

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO CORONENO COM DEFEITO TOPOLÓGICO**Vitor Augusto F. Torres<sup>1\*</sup>, Ana Cláudia M. Carvalho<sup>2</sup>

1. Graduando em Física pela Universidade Federal de São João Del Rei - UFSJ
2. Pesquisadora e professora da UFSJ - Departamento de Ciências Naturais/Orientadora

**Resumo**

Desde 2004, quando as folhas de grafeno foram experimentalmente isoladas e caracterizadas pela primeira vez, as pesquisas relacionadas às suas aplicações têm crescido devido às suas notáveis propriedades eletrônicas e estruturais. No entanto, durante alguns processos químicos usados para separar as folhas de grafeno, grupos funcionais podem ser encontrados na superfície, gerando o que é chamado de óxido de grafeno (OG). Neste trabalho teórico – considerando o OG com defeito estrutural – utilizamos como estrutura base a molécula de coroneno com um anel heptagonal em sua região central. Estamos interessados nas modificações nas propriedades estruturais e eletrônicas do OG modificado após a inclusão de átomos de carbono por átomos de nitrogênio (N), boro (B), fósforo (P), silício (Si) e Germânio (Ge). A geometria dessas moléculas na presença de B, N, P, Si e Ge foram obtidas pelo método semi-empírico PM6, considerando a Teoria Hartree-Fock. As propriedades eletrônicas foram obtidas utilizando-se a DFT através do funcional B3LYP com base 6-31G.

**Palavras-chave:** Nanoestruturas de óxido de grafeno; Hartree-Fock; Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

**Apoio financeiro:** UFSJ, CNPq, CAPES e FAPEMIG.

**Trabalho selecionado para a JNIC:** UFSJ.

**Introdução**

O grafite é uma forma alotrópica de carbono que consiste em várias camadas de grafeno onde os átomos de carbono são ordenados em uma estrutura cristalina, hexagonal, bidimensional e altamente estável. Por essas e outras características marcantes, como sua condutividade, muitos esforços têm sido feitos recentemente no desenvolvimento de dispositivos baseados neste material, como sensores biológicos e material fotocatalítico [1, 2, 3].

A esfoliação química do grafite tem sido usada como técnica para a obtenção de outra nanoestrutura igualmente interessante: o grafeno. Durante o processo de obtenção do grafeno, a partir da esfoliação do grafite, o material resultante sofre oxidação e o que é obtido no final é óxido de grafeno (OG). Esse processo de esfoliação e a ação de agentes oxidantes pode resultar em defeitos na rede hexagonal do grafeno e na inclusão de diversos grupos funcionais. Esses grupos podem ser utilizados como facilitadores na interação do OG com outros materiais, modificando suas propriedades [4, 5].

Propomos avaliar a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas do coroneno com um defeito topológico (anel heptagonal no centro) mediante a substituição de um átomo de carbono por um átomo de N, B, P, Si e Ge. À molécula modelo com defeito topológico demos o nome de OG\_hept. Os principais pontos a serem analisados são: (i) os elementos que mais estabilizam (ou desestabilizam) energeticamente as moléculas OG\_hept; (ii) quais elementos provocam as maiores modificações do valor do gap eletrônico em relação as moléculas originais (ou seja, sem nenhum heteroátomo); (iii) entre os elementos (N, B, P, Si e Ge) e os sítios substitucionais, quais deles geram as maiores modificações tanto na estabilidade, quanto nas propriedades eletrônicas das moléculas modelo.

**Metodologia**

Através de um estudo sistemático, foram introduzidos grupos funcionais oxigenados que foram definidos pelo modelo de Lerf-Klinowski, este é um modelo não estequiométrico, no qual a lâmina de OG possui os grupos funcionais epóxi, ácido carboxílico e hidroxila na estrutura do coroneno modificado (com um anel heptagonal, veja Figura 1) [6]. A definição de um conjunto de moléculas modelo foi determinada após os cálculos de otimização de geometria, onde foram escolhidas as três moléculas de menor energia total, nomeadas de moléculas A, B e C.

