

Caracterización DFT de la adsorción de H₂O por el cúmulo de nitruro de boro tipo grafeno

E. Chigo Anota,

*Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería Química
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*

M. Salazar Villanueva

*Facultad de Ingeniería, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
(Recibido: 25 de marzo de 2009; Aceptado: 29 de mayo de 2009)*

A través de cálculos por primeros principios basados en la teoría DFT se investiga la adsorción de la molécula de agua (H₂O) por el cúmulo de nitruro de boro tipo coroneno (C₂₄H₁₂) para simular a la hoja. Para el tratamiento de los términos de correlación- intercambio se consideró la parametrización propuesta por Perdew y Wang (PWC). Además, se reportan los parámetros de reactividad (potencial químico, dureza química e índice electrofílico), y densidad de estados molecular (DOS). Del análisis de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) se observa un cambio electrónico del sistema debido a que se presenta una transición en su comportamiento de aislante (gap=5.17 eV) a semiconductor (gap=3.93 eV) cuando es dopado con carbonos, de esta manera se aumenta la energía de adsorción considerablemente (de -3.67 eV a -0.47 eV).

Palabras claves: Coroneno; Cluster de nitruro de boro; Teoría DFT

We have investigated the adsorption of water molecule (H₂O) on a boron nitride cluster that has as initial configuration to coroneno (C₂₄H₁₂). All calculations were carried out based on ab initio quantum mechanical calculations. From HOMO-LUMO analysis is reported a very important transition when one atom of nitrogen is substituted for carbon in this cluster (NB) from 5.17 eV. up to 3.93 eV. This decrease in electronic gap value to favorate the adsorption processes of water molecule on BN cluster. Moreover the chemical potential, chemical hardness and electrofilics values are reported.

Keywords: Coronene; Boron nitride cluster; DFT theory

1. Antecedentes

Con el descubrimiento del C₆₀ (carbono 60) en 1985 [1] hasta la predicción del nanotubo de nitruro de boro (BN) en 1994 por Rubio y col., [2] y considerando el logro del aislamiento de la hoja de grafeno en el 2004 y de la hoja de nitruro de boro en el 2005 por Geim y col., [3,4] las nanoestructuras han sido bastante atractivas por su diversidad de aplicaciones (dado que presentan diferentes propiedades en bulto), entre las que se encuentran la 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 [8,9], entre otras.

Por otro lado, la presencia de defectos e impurezas en sistemas nanoestructurados pueden modificar de manera importante las propiedades estructurales y electrónicas de los nanotubos de carbono de pared individual. Por ejemplo, se ha dopado con nitrógeno a esta nanoestructura dando origen a la modificación en su estructura [10] así como el cambio de una red atómica a una tipo bambú [11,12].

Gordillo y Martí [13] reportan a través de un estudio teórico-computacional usando dinámica molecular que el comportamiento de la adsorción de agua sobre la superficie de grafeno es parecido a lo obtenido en el grafito, es decir

reportan la existencia de un cambio en el momento dipolar del agua.

Debido a trabajos recientes encontrados en la literatura nos motivan a realizar el presente trabajo investigando principalmente la adsorción de la molécula de agua sobre el cúmulo de nitruro de boro para simular la lámina, además presentamos un estudio anexo de esta adsorción usando un cúmulo dopado con un hexágono de carbonos (recientemente apareció un estudio experimental en donde dopan al grafeno con Boro (1.0 y 2.4 %) y Nitrógeno (0.6, 0.9 y 1.4 %) atómico [14] obteniendo el comportamiento de semiconductor), teniendo ambas láminas una estructura tipo coroneno (N₁₂B₁₂H₁₂ y N₉C₃B₉C₃H₁₂; ver figura 1 y 2) [15]. Dicha estructura de coroneno además se ha utilizado con éxito por Jeloica y col., [16], por Bonfanti y col., [17], por Okamoto y col., [18], para investigar la adsorción de hidrógeno atómico y molecular sobre la superficie de esta y por Martínez y col., [19] en donde consideran a la estructura del coroneno como del tipo armchair (brazo de silla).

