

Modelos Teóricos para explicar o crescimento de DLC, de acordo com o tamanho da cadeia

Gustavo Doretto Ribeiro¹, Vladimir Jesus Trava-Airoldi², Patrícia R. P. Barreto²

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

gustavo.doretto@outlook.com

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

Resumo. *Nesse trabalho propomos modelos teóricos para o crescimento de DLC. Serão discutidas as propriedades geométricas e elétricas em função do tamanho da cadeia para sistemas unidimensionais (1-D), bidimensionais (2-D) e tridimensionais (3-D). Os resultados foram comparados com o heptano (C_7H_{16}) para o sistema unidimensional, o benzeno (C_6H_6) e naf-taleno ($C_{10}H_8$) para o modelo bidimensional e com o propano, 2,2-dimetil- (C_5H_{12}) para o sistema tridimensional, apresentando boa concordância entre eles.*

Palavras-chave: DLC; DFT; propriedades microscópicas; propriedades elétricas

1. Introdução

O elemento carbono pode apresentar diversas formas alotrópicas. A figura 1 apresenta algumas das formas alotrópicas mais importantes do carbono. Dentre elas, podemos citar o diamante, figura 1(a), grafite, figura 1(b), e carbono amorfo, figura 1(g).

Diamond-Like Carbon (DLC) é um material constituído por ligações C–H de grande interesse para a indústria de tecnologia, possuindo propriedades físicas e químicas muito interessantes como: alta resistência ao desgaste, estabilidade química, alta dureza mecânica e baixo coeficiente de atrito [ROBERTSON, 2002]. DLC é uma forma metaestável de carbono amorfo que contém uma fração significativa de ligações do tipo sp^3 [ROBERTSON, 2002] e suas propriedades físico-químicas estão relacionadas com os três estados de hibridização, principalmente sp^2 e sp^3 que dão origem a diversos tipos de carbono “amorfo” devido à presença do hidrogênio.

A partir das concentrações de hidrogênio e de hibridizações, pode-se classificar o DLC. Quando a concentração de hidrogênio é menor que 1%, tem-se carbono amorfo (a-C). Já para concentrações entre 10 e 60%, carbono amorfo hidrogenado (a-C:H). Filmes com alta concentração de sp^3 são denominados carbono amorfo tetraédrico (ta-C) [ROBERTSON, 2002].

Os modelos teóricos visam prever o comportamento do DLC a partir de suas composições. Nesse trabalho iremos discutir as propriedades geométricas e elétricas do DLC considerando sistemas unidimensionais (1-D), bidimensionais (2-D) e tridimensionais (3-D). Na seção 2 é

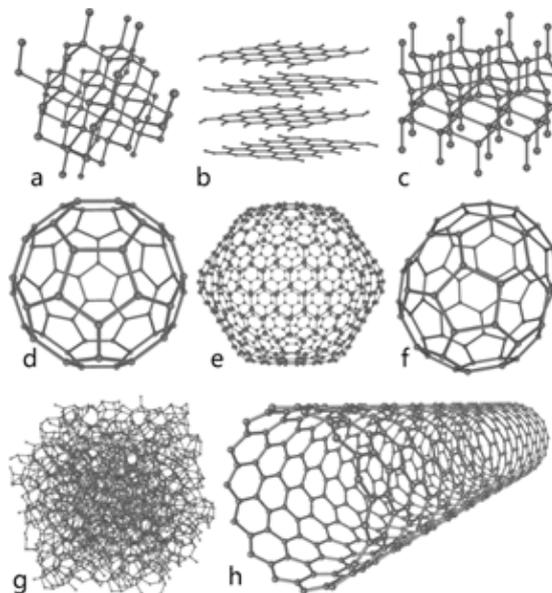


Figura 1. Formas alotrópicas do carbono: a) diamante, b) grafite, c) lonsdaleíta, d) C60 buckminsterfulereno, e) C540, fullerite, f) C70, g) carbono amorfo, e h) nanotubo de carbono [Fonte: wikipedia.com]

apresentada a metodologia empregada e os resultados são discutidos na seção 3 e, finalmente, nossas conclusões na seção 4.

