

# Propiedades electrónicas de la hoja de grafeno vs. hoja de nitruro de boro: una investigación por simulación

E. Chigo Anota y A. Juárez Rodríguez<sup>a</sup>

Cuerpo Académico de Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria 72570, Puebla, Pue, México; echigoa@yahoo.es.

a) Colegio de Ingeniería Química,-Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria 72570, Puebla, Pue, México.

Recibido el 29/01/2008. Aprobado en versión final el 15/10/2008.

**Sumario.** Se investigan las propiedades electrónicas de la hoja de grafeno y nitruro de boro con quiralidad (7,0) usando la teoría DFT y para el término de intercambio-correlación las funcionales desarrolladas por Becke y *col.*, B3LYP, y B3PW91 y las bases atómicas STO-3G y 3-21G. Para la estabilidad estructural se sigue el criterio de obtener frecuencias de vibración positivas. Además se reportan los parámetros de reactividad química (potencial químico, dureza química e índice electrofílico), la densidad de estados molecular (DOS). Los resultados nos indican que ambas hojas presenta el comportamiento de semiconductor por tener un gap de aproximadamente 0.8 y 0.6 eV respectivamente. Además las hojas presentan considerable reactividad y polaridad.

**Abstract.** We have investigated the electronic properties of graphene and boron nitride finite sheet in the chirality's (7,0) through the Density Functional Theory (DFT) taking into account the exchange-correlation term of B3PW91 and B3LYP and STO-3G, and 3-21G basis. In order to evaluate the structural stability we considered the criterion of vibration frequencies. Moreover in this work the dipolar moment and reactivity parameters as chemical potential, hardness chemical, electrofily index and Density of States (DOS) have been performed. From an analysis rigorous of these results indicate that the sheets have semiconductor like behaviour (gap values of 0.8 and 0.6 eV) and considerable high reactivity and polarity.

**Palabras clave.** Grafeno, hoja de nitruro de boro, teoría DFT. PACS: 31.10+z, 31.15.Ar, 31.15Ew

## 1 Introducción

Desde el descubrimiento del fullereno en 1985<sup>1</sup> hasta la predicción del nanotubo de Nitruro de Boro (BN) en 1994 por Rubio y *col.*,<sup>2</sup> además con el aislamiento de la hoja de grafeno en el 2004 y la hoja de nitruro de boro en el 2005 por Geim y *col.*,<sup>3,4,5</sup> las nanoestructuras han sido bastante atractivas por su diversidad de aplicaciones.

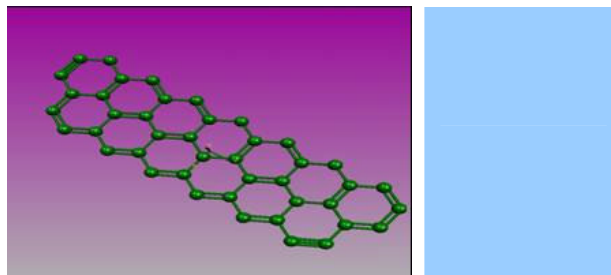


Figura 1a. Hoja finita de grafeno con 43 átomos de carbono.

Entre ellas se encuentran los detectores de gases, creación de un transistor utilizado en las computadoras<sup>3</sup> y posible aumento en la capacidad de almacenar información de los DVD'S, etc.<sup>6</sup>

