



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“VARIACIONES EN LAS PROPIEDADES DEL GRAFENO  
MODIFICADO CUANDO ADSORBE ALANINA, GLICINA,  
LEUCINA Y PROLINA ”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. ALI FRANSUANI JIMÉNEZ GONZÁLEZ**

**TUTOR PRINCIPAL**

**DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DR. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM**

**DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM**

**MÉXICO, CDMX MARZO 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

### **PROFESORES**

**Presidente:** Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

**Secretaria:** Dra. Margarita Rivera Hernández

**1<sup>er</sup> Vocal:** Dr. Luis Fernando Magaña Solís

**2<sup>o</sup> Vocal:** Dr. Juan Manuel Eugenio Ramírez de Arellano Niño Rincón

**3<sup>er</sup> Vocal:** Dr. Juan Salvador Arellano Peraza

Esta tesis fue desarrollada en:

Departamento de Estado Sólido

Cubículo 17

Instituto de Física

Ciudad Universitaria

Universidad Nacional Autónoma de México

### **ASESOR**

Dr. Luis Fernando Magaña Solís

### **COMITÉ TUTOR**

Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis

### **SUSTENTANTE**

M.C. Ali Fransuani Jiménez González

Agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el apoyo otorgado a través del proyecto IN113220.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) por los recursos de supercómputo proporcionados por medio del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-030.

Al Programa Nacional de Posgrado de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado.

*El agradecimiento que siento por las personas que me han acompañado en mi viaje va mucho más allá de unas cuantas palabras. Los quiero honrar y mostrarles mi enorme agradecimiento con el crecimiento alcanzado gracias a sus enseñanzas e interacciones. Poner en práctica lo que he aprendido de cada uno de ustedes es lo que me ha hecho llegar hasta donde estoy y lo que me permite seguir expandiéndome. Su invaluable esfuerzo, apoyo y lo que hemos construido a través del tiempo y espacio es algo que siempre tendré en el corazón. Ese amor que les tengo ese móvil para construir nuevas experiencias juntos, que nos ayuden a manifestar nuestro Ser y elegir compartirlo desde el amor a todo lo que nos rodea. De corazón y con mucho amor, gracias a todos por sus respectivas contribuciones y gracias por estar compartiendo junto a mí.*

---

# ÍNDICE GENERAL

---

---

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> . . . . .	<b>13</b>
1.1. Introducción . . . . .	13
1.2. Objetivos . . . . .	15
1.2.1. Objetivo general . . . . .	15
1.2.2. Objetivos particulares . . . . .	15
<b>2. SISTEMAS DE ESTUDIO</b> . . . . .	<b>16</b>
2.1. Grafeno . . . . .	16
2.2. Aminoácidos . . . . .	17
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> . . . . .	<b>19</b>
3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) . . . . .	19
3.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn (HK) . . . . .	19
3.1.2. Ecuaciones de Kohn y Sham (KS) . . . . .	21
3.2. Pseudopotenciales (PPs) . . . . .	25
3.3. Estructura de bandas . . . . .	28
3.4. Cargas Löwdin . . . . .	29
3.5. Propiedades ópticas . . . . .	29
<b>4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: GRAFENO VACANTE Y DOPADO</b>	<b>33</b>
5.1. Optimizaciones Geométricas y Energías de adsorción . . . . .	33
5.1.1. Comparación del dopante fuera y dentro del plano . . . . .	37
5.2. Estructura de Bandas . . . . .	39
5.3. Absorción Óptica y Reflectividad . . . . .	44
5.4. DOS Proyectados . . . . .	53

5.5. Cargas Löwdin . . . . .	56
5.6. Discusión . . . . .	57
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: GRAFENO Y AMINOÁCIDOS . .</b>	<b>59</b>
6.1. Optimizaciones Geométricas y Energías de adsorción . . . . .	59
6.2. Estructura de Bandas . . . . .	64
6.3. Absorción Óptica y Reflectividad . . . . .	66
6.4. DOS Proyectados . . . . .	70
6.5. Discusión . . . . .	74
<b>7. CONCLUSIONES . . . . .</b>	<b>76</b>
<b>8. APÉNDICE A . . . . .</b>	<b>79</b>
8.1. Demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn . . . . .	79
8.2. Artículos Publicados . . . . .	82
<b>REFERENCIAS . . . . .</b>	<b>84</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

