

# Análisis DFT de las propiedades electrónicas de las hojas de grafeno y de nitruro de boro dopadas

Ernesto Chigo Anota

Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería Química

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México

(Recibido: 27 de noviembre de 2008; Aceptado: 2 de marzo de 2009)

Se investigan las propiedades electrónicas de la hoja de grafeno y hoja de nitruro de boro tipo coroneno ( $C_{24}H_{12}$ ) dopadas con un hexágono central de nitrógeno y carbono respectivamente, esto se hace usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la parametrización para el término de intercambio-correlación B3PW91 y base atómica de valencia dividida 6-31G(d). Para la estabilidad estructural se sigue el criterio de obtener frecuencias de vibración positivas. Además se reportan los parámetros de reactividad (potencial químico, dureza química e índice electrofílico), y densidad de estados electrónicos (DOS). Los resultados nos indican que la hoja de grafeno es semiconductor tanto antes como después de doparla, pero la de nitruro de boro pasa de aislante a semiconductor. Además según los parámetros de reactividad química dichos sistemas dopados favorecen más el proceso de fisisorción.

*Palabras claves:* Coroneno; Hoja de nitruro de boro; Teoría DFT

We have investigated the electronic properties of graphene and boron nitride sheet coronene-like ( $C_{24}H_{12}$ ) through the Density Functional Theory (DFT) with the functional of exchange-correlation of B3PW91 and the basis 6-31G(d). It has been calculated the optimal geometry, vibration frequencies (criterion of stability), dipolar moment, and reactivity parameters as chemical potential, hardness and electrofility index. The parameters obtained suggest that the graphene sheet shows semiconductor-like behavior despite of doping and the boron nitride sheet suffers a transformation from insulator-like to a semiconductor-like. In addition according to the parameters of chemical reactivity of these doped systems drive us better the process of physisorption.

*Keywords:* Coronene; Boron nitride sheet; DFT theory

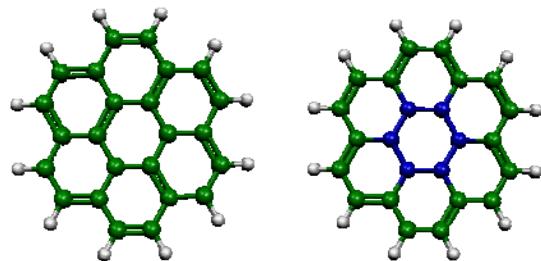
## 1. Antecedentes

Desde el descubrimiento del C<sub>60</sub> (carbono 60) en 1985 [1] hasta la predicción del nanotubo de nitruro de boro (BN) en 1994 por Rubio y *col.*,

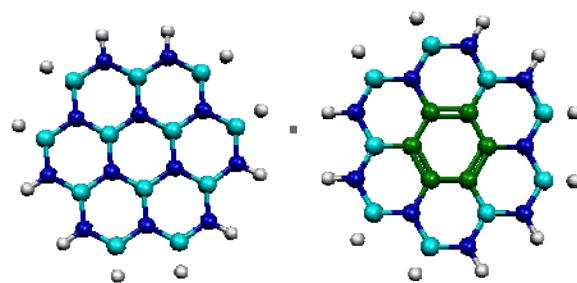
[2] y con el aislamiento de la hoja de grafeno en el 2004 y el nitruro de boro en el 2005 por Geim y *col.*, [3,4] las nanoestructuras han sido bastante atractivas por su diversidad de aplicaciones, entre las que se encuentran los detectores de gases [5] y posible aumento en la capacidad de almacenar información de los DVD'S [6], así como el comportamiento elástico en el grafeno [7] y aplicaciones nanoelectrónicas [8], entre otras.

Por otro lado, la presencia de defectos e impurezas que son químicamente activos pueden significativamente cambiar las propiedades de nanotubos de carbono de pared individual. Por ejemplo, el dopar al nanotubo de carbono con nitrógeno da origen a su modificación en su estructura [9] y otros cambios en su estructura: como el cambio de una red atómica a una tipo bambú [10,11].

