

ANÁLISE DE CONFORMEROS ESTÁVEIS DO C36 E EFEITOS DA DOPAGEM SUBSTITUCIONAL PARA APLICAÇÕES EM SENSORES

STABLE CONFORMER ANALYSIS OF C36 AND THE EFFECTS OF SUBSTITUTIONAL DOPING FOR SENSOR APPLICATIONS

Kalvin Lucas de Alcântara Pereira, Graduando em Física Licenciatura, UEG/CET, kalvinlucas1@hotmail.com
Luciano RIBEIRO, Doutor em Físico-Química, UEG/CET, Anápolis/GO, lribeiro@ueg.br

Resumo: O presente trabalho investiga a dopagem substitucional do fulereno C36 com os heteroátomos de boro e alumínio, utilizando o *software* ORCA 5.0. A dopagem pode modificar as propriedades eletrônicas e estruturais do material, tornando-o potencialmente mais adequado para interações com diferentes óxidos. Assim, busca-se identificar conformeros estáveis que possam ser utilizados no desenvolvimento de sensores. Os resultados obtidos contribuirão para a compreensão da influência desses heteroátomos na reatividade do C36 e na viabilidade de suas aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Dopagem substitucional. fulereno C36. Heteroátomos. Sensores. ORCA 5.0.

Abstract: This study investigates the substitutional doping of the C36 fullerene with boron and aluminum heteroatoms using the ORCA 5.0 software. Doping can modify the electronic and structural properties of the material, potentially making it more suitable for interactions with different oxides. Thus, the goal is to identify stable conformers that can be used in sensor development. The obtained results will contribute to understanding the influence of these heteroatoms on the reactivity of C36 and the feasibility of its technological applications.

Keywords: Substitutional doping. C36 fullerene. Heteroatoms. Sensors. ORCA 5.0.

INTRODUÇÃO

A busca por materiais inovadores capazes de detectar e degradar contaminantes emergentes, tem impulsionado pesquisas na área de nanotecnologia molecular. Nesse sentido, os fulerenos que são uma forma alotrópica de carbono com estruturas aproximadamente esféricas ou elipsoidais (DÍAZ-TENDERO et al., 2005), apresentam propriedades eletrônicas e estruturais que os tornam promissores para aplicações em sensores e catalizadores (LEMOSSILVA et al., 2022a, 2022b). A dopagem substitucional, que consiste em introduzir heteroátomos em sua estrutura, permite modular suas características eletrônicas e aumentar sua reatividade (TÜRKER, 2003).

No presente estudo, investigamos teoricamente a dopagem substitucional do fulereno C36 com os heteroátomos de boro (B) e alumínio (Al), utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por meio do *software* ORCA 5.0 (NEESE, 2020). Em particular, a escolha do boro e alumínio como dopantes influencia significativamente os resultados esperados, pois possuem diferenças eletrônicas e estruturais. Enquanto o boro, com seu menor raio atômico, tende a formar ligações covalentes mais estáveis, o alumínio, com seu caráter mais metálico, pode induzir maior polarização na estrutura. Essas diferenças podem resultar em comportamentos distintos frente a interações com moléculas polares, como os contaminantes emergentes encontrados em águas residuais. A dopagem do fulereno C36 com boro e alumínio resultará em diferentes propriedades eletrônicas e maior reatividade, potencializando sua aplicação em sensores para contaminantes emergentes.

Além disso, este estudo contribui significativamente para o campo da nanotecnologia molecular ao demonstrar como as simulações computacionais, em particular o DFT, podem ser empregadas para prever propriedades de materiais dopados, otimizando tempo e recursos (PAUL, D. et al., 2017). Ao investigar a influência da posição do dopante na estrutura do fulereno C36, este trabalho não só amplia o entendimento sobre as modificações estruturais e eletrônicas induzidas por heteroátomos como boro e alumínio, mas também propõe um modelo teórico que pode ser utilizado para o desenvolvimento de novos materiais com

desempenho superior na detecção e degradação de contaminantes emergentes.

A análise detalhada dos parâmetros eletrônicos, como o *gap* HOMO-LUMO e o momento de dipolo, proporciona uma compreensão profunda do comportamento dos fulerenos dopados, que poderá ser validada por investigações experimentais futuras (DHEIVAMALAR & SUGI, 2015). Ademais, o estudo também inclui a construção de mapas de potencial eletrostático (MEP) para examinar a distribuição de cargas e localizar centros ativos, além de calcular as cargas de Mulliken, cargas de Tensor Polar Atômico (APT) e cargas de Merz-Kollman ESP (*Eletrostatic Surface Potential* - ESP). Esses parâmetros foram analisados para verificar se a dopagem altera a distribuição de cargas e, consequentemente, as interações do fulereno com outros compostos.

