

## ESTUDO *AB INITIO* DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DO GRAFENO CARBOXILADO<sup>1</sup>

### *AB INITIO STUDY OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF CARBOXYLATED GRAPHENE*

Mariana Zancan Tonel<sup>2</sup>, Jussane Rossato<sup>3</sup>, Solange Binotto Fagan<sup>3,4</sup> e Ivana Zanella<sup>3</sup>

#### RESUMO

O grafeno é um alótropo do carbono que possui inúmeras aplicações entre elas na área biológica. No entanto, a sua estrutura deixa esse nanomaterial altamente hidrofóbico o que dificulta a sua aplicação neste meio. Uma das formas de alterar a hidrofobicidade é por meio da funcionalização, sendo a mais comum através da adição de carboxilas na sua estrutura. Logo, neste trabalho, propôs-se um estudo *ab initio* por meio do código computacional SIESTA, em que avaliamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da adição de uma carboxila e, posteriormente, de duas carboxilas em diferentes posições na estrutura do grafeno. A configuração mais estável foi quando as carboxilas foram adicionadas uma longe da outra, em que se obteve uma energia de formação na ordem de 2,62 eV.

**Palavras-chave:** nanomateriais de carbono, funcionalização, simulação.

#### ABSTRACT

*Graphene is a carbon allotrope that has numerous applications including in the biological area. However, its structure makes this nanomaterial highly hydrophobic which hinders its application in this medium. And one of the ways to change this characteristic is through functionalization, and one of the most common is the addition of carboxyl to its structure. Hence, the objective is to make an ab initio study through the SIESTA computational code. It was evaluated the structural, electronic and magnetic properties of the addition of a carboxyl, and, later, of two carboxyls in different positions on the graphene structure. The most stable configuration was when the carboxyl were added away from one another. It was obtained a formation energy of 2.62 eV.*

**Keyword:** carbon nanomaterials, functionalization, simulation.

#### INTRODUÇÃO

O grafeno vem atraindo grande interesse da comunidade científica desde que foi mostrada a sua estabilidade em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). Este nanomaterial possui uma gama de aplicações que vão da eletrônica até a área biomédica, que é justificado pelas suas características,

<sup>1</sup> Trabalho resultante da Dissertação de Mestrado - Centro Universitário Franciscano.

<sup>2</sup> Aluna do Programa de Pós-graduação em Nanociências e do Curso de Física Médica - Centro Universitário Franciscano.

<sup>3</sup> Docentes do Programa de Pós-graduação em Nanociências e do Curso de Física Médica - Centro Universitário Franciscano.

<sup>4</sup> Orientadora - Centro Universitário Franciscano.

entre elas podemos citar: geometria plana bidimensional, alta mobilidade dos elétrons e dinâmica *quasi*-relativística dos elétrons (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

No entanto, o grafeno é altamente hidrofóbico, o que dificulta a sua aplicação em meios biológicos (ALARCÓN et al., 2011). Uma das formas de alterar as propriedades do grafeno é por meio da funcionalização, e uma das mais comuns é através da carboxilação (YANG et al., 2008; KUILA et al., 2012). Esse tipo de funcionalização aumenta a solubilidade do grafeno em solventes orgânicos e auxilia na aplicação em meios biológicos (LAFKIOTI et al., 2010; SANCHEZ et al., 2012; WANG et al., 2012).

A justificativa deste trabalho é que o entendimento das propriedades do grafeno funcionalizado pode contribuir para o desenvolvimento de nanomateriais que possam ser usados em meios biológicos. Sendo que o principal objetivo é estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno carboxilado isolado. No estudo, avaliam-se as propriedades eletrônicas e estruturais decorrente da adição de duas carboxilas na estrutura do grafeno, sendo que uma delas é considerada fixa.

## METODOLOGIA

Para conhecer detalhadamente as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do grafeno carboxilado, é necessário conhecer a função de onda associada. Para isso, é indispensável resolver a equação de Schroedinger, fazer uso da teoria do funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964) e fazer algumas aproximações tais como: Born-Oppenheimer, pseudopotencial e supercélula.

Neste trabalho, fez-se uso do código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms*) (SOLER et al., 2002) para realizar as simulações que são baseadas na metodologia e aproximações descritas. Em todos os cálculos foram utilizadas base *double*  $\zeta$  mais uma função polarizada (DZP). Para descrever o potencial de troca e correlação, foi usada a aproximação local da densidade (LDA) com a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Para representar-se a carga no espaço real, utilizou-se *grid cutoff* de 200 Ry. As estruturas foram relaxadas até que as forças residuais fossem menores que 0,05eV/Å.