Para realizar dicho estudio haremos uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [20-23], en la parametrización desarrollada por Perdew-Wang (PWC) [24] para el funcional de intercambio-correlación a nivel de la aproximación de la densidad local (LDA) y en la base atómica numérica doble polarizada (DNP). Se obtiene la

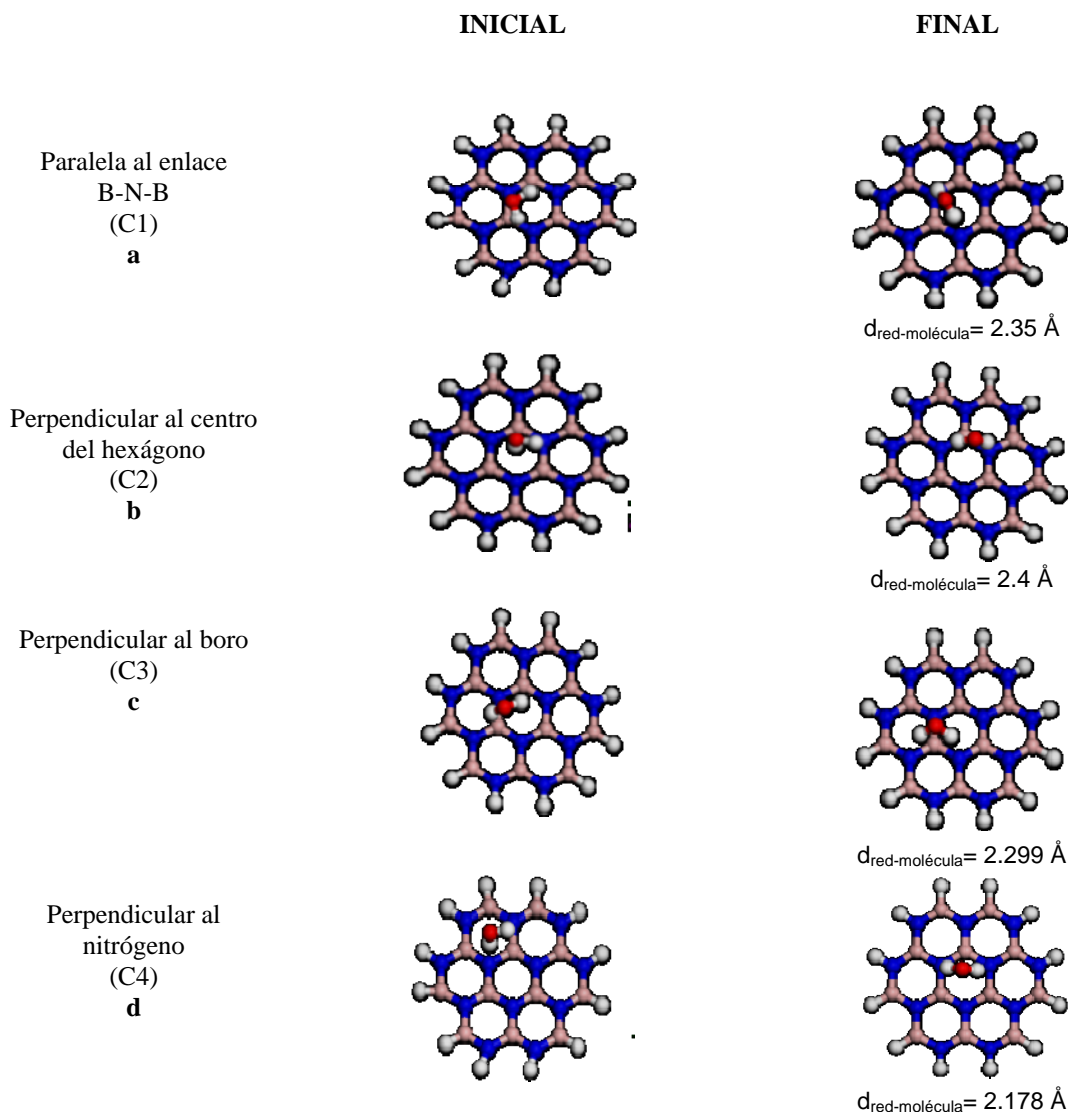


Figura. 1 Configuraciones (inicial y final) estudiadas de la adsorción de H₂O sobre el nitrógeno de boro (B: en rosa; N: en azul y H: en blanco). La distancia inicial en todas configuraciones fue de 2 Å.

geometría óptima (ángulo entre enlaces atómicos y longitudes de enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (obtenidas en condiciones normales de temperatura y presión) como parámetro de estabilidad estructural y parámetros de reactividad como potencial químico, dureza química y electrofilia, además reportamos la densidad de estados (DOS) del cluster dopado y del cluster interaccionando con la molécula de agua.

