ESTUDO TEÓRICO DA GEOMETRIA ESTRUTURAL E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO DIBORETO DE MAGNÉSIO (MgB_2)

THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL GEOMETRY AND ELECTRONIC PROPERTIES OF MAGNESIUM DIBORETH (MgB_2)

MATTJE, Vanessa Mendes¹; PINHEIRO, André Rodrigues²; PEREIRA, Douglas Henrique^{*3}

^{1,2,3} Colegiado de Química, Universidade Federal do Tocantins, Campus de Gurupi, 77410-530, Gurupi – Tocantins, Brasil

** Autor correspondente*
e-mail: doug@uft.edu.br

Received 04 August 2018; received in revised form 30 September 02, 07 2018; accepted 03 October 2018

RESUMO

O presente trabalho fez um estudo teórico molecular das propriedades estruturais e eletrônicas dos isômeros geométricos do diboreto de magnésio (MgB_2). O sistema possui características específicas, sendo muito promissor para aplicações tecnológicas, tais como em dispositivos geradores de imagens de ressonância magnética, motores e geradores. O mesmo ainda é empregado nas indústrias de aparelhos eletrônicos, em trens flutuantes (MAGLEV), energia elétrica e no Biomagnetismo. Os resultados demonstram que o isômero geométrico com o menor valor de energia é a espécie cíclica, sendo esta a mais estável. As entalpias padrões de formação encontradas foram de 205,38 Kcal mol⁻¹ e 45,66 Kcal mol⁻¹ para o MgB_2 -cíclico e para o B-Mg-B respectivamente. Por meio da análise dos orbitais moleculares de fronteira foi possível identificar a forma dos orbitais HOMO – LUMO e como os mesmos contribuem para as bandas ligantes e antiligantes e logo para as propriedades supercondutora do composto. Por último, a análise NBO, confirmou que o isômero geométrico mais estável é o MgB_2 -cíclico, apresentando mais interações entre os orbitais doadores e receptores.

Palavras-chave: MgB_2 , Energia, Estabilidade, FMO, NBOs

ABSTRACT

The present work made a molecular theoretical study of the structural and electronic properties of the geometric isomers of magnesium diboride (MgB_2). The systems have specific characteristics and are very promising for technological applications, such as magnetic resonance imaging devices, motors, and generators. The same is still used in the industries of electronic devices, floating trains (MAGLEV), electricity and Biomagnetism. The results show that the geometric isomer with the lowest energy value is the cyclic species, which is the most stable. The formation enthalpies found were 205.38 Kcal mol⁻¹ and 45.66 Kcal mol⁻¹ for MgB_2 -cyclic and for B-Mg-B respectively. By means of the analysis *Frontier Molecular Orbital* it was possible to identify the shape of the HOMO - LUMO orbitals and how they contribute to the ligand and anti-ligand bands and thus to the superconducting properties of the compound. Finally, the NBO analysis confirmed that the most stable geometric isomer is MgB_2 -cyclic, presenting more interactions between donor or receptor orbitals.

Keywords: MgB_2 , Energy, Stability, FMOs, NBOs

INTRODUÇÃO

Os estudos de supercondutores têm despertado interesse na comunidade científica, em relação ao seu potencial tecnológico, propriedades físicas e termodinâmicas, como por exemplo: estabilidade energética, condutividade térmica, elásticas, propriedades elétricas e estruturais (Tzeli e Mavridis, 2005 e Lee e Wright, 2004).

Devido à grande importância dos supercondutores, deve-se destacar um supercondutor, o diboreto de magnésio (MgB_2), que possui sua estrutura eletrônica em constante estudo e propriedades supercondutoras excelentes (Hirsch, 2001).

A princípio sintetizaram o MgB_2 , um composto intermetálico simples vendido por fornecedores de materiais inorgânicos por aproximadamente três dólares o grama (Branício, 2001). Já a sua composição em forma de pó, a cada dia vêm sendo explorada e estudada com o intuito de uma produção mais rentável e acessível. No entanto, essas propriedades do diboreto de magnésio são peculiares, sendo que ainda estão na fronteira entre a pesquisa e a sua produção industrial (Li e Dou, 2010).