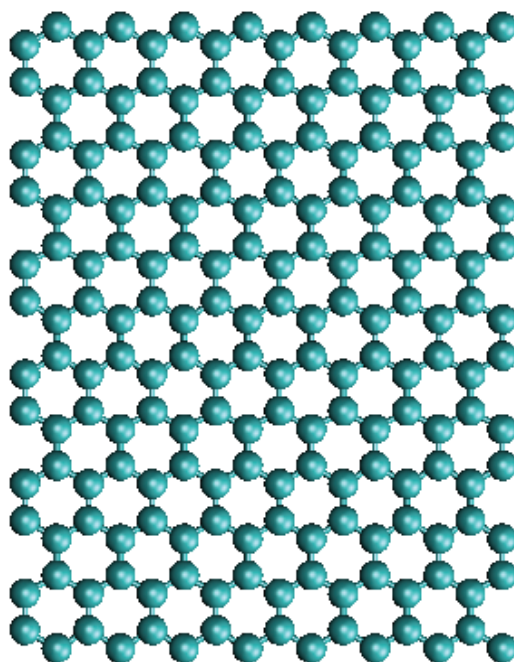
Para o cálculo da energia de ligação das carboxilas, utilizou-se a equação (1):

$$E_{\text{ligação}} = E_{\text{grafeno+COOH}} - E_{\text{grafeno}} - nE_{\text{COOH}} \quad (1)$$

em que,  $n$  representa o número de carboxilas. É válido ressaltar que os valores das energias de ligação positivas significam que o sistema é repulsivo e valores negativos que o sistema é atrativo.

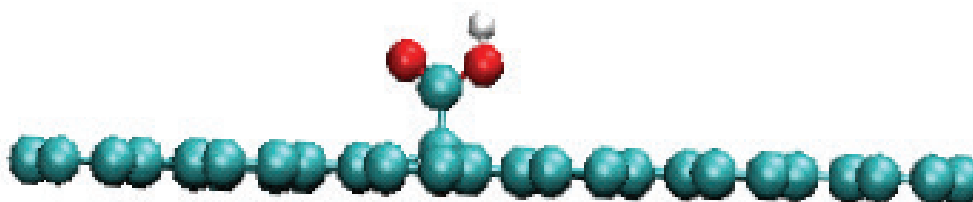
## RESULTADOS

Para analisar as propriedades do grafeno funcionalizado com as carboxilas, inicialmente estudou-se o grafeno puro para posteriormente comparar as propriedades eletrônicas entre o grafeno funcionalizado e puro. O grafeno utilizado neste trabalho possui 192 átomos de carbono, inicialmente, otimizaram-se os cálculos fazendo testes de pontos K's a fim de diminuir o custo computacional, sendo que neste trabalho escolheu-se em utilizar 5 pontos K's nas direções  $x$  e  $y$ . O tamanho da célula unitária utilizada foi de  $25,671 \times 19,796 \times 30,00 \text{ \AA}^3$  nas direções  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , respectivamente. Na figura 1, tem-se a representação da estrutura do grafeno puro, que, posteriormente, utilizou-se para adicionar os grupos carboxílicos.



**Figura 1** - Estrutura geométrica do grafeno puro.

Para avaliar o grafeno funcionalizado com o grupo carboxílico (-COOH), inicialmente estudou-se o sistema com apenas uma carboxila, conforme é ilustrado na figura 2.



**Figura 2** - Grafeno carboxilado com uma carboxila.

Neste sistema, observou-se que a carboxila gera uma pequena distorção na estrutura do grafeno, sendo que a distância do carbono, onde foi adicionada a carboxila como os seus vizinhos, foi de 1,51Å sendo que para os demais a distância C-C é de 1,42 Å. A energia de ligação para este sistema foi de -1,10 eV, a distância entre o  $C_{\text{COOH}}-C_{\text{grafeno}}$  foi de 1,57Å e o sistema não apresentou polarização de spin, pois os níveis *up* e *down* da banda de energia são equivalentes.

Após analisar a estrutura do grafeno carboxilado com apenas um grupo carboxílico, interagiu-se com outra carboxila em 4 posições diferentes, conforme representado na a figura 3, em que fixou-se a posição 1 no centro do grafeno e interagiu-se com as demais.

