

II SIMCOMPI

II SIMPÓSIO DE MODELAGEM COMPUTACIONAL EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE TRIPENTAFENOS RETANGULARES DOPADOS COM NITRÔGÊNIO

Lourdes Maria de Oliveira Santos (Acadêmica do Curso de Física da UFPI)

Eduardo Costa Girão (Orientador)

Email: 3b.lourdesmaria.23@gmail.com

Introdução

Nos últimos anos, o ramo da nanociência tem se desenvolvido substancialmente no mundo acadêmico, ganhando uma posição de destaque, sob a luz de grande interesse pela comunidade científica (Macêdo, et al, 2022; Kumar, Yadav, Prasad, 2023; Silva, et al, 2020; Silva, et al, 2022; Van Noorden, 2011; Vega, Saillard, 2007; Zeng, et al, 2020) e de altos investimentos pelas indústrias. As nanoestruturas apresentam aplicações em variadas áreas como medicina, eletrônica, ciência dos materiais, energia, aeroespacial, automotiva, ambiental e entre outros, uma vez que têm apresentado uma alta capacidade de otimizar processos nesses âmbitos.

O conhecimento existente acerca das nanoestruturas já nos proporciona técnicas e procedimentos, bem como a criação de equipamentos como o microscópio de varredura por tunelamento, para a manipulação, produção e estudo das mesmas. No entanto, é necessário que mais conhecimento seja produzido na área a fim de proporcionar uma produção efetiva, em larga escala, baixo custo e sustentável de nanomateriais, assim como utiliza-los em aplicações específicas, como nos circuitos presentes em chips, de modo que possam competir comercialmente com outros materiais dominantes no mercado global, como o silício.

Este trabalho tem como objetivo investigar alterações na estrutura eletrônica de um tripentafeno de rede retangular, alótropo do carbono bidimensional baseado na concatenação direta de moléculas de acepentaleno, mediante dopagens substitucionais com nitrogênio.

Metodologia

Para a investigação teórica e computacional das propriedades eletrônicas das estruturas estudadas, utilizamos o pacote computacional SIESTA. O programa é baseado na aplicação da teoria do funcional da densidade (Soler, et al, 2002), que por sua vez tem como alicerce os teoremas de Hohenberg-Kohn (Hohenberg, Kohn, 1964), que dão embasamento para tratar sistemas não homogêneos de elétrons através das equações de Kohn-Sham (Kohn, Sham, 1965), que resolvem o problema de muitos elétrons mediante a substituição equivalente por um conjunto de equações autoconsistentes de um elétron.

Troca e correlações foram tratadas com aproximações de gradiente generalizada. No cálculo da relaxação estrutural foi utilizada uma tolerância de força máxima de 0.01 eV/Å e tolerância de estresse de 0.1 GPa.

Resultados e discussão

Inicialmente foram realizados cálculos de relaxação estrutural utilizando o pacote computacional SIESTA. Após a relaxação, percebeu-se a permanência dos padrões estruturais dos materiais, evidenciando a integralidade das nanoestruturas. Analisando as distâncias interatômicas dos sistemas relaxados na Fig. 1, nota-se uma proximidade com a distância da ligação carbono-carbono presente no grafeno de 1,42 angstroms. Para os sistemas dopados com nitrogênio, observamos distâncias de ligação geralmente menores que no caso puro. Isso é consistente com a natureza do dopante (nitrogênio), que tem um raio atômico menor que o do carbono.

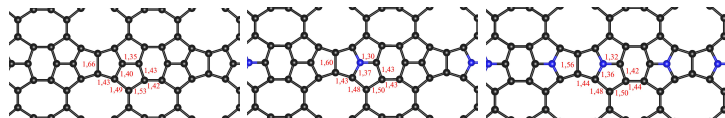


Fig. 1: Estrutura atômica do tripentafeno puro, dopado com um nitrogênio, com dois nitrogênio e as distâncias de ligação em angstrom. Fonte: De autoria própria.

Em seguida, plotamos os gráficos das bandas de energia juntamente com as densidades de estados (DOS), expostos na Fig. 2. Percebe-se que todas as nanoestruturas apresentam caráter metálico, uma vez que há níveis de energia cruzando o nível de Fermi nos gráficos de bandas. Quanto às densidades de estados, analisando mais especificamente no nível de Fermi, para o sistema puro, nota-se a presença de uma região de DOS constante, o que é compatível com a alta dispersão das bandas. Em relação ao sistema com um nitrogênio, observamos a existência de um pico intenso, resultante da baixa dispersão das bandas. Para o sistema de dois nitrogênios, avista-se uma pequena elevação da DOS, oriunda da sobreposição de diferentes bandas que cruzam o nível de Fermi. Dentre todos os sistemas, o que possui apenas um nitrogênio apresenta mais estados localizados.

