

Estruturas e propriedades de grafinos com 1 a 10 grupos acetilênicos

Palavras-Chave: Grafinos, propriedades mecânicas, dinâmica molecular.

Autores:

Guilherme Brunharo Kanegae - UNICAMP

Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca (orientador) - UNICAMP

1 Introdução

Apesar de terem sido propostos na década de 80 [1] e existirem diversas pesquisas na literatura, os grafinos continuam sendo estudados em diferentes áreas até os dias de hoje. Isso ocorre devido ao fato dos grafinos possuírem ótimas propriedades eletrônicas e térmicas [2–5] que abrem possibilidades de aplicações em diferentes áreas [6]. Uma dessas possíveis aplicações foi mostrada por Lin *et al.* em 2021, onde eles utilizaram o γ -grafino na síntese de um novo fotocatalisador altamente eficiente ($\text{Ag}_3\text{PO}_4@ \gamma\text{-G}$) [7]. Neste trabalho, apresentamos os cálculos das propriedades mecânicas (módulos de Young e cisalhamento) de 7 tipos, ou famílias, de grafinos com até 10 ligações acetilênicas, totalizando 70 estruturas diferentes. A maioria dos resultados são inéditos na literatura.

2 Estruturas

Originalmente propostos em 1987 por Baughman *et al.* [1], os grafinos ($GnYs$) são estruturas bidimensionais de carbono formadas através da substituição de determinadas ligações aromáticas do grafeno por n grupos acetilênicos ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) _{n} . Diferentes famílias de $GnYs$ podem ser geradas dependendo de quais ligações aromáticas do grafeno são substituídas, como mostra a fig. 1. Como as famílias $GnY1$, $GnY4$ e $GnY7$ apresentam simetria hexagonal, podemos dividir essas 7 famílias em estruturas simétricas ($GnY1$, $GnY4$ e $GnY7$) e assimétricas ($GnY2$, $GnY3$, $GnY5$ e $GnY6$), sendo que tal divisão ajudará na análise dos resultados.

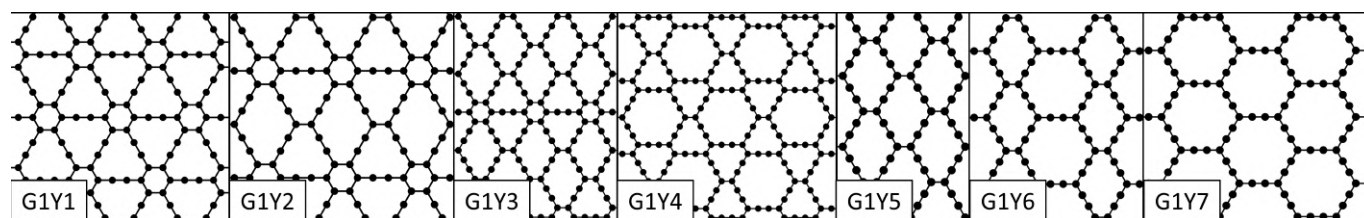


Figura 1: Estruturas das 7 famílias de grafinos propostas por Baughman *et al.* [1] e seguindo a nomenclatura de Ivanovskii [8].

3 Metodologia

Todas as estruturas utilizadas foram geradas de modo que ambos os seus lados possuissem comprimentos semelhantes. Isso foi feito com o objetivo de diminuir qualquer influência do tamanho do sistema na anisotropia

dos resultados. As simulações foram realizadas com o potencial AIREBO [9] através do *software* LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [10]. Nossos protocolos de simulação se baseiam em *loops* de minimização de energia seguidos por *timesteps* de simulação livre onde somente as forças internas agem sobre o sistema [11]. Isso é feito para garantir que o sistema convirja para a configuração de menor energia ou estado de equilíbrio. Uma vez estabelecida a configuração de equilíbrio, aplicamos uma sequência de 10 *strains* de 0.1% do comprimento da estrutura em seu estado de equilíbrio intercalados com outros *loops* de minimização. Desse modo, ao final da simulação obtemos os pares de dados (*strain*; energia) necessários para o cálculo das constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{22} e C_{66} , que por sua vez são utilizadas no cálculo das propriedades mecânicas através das seguintes fórmulas [12–14]:

$$E_x = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{22}}, \quad (1a)$$

$$E_y = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}}, \quad (1b)$$

$$G_{\text{simétrico}} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}), \quad (2a)$$

$$G_{\text{assimétrico}} = \frac{1}{4}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}). \quad (2b)$$

4 Resultados

4.1 Módulo de Young e cisalhamento

As figs. 2 e 3 mostram os resultados obtidos para os módulos de Young, E , e de cisalhamento, G , respectivamente, em função do número de acetilenos n . As eqs. (1a) e (1b) foram usadas para calcular o módulo de Young na direção *armchair* (x) e *zigzag* (y), respectivamente. Já as eqs. (2a) e (2b) foram utilizadas para obter o módulo de cisalhamento das estruturas simétricas e assimétricas, respectivamente. Na fig. 2 à esquerda, podemos ver o módulo de Young das estruturas simétricas e é possível observar que os valores nas direções *armchair* e *zigzag* são muito próximos. Este resultado confirma os métodos e protocolos usados pois conforme esperado [15], as propriedades elásticas de estruturas com simetria hexagonal são isotrópicas. Na fig. 2 à direita, vemos os resultados do módulo de Young para as estruturas assimétricas e é possível verificar que para elas $E_y > E_x$, ou seja, elas podem ser mais facilmente deformadas na direção *armchair* do que na direção *zigzag*.