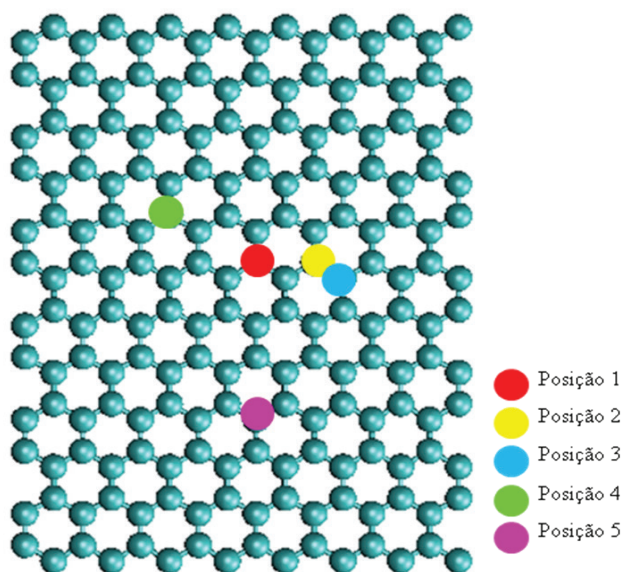


Figura 3 - Representação das posições em que foram colocadas as carboxilas.

Na figura 4(a), representa-se o grafeno carboxilado nas posições 1 e 2. Nesse sistema, as carboxilas geram uma distorção na estrutura do grafeno e a distância entre o  $C_{\text{COOH}}-C_{\text{grafeno}}$  para as duas carboxilas foi de 1,57Å e a energia de ligação foi na ordem -2,13eV, sendo que o sistema não apresentou polarização de spin.

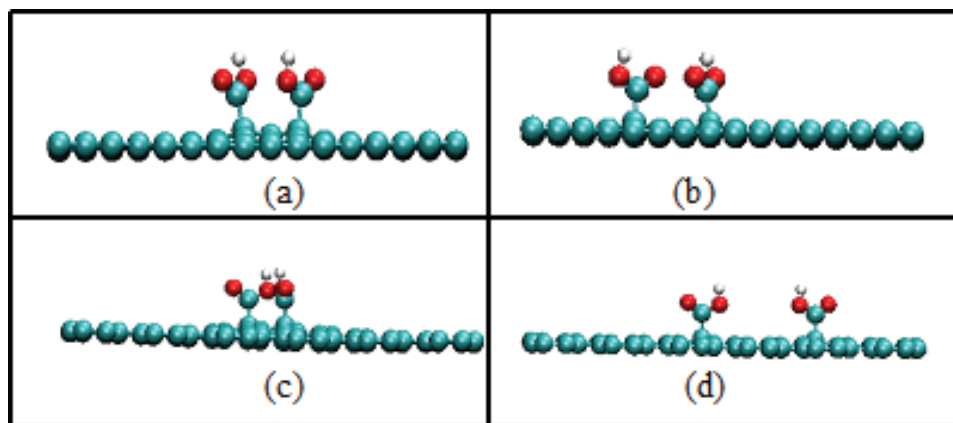


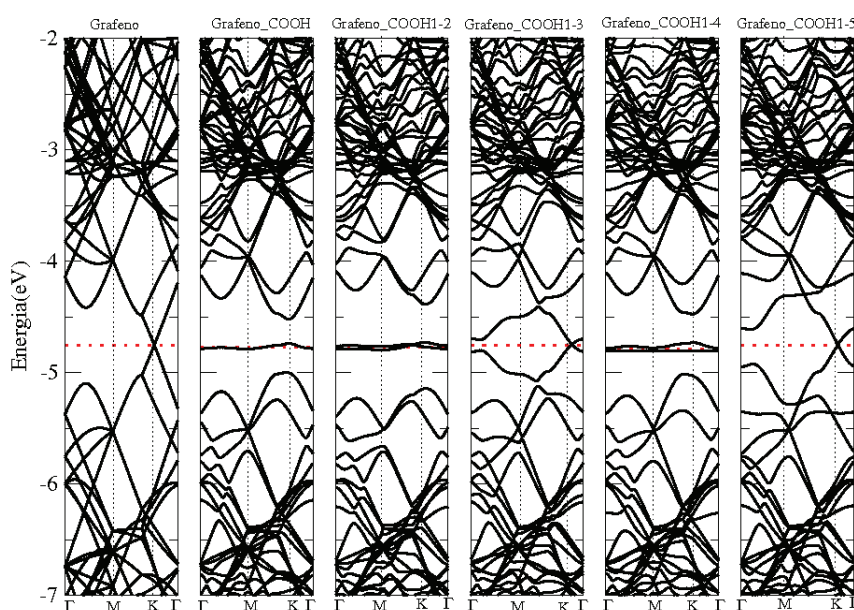
Figura 4 - Grafeno carboxilado nas: posições 1 e 2 (a); 1 e 3 (b); 1 e 4 (c) e 1 e 5 (d).

Após adicionou-se a carboxila nas posições 1 e 3 conforme mostrado na figura 4(b). Neste sistema, obteve-se a energia de ligação na ordem de  $-2,45\text{eV}$ , a distância entre  $\text{C}_{\text{COOH}}-\text{C}_{\text{grafeno}}$  das duas carboxilas foi de  $1,57\text{\AA}$  e o sistema não apresentou polarização de spin.