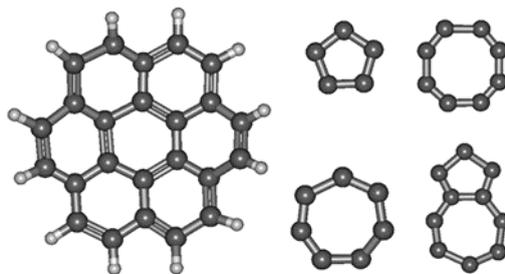


Figura 1. Possíveis defeitos topológicos que podem ser inseridos na estrutura do coroneno. Elas localizam-se na região central. Utilizamos esses anéis para simular regiões de defeitos no grafeno. No caso desse trabalho, inserimos um anel de sete lados (heptágono) na região central.

A partir dessas estruturas modificadas (exibidas na Figura 2), realizou-se a substituição de um átomo de carbono por um átomo de nitrogênio, boro, fósforo, silício e germânio, um por vez na molécula. Os sítios que estavam em contato com os grupos funcionais foram desconsiderados. Todas as otimizações de geometria das moléculas modelo foram realizadas através do método semi empírico *Parametric Method 6 (PM6)* [7, 8].

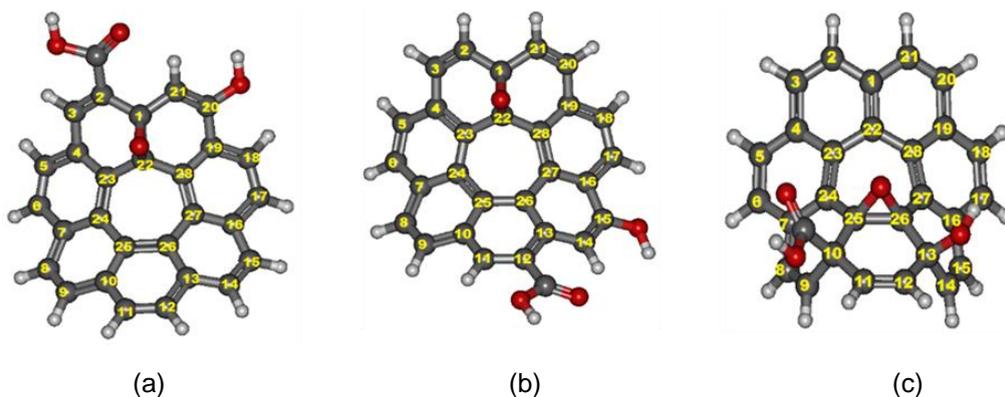


Figura 2: As nanoestruturas de óxido de grafeno desse trabalho foram nomeadas de moléculas (a) A, (b) B e (c) C, respectivamente. Note que as mesmas constituem-se de um defeito topológico (anel heptagonal em seu centro) rodeado de anéis hexagonais. Além disso, as moléculas modelos apresentam grupos funcionais os quais se encontram-se distribuídos em diferentes sítios.

Após a análise da estabilidade estrutural e energética, calcularam-se as propriedades eletrônicas e compararam-se esses resultados com os obtidos para os OG\_hept iniciais. Estes cálculos foram realizados utilizando-se técnicas baseadas na *Density Functional Theory (DFT)* [9, 10, 11].

## Resultados e Discussão

O gráfico da Figura 3, exibe o comportamento da energia total para uma das moléculas analisadas. Os elementos boro (B), nitrogênio (N), fósforo (P), silício (Si) e germânio (Ge) substituíram o carbono nos 24 sítios possíveis (um por vez) e os valores obtidos foram calculados pelo método B3LYP na base 6-31G. Nota-se que dependendo do elemento químico há uma estabilização da energia na molécula, independentemente do sítio substitucional.