Por tal motivo, aquí realizamos un estudio teórico-computacional de *primeros principios* de las propiedades físicas y químicas de hojas finitas armchair (brazo de silla) de grafeno (H-G)<sup>7</sup> y de nitruro de boro (H-NB) en la quiralidad (7,0; figuras 1a y 1b) y con una longitud de 5 Å (referida a la longitud del nanotubo formado por dichas hojas). Se tiene antecedente de que dichas hojas presentan el carácter metálico y de aislante respectivamente<sup>3,5</sup>. Para realizar dicho estudio se hace uso de la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT)<sup>8,9,10,11</sup>, en las parametrizaciones de B3LYP<sup>12</sup>, y B3PW91<sup>12,13</sup>, para la funcional de intercambio-correlación en las bases atómicas STO-3G<sup>14,15,16</sup>, y 3-21G<sup>14,15,16</sup>. Obtenemos su geometría óptima (ángulo y enlace), momento dipolar, frecuencias de vibración (en condiciones normales de temperatura y presión; T: 25.0 °C y P: 1.0 atm) y parámetros de reactividad química como potencial químico, dureza química e índice electrofílico, además reportamos la densidad de estados molecular (DOS).

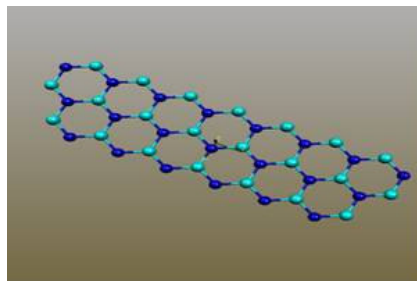
## 2 Procedimiento computacional

El estudio de la hoja de H-G y la de H-NB se realizó usando la Teoría de las Funcionales de la Densidad (DFT)<sup>8,9,10,11</sup> desarrollada por Walter Kohn y *col.*, en la década de los 60's e implementada en el programa molecular GAUSSIAN versión 1998 revisión A.3 para investigar su estructura electrónica.<sup>17</sup> Se utilizaron las funcionales híbridas de B3LYP (Desarrollada por Becke-Lee-Yang-Parr), y B3PW91 (Desarrollada por Becke-Perdew-Wang de 1991) para el término de intercambio-correlación y las bases atómicas desarrolladas por Pople y *col.*, STO-3G (Base mínima que usa orbitales tipo Slater con 3 funciones gaussianas para cada orbital; C: contiene orbitales s y sp; B: contiene orbitales s y sp; N: contiene orbitales s y sp), y 3-21G (Base de valencia dividida, donde los electrones del core se representan como producto de la contracción de tres gaussianas, mas funciones de dos tamaños diferentes; C: orbitales s y sp; B: orbitales s y sp; N: orbitales s y sp), en el estado base de Multiplicidad M (2S (espín total del sistema)+1)=1.

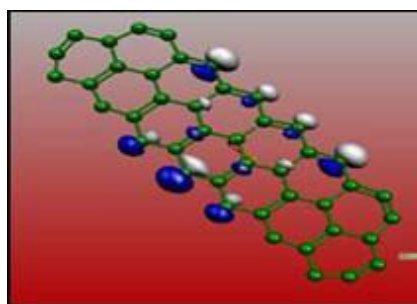
Por otro lado, para encontrar la geometría óptima se considero la convergencia cuadrática en el esquema de Newton-Raphson. Para encontrar la estabilidad de la estructura mínima se siguió el criterio de tener frecuencias de vibración no-negativas<sup>18</sup>.

Los sistemas finitos cuentan con 13 hexágonos (estructura bencénica) con una distancia inicial de 1.45 Å para el enlace C-C (B-N), mostrando enlaces dobles y sencillos para el grafeno y enlaces sencillos para la de nitruro de boro (figuras 1a y 1b). Dichas estructuras no se pasivaron durante el proceso de simulación molecular (es decir, no se cerraron los enlaces con átomos de hidrógeno), debido a que no presentaron hexágonos in-

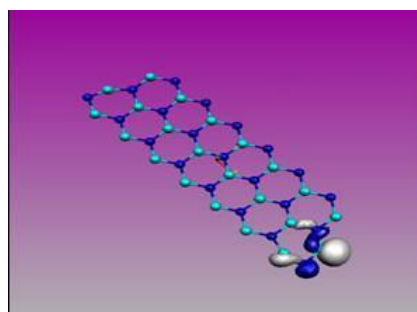
completos. Por otro lado, para obtener los parámetros de reactividad se consideraron los orbitales moleculares HOMO (Orbital molecular mas alto ocupado) y LUMO (Orbital mas bajo desocupado), siendo la dureza química  $\eta$  la diferencia HOMO y LUMO<sup>19,20,21,22</sup>, para el potencial químico se tiene  $\mu=(LUMO+HOMO)/2$ <sup>23</sup> y para el índice electrofílico  $\epsilon=\eta^2/2\mu$ <sup>24</sup>.



