , não leva a diferenças significantes nas propriedades dos dois polimorfos do ácido bórico. Os resultados obtidos sugerem que ambos são isolantes com *gap* indireto estimado em  $6,26 \pm 0,01 \text{ eV}$ , que está em boa concordância com o *gap* de  $5,98 \text{ eV}$  que nós obtivemos com a medida de absorção óptica no UV-Vis que realizamos no cristal do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$ . Notavelmente não se observa a subestimativa do *gap* comum em cálculos DFT devido à diminuição extra da célula unitária causada por termos levado em conta as forças de vdW na otimização da geometria da célula unitária do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$ . A função dielétrica e a absorção no UV-Vis em todo intervalo de energia de transições para os polimorfos foram também obtidos.

Nos espectros infravermelho e Raman do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-2A}$  foram identificados sete (nove) modos IR (Raman) ativos. Também realizamos cálculos DFT no estado-da-arte para fundamentar a interpretação dos dados experimentais, aqueles para o *bulk* foram suplementados por outros para a molécula isolada e para a camada bidimensional. As frequências vibracionais dos modos normais do ácido

bórico forma *bulk* foram obtidas, assim como foram realizadas atribuições dos movimentos individuais ou coletivos de seus constituintes atômicos, o que revelou uma excelente concordância entre os resultados obtidos por DFT (exceto para a molécula isolada) no nível de cálculo utilizado e as medidas espectroscópicas realizadas por nossos colaboradores no intervalos de comprimento de onda 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  para o infravermelho e 0 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  para o Raman. Nós mostramos, ainda, que os cálculos realizados usando o funcional da aproximação do gradiente generalizado (GGA) corrigido com um termo relacionado à dispersão eletrônica de acordo com a implementação realizada por Tkatchenko-Scheffler, descrevem muito bem as propriedades vibracionais e as propriedades termodinâmicas dos dois polimorfos do ácido bórico. Além disto, várias questões deixadas em aberto/não resolvidas claramente em trabalhos publicados anteriormente, sobre as atribuições dos modos normais de vibração do ácido bórico *bulk* e suas camadas bidimensionais foram satisfatoriamente explicadas com nosso trabalho.

De fato, conseguimos com base nos modelos teóricos desenvolvidos no escopo da DFT: (i) realizar as atribuições dos sete (nove) principais modos vibracionais ativos no infravermelho (Raman) com base na modelagem via DFT; (ii) demonstrar que os picos no IR em 2262, 2363 e 2513  $\text{cm}^{-1}$  são devidos a moléculas de água, contaminantes ou defeitos das amostras; (iii) identificar os modos muito sutis do IR em 1400 e 1432  $\text{cm}^{-1}$  (relacionados à interação de vdW entre os planos, sua assinatura vibracional) que contribuem para o alargamento do pico em 1463  $\text{cm}^{-1}$  devido à descrição pela DFT do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A *bulk*; (iv) identificar modos sutis no Raman em 1248, 1440 e 1462  $\text{cm}^{-1}$  (relacionados às ligações de hidrogênio entre as moléculas do ácido bórico nos planos, sua assinatura vibracional) que contribuem para tornar mais largos os picos em 1215 e 1401  $\text{cm}^{-1}$  devido à descrição pela DFT dos planos de moléculas  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; (v) identificar modos sutis no Raman em 1245, 1436 e 1460  $\text{cm}^{-1}$  (relacionados às ligações de hidrogênio intraplanares entre as moléculas do ácido bórico, uma assinatura vibracional dos planos, e às interações de vdW interplanares, uma assinatura vibracional do empilhamento dos planos) que contribuem para a largura dos picos em 1212 e 1398  $\text{cm}^{-1}$  devido à descrição pela DFT do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A forma *bulk*.

As relações de dispersão para os fônons e as densidades de estados associadas a elas foram obtidas para cada um dos polimorfo do ácido bórico, além da dependência da sua entropia com a temperatura, sua entalpia, energia livre,

capacidade calorífica e temperatura de Debye. Em particular, nossos cálculos DFT sugerem uma maneira factível de diferenciar os polimorfos *2A* e *3T* do ácido bórico *bulk* através de medidas dos espectros de ambos e de suas capacidades caloríficas.

As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos polimorfos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  foram investigados no escopo da DFT usando a aproximação do gradiente generalizado (GGA) melhorada através da utilização do esquema TS para levar em conta interações dispersivas. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidas por minimização de sua energia total, que levou a desvios  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta c$  obtidos foram tão pequenos quanto  $-0,08$ ,  $-0,09$  e  $-0,06$  Å para  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ;  $0,00$ ,  $0,06$  e  $-0,09$  para  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ;  $0,01$ ,  $0,01$  e  $0,01$  Å para  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Obtemos que a fase  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  é muito mais estável que as fases  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  e  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ , as quais possuem praticamente a mesma estabilidade (no entanto, a fase  $\beta$  é ligeiramente mais estável do que a  $\alpha$ ), comprovando dados experimentais anteriormente publicados sobre efeitos de temperatura na estabilidade dos polimorfos do ácido metabórico.

Também obteve-se uma previsão de que: o polimorfo triclinico  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  de monocamadas empilhadas tem um *gap* direto de 6,26 eV, que é próximo (similar) ao valor experimental (calculado pela DFT) do *gap* indireto de 5,98 eV (6,25 eV) obtido por medida de absorção UV-Vis no polimorfo triclinico do ácido bórico  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -*2A*; o polimorfo monoclinico  $\beta$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  polimérico tem um *gap* indireto de 6,56 eV; o polimorfo cúbico  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  covalente tem um *gap* direto de 7,28 eV. Como a estrutura do polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  ( $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ) pode ser obtida pelo aquecimento do polimorfo  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -*2A* ( $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ) acima de 100°C (140°C), temos o interessante resultado de que um razoavelmente pequeno aquecimento pode modificar a eficiência na emissão de luz ao transformar materiais de *gap* indireto em *gap* direto, indicando possível transformação da emissão de fótons de forma ineficiente para eficiente com variação da energia dos mesmos de 0,72 eV e 1,03 eV decorrente da transformação  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -*2A*  $\rightarrow$   $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  em  $\sim$  em 100°C e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -*2A*  $\rightarrow$   $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  em  $\sim$ 140°C, respectivamente. Demonstramos que as ligações de hidrogênio entre as moléculas de ácido metabórico e as interações de vdW (existentes principalmente no polimorfo  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ ) têm importante papel na determinação do valor do *gap* de energia e seu tipo (direto ou indireto) nos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$ . Finalmente, a função dielétrica complexa e a absorção óptica dos três polimorfos do ácido metabórico foram calculadas usando a DFT considerando luz polarizada ao longo dos planos cristalinos 001, 010, 100 e em amostras policristalinas (POLY).



Os resultados de simulações teóricas dos espectros vibracionais (infravermelho e Raman), estruturas de bandas de fônons e propriedades termodinâmicas dos três polimorfos do ácido metabórico  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  (ortorrômbico  $\alpha$ , monoclinico  $\beta$  e cúbico  $\gamma$ ), foram executados no formalismo da DFT usando três aproximações para o funcional de troca e correlação, a LDA, a GGA e a GGA com correção para forças dispersivas de acordo com o esquema proposto por Tkatchenko-Sheffler (GGA+TS). O melhor funcional para prever as propriedades estruturais desses polimorfos foi o GGA+TS (com energia de corte para as ondas planas de 830 eV), GGA+TS<sub>830</sub>, particularmente nos casos dos sistemas ortorrômbico e monoclinico, onde ligações de hidrogênio e forças de vdW desempenham um papel mais importante. Depois de alcançar um bom nível de convergência das células unitárias e a certeza de todas as frequências vibracionais dos espectros serem positivas, as absorções no infravermelho e intensidades de espalhamento Raman foram obtidas para os três polimorfos do ácido metabórico.

De forma geral, os espectros infravermelho e Raman simulados para os três tipos de cristais de ácido metabórico mostraram um acordo muito bom com as medidas de Bertoluzza *et al.* apresentando erros médios tão pequenos quanto  $6\text{ cm}^{-1}$  (fase cúbica). Os espectros para a molécula isolada  $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  foram mais acurados na descrição dos sistemas de estado sólido para o cristal  $\alpha$  e menos acurados para o polimorfo  $\gamma$  na faixa de números de onda abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Vibrações de uma camada isolada planar de moléculas de ácido metabórico estão em bom acordo com as curvas espectrais do polimorfo  $\alpha$ , sugerindo que as interações não covalentes interplanares produzem apenas efeitos sutis nas vibrações da rede do polimorfo ortorrômbico  $\alpha$ - $(\text{BOH})_3\text{O}_3$  que apresenta o empilhamento das monocamadas. Também ocorre um excelente acordo entre as curvas teóricas e experimentais para todos os polimorfos, com erros médios tipicamente menores que  $15\text{ cm}^{-1}$  para picos abaixo de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , e ainda menores ( $6\text{ cm}^{-1}$ ) para o cristal cúbico.

A densidade de estados de fônons do polimorfo  $\alpha$  do ácido metabórico é muito parecida com as observadas para os fônons dos polimorfos  $2A$  e  $3T$  do ácido bórico, enquanto os desdobramentos (*splittings*) LO-TO dos fônons em  $\mathbf{q} = 0$  são  $19\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ),  $14\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ ) e  $18\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ ). O *gap* dos fônons entre as bandas vibracionais no intervalo  $0$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  e as bandas restantes acima varia com o tipo de polimorfo do ácido metabórico, sendo  $1500\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\alpha$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\beta$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  para o cristal  $\gamma$ . Os potenciais termodinâmicos em função da temperatura, calores

específicos a volume constante e temperaturas de Debye indicam que o polimorfo  $\gamma$  é termodinamicamente bastante distinto das estruturas  $\alpha$  e  $\beta$  por seu caráter mais covalente (ele possui também a menor energia de formação, sendo o polimorfo mais estável), contrastando com as forças não covalentes que dão a coesão das camadas bidimensionais e cadeias poliméricas nos cristais monoclinico e ortorrômbico, respectivamente. Tal resultado lembra o encontrado no estudo anterior realizado com os polimorfos do ácido bórico *2A* e *3T*.

Finalmente, elaboramos uma síntese de perspectivas para futuros desenvolvimentos de pesquisas relacionadas direta ou indiretamente a este trabalho de tese – ver **Figura 6.1**. Elas se inserem no contexto:

**(a)** da preparação e caracterização e aplicações tecnológicas de mono, bi, tri, poucas camadas de ácido bórico e metabórico, incluindo suas adsorções em substratos metálicos, como prata e ouro, para o estudo das suas assinaturas vibracionais pela técnica Espectroscopia Raman Estimulada em Superfície;

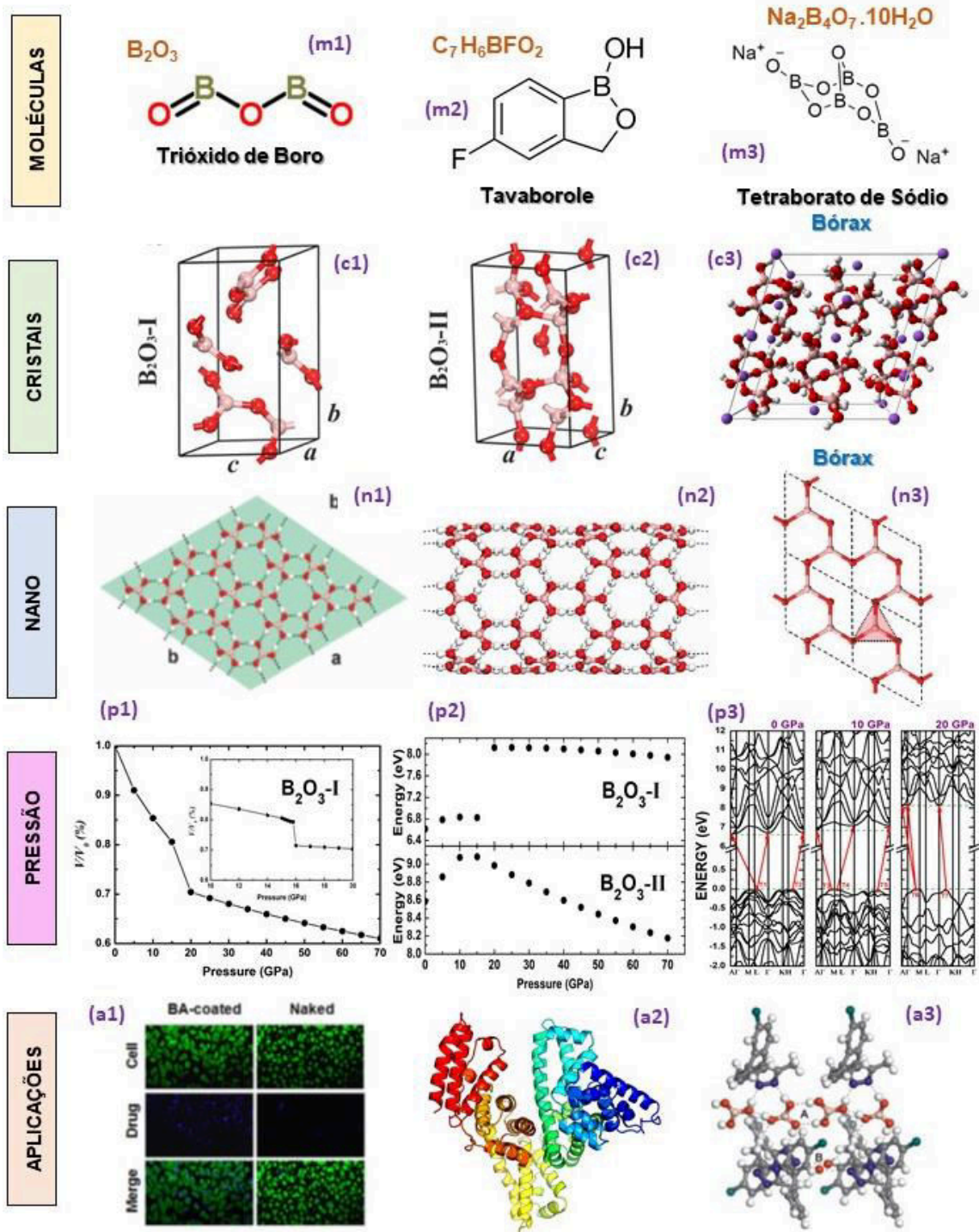
**(b)** do *design*, estudo da estabilidade por dinâmica molecular, e cálculos DFT das propriedades de nanoestruturas (monocamadas, nanoilhas, nanotubos, nanocestas, *buckyballs*, etc.) baseadas nas moléculas de ácido bórico e metabórico, e em estruturas bidimensionais baseadas em moléculas/sistemas moleculares com boro vide grafenos decorados  $\text{BO}_3$  e  $\text{B}_3\text{O}_6$ ;

**(c)** da investigação teórica e experimental de outras moléculas contendo boro como seu trióxido ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), o tetraborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) e fármacos como o bortezomide ( $\text{B}_{19}\text{H}_{25}\text{BN}_4\text{O}_4$ ), para tratamento de mieloma múltiplo, e o tavaborole ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{BFO}_2$ ) como agente antifúngico; (c) estudo teórico e experimental de outros polimorfos de moléculas contendo boro, como os dois polimorfos do trióxido de boro,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -I e  $\text{B}_2\text{O}_3$ -II, e das formas anidras e multiplamente hidratadas do bórax, ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ );

**(d)** da investigação teórica e experimental de efeitos de pressão hidrostática nas propriedades estruturais (raios X), vibracionais (Raman) e ópticas (UV-Vis) dos polimorfos do ácido bórico e metabórico, e do trióxido de boro;

**(e)** de aplicações biotecnológicas como a utilização/design de drogas baseadas em moléculas contendo boro, suas interações com a albumina (via experimentos de cristalização e resolução de suas estruturas via difração de raios X, e cálculos de bioquímica quântica) para compressão de sua farmacodinâmica, e produção de co-cristais de drogas conhecidas usando o ácido bórico como molécula co-formadora.

**Figura 6.1** – (m1) Molécula do trióxido de boro, (m2) molécula do tavorole, e (m3) molécula do tetraborato de sódio; (c1) polimorfo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I do trióxido de boro, (c2) polimorfo B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II do trióxido de boro, (c3) cristal do borax; (n1) monocamada de moléculas de ácido bórico, (n2) nanotubo formado pelo enrolamento do plano de moléculas de ácido bórico, (n3) quatro células unitárias do grafeno decorado BO<sub>3</sub>; (p1) efeito da pressão nos parâmetros da célula unitária dos polimorfos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II do trióxido de boro, (p2) efeito da pressão nos *gaps* de energia dos polimorfos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II do trióxido de boro, (p3) efeito da pressão de 0, 10 e 20 GPa nas estruturas de bandas dos polimorfos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II do trióxido de boro; (a1) extrema atividade da droga camptotecin coberta por um filme de moléculas de ácido bórico, (a2) albumina como proteína transportadora das moléculas de ácido bórico, e (a3) co-cristal alprozolam-ácido bórico



Fonte: Elaborada pelo Prof. V. N. Freire.

## Capítulo 2: Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Polimorfos 2A, 3T do Ácido Bórico: Experimentos e Cálculos DFT

**Tabela A2.1** - Coordenadas atômicas fracionais dos polimorfos do ácido bórico triclinico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$  -3T obtidas por difração de raios-X (ver refs. 1-6 e ICSD 24711) e calculadas no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$H_3BO_3$ -2A	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
B1	0,6460	0,4270	0,2580	0,6479	0,4281	0,2598
B2	0,3070	0,7600	0,2420	0,3085	0,7593	0,2402
O1	0,4240	0,3020	0,2610	0,4205	0,3004	0,2606
O2	0,7680	0,3280	0,2500	0,7750	0,3271	0,2560
O3	0,7440	0,6500	0,2610	0,7477	0,6557	0,2612
O4	0,5320	0,8850	0,2500	0,5391	0,8887	0,2512
O5	0,2140	0,5400	0,2440	0,2097	0,5317	0,2403
O6	0,1800	0,8560	0,2330	0,1777	0,8573	0,2302
H1	0,3470	0,3610	0,2550	0,3384	0,3857	0,2541
H2	0,6710	0,1720	0,2500	0,6874	0,1599	0,2529
H3	0,8900	0,7090	0,2520	0,9109	0,7336	0,2499
H4	0,6000	0,8170	0,2540	0,6213	0,8032	0,2592
H5	0,0830	0,4690	0,2460	0,0437	0,4514	0,2428
H6	0,2970	0,0060	0,2430	0,2674	1,0254	0,2411
$H_3BO_3$ -3T	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
B1	0,1837	0,6403	0,2849	0,1862	0,6418	0,2959
B2	0,5180	0,3069	0,2964	0,5181	0,3080	0,3077
O1	0,0621	0,7393	0,2805	0,0581	0,7412	0,2944
O2	0,0864	0,4195	0,2808	0,0872	0,4142	0,2947
O3	0,4090	0,7650	0,2869	0,4142	0,7700	0,3002
O4	0,6437	0,2103	0,2929	0,6468	0,2088	0,3070
O5	0,2950	0,1832	0,2998	0,2906	0,1800	0,3122
O6	0,6136	0,5294	0,2904	0,6181	0,5357	0,3027
H1	0,1330	0,8770	0,3160	0,1446	0,9076	0,3015
H2	-0,0570	0,3610	0,3110	0,0792	0,3341	0,2982
H3	0,4830	0,6950	0,3110	0,4943	0,6831	0,3023
H4	0,5650	0,0770	0,3330	0,5606	0,0420	0,3058
H5	0,2430	0,2740	0,3240	0,2106	0,2666	0,3061
H6	0,7550	0,6020	0,3180	0,7845	0,6157	0,2971

Fonte: Elaborada pelo autor.

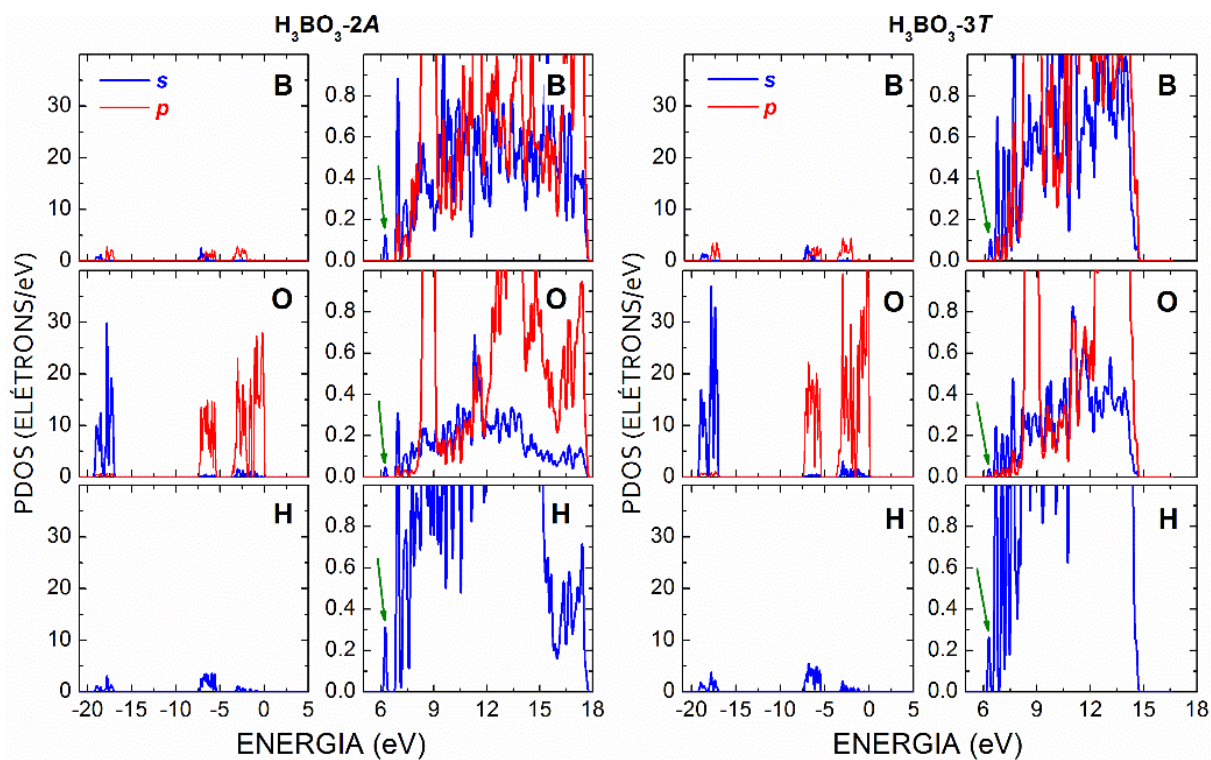
**Tabela A2.2** - Comprimentos de ligações e ângulos nos polimorfos do ácido bórico triclinico  $H_3BO_3$ -2A e hexagonal  $H_3BO_3$ -3T obtidos por difração de raios-X (ver refs. 1-6 e ICSD 24711) e no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$H_3BO_3$ -2A: B-A-C	A-B <sub>EXP</sub>	A-C <sub>EXP</sub>	B-A-C <sub>EXP</sub>	A-B <sub>DFT</sub>	A-C <sub>DFT</sub>	B-A-C <sub>DFT</sub>
O1-B1-O2	1,36	1,36	119,61	1,37	1,37	119,82
O1-B1-O3	1,36	1,36	120,18	1,37	1,37	120,11
O2-B1-O3	1,36	1,36	120,21	1,37	1,37	120,07
O4-B2-O5	1,36	1,35	118,77	1,37	1,37	119,76
O4-B2-O6	1,36	1,36	120,29	1,37	1,37	120,10
O5-B2-O6	1,35	1,36	120,94	1,37	1,37	120,15
B1-O1-H1	1,36	0,83	119,30	1,37	1,00	114,53
B1-O2-H2	1,36	0,96	108,06	1,37	1,00	114,62
B1-O3-H3	1,36	0,91	109,86	1,37	1,00	114,64
B2-O4-H4	1,36	0,83	115,81	1,37	1,00	114,60
B2-O5-H5	1,35	0,80	118,01	1,37	1,00	114,83
B2-O6-H6	1,36	0,95	98,480	1,37	1,00	114,18
O1-B1-O2	1,35	1,35	120,44	1,37	1,37	120,11
O1-B1-O3	1,35	1,38	119,86	1,37	1,37	120,08
$H_3BO_3$ -3T: B-A-C	A-B <sub>EXP</sub>	A-C <sub>EXP</sub>	B-A-C <sub>EXP</sub>	A-B <sub>DFT</sub>	A-C <sub>DFT</sub>	B-A-C <sub>DFT</sub>
O1-B1-O3	1,35	1,38	119,86	1,37	1,37	120,08
O2-B1-O3	1,35	1,38	119,62	1,37	1,37	119,81
O4-B2-O5	1,36	1,36	120,73	1,37	1,37	120,15
O4-B2-O6	1,36	1,36	120,21	1,37	1,37	119,72
O5-B2-O6	1,36	1,36	119,00	1,37	1,37	120,12
B1-O1-H1	1,35	0,91	112,90	1,37	1,00	114,40
B1-O2-H2	1,35	0,93	108,42	1,37	1,00	114,47
B1-O3-H3	1,38	0,91	116,64	1,37	1,00	114,58
B2-O4-H4	1,36	0,90	107,16	1,37	1,00	114,61
B2-O5-H5	1,36	0,91	107,24	1,37	1,00	114,41
B2-O6-H6	1,36	0,90	114,22	1,37	1,00	114,75

Fonte: Elaborada pelo autor.

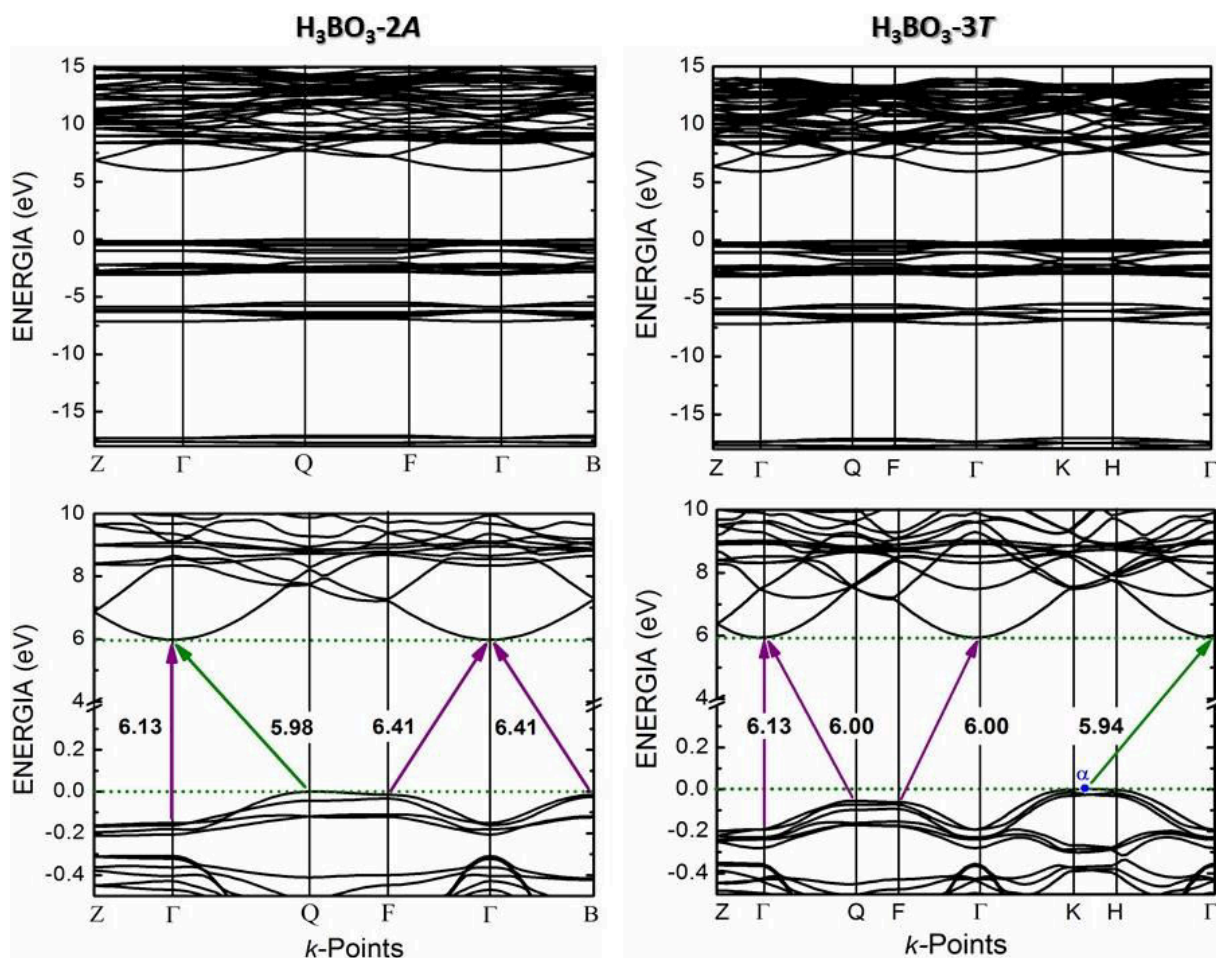


**Figura A2.1** - Densidades parciais de estados por átomo e por orbital para os polimorfos  $H_3BO_3$ -2A (esquerda) e  $H_3BO_3$ -3T (direita) calculados no escopo da DFT, nível GGA+TS<sub>830</sub>.