2. Procedimiento computacional

El estudio de la adsorción de la molécula de H₂O por el cluster de nitrógeno de boro y de nitrógeno de boro dopado tipo coroneno (N₁₂B₁₂H₁₂ y N₉C₃B₉C₃H₁₂) [14] se realizó usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [20-23] desarrollada por Walter Kohn en la década de los 60's y usando el código DMOL³ disponible de Accelrys Inc. [25]. Se utilizó la funcional híbrida desarrollada de

Perdew-Wang (PWC) para el término de intercambio-correlación y la base atómica polarizada a nivel *all-electron* para el tratamiento del core (DNP) [26-27] en el estado base singlete (Multiplicidad=1) y carga neutra (Q=0). El corte del orbital fue de 0.4 nm con tolerancia para el ciclo SCF de 1.0×10^{-6} Ha. Para la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas [28].

Los sistemas cuentan con un total 36 átomos (6 hexágonos de carbonos rodeando un hexágono central de nitrógeno para el sistema N₁₂B₁₂H₁₂ y de 6 hexágonos de boro-nitrógeno rodeando un hexágono de carbono para el sistema N₉C₃B₉C₃H₁₂), rodeados de 12 átomos de hidrógeno 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 (figura 1 y 2).

Por otro lado, para obtener los parámetros de reactividad se consideraron los orbitales moleculares HOMO y LUMO,

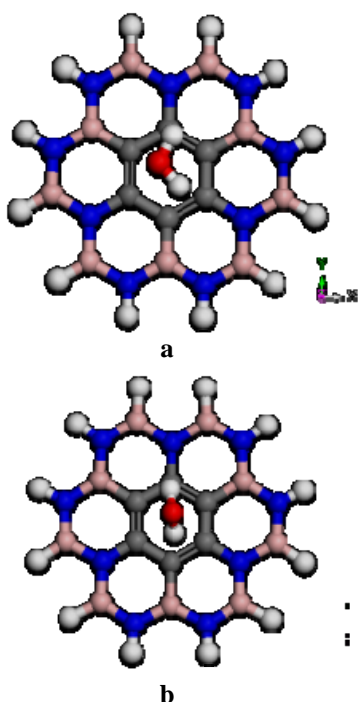


Figura 2. a) Configuración inicial del cúmulo de nitruro de boro dopado con un hexágono de carbonos en interacción con una molécula de agua paralela al enlace C-C-C, b) configuración optimizada del cúmulo + molécula de agua orientada hacia abajo cuya distancia $d_{\text{red. molécula}}$ = 2.347 Å.

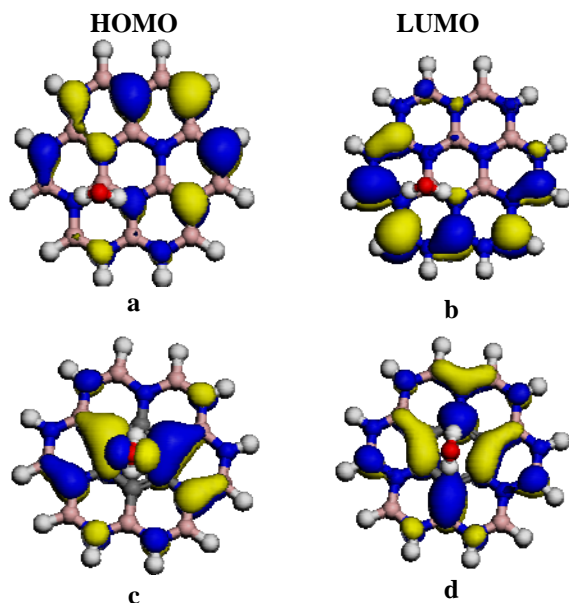


Figura 3. Orbitales moleculares HOMO y LUMO para la configuración estable (C3) a y b) sin dopar, c y d) con dopamiento.

siendo la dureza (η) la diferencia entre HOMO y el LUMO [29-32], para el potencial químico se tiene $\mu = (\text{LUMO} + \text{HOMO})/2$ [33] y para la electrofilia $\varepsilon = \eta^2/2\mu$ [34].

