

TiCl₃ E TiCl₄ ADSORVIDO EM GRAFENO VIA MODELAGEM MOLECULAR¹

TiCl₃ AND TiCl₄ ADSORBED IN GRAPHENE VIA MOLECULAR MODELING

Marcos André Pereira dos Santos², Mirkos Ortiz Martins²,
Ivana Zanella³ e Solange Binotto Fagan^{3,4}

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo da interação das moléculas de TiCl₄ e TiCl₃ em uma monocamada de grafeno fazendo uso da teoria do funcional da densidade. Avaliamos as alterações nas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do grafeno interagindo com as moléculas, as quais podem se comportar como sistemas doadores ou aceitadores de carga. Foram avaliadas as configurações mais estáveis para as moléculas de TiCl₃ e TiCl₄ em três sítios distintos utilizando uma molécula por célula unitária e fazendo uso de condições periódicas de contorno. Em ambos os casos, as moléculas possuem maior estabilidade química na configuração no centro de um hexágono de carbono do grafeno. Após a simulação, foram observadas alterações significativas nas propriedades eletrônicas do sistema, sendo que a molécula TiCl₄ apresenta caráter de ácido de Lewis (receptor de carga eletrônica) e, por outro lado, a molécula de TiCl₃ apresenta caráter de base de Lewis (doador de carga eletrônica).

Palavras-chave: simulação *ab initio*, interação molecular, transferência de carga.

ABSTRACT

This work presents a study of the interaction of the TiCl₄ and TiCl₃ molecules adsorbed on a graphene monolayer using the density functional theory. The modifications on the structural, electronic and magnetic properties of graphene were evaluated when it interacted with the molecules. The results show that the molecules can behave as donor or acceptor electronic charge systems. The most stable configurations for the TiCl₄ and TiCl₃ molecules were studied in three distinct configurations using one molecule per single cell. In both cases, the molecules have greater chemical stability in the configuration in the center of a carbon hexagon of the graphene. After the simulation, it was observed some significant changes in the electronic properties of the system. The TiCl₄ molecule presents a character of Lewis acid (receptor of electronic charge) and, on the other hand, the TiCl₃ presents a character of Lewis base (donor of electronic charge).

Keyword: *ab initio* simulation, molecular interaction, charge transfer.

INTRODUÇÃO

A síntese de monocamada de grafite, o grafeno e a observação experimental dos portadores de carga de Dirac, neste sistema, (NOVOSELOV et al., 2005; ZHANG et al., 2005) têm despertado um

¹ Trabalho resultante da Dissertação de Mestrado - Centro Universitário Franciscano.

² Alunos do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

³ Docentes do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano.

⁴ Orientadora - Centro Universitário Franciscano.

enorme interesse neste material bidimensional. A alta simetria desse material leva ao interesse de novas propriedades físicas e muitas potenciais aplicações, especialmente estrutura eletrônica e propriedades de transporte (DRESSELHAUS, 1998). O grafeno possui a forma de uma rede bidimensional e pode assumir propriedades de um semicondutor com um ponto de equilíbrio na superfície de Fermi. Essas propriedades são responsáveis pelo transporte balístico observado a partir das propriedades de quasi-partículas de Dirac e da anomalia do efeito Hall quantizado no grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

As propriedades de bons sensores dos nanotubos de carbono são conhecidas há pouco tempo (GEIM; NOVOSELOV, 2007), mas, recentemente, avalia-se a possibilidade de uso do grafeno como um sensor de gases altamente sensível (SCHEDIN et al., 2007).

Desta forma, avaliar a possibilidade do uso do grafeno como sensor de moléculas é extremamente relevante para a nanotecnologia, buscando compreender a interação entre a superfície de grafeno e moléculas que podem ser adsorvidas.

Neste trabalho, foram realizados cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade, para as moléculas TiCl_4 e TiCl_3 adsorvidas em grafeno. A transferência de carga no sistema é investigada para determinar o caráter doador ou aceitador das moléculas e também se esta induz alterações nas propriedades eletrônicas e no momento magnético do sistema para aplicações em nanosensores baseados em grafeno.