PROCEDIMENTOS DE TRABALHO

As propriedades estruturais e eletrônicas do fulereno C36 e de suas variantes dopadas B(n)C35 e Al(n)C35 foram determinadas utilizando o DFT. Essa abordagem, fundamentada no formalismo de Hohenberg-Kohn, segundo o qual todas as propriedades de um sistema de muitos elétrons no estado fundamental podem ser descritas a partir da densidade eletrônica, sendo aplicado por meio das equações de Kohn-Sham, conforme a Eq. 1 descrita por,

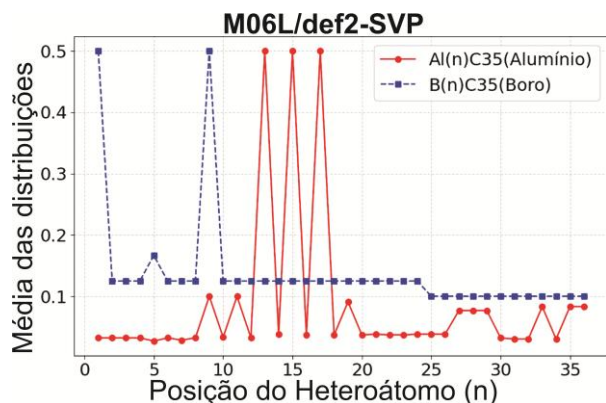
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (1)$$

em que, $\psi_i(r)$ são as funções de onda de Kohn-Sham, ε_i as energias dos orbitais e $V_{eff}(r)$ o potencial efetivo, que inclui o potencial externo, a repulsão eletrônica e o potencial de troca-correlação $V_{xc}(r)$, este termo é a parte mais desafiadora do DFT, pois descreve os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons. Ele é aproximado por funcionais, como LDA (aproximação de densidade local), GGA (aproximação de gradiente generalizado) ou meta-GGA. Assim, a Eq. 1 simplifica o problema de muitos corpos em um sistema de elétrons não interagentes.

Utilizamos o *Software* ORCA 5.0, para realizar os cálculos de otimização geométrica e frequências vibracionais, empregamos o método M06L/def2-SVP. O funcional M06L, classificado como meta-GGA, foi desenvolvido para cálculos de estrutura eletrônica, sendo eficiente em sistemas com forte correlação eletrônica. Quando combinado com a base def2-SVP, que utiliza

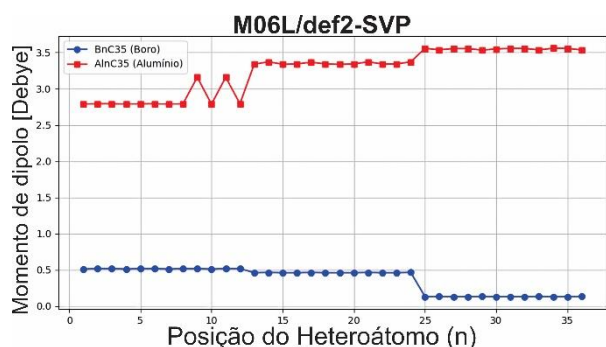
população relativa de cada molécula em equilíbrio térmico. Em seguida, foi realizada a média dos valores de população relativa para comparar como a distribuição foi influenciada pela posição do heteroátomo na estrutura do fullereno.

Figura 4 – Média das distribuições de Boltzmann em função da posição do dopante para B(n)C35 e Al(n)C35 calculados via DFT at M06L/def2-SVP.



Além disso, seguindo o mesmo nível de cálculo, os dados de momento do momento de dipolo total, fornecido através da Eq. 3, foram organizados de forma comparativa entre as dopagens, dispostos de forma que fornece um gráfico que relaciona a variação do momento de dipolo com a posição do dopante e a diferença de magnitude entre os dois tipos de dopagem B(n)C35 e Al(n)C35.

Figura 5 - Comparativo das variações de momento de dipolo dos B(n)C35 e Al(n)C35 calculados via DFT *at* M06L/def2-SVP.