2. Metodologia

Foi realizado um estudo sobre a variação entre as propriedades geométricas e elétricas de DLC em modelos unidimensionais (1-D), bidimensionais (2-D) e tridimensionais (3-D). Os cálculos foram realizados utilizando-se a teoria do funcional de densidade (DFT – “*Density Functional Theory*”) utilizando o funcional M06 na base 6-311g(d,p) através do código GAUSSIAN09 [GAUSSIAN09, 2009].

Foram considerados três modelos diferentes. No modelo unidimensional, trabalhou-se com uma variação entre 9 – 21 átomos de carbono, no modelo bidimensional utilizou-se entre 6 – 22 átomos de carbono, ao passo que o modelo tridimensional considerou de 5 – 21 átomos de carbono. Hidrogênios foram incluídos na cadeia a fim de estabilizar as ligações de carbono.

A figura 2 compara as geometrias entre os três modelos empregados com 17 átomos de carbono para os modelos 1-D e 3-D e 18 átomos de carbono para o modelo 2-D. É possível observar que no modelo unidimensional as ligações C–C formam uma linha, no modelo bidimensional elas forma um plano e no modelo tridimensional elas estão em todas as direções.

3. Resultados e Discussão

3.1. Estudo de cadeia para sistema 1-D

Foram estudadas cadeias com diferentes números de átomos de carbono, variando entre 9 – 21, considerando-se somente quantidades ímpares desses.

A tabela 1 resume os resultados para as grandezas geométricas e elétricas para os sistemas de diferentes quantidades de átomos.

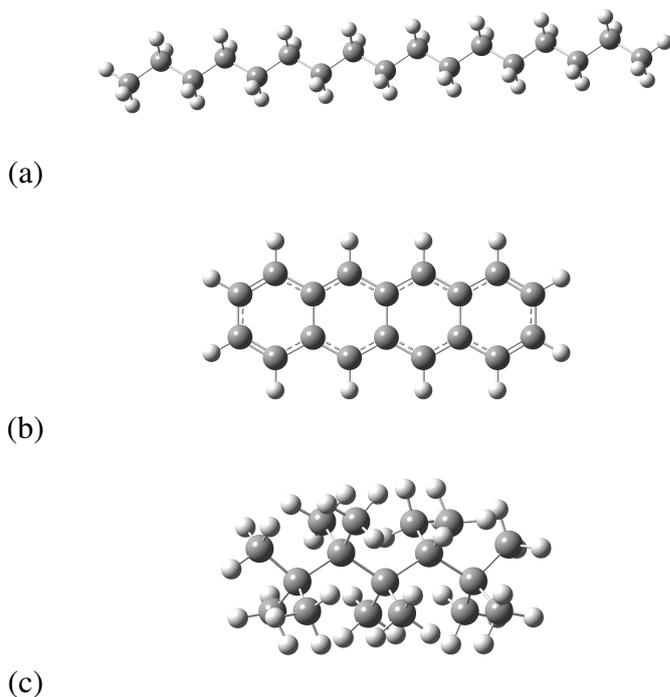


Figura 2. Comparação geométrica entre os modelos:(a) unidimensional , (b) bidimensional, (c) tridimensional. [Fonte: Produção do autor.]

Observam-se significativas variações nas distâncias interatômicas (comprimento de ligação) para sistemas contendo menos de 15 átomos de carbono. Porém, para sistemas contendo 15 ou mais átomos de carbono, observa-se uma tendência de estabilidade dessas distâncias, com a diminuição da incerteza. Também apresentam tendência de estabilidade dos ângulos \widehat{CCC} e \widehat{HCH} para sistemas com mais de 15 átomos de carbono bem como a diminuição da incerteza.

Da tabela 1, observa-se que o momento de dipolo (μ) permanece praticamente constante e as demais grandezas elétricas aumentam de acordo com o aumento do tamanho da cadeia. Isso é justificado pois são grandezas extensivas.

O modelo unidimensional foi comparado com dados experimentais para o heptano (C_7H_{16}), no que se refere a parâmetros geométricos, apresentando um erro inferior a 0.002 \AA na distância r_{CC} , de 0.02 \AA na distância r_{CH} , de 0.5° no ângulo \widehat{HCC} e de 0.9° no ângulo \widehat{CCC} .