3. Resultados y discusión

Como primer paso se inició la optimización geométrica a nivel LDA(PWC)/DNP del cúmulo y el cúmulo con la molécula de agua para ver su capacidad adsorbente. En la parte geométrica los resultados indican ligera variación en el enlace B-N (consultar Tabla 1) para las 4 configuraciones estudiadas de $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$. También probamos la adsorción de la molécula de H_2O sobre la estructura dopada con un hexágono central de carbonos [13] ($\text{B}_9\text{C}_3\text{N}_9\text{C}_3\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$; es decir dopamiento con 16.67 % de carbono) para ver la variación en la adsorción. Solo se considero el caso en donde la relajación se hace en el plano.

Por otro lado, observamos un bajo momento dipolar de la hoja de nitruro no dopada por un factor de 50 % aproximadamente (0.0064 Debye) en comparación con la dopada (0.013 Debye), esto es debido a la introducción del hexágono de carbonos, por lo que presenta mayor covalencia la lámina dopada. Este mismo dato numérico bajo (0.0037 para el caso no-dopado y 0.0170 Debye para el caso dopado) se obtuvo usando el paquete molecular GAUSSIAN [15].

De las 4 configuraciones estudiadas para analizar la adsorción se encontró que la orientada al boro y perpendicular al cúmulo (Figura 1c) es la más baja en energía y como consecuencia la más estable (adicionalmente se obtuvieron frecuencias de vibración positivas, dado que estamos considerando dicha situación como nuestro parámetro de estabilidad estructural). Se destaca el hecho que en todas las configuraciones estudiadas la molécula de agua se oriente hacia abajo (geométricamente hablando) y hacia los vértices donde se encuentran los nitrógenos.

Del análisis de la adsorción de la molécula de agua por el cúmulo dopado con carbonos (figura 2; el estudio completo de dopamiento de la hoja se presenta en otro trabajo) [15] se tiene que este modifica la energía de la adsorción dado que se requiere de una mayor energía para lograr el proceso de adsorción (pasando de -3.674 a -0.47 eV), además que la longitud de enlace de interacción es más pequeña con dicha estructura dopada. Por otro lado, dicha estructura presenta una transición en su comportamiento electrónico de aislante [4] (en el caso no-dopado tiene un gap de 5.17 eV y no-dopado + molécula de agua un gap=5.09 eV) a semiconductor (en el caso dopado tiene gap de 3.93 eV y dopado + molécula de agua un gap de 3.81 eV, consultar Tabla 2).

Una sexta configuración se analizó colocando la molécula en forma perpendicular y en el centro (a nivel plano) del hexágono observando una ruptura de la molécula H_2O en un grupo funcional hidróxilo (OH) enlazado al boro y el otro átomo de hidrógeno formando parte de red, logrando una estabilidad estructural.

Tabla 1. Parámetros geométricos optimizados a nivel LDA/PWC, energía total de las configuraciones estudiadas y energía de cohesión del cúmulo no-dopado y dopado con carbonos.

Funcional/base PWC / DNP	Enlace B-N (Å)	% Error Teor Vs. Exp.	Momento Dipolar (Debye)	Energía total (u. a.)	Energía de cohesión (eV) [36]
Cúmulos					
N ₁₂ B ₁₂ H ₁₂	1.44	0.21	0.0064	-955.3991030	0.22
N ₁₂ B ₁₂ H ₁₂ + H ₂ O	C1 1.437	0.416	2.474	-1031.4305552	
	C2 1.436	0.485	2.451	-1031.4305164	
Configuración estable	C3 1.435	0.55	2.45	-1031.4306907	
	C41.435	0.55	2.482	-1031.4305585	
	1.44	0.21	0.013	-944.9774765	5.41
N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂	1.437(B-N) / 1.4	0.416	2.49	-1020.8914222	
N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂ + H ₂ O	(C-C)		1.99		
H ₂ O [Este trabajo]			1.85		
	1.415				
Referencia [10]	1.443				
(Nitrato de boro)					7.58 [37]
[41]					7.05 [38]
Grafeno					5.2 [39]
Experimental					
Semiempírico					
Ab-initio					

Según los parámetros de reactividad química (Tabla 3) se observa de los valores numéricos y apoyando lo dicho anteriormente el dopaje con átomos de carbono en la red del nitrato de boro modifica las condiciones para que se realice a mayor energía el proceso de adsorción (Tabla 2), por el hecho de que lo vuelve más reactivo, es decir mayor capacidad de ceder electrones reduciéndose en 1.87 % del caso no-dopado (3.74 eV) al dopado (3.67 eV) e incrementándose el 6.0 % en el caso dopado (3.67 eV) al dopado más la molécula de agua (3.89 eV, consultar el valor del potencial químico en la Tabla 3)