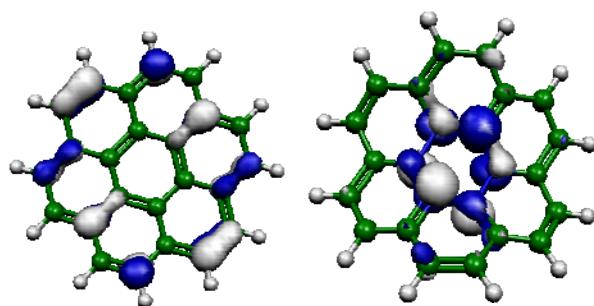
Por tal motivo, aquí realizamos una caracterización teórico-computacional de las propiedades electrónicas de la hoja de grafeno (tipo hidrocarburo coroneno ( $C_{24}H_{12}$ )) dopada con un hexágono de nitrógeno ( $C_{18}N_6H_{12}$ ) y de la hoja de nitruro de boro dopada con un hexágono de carbono ( $N_9C_3B_9C_3H_{12}$ ; ver figura 1 y 2). Dicha estructura de



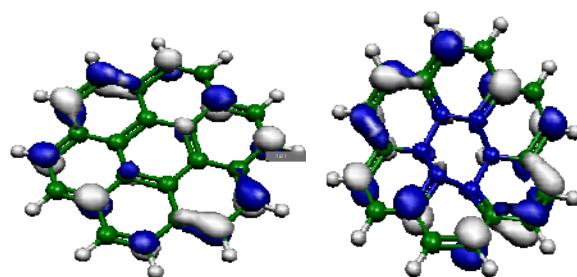
**Figura. 1 a)** Hoja de grafeno sin dopar (C: en verde; H en blanco); **b)** hoja de grafeno dopada con hexágono central de nitrógeno (en color azul).



**Figura. 2 a)** Hoja de nitruro de boro sin dopar estructura  $N_12B_{12}H_{12}$  (N: en color azul; B: en color celeste; H en blanco); **b)** hoja de nitruro de boro dopada con un hexágono de carbono (en color verde).



**Figura 3.** Orbital molecular HOMO, a) para el C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> optimizado b) C<sub>18</sub>N<sub>6</sub>H<sub>12</sub> optimizado.



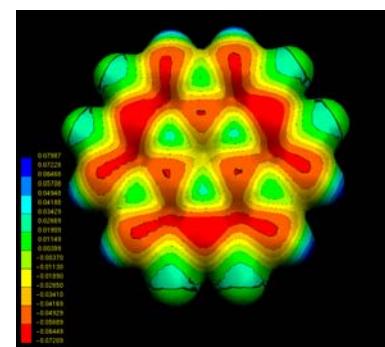
**Figura 4.** Orbital molecular LUMO, a) para C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> optimizado, b) C<sub>18</sub>N<sub>6</sub>H<sub>12</sub> optimizado.

coroneno se ha utilizado por Jeloaica y *col.*, [12] y por Okamoto y *col.*, [13] para investigar la adsorción de hidrógeno atómico y molecular respectivamente, sobre esas superficies.

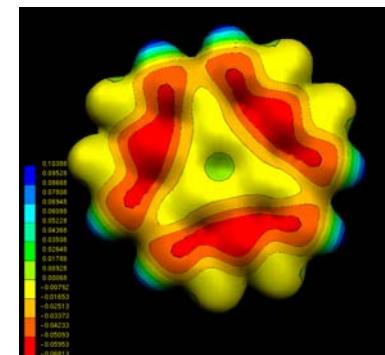
Para realizar dicho estudio haremos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [14], en la parametrización desarrollada por Becke y *col.*, (B3PW91) [15] para la funcional de intercambio-correlación y en la base atómica 6-31G(d) [16]. Obtenemos su geometría óptima (ángulo entre enlaces atómicos y longitudes de enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales de temperatura y presión, siendo además nuestro parámetro de estabilidad estructural) y parámetros de reactividad como potencial químico, dureza química y electrofilia, además reportamos la densidad de estados (DOS) tanto para la hoja de grafeno como para la hoja de nitruro de boro dopadas y no dopadas.