As propriedades do MgB_2 fazem dele um material promissor para aplicações tecnológicas, devido apresentar resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura característica. Nessa vertente, quando usado em aparelhos eletroeletrônicos os dispositivos supercondutores proporcionariam a eficiência máxima, favorecendo que toda a energia elétrica seja consumida sem perdas com o efeito Joule. Outras aplicações do diboreto de magnésio são fruto de sua propriedade de diamagnetismo perfeito, fazendo deles essenciais na produção de altos campos magnéticos, podendo ser usado em trens flutuantes (MAGLEV) e até na detecção de campos magnéticos fracos, como por exemplo o Biomagnetismo, que detecta pequenos campos magnéticos gerados pelo corpo humano (CARNEIRO, 2000).

Assim, o MgB_2 vêm sendo usado cada vez mais, nas formas de dispositivos geradores de imagens, ressonância magnética, limitadores de corrente, geradores e motores (Tomsic *et al.*, 2007). Com o passar dos anos, houve um interesse em aumentar a densidade da corrente

crítica do MgB_2 , a 4.2 K e também aumentar a temperatura através da introdução de dopantes (Flükiger e Hossain, 2009). Logo os estudos têm sido otimizados quando se trata da adição de diversas fontes de carbono no *bulk* do MgB_2 (Agatsuma *et al.*, 2006; Yamamoto *et al.*, 2005 e Dou *et al.*, 2002). Com os avanços nas pesquisas em busca de diversas fontes de carbono para uma possível dopagem no MgB_2 , podemos destacar os compostos: carbono nanométrico (Mudgel *et al.*, 2009), nano SiC e grafeno (De Silva *et al.*, 2012), nanotubos de carbono (Dou *et al.*, 2003), carbeto de silício (Dilek *et al.*, 2011; Dou *et al.*, 2003), carboidratos (Kim *et al.*, 2006), carbeto de boro (Zhang *et al.*, 2012), hidrocarbonetos aromáticos (Yamada *et al.*, 2006), grafite (Xu *et al.*, 2004) e diamante (Zhao *et al.*, 2003).

Devido suas inúmeras aplicações trabalhos (Tzeli e Mavridis, 2005) vêm sendo realizados com o MgB_2 utilizando métodos quânticos como o QCISD/6-311G* e CCSD (T)/cc-pVTZ, em que, os autores prevêm diferentes estados fundamentais para a molécula, como por exemplo, 3B_1 e 1A_1 , respectivamente (Tzeli e Mavridis, 2005). Nesse contexto, surgem trabalhos (Lee e Wright, 2004) investigando e obtendo informações espectroscópicas sobre o MgB_2 . Vale ressaltar que encontrar a estrutura adequada da molécula pode endereçar o sucesso da pesquisa e dos avanços tecnológicos. Além das possibilidades estruturais do MgB_2 há também as propriedades eletrônicas dos compostos de Boro como o MgB_2 que despertam grande interesse. (Lee e Wright, 2004)

Deste modo, este trabalho teve por objetivo estudar as propriedades eletrônicas e estruturais dos isômeros geométricos da molécula de diboreto de magnésio: MgBB , BMgB , MgB_2 -cíclico, Figura 1.

Figura 1. – Representação estrutural dos isômeros do Diboreto de Magnésio: a) MgBB , b) BMgB e c) MgB_2 -cíclico.

MATERIAS E METODOS

Todas as estruturas foram otimizadas até seu mínimo de energia com o funcional híbrido de três parâmetros de troca e correlação de Becker e Lee, Yang e Parr (Becke, 1988 e Lee 1988), com função de base aug-cc-pVTZ. As frequências vibracionais foram obtidas no mesmo nível de teoria, B3LYP/aug-cc-pVTZ. Cálculos *single points* foram realizados com a geometria ótima nos níveis MP2, MP3, MP4, MP5 e CCSD(T) com a mesma função de base. Todas as análises mecânico-quânticas realizadas no trabalho usaram a função de onda no nível Coupled-Cluster.

Para avaliar melhor a estabilidade de uma ligação química, utilizou-se o método de Orbitais Naturais de Ligação, NBO - *Natural Bond Orbitals* (Glendening *et al.*, 2012). A análise permite avaliar a transferência de energia que ocorre de um orbital ligante para um antiligante, incluindo efeitos como de ressonância, eletrônico, estérico, hiperconjugação entre outros (Glendening *et al.*, 2012).

Todos os cálculos foram realizados usando o programa gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do trabalho se encontram divididos nas seguintes seções: geometria estrutural e frequências vibracionais; cálculos de energia; entalpia padrão de formação; orbitais moleculares de fronteira; análises NBOs e considerações finais.

GEOMETRIA ESTRUTURAL E FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

Para uma melhor compreensão da molécula de MgB_2 , foi realizado a elucidação da melhor geometria estrutural dos isômeros. Assim todas as geometrias foram otimizadas e as frequências vibracionais calculadas.