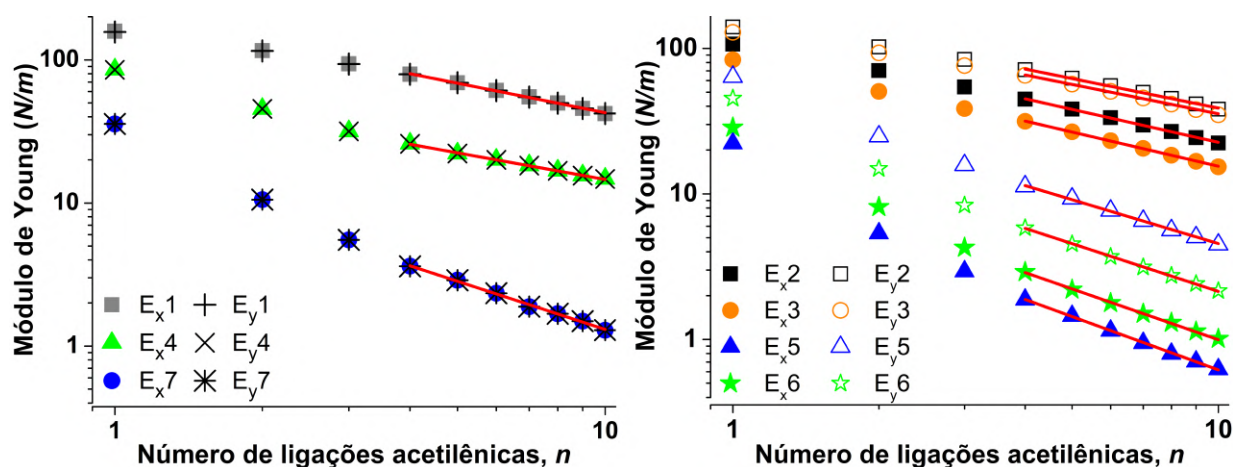


Figura 2: Módulo de Young das estruturas de grafinos assimétricos (direita) e simétricos (esquerda) em função do número de ligações acetilênicas. Famílias e direções são diferenciadas pelos símbolos diferentes conforme a legenda. As retas vermelhas mostram os ajustes realizados para obter os coeficientes mostrados na tabela 1.

Nas figs. 2 e 3, podemos observar que os valores de E e G dos grafinos de todas as 7 famílias diminuem com n , mostrando que o aumento do número de acetilenos nas estruturas faz com que seja cada vez mais fácil deformá-las. Além disso, é possível notar que para as estruturas com número de acetilenos $n \geq 4$, os módulos de Young e de cisalhamento apresentam uma dependência com o número de acetilenos de acordo com uma lei de potências, isto é, proporcional à n^B , sendo B um coeficiente a ser determinado. Com o objetivo de obter essa lei de potência dos módulos de Young e de cisalhamento para cada família, realizamos uma regressão não linear por uma curva da forma $A \cdot n^B$ e a tabela 1 mostra os valores obtidos para o coeficiente B . As retas vermelhas nas figs. 2 e 3 mostram as curvas obtidas através dos ajustes para cada família.