## 2. Procedimiento computacional

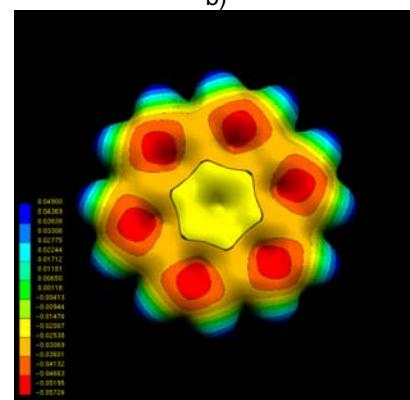
El estudio de las hojas de grafeno y nitruro de boro dopadas y no-dopadas se realizaron usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [14] desarrollada por Walter Kohn en la década de los 60's e implementada en el paquete molecular GAUSSIAN-98 revisión A.3 [17] para investigar su estructura electrónica. Se utilizó la funcional híbrida desarrollada por Becke y *col.*, B3PW91 (término de intercambio Becke + Hartree-Fock y el término de correlación de Perdew-Wang de 1991) para el término de intercambio-correlación y la base atómica desarrollada por



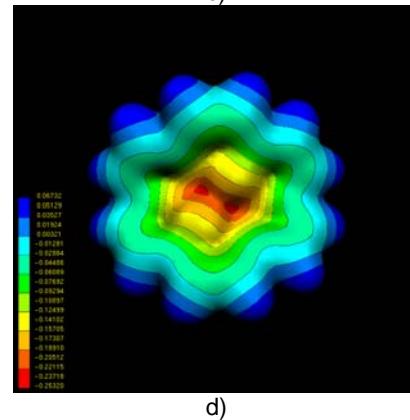
a)



b)

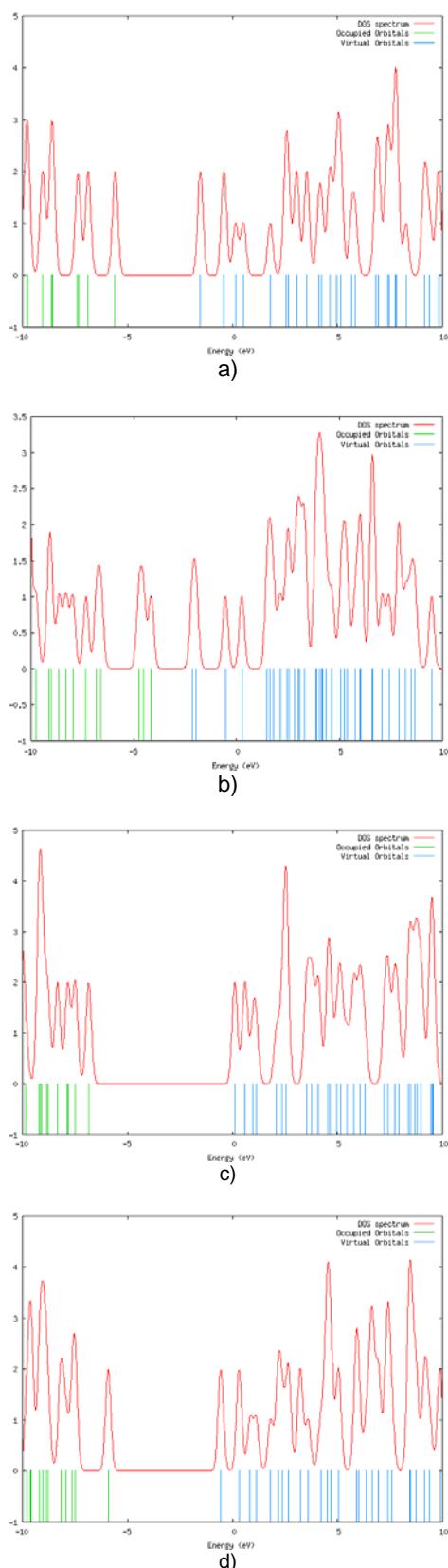


c)



d)

**Figura 5.** a) Superficie de potencial electrostático (u. a.) para la hoja N<sub>12</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>. b) para la hoja dopada con carbonos N<sub>9</sub>C<sub>3</sub>B<sub>9</sub>C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>. c) Superficie de potencial electrostático para la hoja C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>, d) para la hoja C<sub>18</sub>N<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.