Os resultados dos cálculos das frequências vibracionais harmônicas das moléculas estudadas encontram-se representadas na Tabela 1. Os resultados evidenciam que o isômero Mg-B-B, apresenta uma frequência negativa com valor de $-136,314\text{ cm}^{-1}$ o que demonstra que essa espécie não está no seu mínimo de energia.

Os demais isômeros geométricos não apresentaram frequências imaginárias e somente estes foram consideradas nas etapas seguintes.

Tabela 1. Frequências encontradas, em cm^{-1} , para as espécies estudadas no trabalho no nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Molécula	1	2	3
B-Mg-B	65,885	65,885	414,009
Mg-B-B	-136,314	84,114	1040,096
MgB ₂ -cíclico	438,122	485,209	*

Além do estudo de frequências também foram investigados os comprimentos de ligação para as espécies de interesse, Tabela 2. As moléculas diatômicas B₂ e MgB foram calculadas para fornecer parâmetros comparativos para os isômeros. Os resultados demonstram que para a espécie B-Mg-B houve um aumento na ligação Mg-B de aproximadamente $0,115\text{ Å}$ quando comparado com a molécula diatômica Mg-B. Já para a espécie cíclica houve uma diminuição de aproximadamente $0,088\text{ Å}$ na ligação B-B e $0,220\text{ Å}$ para a ligação Mg-B, quando comparado com as moléculas diatômicas, tal resultado é fruto da formação do anel entre os átomos Mg, B e B, confirme representado na Figura 1c.

Tabela 2. Comprimentos de ligação, em Ångstrom, para os isômeros do diboreto de magnésio e para as espécies MgB e B₂. Os resultados foram obtidos pelo método B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Molécula	Mg-B	B-B
B-B	-	1,636
Mg-B	2,423	-
B-Mg-B	2,538	-
MgB ₂ -cíclico	2,202	1,548

CÁLCULOS DE ENERGIAS

Os resultados de energia para os métodos B3LYP, MP2, MP3, MP4, MP5 e CCSD (T), estão representados na Tabela 3. Fica evidente que para todos os métodos empregados o isômero geométrico que obteve o menor valor de energia foi o cíclico sendo esse a espécie mais estável. A diferença de energia entre os isômeros é significativa ficando acima de 70 kcal mol^{-1} para

todos os métodos.

Tabela 3. Energias, em Hartree, calculadas para os isômeros geométricos B-Mg-B e MgB₂-cíclico usando os métodos, B3LYP, MP2, MP3, MP4, MP5 e CCSD, com função de base aug-cc-pvTz.

Método	B-Mg-B	MgB ₂ -cíclico
B3LYP	-249,463779	-249,584002
MP2	-248,825352	-248,970110
MP3	-248,860959	-248,977337
MP4	-248,870487	-248,980732
MP5	-248,881426	-248,999799
CCSD(T)	-248,886157	-249,011692

Entre os métodos *ab initio* estudados, MP2, MP3, MP4, MP5 e CCSD(T), o que forneceu a menor energia para os sistemas foi o CCSD(T). Este resultado é fruto da teoria de Clusters empregada na metodologia (Morgon, 2007). Os resultados não foram comparados com o funcional B3LYP, pois o mesmo se deriva da teoria do funcional de densidade.

Os resultados entrados corroboram com a estrutura cristalina do sólido MgB₂ que é composta por triângulos isósceles idênticos como referenciado por Tzeli e Mavridis (2005). É importante ressaltar que cálculos de estados sólidos não foram realizados nesse trabalho e que o enfoque foi puramente molecular

ENTALPIA-PADRÃO DE FORMAÇÃO

Através da termoquímica do Gaussian foi possível calcular a entalpia de formação, $\Delta_f H(298,15)$, dos isômeros no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Usou-se os valores estabelecidos de $\Delta_f H(298,15)$ por Ochterski (2000), sendo para o Mg ($34,87 \pm 0,2$ Kcal mol⁻¹) e para o B ($136,2 \pm 0,2$ Kcal mol⁻¹).