A partir dos resultados para as propriedades apresentados na tabela 1 e levando-se em consideração o custo computacional, optou-se pela utilização de cadeias constituídas por 17 átomos de carbono.

Tabela 1. Parâmetros geométricos e momento de dipolo (μ), momento de quadruplo (Θ), polarizabilidade (α), energia de ponto zero (E_{ZPE}), energia de gap (E_{GAP}), energia total do sistema e tempo computacional, para cadeias de diferentes tamanhos.

N	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	A_{CCC} [deg]	A_{HCC} [deg]	α_{HCH} [deg]	μ [ua]	α [ua]	Θ [ua]	E_{ZPE} [kcal mol ⁻¹]	E_{GAP} [eV]	E [hartree]
9	1.5324 ± 0.0004	1.1018 ± 0.0013	113.2 ± 0.9	109.4 ± 1.0	107.1 ± 1.3	0.098	118.828	109.970	170.726	0.292	-355.057374
11	1.5323 ± 0.0004	1.1015 ± 0.0014	113.4 ± 0.6	109.3 ± 0.8	106.4 ± 0.7	0.098	144.957	133.819	206.141	0.287	-433.691942
13	1.5324 ± 0.0004	1.1020 ± 0.0012	113.4 ± 0.7	109.3 ± 0.8	106.5 ± 0.7	0.098	171.193	157.673	241.551	0.284	-512.326509
15	1.5325 ± 0.0003	1.1021 ± 0.0011	113.4 ± 0.7	109.3 ± 0.7	106.4 ± 0.7	0.098	197.484	181.528	276.958	0.282	-590.961075
17	1.5325 ± 0.0003	1.1021 ± 0.0011	113.4 ± 0.6	109.3 ± 0.7	106.3 0.6	0.098	223.816	205.384	312.355	0.280	-669.595613
19	1.5325 ± 0.0003	1.1022 ± 0.0010	113.5 ± 0.6	109.3 ± 0.7	106.3 ± 0.6	0.098	250.186	229.244	347.759	0.279	-748.230180
21	1.5325 ± 0.0003	1.1022 ± 0.0010	113.5 ± 0.6	109.3 ± 0.6	106.3 ± 0.6	0.098	276.579	253.105	383.164	0.278	-826.864748
C ₇ H ₁₄ (CCCBDB)	1.5340	1.1210	112.6	109.8			13.371				

3.2. Estudo de cadeia para sistema 2-D

Foram estudadas cadeias com diferentes números de átomos de carbono, variando entre 6 – 22, contando de quatro em quatro.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos para as propriedades geométricas e elétricas para diversos tamanhos de cadeias 2-D e comparando com dados de referência experimentais para o benzeno (C_6H_6) e o naftaleno ($C_{10}H_8$).

A partir da tabela 2, pode-se observar que o comprimento médio de ligação C–C não sofre grandes variações com o tamanho da cadeia e o desvio médio está na faixa de $0,02\text{Å}$, exceto para a cadeia de 6 átomos de carbono, onde esse desvio é de $0,002\text{Å}$. Já o comprimento médio da ligação C–H, tende a valores muito próximos e erros de $0,0007\text{Å}$, exceto para a cadeia contendo 14 átomos, a qual possui valor máximo de $0,0557\text{Å}$. Em relação ao ângulo \widehat{CCC} , seu valor médio e o desvio tendem a aumentar com o aumento do tamanho da cadeia. Para o ângulo \widehat{CCH} , o desvio varia de 0° , para cadeias de 6 átomos, para valor praticamente constante de $0,6^\circ$ para as demais cadeias. O mesmo comportamento observado para o ângulo \widehat{CCH} é notado para o ângulo \widehat{HCC} .

Para as propriedades elétricas, o momento de dipolo é nulo para todas as cadeias estudadas. A polarizabilidade, o momento de quadrupolo, a energia de ponto zero, bem como o módulo da energia total do sistema, tendem a aumentar com o tamanho da cadeia. Em relação à energia de GAP, esta tende a diminuir com o aumento da cadeia.