**Figura 6.** Gráfica de la densidad de estados electrónicos, DOS (electrón/eV Vs Energía en eV) a) Hoja de grafeno no-dopada b) Hoja de grafeno dopada con hexágono central de nitrógeno c) Hoja de nitruro de boro no dopada d) Hoja de nitruro de boro dopada con hexágono central de carbono.

Pople y col., 6-31G(d) (base polarizada; para el C, B y N usa una función gaussiana primitiva  $s$ , 8 funciones gaussianas primitivas  $sp$ , y 6 funciones gaussianas primitivas de segundo orden para la descripción de átomos pesados, funciones  $d$  para el C, N y B y finalmente para el H usa 2 funciones gaussianas primitivas  $s$ ) [16] en el estado base singlete (Multiplicidad=1) y carga neutra ( $Q=0$ ).

Para la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas [18] y para la convergencia el criterio de RMS density matrix=1.00D-08, convergencia para las densidades electrónicas de los sistemas estudiados.

Los sistemas cuentan con un total 36 átomos (6 hexágonos de carbono-nitrógeno rodeando un hexágono central de nitrógeno para el sistema C18N6H12 (figura 1) y de 6 hexágonos de boro-nitrógeno rodeando un hexágono de carbono para el sistema N9C3B9C3H12 (figura 2), rodeados de 12 átomos de hidrógeno (para el procedimiento de pasivamiento) y con una distancia inicial de enlace para C-C de 1.41 Å, C-H=B-H=N-H de 1.1 Å y para el enlace B-N de 1.45 Å.

Por otro lado, para obtener los parámetros de reactividad se consideraron los orbitales moleculares HOMO y LUMO, siendo la dureza ( $\eta$ ) la diferencia entre HOMO y el LUMO [19], para el potencial químico se tiene  $\mu=(\text{LUMO}+\text{HOMO})/2$  [20] y para la electrofilia  $\varepsilon=\eta^2/2\mu$  [21].

### 3. Resultados y discusión

El nivel de optimización descrito anteriormente (B3PW91/6-31G(d)) usado para la geometría inicial da excelentes resultados comparados con los reportados para esta estructura coroneno (consultar Tabla 1), aunque presenta la hoja dopada con nitrógeno cierta irregularidad en los valores de enlace (Nitrógeno-Nitrógeno) por el reacomodo de los átomos en la red en comparación con el sistema original el cual es una molécula plana, es decir, solo se estudio el caso en donde la relajación se hace en el plano. Además el criterio de frecuencias de vibración positivas nos asegura la estabilidad de ambas hojas en condiciones normales de temperatura y presión. Asimismo la optimización de las estructuras conteniendo los hexágonos de nitrógeno (para el grafeno) y carbono (para el nitruro de boro) respectivamente tiene valores cercanos a las distancias de enlace de las estructuras sin dopar (geometría optimizada al mismo nivel de funcional y base), presentando similitud en los valores con respecto a hojas rectangulares [22] y las estudiadas por otra metodología [23].

Las figuras 3 y 4 representan los orbitales moleculares HOMO y LUMO para los casos no-dopado y dopado, respectivamente. Éstas muestran la contribución de los orbitales atómicos  $p_z$  del nitrógeno (para la hoja de grafeno), siendo el HOMO en el caso dopado el que presenta hibridación del tipo enlazante concentrado exclusivamente en el hexágono central (consistente con la concentración de la carga mostrada en la figura 5 c y d).