METODOLOGIA

Para a interação das moléculas TiCl_4 e TiCl_3 em uma monocamada de grafeno, foram realizados cálculos de primeiros princípios, fazendo uso da teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Utilizou-se o código SIESTA (SOLER et al., 2002) que resolve as equações de Kohn-Sham (KS) de forma autoconsistente, usando orbitais numéricos como bases. Os termos de troca-correlação descritos por aproximações do gradiente da densidade (GGA) que satisfazem a vínculos teóricos de Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW et al., 1996). Em todos os cálculos foram utilizadas bases do tipo *double- ζ* mais a função de polarização. O pseudopotencial suave não local de norma conservada utilizado para descrever a interação entre elétron-íon foi o de Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991).

Os cálculos foram realizados com um parâmetro de convergência, de que as forças sobre cada átomo fossem menores que $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$.

Para os cálculos da energia de ligação utilizamos a equação:

$$E_b = E_{[\text{grafeno}+\text{molécula}]} - E_{\text{grafeno}} - E_{\text{molécula}}$$

em que E_b a energia de ligação, E_{grafeno} a energia total do grafeno puro, $E_{\text{molécula}}$ energia total da molécula e $E_{[\text{grafeno}+\text{molécula}]}$ a energia total do grafeno e da molécula.

Foram analisados três sítios para cada molécula: sobre o centro do hexágono (h), sobre a

ligação carbono-carbono (*b*) e sobre um átomo de carbono (*t*), como pode ser visto na figura 1.

A supercélula usada para a simulação de uma folha de grafeno infinita contém 50 átomos de carbono, constituída de 5x5 células primitivas de uma rede hexagonal bidimensional, a uma distância de 12,3 Å entre os planos de grafeno vizinhos. As estruturas de bandas do grafeno puro mostram um *gap* nulo no ponto *k*, o que dá ao grafeno o caráter semicondutor de *gap* nulo.

RESULTADOS

Serão apresentados, a seguir, os resultados da interação das moléculas de $TiCl_4$ e de $TiCl_3$ em uma monocamada de grafeno.

INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE $TiCl_4$ COM GRAFENO

O átomo de *Ti* da molécula estava posicionado inicialmente sobre três diferentes sítios, conforme citado anteriormente, a uma distância inicial de 2 Å.

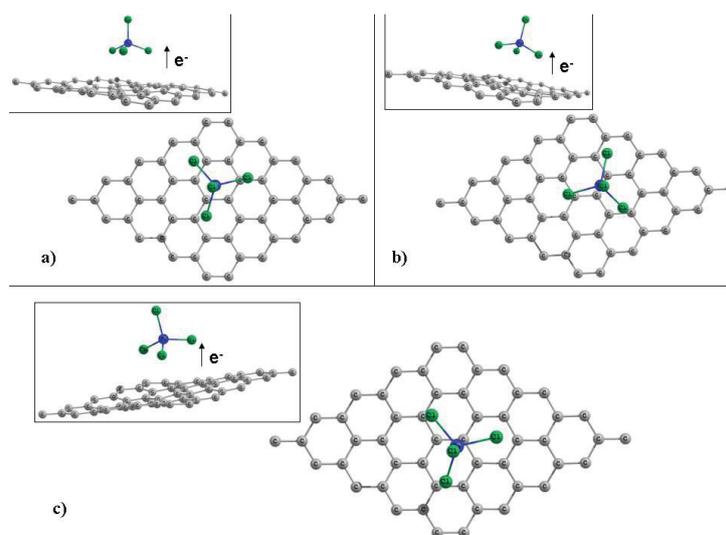


Figura 1 - Configuração da estrutura otimizada da molécula de $TiCl_4$ adsorvida em uma monocamada de grafeno nos casos: a) no sítio *h*; b) no sítio *b* e c) no sítio *t*.

Depois de ocorrida simulação, verifica-se um pequeno deslocamento da molécula, com distorções na folha de grafeno e a menor distância entre grafeno e o átomo mais próximo é de 1,93 Å, no sítio hexagonal (*h*), sendo que o átomo mais próximo é o cloro (Figura 1 (a)). As demais configurações, *t* e *b*, apresentaram a mesma distância de 3,45 Å.

Na tabela 1, apresentam-se os dados referentes à energia de ligação, distância de ligação, transferência de carga e polarização de spin para o $TiCl_4$ adsorvido no grafeno.