Se observa también una diferencia entre los orbitales moleculares HOMO (parte superior de la figura 3) de la estructura de N₁₂B₁₂H₁₂ + H₂O y la estructura dopada (N₉C₃B₉C₃H₁₂ + H₂O) en donde en esta última se observa la contribución de los estados del agua (orbitales px), además de una hibridación entre el boro y el carbono del hexágono central, indicando con esto mayor grado covalencia. Además, la localización de los orbitales moleculares es consistente con la distribución de carga, para el caso no dopado estas se encuentran fuera del hexágono central y para la situación en donde se dopa con carbonos esta se localizan en el hexágono central, esta misma situación se ha observado en un estudio previo tanto para el cúmulo de grafeno como para el de nitrato de boro y en cúmulos tipo grafeno de nitratos [35] del grupo III A se presenta la misma tendencia.

Finalmente, se observa un incremento considerable en la energía de cohesión (0.22 a 5.41 eV; este criterio es importante en el proceso de la adsorción para ver las propiedades del sustrato, usualmente visto por la

electroneutralidad de todos los átomos y la energía de cohesión) para la lámina dopada por la introducción de los átomos de carbono esto es comparable con el de estructuras de carbono reportadas en la literatura [37,38], concordando de mejor forma con el valor obtenido a nivel Hartree-Fock y MNDO de 5.2 eV [39]. De este último valor numérico (Tabla 1) se observa también el posible motivo del cambio en la energía de adsorción de la molécula del agua sobre la superficie de nitrato de boro.

4. Conclusiones

En este trabajo mediante el uso de la simulación computacional logramos concordar con lo reportado en la literatura por Novoselov y *col.*, sobre la existencia y comportamiento electrónico de aislante del nitrato de boro como hoja, usando para ello un modelo de cúmulo tipo coroneno en condiciones normales de temperatura y presión (se reporta en la literatura que dicho sistema es altamente aislante pero sin mencionar el valor del gap experimental). Además de que se logró una concordancia de resultados en cuanto a la optimización geométrica usando una metodología análoga.

Por otro lado, el hecho de dopar al cúmulo con carbonos en forma de hexágono nos modifica las condiciones de adsorción (pasando de -3.67 a -0.47 eV) por el hecho de requerir mayor energía para que se realice este proceso (aunque esto solo se investigó para una sola configuración; cambio observado tanto en el valor numérico del momento dipolar como en la energía de cohesión). Además el hecho de dopar a dicha estructura cambia la región de

Tabla 2. Variación de valores de la adsorción para las diferentes configuraciones y gaps de energía.

Configuración	Distancia de enlace hoja-H ₂ O (Å)	Gap (eV)	Energía de adsorción (eV)
C1 (figura 1a)	2.35	-	-3.67
C2 (figura 1b)	2.4	-	-3.669
C3 (figura 1c, estable)*	2.299	5.09	-3.674
C4 (figura 1d)	2.178	-	-3.671
Cúmulo de N ₁₂ B ₁₂ H ₁₂	-	5.17	-
Cúmulo de N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂	-	3.93	-
Cúmulo de N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂ +H ₂ O*	2.347	3.81 4.47	-0.47
Hoja de nitruro de boro [41]		(Valor teórico) 4.64 [42,43]	

Tabla 3. Parámetros de reactividad química para la configuración estable.

Sistema	Potencial químico (eV)	Electrofilia (eV)	Blandura química (eV)
Configuración 3	3.94	3.29	0.196
Cluster de N ₁₂ B ₁₂ H ₁₂	3.74	3.57	0.193
Cluster de N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂	3.67	2.10	0.254
Cluster de N ₉ C ₃ B ₉ C ₃ H ₁₂ +H ₂ O	3.89	1.87	0.262

electronegatividad localizándola en el hexágono central motivo por cual la molécula de agua se orienta geoméricamente hacia abajo pero en la zona central (figura 2), es decir manipulable el sitio de adsorción. Esto es contrario a la estructura no dopada en donde la zona electronegativa se localiza circundante al hexágono central por eso la ligera orientación de la molécula hacia esa zona (figura 1), dicha situación de dopamiento se reporta en otro trabajo.