**Figura 1b.** Hoja finita de nitruro de boro (21 N: en azul, 22 B: en celeste).



**Figura 2. a)** Orbital molecular HOMO, de contribución atómica por parte de orbitales atómicos 2py del carbono.



**Figura 2b.** Orbital molecular HOMO para la hoja de nitruro de boro cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 3s y 2py del nitrógeno.

## 3 Resultados y discusión

Para el inicio del estudio de las propiedades electrónicas de las hojas se optimizó su geometría presentando 123 modos de vibración positivas (degeneradas y presentándose movimientos vibracionales del tipo stretching principalmente para ambas hojas), requisito para la estabilidad estructural<sup>18</sup>.

La mejor concordancia con el valor reportado para los enlaces C-C se obtuvo con la funcional híbrida B3PW91 (y base 3-21G, tomando como referencia el valor reportado para el grafito<sup>25</sup>), y para los enlaces B-N ambas funcionales están en buena concordancia con lo reportado en la literatura<sup>2,12</sup> (consultar Tabla I). La geometría optimizada de ambas hojas presentó regularidad en los hexágonos (enlace y ángulo).

De las gráficas (figuras 2a y 2b) de los orbitales moleculares HOMO se observa contribuciones únicamente de los orbitales atómicos 2py del carbono para la H-G y de los 2pz de los nitrógeno en la H-NB. Por otro lado, para el orbital LUMO (figura 3a y 3b) también se observan únicamente los 2py. Como se menciona en la sección de metodología estos orbitales fueron utilizados para conocer la reactividad química de los sistemas, además de tener un carácter antienlazante.

Ahora bien, de acuerdo con los resultados de los parámetros de reactividad (Tabla II) estos nos indican que la hoja de grafeno presenta mayor grado de reactividad que la hoja de nitruro de boro (según el potencial químico), asimismo la hoja de grafeno presenta mayor resistencia a la redistribución electrónica (según la dureza química) que la de nitruro de boro, además el comportamiento de ambas hojas es de semiconductor (figuras 4a y 4b). Por su parte el índice electrofílico nos indica que la H-NB podría ser más estable cuando acepte una carga electrónica adicional por su valor numérico bajo.

Según el análisis termoquímico nos indica que el grafeno tiene mayor capacidad calorífica y entropía (ver Tabla I) en condiciones normales que la hoja de BN.

Finalmente, presenta un mayor grado de covalencia el grafeno que el nitruro de boro según nos indica el valor del momento dipolar.

## 4 Conclusiones

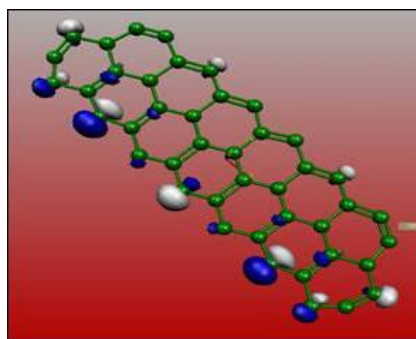
En este trabajo mediante el uso de la simulación computacional molecular logramos concordar con lo reportado en la literatura<sup>3,4</sup> sobre la existencia de hojas de grafeno y nitruro de boro en condiciones normales de temperatura y presión.