A Tabela 4 evidencia os resultados obtidos para as espécies MgB₂-cíclico e B-Mg-B e também os resultados referenciados por Lee e Wright (2004) para o isômero cíclico. Os valores de entalpia de formação calculados foram de 205,38 Kcal mol⁻¹ para o sistema MgB₂-cíclico e de 45,66 Kcal mol⁻¹ para o B-Mg-B. Comparando o resultado encontrado de entalpia de formação para o isômero cíclico com os da literatura, pode-se verificar uma pequena diferença quando comparados resultado das metodologias adotadas. É importante citar que não foram encontrados valores experimentais de entalpia de formação das espécies estudadas e por isso não houve comparação com os valores experimentais. Os

resultados calculados também podem ser usado como referência para outros estudos visto que o nível utilizado é no trabalho é de alta acuracidade.

Tabela 4. Entalpia de formação ($\Delta_f H$ em Kcal mol⁻¹) para os isômeros geométricos MgB₂-cíclico e B-Mg-B.

Molécula	$\Delta_f H(298,15)$	$\Delta_f H(298,15)$ (a)
B-Mg-B	45,66	-
MgB ₂ - cíclico	205,38	$194,3 \pm 0,2$

Nota: (a) Dados obtidos a partir da referência Lee e Wright (2004).

ORBITAIS MOLECULARES DE FRONTEIRA

Com a intenção de elucidar a reatividade química em nível atômico, surgiram os orbitais moleculares de fronteira (FMO: *Frontier Molecular Orbital*). Através desse conceito foi possível prever a posição mais reativa sobre as espécies químicas, sendo capaz de analisar a densidade eletrônica através dos orbitais das moléculas (Pereira *et al.*, 2016).

Segundo Fukui, o HOMO ou o LUMO podem não ser adequados para uma dada reação, mas, certamente o próximo orbital ou qualquer orbital que tem energia muito próxima do HOMO ou do LUMO poderia ser usado (Pereira *et al.*, 2016). Tendo em vista a grande importância dos orbitais de fronteira, cálculos dos mesmos foram realizados para as espécies MgB₂-cíclico e B-Mg-B, Figura 2.

Figura 2. – Orbitais Moleculares de Fronteira para a) MgB₂-Cíclico e b) B-Mg-B.

Através da Figura 2, observa-se que os isômeros MgB₂-cíclico e B-Mg-B apresentam o orbital HOMO no formato π no plano da molécula.

A forma dos orbitais evidencia a formação de bandas π ligante e também anti-ligantes. Uma possível explicação para esse composto apresentar propriedades de supercondução são devido suas bandas que estão ligadas em camadas de átomos de boro adjacentes, em que a sua densidade de carga estende-se nas direções paralelas e também nas direções perpendiculares aos planos dos átomos de Boro, favorecendo a origem de estados de condução tridimensionais. A Figura 2 mostra a o formato dos orbitais e essa tendência.

Além disso, é necessário levar em consideração o potencial atrativo dos íons Mg²⁺, que favorece a transferência de cargas das entre as bandas.

ORBITAIS NATURAIS DE LIGAÇÃO (NBO)

Foi realizada a análise dos orbitais naturais de ligação, NBOs, com a finalidade de avaliar as principais interações estabilizadoras que ocorrem entre os NBOs formalmente ocupados e desocupados.

Nas tabelas 5-7 estão representadas as principais interações para as moléculas B₂, B-Mg-B e MgB₂-cíclico.

Tabela 5. Energia de estabilização de segunda ordem (ΔE^2 em kcal.mol⁻¹), diferenças de energia entre orbitais ($\epsilon_i - \epsilon_j$), e elementos da matriz de Fock ($F(i,j)$), do B₂.

NBO doador	NBO receptor	ΔE^2 kcal.mol	($\epsilon_i - \epsilon_j$)	F(i,j) u.a
σ B1-B2	π^* B1-B2	150,57	0,55	0,256
π B1-B2	$n\sigma^*$ B1	5,96	0,77	0,065
π B1-B2	$n\sigma^*$ B2	5,33	0,77	0,061
π B1-B2	σ^* B1-B2	165,54	0,64	0,291
π B1-B2	π^* B1-B2	11,42	0,22	0,045

Tabela 6. Energia de estabilização de segunda ordem (ΔE^2 em kcal.mol⁻¹), diferenças de energia entre orbitais ($\epsilon_i - \epsilon_j$), e elementos da matriz de Fock ($F(i,j)$), do B-Mg-B.

NBO doador	NBO receptor	ΔE^2	($\epsilon_i - \epsilon_j$)	F(i,j) u.a
$n\sigma$ B3	σ^* Mg1-B2	5,10	0,54	0,054
$n\pi$ B3	σ^* Mg1-B2	178,86	0,23	0,183
$n\sigma$ B3	$n\pi$ B3	8,90	0,31	0,089
σ Mg1-B2	$n\pi$ B3	3,00	0,17	0,038

Tabela 7. Energia de estabilização de segunda ordem (ΔE^2 em kcal.mol⁻¹), diferenças de energia entre orbitais ($\epsilon_i - \epsilon_j$), e elementos da matriz de Fock ($F(i,j)$), do MgB₂-cíclico.