Sin embargo, se puede controlar el comportamiento electrónico del sistema pasando de aislante a semiconductor, este mismo hecho se observó en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y en la síntesis del grafeno dopado con B y N. Anexo a esto se tiene que el cambio en la polaridad del cúmulo + la molécula de agua (B₁₂N₁₂H₁₂ + H₂O) y del cúmulo + la molécula de agua (N₉C₃B₉C₃H₁₂ + H₂O) se debe en su totalidad a dicha molécula de agua. Además, el incremento en la energía de cohesión en 25 % se debe por la introducción del hexágono de carbonos esto coincide con el valor reportado en la literatura para el coroneno.

Finalmente, dicho modelo de coroneno es de gran utilidad para estudiar la estabilidad estructural de otras hojas y recientemente se demostró que también para el estudio la adsorción de metales desde el punto de vista del estado sólido por su alta simetría geométrica, dándonos una forma más fácil de poder lograr un buen modelado a nivel molecular, dado que nos da el comportamiento electrónico correcto del sistema (esto se comprobó en un estudio

recientemente realizado a nivel teórico molecular Vs. Teórico solidista de hojas de nitruros del grupo III-A).

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**, 612 (1985).
- [2]. A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen Phys. 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. Stormer, P. Kim, Phys. Rev. Lett. **101**, 096802 (2008);
- [9]. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, et al., Solid, State Comm. **146**, 351 (2008).
- [10]. A. H. Nevidomsky 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].M. C. Gordillo, J. Marti, Phys. Rev. B **78**, 075432 (2008).
- [14].L. S. Panchakarla, et al., Base de datos de los Alamos Laboratory: arXiv:0902.3077 (2009).
- [15].E. Chigo Anota, Rev. Superficies y Vacío **22** (1), 19 (2009).
- [16].L. Jeloica, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. **300**, 157 (1999).
- [17].M. Bonfanti, R. Martinazzo, G. F. Tantardini, A. Ponti, J. Phys. Chem C **111**, 5825 (2007).
- [18].Y. Okamoto, Y. Miyamoto, J. Chem. Phys. **105**, 3470 (2001).
- [19].J. I. Martínez, I. Cabria, M. J. López, J. A. Alonso, J. Phys. Chem. **113**, 939 (2009).
- [20].W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996);
- [21].R. O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Modern Phys. **61** (3), 689 (1989);
- [22].W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (5), 1253 (1999);
- [23].E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, Rev. Col. Fís. **37** (2), 405 (2005).
- [24].J. P. Perdew, y. Wang, Phys. Rev B. **45**, 13244 (1992).
- [25].B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990).
- [26].B. Delley, J. Phys. Chem. **100** (1996) 6107.
- [27].B. Delley, J. Chem. Phys. **113** (2000) 7756.
- [28].J. B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pág. 70. Segunda edición 1996. Gaussian, Inc.
- [29].R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 72512 (1983);
- [30].R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **108**, 6109 (1986);
- [31].R. G. Pearson, J. Chem. Educ. **64**, 561 (1987).
- [32].R. G. Pearson, Inorg. Chem. **27**, 734 (1988).
- [33].R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys. **68** (8), 3801 (1978).
- [34].R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, J. Am. Chem. Soc. **121**, 1922 (1999).
- [35].E. Chigo Anota, M. Salazar Villanueva, H. Hernández Cocoltzi, enviado a Physical Status Solidi (2009).
- [36].L. Pauling, Proc. Natl. Acad. Sci. **56**, 1646 (1966).
- [37].La energía de cohesión se calculo usando la siguiente relación para la hoja no dopada: $E_c = nE(B) + mE(N) + E(HE(BnNmHk))/(n+m+k)$ y para la hoja dopada $E_c = nE(B) + mE(N) + kE(H) + lE(C) - E(BnNmHk-hC)/(n+m+k+l)$.
- [38].A. Zunger, Phys. Rev. B **17**, 626 (1978).
- [39].J. M. Ricart, F. Illas, R. Dovesi et al., Chem. Phys. Lett. **108**, 593 (1984).
- [40].V. Barone, F. Lelj, C. Minichino, Surface Sci. **189/190**, 185 (1987).
- [41].E. Chigo Anota, A. Juárez Rodríguez, Rev. Cub. Fís. **25** (2B), 106 (2008).
- [42].C. Casaragui, A. Hartschuh, H. Qian y col., ArXiv:0810.5358v1 [cond-mat.mtrl.sci] octubre (2008).
- [43].Y. You, Z. Ni, T. Yu, Z. Shen, App. Phys. Lett. **93**, 163112 (2008).