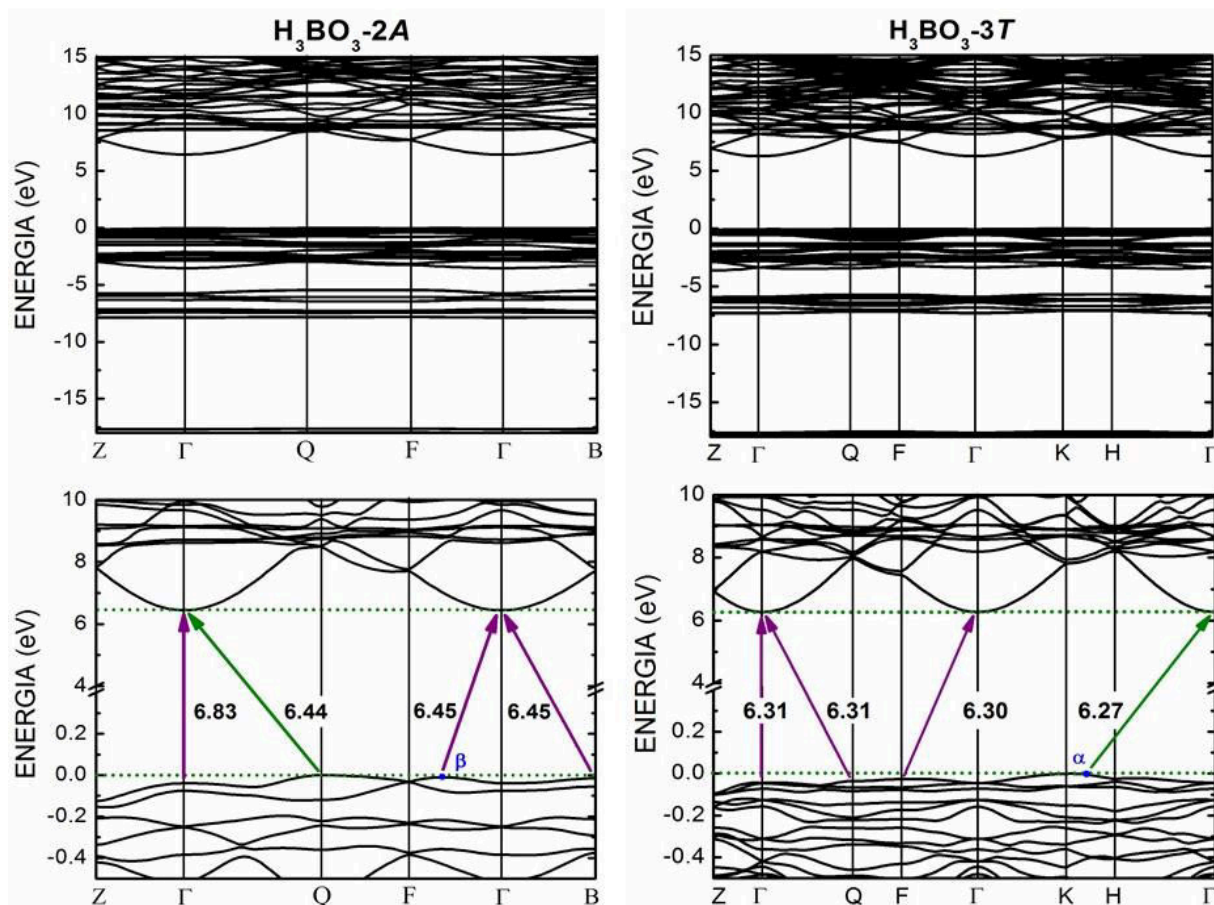
Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura A2.2** - Estruturas de banda Kohn-Sham para os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (esquerda) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T (direita) obtidos usando a geometria da célula da unidade otimizada  $\text{GGA}_{830}$ . As setas mostram os gaps de energia mais relevantes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura A2.3** - Estruturas de bandas Kohn-Sham para os polimorfos  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (esquerda) e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T (direita) obtidos usando os parâmetros da rede experimentais (ver refs. 1-6 e ICSD 24711) para inicializar os cálculos no escopo da DFT, níveis GGA+TS<sub>830</sub> (painel em cima) e GGA<sub>830</sub> (painel em baixo). As setas indicam os *gaps* de energia mais relevantes.



Fonte: Elaborada pelo autor.



### Capítulo 3: Modos Vibracionais e Fônons dos Polimorfos H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, de suas Monocamadas e da Molécula do Ácido Bórico: Medições IR/Raman e Cálculos DFT

**Tabela A3.1** - Parâmetros de rede experimental (ver refs. 1-6 e ICSD 24711) e calculados no escopo da DFT, níveis GGA+TS<sub>830</sub> e GGA+TS<sub>1100</sub>, para camadas bidimensionais (planos) de ácido bórico. Os parâmetros a, b, c são dados em Å, enquanto os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  são dados em graus.

H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – Plano	a	$\Delta a$	b	$\Delta b$	$\alpha$	$\Delta \alpha$	$\beta$	$\Delta \beta$
GGA+TS <sub>830</sub>	6,98	-0,07	6,98	-0,07	89,86	-0,14	90,17	+0,17
GGA+TS <sub>1100</sub>	6,98	-0,07	6,98	-0,07	89,86	-0,14	90,17	+0,17
Experimental	7,05	-	7,05	-	90,00	-	90,00	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A3.2** – Modos normais vibracionais (IR e Raman) e atribuições correspondentes para o polimorfo 2A do ácido bórico resultantes de nossas medições (EXP) e calculados no escopo da DFT, nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. As intensidades relativas dos modos no infravermelho e Raman também são indicadas.

**Tabela A3.2** – Modos normais vibracionais (IR e Raman) e atribuições correspondentes para o polimorfo 2A do ácido bórico resultantes de nossas medições (EXP) e calculados no escopo da DFT, nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. As intensidades relativas dos modos no infravermelho e Raman também são indicadas.

Modo m	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade		Atribuições
	(GGA+TS)	(EXP)	I <sub>IR</sub>	I <sub>R</sub>	
1	52	—	0,0000	0,0001	Modo de rede translacional
2	53	—	0,0000	0,0001	Modo de rede translacional
3	72	—	0,0000	0,0001	Modo de rede translacional
4	92	—	0,0001	0,0000	Modo de rede translacional
5	93	—	0,0000	0,0364	Modo de rede translacional
6	116	—	0,0000	0,0143	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
7	117	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
8	118	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
9	120	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
10	121	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
11	122	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
12	124	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O5-H5), $\beta_{in}$ (B1-O3-H3; B2-O4-H4)
13	127	121	0,0000	0,0003	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O6-H6)
14	129	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O3-H3; B2-O4-H4), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O5-H5)
15	134	—	0,0000	0,0001	$\beta_{out}$ (B1-O1-H1; B2-O6-H6), $\beta_{in}$ (B1-O2-H2; B2-O4-H4)
17	210	186	0,0000	0,0001	Modo de rede libricional ou rotacional
18	210	—	0,0000	0,0002	Modo de rede translacional
19	235	212	0,0000	0,0008	Modo de rede translacional
20	235	—	0,0000	0,0001	Modo de rede translacional

**Tabela A3.2 (continua)**

Modo m	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade		Atribuições
	(GGA+TS)	(EXP)	I <sub>IR,t</sub>	I <sub>R,t</sub>	
21	238	—	0,0000	2,6401	Modo de rede translacional
22	239	—	0,0002	0,0000	Modo de rede translacional
23	377	—	0,0000	0,0029	Modo de rede libracional ou rotacional
24	380	—	0,0000	0,0001	Modo de rede libracional ou rotacional
26	506	501	0,0000	0,0025	$\sigma_{in}(O1-B1-O2;O6-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O6-H6)$
27	509	—	0,0000	0,0001	$\sigma_{in}(O1-B1-O3;O4-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
28	509	—	0,0000	8,5318	$\sigma_{in}(O1-B1-O3;O4-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
29	563	—	0,0000	0,0054	$\sigma_{in}(O1-B1-O3;O4-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
30	564	548	0,0000	0,0001	$\sigma_{in}(O2-B1-O3;O4-B2-O6)$ , $\beta_{in}(B1-O1-H1; B2-O5-H5)$
31	566	—	0,0000	0,0043	$\sigma_{in}(O1-B1-O3;O4-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
32	567	—	0,0139	0,0000	$\sigma_{in}(O4-B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O1-H1; B1-O3-H3; B2-O6-H6)$
33	645	648	0,0202	0,0000	$\beta_{out}(B1-O_3; B2-O_3)$
34	645	—	0,0000	0,0206	$\beta_{out}(B1-O_3; B2-O_3)$
35	654	—	0,0001	0,0000	$\beta_{out}(B1-O_3)$ , $\delta_{in}(B2-O_3)$
36	660	—	0,0000	0,0001	$\delta_{out}(B1-O_3;B2-O_3)$
37	788	—	0,0001	0,0000	$\omega_{out}(B1-O-H)$ ; $\omega_{out}(B2-O-H)$ ;
38	791	—	0,0000	0,0894	$\beta_{out}(B1-O_3;B2-O_3)$
39	811	800	0,0964	0,0000	$\beta_{out}(B1-O_3;B2-O_3)$
40	835	—	0,0000	0,0001	$\omega_{out}(B1-O-H)$ ; $\omega_{out}(B2-O-H)$
41	842	—	0,0000	1,1863	$\omega_{out}(B1-O-H)$ ; $\omega_{out}(B2-O-H)$
42	848	—	0,0009	0,0000	$\omega_{out}(O1-H1;O2-H2)$ ; $\omega_{in}(O3-H3; O6-H6)$ ;
43	850	—	0,1327	0,0000	$\beta_{out}(OH)_3$
44	866	—	0,0884	0,0000	$\beta_{out}(OH)_3$
45	867	—	0,0134	0,0000	$\beta_{out}(OH)_3$
46	870	—	0,0000	0,5965	$\nu_{in}(B1-O_3)$ ; $\nu_{out}(B2-O_3)$
47	871	—	0,0000	0,0001	$\nu_{in}(B1-O_3; B2-O_3)$
48	872	—	0,0000	0,0360	$\nu_{in}(B1-O_3; B2-O_3)$ , $\beta_{out}(B1-O1-H1; B2-O5-H5)$
49	873	—	0,0062	0,0000	$\beta_{out}(OH)_3$
50	874	—	0,0000	0,0056	$\beta_{out}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
51	881	881	0,0000	0,0007	$\beta_{out}(B2-O6-H6)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3; B2-O5-H5)$
52	889	885	0,0000	0,0001	$\beta_{out}(B-(OH)_3)$
53	1168	—	0,0000	0,0001	$\beta_{in}(B-(OH)_3)$
54	1169	—	0,0000	0,0030	$\beta_{in}(OH)_3$
55	1211	—	0,0002	0,0000	$\nu_{in}(B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6)$ , $\beta_{in}(B1-O1-H1;B2-O4-H4)$
56	1212	1168	0,0000	0,0014	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3;B2-O5-H5)$
57	1213	—	0,0000	0,0013	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
58	1214	—	0,0317	0,0000	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
59	1244	—	0,0000	0,0579	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
60	1245	1196	0,0771	0,0000	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
61	1246	—	0,0000	0,0118	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
62	1247	—	0,0001	0,0000	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5)$ , $\beta_{in}(B1-O2-H2;B2-O6-H6)$
63	1398	1386	0,0000	0,0001	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O2; B2-O4; B2-O6)$ , $\beta_{in}(B1-O3-H3;B2-O5-H5)$
64	1400	—	0,2016	0,0000	$\nu_{in}(B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6)$ , $\beta_{in}(B1-O1-H1;B2-O4-H4)$

**Tabela A3.2 (continua)**

Modo m	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade		Atribuições
	(GGA+TS)	(EXP)	I <sub>IR,t</sub>	I <sub>R,t</sub>	
65	1401	—	0,0000	0,0045	$\nu_{in}(B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6), \beta_{in}(B1-O1-H1; B2-O4-H4)$
66	1403	—	0,0000	0,0048	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
67	1432	—	1,8588	0,0000	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
68	1436	—	0,0000	1,6810	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
69	1457	—	0,0000	0,0792	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
70	1460	—	0,0000	0,1484	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
71	1463	1469	0,1910	0,0000	$\nu_{in}(B1-O2; B1-O3; B2-O5; B2-O6), \beta_{in}(B1-O1-H1; B2-O4-H4)$
72	1465	—	0,1956	0,0000	$\nu_{in}(B1-O1; B1-O3; B2-O4; B2-O5), \beta_{in}(B1-O2-H2; B2-O6-H6)$
73	2974	3166	0,0047	0,0000	$\nu_{in}(O-H)$
74	3020	3217	0,0000	1,0000	$\nu_{in}(O-H)$
75	3023	—	0,0012	0,0000	$\nu_{in}(O-H)$
76	3105	—	0,0000	0,2217	$\nu_{in}(O-H)$
77	3023	—	0,0000	0,0001	$\nu_{in}(O-H)$
78	3024	—	0,0000	0,0001	$\nu_{in}(O-H)$
79	3027	—	0,0000	0,0001	$\nu_{in}(O-H)$
80	3029	—	0,0001	0,0000	$\nu_{in}(O-H)$
81	3108	3243	1,0000	0,0000	$\nu_{in}(O-H)$
82	3234	—	0,0000	0,0006	$\nu_{in}(O-H)$
83	3235	—	0,0000	0,0006	$\nu_{in}(O-H)$
84	3246	—	0,0002	0,0000	$\nu_{in}(O-H)$

Conclusão

Fonte: Elaborada pelo autor.

## Capítulo 4: Aquecimento do Ácido Bórico e Metabórico: o Papel das Ligações de Hidrogênio/Interações Dispersivas e os Gaps de Energia dos Polimorfos $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> via DFT

**Tabela A4.1** - Coordenadas atômicas fracionais do polimorfo  $\alpha$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> do ácido metabórico obtidas por difração de raios-X (ver ref. 7) e calculadas no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\alpha$ -(HBO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
B1	-0,0030	0,1719	0,2500	-0,0034	0,1719	0,2500
B2	0,0017	0,4167	0,2500	-0,0013	0,4194	0,2500
B3	0,25600	0,2926	0,2500	0,2560	0,2943	0,2500
O1	-0,0910	0,05310	0,25000	-0,0928	0,0511	0,2500
O2	-0,0890	0,2943	0,2500	-0,0916	0,2962	0,2500
O3	-0,0750	0,54250	0,2500	-0,0781	0,5458	0,2500
O4	0,1688	0,1710	0,2500	0,1687	0,1709	0,2500
O5	0,1704	0,41500	0,25000	0,1707	0,4179	0,2500
O6	0,4239	0,29660	0,25000	0,4270	0,2988	0,2500
H1	-0,0290	-0,02100	0,25000	-0,0275	-0,0366	0,2500
H2	-0,1630	0,52200	0,25000	-0,2037	0,5427	0,2500
H3	0,4710	0,2310	0,2500	0,4818	0,2056	0,2500

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A4.2** - Coordenadas atômicas fracionais do polimorfo  $\beta$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> do ácido metabórico obtidas por difração de raios-X (ver refs. 8, 9) e calculadas no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\beta$ -(HBO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
B1	0,2618	0,2891	0,4780	0,2602	0,2894	0,4733
B2	0,4015	0,3383	0,1714	0,3976	0,3409	0,1652
B3	0,2324	0,5422	0,3295	0,2300	0,5441	0,3298
O1	0,2324	0,5422	0,3295	0,2123	0,1933	0,6168
O2	0,2121	0,1939	0,6208	0,2142	0,4386	0,4939
O3	0,2160	0,4390	0,4945	0,3496	0,2404	0,3086
O4	0,3538	0,2379	0,3159	0,3530	0,4896	0,1799
O5	0,3557	0,4866	0,1824	0,4949	0,2892	0,0103
O6	0,4979	0,2838	0,0180	0,0290	0,5513	0,2195
H1	0,0201	0,6210	0,1511	0,0129	0,6402	0,1252
H2	0,5471	0,3571	0,9491	0,5460	0,3731	0,9302
H3	0,9331	0,5521	0,3421	0,9265	0,5492	0,3157

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A4.3** - Coordenadas atômicas fracionais do polimorfo  $\gamma$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> do ácido metabórico obtidas por difração de raios-X (ver ref. 10) e calculadas no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\gamma$ -(HBO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	X <sub>EXP</sub>	Y <sub>EXP</sub>	Z <sub>EXP</sub>	X <sub>GGA+TS</sub>	Y <sub>GGA+TS</sub>	Z <sub>GGA+TS</sub>
B1	0,7173	0,8085	0,5811	0,7170	0,8072	0,5808
O1	0,8222	0,9259	0,6450	0,8219	0,9259	0,6454
O2	0,8001	0,6677	0,5801	0,8000	0,6673	0,5803
H1	0,9275	0,8920	0,6707	0,9322	0,8892	0,6663

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A4.4** - Comprimentos de ligações e ângulos nos polimorfos do ácido metabórico ortorrômbico  $\alpha$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> obtidos por difração de raios-X (ver ref. 7) e no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\alpha$ -(HBO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	A-B <sub>EXP</sub>	A-C <sub>EXP</sub>	B-A-C <sub>EXP</sub>	A-B <sub>DFT</sub>	A-C <sub>DFT</sub>	B-A-C <sub>DFT</sub>
B1-O1-H1	1,35	0,87	113,61	1,36	0,99	116,75
B1-O2-B2	1,37	1,39	118,13	1,38	1,38	118,15
B2-O3-H2	1,37	0,74	101,19	1,36	1,00	115,03
B1-O4-B3	1,38	1,37	120,42	1,37	1,37	120,00
B2-O5-B3	1,36	1,37	120,84	1,37	1,37	120,44
B3-O6-H3	1,35	0,74	119,16	1,36	1,00	114,20
O1-B1-O4	1,35	1,38	121,24	1,36	1,37	121,14
O1-B1-O2	1,35	1,37	118,14	1,36	1,38	117,90
O4-B1-O2	1,38	1,37	120,63	1,37	1,38	120,96
O5-B2-O3	1,36	1,37	117,55	1,37	1,36	117,38
O5-B2-O2	1,36	1,39	120,91	1,37	1,38	120,71
O3-B2-O2	1,37	1,39	121,54	1,36	1,38	121,91
O6-B3-O5	1,35	1,37	118,51	1,36	1,37	118,03
O6-B3-O4	1,35	1,37	122,42	1,36	1,37	122,23
O5-B3-O4	1,37	1,37	119,07	1,37	1,37	119,74

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A4.5** - Comprimentos de ligações e ângulos nos polimorfos do ácido metabórico monoclinico  $\beta$ - $(\text{HBO}_2)_3$  obtidos por difração de raios-X (ver ref. 7) e no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\beta$ - $(\text{HBO}_2)_3$	A-B <sub>EXP</sub>	A-C <sub>EXP</sub>	B-A-C <sub>EXP</sub>	A-B <sub>DFT</sub>	A-C <sub>DFT</sub>	B-A-C <sub>DFT</sub>
O1-B1-O2	1,34	1,37	118,23	1,35	1,38	117,89
O1-B1-O3	1,34	1,39	121,38	1,35	1,38	121,40
O2-B1-O3	1,37	1,39	120,38	1,38	1,38	120,70
O3-B2-O4	1,38	1,35	120,99	1,37	1,37	120,68
O3-B2-O5	1,38	1,37	117,89	1,37	1,37	118,37
O4-B2-O5	1,35	1,37	121,12	1,37	1,37	120,93
O2-B3-O4	1,45	1,45	113,18	1,45	1,46	112,66
O2-B3-O6	1,45	1,55	105,06	1,45	1,56	105,29
O4-B3-O6	1,45	1,55	105,34	1,46	1,56	105,36
B3-O2-B1	1,45	1,37	120,98	1,45	1,38	121,06
B1-O3-B2	1,39	1,38	119,91	1,38	1,37	120,20
B2-O4-B3	1,35	1,45	121,53	1,37	1,46	121,68
B3-O6-H1	1,55	0,82	111,74	1,56	1,01	112,56

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A4.6** - Comprimentos de ligações e ângulos nos polimorfos do ácido metabórico cúbico  $\gamma$ - $(\text{HBO}_2)_3$  obtidos por difração de raios-X (ver ref. 7) e no escopo da DFT no nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>.

$\gamma$ - $(\text{HBO}_2)_3$	A-B <sub>EXP</sub>	A-C <sub>EXP</sub>	B-A-C <sub>EXP</sub>	A-B <sub>DFT</sub>	A-C <sub>DFT</sub>	B-A-C <sub>DFT</sub>
O1-B1-O2	1,51	1,45	106,55	1,52	1,45	106,55
O1-B1-O1	1,51	1,48	107,73	1,52	1,48	107,34
O2-B1-O2	1,45	1,44	112,75	1,45	1,44	113,19
B1-O1-H1	1,51	1,01	116,77	1,52	1,05	115,05
B1-O1-B1	1,51	1,48	126,98	1,52	1,48	127,48
B1-O2-B1	1,45	1,44	118,74	1,45	1,44	118,66

Fonte: Elaborada pelo autor.

## Capítulo 5: Propriedades Vibracionais dos Polimorfos do Ácido Metabórico: Cálculos DFT do IR/Raman e Atribuições dos Modos, Seus Fônons e Propriedades Termodinâmicas

**Tabela A5.1** – Principais modos normais do ácido metabórico ortorrômbico  $\alpha$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, seus comprimentos de onda  $\omega_{\text{TEO}}$ , simetria e atribuição dos movimentos atômicos calculados no escopo da DFT, nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. Os valores dos comprimentos de onda são dados em cm<sup>-1</sup>.

Modo	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
1	15	B <sub>3g</sub>	Raman	Balanço do anel
2	29	B <sub>1g</sub>	Raman	Balanço do anel
3	33	B <sub>2g</sub>	Raman	Mode de rede translacional
4	42	A <sub>g</sub>	Raman	Mode de rede translacional
5	48	A <sub>u</sub>	Raman	Balanço do anel
6	63	B <sub>1g</sub>	Raman	Balanço do anel
7	70	A <sub>u</sub>	Raman	Balanço do anel
8	101	B <sub>3g</sub>	Raman	Balanço do anel
9	111	B <sub>2u</sub>	IR	Balanço do anel
10	116	B <sub>3g</sub>	Raman	Balanço do anel
11	121	B <sub>1g</sub>	Raman	Balanço do anel
12	122	B <sub>3g</sub>	Raman	Balanço do anel
13	135	B <sub>1g</sub>	Raman	Balanço do anel
14	141	B <sub>2u</sub>	IR	Balanço do anel
15	151	B <sub>3g</sub>	Raman	Balanço do anel
16	151	A <sub>u</sub>	Raman	Balanço do anel
17	155	B <sub>1g</sub>	Raman	Balanço do anel
18	156	B <sub>1u</sub>	IR	Libração do anel
19	159	B <sub>3u</sub>	IR	Mode de rede translacional
20	159	A <sub>g</sub>	Raman	Mode de rede translacional
21	164	B <sub>2g</sub>	Raman	Libração do anel
22	167	B <sub>2u</sub>	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{B1O6B2}; \text{B2O5B3});$ Balanço do anel
23	177	A <sub>u</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{B1O6B2});$ Balanço do anel
24	171	B <sub>2g</sub>	Raman	Mode de rede translacional
25	172	B <sub>1u</sub>	IR	Mode de rede translacional
26	179	A <sub>g</sub>	Raman	Libração do anel
27	184	B <sub>2u</sub>	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3);$ Balanço do anel
28	185	B <sub>3u</sub>	IR	Libração do anel
29	191	B <sub>3g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3);$ Balanço do anel
30	195,2	A <sub>u</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3);$ Balanço do anel

Tabela A5.1 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
31	198	B <sub>1g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
32	365	B <sub>2g</sub>	Raman	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
33	365	B <sub>1u</sub>	IR	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
34	378	B <sub>3u</sub>	IR	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
35	379	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
36	426	B <sub>2g</sub>	Raman	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
37	431	B <sub>1u</sub>	IR	$\tau(\text{O}_3\text{H}_3)$
38	432	B <sub>3u</sub>	IR	Deformação do anel
39	434	A <sub>g</sub>	Raman	Deformação do anel
40	450	B <sub>3u</sub>	IR	Deformação do anel
41	453	A <sub>g</sub>	Raman	Deformação do anel
42	456	B <sub>1u</sub>	IR	Deformação do anel
43	460	B <sub>2g</sub>	Raman	Deformação do anel
44	471	B <sub>3u</sub>	IR	Deformação do anel
45	471	A <sub>g</sub>	Raman	Deformação do anel
46	477	B <sub>1u</sub>	IR	Deformação do anel
47	478	B <sub>2g</sub>	Raman	Deformação do anel
48	535	A <sub>g</sub>	Raman	Torção do anel
49	535	B <sub>3u</sub>	IR	Torção do anel
50	582	B <sub>1u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
51	583,5	B <sub>2g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
52	588	B <sub>3u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/</sub>
53	591	A <sub>g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
54	593	B <sub>1u</sub>	IR	Torção do anel
55	594	B <sub>2g</sub>	Raman	Torção do anel
56	624	B <sub>2u</sub>	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
57	626	A <sub>u</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
58	629	B <sub>1g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{B}_1\text{O}_3; \text{B}_3\text{O}_3)$ ; Balanço do anel
59	632	A <sub>u</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
60	642	B <sub>3g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{B}_1\text{O}_3; \text{B}_2\text{O}_3)$ ; Balanço do anel
61	651	B <sub>2u</sub>	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
62	656	B <sub>1g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{B}_2\text{O}_3)$ ; Balanço do anel
63	659	B <sub>3g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{B}_3\text{O}_3)$ ; Balanço do anel
64	684	B <sub>2u</sub>	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
65	691	B <sub>3g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
66	693	A <sub>u</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
67	700	B <sub>1g</sub>	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{BO}_3)$ ; Balanço do anel
68	785	B <sub>1u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
69	786	B <sub>2g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
70	790	B <sub>2u</sub>	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O}_1\text{H}_1; \text{O}_2\text{H}_2)$
71	792	A <sub>u</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O}_1\text{H}_1; \text{O}_2\text{H}_2)$