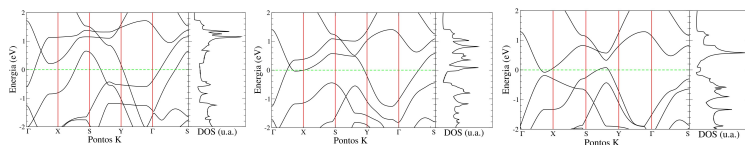


Fig. 2: Gráficos das bandas de energia em conjunto com a densidade de estados para o sistema puro, com um e dois nitrogênio inseridos. Fonte: De autoria própria.

Posteriormente, geramos as imagens das densidades de estados locais (LDOS) presentes na Fig. 3. Ao observar a LDOS do sistema puro, percebemos o espalhamento dos estados e sua maior presença na ligação do átomo central do tripentafeno com um de seus primeiros vizinhos (ao longo da direção do maior parâmetro de rede). No sistema com um nitrogênio, nota-se que não há formação de nuvens eletrônicas nas ligações químicas, característico de um estado mais localizado. Já no sistema com dois nitrogênios, observamos a DOS dispersa e mais incidente nos octôgonos.

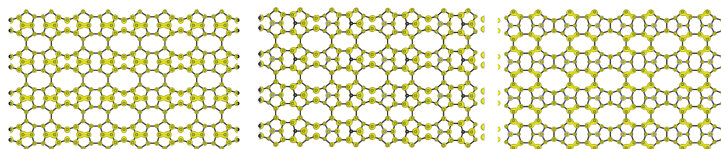


Fig. 3: Localização das densidades de estados para o sistema primitivo, com um e dois heteroátomos. Fonte: De autoria própria.

Conclusão

Os tripentafenos retangulares estudados apresentaram-se íntegros após a relaxação estrutural, com distâncias interatômicas próximas as do grafeno. Entretanto, as ligações C-N são encurtadas em relação ao caso C-C devido ao menor raio atômico do nitrogênio. Em relação às propriedades eletrônicas, todas os sistemas apresentaram um caráter metálico. O tripentafeno puro evidenciou bandas de energia mais dispersivas, com a DOS de comportamento constante no nível de Fermi e de maior presença nas ligações dos átomos centrais. O sistema dopado com dois nitrogênios também apresentou espalhamento nas bandas de energia, expondo uma pequena elevação da DOS, que concentrou-se nos octôgonos da estrutura. O tripentafeno dopado apenas com um nitrogênio mostrou baixa dispersão das bandas de energia com um pico da DOS no nível de Fermi e ausência de nuvens eletrônicas nas ligações químicas, provando ser o sistema mais localizado entre os estudados.

Referências

- Hohenberg, P.; Kohn, W., 1964, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864-B871.
- Kohn, W.; Sham, L. J., 1965, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138.
- Kumar, S. M.; Yadav, R.; Prasad, T. S., 2023, Recent advances in nanotechnology, *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine*, v.9, Índia, n. 2, p. 15-23.
- Macêdo, L. E. et al, 2022, Electronic Properties of Carbon Sheets and Nanoribbons Based on Acepentalene-like Building Blocks. *Computational materials science*, v. 211, n. 111520.
- Silva, P. V. et al, 2020, Tripentaphenes: Two-Dimensional Acepentalene-Based Nanocarbon Allotropes. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, v. 22, n. 40, p. 23195-23226.
- Silva, P. V. et al, 2022, Electronic and magnetic properties of tripentaphene nanoribbons. *Physical Review Materials*, v. 6, n. 6.
- Soler, J. et al, 2002, The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745-2779.
- Van Noorden, R., 2011, The trials of new carbon, *Nature*, v. 469, London, n. 7328, p. 14-16.
- Vega, A.; Saillard, J. Y., 2007, Stabilization of Acepentalene by Coordination to Transition Metals: A DFT Investigation, *Inorganic chemistry*, v. 46, n. 8, p. 3295-3300.
- Zeng, T. et al, 2020, Acepentalene Membrane Sheet: A Metallic Two-Dimensional Carbon Allotrope with High Carrier Mobility for Lithium Ion Battery Anodes, *American Chemical Society*, v. 124, n. 11.