---

2.1. Vista lateral de la estructura base de los aminoácidos. En color negro se muestra los átomos de carbono; en color blanco los de hidrógeno; en azul el nitrógeno; en rojo el oxígeno y en verde el grupo R, el cuál es específico para cada aminoácido. . . . .	18
4.1. Trayectoria dentro de la primer zona de Brillouin de una red hexagonal. $\Gamma$ , M y K son puntos de alta simetría y delimitan la zona irreducible de Brillouin marcada por las líneas verdes. . . . .	32
5.1. Vista superior del plano XY para el grafeno vacante/dopado para todas las densidades estudiadas. Se marcaron los límites de las celdas unitarias con líneas negras. Para 12.5 % se muestran nueve celdas unitarias. Para 5.55 % y 3.12 % se muestran 4 celdas unitarias. . . . .	34
5.2. Se muestran diferentes distancias entre dopantes, vacancias y carbonos en el grafeno. (a) Promedio de las distancias entre carbonos más cercanos a la vacancia/dopante y el segundo vecino, respecto a cada uno. (b) Promedio de los enlaces entre el dopante y el carbono vecino. (c) Promedio de las distancias entre carbonos vecinos que rodean la vacancia/dopante. . . . .	35
5.3. Energías de absorción para cada uno de los tres dopantes y vacancias en función de las densidades de dopantes. Todos los valores de la gráfica son negativos, indicando una estabilidad del sistema compuesto. . . . .	37

5.4.	Comparación de energías y estructuras del oxígeno dentro y fuera del plano. Se muestra la configuración inicial y final después de una optimización geométrica para (a) el oxígeno colocado directamente en la vacancia, (b) el oxígeno colocado a una distancia de 3 Å sobre la superficie del grafeno y con un desplazamiento de 0.1 Å del centro de la vacancia. (c) el oxígeno se colocó a 3 Å del plano del grafeno y además se alineo con el centro geométrico de la vacancia. . . . .	38
5.5.	Estructura de bandas para las celdas con 8, 18 y 32 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene $2N^2$ átomos). 12.5 % corresponde a la celda con 8 elementos ( $N = 2$ ). 5.55 % tiene 18 elementos ( $N = 3$ ). 3.12 % contiene 32 elementos ( $N = 4$ ). El cero se colocó en la energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente. . . . .	40
5.6.	Estructura de bandas para las celdas con 50 y 72 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene $2N^2$ átomos). 2.0 % corresponde a la celda con 50 elementos ( $N = 5$ ). 1.39 % tiene 72 elementos ( $N = 6$ ). El cero se colocó en energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente. . . . .	41

5.7.	Estructura de bandas para las celdas con 98 y 128 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene $2N^2$ átomos). 1.02% corresponde a la celda con 98 elementos ( $N = 7$ ). 0.78% tiene 128 elementos ( $N = 8$ ). El cero se colocó en energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente. . . . .	42
5.8.	Variaciones en la brecha prohibida cerca de la energía de Fermi para los diferentes porcentajes de dopantes/vacancias. Las flechas indican las celdas unitarias que siguen la regla $3N$ ( $3N$ rule). . . . .	43
5.9.	Componente (superior) real e (inferior) imaginario del tensor dieléctrico para el grafeno prístino con una celda unitaria de 32 átomos de carbono. . . . .	45
5.10.	Mostramos la absorción en el espectro infrarrojo para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0%); círculo negro para 0.78%; cuadrado para 1.02%; cuadrado negro para 1.39%; triángulo negro invertido para 2.0%; triángulo invertido para 3.12%; triángulo para 5.55% y triángulo negro para 12.5%. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética. . . . .	46
5.11.	Mostramos la absorción en el espectro visible para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0%); círculo negro para 0.78%; cuadrado para 1.02%; cuadrado negro para 1.39%; triángulo negro invertido para 2.0%; triángulo invertido para 3.12%; triángulo para 5.55% y triángulo negro para 12.5%. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética. . . . .	48