Tabela A5.1 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
72	797	B <sub>3u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in/out</sub>
73	797	A <sub>g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>in</sub>
74	861	B <sub>1g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O1H1}; \text{O2H2}; \text{O3H3})$
75	861	B <sub>3g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O1H1}; \text{O2H2}; \text{O3H3})$
76	896	B <sub>3g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H2}; \text{O3H3}; \text{O1H1})$
77	899	B <sub>1g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H2}; \text{O3H3}; \text{O1H1})$
78	902	A <sub>u</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H2}; \text{O3H3}; \text{O1H1})$
79	905	B <sub>2u</sub>	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H2}; \text{O3H3}; \text{O1H1})$
80	910	B <sub>2u</sub>	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
81	913	A <sub>u</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
82	913	B <sub>3g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
83	914	B <sub>1g</sub>	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
84	937	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_s(\text{O1B1O4}; \text{B1O6B2}; \text{O4B3O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2}; \text{O3H3})$
85	937	A <sub>g</sub>	Raman	$u_s(\text{O1B1O4}; \text{O1B1O6}; \text{O2B2O5}) \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}) \sigma_{\text{out}}$
86	938	B <sub>3u</sub>	IR	$u_s(\text{O1B1O4}; \text{O1B1O6}; \text{O2B2O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2})$
87	938	B <sub>1u</sub>	IR	$u_s(\text{O1B1O4}; \text{O2B2O5}; \text{O2B2O6}); \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2})$
88	953	B <sub>1u</sub>	IR	$u_s(\text{B1O6B2}; \text{B1O4B3}; \text{O4B3O5}; \text{O3B3O4}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3}; \text{O2H2})$
89	955	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_s(\text{O5B2O6}; \text{O2B2O5}; \text{O2B2O6}; \text{B1O4B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3})$
90	960	A <sub>g</sub>	Raman	$u_s(\text{O4B3O5}; \text{O5B2O3}; \text{O3B3O4}; \text{B1O6B2}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2})$
91	960	B <sub>3u</sub>	IR	$u_s(\text{O4B3O5}; \text{O5B2O3}; \text{O3B3O4}; \text{B1O6B2}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2})$
92	1131	A <sub>g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3}; \text{O2H2})$
93	1134	B <sub>3u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3}; \text{O2H2})$
94	1138	B <sub>1u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{B1O6B2}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3}; \text{O2H2})$
95	1139	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{B1O6B2}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3}; \text{O2H2})$
96	1173	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B3O5}; \text{O6B2O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
97	1176	B <sub>1u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
98	1204	B <sub>3u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O3H3}; \text{O2H2}; \text{O1H1})$
99	1213	A <sub>g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O3H3}; \text{O1H1})$
100	1218	B <sub>1u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}; \text{O4B3O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O3H3})$
101	1219	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}; \text{O4B3O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O3H3})$
102	1242	B <sub>3u</sub>	IR	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{O5B2O6}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3})$
103	1243	A <sub>g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{O5B2O6}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O3H3})$
104	1273	A <sub>g</sub>	Raman	$u_a(\text{O4B1O6}; \text{O4B3O5}; \text{O2B2O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O3H3})$
105	1284	B <sub>3u</sub>	IR	$u_s(\text{B1O6B2}; \text{B2O5B3}); u_a(\text{O1B1O6}; \text{O6B2O5}; \text{O4B3O5}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O3H3})$
106	1326	B <sub>2g</sub>	Raman	$u_s(\text{B1O6B2}; \text{B2O5B3}); u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2}; \text{O3H3})$
107	1334	B <sub>1u</sub>	IR	$u_s(\text{B1O6B2}; \text{B2O5B3}); u_a(\text{O4B1O6}; \text{O5B2O6}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2}; \text{O3H3})$
108	1337	B <sub>3u</sub>	IR	$u(\text{B2O2}); u_a(\text{B2O5B3}; \text{B1O1O4}; \text{B1O6B2}); \sigma_{\text{in}}(\text{B3O3H3})$
109	1345	A <sub>g</sub>	Raman	$u(\text{B1O1}; \text{B3O3}; \text{B2O2}); u_a(\text{B1O4B3}; \text{B1O6B2}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O1H1}; \text{O3H3})$
110	1357	A <sub>g</sub>	Raman	$u(\text{B2O2}; \text{B3O3}); u_a(\text{B2O5B3}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H2}; \text{O1H1}; \text{O3H3})$
111	1361	B <sub>1u</sub>	IR	$u(\text{B1O1}; \text{B3O3}; \text{B2O2}); u_a(\text{B1O4B3}; \text{B1O6B2}); \sigma_{\text{in}}(\text{B1O1H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O1H1}; \text{O2H2})$

Tabela A5.1 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
112	1361	B <sub>3u</sub>	IR	$\nu(\text{B3O3; B2O2; B1O1}); \nu_a(\text{B1O4B3; B2O5B3}); \sigma_m(\text{B1O6B2}); \beta_{in}(\text{O1H1; O2H2})$
113	1386	B <sub>2g</sub>	Raman	$\nu(\text{B3O3; B2O2}); \nu_a(\text{B2O5B3}); \beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3})$
114	1388	B <sub>1u</sub>	IR	$\nu(\text{B3O3; B2O2; B1O1}); \nu_a(\text{B2O5B3}); \beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3})$
115	1394	B <sub>2g</sub>	Raman	$\nu(\text{B1O1}); \nu_s(\text{B2O5B3}); \sigma_{in}(\text{B2O2H2; B3O3H3})$
116	1397	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{O5B2O6; B1O4B3}); \nu_a(\text{O4B1O6; O4B1O6})$
117	1398	B <sub>3u</sub>	IR	$\beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{O4B1O6}); \nu_a(\text{O4B3O5; O5B2O6})$
118	1411	B <sub>1u</sub>	IR	$\beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{B1O4B3; B1O6B2}); \nu_a(\text{B2O5B3})$
119	1415	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{B2O5B3}); \nu_a(\text{O5B2O6; O5B3O4})$
120	1435	B <sub>3u</sub>	IR	$\beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{B1O6B2}); \nu_a(\text{B2O5B3})$
121	1437	B <sub>2g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\nu(\text{B2O2; B3O3}); \beta_{in}(\text{O2H2; O3H3}); \beta_{in}(\text{O1H1; O2H2; O3H3}); \nu_s(\text{B1O4B3; B2O5B3}); \nu_a(\text{O5B2O6; O5B3O4})$
122	1446	B <sub>1u</sub>	IR	$\beta_{in}(\text{O2H2; O1H1}); \nu_s(\text{O6H6; O4H4}); \nu_a(\text{B1O4B3; O5B2O6})$
123	1451	B <sub>2g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta_{in}(\text{O1H1; O3H3; O2H2})$
124	1461	A <sub>g</sub>	Raman	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta_{in}(\text{O1H1; O3H3; O2H2})$
125	1471	B <sub>1u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta_{in}(\text{O1H1; O3H3; O2H2})$
126	1485	B <sub>2g</sub>	Raman	$\nu(\text{B1O1; B3O3}); \beta_{in}(\text{O1H1; O3H3})$
127	1508	B <sub>3u</sub>	IR	Respiração do anel (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
128	2982	B <sub>3u</sub>	IR	$\nu(\text{O2H2; O3H3; O1H1})$
129	2988	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu(\text{O2H2; O3H3; O1H1})$
130	3000	B <sub>1u</sub>	IR	$\nu(\text{O2H2; O3H3; O1H1})$
131	3033	B <sub>2g</sub>	Raman	$\nu(\text{O2H2; O3H3; O1H1})$
135	3151	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu(\text{O3H3})$
136	3224	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu(\text{O1H1})$
137	3243	B <sub>2g</sub>	Raman	$\nu(\text{O1H1})$
138	3244	B <sub>3u</sub>	IR	$\nu(\text{O1H1})$
139	3276	B <sub>1u</sub>	IR	$\nu(\text{O1H1})$

Conclusão

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A5.2** – Principais modos normais do ácido metabórico monoclinico  $\beta$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, seus comprimentos de onda  $\omega_{\text{TEO}}$ , simetria e atribuição dos movimentos atômicos calculados no escopo da DFT, nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. Os valores dos comprimentos de onda são dados em cm<sup>-1</sup>.

Modo	$\omega_{\text{TEO}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
1	26	A <sub>g</sub>	Raman	TLM
2	75	A <sub>g</sub>	Raman	TLM
3	82	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
4	105	A <sub>u</sub>	IR	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
5	106	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
6	114	A <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (B1O3B2)
7	114	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
8	125	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
9	131	B <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (B1O3B2)
10	139	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
11	158	A <sub>u</sub>	IR	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
12	165	B <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
13	169	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
14	172	A <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (H2O5B2)
15	175	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta$ (O5H2)
16	180	A <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (H1O6H3); B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
17	191	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
18	195	B <sub>g</sub>	Raman	$\rho$ (H1O6H3); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
19	203	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (O5H2); $\omega$ (H1O6H3); B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
20	207	B <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
21	214	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (O5H2); $\omega$ (H1O6H3); B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
22	214	B <sub>u</sub>	IR	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\tau$ (H1O6H3)
23	231	A <sub>u</sub>	IR	$\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; $\tau$ (H1O6H3)
24	235	B <sub>g</sub>	Raman	$\rho$ (H1O6H3)
25	252	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega$ (B1O2B3); $\rho$ (H1O6H3)
26	278	B <sub>u</sub>	IR	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta$ (O5H2)
27	288	A <sub>u</sub>	IR	$\rho$ (H1O6H3); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ); $\beta$ (O5H2)
28	308	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta$ (O5H2); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
29	312	A <sub>g</sub>	Raman	$\rho$ (H1O6H3); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
30	321	B <sub>g</sub>	Raman	TLM
31	342	B <sub>u</sub>	IR	$\rho$ (H1O6H3); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
32	355	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
33	356	B <sub>u</sub>	IR	$\omega$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
34	361	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega$ (H1O6H3); Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
35	379	A <sub>u</sub>	IR	$\rho$ (H1O6H3); Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
36	393	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
37	403	A <sub>u</sub>	IR	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
38	414	B <sub>g</sub>	Raman	$\rho$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
39	425	B <sub>u</sub>	IR	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
40	448	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
41	457	A <sub>u</sub>	IR	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2)
42	480	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau$ (H1O6H3); $\beta$ (O5H2); $\beta$ (B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )

Tabela A5.2 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
43	480	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$ ; $\beta(\text{O5H2})$
44	493	B <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$ ; $\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
45	494	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
46	497	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$ ; $\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
47	502	B <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
48	511	B <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
49	513	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
50	524	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$ ; $\beta(\text{O5H2})$
51	527	A <sub>g</sub>	Raman	Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$ ; $\omega(\text{H1O6H3})$
52	537	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
53	538	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
54	539	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$
55	545	B <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2})$ ; $\beta(\text{B}_3\text{O}_3)$ ; $\tau(\text{H1O6H3})$
56	634	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
57	636	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; B1O3B2; $\beta(\text{O5H2})$
58	641	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; B1O3B2; $\beta(\text{O5H2})$
59	644	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{B1O3B2})$ ; H1O6H3
60	650	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{B1O3B2})$ ; H1O6H3
61	653	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
62	654	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{B1O3B2})$ ; H1O6H3; $\beta(\text{O5H2})$
63	655	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O6H3})$ ; O5H2; $\beta\text{B}_3\text{O}_3$
64	661	B <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{B1O3B2})$ ; O2B3O4; $\tau(\text{H1O6H3})$
65	663	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{B1O3B2})$ ; $\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
66	691	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{B1O3B2})$ ; O2B3O4
67	697	A <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{B1O3B2})$ ; H1O6H3; O2B3O4
68	755	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
69	755	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$
70	758	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$
71	760	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\sigma(\text{O2B3O4})$
72	773	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$
73	774	A <sub>g</sub>	Raman	Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$ ; $\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$
74	777	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$
75	777	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$ ; $\beta(\text{O5H2})$
76	784	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$
77	787	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$
78	789	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$
79	795	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$
80	837	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; Respiração do $\text{B}_3\text{O}_3$
81	840	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta(\text{O5H2})$
82	867	A <sub>g</sub>	Raman	$\beta(\text{O5H2})$
83	873	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta(\text{O5H2})$
84	884	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2})$ ; $\omega(\text{H1O6H3})$
85	901	B <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2})$ ; $\omega(\text{H1O6H3})$
86	902	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\beta(\text{O5H2})$ ; $\text{B}_3\text{O}_3$
87	918	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$ ; $\text{B}_3\text{O}_3$ ; $\beta(\text{O5H2})$

Tabela A5.2 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
88	933	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
89	936	B <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
90	955	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2}); \omega(\text{H1O6H3})$
91	958	B <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
92	967	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2});$ Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
93	980	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{H1O6H3})$
94	981	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
95	981	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
96	991	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \nu(\text{B3O2}); \nu_s(\text{O1B3O4})$
97	1009	A <sub>u</sub>	IR	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2});$ Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
98	1031	B <sub>u</sub>	IR	Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ; $\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
99	1043	B <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2});$ Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
100	1114	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O1B3}; \text{O5H2}); \tau(\text{H1O6H3});$ Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
101	1130	A <sub>g</sub>	Raman	$\omega(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O1B3}; \text{O5H2});$ Respiração do B <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
102	1141	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$
103	1147	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \nu(\text{O1B3})$
104	1165	A <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3})$
105	1173	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3})$
106	1185	B <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \nu(\text{O5H2}; \text{O6H3})$
107	1209	B <sub>u</sub>	IR	$\tau(\text{H1O6H3}); \rho(\text{H2O5B2}); \nu_a(\text{O2B3O4})$
108	1252	B <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2}); \nu(\text{O6H3})$
109	1254	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2}); \nu(\text{O6H3})$
110	1268	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu_a(\text{H2O5B2})$
111	1293	A <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2}); \nu_a(\text{O2B1O3}); \tau(\text{H1O6H3})$
112	1297	B <sub>g</sub>	Raman	$\beta(\text{O5H2}); \tau(\text{H1O6H3}); \nu_a(\text{O2B1O3})$
113	1306	A <sub>g</sub>	Raman	$\tau(\text{H1O6H3}); \nu_a(\text{O2B1O3}); \nu(\text{O5H2})$
114	1309	B <sub>u</sub>	IR	$\beta(\text{O5H2}); \nu_a(\text{O2B1O3}; \text{H1O6H3})$
115	1336	B <sub>g</sub>	Raman	$\nu_a(\text{O2B1O3}; \text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
116	1338	B <sub>g</sub>	Raman	$\nu_a(\text{O5H2B2}); \rho(\text{B1O3B2}; \text{H1O6H3})$
117	1347	A <sub>u</sub>	IR	$\nu_a(\text{O5H2B2}); \rho(\text{B1O3B2})$
118	1348	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu_a(\text{O5H2B2}); \nu_s(\text{O3B2O4})$
119	1360	B <sub>u</sub>	IR	$\nu_a(\text{O5H2B2}); \nu(\text{O3B1})$
120	1404	A <sub>u</sub>	IR	$\nu_a(\text{O5H2B2}); \nu(\text{O4B2})$
121	1416	A <sub>g</sub>	Raman	$\nu(\text{B1O1}); \beta(\text{O5H2})$
122	1437	B <sub>u</sub>	IR	$\sigma(\text{B2O5H2}); \nu_s(\text{B1O3H2}); \nu(\text{B1O1})$
123	1442	B <sub>g</sub>	Raman	$\sigma(\text{B2O5H2})$
124	1446	A <sub>u</sub>	IR	$\sigma(\text{B2O5H2}); \tau(\text{B1O3B2}; \text{H1O6H3})$
125	1454	A <sub>g</sub>	Raman	$\sigma(\text{B2O5H2})$
126	1483	B <sub>g</sub>	Raman	$\sigma(\text{B1O3B2}; \text{H1O6H3}); \nu_a(\text{O5B2O4})$
127	1489	B <sub>u</sub>	IR	$\nu_a(\text{B2O5H2}); \sigma(\text{H1O6H3}); \nu(\text{O5B2}; \text{B1O1})$
128	1651	B <sub>u</sub>	IR	$\sigma(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
129	1654	A <sub>g</sub>	Raman	$\sigma(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
130	1655	A <sub>u</sub>	IR	$\sigma(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
131	1667	B <sub>g</sub>	Raman	$\sigma(\text{H1O6H3}); \beta(\text{O5H2})$
132	2826	B <sub>u</sub>	IR	$\nu_a(\text{H1O6H3}); \nu(\text{O5H2})$

Tabela A5.2 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
133	2828	A <sub>u</sub>	IR	u <sub>a</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
134	2840	A <sub>g</sub>	Raman	u <sub>a</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
135	2873	B <sub>g</sub>	Raman	u <sub>a</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
136	2952	A <sub>g</sub>	Raman	u <sub>s</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
137	2955	B <sub>g</sub>	Raman	u <sub>s</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
138	2968	B <sub>u</sub>	IR	u <sub>s</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
139	2983	A <sub>u</sub>	IR	u <sub>s</sub> (H1O6H3); u(O5H2)
140	2995	B <sub>g</sub>	Raman	u(O5H2); u <sub>a</sub> (H1O6H3)
141	3003	A <sub>g</sub>	Raman	u(O5H2); u <sub>a</sub> (H1O6H3)
142	3008	A <sub>g</sub>	Raman	u(O5H2); u <sub>a</sub> (H1O6H3)
143	3059	A <sub>u</sub>	IR	u(O5H2); u <sub>a</sub> (H1O6H3)
144	3089	B <sub>u</sub>	IR	u(O5H2); u <sub>s</sub> (H1O6H3)

Conclusão

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A5.3** – Principais modos normais do ácido metabórico cúbico  $\gamma$ -(HBO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, seus comprimentos de onda  $\omega_{\text{Teo}}$ , simetria e atribuição dos movimentos atômicos calculados no escopo da DFT, nível de cálculo GGA+TS<sub>830</sub>. Os valores dos comprimentos de onda são dados em cm<sup>-1</sup>.

Modo	$\omega_{\text{Teo}}$	Deg	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
1	140	3	F2	Raman	Mode de rede translacional
4	158	2	E	Raman	Mode de rede translacional
6	165	3	F1	Raman	Mode de rede translacional
9	179	3	F2	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{B1O1B1})$
12	209	—	A2	Raman	Modo de libração
13	226	3	F1	Raman	Balanço do anel; $\beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
16	231	—	A1	Raman	Balanço do anel
17	235	2	E	Raman	Mode de rede translacional
19	237	3	F2	IR	Balanço do anel
22	251	3	F1	Raman	Balanço do anel
28	275	2	E	Raman	$\tau(\text{B3O3})$
30	290	—	A2	Raman	Modo de libração
31	290	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{B1O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
36	295	3	F1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{B1O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
37	296	2	E	Raman	Balanço do anel
39	318	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{B1O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
42	325	3	F1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
45	367	3	F1	Raman	Balanço do anel
48	368	3	E	Raman	Mode de rede translacional
50	370	3	F2	IR	Mode de rede translacional
55	372	3	F1	Raman	$\tau(\text{B3O3}); \beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$
56	384	—	A1	Raman	Modo de libração
57	394	—	A2	Raman	Modo de libração
58	423	2	E	Raman	$\tau(\text{B3O3})$
59	423	2	E	Raman	$\tau(\text{B3O3})$
60	433	3	F1	Raman	$v_{\text{out}}(\text{H1O2B1})$
63	445	3	F2	IR	Modo de libração (B3O3)
66	453	3	F1	Raman	Modo de libração (B3O3)
69	458	2	E	Raman	$\tau(\text{B3O3})$
71	470	3	F2	IR	Modo de libração (B3O3)
75	502	2	E	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O1B1O1})$
76	505	—	A1	Raman	Modo de libração (B3O3)
77	508	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O1B1O1}); v(\text{H1O2})$
80	510	3	F1	Raman	$\tau(\text{B3O3}); v(\text{H1O2})$
83	544	3	F1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{B1O2});$ Modo de respiração do anel
88	597	3	F2	IR	Modo de respiração do anel; $\tau(\text{B3O3});$
89	604	3	F1	Raman	Modo de libração (B3O3)
92	605	—	A1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O1B1O1})$
93	607	3	F2	IR	$v(\text{H1O2});$ Modo de respiração do anel
96	608	3	F1	Raman	Modo de respiração do anel
99	614	2	E	Raman	$\omega_{\text{out}}(\text{O1B1O1})$
101	631	3	F1	Raman	$v_{\text{a}}(\text{H1O2B1})$
104	635	2	E	Raman	$v_{\text{a}}(\text{H1O2B1})$
108	637	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{B1O2})$

Tabela A5.3 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Deg	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
109	640	—	A1	Raman	Modo de respiração do anel; $\nu(\text{H1O2})$
110	651	—	A2	Raman	Modo de respiração do anel
111	676	3	F1	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O2B1O2})$
114	698	—	A2	Raman	Modo de respiração do anel; $\nu(\text{O2B1})$
115	699	3	F2	IR	Modo de respiração do anel; $\nu(\text{O2B1})$
118	717	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2B1})$
121	718	2	E	Raman	$\nu(\text{O2B1})$
123	733	—	A2	Raman	Modo de respiração do anel
124	734	3	F2	IR	$\nu_{\text{a}}(\text{H1O2B1})$
127	750	—	A1	Raman	Modo de respiração do anel; $\nu_{\text{a}}(\text{H1O2B1})$
128	762	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2B1})$ ; Modo de respiração do anel
131	786	3	F1	Raman	Modo de respiração do anel; $\nu(\text{O2B1})$
134	788	3	F2	IR	$\nu(\text{O2B1})$
138	788	2	E	Raman	$\nu(\text{O2B1})$ ; Modo de respiração do anel
139	789	—	A1	Raman	$\nu(\text{O2B1})$ ; Modo de respiração do anel
140	803	3	F1	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1O1})$ ; $\nu(\text{O2B1})$
145	805	3	F2	IR	$\nu_{\text{a}}(\text{O1B1O1})$ ; $\nu(\text{O2B1})$
146	823	2	E	Raman	$\nu(\text{O2B1})$
148	836	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2B1})$
153	866	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
156	905	3	F2	IR	$\omega_{\text{out}}(\text{O1B1O1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
158	907	2	E	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
159	910	3	F1	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
164	937	3	F2	IR	$\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
165	939	2	E	Raman	$\tau(\text{O1H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
167	944	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
172	947	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
173	953	3	F1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
176	956	3	F1	Raman	$\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
179	959	—	A1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$
180	962	—	A2	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$
182	977	2	E	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
185	982	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
188	982	3	F1	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
189	990	—	A2	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
192	1000	3	F1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
193	1009	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
196	1013	—	A1	Raman	Modo de respiração do anel; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
197	1024	3	F1	Raman	$\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
202	1036	3	F2	IR	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1})$ ; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
203	1040	3	F1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
207	1044	2	E	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
208	1079	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$ ; $\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$ ; $\nu_{\text{a}}(\text{O1B1})$



Tabela A5.3 (continua)

Modo	$\omega_{\text{Teo.}}$	Deg	Rep. Ir.	Atividade	Atribuições
213	1080	3	F1	Raman	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
215	1081	2	E	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
216	1082	3	F2	IR	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
219	1095	—	A2	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
220	1100	3	F2	IR	Modo de respiração do anel; $\beta_{\text{out}}(\text{O2H1});$
223	1101	—	A1	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
224	1127	3	F1	Raman	$\nu_{\text{out}}(\text{O1B1}); \nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1})$
228	1137	2	E	Raman	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
229	1145	—	A2	Raman	$\beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1}); \nu(\text{O1B1})$
230	1153	3	F1	Raman	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{out}}(\text{O2H1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
235	1175	3	F2	IR	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
236	1237	2	E	Raman	$\nu_a(\text{O1B1}); \beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
240	1465	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
241	1469	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
246	1479	3	F1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
247	1504	3	F1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
250	1528	2	E	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
252	1529	—	A1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
253	1533	3	F1	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
256	1535	—	A2	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
257	1538	3	F2	IR	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
261	1557	2	E	Raman	$\beta_{\text{in}}(\text{O2H1})$
262	2209	3	F2	IR	$\nu(\text{O2H1})$
267	2213	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
268	2218	2	E	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
272	2235	3	F2	IR	$\nu(\text{O2H1})$
273	2243	—	A1	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
274	2290	3	F2	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
277	2293	2	E	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
280	2299	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2H1})$
285	2387	3	F2	IR	$\nu(\text{O2H1})$
286	2532	3	F1	Raman	$\nu(\text{O2H1})$

Conclusão

Fonte: Elaborada pelo autor.

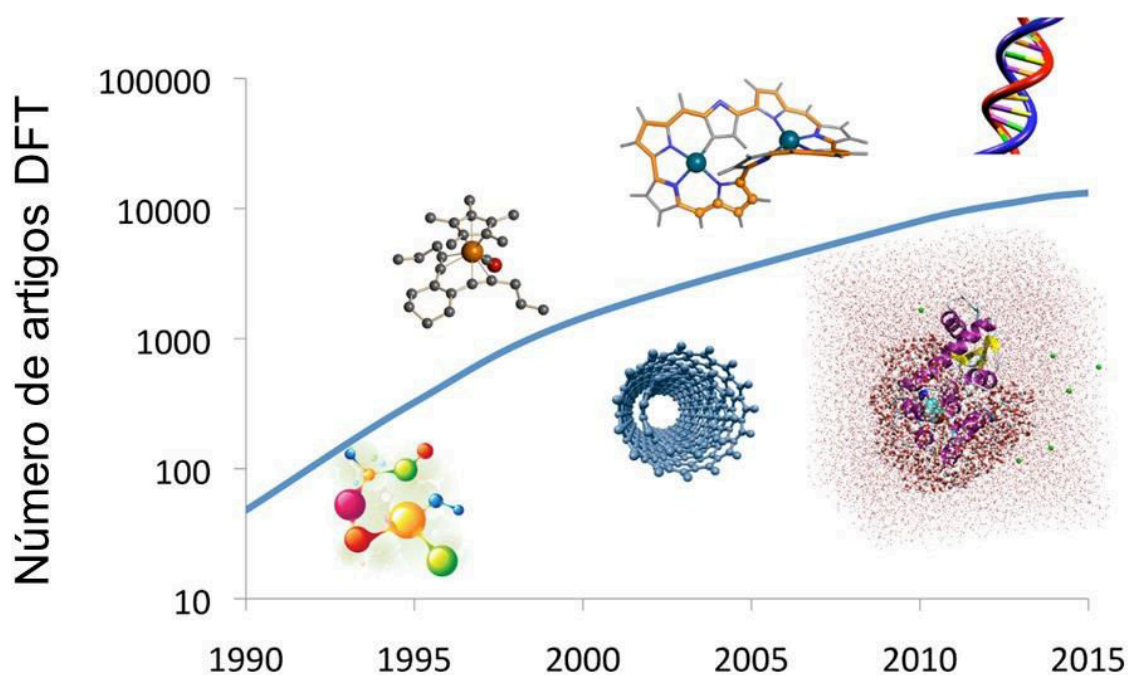
**Referências do Apêndice A**

- [01] Zachariasen, W. H. The Crystal Lattice of Boric Acid,  $\text{BO}_3\text{H}_3$ . *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1934**, *88* (1–6).
- [02] Cowley, J. M. Structure Analysis of Single Crystals by Electron Diffraction. II. Disordered Boric Acid Structure. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6* (1), 522–529.
- [03] B. M. Craven and T. M. Sabine. A Neutron Diffraction Study of Orthoboric Acid  $\text{D}_3\text{H}_1\text{BO}_3$ . *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 214–219.
- [04] M. Gajhede and S. Larsen. Electron Density of Orthoboric Acid Determined by X-Ray Diffraction at 105 K and Ab Initio Calculations. *Acta Crystallogr. Sect. B Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *B42* (545–552), 193–239.
- [05] D. L. Dorset; Dorset, D. L.; Tivol, W. F.; Turner, J. N.; D. L. Dorset. Dynamical Scattering and Electron Crystallography - Ab Initio Structure Analysis of Copper Perbromophthalocyanine. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1992**, *48* (4), 562–568.
- [06] Shuvalov, R. R.; Burns, P. C. A New Polytype of Orthoboric Acid,  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-}3\text{T}$ . *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **2003**, *59* (6), i47–i49.
- [07] Peters, C. R.; Milberg, M. E. The Refined Structure of Orthorhombic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 229–234.
- [08] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 385–389.
- [09] Freyhardt, C. C.; Wiebcke, M.; Felsche, J. The Monoclinic and Cubic Phases of Metaboric Acid (Precise Redeterminations). *Acta Crystallogr. C.* **2000**, *56* (Pt 3), 276–278.
- [10] Zachariasen, W. H. The Crystal Structure of Cubic Metaboric Acid. *Acta Crystallogr.* **1963**, *16* (5), 380–384.