NBO doador	NBO receptor	ΔE^2	($\epsilon_i - \epsilon_j$)	F(i,j) u.a
σ Mg1-B2	$n\sigma^*$ B3	214,55	0,29	0,229
σ Mg1-B2	π^* B2-B3	61,28	0,30	0,133
σ B2-B3	σ Mg1-B2	20,59	0,43	0,160
σ B2-B3	σ^* Mg1-B2	4,64	0,75	0,015
σ B2-B3	π^* B2-B3	25,51	0,72	0,125
π B2-B3	σ Mg1-B2	6,29	0,05	0,027
π B2-B3	$n\sigma^*$ B3	15,26	0,34	0,069
π B2-B3	σ^* Mg1-B2	34,27	0,38	0,103
π B2-B3	σ^* B2-B3	21,18	0,88	0,127

As interações mais intensas para a molécula diatômica B₂, Tabela 5, ocorrem entre orbitais *sigmas* (σ) para *pi* antiligante (σ B1-B2 $\rightarrow$ π^* B1-B2) e também (π B1- B2 $\rightarrow$ σ^* B1- B2). Essas interações são fruto da interação dos orbitais p desocupados do átomo de Boro.

Para a espécie B-Mg-B, Tabela 6, a interação mais intensa, 178,86 kcal mol⁻¹, acontece entre o orbital π do boro com o orbital σ^* da ligação Mg-B do outro átomo, ($n\pi$ B3 $\rightarrow$ σ^* Mg1-B2). Essa interação entre os orbitais evidencia que o orbital p vazio do átomo de boro influência na estabilidade das moléculas.

Para o isômero cíclico, Tabela 7, há uma forte interação entre os orbitais ligantes e antiligantes, (σ Mg1- B2 $\rightarrow$ π^* B2- B3), (σ Mg1- B2 $\rightarrow$ $n\sigma^*$ B3) ambos com altas energias de estabilização 61,28 Kcal mol⁻¹ e 214,55 Kcal mol⁻¹, respectivamente. Outras interações com valores de energias de estabilização significativas são: (π B2 - B3 $\rightarrow$ σ^* B3), (π B2 - B3 $\rightarrow$ σ^* Mg1- B2) e (π B2 - B3 $\rightarrow$ σ^* B2- B3). Essas interações acontecem devido a estrutura eletrônica do átomo de Boro como mencionado anteriormente.

Para a espécie Mg-B os resultados não aparecem representados, pois não houve nenhuma interação significativa entre os orbitais, acima de 3 kcal mol⁻¹ (ΔE^2).

Os resultados de NBO confirmam que o isômero geométrico mais estável é o MgB₂-cíclico, uma vez que ele apresenta um maior número de interações entre o NBO doador e receptor e energias de estabilização superiores e mais significativas do que os outros isômeros.

O resultado de NBO vão de encontro com os resultados anteriores obtidos.

CONCLUSÕES

O trabalho evidenciou que entre os isômeros estudados o mais estável é o MgB₂-cíclico, pois é a espécie que apresentou o menor valor de energia para todos os métodos empregados.

As entalpias de formação encontrada para os isômeros MgB₂-cíclico e B-Mg-B foram de 205,38 Kcal mol⁻¹ e 45,66 Kcal mol⁻¹ respectivamente. Os resultados de entalpia foram calculados em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ e podem ser utilizados como referências, pois não foi encontrados valores experimentais para as espécies. Já Por meio da análise dos orbitais moleculares de fronteira foi possível identificar a forma dos orbitais HOMO e LUMO, além de aferir a forma das bandas ligantes e antiligante. Por fim através da análise NBO, verificou-se que o isômero MgB₂-cíclico apresenta mais interações entre os orbitais doadores e receptores estabilizando assim a estrutura.

AGRADECIMENTOS

O autor D. H. Pereira agradece o suporte financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, processo n. 446651/2014-1), a CAPES e a Universidade Federal do Tocantins-UFT, pois o desenvolvimento desta pesquisa contou com benefícios do Programa Novos Pesquisadores da UFT (PROPESQ/UFT). O autor também agradece o Centro Nacional de Processamento de alto Desempenho em São Paulo CENAPAD e a UNICAMP pelos recursos computacionais.