Para la hoja de nitruro de boro siguen contribuyendo los orbitales atómicos  $p_z$ , pero el orbital HOMO y LUMO en el caso no dopado es antienlazante y en la hoja dopada se observa ligera hibridación cercana al hexágono central tanto para el HOMO como para el LUMO (consistente con la concentración de la carga mostrada en la figura 5a y b). El análisis de las cargas por medio de la gráfica del potencial electrostático molecular nos indican que la hoja de nitruro de boro sin dopar presenta mayor zona electronegativa (en color rojo) que la hoja dopada localizándose sobre los hexágonos circundantes al hexágono central (figura 5a y 5b). Para el grafeno no-dopado la zona electronegativa se distribuye alrededor del hexágono central y en el caso dopado se localiza y se reduce al hexágono central formado por nitrógenos, es decir son más electronegativos los átomos de nitrógeno que el carbono (figura 5c y 5d), reduciendo con esto la zona de interacción para estudiar el proceso de adsorción.

Por otro lado, los sistemas circulares dopados con el hexágono de nitrógeno (para el grafeno) y carbono (para el nitruro de boro) presentan mayor polaridad por la introducción de los dopantes de  $2 \times 10^{-4}$  a  $1.248$  y de  $3.7 \times 10^{-3}$  a  $1.7 \times 10^{-2}$  Debye, respectivamente (según lo indicado por el momento dipolar, ver Tabla 2), indicándonos mayor grado de covalencia. Pero presenta una ligera disminución en su reactividad química según nos indica el potencial químico de aproximadamente el 11.0 y 7.0 %, respectivamente, pero de acuerdo con el índice electrofílico (considerado como parámetro de transferencia electrónica) nos indica que difícilmente se le podría adherir sobre superficie alguna molécula vía quimisorción dado que se observa una reducción de aproximadamente el 73 y 38 %, respectivamente prefiriendo el proceso de fisisorción, situación observada en estudios reportados por

Chigo y Salazar [23] y Castellanos y col., [25].

Por su parte en la gráfica de la densidad de estados electrónicos (DOS) observamos para el grafeno el mismo comportamiento de semiconductor disminuyendo de 4.06 (figura 6a) a 2.0 eV (figura 6b) antes y después de doparla, respectivamente y en el nitruro de boro un cambio en su comportamiento electrónico de aislante (6.958 eV, figura 6c) a semiconductor (5.35 eV, figura 6d), un comportamiento similar ha sido reportado en la adsorción de la molécula de agua por el nitruro de boro. En este estudio se presenta un cambio de 5.17 eV a 3.93 eV [23].

#### 4. Conclusiones

En este trabajo mediante el uso de la simulación computacional logramos concordar con lo reportado en la literatura sobre el comportamiento electrónico [3,4] y sobre la existencia de hojas de grafeno y nitruro de boro en condiciones normales de temperatura y presión.

Por otro lado, al igual que lo reportado en la literatura sobre el dopamiento de nanotubos de carbono con átomos de nitrógeno, podemos cambiar el comportamiento electrónico de la hoja de nitruro de boro de aislante a semiconductor, no así funciona para el caso del grafeno en donde permanece semiconductor, además de que con el dopamiento podemos localizar la polaridad de las hojas beneficiándonos en un mejor proceso de adsorción vía fisisorción según lo reportado por la reducción del valor numérico del índice electrofílico y observado en estudios reportados de la adsorción de la molécula de agua por el nitruro de boro [23] y monóxido de carbono por el grafeno [25].

Finalmente dicha estructura circular tipo coroneno nos presenta un excelente modelo de estudio para investigar

**Tabla 1.** Parámetros geométricos optimizados a nivel B3PW91/6-31G(d).

Funcional/ base	Enlace C-C / B-N (Å)	Enlace C-H / N-H /B-H (Å)	% Error Teor Vs. Exp. C-C/C-H /N-H/ B-N /B-H
<b>B3PW91/6-31G</b>			
C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	1.425	1.088	0.71 / 0.37
C <sub>18</sub> N <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1.44	1.085	1.77 / 0.09
N <sub>12</sub> B <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	1.446	1.01 1.01	6.83 / 2.19 / 6.83
N <sub>9</sub> C <sub>3</sub> B <sub>9</sub> C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	1.44	1.01 1.01	6.83 / 1.77 / 6.83
Coroneno Grafeno / NB	1.415 [9]	1.084 [9]	
B3PW91/3-21G	1.428 / 1.443 [22]		
Benceno / NB	1.4 / 1.421 [24]		