Dichos sistemas presentan el comportamiento de semiconductor en la quiralidad 7,0 (contrario a lo reportado para la hoja de nitruro de boro que presenta el comportamiento electrónico de aislante<sup>5</sup>) pero con mayor reactividad química (30 %) para la hoja de H-G sobre la H-NB, además de mayor covalencia que la de H-NB (indicado por el momento dipolar). Esta discrepancia es debida posiblemente al tipo de estudio realizado dado que se tiene un sistema finito.

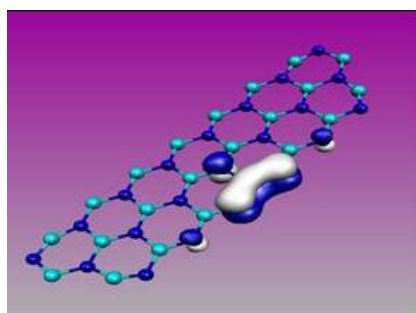
Finalmente, se concluye a la hoja H-G presenta mayor dificultad a que se pueda presentar el proceso de quimisorción que la hoja H-NB según nos indican los valores numéricos de los parámetros de reactividad química.

Estos estudios nos servirán para entender mejor el proceso de adsorción de átomos y moléculas sobre la su-

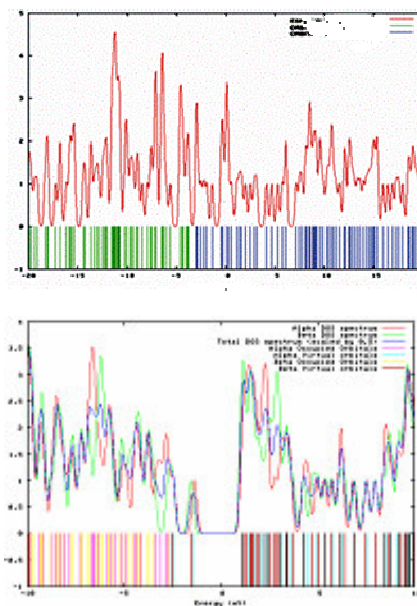
perficie de estas hojas, así como la predicción de nuevas estructuras.



**Figura 3a.** Orbital molecular LUMO, para la hoja de grafeno cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 2py del carbono.



**Figura 3 b.** Orbital molecular LUMO, para la hoja de nitruro de boro cuya contribución atómica se tiene por parte de los orbitales 2pz de nitrógeno.



**Figura 4.** Gráfica de la DOS (Electrones/eV Vs. Energía en eV) de la hoja de grafeno con gap  $\approx 0.8$  eV (arr.) y de la hoja de nitruro de boro con gap  $\approx 0.6$  eV (ab).

## Agradecimientos

Se agradece a los proyectos VIEP-BUAP No. 07/ING/07 y CHAE-ING08-I, a los Proyectos Internos de Investigación-FIQ-BUAP y FI-BUAP (2008-2009) y al proyecto CONACYT de Ciencia Básica No: 0083982 el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

**Tabla I**

Valores del parámetro de longitud de enlace optimizado para diferentes parametrizaciones del potencial de intercambio-correlación y propiedades fisicoquímicas.

Sistema/ Funcional/ base	Longitud de enlace (Å)	Momento dipolar (Debye)	Cv / S (Cal/Mol-K)
H-G			
<b>B3LYP</b> -STO-3G	1.49	3.19	109.66/ 172.35
3-21G	1.45	4.42	105.88/ 163.43
<b>B3PW91</b> -STO-3G	1.436	0.82	110.64/ 172.85
3-21G	1.428	2.37	113.45/ 182.77
H-NB			
<b>B3LYP</b> -STO-3G	1.459	7.41	114.27/ 183.39
3-21G	1.459	3.98	116.66/ 182.94
<b>B3PW91</b> -STO-3G	1.455	7.18	114.82/ 186.94
3-21G	1.443	3.92	118.89/ 187.43
Benceno	1.4		35.84
Grafito, NB <sup>a</sup>	1.421		
Ferroceno <sup>b</sup>	1.43		
Fullereno	1.4 / 1.46		
Nanotubo-NB <sup>c</sup>	1.45		50.73 (gas) 3.53 (sólido)

<sup>a)</sup> Referencia [25]; <sup>b)</sup> Referencia [26]; <sup>c)</sup> Referencia [2]

**Tabla II**

Valores de los parámetro de reactividad química (en valor absoluto) para ambas hojas (eV).