REFERÊNCIAS:

1. Agatsuma, K.; Furuse, M.; Umeda, M.; Fuchimo, S.; Lee, W. J.; Hur, J. M. *Trans. Appl. Supercond*, **2006**, 16, 1407.
2. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **38**, **1988**, 3098.
3. Branício, P. S. *Rev. Bras. Ensino Fis*, **2001**, 23,381.
4. Carneiro, A. A. O.; Ferreira, A.; Moraes, E. R.; Araújo, D. B.; Sosa, M.; Baffa, O.; *Rev. Bras. Ensino Fis*, **2000**, 22, 324.
5. De Silva, K. S. B. *Scripta Mater*, **2012**, 67, 802.
6. Dilek, T. J. *Supercond. Nov. Magn*, **2011**, 24, 495..
7. Dou, S. X. *Appl. Phys. Lett*, **2002**, 81,3419.
8. Dou, S.X. *J. Appl. Phys*, **2003**, 94, 1850.
9. Flükiger R.; Hossain, M. S. A.; Senatore C, **2009**, *Supercond. Sci. Tech*, 22,095016.
10. Glendening, E.D.; Landis, C.R.; Weinhold, F. *Rev. Comput. Mol. Sci*, **2012**, 2, 1.
11. Hirsch, J. E. *Phys. Lett. A*, **2001**, 282,392.
12. Kovác, P.; Husek, I.; Melišek, T.; Kopera, L.; Reissner, M. *Supercond. Sci. Tech*, **2010**, 23,1.065010.
13. Kim, J. H.; Zhou, S.; Hossain, M. S. A.; Pan, A. V. e Dou, S. X. *Appl. Phys. Lett*, **2006**, 89,142505.
14. Kitaguchi, H.; Kumakura, H.; and Togano, K. *Phys. C*. **2001**, 363
15. Kovác,P.; Dhallé M.; Melišek,T.; van Eck, H J N; Wessel, W A J; ten Haken, B; Hušek, I. *Supercond. Sci. Technol*, **2003**, 16.
16. Lee, C.; Yang, W. and Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
17. Lee, E. P. F.; Wright, T. G. *J. Phys. Chem*, **2004**, 108, 7424.
18. Li, W.; Dou, S. X. Superconducting properties of carbonaceous chemical doped MgB₂ Superconductor. ed A M Luiz (Rijeka, Croatia: InTech), **2010**, chapter 6.
19. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V.

- N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
20. Morgon, N. H.; Coutinho, K. Métodos de química teórica e modelagem molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, **2007**.
 21. Mudgel, M.; Chandra, V.; Ganesan, L. S. S.; Bhalla, G. L.; Kishan, H. and Awana, V. P. S. *J. Appl. Phys*, **2009**, 106, 033904.
 22. Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*, **2000**, 19, acessado em janeiro de 2018.
 23. Pereira, D. H.; Porta, F. A. L. ; Santiago, R. ; Garcia, D. R.; Ramalho, T. C. *Rev. Virt. Quím*, **2016**, 8, 425
 24. Tomsic, M.; Rindfleisch, M.; Yue, J.J.; McFadden, K.; Phillips, J.; Sumption, M. D.; Bhatia, M., Bohnenstiehl, S. D.; and Collings, E. W. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2007**, 4, 250.
 25. Tzeli, D., Mavridis, A. *J. Phys. Chem*, **2005**, 109, 10663.
 26. Xu, H. L. *China Phys. Lett*, **2004**, 21, 2511.
 27. Yamada, H.; Hirakawa, M.; Kumakura, H.; and Kitaguchi, H. *Supercond. Sci. Tech.y.* **2006**, 19, 175..
 28. Yamamoto, A.; Shimoyama, J.; Ueda, S.; Iwayama, I.; Horii, S. and Kishio, K. *Supercond. Sci. Tech*, **2005**, 18, 1323.
 29. Yamamoto, A.; Shimoyama, J.; Ueda, S.; Katsura, Y.; Iwayama, I.; Horii, S. and Kishio, K. *Appl. Phys. Lett*, **2005**, 86, 1.937991.
 30. Zhang, Y. B.; Shan, X.J.; Bai, X. W.; Liu, T.Y.; Zhu, H. M. and Cai, C.B. *Supercond. Sci. Tech*, **2012**, 25, 095003.
 31. Zhao, Y.; Cheng, C.H. *Appl. Phys. Lett*, **2003**, 83, 1.1606884.