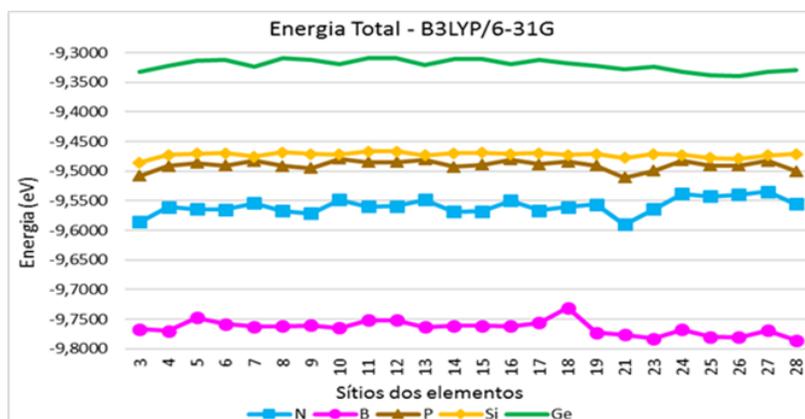


Figura 3. Energia total calculada pelo método B3LYP/6-31G para os elementos B, N, P, Si e Ge. Note que dependendo do elemento químico podemos ter maior estabilização energética. Note também que, para um mesmo elemento, o sítio substitucional não modifica significativamente a estabilidade da molécula.

Avaliando os resultados, podem-se notar dois extremos: (i) a inclusão do átomo de boro diminuiu a energia total do sistema independentemente do sítio. (ii) a inclusão do germânio, por outro lado, aumentou a energia total do oxigrafeno para qualquer sítio substitucional.

Com relação ao Gap Eletrônico das moléculas, a Figura 4 exemplifica o comportamento do gap eletrônico após a substituição dos átomos de carbono pelos elementos N, B, P, Si e Ge, em uma das moléculas analisadas. A partir dos dados obtidos pelo método B3LYP/6-31G, fica evidente o comportamento parecido dos dados da energia de band gap da molécula quando a substituição é feita pelo silício ou germânio. Percebe-se também a diferença nos valores dos gaps das moléculas quando os elementos substituintes são o nitrogênio, o boro e o fósforo. Podemos concluir que as estruturas na presença de N, B, P, Si e Ge possuem características semicondutoras.

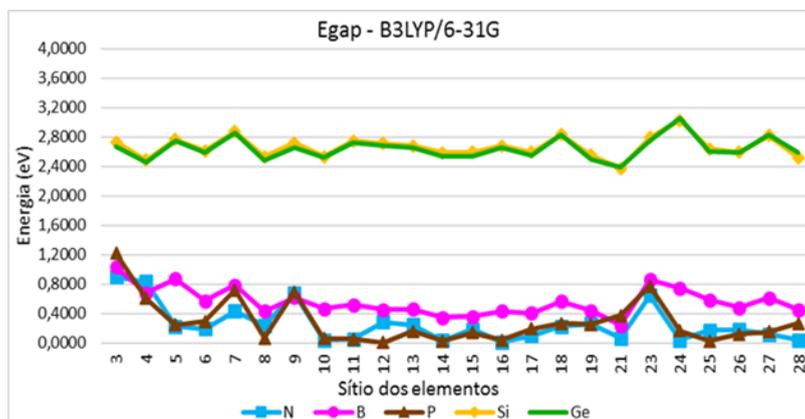


Figura 4. Valores de energia do gap eletrônico para os elementos N, B, P, Si e Ge, calculado pelo funcional B3LYP/6-31G. Os resultados mostram que, no caso do sítio substitucional para essa molécula, este não apresenta grande influência na variação da energia de bandgap. O mesmo comportamento não é mostrado no caso de diferentes elementos químicos. Os elementos Si e Ge apresentam valores bem próximos sendo os mais altos enquanto que para os demais elementos esses valores são menores se comparados ao Si, Ge e a estrutura inicial (não dopada).

No que diz respeito ao gap eletrônico, determinamos quais elementos foram mais eficazes em alterar o valor do mesmo nas moléculas OG\_hept (veja Tabela 1).

Tabela 1: Diminuição do gap eletrônico para cada molécula em relação ao substituinte utilizado (N, P, B, Si e Ge), os valores de gap foram obtidos pelo funcional B3LYP na base 6-31G. Os valores de gap foram comparados com as moléculas A, B e C sem os átomos substituintes.