**Tabla 2.** Parámetros de reactividad para las hojas de grafeno y de nitruro de boro (en eV).

Sistema	Potencial Químico (eV)	Dureza (eV)	Electrofilia (eV)	Momento Dipolar (Debye)
<b>B3PW91/ 6-31G(d)</b>				
C24H12	3.56	4.06	2.32	0.0002
C18N6H12	3.16	2.00	0.63	1.248
N12B12H12	3.48	6.958	6.956	0.0037
N9C3B9C3H12	3.24	5.36	4.33	0.0170

otras estructuras y ciertas propiedades electrónicas.

### Agradecimientos

Se agradece al proyecto VIEP-BUAP No. CHAE-ING08-I, al proyecto Interno de Investigación-FIQ-BUAP (2008-2009) y el Proyecto de Ciencia Básica del CONACYT (No. 0083982) el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

### Referencias

- [1]. H. W. Kroto, Nature **318**, 162 (1985).
- [2]. A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen Phy. Rev. B **49**, 5081(1994).
- [3]. K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al., Science **306**, 666 (2004);
- [4]. K. S. Novoselov, et al., Proc. Natl Acad. Sci. USA **102** (30), 10451 (2005).
- [5]. F. Schedin, K. S. Novoselov et al, Nature Materials **6**, 652 (2007).
- [6]. J. Serrano et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 095503 (2007).
- [7]. O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, arXiv:0810.4056v1 [cond-mat.mtrl-sci] octubre (2008).
- [8]. K. I. Bolotin, K.- J. Sikes, J. Hone, H. L. Strommer, P. Kim, Phys. Rev. Lett. **101**, 096802 (2008);
- [9]. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, et al., Solid, State Comun. **146**, 351 (2008).
- [10].A. H. Nevidomskyy C. Csanyi, M. C. Payne, Phys. Rev. Lett. **91**, 105502 (2003).
- [11].R. Droppa, C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, M. C. D. Santos, F. Alvarez, Phys. Rev. B **69**, 045405 (2004).
- [12].J. W. Jang, C. E. Lee, S. C. Lu, T. J. Lee, C. Lee Appl. Phys. Lett. **84**, 2877 (2004).
- [13].L. Jeloaica, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. **300**, 157 (1999).
- [14].Y. Okamoto, Y. Miyamoto, J. Chem. Phys. B. **105**, 3470 (2001).
- [15].W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996);
- [16].R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Modern Phys. **61** (3), 689 (1989);
- [17].W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (5), 1253 (1999);
- [18].E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, Rev. Col. Fís. **37** (2), 405 (2005).
- [19].A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993);
- [20].J. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1992).
- [21].W. J. Hehre, R. Dichfield, J. A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972).
- [22].Gaussian 98, Revision A. 3., M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
- [23].M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, y J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [24].J. B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pág. 70. Segunda edición 1996. Gaussian, Inc.
- [25].R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 72512 (1983).
- [26].R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc.**108**, 6109 (1986).
- [27].R. G. Pearson, J. Chem. Educ. **64**, 561 (1987).
- [28].R. G. Pearson, Inorg. Chem. **27**, 734 (1988).
- [29].R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys. **68** (8), 3801 (1978).
- [30].R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. **121**, 1922 (1999).
- [31].E. Chigo Anota, A. Juárez Rodríguez, Rev. Cub. Fís. **25** (2B), 106 (2008).
- [32].E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, en arbitraje en la Rev. Sup. y Vac. (2009).
- [33].L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. **56**, 1646 (1966).
- [34].J. E. Castellanos Águila, H. Hernández Cocoletzi, E. Chigo Anota, A. Camacho Iyañez, en arbitraje en J. Chem. Phys. (2009).