Comparando os nossos resultados com a referência, a cadeia de 6 átomos com o benzeno (C_6H_6) e cadeia de 10 átomos com o naftaleno ($C_{10}H_8$), observamos que estão de muito bom acordo. A diferença na ligação C–C inferior a $0,006\text{Å}$, ao passo que, para a ligação C–H, essa diferença é de $0,0016\text{Å}$ para o benzeno, em relação aos ângulos de ligação o erro máximo é de $0,78^\circ$ para o ângulo \widehat{CCC} do naftaleno. Em relação às propriedades elétricas, a diferença na ZPE é de $1,55\text{ kcal mol}^{-1}$, para o benzeno e de $2,49\text{ kcal mol}^{-1}$, para o naftaleno. Para a polarizabilidade esses erros são de 8,89 ua para o benzeno e de 12,49 ua para o naftaleno. Isso comprova que a metodologia utilizada está adequada para o modelo 2-D.

Optou-se por utilizar a cadeia com 18 átomos de carbono, pois seria a mais próxima ao modelo 1-D, e com tempo computacional mais adequado.

Tabela 2. Parâmetros geométricos e momento de dipolo (μ), momento de quadruplo (Θ), polarizabilidade (α), energia de ponto zero (E_{ZPE}), energia de gap (E_{GAP}), energia total do sistema e tempo computacional, para cadeias 2-D.

N	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	A_{CCC} [deg]	A_{HCC} [deg]	a_{HCC} [deg]	μ [ua]	α [ua]	Θ [ua]	E_{ZPE} [kcal mol ⁻¹]	E_{GAP} [eV]	E [hartree]
6	1,3911 ±0,0002	1,0856 ±0,0000	120,0 ±0,0	120,0 ±0,0	120,0 ±0,0	0,000	58,310	59,685	62,718	0,280	-232,2684859
10	1,4002 ±0,0202	1,0860 ±0,0007	120,2 ±0,8	120,2 ±0,7	119,6 ±0,6	0,000	104,918	96,500	92,092	0,252	-385,9271508
14	1,4028 ±0,0229	1,1167 ±0,0557	120,4 ±1,2	119,7 ±0,6	119,4 ±0,7	0,000	163,282	133,230	121,259	0,191	-539,5800200
18	1,4061 ±0,0231	1,0863 ±0,0008	120,5 ±1,3	119,5 ±0,6	119,3 ±0,7	0,000	233,697	169,848	150,315	0,182	-693,2306330
22	1,4074 ±0,0224	1,0864 ±0,0008	120,5 ±1,4	119,4 ±0,6	119,3 ±0,6	0,000	315,504	206,345	179,312	0,164	-846,8802166 n
C ₆ H ₆	1,397	1,084	120,0	120,0		0,000	67,200		61,164		
C ₁₀ H ₈ (CCCBDB)	1,4050		119,4				117,409		89,597		

3.3. Estudo de cadeia para sistema 3-D

Foram estudadas cadeias com diferentes números de átomos de carbono, variando entre 5 – 21, contando de três em três.

A tabela 3 abaixo apresenta os resultados obtidos para as propriedades geométricas e elétricas para diversos tamanhos de cadeias 3-D e comparando com dados de referência experimentais para o Propano, 2,2-dimetil- (C_5H_{12}).

A partir da tabela 3, pode-se observar que o comprimento médio de ligação C–C não sofre grandes variações com o tamanho da cadeia e o desvio médio tende a aumentar com o aumento da cadeia, sendo de 0,000Å para cadeia contendo 5 átomos e de 0,0491Å para cadeias contendo 20 átomos. Já o comprimento médio da ligação C–H, tende a valores muito próximos e o desvio médio tende a aumentar com o aumento da cadeia, sendo de 0,000Å para cadeia contendo 5 átomos e de 0,0030Å para cadeias contendo 20 átomos. Em relação ao ângulo \widehat{CCC} , este tende a manter-se em valor próximo a 109.4° e o desvio tende a aumentar com o aumento do tamanho da cadeia, sendo 0° para cadeia de 5 átomos e de 3.7° para cadeia de 20 átomos. Para o ângulo \widehat{CCH} , o valor médio tende a aumentar suavemente de acordo com o tamanho da cadeia, sendo de 111.3° para cadeia de 5 átomos e 112.2° para cadeia de 20 átomos, o desvio é praticamente nulo para cadeia de 5 átomos e tende a um valor médio de 1.5° para as demais cadeias. Para o ângulo \widehat{HCH} , o valor médio tende a diminuir suavemente de acordo com o tamanho da cadeia, sendo de 107.6° para cadeia de 5 átomos e 106.6° para cadeia de 20 átomos. Já o desvio é praticamente nulo para cadeia de 5 átomos e tende a aumentar gradativamente, atingindo o valor máximo de 0.9° para a cadeia de 20 átomos.