Tabela 1 - Molécula de TiCl_4 adsorvida na superfície do plano de grafeno, onde E_b (eV) é a energia de ligação do sistema, $D_{\text{G-at}}$ é a distância entre o grafeno e o átomo da molécula mais próxima à superfície, ΔQ (e/cel.unit.), é a transferência de carga do grafeno para a molécula.

Sítio	E_b (eV)	$D_{\text{G-at}}$ (Å)	ΔQ (e/cel.unit.)	polarização de spin(μB)
<i>t</i>	0,30	3,45	0,028	0,00
<i>h</i>	0,31	1,93	0,030	0,00
<i>b</i>	0,31	3,45	0,028	0,00

Observam-se distorções no plano de grafeno, como visto na figura 1, devido à alteração da simetria do sistema na presença da molécula de TiCl_4 . As três configurações apresentaram energias de ligação do sistema muito próximas da ordem de 0,30 eV. Portanto, a partir dos dados de distância menor entre grafeno-molécula e a uma energia de ligação mais intensa, a molécula tem predileção pelo sítio *h*, ou seja, é mais estável no centro do hexágono do grafeno. Concordando, estes resultados para o sítio de maior estabilidade, com estudos realizados na literatura (KHANTHA et al., 2004)

Na figura 2, mostra-se a estrutura de bandas, para os pontos de alta simetria, do sistema resultante da molécula no plano de grafeno. Pode ser observado que houve a pequena abertura de *gap* na estrutura de bandas, o nível de Fermi ficou abaixo do ponto de Dirac (anteriormente o nível de Fermi cruzava o ponto de Dirac) e observa-se também o aparecimento de níveis desocupados. Este deslocamento do nível de Fermi deve-se a transferência de carga do grafeno para a molécula de TiCl_4 . Para o caso *h* a carga transferida foi de 0,03 (e/cél.unit.), e de 0,028 (e/cel.unit.) para as configurações *t* e *b*, assim, a molécula demonstra seu comportamento de um ácido de Lewis. Também pode-se destacar que a molécula não apresentou polarização de spin, ou seja, o sistema permaneceu não magnético.

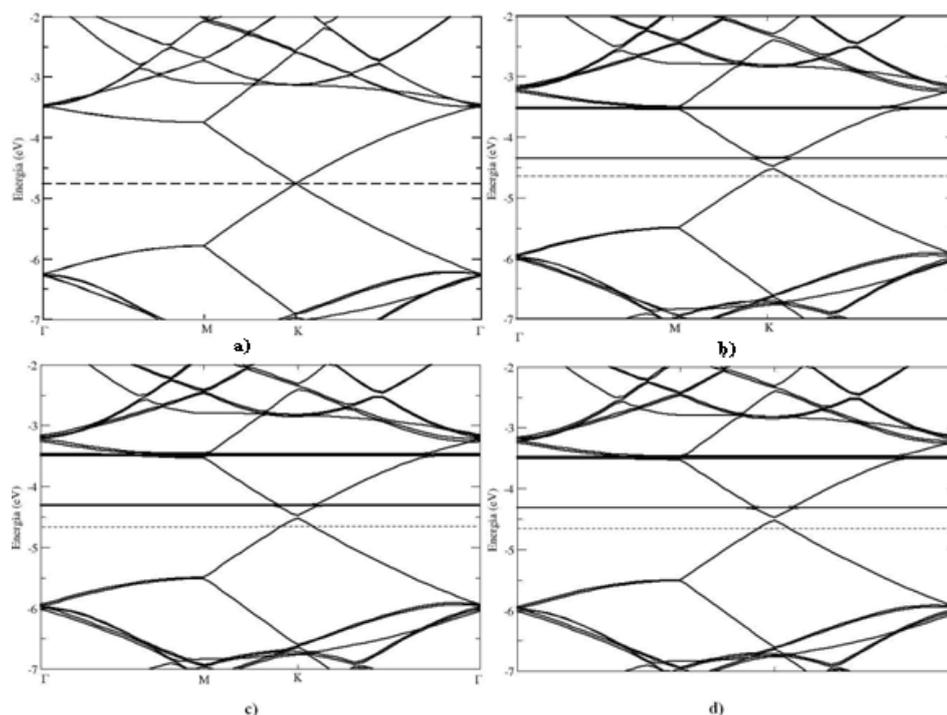


Figura 2 - Estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria ligando os pontos Γ M K Γ : (a) grafeno puro, e com a molécula de TiCl_4 adsorvida no grafeno nos sítios *h*, *b* e *t*, em (b), (c) e (d), respectivamente.