## Revisão Sucinta da Teoria do Funcional da Densidade

A equação de Schrödinger independente do tempo,  $H \Psi_n = E_n \Psi_n$  (na notação de Dirac), prediz que, se certas propriedades de um sistema são medidas, o resultado sua quantização, *i.e.* somente valores discretos das mesmas podem ocorrer, que são associados aos famosos números quânticos  $n$ . A equação de Schrödinger encontrou ampla aceitação inicial na explicação da estabilidade e propriedades do átomo de hidrogênio (sistema de dois corpos), e depois a uma miríade de sistemas com “dimensões quânticas”, *i.e.* da ordem de poucos Angstroms mas limitados a dois corpos. Este sucesso levou mesmo seu criador a buscar explicar com uma fundamentação quântica o que é a vida com argumentações compiladas no seu célebre livro *What is life?* [1], que influenciou gerações seguidas de biólogos, inclusive o Físico Francis Harry C. Crick. No entanto, a solvabilidade na mecânica quântica de sistemas com  $N$ -elétrons é exaurida logo pelo hidrogênio ( $N = 1$ ) e o átomo de hélio ( $N = 2$ ) [2–6].

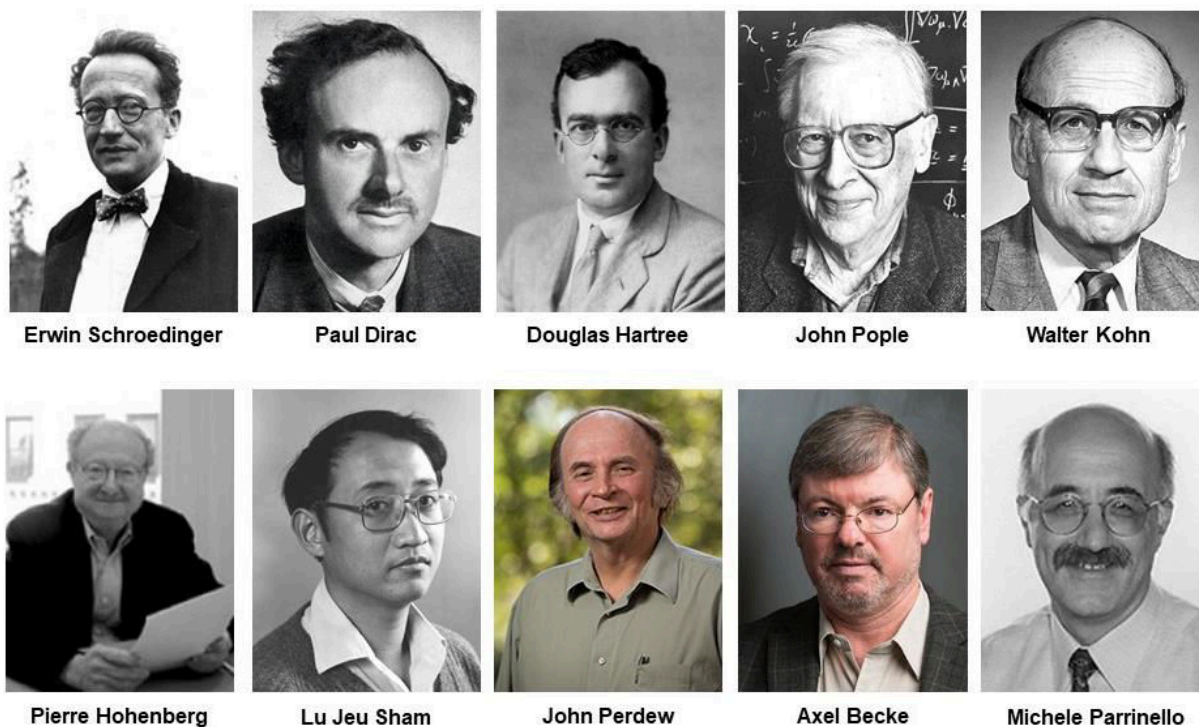
**Figura B1** – Estimativa do enorme crescimento e diversidade de aplicações da DFT.



Fonte: Modificação pelo autor de figura em [http://internships.dipc.org/DFT\\_1.html](http://internships.dipc.org/DFT_1.html).

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais, química fina, biologia molecular, os muitos ramos da física da matéria condensada, os sistemas nanoscópicos atualmente, etc. a questão de como lidar com a mecânica quântica de sistemas de muitas-partículas formados por milhares de elétrons e centenas de núcleos atômicos, tem relevância destacada [2] – ver **Figura B1**. A dificuldade básica é que uma solução exata destes problemas por intermédio da aplicação direta e trabalhosa da equação de Schrödinger, tanto de forma numérica, variacional ou em versões da teoria da perturbação, é atualmente fora do alcance mesmo com os mais potentes supercomputadores. É por esta razão que maneiras alternativas para lidar com o problema de muitos-corpos na mecânica quântica têm sido vigorosamente perseguidas, mesmo logo após a proposição da equação de Schrödinger, tanto por químicos como por físicos. Como consequência destes esforços, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem emergido (são pelo menos cinco décadas de desenvolvimento já!) como uma opção viável para o tratamento deste problema [4–7].

**Figura B.2** - Cientistas com atividade importante na mecânica quântica e no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade.



Fonte: Elaborada pelo Prof. V. N. Freire com diversas fotos obtidas via download do Google.

A Real Academia de Ciências da Suécia outorgou o Prêmio Nobel de Química em 1998 aos pesquisadores: Walter Kohn, Professor da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara, Califórnia, EUA, por sua contribuição ao desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade; e a John A. Pople, Universidade Northwestern, Evanston, Illinois, EUA, por sua contribuição ao desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica. Fotos de cientistas com atividades importantes na mecânica quântica e no desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade encontram-se na **Figura B2**.

### B.1 O que é a Teoria do Funcional da Densidade?

A popularidade da teoria do funcional da densidade (DFT) como um método de estrutura eletrônica Não tem paralelo [6], com aplicações de biologia [7] a exoplanetas [8]. Entretanto, a peculiaridade de sua lógica e os diversos modos de sua aplicação prática tem levado a discordâncias em muitas frentes e de muitos partidos. Desenvolvedores da DFT são guiados por muitos diferentes princípios, enquanto os práticos em busca da sua aplicabilidade em diversos problemas (*i.e.* seus usuários) são questionadores/suspeitos na DFT tanto por razões objetivas/diretas (qual o funcional que devo usar/tentar entre tantas escolhas?) quanto culturais (com tantas escolhas, por que deveria eu chamar a DFT de teoria de primeiros princípios?).

Um cálculo DFT realizado nos dias atuais [9] pode começar com a compra de um computador, que pode ser tão pequeno quanto um *laptop* (mas com pelo menos 16 GRam e um processador i7, para Não levar uma eternidade o processamento de dados de casos simples pela DFT) ou uma estação de trabalho com maior capacidade de processamento de dados, e um software de física/química quântica baseado na DFT – ver uma boa lista dos mesmos em [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_quantum\\_chemistry\\_and\\_solid-state\\_physics\\_software](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software). A seguir, um conjunto de bases é escolhido, que atribui predeterminadas funções para a descrição dos elétrons de cada átomo da molécula ou sólido que está sendo estudada(o). Finalmente, uma aproximação na DFT de algo denominado de energia de troca-correlação é escolhida (a primeira escolha a gente sempre esquece!), e o software começa a funcionar. Para cada tentativa das posições nucleares, o software baseado na DFT calcula uma energia total aproximada [9]. A seguir, uma otimização de geometria é realizada pelo software para se encontrar a configuração das posições

atômicas de acordo com o mínimo de energia mais factível. Com variações deste tema [10–15] pode se estudar geometrias moleculares, energias de dissociação, barreiras para reações químicas, frequências vibracionais (espectros Infravermelho e Raman), etc.

**Figura B3** – (a) Os dez trabalhos mais citados de físicos no período 1980–2010 de acordo com a ref. [19]; (b) número de publicações a cada ano no período 1975 – 2014 garimpadas na base de dados *Web of Science* em fevereiro 2015 utilizando-se as palavras-chave “*density functional*” ou “DFT” - ver ref. [20]; (c) número de artigos (em unidade de mil) obtidos da pesquisa do tópico “DFT” na base de dados *Web of Science* (barras com extremidades cinza) [2] para os dois mais populares funcionais o B3LYP e o PBE.

Title: DEVELOPMENT OF THE COLLE-SALVETTI CORRELATION-ENERGY FORMULA INTO A FUNCTIONAL OF THE ELECTRON-DENSITY  
Author(s): LEE CT, YANG WT, PARR RG  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 37 Issue: 2 Pages: 785-789 Published: JAN 15 1988

Title: DENSITY-FUNCTIONAL THERMOCHEMISTRY .3. THE ROLE OF EXACT EXCHANGE  
Author(s): BECKE AD  
Source: JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS Volume: 98 Issue: 7 Pages: 5648-5652 Published: APR 1 1993

Title: DENSITY-FUNCTIONAL EXCHANGE-ENERGY APPROXIMATION WITH CORRECT ASYMPTOTIC-BEHAVIOR  
Author(s): BECKE AD  
Source: PHYSICAL REVIEW A Volume: 38 Issue: 6 Pages: 3098-3100 Published: SEP 15 1988

Title: Generalized gradient approximation made simple  
Author(s): Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M  
Source: PHYSICAL REVIEW LETTERS Volume: 77 Issue: 18 Pages: 3865-3868 Published: OCT 28 1996

Title: HELICAL MICROTUBULES OF GRAPHITIC CARBON  
Author(s): IJIMA S  
Source: NATURE Volume: 354 Issue: 6348 Pages: 56-58 Published: NOV 7 1991

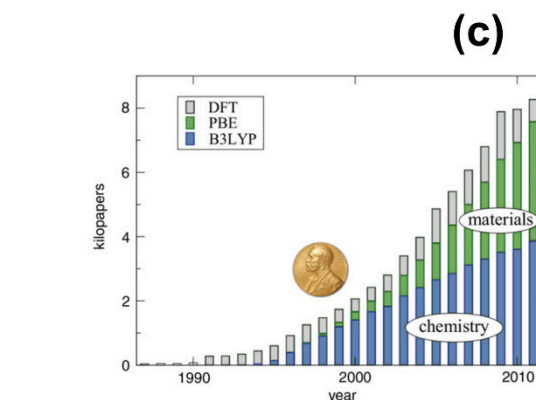
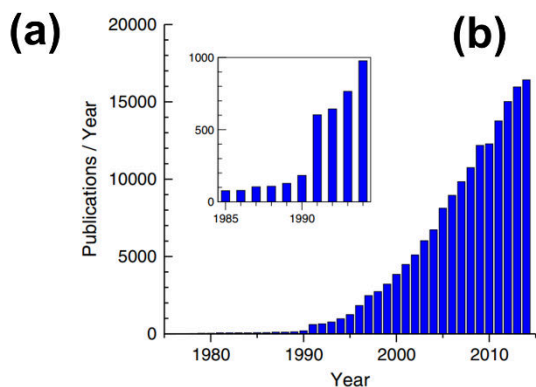
Title: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set  
Author(s): Kresse G, Furthmuller J  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 54 Issue: 16 Pages: 11169-11186 Published: OCT 15 1996

Title: ACCURATE AND SIMPLE ANALYTIC REPRESENTATION OF THE ELECTRON-GAS CORRELATION-ENERGY  
Author(s): PERDEW JP, WANG Y  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 45 Issue: 23 Pages: 13244-13249 Published: JUN 15 1992

Title: SELF-INTERACTION CORRECTION TO DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATIONS FOR MANY-ELECTRON SYSTEMS  
Author(s): PERDEW JP, ZUNGER A  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 23 Issue: 10 Pages: 5048-5079 Published: 1981

Title: DENSITY-FUNCTIONAL APPROXIMATION FOR THE CORRELATION-ENERGY OF THE INHOMOGENEOUS ELECTRON-GAS  
Author(s): PERDEW JP  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 33 Issue: 12 Pages: 8822-8824 Part: Part 2 Published: JUN 15 1986

Title: ATOMS, MOLECULES, SOLIDS, AND SURFACES - APPLICATIONS OF THE GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION FOR EXCHANGE AND CORRELATION  
Author(s): PERDEW JP, CHEVARY JA, VOSKO SH, JACKSON KA, PEDERSON MR, SINGH DJ, FIOUHAIS C  
Source: PHYSICAL REVIEW B Volume: 46 Issue: 11 Pages: 6671-6687 Published: SEP 15 1992



Fonte: Elaborada pelo Prof. V. N. Freire com informações e figuras das refs. [19–20].

Um moderno computador de mesa (*desktop*) pode realizar cálculos DFT para sistemas de cerca de 100 átomos em um dia (claro, se tiver oito núcleos de processamento i7 e uma memória de 128 Gram pelo menos). Entretanto, um usuário cuidadoso irá repetir as partes mais importantes dos cálculos com um conjunto de bases (maior e melhor), funcionais diversos, variação de parâmetros de convergência e energia de corte (no caso de ondas planas) para ter a certeza de que os resultados

não mudam muito. Claro, quem paga a conta é o orientador/chefe do grupo de pesquisa na instituição onde se desenrola o estudo!

Historicamente, os fundamentos teóricos da DFT devem-se a Hohenberg, Kohn e Sham em 1964-1965 [10], [11], mas os anos de formação foram ~1980 – 2010. Uma análise na base de dados *Web of Science* revela que a DFT foi o mais ativo campo de pesquisa na física durante este período de 30 anos [11]. Dos três primeiros físicos mais citados, o primeiro (Perdew: 65.757 citações) e o terceiro (Becke: 62.581 citações) eram teóricos com atuação na DFT. E mais ainda: entre os dez trabalhos mais citados de físicos no período 1980 – 2010, oito são da DFT. Uma listagem dos mesmos encontra-se na **Figura B3(a)** [11]. O número de publicações a cada ano no período 1975 – 2014 (garimpadas na base de dados *Web of Science* em fevereiro 2015 utilizando-se as palavras-chave “*density functional*” ou “DFT”) é mostrado na **Figura B3(b)**, que também tem um *inset* que apresenta uma variação importante do número de publicações na transição 1990–1991 [12]. Finalmente, a **Figura B3(c)** mostra o número de artigos (em unidade de mil) obtidos da pesquisa do tópico “DFT” na base de dados *Web of Science* (barras com extremidades cinza) [2] para os dois mais populares funcionais: o B3LYP - mais usado em ciências dos materiais (barras verdes), e o PBE – mais usado em química (barras azuis).

Apresentamos na seção **B2** uma descrição mais objetiva da DFT, procurando dar uma visão prática dos seus contornos gerais. Ela é baseada fundamentalmente no texto do artigo de Pribram-Jones *et al.* [6]. A seguir, mostramos na seção **B3** de forma mais detalhada e com base mais apoiada em equações, o formalismo da DFT. Para esta abordagem, sugerimos como referência o artigo de Jones [12] se a escolha for a única, ou os vários artigos que usamos e são citados durante o desenvolvimento de **B3**. Devido ao sucesso da DFT, há uma imensa literatura científica disponível sobre ela, que aumenta em qualidade e quantidade diariamente. Avança-se também em direção à sua utilização em problemas cada vez mais complexos e com maior número de átomos (ou número de elétrons) – ver problemas de bioquímica quântica, por exemplo. De fato, calcular por DTF as propriedades de uma molécula ou cristal ou sistemas moleculares (o sítio de ligação de uma droga em uma proteína, por exemplo, ou mesmo o conjunto de resíduos envolvidos na interação entre duas proteínas) com mais de uma centena de átomos é factível hoje, mesmo com razoável recurso computacional.



## B2. Num Piscar de Olhos: De Onde Vem a Teoria do Funcional da Densidade?

Embora a popularidade da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tenha “subido como um foguete” desde que suas aplicações em química, física, ciência dos materiais, etc. tornaram-se úteis e rotineiras, suas raízes se estendem a um passado bem mais distante [6,12]. De fato, o formalismo DFT mostra que o estado fundamental e outras propriedades de um sistema de elétrons em um campo externo pode ser determinado pelo conhecimento da distribuição da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , somente. Fermi e Thomas [13–15] reconheceram a natureza básica da densidade de elétrons e a aplicaram a átomos, enquanto Dirac [15] mostrou como efeitos de troca poderiam ser incorporados neste quadro. Com uma antevisão premonitória e numa observação pouco lembrada, Dirac [15] destacou que a “função densidade” – que hoje nós conhecemos como a matriz densidade reduzida de uma partícula – “determina completamente todo o estado do átomo no contexto da aproximação de Hartree-Fock: Não é necessário se especificar as funções de onda individuais tridimensionais”.

### B2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Desenvolvida sem referência à equação de Schroedinger [16] a teoria de Thomas-Fermi [13,17,14] pode ser reconhecida como a “primeira” Teoria do Funcional da Densidade. Ela é DFT pura, tendo se baseado no conceito de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  como ponto de partida. A energia cinética do sistema molecular nela é aproximada como aquela de um gás uniforme de elétrons, enquanto a repulsão entre os elétrons foi modelada considerando a clássica repulsão eletrostática de Coulomb, novamente dependente da densidade eletrônica como início.

### B2.2 Misturando Orbitais

Slater foi um mestre da estrutura eletrônica, e seu trabalho foi precursor do desenvolvimento da DFT. Em particular, seu método  $X_\alpha$  [18] foi uma aproximação para as interações entre elétrons em sistemas no estado fundamental e melhorava o método de Hartree-Fock [19,20] sendo uma das maneiras mais simples de capturar o princípio de exclusão de Pauli. Uma das maiores inspirações (*insights*) de Slater foi a importância dos buracos, uma maneira de descrever a menor probabilidade de se encontrar elétrons próximos uns dos outros. Estando além de seu tempo, o método



$X_\alpha$  de Slater tinha foco no buraco, satisfazia condições exatas como regras de soma, e considerava o grau de localização existente no sistema de interesse.

### B2.3 Um Grande Salto Lógico

Embora os métodos de Slater fossem um avanço em relação ao método de Hartree-Fock, Não foi antes de 1964 que Hohenberg e Kohn [21,10] formularam seus famosos teoremas, que agora servem como fundamento para a DFT:

(1) As propriedades do estado-fundamental de um sistema eletrônico são completamente determinadas por  $\rho(\mathbf{r})$ .

(2) Há uma correspondência um a um entre o potencial externo e a densidade.

Nós escrevemos isto subdividindo a energia eletrônica em duas partes:

$$E_{elet}[densidade] = F[densidade] + NucAtr, \quad (B1)$$

onde  $E_{elet}$  é a energia total dos elétrons;  $F$  é a soma exata da energia cinética quântica e da energia de repulsão elétron-elétron; e  $NucAtr$  é a atração dos elétrons pelos núcleos na molécula que está sendo estudada. Os parênteses [ ] indicam dependência (muito complexa) em relação à densidade de um elétron  $\rho(\mathbf{r})$ , que dá a probabilidade relativa de se encontrar um elétron em uma pequena porção do espaço em torno de  $\mathbf{r}$ .  $F$  é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos e, portanto, é chamado de universal. Para qualquer molécula, um computador simplesmente encontra  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza  $E_{elet}$ . Nós podemos comparar esta estratégia ao princípio variacional na mecânica quântica: em vez de gastar todo o tempo buscando por funções de onda que dependem de  $3N$  coordenadas e mais uma de spin ( $x, y, z$  e um spin), a ideia é buscar a densidade de um elétron, que somente necessita de três coordenadas para ser descrita.

O que é incômodo em relação aos teoremas de Hohenberg-Kohn, entretanto, é que eles nos conta que estas coisas existem sem, contudo, nos dizer como as encontrar. Isto significa que para usar a DFT na realidade temos que nos aproximar da  $F[densidade]$ . Nós reconhecemos que a velha teoria de Thomas-Fermi faz

precisamente isto, com aproximações muito cruas para as duas principais contribuições para  $F$ :

$$F[\text{densidade}] \sim \int d^3r \rho^{5/3}(\mathbf{r}) + \text{RepCoul} \quad (\text{TF}), \quad (\text{B2})$$

onde Não estamos preocupados com constantes, etc. O primeiro termo é uma aproximação para a energia cinética como uma simples integral sobre a densidade. Ela é uma aproximação local, já que a contribuição de cada ponto vem somente da densidade naquele ponto. A outra parte é o termo de auto-repulsão entre os elétrons, que é simplesmente modelado como o termo de repulsão eletrostático clássico, frequente chamado de energia de Hartree dos elétrons ou de energia de Coulomb, mais diretamente. Estas aproximações simples são boas, tipicamente com erros de 10% na energia eletrônica; entretanto, as ligações são uma pequena fração dela, de modo que Não são descritas de forma precisa numa teoria tão crua [22].

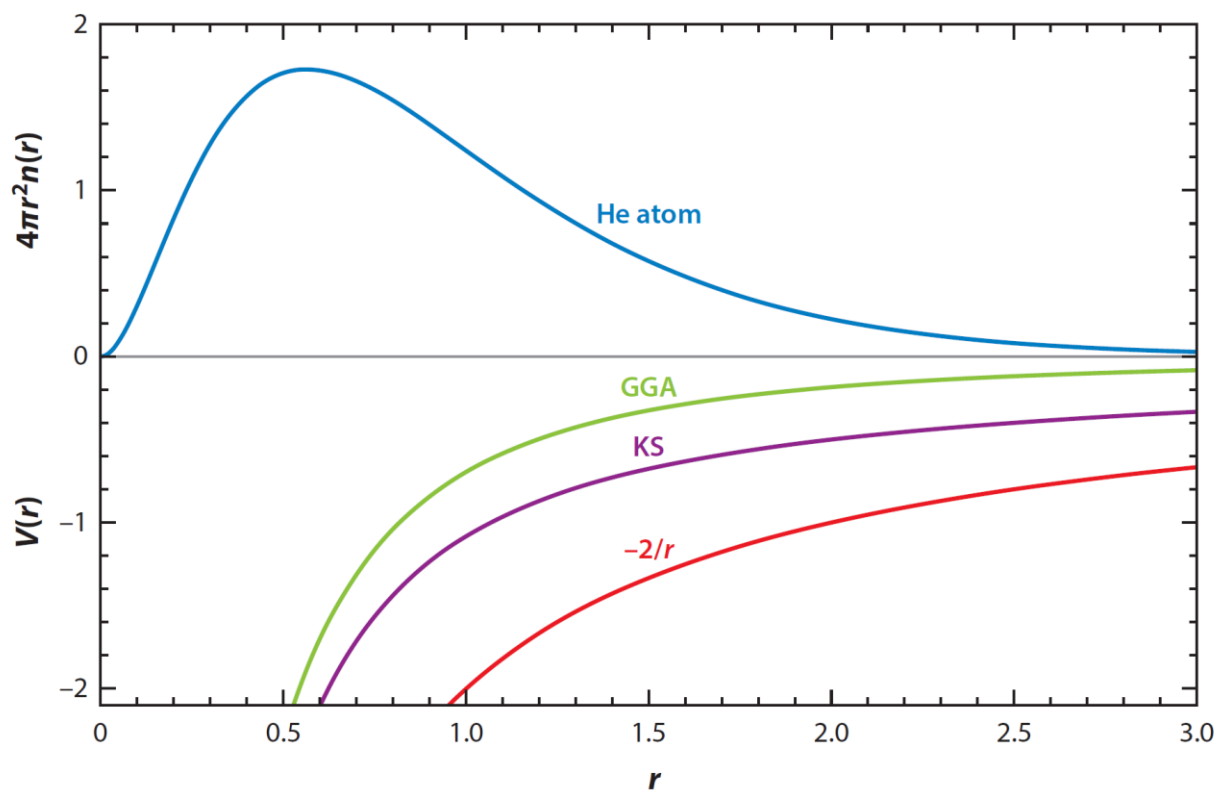
## B2.4 Um Grande Salto no Cálculo

Kohn e Sham propuseram reescrever o funcional universal para o aproximar de uma pequena parte da energia. Eles mapearam o sistema eletrônico com interações para um sistema falso sem interações com o mesmo  $\rho(\mathbf{r})$ . Isto requer a mudança do potencial externo, de maneira que estes elétrons distantes Não-interagentes produzam a mesma densidade do que seus primos interagentes O funcional universal pode então ser dividido em novas partes. Onde, no sistema interagente, nós tínhamos termos como a energia cinética e a interação elétron-elétron, no sistema de Kohn-Sham temos o funcional

$$F = \text{OrbKE} + \text{RepCoul} + XC, \quad (\text{B3})$$

onde  $\text{OrbKE}$  é a energia cinética dos elétrons falsos KS.  $XC$  contém todo o resto, que inclui as partes cinética e potencial. Embora ela seja pequena comparada ao total, a cola da natureza [23] é crítica para se obter a química e a física correta. A parte  $X$  é (essencialmente) o termo de troca de Fock de um cálculo Hartree-Fock, e  $C$  é a energia de correlação (*i.e.*, aquela parte que métodos tradicionais como o de agregados acoplados usualmente obtém de forma muito precisa) [24].

**Figura B4** – Densidades radiais e potenciais para o átomo de hélio (energias em Hartree, distâncias em Bohr). A linha vermelha é  $-2/r$ , a atração de elétrons reais pelo núcleo. A linha púrpura é o potencial exato de Kohn-Sham. Dois elétrons falsos no orbital 1s deste potencial possuem a mesma densidade no estado fundamental que o hélio real. A linha verde é o potencial da aproximação GGA que, embora imprecisa, fornece uma densidade altamente acurada. Ver Fig. 1 na ref. [11].



Fonte: Adaptada da Figura 1 do artigo de Pribram-Jones *et al.* [11].

No processo de minimização desta nova expressão em termo da energia, encontra-se um conjunto de equações orbitais, as celebradas equações de Kohn-Sham [21], [10]. Elas são quase idênticas às equações de Hartree-Fock, demonstrando que a ideia de Slater poderia se tornar exata (se o funcional exato fosse conhecido). A genialidade do esquema de Kohn-Sham é que, por calcular orbitais as energias cinéticas associadas a eles, somente  $XC$ , que é uma pequena fração da energia total, necessita ser aproximada como um funcional da densidade. O esquema de Kohn-Sham usualmente produz excelentes densidades auto-consistentes, mesmo com aproximações simples como a aproximação da densidade local (LDA), mas os potenciais aproximados para este sistema Não interagente de Kohn-Sham são tipicamente muito diferentes do potencial exato KS (ver **Figura B.4**).