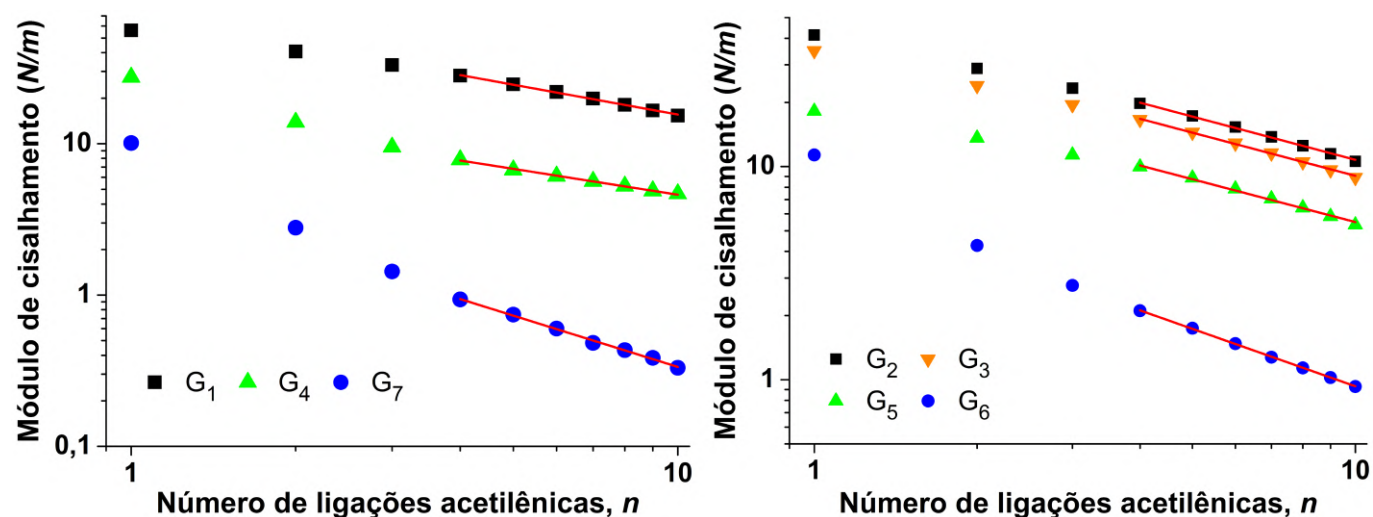


Figura 3: Módulo de cisalhamento das estruturas de grafinos assimétricos (direita) e simétricos (esquerda) em função do número de ligações acetilênicas. Famílias diferentes são diferenciadas pelos símbolos diferentes conforme a legenda. As retas vermelhas mostram os ajustes realizados para obter os coeficientes mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Valores de B obtidos através da regressão dos pontos em uma curva $\propto n^B$. B_{E_x} , B_{E_y} e B_G são os expoentes da lei de potências dos módulos de Young ao longo de x , ao longo de y e módulo de cisalhamento, respectivamente.

Família	1	2	3	4	5	6	7
B_{E_x}	-0.68	-0.75	-0.78	-0.62	-1.22	-1.16	-1.12
B_{E_y}	-0.68	-0.67	-0.67	-0.62	-1.00	-1.09	-1.12
B_G	-0.65	-0.67	-0.67	-0.57	-0.67	-0.89	-1.13

5 Conclusão

Neste trabalho, as propriedades mecânicas de 70 estruturas diferentes de grafinos foram estudadas através de simulações por dinâmica molecular clássica. A maioria dos resultados apresentados aqui foram obtidos pela primeira vez e, portanto, são passíveis de publicação em revista científica internacional. Os cálculos foram realizados sem assumir previamente se as estruturas eram simétricas ou não, de modo que os resultados obtidos para as estruturas simétricas, que concordam com as previsões para essa categoria de estruturas, validam o método utilizado neste trabalho.

Os módulos de Young e de cisalhamento diminuem com o aumento de n em todas as famílias. Para as estruturas assimétricas, o módulo de Young apresenta valores de E_y sempre maiores que E_x . Para as estruturas com $n \geq 4$, foi

possível calcular uma lei de potência para cada família relacionando ambos os módulos com o número de ligações acetilênicas. Todas as estruturas apresentaram valores de E e G maiores que o grafeno, mostrando que, em geral, os grafinos são mais rígidos que o grafeno.

Referências

- (1) R. H. Baughman, H. Eckhardt e M. Kertesz, *The Journal of Chemical Physics*, 1987, **87**, 6687–6699.
- (2) N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki e K. Nakao, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 11009–11014.
- (3) J. E. Padilha, A. Fazzio e A. J. R. da Silva, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 18793–18798.
- (4) T. Ouyang e M. Hu, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 245401.
- (5) J. Wang, A.-J. Zhang e Y. Tang, *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**, 195102.
- (6) K. Srinivasu e S. K. Ghosh, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 5951–5956.
- (7) Y. Lin, H. Liu, C. Yang, X. Wu, C. Du, L. Jiang e Y. Zhong, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **264**, 118479.
- (8) A. Ivanovskii, *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, **41**, 1–19.
- (9) D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni e S. B. Sinnott, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**, 783–802.
- (10) S. Plimpton, *Journal of Computational Physics*, 1995, **117**, 1–19.
- (11) S. Sihn, V. Varshney, A. K. Roy e B. L. Farmer, *Carbon*, 2015, **95**, 181–189.
- (12) E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano e L. Colombo, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 235414.
- (13) S. A. Hernandez e A. F. Fonseca, *Diamond and Related Materials*, 2017, **77**, 57–64.
- (14) H. Huntington, em, ed. F. SEITZ e D. TURNBULL, Academic Press, 1958, vol. 7, pp. 213–351.
- (15) R. C. Andrew, R. E. Mapasha, A. M. Ukpong e N. Chetty, *Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 125428.