As linhas horizontais pontilhadas representam o nível de Fermi.

INTERAÇÃO DA MOLÉCULA DE $TiCl_3$ COM GRAFENO

O mesmo procedimento adotado para a molécula de $TiCl_4$ foi utilizado para a molécula de $TiCl_3$. A molécula foi inicialmente colocada no sistema à distância de 2,00 Å da superfície do plano de grafeno. Depois de ocorrida simulação, observamos que a menor distância a superfície do plano ocorre na configuração *h*, ou seja, configuração com o *Ti* no centro do hexágono, 2,52 Å (Figura 3). Para os sítios *t* e *b* as distâncias obtidas foram muito próximas, 3,59 e 3,56 Å, respectivamente, como se mostra na tabela 2.

Tabela 2 - Molécula de $TiCl_3$ adsorvida na superfície do plano de grafeno, onde E_b (eV) é a energia de ligação do sistema, D_{G-at} é a distância entre o grafeno e o átomo da molécula mais próxima à superfície, ΔQ (e/cel.unit.), é a transferência de carga da molécula a superfície.

Sítio	E_b (eV)	D_{G-at} (Å)	ΔQ (e/cel.unit.)	polarização de spin(μB)
<i>t</i>	0,89	3,59	0,03	1,00
<i>h</i>	1,02	2,52	0,25	0,48
<i>b</i>	0,91	3,56	0,03	1,00

Como no caso do $TiCl_4$, a maior energia de ligação para adsorção da molécula de $TiCl_3$ ocorreu no sítio *h*, no valor de 1,02 eV, enquanto que as outras, *b* e *t*, obtiveram os valores 0,91 e 0,89 eV, respectivamente. O maior valor de energia de ligação e a menor distância em relação à superfície do plano de grafeno estão no sítio *h*, sendo assim este sítio é o mais favorável para adsorção da molécula $TiCl_3$ no plano de grafeno. Os outros sítios mostram uma energia ligação e distância entre moléculas muito próximas, ou seja, são equivalentes. Ao contrário do caso do $TiCl_4$, na adsorção de $TiCl_3$, a estrutura do plano de grafeno não sofreu alterações, como pode ser visto na figura 3. Entretanto, a molécula de $TiCl_3$ altera sua geometria para planar nos sítios *b* e *t*, como se mostra nas figuras 3b e 3c.

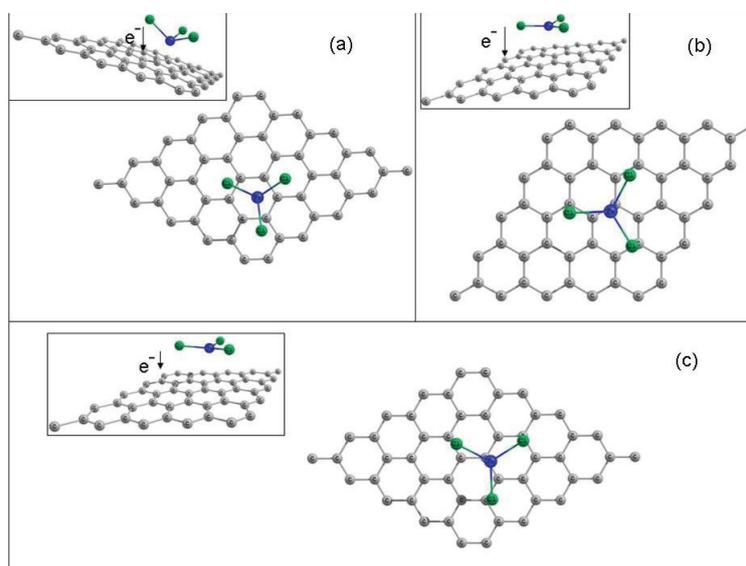


Figura 3 - Estrutura final da interação da molécula $TiCl_3$ com grafeno nos sítios (a) *h*, (b) *b* e (c) *t*.