Ao adicionarmos as carboxilas nas posições 1 e 4, como se mostra na figura 4(c), obteve-se uma energia de ligação na ordem de  $-2,07\text{eV}$ . Sendo que a distância entre  $\text{C}_{\text{COOH}}-\text{C}_{\text{grafeno}}$  das duas carboxilas foi de  $1,57\text{\AA}$  e este sistema não apresentou polarização de spin.

Finalmente, posicionaram-se as carboxilas nas posições 1 e 5 sendo que a carboxila na posição 5 era a que mais se distanciava da posição fixa da carboxila, conforme mostrado na figura 4(d). Nesse caso obteve-se a energia de ligação de  $-2,62\text{eV}$ , e a distância entre  $\text{C}_{\text{COOH}}-\text{C}_{\text{grafeno}}$  de uma das carboxilas foi de  $1,57\text{\AA}$  e da outra de  $1,56\text{\AA}$ , sendo que este foi o sistema mais estável encontrado.

Após obtiveram-se as bandas de energia de cada um dos sistemas estudados, conforme é mostrado na figura 5. Observou-se pela análise que ocorrem diferenças significativas dependendo de onde é colocada a segunda carboxila.



**Figura 5** - Estrutura de bandas do grafeno carboxilado nas diferentes posições estudadas.

Pela a análise das bandas de energias, pode-se observar que a adição de uma carboxila causa um nível de defeito próximo ao nível de Fermi (linha pontilhada em vermelho), e dependendo do local onde é colocada a segunda carboxila. Sendo que a posição 1-2 1-4 as bandas são bastante similares, o mesmo ocorre quando as carboxilas são adicionadas nas posições 1-3 e 1-5, pois estas são, respectivamente, posições similares, segundo a figura 3. Na tabela 1, encontram-se os resultados da energia de ligação e a transferência de carga de cada uma das configurações analisadas.

**Tabela 1** - Configurações estudadas, energia de ligação (eV) e transferência de carga ( $e^-$ ) respectivos.

Configuração	Energia de ligação (eV)	Transferência de carga ( $e^-$ )
Grafeno_COOH	-1,10	+0,116
Grafeno_COOH1-2	-2,13	+0,240
Grafeno_COOH1-3	-2,45	+0,216
Grafeno_COOH1-4	-2,07	+0,250
Grafeno_COOH1-5	-2,62	+0,236

A partir da tabela 1, pode-se observar que a configuração mais estável foi a Grafeno\_COOH1-5, ou seja, quando a segunda carboxila foi adicionada “longe” da carboxila que foi considerada fixa. Sendo que, neste sistema, a energia de ligação foi de -2,62eV e a transferência de carga do grafeno para a região da carboxila foi de +0,236 $e^-$ , assim sendo a transferência foi do grafeno para a carboxila.

## CONCLUSÃO

Por meio do estudo do efeito da adição de uma carboxila na estrutura do grafeno, pode-se concluir que aparece um nível próximo ao nível de Fermi e a energia de ligação neste caso é de -1,10 eV com transferência de carga do grafeno para a carboxila de +0,116  $e^-$ . Entretanto, quando é fixada uma das carboxilas e adicionada a segunda, a estrutura eletrônica de bandas modifica-se dependendo da localização, sendo que para o sistema mais estável obteve-se uma energia de ligação na ordem de -2,62 eV e a transferência de carga do grafeno para a carboxila de +0,236  $e^-$ , indicando que este tipo de funcionalização é uma adsorção química e como observado nas bandas de energia ocorre grande alteração nas estruturas de bandas.

## REFERÊNCIAS

- ALARCÓN, L. M. et al. Structure and orientation of water molecules at model hydrophobic surfaces with curvature: From graphene sheets to carbon nanotubes and fullerenes. **Chemical Physics**, v. 388, p. 47-56, 2011.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B.**, v. 136, p. 864, 1964.
- KUILA, T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 1061-1105, 2012.
- LAFKIOTI, M. et al. Graphene on a Hydrophobic Substrate: Doping Reduction and Hysteresis Suppression under Ambient Conditions. **Nano Lett.**, v. 10, p. 1149-1153, 2010.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.

SANCHEZ, V. et al. Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials: An Interdisciplinary Review. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 25, p. 15-34, 2012.

SOLER, J. M, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

YANG, F. O. et al. Chemical Functionalization of Graphene Nanoribbons by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects. **J. Phys. Chem. C**, v.112, p. 12003–12007, 2008.

WANG, H., et al. A novel biosensing strategy for screening G-quadruplex ligands based on graphene oxide sheets. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 34, p. 88-93, 2012.