Para as propriedades elétricas, o momento de dipolo é nulo para cadeias de 5, 8 e 14 átomos e atinge valor máximo de 0.125 u.a. para cadeia de 17 átomos. A polarizabilidade, o momento de quadrupolo, a energia de ponto zero, bem como o módulo da energia total do sistema, tendem a aumentar com o tamanho da cadeia. Em relação à energia de GAP, esta tende a diminuir com o aumento da cadeia, sendo seu valor máximo igual a 0,699 u.a. para cadeia de 5 átomos e mínimo igual a 0,266 u.a. para cadeia de 20 átomos.

Comparando os nossos resultados com a referência, a cadeia de 5 átomos com o Propano, 2,2-dimetil- (C_5H_{12}) [CCCBDB], observamos que estão de bom acordo, havendo diferença na ligação C–C de 0.0079Å, ao passo que para a ligação C–H essa diferença é de 0.0196Å. Em relação aos ângulos de ligação, o erro máximo é de 0.91° para o ângulo \widehat{CCH} e de 0.99° para o ângulo \widehat{HCH} . Em relação às propriedades elétricas, a diferença na ZPE é de 4.12 kcal mol⁻¹. Para a polarizabilidade esse erro é de 9.92 ua. Isso comprova que a metodologia utilizada está adequada para o modelo 3-D.

Optou-se por utilizar a cadeia com 17 átomos de carbono, pois esta teria o mesmo número de átomos de carbono do sistema 1-D e próxima da cadeia 2-D, a qual é constituída por 18 átomos de carbono.

3.4. Comparação entre os Modelos Uni, Bi e Tri-dimensionais

A tabela 4 compara os modelos 1-D, contendo 17 átomos de carbono, o modelo 2-D, contendo 18 átomos de carbono e o modelo 3-D, contendo 17 átomos de carbono, em relação às propriedades já apresentadas.

Podemos observar pela tabela que o comprimento médio da ligação C–C apresenta valor mínimo para sistema 2-D igual a 1.4061Å e há tendência de aumento do desvio médio de acordo com o modelo, sendo mínimo para 1-D igual a 0.0003Å e máximo para 3-D igual a 0.0027Å. Em relação ao comprimento médio de ligação C–H, também obteve-se valor mínimo para o sistema 2-D e o desvio médio tende a aumentar, indo de 0.001Å no sistema 1-D para 0.0027Å no sistema 3-D. Em relação ao ângulo de ligação \widehat{CCC} , o valor médio máximo foi obtido para o sistema 2-D e igual a 120.5° e o desvio médio tende a aumentar indo de 0.6° para o sistema 1-D para 3.7° para o sistema 3-D. O ângulo \widehat{CCH} foi mínimo para o sistema 1-D e igual a 109.3° e máximo para o sistema 2-D e igual a 119.5°. Já o desvio médio mínimo de 0.6° foi obtido para o sistema 2-D e máximo igual a 3.7° para o sistema 3-D. Em relação ao ângulo \widehat{HCH} , este só pode ser comparado entre os sistemas 1-D e 3-D, pois o mesmo não existe no sistema 2-D. O valor médio e o desvio médio de \widehat{HCH} praticamente não se alteraram comparativamente entre os sistemas 1-D e 3-D.