As estruturas eletrônicas de bandas de energia das três configurações em estudo são mostradas na figura 4. Observamos que há alterações na eletrônica de bandas do grafeno, em comparação ao puro, fato também demonstrado na elevação do nível de Fermi na configuração de sítio *h*, que se deve a transferência de carga, 0,25 (e/cel.unit.), da molécula ao plano de grafeno, como uma base de Lewis.

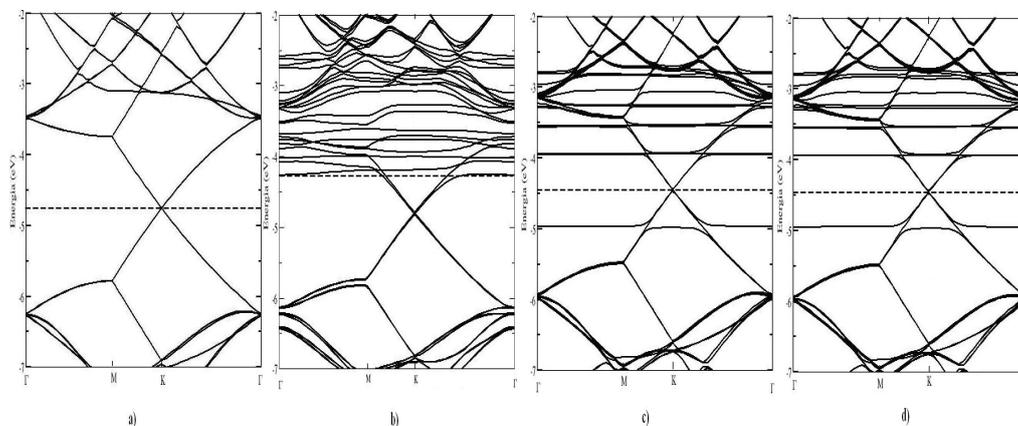


Figura 4 - Estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria Γ M K Γ :

(a) grafeno puro, e com a molécula de $TiCl_3$ adsorvida nos sítios *h*, *b* e *t*, em (b), (c) e (d), respectivamente.

As linhas horizontais pontilhadas e tracejadas representam o nível de Fermi.

Pode ser observado também o surgimento de níveis desocupados de energia acima do nível de Fermi, aos quais se devem a presença da molécula de $TiCl_3$. A molécula de $TiCl_3$ é magnética, enquanto que o plano de grafeno puro não há magnetização, mas os sistemas resultantes da adsorção apresentaram polarização de spin, como podem ser observados a partir dos dados da tabela 2.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, a adsorção das moléculas $TiCl_4$ e $TiCl_3$ em uma monocamada grafeno é estudada usando a teoria funcional da densidade. A molécula $TiCl_4$ apresenta caráter de ácido de Lewis, sendo um receptor de cargas visto no abaixamento do nível de Fermi. A adsorção da molécula causa distorções na folha de grafeno, há uma pequena mudança nos estados eletrônicos do grafeno, visto na abertura de um *gap* de energia. A molécula $TiCl_3$ apresenta caráter de base de Lewis, doando cargas ao grafeno, visto no levantamento do nível de Fermi. O sítio *h* é o mais provável para adsorção, tendo a maior energia de ligação, transferência de carga muito superior em relação aos outros sítios, entretanto o momento magnético é a metade, comparado com os outros casos. Os resultados mostram que as propriedades decorrentes da interação das moléculas mudam o caráter doador ou aceitador de cargas do grafeno, tornando este material promissor para aplicação em sensores nanométricos.

REFERÊNCIAS

DRESSELHAUS, S. G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. 1. ed. [S.l.]: World Scientific, v. 1, 1998.

- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, n. 6, p. 183-191, 2007.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, p. 864-871, 1964.
- KHANTHA, M. et al. Interaction of lithium with graphene: An ab initio study. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 12, p. 125422-125430, Jun 2004.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, November 1965.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, n. 438, v. 7065, p. 197-200, 2005.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 652-655, 2007.
- SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993-2006, 1991.
- ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, p. 201-204, 2005.