A média do momento de dipolo foi de 0,369 Debye para B(n)C35 e 3,250 Debye para Al(n)C35, com um aumento de 8,82 vezes. A mediana seguiu a mesma tendência, com 0,460 Debye para B(n)C35 e 3,341 Debye para Al(n)C35, um aumento de 7,26 vezes.

DISCUSSÃO

As características estruturais do fulereno C36 e seus respectivos dopados Al(n)C35 e B(n)C35, se tornaram evidentes ao observar a Figura 1. A simetria geométrica e o formato elipsoidal do C36 puro, confirmam a regra do pentágono adjacente. Além disso, as distâncias entre as ligações presentes nas variantes dopadas com alumínio, são atribuídas ao raio atômico maior em relação ao carbono e hibridização do tipo sp^3 para o alumínio enquanto para do tipo sp^2 para o carbono. Para o caso das dopagens com boro, ele não alterou significativamente as distâncias de ligação por sua semelhança com o carbono em relação ao raio atômico, eletronegatividade próxima e hibridização compatível.

Logo após, a Figura 2 apresentou padrões entre as regiões que estão diretamente ligados a geometria molecular do fulereno, sendo que os menores valores de *gap* são localizados nas ligações hexagonais centrais, enquanto os valores maiores estão nas regiões dos extremos do elipsoide. Nesse sentido, os valores dos *gaps* para $n \leq 12$, sugerem uma estrutura eletrônica mais homogênea, sendo que as dopagens do tipo B(n)C35 aparentam possuir em geral maior estabilidade eletrônica em relação as dopagens do tipo Al(n)C35.

As superfícies de potencial eletrostático foram uma ferramenta fundamental para observar as mudanças de comportamento que cada dopagem gerou para o C36 puro, visto que a Figura 3 exemplifica como o C36 possui uma distribuição de regiões de potencial majoritariamente neutro, enquanto as dopagens do tipo Al(n)C35 contrastam com regiões de potencial negativo em torno do heteroátomo. Entretanto as dopagens do tipo B(n)C35 geram regiões com potencial ligeiramente positivo em torno do heteroátomo, causando um contraste irrisório em relação ao C36 puro.

A partir dos dados presentes na Tabela 1, foi possível analisar de forma quantitativa as distribuições de carga obtidas pelo método de Merz-Kollman, confirmando os padrões indicados pelo MEP e ESP. As cargas do C36 puro apresentam uma distribuição equilibrada entre valores positivos e negativos, sugerindo uma densidade eletrônica relativamente homogênea ao longo da estrutura. A dopagem com boro indica um caráter doador de carga, evidenciado pelo aumento da densidade eletrônica nos átomos vizinhos. Já a dopagem com alumínio introduz uma variação ainda mais acentuada nas cargas atômicas, refletindo um deslocamento eletrônico mais intenso, com um valor máximo de 1,039911 u.a. Esse comportamento está alinhado com a natureza mais

eletropositiva do alumínio em comparação com o boro, resultando em uma redistribuição eletrônica mais significativa dentro da estrutura do fulereno. Em suma, a dopagem com boro e, principalmente, com alumínio rompe a simetria eletrônica do C36, intensificando a polarização e promovendo redistribuições de carga que podem alterar suas propriedades físico-químicas.

A distribuição irregular das médias para a dopagem substitucional com o alumínio na Figura 4, com picos marcantes em $n = 13, 15$ e 17 , alcançando $0,5$, sugere a estabilização preferencial de estados de oxidação específicos, esses valores podem corresponder a arranjos geométricos onde o alumínio, com sua hibridização sp^3 e raio atômico expandido, que compensa cargas ou forma complexos estáveis. Já o boro apresenta máxima probabilidade em $n = 1$ e $n = 9$, ambos com $0,5$, condizente com seu estado de oxidação característico e menor versatilidade coordenativa, dada sua similaridade com o carbono em eletronegatividade e hibridização sp^2 . A queda abrupta para $n \geq 2$ reforça a tendência do boro de manter configurações simples e simétricas, sem distorcer significativamente a estrutura do fulereno. Esses padrões destacam como a natureza eletrônica dos dopantes define sua interação com a parte da estrutura composta por carbonos, o alumínio induz polimorfismos estruturais, enquanto o boro preserva a integridade da nanoestrutura.