## B2.5 Aproximações Populares para Troca-Correlação

Mesmo com o esmagador número de aproximações disponíveis em um *software* DFT, a maior parte dos cálculos se baseia em algumas poucas aproximações populares. A sequência destas aproximações é:

$$XC \sim XC^{unif}(\rho) \quad (\text{LDA})$$

$$XC \sim XC^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|) \quad (\text{GGA})$$

$$\sim \sim a(X - X^{GGA}) + XC^{GGA} \quad (\text{híbrido})$$

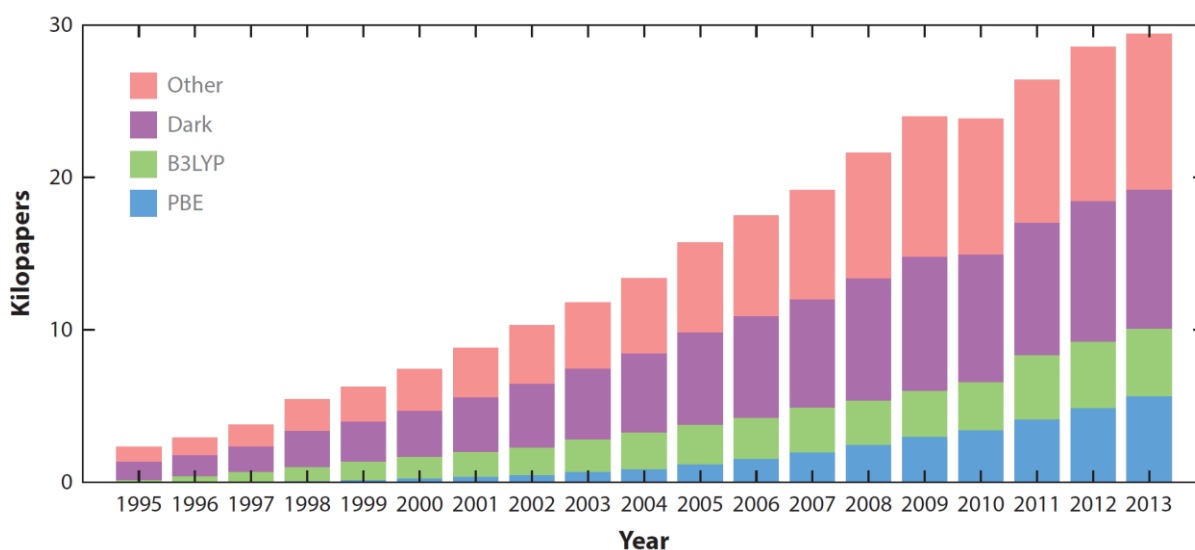
A primeira aproximação foi o terceiro maior passo na criação da DFT na metade dos anos 60 e foi inventada por Kohn e Sham [10]. Ela foi o esteio dos cálculos no estado sólido por uma geração e permanece popular para algumas aplicações específicas ainda hoje. Ela Não é mais usada (quase) na química quântica, já que tipicamente ela superestima as ligações por aproximadamente 1 eV por ligação. A LDA [10] faz a hipótese de que a energia  $XC$  depende somente da densidade eletrônica em cada posição, e esta dependência é a mesma que a do gás uniforme de elétrons.

A adição de um outro nível de complexidade leva às mais precisas aproximações dos gradientes generalizados (GGA) [25,26] que utilizam informação sobre a densidade e seu gradiente em cada ponto. Aproximações híbridas misturam uma fração ( $a$ ) do termo exato de troca com a GGA [27]. Estas manobras além da GGA usualmente melhoram a precisão de certas propriedades com um aceitável crescimento do custo computacional [28]. Meta-GGAs tentam usar a dependência em relação à energia cinética de Kohn-Sham para evitar o cálculo do termo de troca de Fock pelos híbridos [29,30], os quais podem ser bem dispendiosos em termos de tempo de processamento computacional.

A **Figura B5** mostra os dois funcionais mais populares, o PBE [31,32] e o B3LYP [27,33], os quais determinam um grande número de citações sobre a DFT a cada ano (em torno de dois terços), apesar de que atualmente eles são citados somente cerca de metade das vezes em que são utilizados. PBE é um GGA, enquanto B3LYP é híbrido [27]. Como um método ligado a Hartree-Fock, a velha terra em que os químicos quânticos gostam de pisar, e com precisão tipicamente mais elevada do

que PBE, o B3LYP é a mais frequente escolha dos químicos. Os erros mais sistemáticos do PBE, seu racionalismo matemático, e a falta de uma troca exata mais cara, torna o PBE mais popular na física do estado sólido e na ciência dos materiais. Na realidade, eles são usadas em ambos os campos e em muitos outros também.

**Figura B5** – O número de citações sobre a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) explodiu (assim como também as dos métodos *ab initio*). PBE representa o número de citações da ref. [38], e B3LYP representa o número de citações da ref. [34]. O violeta indica artigos que utilizam ambas as aproximações sem citar os artigos originais, e Other representa as citações de todos os outros artigos sobre DFT. Todos os números são estimativas.



Fonte: Adaptada da Figura 1 do artigo de Pribram-Jones *et al.* [11].

## B2.6 Guerras Culturais

A LDA foi definida por Kohn e Sham em 1965; Não há nenhuma controvérsia sobre como ela foi projetada. Entretanto, a adição de mais complexidade à aproximações funcionais implicam em escolhas sobre como dar o próximo passo. Os desenvolvedores de funcionais empíricos ajustam suas aproximações a conjuntos altamente precisos de dados de referências de átomos e moléculas. Os desenvolvedores Não empíricos usam condições matemáticas exatas sobre o funcional e levam em conta sistemas de referências para testes, como o gás de elétrons uniforme e aquele cuja densidade varia suavemente. O PBE GGA é a mais popular aproximação Não empírica, enquanto a mais popular aproximação empírica é o híbrido B3LYP. As modernas conferências sobre a DFT usualmente incluem debates sobre a moralidade deste tipo de empirismo.

Ambas as filosofias têm logrado incrível sucesso, como se demonstra pelo grande número de seus seguidores entre os desenvolvedores e usuários, mas cada sucesso é acompanhado por falhas. Não há uma única aproximação que funcione bem o suficiente para toda propriedade de todo material que se possa ter interesse. Muitos usuários estão de maneira honesta e pragmática no meio das duas facções, buscando o que há de melhor da realização e inspiração de ambas. Frequentemente, os empiristas e os Não empiristas encontram-se eles próprios com produtos finais similares, o que é uma boa indicação de que algo valioso foi criado com a força de ambos.

Em síntese, temos atualmente as seguintes guerras de cultura no desenvolvimento/criação de novos funcionais na DFT:

- i. Um funcional intuitivo e inspirado Não necessita esperar por uma derivação oficial. Um parâmetro pode ser extraído por um ajuste e obtido posteriormente;
- ii. Um funcional ajustado irá usualmente ser mais preciso do que sua versão derivada para os casos com os quais ele foi ajustado. A magnitude dos erros irá ser menor, mas menos sistemática.
- iii. O funcional ajustado irá perder as propriedades universais de um funcional obtido por derivação.
- iv. Querer adicionar a próxima correção ao LDA começando com a constante errada irá tornar a vida mais difícil.

## **B2.7 O que está na Fronteira?**

### ***Gaps Precisos***

Cálculos do *gap* de energia precisos e erros de auto-interação são dificuldades notórias na DFT [34]. Erros de auto-interação decorrem da interação espúria de um elétron com ele mesmo no termo de repulsão de Coulomb. Métodos dependentes dos orbitais frequentemente solucionam a maior parte deste problema, mas eles são

exigentes computacionalmente. O denominado problema do *gap* de energia na DFT decorre do tratamento do *gap* de Kohn-Sham entre o mais elevado orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO) como o *gap* de energia fundamental, mas a diferença entre o *gap* HOMO-LUMO e aquele em um sistema Kohn-Sham Não é a mesma que aquela entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica [34]. Métodos *ad hoc* são frequentemente usados para corrigir os *gaps* de energia calculados pela DFT, mas estes métodos requerem cálculos adicionais laboriosos (em geral), conhecimento empírico para o sistema de interesse em particular, ou ajustamento empírico. Entretanto, tem sido demonstrado recentemente que algumas classes de erros de auto-interação se configuram assim devido aos potenciais limitados que levam à densidades também limitadas [35,36]. Estes erros são evitados pelo uso de densidades mais precisas.

### **Híbridos Separados por Intervalos**

Híbridos separados por intervalos [37] melhoram os *gaps* de energia fundamentais calculados pela DFT como *gaps* HOMO-LUMO [38]. Híbridos separados (*i.e.* com blindagem por intervalos) podem levar à renormalização do *gap* de energia quando se passa de moléculas na fase gasosa para cristais moleculares [39]. O esquema básico de híbridos separados por intervalos divide a problemática interação de Coulomb em partes de ação longa e curta. A versão com blindagem salienta condições exatas para determinar onde a separação ocorre, e incorpora a constante dielétrica como parâmetro adaptativo. Esta técnica leva em conta uma blindagem crescente que ocorre quando as moléculas formam sólidos, resultando em *gaps* reduzidos críticos para os cálculos no caso de aplicações em eletrônica molecular.

### **Interações Fracas**

Outra falha clássica na DFT é o seu pobre tratamento de interações fracas [40,41]. Dipolos induzidos e as resultantes interações de dispersão Não são bem descritas pelas mais populares aproximações da DFT. Isto impede a modelagem precisa de uma vasta gama de sistemas biológicos, assim como também uma larga gama de outros fenômenos, como a adsorção em superfícies e o empacotamento de cristais moleculares. A GGA e os híbridos são incapazes de descrever bem as correlações de longo alcance entre as flutuações induzidas na densidade eletrônica. A aproximação Não empírica baseada no trabalho de Langreth, Lundqvist e colaboradores [42,43],

[44,45] e o funcional empírico DFT-D de Grimme [46,47] têm dominado os avanços nesta área, junto com o mais recente e menos empírico funcional de Tkatchenko e Scheffler [48,49].

### B3. Formalismo Moderno da Teoria do Funcional da Densidade

#### B3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas nos quais a DFT está baseada estabelecem que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  [21]. Assim, a densidade passa a desempenhar o papel de variável fundamental.

**Teorema 1:** O potencial externo  $U(\mathbf{r})$  é, a menos de uma constante, um funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ .

**Corolário 1.** A determinação de  $U(\mathbf{r})$  determina o hamiltoniano  $\hat{H}$  e todas as propriedades do sistema.

**Demonstração:** Para um sistema de  $N$  elétrons, o operador hamiltoniano é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (\text{B.4})$$

onde:

$\hat{T}$  → Representa a energia cinética de todos os elétrons;

$\hat{U}$  → Representa a energia de interação elétron-elétron;

$\hat{V}$  → Representa o potencial externo.

O potencial externo normalmente é devido às interações coulombianas com os núcleos:

$$\hat{V} = -\sum_i^N \sum_l^M \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (\text{B.5})$$



A função de onda  $\psi_0$  para o estado fundamental tem energia correspondente a  $\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle$ . Tomando a Eq. (B.4) podemos explicitar o potencial externo de forma que seu valor esperado fique em função da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ ,

$$\langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (\text{B.6})$$

Para provar o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, vamos admitir que existam dois potenciais externos,  $V_1$  e  $V_2$  tais que  $V_1 - V_2 \neq \text{constante}$  mas que conduzem à mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Os dois potenciais externos determinam hamiltonianos distintos,  $H_1$  e  $H_2$ , com diferentes estados fundamentais  $|\psi_0^1\rangle$  e  $|\psi_0^2\rangle$  (uma vez que a diferença entre os potenciais externos Não é constante) que supostamente levam à mesma densidade de elétrons para o estado de menor energia,  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Como  $|\psi_0^2\rangle$  Não é o estado fundamental de  $H_1$ , temos que:

$$E_1 = \langle \psi_0^1 | \hat{H}_1 | \psi_0^1 \rangle < \langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 | \psi_0^2 \rangle \quad (\text{B.7})$$

Exclui-se aqui a possibilidade de degenerescência. O último termo da equação (B.7) pode ser escrito como:

$$\langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 | \psi_0^2 \rangle = \langle \psi_0^2 | \hat{H}_2 | \psi_0^2 \rangle + \langle \psi_0^2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_0^2 \rangle = E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.8})$$

de modo que:

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\mathbf{r})(V_1(\mathbf{r}) - V_2(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.9})$$

Por outro lado, tratando  $E_2$  exatamente da mesma forma, temos:

$$E_2 < E_1 + \int \rho(\mathbf{r})(V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.10})$$

Adicionando as equações (B.9) e (B.10), chegamos a uma contradição:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (\text{B.11})$$

Isto prova que Não podem existir dois potenciais externos diferindo por mais que uma constante produzindo a mesma densidade de elétrons do estado fundamental. A densidade eletrônica possui uma correspondência de um para um com o potencial externo.

**Teorema 2:** Pode-se definir um funcional universal da energia  $E[\rho]$  em termos da densidade  $\rho(\mathbf{r})$  para qualquer potencial externo  $V(\mathbf{r})$ . No caso de um potencial externo particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional, e a densidade que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

**Corolário 2.** O funcional  $E[\rho]$  basta, sozinho, para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Estados excitados devem ser encontrados por outros meios.

**Demonstração:** Consideremos as densidades eletrônicas  $\rho(\mathbf{r})$  que são densidades de mais baixa energia do hamiltoniano eletrônico para algum potencial externo  $V(\mathbf{r})$  (densidades  $V$ -representáveis). Elas definem um espaço de densidades possíveis dentro do qual podem ser construídos funcionais da densidade. Como todas as propriedades são determinadas de modo único a partir de  $\rho(\mathbf{r})$ , então cada propriedade pode ser vista como um funcional da densidade, incluindo o funcional da energia total:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} . \quad (\text{B.12})$$

Definindo

$$F_{HK}[\rho] \equiv T[\rho] + U[\rho], \quad (\text{B.13})$$

temos  $E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ . O funcional  $F_{HK}[\rho]$  deve ser universal por construção, já que a energia cinética e a energia de interação das partículas dependem apenas da densidade eletrônica.

Consideremos agora um sistema com densidade eletrônica no estado fundamental igual a  $\rho_1$ . De acordo com o que se acabou de ver, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano para o estado fundamental único  $|\Psi_1\rangle$ :

$$E_1 = E_{HK}[\rho_1] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (\text{B.14})$$

Considerando em seguida uma densidade diferente,  $\rho_2$ , que corresponde necessariamente a um outro estado  $|\Psi_2\rangle$ , a energia  $E_2$  desse novo estado é maior que  $E_1$ :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = E_2. \quad (\text{B.15})$$

Logo, a energia obtida usando o funcional de Hohenberg-Kohn para a densidade correta do estado fundamental é de fato mais baixa que o valor para qualquer outra densidade. Portanto, se o funcional  $F_{HK}[\rho]$  for conhecido, a minimização da energia total do sistema com respeito a variações na densidade eletrônica permitirá encontrar a densidade e a energia exatas do estado fundamental, estabelecendo o Corolário II.

### B3.2 A Formulação de Kohn-Sham

O funcional universal  $F_{HK}[\rho]$  pode ser escrito como:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0[\rho] \rangle, \quad (\text{B.16})$$

onde  $|\psi_0[\rho]\rangle$  é o estado fundamental (Não degenerado) associado à densidade eletrônica  $\rho$ .

Analisemos o funcional universal  $F_{HK}[\rho]$  da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + (U[\rho] - J[\rho]), \quad (\text{B.17})$$

onde os termos acima são:

$T[\rho]$  → Energia cinética eletrônica;

$J[\rho]$  → Energia da interação coulombiana clássica (repulsiva) dos elétrons entre si;

$U[\rho] - J[\rho]$  → Energia de interação elétron-elétron menos a energia de interação coulombiana clássica.

Desses termos, somente  $J[\rho]$  é conhecido:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (\text{B.18})$$

O modelo desenvolvido por Kohn e Sham em 1965 para estimar a contribuição dos termos desconhecidos na Eq. (B.17) parte da ideia de usar um sistema fictício no qual os elétrons Não interagem entre si. A função de onda para tal sistema difere da função de onda real [50–54]. Entretanto, escolhendo um potencial adequado, ela deve produzir a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes que se deseja investigar. O hamiltoniano desse sistema é chamado de hamiltoniano de Kohn-Sham, e é dado por:

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^{KS}(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{KS}, \quad (\text{B.19})$$

onde  $V^{KS}$  refere-se a um potencial efetivo (potencial de Kohn-Sham) percebido pelos elétrons do sistema fictício. A função de onda total é um determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_2^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_1^{KS}(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_1) & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N^{KS}(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}, \quad (\text{B.20})$$

onde os  $\chi_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham. As coordenadas  $\mathbf{x}_i$  incluem as coordenadas espaciais  $\mathbf{r}_i$  e de *spin*  $s_i$ . As partes espaciais,  $\psi_i^{KS}$ , de cada orbital são autofunções do hamiltoniano unieletrônico:

$$\hat{h}^{KS} \psi_i^{KS} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{KS} = \varepsilon_i \psi_i^{KS}. \quad (\text{B.21})$$

Na ausência de interações entre elétrons, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser calculadas explicitamente como:

$$T^{KS}[\rho^{KS}] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS}[\rho^{KS}] \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i^{KS}[\rho^{KS}] \right\rangle, \quad (\text{B.22})$$

$$\rho^{KS} = \sum_i^N |\psi_i^{KS}|^2. \quad (\text{B.23})$$

A conexão do sistema auxiliar acima, com o real, está na escolha do potencial efetivo,  $v^{KS}$ , tal que a densidade  $\rho^{KS}$  seja igual a densidade do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes,  $\rho_0$ . Kohn e Sham perceberam que Não conseguiriam resolver o hamiltoniano para elétrons interagentes de maneira exata. No entanto, era possível reescrever o funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho]$ , da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho^{KS}] = J[\rho^{KS}] + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}]. \quad (\text{B.24})$$

Com o funcional de troca e correlação  $E_{XC}$  dado por:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T^{KS}[\rho]) + (U[\rho] - J[\rho]) = T_R[\rho] + (U[\rho] - J[\rho]). \quad (\text{B.25})$$

O termo acima é composto pela parte residual da energia cinética,  $T_R$ , e contribuições eletrostáticas Não clássicas. A expressão para a energia total (incluindo o potencial nuclear externo  $V$ ) é:

$$E[\rho^{KS}] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r})\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}] + \int \rho^{KS}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{B.26})$$

Para minimizarmos o funcional de energia, a densidade  $\rho^{KS}$  deve satisfazer o princípio estacionário  $\delta E[\rho^{KS}] = 0$ , sujeita a condições de vínculo  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0$ , ou seja,

$$\delta \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r})\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T^{KS}[\rho^{KS}] + E_{XC}[\rho^{KS}] \\ & + \int \rho^{KS}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu[\int \rho^{KS}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N] \end{aligned} \right\} = 0. \quad (\text{B.27})$$

que leva a:

$$\int \delta\psi_i^{*KS} \left\{ \frac{\delta T^{KS}[\rho^{KS}]}{\delta\psi_i^{*KS}} + \left( \frac{\delta E_{XC}[\rho^{KS}]}{\delta\rho^{KS}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \frac{\delta\rho^{KS}}{\delta\psi_i^{*KS}} \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{B.28})$$

Mas:

$$\frac{\delta T^{KS}[\rho^{KS}]}{\delta\psi_i^{*KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{KS}; \quad \frac{\delta\rho^{KS}}{\delta\psi_i^{*KS}} = \psi_i^{KS} \quad (\text{B.29})$$

Definindo o potencial de troca e correlação  $V_{XC}(\rho) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta\rho}$ , temos:

$$\int \delta\psi_i^{*KS} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{KS} + \left( V_{XC}[\rho^{KS}] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \psi_i^{KS} \right\} d\mathbf{r} = 0. \quad (\text{B.30})$$

De onde obtemos as equações para os orbitais de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS} \right) \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (\text{B.31})$$

onde:

$$V^{KS} = V_{XC} + V_H + V, \quad (\text{B.32})$$

e  $V_H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{KS}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  é o potencial de Hartree.

As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de modo autoconsistente de acordo com o esquema da **Figura B6**.

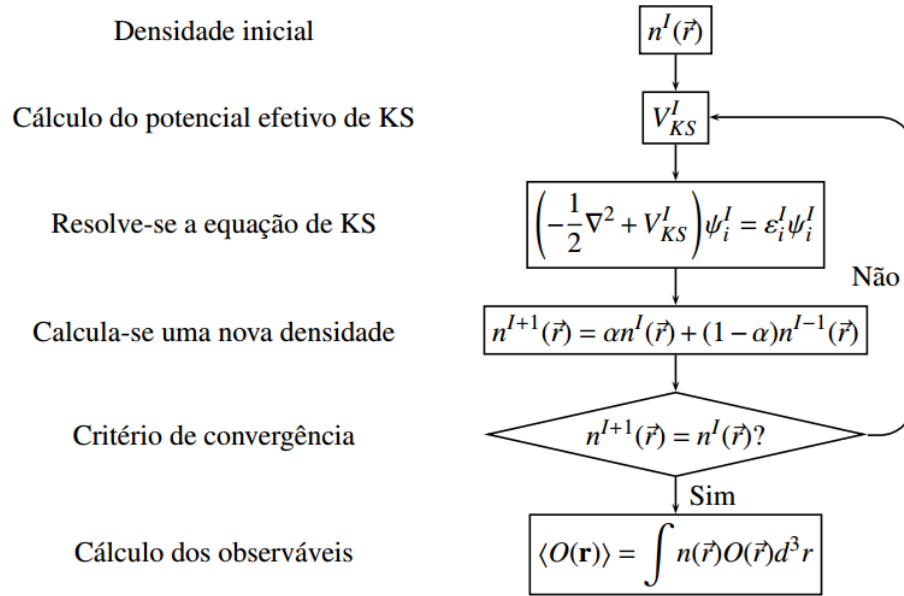
## B4 Funcionais de Troca e Correlação

### B4.1 Aproximação da Densidade Local

No mesmo artigo em que apresentaram seus resultados, Kohn e Sham [10,55], também mencionaram o fato de que os elétrons em um sólido podem ser considerados em muitas situações como um gás aproximadamente homogêneo. No limite de um

gás de elétrons homogêneo, sabe-se que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* – LDA) para o funcional de troca e correlação ( $E_{XC}$ ), em que a forma da energia de  $E_{XC}$  em um sólido é obtida pela da densidade de energia

**Figura B6** – Ciclos de auto consistência dos cálculos de DFT.



Fonte: Retirada da ref. [56].

$\epsilon_{XC}$  de um gás de elétrons homogêneo avaliada usando-se o valor da densidade eletrônica local:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}. \tag{B.33}$$

Dito isto, o potencial de troca e correlação pode ser escrito como

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \tag{B.34}$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + \delta \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \tag{B.35}$$

Separaremos, agora, o termo de troca e correlação,  $E_{XC}$ , em duas partes, um termo de troca,  $E_X$ , e outro de correlação,  $E_C$  de modo que podemos escrevê-lo na forma

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})] . \quad (\text{B.36})$$

Logo, podemos reescrever a Eq. (B.33), como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})] \} d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.37})$$

O potencial de troca e correlação,  $V_{XC}$ , pode ser calculado exatamente para a parte de troca e numericamente para a parte de correlação (usando métodos de Monte Carlo). Embora devesse funcionar bem apenas no limite de um material metálico, a aproximação LDA também é relativamente bem-sucedida para casos Não tão homogêneos.

#### B4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado

O sucesso da aproximação LDA levou ao desenvolvimento de aproximações do funcional de troca e correlação que tentam levar em conta a variação da densidade eletrônica, as chamadas aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) [54,57], que melhoram os resultados da aproximação LDA em muitos problemas envolvendo moléculas (o que é interessante para os químicos). A parametrização de um funcional GGA é bem mais complicada que a de um funcional LDA, envolvendo termos de gradiente da densidade eletrônica. Para um sistema de camada aberta, ou seja, com elétrons Não emparelhados, podemos escrever o funcional de energia de troca e correlação GGA como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d\mathbf{r} \quad (\text{B.38})$$

Da mesma forma como é feito na aproximação LDA, na metodologia GGA o funcional  $E_{XC}^{GGA}$  é separado em duas partes uma contendo o termo de troca  $E_X^{GGA}$  e outra contendo o termo de correlação  $E_C^{GGA}$ ,



$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (\text{B.39})$$

Alguns funcionais de troca e correlação baseados na metodologia GGA foram desenvolvidos usando considerações teóricas sobre o comportamento esperado dos funcionais  $E_X^{GGA}$  e  $E_C^{GGA}$  em várias situações e dados empíricos [58]. Um exemplo de funcional GGA muito usado é o funcional de Perdew e Wang, publicado em 1986, designado pela sigla PW86 e que prevê bem certas propriedades moleculares. A combinação guiada por experimento de funcionais LDA e GGA com a energia de troca calculada exatamente produz os chamados funcionais híbridos. São muito usados, especialmente em química. Alguns exemplos de funcionais híbridos são os funcionais B3LYP, B3PW91 e o B1B96 [59,60].

As formas mais utilizadas para a energia de troca em funcionais GGA são as de Becke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew-Burke-Enzerhof (PBE). Por outro lado, a energia de correlação é mais difícil de expressar matematicamente, sendo sua contribuição para a energia tipicamente muito menor que a da energia de troca. Perdew e Wang e Perdew-Burke-Enzerhof desenvolveram expressões para a energia de correlação que são bastantes usadas, e os químicos adotam com frequência o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) [61–65].

Enfim, para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas, o formalismo GGA pode fornecer melhores resultados do que o formalismo LDA. Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos fornecem boas geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e momentos de dipolos apesar de muitos dos funcionais  $E_{XC}$  apresentarem falhas em descrever ligações de van der Waals.

## **B5. Inclusão de interações de van der Waals**

Dentro da teoria do funcional da densidade, funcionais locais e semilocais como o LDA e GGA Não são capazes de descrever forças dispersivas como as interações de van der Waals (vdW) [66]. Embora as interações de vdW já possam ser incorporadas ad hoc a esses funcionais, há ainda muitas dificuldades a superar [6,12,67,68]. O que motiva sua inclusão nas simulações DFT é o papel essencial que desempenham na dinâmica e estabilização molecular de sistemas tão diversos como

o ADN, ARN, polímeros, longas cadeias carbônicas [69,70], moléculas adsorvidas [71–74] e agregados orientados de nanopartículas [75–77].

As principais contribuições para as interações de vdW são de origem eletrostática: (i) forças dipolo-dipolo permanentes ou de Keesom; (ii) forças dipolo induzido-dipolo permanente de Debye; (iii) e forças dipolo induzido-dipolo induzido de London [66,78]. Do ponto de vista da densidade eletrônica, elas se originam do movimento correlacionado dos elétrons do sistema. É conveniente, portanto, acrescentar à energia total de Kohn-Sham [10,79] um funcional extra de dispersão ( $E_{vdW}$ ), de acordo com:

$$E_T = E_{DFT} + E_{vdW} \quad (\text{B.40})$$

Quando se incluem apenas as forças de London:

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{damp}(R_{ab}, a, b) \frac{C_{ab}}{R_{ab}^6} \quad (\text{B.41})$$

Os parâmetros  $C_{ab}$  e  $R_{ab}$ , associados a pares de átomos  $a$  e  $b$ , são, respectivamente, o coeficiente de dispersão decorrente de efeitos de polarização e a sua distância. Já o termo  $f_{damp}$  é uma função de amortecimento que tende a 1 se  $R_{ab} \rightarrow \infty$ , mas que anula se  $R_{ab} \rightarrow 0$  de modo a prevenir a divergência do termo  $1/R_{ab}^6$ , fazendo  $E_{vdW}$  ir para zero ou algum outro valor constante.