Em relação às propriedades elétricas, o momento de dipolo é nulo para o sistema 2-D e máximo para o sistema 3-D igual a 0.125 u.a., a polarizabilidade não sofreu variação significativa entre os sistemas 1-D e 2-D e assume valor mínimo para sistema 3-D igual a 192.318 u.a. O momento de quadrupolo possui valor mínimo para sistema 2-D igual a 169.848 u.a e máximo para sistema 1-D igual a 205.384 u.a. Já a energia de ponto-zero possui valores muito próximos para 1-D e 3-D e um valor mínimo, cerca de 50% menor que os demais, para o sistema 2-D e igual a 150.315 kcal.mol⁻¹, pois o número de modos vibracionais são menores. A energia de GAP possui valor mínimo para o sistema 2-D igual a 0,182eV e máximo para sistema 1-D igual a 0.280eV, porém o valor obtido para sistema 1-D é bem próximo do sistema 3-D que é de 0.274eV.

O módulo da energia do sistema para sistemas 1-D e 3-D assume valores próximos, pois esses sistemas têm o mesmo número de átomos, 53 no total, sendo 17 carbonos e 36 hidrogênios. A diferença de energia entre os sistemas 1-D e 3-D é de -58.73 kcal mol⁻¹. Não é possível comparar os valores absolutos da energia total nos sistemas 1-D/3-D com o sistema 2-D, pois o último tem 30 átomos no total, sendo 18 carbonos e 12 hidrogênios. Outro fator difícil de comparar é o tempo computacional, pois os cálculos foram realizados em máquinas diferentes.

A figura 3 faz uma comparação da densidade eletrônica para esses sistemas. Observa-se que o modelo 3-D possui um caráter mais positivo enquanto que o modelo 2-D possuem um caráter mais negativo centrado nos carbonos e mais positivo nas bordas. Os contornos também são apresentados na figura.

Tabela 3. Parâmetros geométricos e momento de dipolo (μ), momento de quadruplo (Θ), polarizabilidade (α), energia de ponto zero (E_{ZPE}), energia de gap (E_{GAP}), energia total do sistema e tempo computacional, para cadeias 3-D.

N	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	A_{CCC} [deg]	A_{HCC} [deg]	a_{HCH} [deg]	μ [ua]	α [ua]	Θ [ua]	E_{ZPE} [kcal mol ⁻¹]	E_{GAP} [eV]	E [hartree]
5	1,5291 $\pm 0,0000$	1,0944 $\pm 0,0000$	109,5 $\pm 0,0$	111,3 $\pm 0,0$	107,6	0,000 $\pm 0,0$	59,172	61,358	100,275	0,699	-197,7921900
8	1,5405 $\pm 0,0107$	1,0934 $\pm 0,0007$	109,4 $\pm 2,0$	111,6 $\pm 1,2$	107,3 $\pm 0,5$	0,000	90,891	96,522	153,097	0,310	-315,7403533
11	1,5529 $\pm 0,0209$	1,0919 $\pm 0,0016$	109,4 $\pm 3,2$	111,8 $\pm 1,6$	107,0 $\pm 0,6$	0,059	123,853	131,759	206,909	0,296	-433,6701692
14	1,5633 $\pm 0,0324$	1,0906 $\pm 0,0022$	109,3 $\pm 3,4$	112,0 $\pm 1,6$	106,8 $\pm 0,7$	0,000	157,459	166,746	260,717	0,283	-551,5897666
17	1,5713 $\pm 0,0409$	1,0901 $\pm 0,0027$	109,4 $\pm 3,7$	112,1 $\pm 1,5$	106,7 $\pm 0,8$	0,125	192,318	201,461	314,161	0,274	-669,5020223
20	1,5774 $\pm 0,0491$	1,0896 $\pm 0,0030$	105,5 $\pm 0,7$	111,1 $\pm 2,6$	113,6 $\pm 1,6$	0,022	0,008	141,8542216	367,815	0,266	-787,4139666
C ₅ H ₁₂ (CCCBDB)	1,537	1,114		112,2	106,6	0,000	10,24		96,14873		