Sistema/ Funcional/base	Potencial químico (eV)	Dureza química (eV)	Índice electrofílico (eV)
H-G			
<b>B3LYP</b> -STO-3G	4.31	1.87	0.404
3-21G	6.93	2.17	0.34
<b>B3PW91</b> -STO-3G	3.36	0.78	0.09
3-21G	5.96	0.71	0.042
H-NB			
<b>B3LYP</b> -STO-3G	3.058	0.59	0.057
3-21G	5.74	0.26	0.058
<b>B3PW91</b> -STO-3G	3.23	0.64	0.063
3-21G	5.26	1.06	0.1066
Átomo de C		5.0	1.96

## Referencias

1. H. W. Kroto, "C60: Buckminsterfullerene," *Nature* 318, 162 (1985).
2. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubos," *Phy. Rev. B* 49, 5081 (1994).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov

"Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* 306, 666 (2004).

4. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Materials* 6, 652 (2007).

5. K. S. Novoselov, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 102 (30), 10451 (2005).

6. J. Serrano, A. Bosak, R. Arenal, M. Krisch, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, A. Rubio, L. Wirtz, "Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations," *Phys. Rev. Lett.* 98, 095503 (2007).

7. E. Chigo Anota, Investigación por simulación de las propiedades electrónicas del grafeno (7,0). Artículo aceptado en las Memorias en Ext. del XII Encuentro Regional de Investigación y Enseñanza de la Física-SMF-D Puebla, Puebla, México. Pags.1-6 (2008).

8. W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, "Density Functional Theory of Electronic Structure," *J. Phys. Chem.* 100, 12974 (1996).

9. R. O. Jones, O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Rev. Modern Phys.* 61 (3), 689 (1989).

10. W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Rev. Mod. Phys.* 71 (5), 1253 (1999).

11. E. Chigo Anota, J. F. Rivas Silva, "Fallas de la Aproximación LDA (Local Density Approximation) en la teoría DFT (Density Functional Theory) en la descripción de sistemas fuertemente correlacionados," *Rev. Col. Fís.* 37 (2), 405 (2005).

12. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).

13. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, 46, 6671 (1992).

14. W. J. Hehre, R. F. Stewart, A. J. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals," *J. Chem. Phys.* 51, 2657 (1969).

15. J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, "Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements," *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939 (1980).

16. R. Dichtfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules," *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).

17. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, 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 98, Revision A.3; Gaussian,

Inc., Pittsburgh PA, 1998.

18. J. B. Foresman, Æ. Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Pág. 70. Segunda Edición 1996. Gaussian, Inc.

19. R. G. Parr, R. G. Pearson, "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity," J. Am. Chem. Soc. 105, 72512 (1983).

20. R. G. Pearson, "Ionization potentials and electron affinities in aqueous solution," J. Am. Chem. Soc. 108, 6109 (1986).

21. R. G. Pearson, "Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases." J. Chem. Educ., 64, 561 (1987).

22. R. G. Pearson, "Absolute electronegativity and hard-

ness: application to inorganic chemistry," Inorg. Chem. 27, 734 (1988).

23. R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, "Electronegativity: The density functional viewpoint," J. Chem. Phys 68 (8), 3801 (1978).

24. R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, "Electrophilicity Index," J. Am. Chem. Soc. 121, 1922 (1999).

25. L. Pauling, "The structure and properties of graphite and boron nitride," Proc. Natl. Acad. Sci. 56, 1646 (1966).

26. E. A. Seibold, L. E. Sutton, "Structure of Ferrocene." J. Chem. Phys. 23, 1967 (1955).