Existe uma variedade de soluções semiempíricas para o amortecimento da dispersão no formalismo da DFT. Os esquemas mais conhecidos foram apresentados por Grimme [46], Jurecka *et al.* [80], Ortmann, Bechstedt e Schmidt [81] e, mais recentemente, por Tkatchenko e Scheffler [48], com bons resultados na determinação de estruturas e polimorfos de cristais moleculares [82]. O método de Grimme é o mais usual para a parametrização empírica do termo  $C_{ab}$ . Nas suas implementações mais antigas, conhecidas por DFT-D [83] e DFT-D2 [46], a correção vdW leva em conta apenas interações entre dois átomos, enquanto a implementação mais recente, conhecida como DFT-D3 [84], considera interações de três átomos. Apesar de seu caráter fortemente empírico, o método proposto por Grimme forneceu valiosas contribuições no estudo das forças de vdW no escopo da DFT.

A energia total dada pela Eq. (B.41) é computacionalmente simples de implementar. A maior dificuldade é garantir sua transferibilidade entre os mais diversos sistemas. Detalhes como a variação substancial nas propriedades entre os "átomos" efetivos da mesma espécie na molécula, por exemplo, ou a influência dos estados de hibridação na polarizabilidade efetiva, precisam ser ignorados, o que pode ser particularmente ruim para estudos de adsorção na superfície de um metal, na qual a redução da constante dielétrica efetiva devida ao *screening* de carga deve ser refletida nos coeficientes de dispersão para átomos em camadas mais profundas do substrato.

O estado da arte nos métodos de correção dispersiva semiempíricos é o esquema proposto por Tkatchenko e Scheffler (TS) [48], que tenta se livrar da parametrização empírica determinando os coeficientes  $C_{ab}$  e os raios de vdW dos átomos a partir da densidade eletrônica ( $\rho$ ). A função  $\rho(\mathbf{r})$  é utilizada, portanto, para calcular diretamente os coeficientes de dispersão. Embora o esquema TS use a mesma função de amortecimento que o esquema de Grimme [46], ele segue Jurecka *et al.* [80], e apresenta uma qualidade superior ao método de Grimme. A correção TS explora a relação entre polarizabilidade ( $\alpha_a(i\omega)$ ) e volume, explicando em parte a variação relativa nos coeficientes de dispersão de átomos com ligações químicas diversas a partir da integral de Casimir-Polder:

$$C_{ab} = -\frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_a(i\omega)\alpha_b(i\omega)d\omega \quad (\text{B.42})$$

A Eq. (B.42) serviu de base para que Tkatchenko-Scheffler propusessem três métodos em sucessão. O primeiro é o método Tkatchenko-Scheffler (TS) original [48], o segundo foi chamado de TS-SCS [85], onde SCS significa blindagem auto consistente (*self-consistently screening*, TS-SCS), e o terceiro método foi chamado de MBD, e baseia-se no cálculo da energia de dispersão a partir do Teorema de Dissipação-Flutuação por Conexão Adiabática (*Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation Theorem-ACFDT*) [86–88]. Nos dois primeiros métodos, TS e TS-SCS, a energia de dispersão é calculada a partir dos parâmetros  $C_{ab}$ , enquanto no terceiro a contribuição da dispersão eletrônica é isolada do termo de troca exato considerando efeitos relativos às flutuações na densidade de carga e de dispersão causados por

interações de curto/longo alcance envolvendo muitos corpos (many-body dispersion-MBD) [85].

## B6. Simulações Computacionais

O uso de simulações computacionais quânticas tem se tornado cada vez mais difundido para o tratamento de sistemas de muitos corpos. O estudo computacional de sistemas atômicos, moleculares ou sólidos baseia-se na construção de um hamiltoniano e na solução de equações do tipo Schrödinger. Nesta seção é feito um breve resumo de cálculos em sistemas periódicos, tema desta tese, como também o código computacional usado durante o desenvolvimento do trabalho.

### B6.1 Bases e pseudopotenciais

Basicamente existem três abordagens para a expansão das funções de onda em aproximações de partícula independente: o uso de ondas planas, orbitais atômicos localizados e o método de esfera atômica.

Ondas planas são autofunções da equação de Schrödinger com potencial constante, de forma que elas tornam-se uma escolha natural para a descrição de bandas na aproximação do elétron quase livre. Pseudopotenciais podem ser usados para representar os elétrons mais internos (elétrons de caroço), reduzindo o tamanho da base necessário para alcançar boa convergência. Já uma base de orbitais atômicos localizados captura de imediato as características atômicas em sólidos e moléculas [50,89–93].

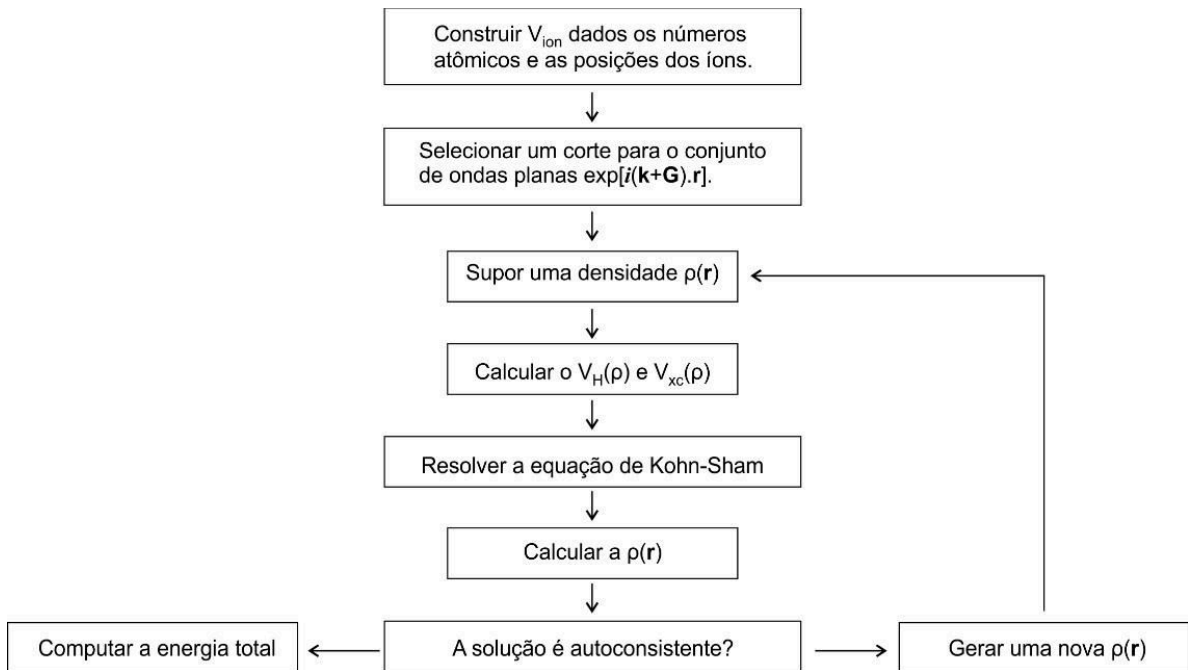
O terceiro método, da esfera atômica, divide o problema da estrutura eletrônica em duas regiões: a vizinhança de cada núcleo, onde as funções de onda variam mais abruptamente, e o espaço entre os átomos, com variação suave. As funções de onda podem ser amplificadas perto de cada núcleo resolvendo-se a equação de Schrödinger na esfera e assegurando a continuidade com a função de onda na região externa [51,79].

Todas essas abordagens e mesmo a geração de pseudopotenciais envolvem a determinação de um campo autoconsistente (*self-consistent field* - SCF) dentro do contexto da metodologia de Kohn-Sham. Payne *et al.* apontam os passos (**Figura B7**) da realização de um cálculo autoconsistente de pseudopotencial para computar a energia total de um sistema físico.

## B6.2 O Programa Castep

Neste trabalho, as simulações computacionais foram realizadas usando o código CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) desenvolvido pelo grupo de Física da Matéria Condensada de Cambridge [52], presente no pacote de programas da *suite Materials Studio*. O CASTEP é um programa de última geração projetado especificamente para a Física do estado sólido. Ele emprega pseudopotenciais e bases de ondas planas, que permitem a exploração das propriedades de cristais e superfícies em materiais como semicondutores, cerâmicas, metais, minerais e zeólitos [52,53].

**Figura B7** – Esquema da realização de cálculo autoconsistente de pseudopotencial.



Fonte: Retirado e adaptado de [54].

Suas aplicações típicas incluem estudos de propriedades estruturais, estruturas de banda, densidades de estados eletrônicos e propriedades ópticas. O CASTEP também pode ser usado para encontrar a distribuição espacial de densidade da carga, orbitais de Kohn-Sham, tensores de constantes elásticas de segunda ordem e propriedades mecânicas diversas (coeficiente de Poisson, constantes de Lamé, módulo de massa). Sua ferramenta de busca de estruturas transicionais permite

simular reações químicas na fase gasosa ou na superfície de um material. A investigação de processos de difusão e propriedades de defeitos pontuais (lacunas, intersticiais e impurezas substitutivas) e estendidos em semicondutores e outros materiais também é possível.

Além disso, propriedades vibracionais em sólidos (dispersão de fônons, densidade total e parcial dos fônons e propriedades termodinâmicas) podem ser calculadas com o CASTEP usando a teoria de resposta linear, permitindo a investigação de propriedades vibracionais de adsorventes, interpretação de dados de espectroscopia e estudo da estabilidade de fase em altas temperaturas e pressões. O método de resposta linear também pode ser usado para calcular a resposta de um material a um campo elétrico aplicado – incluindo a polarizabilidade para moléculas e a permissividade elétrica para sólidos - e para prever os espectros infravermelho e Raman [94,95].

Finalmente, o CASTEP também pode prever medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) para comparação e interpretação de resultados experimentais. Uma revisão detalhada do formalismo RMN usando o CASTEP e numerosos exemplos de aplicações práticas são discutidos por Bonhomme *et al.* [59].

### B6.3 Preparando um job no CASTEP

A seguir são listadas as principais tarefas que o CASTEP executa:

- Cálculo de energia de uma estrutura fixa (*single point*);
- Otimização de geometria;
- Dinâmica molecular;
- Cálculo de constantes elásticas;
- Pesquisa de estado de transição;
- Confirmação de estado de transição;
- Propriedades diversas.

Cada um desses cálculos pode ser configurado para a determinação de propriedades químicas e físicas específicas em combinação com a opção de Propriedades.

Há três etapas envolvidas na execução de uma simulação usando o CASTEP:

- **Definição da Estrutura:** um documento com as coordenadas atômicas especifica o sistema de interesse. Existem várias maneiras de preparar esse documento: as estruturas periódicas podem ser construídas usando as ferramentas disponíveis no visualizador de *Materials Studio* para preparar cristais, superfícies e nanoestruturas diversas, que podem ser modificadas facilmente; estruturas podem ser importadas de um arquivo de estrutura existente – por exemplo, arquivos *cif*. No caso de uma pesquisa de estado de transição, é necessário um documento 3D com uma sequência de conformações a ser seguida. As estruturas dos reagentes e dos produtos devem ser definidas em dois documentos 3D com as posições atômicas para gerar a sequência (trajetória) da reação.
- **Configuração de Cálculo:** uma vez que foi definido um documento com a estrutura do sistema, é necessário selecionar o tipo de cálculo a ser executado e definir os seus parâmetros. Por exemplo, no caso de um cálculo de dinâmica molecular, são necessárias a temperatura da simulação, o número e a duração dos passos de tempo.
- **Análise dos Resultados:** quando o cálculo estiver completo, os arquivos são retornados ao usuário dentro do *Materials Studio*. Pode ser necessário algum processamento posterior para obter certas propriedades, como as propriedades ópticas.

Na descrição do potencial de troca e correlação eletrônico, obtido a partir da energia de troca e correlação, o CASTEP permite empregar tanto a aproximação de densidade local (LDA), desenvolvida por Ceperley e Alder e parametrizada por Perdew e Zunger [60,61], como a aproximação do gradiente generalizado (GGA), desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [31]. Esquemas de correção de dispersão, como o de Tkatchenko e Scheffler (TS) [48], podem ser incluídos.

A descrição exata dos estados eletrônicos das camadas mais internas de cada átomo na célula unitária é substituída por pseudopotenciais no CASTEP, que permite o emprego de pseudopotenciais ultramacios (*ultrasoft* - USP) e de norma conservada (*norm conserving pseudopotential* – NCP). Os pseudopotenciais ultramacios funcionam bem com energias de corte reduzidas (< 500 eV), diminuindo o custo

computacional. Já os de norma conservada exigem energias de cortes maiores ( $> 500$  eV). Arquivos USP disponíveis na instalação do próprio CASTEP têm extensão “.usp” ou “.uspcc”, e arquivos de pseudopotenciais de norma-conservada têm extensão “.recpot”. A base de pseudopotenciais do CASTEP é bastante útil e guia a escolha de pseudopotenciais mais adequados fornecendo sugestões de energias de corte, resultados de testes e referências bibliográficas.

Os pseudopotenciais devem ser selecionados de acordo com os funcionais de troca e correlação utilizados. Por padrão, o código CASTEP tenta encontrar o melhor ajuste para os potenciais de troca e correlação automaticamente. Cálculos de propriedades ópticas, por outro lado, podem exigir ajustes manuais, como a substituição de pseudopotenciais ultramacios por pseudopotenciais de norma conservada. Também a implementação da teoria de resposta linear para fônons ou propriedades NMR exige os pseudopotenciais de norma conservada [62,63].

## B7. Correção Delta-Sol

Como é bem sabido, funcionais DFT em geral Não são capazes de prever acuradamente o *band gap* de cristais. Uma forma de melhorar suas estimativas com baixo custo computacional é o método Delta-Sol ( $\Delta$ -sol) proposto por Chan e Ceder [64], capaz de corrigir em até 70% o erro típico do *gap* de Kohn-Sham no estado sólido usando um *ansatz* derivado do estudo de sistemas moleculares [64,65].

A teoria do funcional da densidade prevê muito bem as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons, mas Não é uma teoria de estados excitados, e para achar o *gap* é preciso determinar o valor da energia da primeira excitação eletrônica ( $E_1^*$ ). No caso de um sistema com  $N$  elétrons, a energia que o sistema ganha quando passa a ter um elétron extra e um buraco é dada por:

$$E_1^* = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N), \quad (\text{B.43})$$

onde  $N$  é o número de elétrons do sistema e  $E(N \pm 1)$  é a energia do sistema com mais ou menos um elétron. O problema do estado sólido é que o valor de  $N$  é infinito. Se fizermos  $N \rightarrow \infty$  na equação (B.42), o *gap* tende a zero nos funcionais de aproximação contínuos, como o LDA ou o GGA.

A solução Delta-Sol é Não fazer tal limite, mas considerar que, quando um elétron é acrescentado ou removido ( $N \pm 1$ ) do sistema, o elétron ou buraco adicionais



correspondentes são blindados pelo condensado de elétrons em volta dentro de um certo volume, de modo que apenas o número de elétrons nesse volume de blindagem  $V_B$  contribui para determinar o *band gap*. Se o número de elétrons nele contido é  $N_B$ , então o *gap* Delta-Sol é dado por:

$$E_{1,\Delta-sol}^* = E(N_B + 1) + E(N_B - 1) - 2E(N_B) \quad (\text{B.44})$$

O tamanho de  $V_B$  e o valor de  $N_B$  irão depender do número de elétrons de valência na célula unitária do cristal, do tipo de funcional de troca e correlação (XC) utilizado em cada cálculo, de uma parametrização para ajuste a dados experimentais, e de uma normalização para considerar apenas os elétrons de valência dentro de uma única célula unitária do cristal [64].

O método Delta-Sol toma as energias de três estados fundamentais, um do sistema neutro com  $n_0$  elétrons de valência por célula unitária,  $E(n_0)$  e dois em que o sistema está carregado com  $n_0 \pm \Delta n$  elétrons de valência por célula unitária,  $E(n_0 \pm \Delta n)$ , de acordo com o seguinte procedimento:

- i) Usa-se a e célula unitária determinada experimentalmente;
- ii) Avalia-se o número de elétrons de valência  $n_0$ ;
- iii) Escolhe-se em uma tabela o parâmetro de normalização de carga adequado  $n$  com base no funcional de troca e correlação do cálculo. Todos os parâmetros são listados na Tabela I do artigo de referência cristal [64];
- iv) Determina-se  $\Delta n = n_0/n$ ;
- v) Calculam-se as energias  $E(n_0), E(n_0 + \Delta n), E(n_0 - \Delta n)$ ;
- vi) Estima-se o *gap* por meio da expressão:

$$E_{1,\Delta-sol}^* = [E(n_0 + \Delta n) + E(n_0 - \Delta n) - 2E(n_0)]/\Delta n \quad (\text{B.44})$$

## B8. Uma Tendência e um Novo Desenvolvimento

Gostaríamos ainda, de forma muito breve, de chamar a atenção para uma tendência e um novo desenvolvimento da DFT, que seriam:

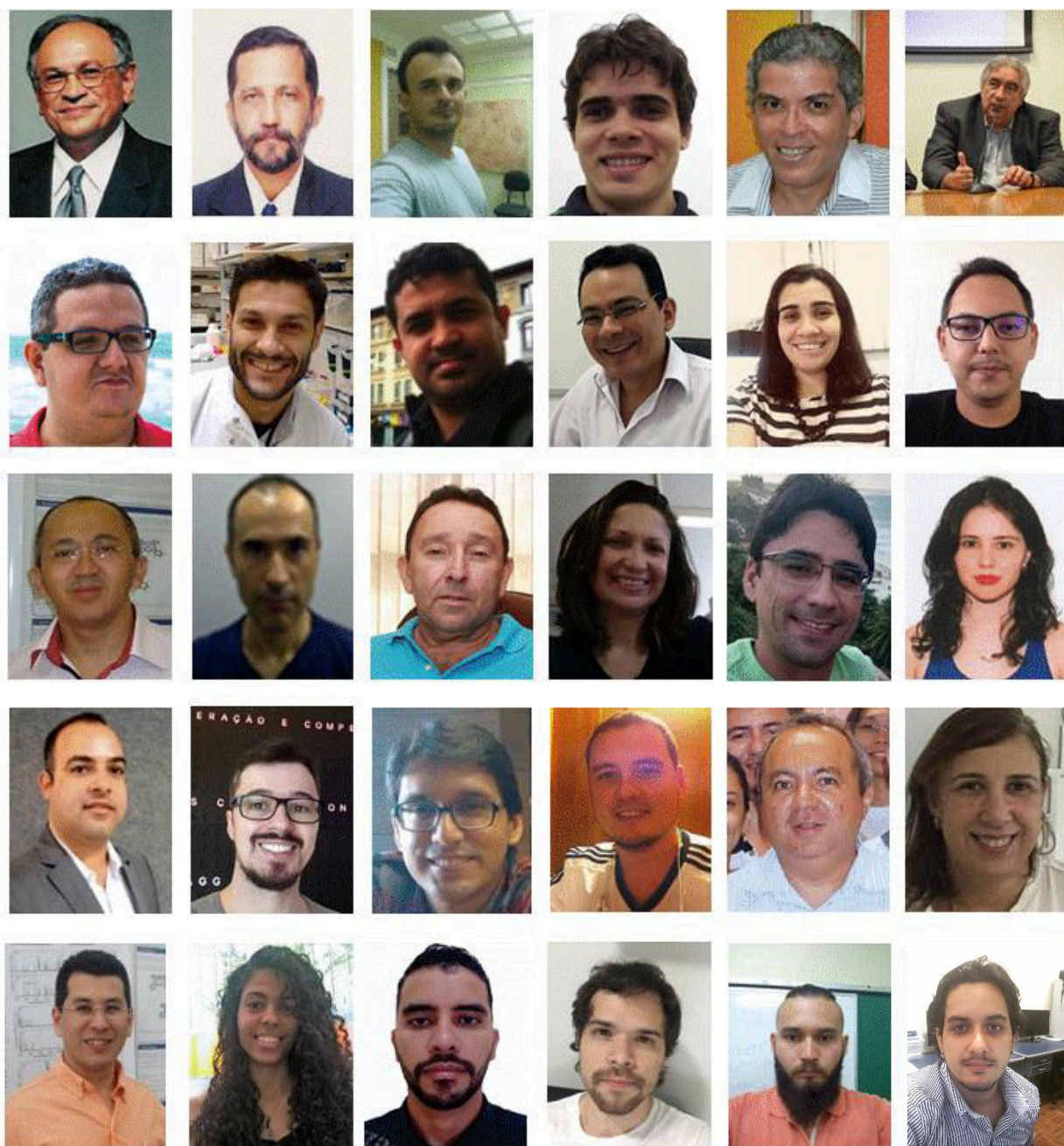
- a sua utilização como ferramenta de *design* de novos materiais funcionais. De fato, as leis fundamentais que governam o comportamento de um sistema de N-elétrons têm a possibilidade de prever a performance de um material (existente ou projetado) para uma determinada aplicação alvo – ver artigo *Computational predictions of energy materials using density functional theory*, de A. Jain, Y. Shin, K. A. Persson, *Nature Reviews Materials* **1**, 15004 (2016);
- a descrição das interações elétron-fônons com base em primeiros princípios. De fato, enquanto a interação elétron-fônons tem sido estudada desde há praticamente um século, cálculos preditivos Não-empíricos têm se tornado possíveis somente durante as duas últimas décadas. Atualmente é possível de calcular com base em primeiros princípios muitas propriedades de materiais relacionadas com a interação elétrons-fônon, o que inclui a temperatura crítica de supercondutores convencionais, a mobilidade de portadores em semicondutores, a dependência com a temperatura do espectros ópticos em semicondutores de gap direto e indireto, as taxas de relaxação de portadores fotoexcitados, e correções Não-adiabáticas para as relações de dispersão de fônons – ver o artigo *Electron-phonon interactions from first principles*, de F. Giustino, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 015003 (2017), onde é revista a o quadro teórico e computacional que fundamenta os modernos cálculos da interação elétron-fônon com base em primeiros princípios, assim como investigações referencias sobre o papel da interação elétron-fônon em materiais reais.

### **B9. DFT no Brasil (São Paulo) e em Fortaleza/Natal**

Um dos primeiros trabalhos baseados na DFT no Brasil foi devido a José Roberto Leite (USP, *in memoriam*) e Luiz G. Ferreira (UNICAMP) [Effects of the Coulomb Correlation on the Calculated Results for Atoms with and Without Spin Polarization], que foi publicado na *Phys. Rev. A* em 1971 [96], menos de 10 anos após as publicações fundamentais de Kohn e Sham [10,55]. A. Fazzio, Marília J. Caldas e L. M. Brescansin começaram a publicar em DFT em 1978/1979, inicialmente em cooperação com Leite e Ferreira. Para o período 1970-2018, com Leite e Fazzio tendo cerca de 300 publicações cada (a maioria em DFT) e Ferreira, Caldas e Brescansin em torno de 100 publicações cada, é razoável se considerar que o grupo paulistano pioneiro e fomentador de trabalhos científicos sobre a DFT tenha publicado uma

média de 250 artigos científicos no período 1970-2018 (cerca de 50 anos), o que dá uma média de 5 artigos por ano publicados por pesquisador sobre assuntos relacionados à DFT.

No período 2003-2018 (cerca de 15 anos), o grupo de pesquisadores coordenados pelo prof. Eudenilson L. Albuquerque (inicialmente no Departamento de Física e depois no Departamento de Biofísica e Farmacologia da UFRN em Natal), e o *LabInitio* na UFC coordenado pelo Prof. Valder N. Freire, iniciaram a aprendizagem, implantaram facilidades computacionais (*hardware* e *software*) e desenvolveram *ab initio* condições para a utilização da DFT em uma série de pesquisas em conjunto que resultou na publicação de cerca de 90 artigos, o que dá uma média de 6,0 (seis) artigos por ano, um pouco maior do que aquela estimada para os pesquisadores individuais do grupo da USP. Entre estes artigos, da ordem de 40 foram sobre DFT em cristais, 7 em moléculas, 10 em sistemas nanoscópicos, 13 em aplicações, e 20 em proteínas. Na **Figura B8** temos fotos de vários daqueles que tomaram parte na odisseia da utilização da DFT na UFRN e UFC pelos grupos citados.

**Figura B8** – Alguns dos participantes atuais do desenvolvimento de cálculos DFT na UFRN e na UFC.

Fonte: Montagem do Prof. Valder N. Freire.

## B10. Programas: *Ab Initio*, DFT, Mecânica Molecular e Semi-Empírico

As tabelas a seguir apresentam uma extensa e versátil lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais, que realizam cálculos: *ab initio* de química computacional; fundamentados na teoria do funcional da densidade; ao nível de mecânica molecular; e usando métodos semi-empíricos. Eles estão compilados na Wikipedia - ver em [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_quantum\\_chemistry\\_and\\_solid-state\\_physics\\_software](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software).

**Tabela B1** – Lista de programas computacionais de química quântica e física do estado sólido, acadêmicos e/ou comerciais.