Método <i>Density Functional Theory</i> (DFT- B3LYP/6-31G)						
Substituinte	Molécula	Diminuição do gap	Molécula	Diminuição do gap	Molécula	Diminuição do gap
Nitrogênio	A	91%	B	94%	C	92%
Fósforo	A	90%	B	88%	C	82%
Boro	A	81%	B	76%	C	65%
Silício	A	8%	B	7%	C	9%
Germânio	A	8%	B	3%	C	12%

Antes das substituições, os cálculos de estrutura eletrônica realizados via funcional B3LYP/6-31G mostraram que as moléculas A, B e C tinham valores para a energia de bangap de 3,0eV, 3,0eV e 3,6eV, respectivamente. Cada elemento utilizado conseguiu diminuir o valor do gap em uma porcentagem, como está exibido na Tabela 1. Note que os elementos que mais reduzem essa energia, para todas as moléculas, são o nitrogênio e o fósforo, e o que menos reduz é o germânio. A substituição por boro também retorna próximos aos elementos anteriores (N e P), promovendo uma melhora no aspecto da condutividade das moléculas OG\_hept.

Para os elementos Si e Ge, a diminuição do valor do gap é bastante inferior em comparação ao B, N e P. Esses valores apresentam-se próximos dos valores de energia de gap eletrônico das moléculas originais (sem os elementos químicos substituintes).

## Conclusões

Nesse trabalho foram estudadas três moléculas modelo para o OG\_hept com grupos funcionais (epóxi, ácido carboxílico e hidroxila) distribuídos em sítios distintos em cada molécula.

Analisando as energias totais em cada uma das moléculas e relacionando com os substituintes do carbono utilizados, pode-se afirmar que a substituição por boro nas moléculas as torna energeticamente mais estáveis. A substituição por nitrogênio fica em uma segunda posição no aspecto da estabilidade, seguido por fósforo e silício que retornam valores bem próximos. O germânio fica por último, tornando as moléculas menos estáveis energeticamente. Todavia, os valores que separam o boro e o germânio estão na ordem de 0,4eV, ou seja, em um geral todos os substituintes provocam a mesma modificação na energia total das moléculas.

Os resultados de estrutura eletrônica mostraram que o sítio substitucional não influencia tanto no gap eletrônico quanto o elemento químico. A diferença nos valores médio de gap entre os elementos Si e N chegam a 3eV (conforme Figura 4). Por outro lado, a maior diferença no valor do gap eletrônico provocado por sítios substitucionais diferentes em um mesmo elemento é de 1,2eV. Realçamos também que a substituição do carbono por nitrogênio é a mais eficiente na diminuição do valor do gap.

## Referências bibliográficas

- [1] LIU, M.; ZHANG, M.; HAO, R.; DU, T.; LI, T.; LI, Y. Disinfection byproduct formation and toxicity of graphene oxide in water treatment system. **Chemosphere**, 68-75, 2019.
- [2] WANG, Y.; LI, Z.; WANG, J.; LI, J. AND LIN, Y. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. **Cell Press**, 205-212, 2011.
- [3] JIANG, X.; NISAR, J.; PATHAK, B.; ZHAO, J.; AHUJA, R. Graphene oxide as a chemically tunable 2-D material for visible-light photocatalyst applications. **Jornal Of Catalysis**, 204-209, 2013.
- [4] WHITENER, JR K. E.; SHEEHAN, P.E. Graphene synthesis. **Diamond And Related Materials**, 25-34, 2014.
- [5] BENVINDO, E.V.F. Estudo estrutural e eletrônico da influência de dopantes em coronenos funcionalizados. **Dissertação (mestrado em Física) -Universidade Federal de Juiz de Fora**, Minas Gerais. 127, 2017.
- [6] POPOVE, A. IVAN; BOLDYREV I. ALEXANDER. Chemical bonding in coronene, isocoronene and circumcoronene. **European Journal Of Organic Chemistry**. 7, 2012.
- [7] STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal Of Molecular Modeling**, 12, 2007.
- [8] MENDONÇA, J.P.A. Estrutura, espectro e síntese de óxido de grafeno do ponto de vista computacional. **Dissertação (mestrado em Física) -Universidade Federal de Juiz de Fora**, Minas Gerais. 118, 2016.
- [9] COHEN, A. J.; SÁNCHEZ, P. M.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **American Chemical Society**, 289-320, 2011.
- [10] KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. **J. PHYS. CHEM.** 7, 1996.
- [11] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, 9, 1993.