A Figura 5 indica que os fulerenos dopados com alumínio são mais polares, o que pode favorecer interações com campos elétricos externos, sendo mais sensíveis para sensores baseados em resposta dielétrica. A variação entre as contribuições eletrônicas e nucleares nos fulerenos dopados mostra uma diferença na distribuição de carga, sendo que para $B(n)C_{35}$, as contribuições eletrônicas e nucleares tendem a se cancelar parcialmente, resultando em momentos de dipolo totais menores, enquanto para $Al(n)C_{35}$, há uma maior separação entre as contribuições, criando momentos de dipolo mais intensos. Dessa forma, fulerenos dopados com alumínio são melhores candidatos, pois apresentam maiores momentos de dipolo e sensibilidade a campos elétricos. Ademais, as dopagens nas posições $n = 13$ ao 24 , otimizaram o momento de dipolo, aumentando a resposta do material.

Em consonância com essas observações, os resultados abrem caminho para investigações futuras sobre a resposta desses sistemas em relação a poluentes emergentes por meio da *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM), em conjunto com a análise de *Reduced Density Gradient* (RDG), bem como para o estudo de outros heteroátomos com propriedades intermediárias entre o boro e o alumínio. Dessa forma, será possível otimizar ainda mais as características eletrônicas e estruturais desses materiais, potencializando suas aplicações em dispositivos nanoeletrônicos e sensores de alta sensibilidade.

CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que a dopagem do fulereno C36 com alumínio e boro modifica significativamente suas propriedades estruturais e eletrônicas, revelando comportamentos distintos conforme a natureza do heteroátomo. Enquanto o alumínio induz polimorfismo estrutural e amplia a polaridade do sistema que favorece aplicações em sensores dielétricos, o boro preserva a integridade da nanoestrutura, mantendo maior homogeneidade eletrônica. Esses resultados avançam a compreensão sobre o controle de propriedades em fulerenos dopados, oferecendo parâmetros para o desenho racional de materiais com respostas ajustáveis a estímulos externos.

Os resultados sugerem que a seleção criteriosa de dopantes considerando raio atômico, hibridização e eletronegatividade, permite modular não apenas a reatividade química, mas também a resposta dipolar desses sistemas. Isso abre perspectivas para o desenvolvimento de plataformas nanoestruturadas em interfaces sensoriais. Futuros estudos poderão explorar dopagens com heteroátomos intermediários ao boro e alumínio, bem como a resposta desses sistemas em relação a poluentes emergentes, consolidando esse enfoque como uma estratégia versátil no desenvolvimento de meios para mitigar os impactos de poluentes em diversos meios. Ao correlacionar características atômicas dos dopantes com propriedades macroscópicas do fulereno, este trabalho fornece um referencial quantitativo para o desenvolvimento de novos materiais baseados em carbono, alinhando-se às demandas por sistemas inteligentes e energeticamente eficientes.

REFERÊNCIAS

DHEIVAMALAR, S.; SUGI, L. Density functional theory (DFT) investigations on doped fullerene with heteroatom substitution. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 151, p. 687–695, 2015.

DÍAZ-TENDERO, S.; MARTÍN, F.; ALCAMÍ, M. Structure and electronic properties of fullerenes C52q+: is C522+ an exception to the pentagon adjacency penalty rule? **ChemPhysChem**, v. 6, p. 92–100, 2005.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 14 nov. 1985.

LEMOS SILVA, R. A. et al. Theoretical study of the interaction of fullerenes with the emerging contaminant carbamazepine for detection in aqueous environments. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 2022a.

LEMOS SILVA, R. A. et al. Harnessing greenhouse gases absorption by doped fullerenes with externally oriented electric field. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2968, 6 maio 2022b.

NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 2, p. 73–78, 2012.

NEESE, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. **WIREs Comput. Mol. Sci.**, v. 12, n. 5, 2022.

REINA, M.; CELAYA, C. A.; MUÑIZ, J. C36 and C35E (E=N and B) fullerenes as potential nanovehicles for neuroprotective drugs: A comparative DFT study. **ChemistrySelect**, v. 6, n. 19, 2021.

TÜRKER, L. Endohedral and substitutional doping of phosphorous in C60 structure. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 624, n. 1-3, 2003.

PAUL, D. et al. Density functional theory study of pristine and transition metal doped fullerene. In: **AIP Conference Proceedings**, v. 1832, p. 1–4, 2017.

KROTO, H. The Birth of C60: Buckminsterfullerene. In: [s.l.] **Springer, Berlin, Heidelberg**, 1993. p. 1–7.