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
ABINIT	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim
ACES	Livre, GPL	Fortran, C++	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
AMPAC	Acadêmico	Unknown	Unknown	Desc.	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
ADF	Comercial	Fortran	STO	Algo	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim
ATK	Comercial	C++, Python	Não, EHT	3d	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não
BigDFT	Livre, GPL	Fortran	Wavelet	Algo	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim
CADPAC	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
CASINO	Acadêmico	Fortran 95	GTO, PW	Algo	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
CASTEP	Acad / Com	Fortran 95, 03	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
CFOUR	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
COLUMBUS	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
CONQUEST	Acadêmico	Fortran 90	Não, Spline	3d	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não
CP2K	Livre, GPL	Fortran 95	GTO, PW	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Yes
CPMD	Acadêmico	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
CRYSTAL		Fortran	GTO	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
DACAPO	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
Dalton	Livre, GPL	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
deMonk2	Acad / Com	Fortran	GTO	Não	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
DFTB+	Livre, GPL	Fort, C, Python	Não, STO	Algo	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não
DFT++	Livre, GPL	C++	PW, Wavelet	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
DIRAC	Acadêmico	Fortran 77, 90	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
DMol3	Comercial	Fortran 90	NÃO	Algo	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
ELK	Livre, GPL	Fortran95	FP-LAPW	3d	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não
Empire	Acad / Com	Fortran	Minim STO	Algo	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
EPW	Livre, GPL	Fportran	PW	2d, 3d	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
ErgoSCF	Livre, GPL	C++	GTO	Não	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não
ERKALE	Livre, GPL	C++	GTO	Não	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não

Tabela B1 (continua)

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
EXCITING	Livre, GPL	Fortran 95	FP-LAPW	3d	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não
FLEUR	Livre, MIT	Fprtran 95	FP(L)APW	1 2 3d	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Yes
FHI-aims	Acad / Com	Fortran	Não	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Yes
FPLO	Comercial	F95, C++, Perl	LO+ Não	Algo	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
FreeON	Livre, GPL	Fortran 95	GTO	Algo	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
Firefly	Acadêmico	F, C, Assembly	GTO	Não	Sim	Yes	Sim	Sim	Sim	Yes
GAMESS E	Acad / Comm	Fortran	GTO	Não	Não	Yes	Sim	Sim	Sim	Yes
GAMESS U	Acadêmico	Fortran	GTO	Não	Sim	Yes	Sim	Sim	Sim	Yes
Gaussian	Comercial	Fortran	GTO	Algo	Sim	Yes	Sim	Sim	Sim	Yes
GPAW	Livre, GPL	Phyton, C	G Não PW	Algo	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Yes
HiLAPW	Desconhecido	Desconhecido	FLAPW	3d	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
HORTON	Livre, GPL	Phyton, C++	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
HyperChem	Comercial	C++	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Jaguar	Comercial	Fortran, C	GTO	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
JDFTx	FREE, GPL	C++	PW	3d	Não	Não	Sim	Não	Sim	Sim
LOWDIN	Acadêmico	Fortran 95, 03	GTO	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
MADNESS	FREE, GPL	C++	Wavelet	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
MISSTEP	FREE, GPL	C++	PW	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
MOLCAS	Acad / Comm	F, C, C++	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
MoIDS	FREE, GPL	C++	STO, GTO	Não	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
MOLGW	FREE, GPL	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
MOLPRO	Comercial	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
MGAUSS	Free	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não
MOPAC	Acad / Comm	Fortran	Min GTO	Algo	Não	Sim	Não	Não	Não	Sim
MPQC	FREE, LGPL	C++	GTO	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
NRLMOL	Desconhecido	Fortran	GTO	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
NTChem	Desconhecido	Desconhecido	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
NWChem	FREE, ECL	Fortran 77, C	GTO, PW	sP nG	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
Octopus	FREE, GPL	Fortran 95, C	Grid	Algo	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim
ONETEP	Acad / Comm	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim
OpenAtom	Acadêmico	Charm++, C++	PW	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim
OpenMX	FREE, GPL	C	Não	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
ORCA	Acadêmico	C++	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
phase0	Free, GPL	—	PW	—	—	—	Sim	—	Sim	—
PLATO	Acadêmico	Desconhecido	Não	Algo	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
PQS	Comercial	Desconhecido	Desconhecido	—	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não

Tabela B1 (*continua*)

PACOTE	LICENÇA	LINGUAGEM	BASE	PER	MM	SE	HF	PHF	DFT	GPU
Priroda-06	Acadêmico	C	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
PSI	Livre, GPL	C C++ Phyton	GTO	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
PUPIL	Livre, GPL	Fortran, C	GTO, PW	Algo	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
PWmat	Comercial	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
PWscf	Livre, GPL	Fortran	PW	3d	Não	Não	Sim	Não	Sim	Não
PyQuante	Livre, BSD	Python	GTO	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
PySCF	Livre, BSD	Python	GTO	Sim	Não	Não	Sim	Sim	Sim	Não
Qbox	Livre, BSD	C++	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Q-Chem	Comercial	Fortran, C++	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
QMCPACK	Free	C++	GTO, PW	Algo	Não	Não	Sim	Sim	Não	Sim
Quantemol N	Acad / Com	Fortran	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
QSite	Desconhecido	Desconhecido	GTO	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
Q ESPRESSO	Livre, BSD	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Sim
RMG	Livre, BSD	C, C++	Grade	Algo	Sim	Não	Não	Não	Sim	Sim
RSPt	Acadêmico	Fortran, C	FP-LMTO	3d	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim
SAMSON	Livre	C++, Phyton	Múltiplo	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não
Scigress	Comercial	C++ C Java F	GTO	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Yes	Não
Spartan	Comercial	Fortran C C++	GTO	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
S Quantum	Livre, BSD	C	GTO	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
SIESTA	Livre, BSD	Fortran	NAO	3d	Sim	Não	Não	Não	Sim	Não
TB-LMTO	Acadêmico	Fortran	LMTO	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
TeraChem	Comercial	C CUDA	GTO	Não	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
TURBOMOLE	Comercial	Fortran	GTO	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
VASP	Acad / Com	Fortran	PW	3d	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim
WIEN2k	Comercial	Fortran, C	FP (L)APW	3d	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
Yambo Code	Livre, BSD	Fortran	PW	3d	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não

Conclusão

Fonte: Retirada e adaptada da Wikipédia.



**Referências do Apêndice B**

- [1] Schrödinger, E. *Schrödinger E. What Is Life?: With Mind and Matter and Autobiographical Sketches (Canto Classics)*, Reprint edition.; Cambridge University Press, 2012.
- [2] Kryachko, E. S.; Ludeña, E. V. Density Functional Theory: Foundations Reviewed. *Phys. Rep.* **2014**, *544* (2), 123–239.
- [3] Rau, A. R. P. The Negative Ion of Hydrogen. *J. Astrophys. Astron.* **1996**, *17* (3–4), 113–145.
- [4] Kryachko, E. S.; Ludeña, E. V. *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*; Kluwer Academic, 1990.
- [5] March, N. H. (Norman H. *Electron Density Theory of Atoms and Molecules*; Academic, 1992.
- [6] Pribram-Jones, A.; Gross, D. A.; Burke, K. DFT: A Theory Full of Holes? *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2015**, *66*, 283–304.
- [7] Wong, S. D.; Srnec, M.; Matthews, M. L.; Liu, L. V.; Kwak, Y.; Park, K.; Bell III, C. B.; Alp, E. E.; Zhao, J.; Yoda, Y.; et al. Elucidation of the Fe(IV)=O Intermediate in the Catalytic Cycle of the Halogenase SyrB2. *Nature* **2013**, *499* (7458), 320–323.
- [8] Knudson, M. D.; Desjarlais, M. P.; Lemke, R. W.; Mattsson, T. R.; French, M.; Nettelmann, N.; Redmer, R. Probing the Interiors of the Ice Giants: Shock Compression of Water to 700 GPa and 3.8 G / Cm<sup>3</sup>. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (9), 91102.
- [9] Snyder, J. C.; Rupp, M.; Hansen, K.; Blooston, L.; Müller, K.-R.; Burke, K. Orbital-Free Bond Breaking via Machine Learning. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (22), 224104.
- [10] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- [11] Tulane University - Department of Physics and Engineering Physics - News & Events.
- [12] Jones, R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87*, 897–923.
- [13] Fermi, E. Un Metodo Statistico per La Determinazione Di Alcune Proprietà Dell Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, 602–607.
- [14] Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23* (5), 542.
- [15] Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc.*



- Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26 (3), 376.
- [16] Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **1926**, 28 (6), 1049–1070.
- [17] Fermi, E. Eine Statistische Methode Zur Bestimmung Einiger Eigenschaften Des Atoms Und Ihre Anwendung Auf Die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, 48 (1–2), 73–79.
- [18] Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, 81 (3), 385–390.
- [19] Fock, V. Näherungsmethode Zur Lösung Des Quantenmechanischen Mehrkrperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, 61 (1–2), 126–148.
- [20] Hartree, D. R.; Hartree, W. Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1935**, 150 (869), 9–33.
- [21] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864–B871.
- [22] Teller, E. On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34 (4), 627–631.
- [23] Kurth, S.; Perdew, J. P. Role of the Exchange-Correlation Energy: Nature’s Glue. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 77 (5), 814–818.
- [24] Bartlett, R. J.; Musiał, M. Coupled-Cluster Theory in Quantum Chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79 (1), 291–352.
- [25] Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1986**, 33 (12), 8822–8824.
- [26] Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, 38 (6), 3098–3100.
- [27] Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1372.
- [28] Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob’s Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. In *AIP Conference Proceedings*; AIP, 2001; Vol. 577, pp 1–20.
- [29] Perdew, J. P.; Kurth, S. Density Functionals for Non-Relativistic Coulomb Systems in the New Century; Springer, Berlin, Heidelberg, 2003; pp 1–55.
- [30] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (14), 146401.
- [31] Perdew, J. P. J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77 (18), 3865–3868.

- [32] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (7), 1396–1396.
- [33] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- [34] Fiolhais, C. (Carlos); Nogueira, F. (Fernando); Marques, M. A. L.; Frankfu, G. *A Primer in Density Functional Theory*; Springer; p 256.
- [35] Kim, M.-C.; Sim, E.; Burke, K. Understanding and Reducing Errors in Density Functional Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111* (7), 73003.
- [36] Kim, M.-C.; Sim, E.; Burke, K. Ions in Solution: Density Corrected Density Functional Theory (DC-DFT). *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (18), 18A528.
- [37] Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (18), 8207–8215.
- [38] Kronik, L.; Stein, T.; Refaely-Abramson, S.; Baer, R. Excitation Gaps of Finite-Sized Systems from Optimally Tuned Range-Separated Hybrid Functionals. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (5), 1515–1531.
- [39] Refaely-Abramson, S.; Sharifzadeh, S.; Jain, M.; Baer, R.; Neaton, J. B.; Kronik, L. Gap Renormalization of Molecular Crystals from Density-Functional Theory. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (8), 81204.
- [40] Jones, R. O.; Gunnarsson, O. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61* (3), 689–746.
- [41] Gross, E. K. U.; Dobson, J. F.; Petersilka, M. Density Functional Theory of Time-Dependent Phenomena. In *Density Functional Theory II*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1996; pp 81–172.
- [42] Andersson, Y.; Hult, E.; Rydberg, H.; Apell, P.; Lundqvist, B. I.; Langreth, D. C. Van Der Waals Interactions in Density Functional Theory. In *Electronic Density Functional Theory*; Springer US: Boston, MA, 1998; pp 243–260.
- [43] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- [44] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab Initio Order Materials Simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2745–2779.
- [45] Lee, K.; Kelkkanen, A. K.; Berland, K.; Andersson, S.; Langreth, D. C.; Schröder, E.; Lundqvist, B. I.; Hyldgaard, P. Evaluation of a Density Functional with Account of van Der Waals Forces Using Experimental Data of H<sub>2</sub> Physisorption on Cu(111). *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (19), 193408.

- [46] Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787–1799.
- [47] Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J.; Hobza, P. Benchmark Database of Accurate (MP2 and CCSD(T) Complete Basis Set Limit) Interaction Energies of Small Model Complexes, DNA Base Pairs, and Amino Acid Pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (17), 1985–1993.
- [48] Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (7), 73005.
- [49] Zhang, G.-X.; Tkatchenko, A.; Paier, J.; Appel, H.; Scheffler, M. Van Der Waals Interactions in Ionic and Semiconductor Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (24), 245501.
- [50] Phillips, J. C.; Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **1959**, *116* (2), 287–294.
- [51] Korringa, J. On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal. *Physica* **1947**, *13* (6–7), 392–400.
- [52] Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and The CASTEP Code. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2717–2744.
- [53] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. First Principles Methods Using CASTEP. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2005**, *220* (5/6).
- [54] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Ailan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 1045–1097.
- [55] Kohn, W.; Sham, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1965**, *137* (6A), A1697–A1705.
- [56] Borges Alencar, A. Estudo Por Primeiros Princípios de Propriedades Eletrônicas Estruturais de Talco E Calcogenetos de Molibdênio, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- [57] Langreth, D. C.; Perdew, J. P. Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization That Works. *Phys. Rev. B* **1980**, *21* (12), 5469–5493.
- [58] Filippi, C.; Umrigar, C. J.; Taut, M. Comparison of Exact and Approximate Density Functionals for an Exactly Soluble Model. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (2), 1290.
- [59] Bonhomme, C.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Coelho, C.; Pourpoint, F.; Azaïs, T.; Ashbrook, S. E.; Griffin, J. M.; Yates, J. R.; Mauri, F.; et al. First-Principles

- Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 5733–5779.
- [60] Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566–569.
- [61] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048.
- [62] Hamann, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43* (20), 1494–1497.
- [63] Rousseau, D. L.; Bauman, R. P.; Porto, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *10* (1), 253–290.
- [64] Chan, M. K. Y.; Ceder, G. Efficient Band Gap Prediction for Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (19), 196403.
- [65] Zheng, X.; Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Hu, X.; Yang, W. Improving Band Gap Prediction in Density Functional Theory from Molecules to Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (2), 26403.
- [66] Kristyán, S.; Pulay, P. Can (Semi)local Density Functional Theory Account for the London Dispersion Forces? *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229* (3), 175–180.
- [67] Berland, K.; Cooper, V. R.; Lee, K.; Schröder, E.; Thonhauser, T.; Hyldgaard, P.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Forces in Density Functional Theory: A Review of the vdW-DF Method. *Reports Prog. Phys.* **2015**, *78*, 66501.
- [68] Klime, J.; Michaelides, A. Perspective: Advances and Challenges in Treating van Der Waals Dispersion Forces in Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (2012).
- [69] Troncoso, A. B.; Acosta, E. Van Der Waals Free Energy Model for Solubilization of Oil in Micelles. *Soft Matter* **2015**, *11* (3), 516–531.
- [70] Roth, C. M.; Neal, B. L.; Lenhoff, A. M. Van Der Waals Interactions Involving Proteins. *Biophys. J.* **1996**, *70* (2), 977–987.
- [71] Ganesh, P.; Kim, J.; Park, C.; Yoon, M.; Reboredo, F. A.; Kent, P. R. C. Binding and Diffusion of Lithium in Graphite: Quantum Monte Carlo Benchmarks and Validation of van Der Waals Density Functional Methods. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (12), 5318–5323.
- [72] Hanke, F.; Dyer, M. S.; Björk, J.; Persson, M. Structure and Stability of Weakly Chemisorbed Ethene Adsorbed on Low-Index Cu Surfaces: Performance of Density Functionals with van Der Waals Interactions. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24* (42), 424217.
- [73] Tereshchuk, P.; Da Silva, J. L. F. Ethanol and Water Adsorption on Close-Packed 3d, 4d, and 5d Transition-Metal Surfaces: A Density Functional Theory

- Investigation with van Der Waals Correction. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (46), 24695–24705.
- [74] Zaremba, E.; Kohn, W. Van Der Waals Interaction Between an Atom and a Solid Surface. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (6), 2270–2285.
- [75] Gobre, V. V.; Tkatchenko, A. Scaling Laws for van Der Waals Interactions in Nanostructured Materials. *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
- [76] Yasui, K.; Kato, K. Oriented Attachment of Cubic or Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals by van Der Waals Torque. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (43), 24597–24605.
- [77] Dalmaschio, C. J.; da Silveira Firmiano, E. G.; Pinheiro, A. N.; Sobrinho, D. G.; Farias de Moura, A.; Leite, E. R. Nanocrystals Self-Assembled in Superlattices Directed by the Solvent–Organic Capping Interaction. *Nanoscale* **2013**, *5* (12), 5602.
- [78] Moszynski, R. Theory of Intermolecular Forces: An Introductory Account. In *Molecular Materials with Specific Interactions – Modeling and Design*; Springer Netherlands: Dordrecht; pp 1–152.
- [79] Kohn, W.; Rostoker, N. Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium. *Phys. Rev.* **1954**, *94* (5), 1111–1120.
- [80] Jurečka, P.; Černý, J.; Hobza, P.; Salahub, D. R. Density Functional Theory Augmented with an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared with Ab Initio Quantum Mechanics Calculations. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28* (2), 555–569.
- [81] Ortman, F.; Bechstedt, F.; Schmidt, W. G. Semiempirical van Der Waals Correction to the Density Functional Description of Solids and Molecular Structures. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (20), 205101.
- [82] Day, G. M.; Cooper, T. G.; Cruz-Cabeza, A. J.; Hejczyk, K. E.; Ammon, H. L.; Boerrigter, S. X. M.; Tan, J. S.; Della Valle, R. G.; Venuti, E.; Jose, J.; et al. Significant Progress in Predicting the Crystal Structures of Small Organic Molecules – a Report on the Fourth Blind Test. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2009**, *65* (2), 107–125.
- [83] Grimme, S. Accurate Description of van Der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1463–1473.
- [84] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- [85] Koide, A. A New Expansion for Dispersion Forces and Its Application. *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **1976**, *9* (18), 3173–3183.
- [86] Bleiziffer, P.; Krug, M.; Görling, A. Self-Consistent Kohn-Sham Method Based

- on the Adiabatic-Connection Fluctuation-Dissipation Theorem and the Exact-Exchange Kernel. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (24), 244108.
- [87] Nimalakirithi, R.; Hunt, K. L. C. Nonlocal Polarizability Density of a Model System: A Homogeneous Electron Gas at  $T=0$ . *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (4), 3066–3075.
- [88] McLachlan, A. D.; Ball, M. A. Time-Dependent Hartree—Fock Theory for Molecules. *Rev. Mod. Phys.* **1964**, *36* (3), 844–855.
- [89] Blöchl, P. E. Generalized Separable Potentials for Electronic-Structure Calculations. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (8), 5414–5416.
- [90] Antončík, E. On the Approximate Formulation of the Orthogonalized Plane-Wave Method. *Czechoslov. J. Phys.* **1960**, *10* (1), 22–27.
- [91] Antončík, E. Approximate Formulation of the Orthogonalized Plane-Wave Method. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10* (4), 314–320.
- [92] Antončík, E. A New Formulation of the Method of Nearly Free Electrons. *Czechoslov. J. Phys.* **1954**, *4* (4), 439–451.
- [93] Phillips, J. C. Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential. *Phys. Rev.* **1958**, *112* (3), 685–695.
- [94] Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73* (2), 515–562.
- [95] Baroni, S.; Giannozzi, P.; Testa, A. Green's-Function Approach to Linear Response in Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (18), 1861–1864.
- [96] Leite, J. R.; Ferreira, L. G. Effects of the Coulomb Correlation on the Calculated Results for Atoms with and without Spin Polarization. *Phys. Rev. A* **1971**, *3* (4), 1224–1230.

## Trabalhos Publicados/Submetidos

É apresentada a seguir os artigos publicados pelo autor, com ou sem relação com a presente tese de doutoramento.

1. M. Bezerra da Silva, R. C. R. dos Santos, A. M. da Cunha, A. Valentini, O. D. L. Pessoa, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, **Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experiment and Density Functional Theory Calculations.** *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 6631–6640. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01297.
2. M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, P. T. C. Freire, E. W. S. Caetano, and V. N. Freire. **Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations.** *J. Phys. Chem. A* 2018, 122, 1312–1325. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10083.
3. M. Bezerra da Silva, A. M. Da Cunha, R. C. R. Santos, A. Valentini, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. **Changing the gap type of solid state boric acid by heating: a dispersion-corrected density functional study of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -metaboric acid polymorphs.** *New J. Chem.*, 2017, 41, 15533. DOI: 10.1039/c7nj02945d.
4. M. Bezerra da Silva, R. C. R. Santos, J. S. R. Hernández, E. W. S. Caetano, V. N. Freire. **Vibrational Properties of the Metaboric Acid Polymorphs  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> within a Density Functional Theory Framework.** *Physical Review B* (*submetido 2018*).
5. M. Bezerra da Silva, T. S. Francisco, F. F. Maia, Jr., E. W. S. Caetano, U. L. Fulco, E. L. Albuquerque, and V. N. Freire. **Improved description of the structural and optoelectronic properties of DNA/RNA nucleobase anhydrous crystals: Experiment and dispersion-corrected density**

- functional theory calculations.** Phys. Rev. B 96,085206 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.085206.
6. Adailton A. Araújo-Filho, F. L. R. Silva, A. Righi, M. B. da Silva, B. P. Silva, E. W. S. Caetano, and V. N. Freire. **Structural, electronic and optical properties of monoclinic  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements.** *J. Solid State Chem.* **250**, 68 (2017). DOI: 10.1016/j.jssc.2017.03.017.
7. Fábio L. R. e Silva, Adailton A. Araújo Filho, M. Bezerra da Silva, Karla Balzuweit, Jean-Louis Bantignies, E. W. S. Caetano, Roberto L. Moreira, V. N. Freire, Ariete Righi. **Polarized Raman, FTIR, and DFT study of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  microcrystals.** *J. Raman Spectrosc.* 2018; 49: 538 – 548. DOI: 10.1002/jrs.5316.
8. Geancarlo Zanatta, M. Bezerra da Silva, José J. A. da Silva, Francisco. A. M. Sales, Carmem Gottfried, Ewerton W. S. Caetano, Valder N. Freire. **First Generation Antipsychotic Haloperidol: Optical Absorption Measurement and Structural, Electronic, and Optical Properties of its Anhydrous Monoclinic Crystal by First-Principle Approaches.** *New J. Chem.*, 2018.
9. F. W. Q. Almeida-Neto, G. Santos-Castro, M. B. da Silva, J. S. de Sousa, E. W. S. Caetano, P. Lima-Neto, and V. N. Freire. **Structural, electronic and optical properties of inhomogeneous  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  alloys:  $2 \times 2 \times 2$  (and beyond) supercell-based density functional theory description.** (*submetido 2018*).



# Structural, Electronic, and Optical Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs: Experiment and Density Functional Theory Calculations

M. Bezerra da Silva,<sup>†</sup> R. C. R. dos Santos,<sup>‡</sup> A. M. da Cunha,<sup>‡</sup> A. Valentini,<sup>‡</sup> O. D. L. Pessoa,<sup>§</sup> E. W. S. Caetano,<sup>\*,||</sup> and V. N. Freire<sup>†,‡</sup>

<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil

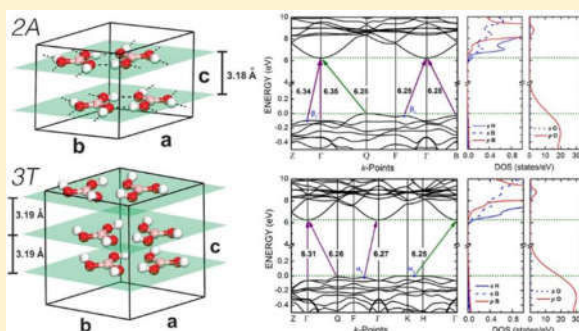
<sup>‡</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>§</sup>Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, 60021-970, Fortaleza-CE, Brazil

<sup>||</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, DEMEL, Campus Fortaleza, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) is being used effectively nowadays in traps/baits for the management of *Aedes aegypti* L. and *Aedes albopictus* Skuse species of mosquitos, which are the main spreading vectors for diseases like malaria, dengue, and zika worldwide. Due to its renewed importance, we have studied in this work the structural, electronic, and optical properties of its molecular triclinic  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A and trigonal  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T polymorphs within the framework of density functional theory (DFT) at the local density and generalized gradient levels of calculations, LDA and GGA, respectively, improving and extending previously published theoretical results on triclinic boric acid structural properties. In addition, the optical absorption of the 2A polymorph was measured in this work for the sake of comparison with our DFT estimate. In comparison to published X-ray diffraction data, unit cell deviations as small as  $\Delta a \sim -0.13 \text{ \AA}$  ( $-0.12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta b \sim -0.13 \text{ \AA}$  ( $-0.12 \text{ \AA}$ ),  $\Delta c \sim 0.18 \text{ \AA}$  ( $-0.31 \text{ \AA}$ ), and interplanar distance deviation  $\Delta d \sim -0.11 \text{ \AA}$  ( $-0.10 \text{ \AA}$ ) for  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T) were obtained using a Tkatchenko and Scheffler dispersion corrected GGA functional. The properties of the polymorphs are shown to be ruled by an interplay between in-plane hydrogen bonds and interplanar van der Waals interactions. However, the molecular stacking pattern, AB for  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A and ABC for  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T, does not lead to significantly distinct electronic and optical properties. Both polymorphs are suggested to be insulators with indirect band gaps of about  $6.26 \pm 0.01 \text{ eV}$ , which is in close agreement with the  $5.98 \text{ eV}$  indirect band gap we have measured for triclinic boric acid by optical absorption. Notably the usual DFT gap underestimation is not observed due to the extra shrinking of the unit cell caused by the inclusion of van der Waals forces in the geometry optimization. The complex dielectric function and optical absorption of both boric acid polymorphs were characterized as well.



## 1. INTRODUCTION

Boric acid, chemical formula  $\text{H}_3\text{BO}_3$  or  $\text{B}(\text{OH})_3$ , also named orthoboric acid, boracic acid, hydrogen borate, and *acidum boricum*, has been used since classic Greece for cleaning and preserving food. Nowadays many other applications can be listed for this compound,<sup>1,2</sup> such as in the manufacture of fiberglass and glass for LCD flat panel displays, in the jewelry industry, as an additive in nuclear reactor coolants, as a buffer against rising pH in swimming pools, and as a lubricant and flame retardant.<sup>1,2</sup> It also works as an antiseptic, acaricide, herbicide, and fungicide, and since 1948 it has been registered in the US as a stomach poison affecting insect metabolism.<sup>1,2</sup> Low concentrations ( $\sim 1\%$ ) of boric acid have been used recently as an effective control agent for the eggs and immature/adult stages of *Aedes aegypti* L. and *Aedes albopictus*

Skuse,<sup>3,4</sup> insect vectors responsible for the spreading of malaria, dengue, and zika.<sup>5-7</sup> Knowledge of boric acid solid state chemistry, however, is very limited.<sup>8,9</sup>

The first information about an approximate boric acid crystal structure was published by Zachariassen in 1934,<sup>10</sup> being one of the first molecular crystals to be examined using X-ray diffraction. Cowley<sup>11</sup> found in 1953 a disordered layer stacking with a hydrogen-bonding scheme very different from the original one suggested by Zachariassen<sup>10</sup> who, in 1954,<sup>12</sup> determined a triclinic boric acid crystal structure with four molecules in the unit cell and  $P\bar{1}$  space group. The triclinic

Received: August 31, 2016

Revised: September 30, 2016

Published: October 12, 2016

# Vibrational Properties of Bulk Boric Acid 2A and 3T Polymorphs and Their Two-Dimensional Layers: Measurements and Density Functional Theory Calculations

M. Bezerra da Silva,<sup>\*,†</sup> R. C. R. Santos,<sup>†,‡</sup> P. T. C. Freire,<sup>†</sup> E. W. S. Caetano,<sup>§</sup> and V. N. Freire<sup>†,‡</sup>

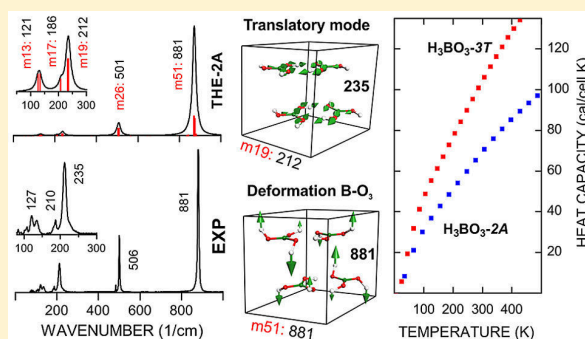
<sup>†</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>‡</sup>Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>§</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, DEMEL, Campus Fortaleza, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) is being used effectively nowadays in traps/baits for the management of *Aedes aegypti* L. and *Aedes albopictus* Skuse species of mosquitoes, which are the main spreading vectors worldwide for diseases such as malaria, dengue, and zika. Previously, we published results on the structural, electronic, and optical properties of its molecular triclinic  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A and trigonal  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T polymorphs within the framework of density functional theory (DFT). Because of the renewed importance of these materials, the focus of this work is on the vibrational properties of the bulk boric acid 2A and 3T polymorphs. We measured the infrared and Raman spectra of the former, which was accompanied and interpreted through state-of-the-art DFT calculations, supplemented by computations regarding the  $\text{H}_3\text{BO}_3$  molecule and two-dimensional layers based on the bulk structures. We identify/assign their normal modes and find vibrational signatures for each polymorph as well as in- and out-of-plane motions and molecular vibrations, unveiling a nice agreement between the DFT level of theory employed and our improved spectroscopic measurements in the wavenumber ranges of 400–2000  $\text{cm}^{-1}$  (infrared) and 0–1500  $\text{cm}^{-1}$  (Raman). We show that a dispersion-corrected DFT functional within the generalized gradient approximation (GGA) can be very accurate in describing the vibrational properties of the boric acid polymorphs. Besides, several issues left open/not clearly resolved in previously published works on the vibrational mode assignments of the bulk and 2D sheets of boric acid are explained satisfactorily. Finally, phonon dispersions and associated densities of states were also evaluated for each polymorph along with their temperature-dependent DFT-calculated entropy, enthalpy, free energy, heat capacity, and Debye temperature. In particular, our DFT calculations suggest a possible way to differentiate the 2A and 3T boric acid polymorphs through Raman spectroscopy and heat capacity measurements.