Tabela 4. Comparativo entre os modelos 1-D, 2-D e 3-D

Mod.	N	r_{CC} [Å]	r_{CH} [Å]	A_{CCC} [deg]	A_{HCC} [deg]	a_{HCH} [deg]	μ [ua]	α [ua]	Θ [ua]	E_{ZPE} [kcal mol ⁻¹]	E_{GAP} [eV]	E [hartree]
1D	17	1,532 $\pm 0,0003$	1,102 $\pm 0,0011$	113,4 $\pm 0,6$	109,3 $\pm 0,7$	106,3 $\pm 0,6$	0,098	223,816	205,384	312,355	0,280	-669,595613
2D	18	1,4061 $\pm 0,0231$	1,0863 $\pm 0,0008$	120,5 $\pm 1,3$	119,5 $\pm 0,6$	—	0,000	233,697	169,848	150,315	0,182	-693,2306330
3D	17	1,5713 $\pm 0,0409$	1,0901 $\pm 0,0027$	109,4 $\pm 3,7$	112,1 $\pm 1,5$	106,7 $\pm 0,8$	0,125	192,318	201,461	314,161	0,274	-669,5020223

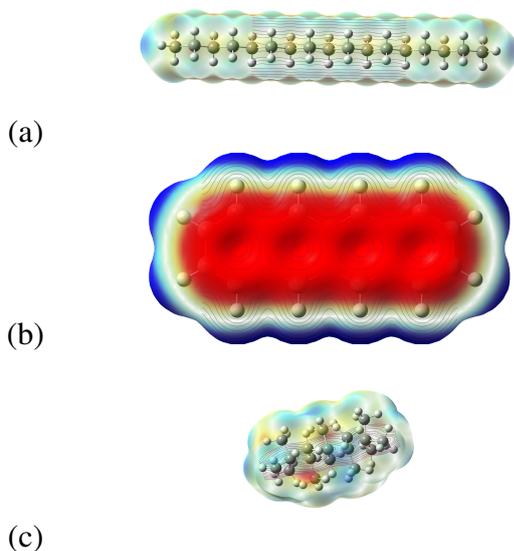


Figura 3. Comparação da densidade eletrônica para os modelos:(a) unidimensional dopado, (b) bidimensional, (c) tridimensional. Vermelho: -0.05, Azul: 0.05 [Fonte: Produção do autor.]

4. Conclusão

Do estudo de cadeias para sistemas 2-D e 3D, optou-se, respectivamente, por sistemas contendo 18 átomos de carbono e sistemas contendo 17 átomos de carbono. Com isso, os sistemas 1-D e 3-D possuiriam a mesma quantidade de átomos totais (53) e o sistema 2-D seria constituído por 30 átomos totais. Para os sistemas 2-D, observou-se um aumento no comprimento da ligação C – C com o aumento da cadeia enquanto as demais propriedades geométricas diminuem. Em relação às propriedades elétricas, a polarizabilidade, momento de quadrupolo, energia de ponto zero e energia total aumentam com o tamanho da cadeia, como esperado, enquanto que a energia de gap diminuiu com o aumento da cadeia. O sistema 2-D com 6 e 10 átomos de carbono foram comparados com a referência para o benzeno (C₆H₆) e naftaleno (C₁₀H₈), apresentado um bom acordo, comprovando que a escolha do método/base foi adequado. Para sistemas 3-D, as propriedades geométricas, assim como para os sistemas 2-D, não foram afetadas significativamente com a variação do tamanho da cadeia. Nesse caso o sistema com 5 átomos de carbono foi comparado com a referência do propano, 2,2-dimetil- (C₅H₁₂) apresentando erros máximos de 0.0196Å para a distancia C–H, e de 0.9926° para o ângulo \widehat{HCH} . Em relação as propriedades elétricas, os erros foram de 9.9241 ua na polarizabilidade e de 4.126 ua na energia de ponto zero. Também foi observado a diminuição da energia de gap com o aumento da cadeia

Agradecimentos: INPE, CAPES, FAPESP.

Referências

- CCCBDB, <https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp>. Acessado em: 14 de junho de 2022.
- GAUSSIAN09, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- JACOB W, Möller W. On the structure of thin hydrocarbon films. Applied Physics Letters. 1993 Sep 27;63(13):1771-3.
- ROBERTSON, J. review article in Mater. Sci. Eng. 2002;37:129.