## 1. INTRODUCTION

Among the many boron compounds, boric acid (also known as orthoboric acid, molecular formula  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) has received particular attention due to its technological and medical importance. It has been widely used in various industrial applications, such as the fabrication of glasses, lubricants, and nuclear reaction control as well as in the agricultural, medical, and pharmaceutical sectors.<sup>1–4</sup> Nowadays, it is employed effectively in traps/baits for the management of *Aedes* species insects<sup>1,2</sup> (which are the main spreading vectors for malaria, dengue, and zika worldwide<sup>4–6</sup>) as well as in anticancer therapy.<sup>7,8</sup>

The pioneering study on boric acid crystal X-ray diffraction was published by Zachariasen in 1954,<sup>9</sup> showing that it crystallizes in a triclinic layered structure with four molecules in the unit cell and with a  $PI^-$  space group. A more detailed structural analysis was performed by Dorset in 1992,<sup>10</sup> with a much more precise determination of hydrogen atom positions

that unveiled a double-layer pattern of sheets arranged in the repeating sequence AB..., slightly buckled. Each sheet is formed by  $\text{H}_3\text{BO}_3$  molecular units with nearly perfect  $C_{3h}$  symmetry, linked together through hydrogen bonds. Later, the exploratory research on boron synthetic compounds by Shuvalov and Burns<sup>11</sup> indicated the crystallographic structure of a new trigonal polytype of boric acid,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T, with triple-layer sheets stacked in the repeating sequence pattern ABC.... Therefore, the two crystalline layered boric acid polymorphs were labeled as  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -2A (double layer) and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -3T (triple layer). Notwithstanding these experimental structural studies, a theoretical investigation of the structural, electronic, and optical properties of these compounds within the density functional theory (DFT) framework was performed only

**Received:** October 11, 2017

**Revised:** January 12, 2018

**Published:** January 12, 2018



Cite this: *New J. Chem.*, 2017, 41, 15533

# Changing the gap type of solid state boric acid by heating: a dispersion-corrected density functional study of $\alpha$ -, $\beta$ -, and $\gamma$ -metaboric acid polymorphs†

M. Bezerra da Silva,<sup>a</sup> A. M. Da Cunha,<sup>b</sup> R. C. R. Santos,<sup>b</sup> A. Valentini,<sup>b</sup> E. W. S. Caetano <sup>\*c</sup> and V. N. Freire<sup>ab</sup>

The metaboric acid  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -polymorphs were investigated using density functional theory (DFT) calculations by employing the generalized gradient approximation improved using the Tkatchenko–Scheffler scheme to take into account dispersive interactions. The structural, electronic, and optical properties of these polymorphs were thus obtained, with unit cell deviations  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , and  $\Delta c$  (in comparison with X-ray data) as small as  $-0.08$ ,  $-0.09$ , and  $-0.06$  Å for  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 0.00, 0.06, and  $-0.09$  Å for  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, and 0.01, 0.01, and 0.01 Å for  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. The layered  $\alpha$ -MA polymorph is predicted by our simulations to have a direct gap of 6.26 eV, which is close to the values found recently for the boric acid triclinic (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A, 6.25 eV) and trigonal (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T, 6.28 eV) indirect gap systems. As the  $\alpha$ -MA structure can be obtained by heating up the H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A crystal above 100 °C, we have an interesting result that a change in temperature can modify the nature of the band gap of boric acid in the solid state from indirect to direct. van der Waals interactions between the metaboric acid  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> planes (distance of about  $3.1 \pm 0.01$  Å) are a relevant aspect determining its energy gap, while its direct or indirect character depends on the crystal structure and molecular components. On the other hand, the polymeric monoclinic  $\beta$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> has an indirect gap of 6.56 eV, while the covalent cubic  $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> has a direct gap of 7.28 eV. Finally, the complex dielectric function and optical absorption considering polarized light along the 001, 010, 100 crystal planes and polycrystalline samples (POLY) of the three metaboric acid polymorphs were obtained.

Received 9th August 2017,  
Accepted 7th November 2017

DOI: 10.1039/c7nj02945d

rsc.li/njc

## 1. Introduction

Many boron-containing compounds are being investigated due to their therapeutic effects,<sup>1,2</sup> stimulating research efforts for an improved understanding of their molecular and crystal polymorph properties, which are in general poorly known theoretically. The most conspicuous example is boric acid H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, with uses known to man for thousands of years and, particularly in recent times, being employed in applications ranging from medicines to pesticides and industrial products. A striking example is the preparation of effective traps/baits for the management of *Aedes aegypti* L. and *Aedes albopictus* Skuse species of mosquitos,<sup>3,4</sup> which are the main spreading vectors

for worldwide health threats such as malaria, dengue, and zika.<sup>5–7</sup> The structural, electronic, and optical properties of their triclinic-2A and hexagonal-3T polymorphs were only recently unveiled using density functional theory (DFT) calculations as well.<sup>8</sup> On the other hand, *ab initio* calculations suggested the possibility of forming boric acid clusters in the laboratory, the hexamer form being quite stable and assuming preferentially a hexagonal-centered rosette shape.<sup>9</sup> It was suggested that metaboric acid can be a precursor for nanosized tubular or cage-like structures with potential applications in tribology,<sup>10</sup> and boric and metaboric acid molecules confined inside a gallium-oxygen open-framework produced a system with photocatalytic activity to split water molecules.<sup>11</sup>

It was shown that the molecular stacking of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> polymorphs unveiled using X-ray diffraction (AB... for H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A with inter-planar distance  $d = 3.18$  Å<sup>12</sup> and ABC... for H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-3T with  $d = 3.19$  Å<sup>13</sup>) gives rise to slightly distinct electronic and optical properties.<sup>8</sup> Like graphene and nongraphene 2D materials, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A and -3T can be recognized as layered van der Waals solids.<sup>14</sup> The smallest  $Q \rightarrow \Gamma$  indirect band gap of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-2A was calculated to be 6.25 eV, which is in good

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60440-900, Fortaleza-CE, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60440-554, Fortaleza-CE, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, DEMEL, Campus Fortaleza, 60040-531, Fortaleza-CE, Brazil. E-mail: ewcaetano@gmail.com

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7nj02945d

# Vibrational Modes, Phonon and Thermodynamic Properties of the Metaboric Acid Polymorphs $\alpha$ -, $\beta$ -, and $\gamma$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> within a Density Functional Theory Framework

M. Bezerra da Silva<sup>a</sup>, R. C. R. Santos<sup>a,b</sup>, J. S. R. Hernández<sup>a</sup>, E. W. S. Caetano<sup>c</sup>, V. N. Freire<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030,  
60440-900 Fortaleza-CE Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará,  
60440-554 Fortaleza-CE, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, DEMEL, Campus Fortaleza,  
60040-531 Fortaleza-CE, Brazil

## Abstract

A combined study of vibrational and thermodynamic properties of metaboric acid (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> crystal polymorphs  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  were obtained through density functional theory (DFT) calculations in an attempt to resolve the conflicting assignments that currently exist in the literature for the different metaboric acid polymorphs. A complete correlation between the normal mode assignment and vibrational signatures to distinguish particular features of each metaboric acid polymorph, in particular those related to motions of the planar layers in  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, with a level of details surpassing essays based on previous published experimental works has been achieved. Besides, no DFT-based research work was published early on the (BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> polymorphs vibrational properties, and our DFT-simulated infrared and Raman spectra for all metaboric acid polymorphs agree very well with experiment. Comparison of the previous published experimental IR and Raman spectroscopic results with predictions from higher levels DFT calculations, allows identification of the in-plane and out-of-plane B-O bending modes. For example, the strongest measured (DFT-calculated) Raman modes of  $\alpha$ -(BOH)<sub>3</sub>O<sub>3</sub> at 591 and 797 cm<sup>-1</sup> (599 and 810 cm<sup>-1</sup>) are identified as vibrational signatures of breathing B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>/A<sub>g</sub> in-plane modes, while the shoulder in the lattice modes region at 135 (143) cm<sup>-1</sup> is the vibrational signature of the bending B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>1g</sub> out-of-plane mode. Phonon dispersion bands and their respective phonon densities of states were also evaluated for each system, as well as temperature-dependent curves for entropy, enthalpy, free energy, heat capacity and Debye temperature.



# Improved description of the structural and optoelectronic properties of DNA/RNA nucleobase anhydrous crystals: Experiment and dispersion-corrected density functional theory calculations

M. B. da Silva,<sup>1</sup> T. S. Francisco,<sup>2</sup> F. F. Maia, Jr.,<sup>3</sup> E. W. S. Caetano,<sup>4</sup> U. L. Fulco,<sup>5</sup> E. L. Albuquerque,<sup>5</sup> and V. N. Freire<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil*

<sup>2</sup>*Universidade Estadual Vale do Acaraú, Av. da Universidade, 850–Campus da Betânia, 62040-370, Sobral, CE, Brazil*

<sup>3</sup>*Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Av. Francisco Mota, 572, 59625-900, Mossoró, RN, Brazil*

<sup>4</sup>*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza, CE, Brazil*

<sup>5</sup>*Departamento de Biofísica e Farmacologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, RN, Brazil*

(Received 8 February 2017; published 17 August 2017)

The development of low cost and environmentally friendly organic electronic/optoelectronic devices has attracted a lot of interest. The integration of DNA and RNA nucleobases to improve the performance of organic light-emitting diodes has been proposed recently [Gomez *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 7105 (2014)], notwithstanding limited experimental and theoretical information on the optoelectronic properties of DNA/RNA thin films. As a contribution to an improved understanding of DNA/RNA-based devices in the solid state, we have performed in this paper dispersion corrected density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TDDFT) calculations to obtain the optimized geometries, Kohn-Sham band structures and orbitals, charge distribution, optical absorption, Frenkel exciton binding energies, and complex dielectric functions of the five DNA/RNA nucleobase anhydrous crystals, namely cytosine, guanine, adenine, thymine, and uracil. Optical absorption measurements on DNA/RNA nucleobase powders were also performed for comparison with the simulations. An improvement on the local density approximation (LDA) description of the lattice parameter estimates was achieved considering the generalized gradient approach (GGA) with a semiempirical dispersion correction scheme in comparison with structural x-ray data found in the literature. Energy gap correction using the  $\Delta$ -sol methodology provided a good agreement between theory and experimental estimates from our optical absorption data, greatly surpassing the quality of previous simulations. Effective masses for the carriers were also found, indicating that the guanine crystal as well as the cytosine one (although with some drawbacks) has potential applications in optoelectronics as a direct gap semiconductor, with the other nucleobases presenting either a semiconductor or an insulator character depending on the carrier type. The complex dielectric function exhibits a high degree of anisotropy for different states of light polarization relative to the molecular stacking planes, while the Frenkel exciton binding energy estimation for the adenine crystal is very close to the optical absorption experimental data.

DOI: [10.1103/PhysRevB.96.085206](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.085206)

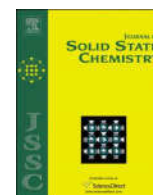
## I. INTRODUCTION

Only about ten years after the publication of the landmark work of Watson and Crick [1] on the helical DNA structure, Eley and Spivey [2] have proposed a pathway for rapid, one-dimensional charge separation in double-stranded DNA through  $\pi$ - $\pi$  interactions. The dream of using DNA as a nanoscale semiconductor was born [3–7], but after all these years, contradictory results were obtained: DNA can act as a high conduction wire [8], as a proximity induced superconductor [9], as a semiconductor [10], or even behave like an insulator [11,12]. DNA nucleobases, on the other hand, are demonstrating to be versatile materials in natural electronics (or bioelectronics) and photonics [6,13,14], a very promising field of research in which biological materials are employed to build environmentally friendly microelectronic and optoelectronic devices. In comparison with DNA, the electron affinities of the nucleobases cover a wider energy interval, giving additional room for the design of new applications.

Nevertheless, there are much fewer reports describing the use of nucleobases in bioelectronics than for DNA. A field effect transistor using a deoxyguanosine derivative was demonstrated by Maruccio *et al.* in 2003 [15], while adenine and guanine solid-state layers (SSLs) were used to produce an inorganic-organic gate dielectric in a biodegradable

field effect transistor [16]. An organic field effect transistor (OFET) incorporating guanine was shown to decrease contact resistance, leading to an increase in the saturation current, improving charge carrier mobility [17]. In particular, SSLs of the DNA bases thymine and adenine in bioorganic light-emitting diodes were reported [18]. On the other hand, guanine SSLs embedded in oxide dielectrics were shown to be able to capture hydrogen and work as a charge-trapping layer for inorganic and inorganic-field-effect transistors [19]. Recently, performance improvements of organic light-emitting diodes (OLEDs) using a cellulose/epoxy substrate and employing adenine SSLs as a hole injection layer were achieved [20].

It is worth remarking that highest occupied-lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO) energy gaps were considered in the theoretical description of all thin films of DNA nucleobases in the aforesaid devices, instead of taking into account the energy gaps of reduced dimension calculations using the corresponding nucleobase crystals as a starting point. As a matter of fact, molecular crystals such as those of the DNA/RNA nucleobases and amino acids have been extensively studied in the last few years [21]. In particular, our research group has consistently investigated the electronic, optical, and vibrational properties of several amino acid crystals using density functional theory (DFT) methods,



# Structural, electronic and optical properties of monoclinic $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements



Adailton A. Araújo-Filho<sup>a</sup>, Fábio L.R. Silva<sup>b</sup>, Ariete Righi<sup>b</sup>, Mauricélio B. da Silva<sup>a</sup>, Bruno P. Silva<sup>a</sup>, Ewerton W.S. Caetano<sup>c,\*</sup>, Valder N. Freire<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 31270-901, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza, CE, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Sodium trititanate  
Structural properties  
Optoelectronic properties  
DFT calculations  
X-ray diffraction  
Scanning electron microscopy  
UV–VIS spectroscopy

## ABSTRACT

Powder samples of bulk monoclinic sodium trititanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  were prepared carefully by solid state reaction, and its monoclinic  $P2_1/m$  crystal structure and morphology were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Moreover, the sodium trititanate main energy band gap was estimated as  $E_g=3.51 \pm 0.01$  eV employing UV–Vis spectroscopy, which is smaller than the measured 3.70 eV energy gap published previously by other authors. Aiming to achieve a better understanding of the experimental data, density functional theory (DFT) computations were performed within the local density and generalized gradient approximations (LDA and GGA, respectively) taking into account dispersion effects through the scheme of Tkatchenko and Scheffler (GGA+TS). Optimal lattice parameters, with deviations relative to measurements  $\Delta a=-0.06$  Å,  $\Delta b=0.02$  Å, and  $\Delta c=-0.09$  Å, were obtained at the GGA level, which was then used to simulate the sodium trititanate electronic and optical properties. Indirect band transitions have led to a theoretical gap energy value of about 3.25 eV. Our results, however, differ from pioneer DFT results with respect to the specific Brillouin zone vectors for which the indirect transition with smallest energy value occurs. Effective masses for electrons and holes were also estimated along a set of directions in reciprocal space. Lastly, our calculations revealed a relatively large degree of optical isotropy for the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  optical absorption and complex dielectric function.

## 1. Introduction

The expanding world market for rechargeable lithium ion batteries (LIBs) – amounting to about US\$ 30 billion in 2014 – will soon face a shortage due to the relative low abundance of lithium in the Earth's crust [1,2] leading to increasing production costs. In view of this, the development of sodium ion batteries (NIBs) has been pursued as Na is much more abundant and exhibits an alkali metal chemistry similar to Li [2,3]. Among the classes of Na-based materials being proposed as anodes for NIBs, sodium titanates are receiving considerable attention. Recently, sodium trititanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  was demonstrated as the lowest voltage oxide insertion electrode for sodium ion batteries ever reported [4]. Besides its importance for the development of improved rechargeable batteries, sodium trititanate is also a promising material for applications in the domain of ion exchangers, [5] photocatalysts, [6] bioactive ceramics [7] and sensors [8].

Sodium trititanate exists as bulk (3D) crystals (see Fig. 1), nanosheets, nanobelts, nano-wires and nanotubes. The bulk-like sodium trititanate crystal structure was first determined by Andersson and Wadsley [9] and refined by Yakubovich and Kireev [10] which confirmed the monoclinic character and the space group of the crystal with slightly different parameters. As elucidated by these authors [9,10], the bulk sodium trititanate structure consists of  $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$  layers which are held together by sodium ions which occur at two different crystallographic sites. The three independent Ti atoms have six anions in their nearest neighborhood, forming strongly distorted octahedra sharing their edges, which are the building blocks of the crystal structure. These blocks create ribbons approximately extended along the b-axis – see Fig. 1.



There are some theoretical works based on the density functional theory (DFT) formalism describing the structural and electronic properties of bulk  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [11–18]. However, none of them reported

\* Corresponding author.

E-mail address: [ewcaetano@gmail.com](mailto:ewcaetano@gmail.com) (E.W.S. Caetano).

## RESEARCH ARTICLE

# Polarized Raman, FTIR, and DFT study of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microcrystals

Fábio Lacerda Resende e Silva<sup>1</sup>  | Adailton Azevedo Araújo Filho<sup>2</sup> |  
Mauricélio Bezerra da Silva<sup>2</sup> | Karla Balzuweit<sup>1</sup> | Jean-Louis Bantignies<sup>3</sup> |  
Ewerton Wagner Santos Caetano<sup>4</sup> | Roberto Luiz Moreira<sup>1</sup> | Valder Nogueira Freire<sup>2</sup> |  
Ariete Righi<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte 31270-901, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Caixa Postal 6030, Fortaleza, CE 60455-760, Brazil

<sup>3</sup>Place Eugène Bataillon, Université de Montpellier II, Montpellier 34095, France

<sup>4</sup>Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 60040-531, Brazil

## Correspondence

Ariete Righi, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte 31270-901, Brazil.  
Email: righi@fisica.ufmg.br

## Funding information

FINEP; FAPEMIG; CAPES; CNPq, Grant/Award Number: 304781/2016-9

## Abstract

Sodium trititanate Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microcrystals were carefully prepared by sodium carbonate and titanium dioxide solid-state reaction and characterized by scanning and transmission electron microscopies, selected area electron diffraction, X-ray powder diffraction, and Raman and Fourier transform infrared spectroscopies. Electron microscopic techniques revealed that the samples were formed by elongated particles several microns long with broad size distributions. The zone axis and crystal growth direction of the elongated particles were determined by selected area electron diffraction. These results were useful for identifying the symmetries of the optical vibrational modes obtained by infrared absorption and polarized Raman scattering of oriented crystals. For a complete assignment of the depicted phonon modes, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman data were compared with theoretical data obtained from first-principles calculations within the framework of the density functional theory. A very nice agreement was established between the characteristic features of measured and calculated vibrational modes. In particular, all optical phonon modes of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> could be experimentally observed and assigned to their correct symmetries. These results must be useful for describing the physical behavior of the system and designing new technological applications.

## KEYWORDS

DFT calculations, infrared spectra, polarized Raman spectra, sodium trititanate, solid-state synthesis

## 1 | INTRODUCTION

Layered titanates with the M<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> formula, where M is mainly H, Li, Na, and K, crystallize usually into a monoclinic structure. They are composed of edge-sharing and strongly distorted TiO<sub>6</sub> octahedra, yielding ribbons whose thicknesses depend on the *n* value.<sup>[1]</sup> In this structure, the alkaline metals are located in the interlayer

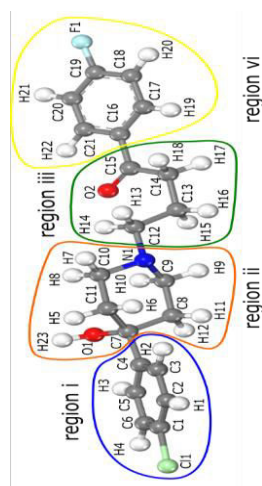
space. For *n* < 6, these materials present an open structure yielding a good ion exchange capacity,<sup>[2,3]</sup> and for *n* > 5, the adjacent layers are linked by corner sharing oxygen octahedra, forming a tunnel-like structure with a poor ion exchange ability.<sup>[3]</sup> The tunnel-like titanates exhibit better stability than the open ones.<sup>[1,2]</sup> The study of these materials has been motivated by their potential use in many technological applications, such as

# First Generation Antipsychotic Haloperidol: Optical Absorption Measurement and Structural, Electronic, and Optical Properties of its Anhydrous Monoclinic Crystal by First-Principle Approaches

Received 00th January 20xx,  
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/



The fifty years old first generation antipsychotic haloperidol is very effective on the positive symptoms therapy of schizophrenia and mania, but its solid state properties remains unveiled. To fill this gap, the anhydrous monoclinic crystal of haloperidol, was investigated through calculations employing the Density Functional Theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) including dispersion effects (TS). The optical absorption measurements revealed that the anhydrous monoclinic haloperidol crystal is a wide band gap material with 3.9 eV indirect main gap energy and with an optical absorption onset due to a Frenkel exciton with binding energy of 1.37 eV and a charge transfer exciton with binding energy of 0.47 eV. The DFT-GGA+TS modelling produced structural parameters in very good agreement with the X-ray data, with the calculated band gap energy smaller than the experimental data by about 37%, with a indirect band gap corresponding to  $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$  transition. After the  $\Delta$ -sol gap correction scheme, the main gap increases to 3.72 eV, almost matching the experimental gap estimate. Theoretical simulations within the time dependent DFT formalism, on the other hand, predict a Frenkel exciton with binding energy of 1.61 eV, about 17% larger than the experimental estimate. Electronic wavefunctions mainly originating from 2p states of oxygen (O1) and nitrogen (N1) atoms contribute to the highest valence energy band, while 2p states of C15, C16, C19, C21, and O2 atoms contribute most significantly to the lowest conduction energy bands. Analysis show that the unit cell is less stiff along the *b* direction than for the *a* and *c* directions. Finally, calculations point to a high degree of optical anisotropy for the absorption and complex dielectric function, with more structured curves for incident light polarized along the 100 and 001 directions.

## 1. Introduction

Haloperidol, 4-[4-(4-chlorophenyl)-4-hydroxypiperidin-1-yl]-1-(4-fluorophenyl)butan-1-one (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>ClFNO<sub>2</sub>), CID 3559, (see molecular structure in figure 1) was synthesized in 1958 by Janssen Pharmaceutical <sup>1</sup>, and is an effective agent in the therapy of the positive symptoms of schizophrenia, mania and neurological disorders. <sup>2,3</sup> In 1973, Larry L. Reed and John P. Schaefer published the first crystallographic data of haloperidol, which revealed a anhydrous monoclinic crystal form with four molecules displayed in it. <sup>4</sup> Also, to better understand the influence of crystal habit during the industrial tableting process and to bridge the gap between the haloperidol molecular structure and the crystal habit, Li Destri and colleagues (2011) used x-ray powder diffraction and computer calculations to

compare the deposited crystallographic structures with the commercial crystalline powder. <sup>5</sup> In 2014, Lalit Rajput observed an significant increase in haloperidol solubility in the mesylate salt form, after produced and analyse eleven distinct crystalline salts forms (oxalate, benzoate, salicylate, 4-hydroxybenzoate, 4-hydroxybenzoate ethyl acetate solvate, 3,4-dihydroxybenzoate, 3,5-dihydroxybenzoate, mesylate, besylate, and tosylate). <sup>6</sup> As Haloperidol remains the main antipsychotic used in clinic treatment of schizophrenia around the world, all information regarded not only to its pharmacological action, but also to its physical-chemical properties is of utmost importance to improve our understanding on this compound, always focusing on the rational development of new products. In this concern, recently, we have published a quantum analysis of the binding mode of haloperidol on the human dopamine receptor D3. <sup>7</sup> As observed in figure 2. when bond to this receptor, haloperidol molecule assumes a completely distinct spatial arrangement than observed in its crystal form, highlighting the importance of understanding its most basic crystal form properties. Nevertheless, to our knowledge, up to now there is any data in literature describing the structural, electronic and optical properties of any haloperidol crystal forms.

<sup>a</sup> Department of Physics at Federal University of Ceará, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil;

<sup>b</sup> Federal Rural University of the Semi-arid, Caraúbas, RN, Brazil

<sup>c</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology, 62800-000 Aracati, CE, Brazil

<sup>d</sup> Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>e</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology, 60040-531 Fortaleza, CE, Brazil.

Electronic Supplementary Information (ESI) available shows tables with experimental and DFT-TS atomic coordinates, bond lengths and angles; figures of partial density of states according to atom contribution at the conduction/valence band. See DOI: 10.1039/x0xx00000x



# Structural, electronic and optical properties of inhomogeneous $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys: a 2x2x2 (and beyond) supercell-based density functional theory description

F. W. Q. Almeida-Neto,<sup>†</sup> G. Santos-Castro,<sup>‡</sup> M. B. da Silva,<sup>‡</sup> J. S. de Sousa,<sup>\*,‡</sup>  
E. W. S. Caetano,<sup>¶</sup> P. Lima-Neto,<sup>†</sup> and V. N. Freire<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>*Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil*

<sup>‡</sup>*Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, 60440-900 Fortaleza-CE, Brazil*

<sup>¶</sup>*Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 60040-531 Fortaleza-CE, Brazil*

E-mail: jeanlex@fisica.ufc.br

## Abstract

After proposing the concept of homogeneous (*h*) and inhomogeneous (*i*)  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  alloys, the structural, electronic and optical properties of  $i\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  were investigated in this work through density functional theory (DFT) calculations. A set of crystal polymorphs for each Mg molar fraction  $x$  was obtained employing 2x2x2 (and going beyond) supercells. These polymorphs are characteristic of distinct solid phases that can co-exist in micro/nano-domains, exhibiting similar formation enthalpies for a given concentration  $x$ , but different electronic, optical and vibrational properties. Our approach is in striking contrast with the homogeneous  $h\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  alloy picture usually adopted, in which one single crystal structure is supposed to provide a good description of the bulk alloy physical properties. The DFT-simulated X-ray diffractograms of the distinct polymorphs are shown to be related with the broadening and shift of the X-ray diffractogram peaks of the respective *i*-alloy. Within this new picture,  $i\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}$  may have crystallites with eight possible lattice symmetries using a 2x2x2 supercell for its description, with band gaps varying between 3.26 eV (direct) and

4.46 eV (indirect). A detailed assessment of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  alloy band gap, optical absorption and dielectric constants related to the Mg molar fraction of each polymorph was performed, being obtained a structured band gap behavior with maxima and minima in the  $0.0 < x < 1.0$  range, which is in severe contrast with the Vegard's law rule of mixtures for a solid solution of two constituents and its bowing related departure. A direct-to-indirect band gap transition occurs in the  $0.072 \leq x \leq 0.1094$  range for the  $FM\bar{3}M$  symmetry of the  $i\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  alloy.

## Introduction

In bulk  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  alloys, one can consider the spatial distribution of the atomic constituents to be homogeneous or inhomogeneous. The homogeneous case  $h\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  is recognized when the whole bulk alloy structure is well described by a single crystallographic unit cell that can be easily determined through X-ray diffraction measurements. In contrast, the inhomogeneous alloy  $i\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  exhibits distinct crystallographic domains, giving rise to polymorphic micro/nano-regions (or even completely random distributions of the atomic constituents,