5.12. Mostramos la absorción en el espectro ultravioleta para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética. . . . .	50
5.13. Mostramos la reflectividad para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética. . . . .	52
5.14. Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes más relevantes de vacancias: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Los orbitales <i>s</i> (rojo) y orbitales <i>p</i> (azul). . . . .	53
5.15. Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de oxígeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales <i>s</i> (cian) y orbitales <i>p</i> (magenta). Para el oxígeno: orbitales <i>s</i> (azúl) y orbitales <i>p</i> (rojo). . . . .	54
5.16. Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de nitrógeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales <i>p</i> (magenta). Para el nitrógeno: orbitales <i>p</i> (magenta). El rango de energía va de [-1,1] eV. Los orbitales <i>s</i> del carbono y nitrógeno tienen valores cercanos a cero, por lo que aparecen prácticamente nulos en la figura. . . . .	55

5.17. Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de nitrógeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales <i>p</i> (magenta) y orbitales <i>s</i> (cian). Para el nitrógeno: orbitales <i>p</i> (rojo) y orbitales <i>s</i> (azúl). El rango de energía va de [-7,-5] eV. Los orbitales <i>s</i> del carbono y nitrógeno tienen valores cercanos a cero, por lo que aparecen prácticamente nulos en la figura.	55
5.18. Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de flúor más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono desenlazado al flúor: orbitales <i>s</i> (cian) y orbitales <i>p</i> (magenta); Para el carbono enlazado al flúor: orbitales <i>s</i> (azúl) y orbitales <i>p</i> (rojo). Para el flúor: orbitales <i>s</i> (negro) y orbitales <i>p</i> (verde). El rango de energía va de [-1,1] eV. . . . .	56
5.19. Transferencia electrónica de los dopantes como función de la concentración.	57
6.1. Vista lateral de las estructuras optimizadas. Se muestra la alanina, glicina, leucina y prolina interactuando con grafeno prístino y con vacancias a 1.39 % y 5.55 %. De lado derecho se muestran los colores utilizados para cada átomo. . . . .	60
6.2. Vista lateral de las estructuras optimizadas. Se muestra la alanina, glicina, leucina y prolina interactuando con grafeno dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a 1.39 %. De lado derecho se muestran los colores utilizados para cada átomo. . . . .	62
6.3. El primer renglón muestra la vista superior del grafeno optimizado al ser dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a 5.55 %, respectivamente. El renglón central e inferior muestra una vista lateral del grafeno dopado y optimizado al interactuar con alanina y glicina, respectivamente. En la parte inferior se muestra el código de colores utilizados para cada átomo. . . . .	63
6.4. Estructura de bandas de la alanina y glicina interactuando con el grafeno dopado con flúor, nitrógeno, y oxígeno a 5.55 % . . . . .	64
6.5. Variaciones en la brecha prohibida de la alanina y glicina interactuando con grafeno dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % . La ausencia de barra indica que la estructura carece de brecha prohibida. . . . .	65

6.6.	Absorción en la región infraroja para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda " <i>Sin AA</i> " significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido. . . . .	66
6.7.	Absorción en la región visible para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda " <i>Sin AA</i> " significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido. . . . .	67
6.8.	Absorción en la región ultravioleta para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda " <i>Sin AA</i> " significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido. . . . .	68
6.9.	Reflectividad para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda " <i>Sin AA</i> " significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido. . . . .	69
6.10.	Densidades de estados proyectadas del grafeno con 5.55 % de vacancias interactuando con: (a) alanina, (b) glicina. . . . .	70
6.11.	Densidades de estados proyectadas del grafeno con 5.55 % de vacancias (C68) interactuando con: (a) leucina, (b) prolina. . . . .	71
6.12.	Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con flúor a 5.55 % (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina. . . . .	72
6.13.	Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con nitrógeno a 5.55 % (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina. . . . .	73
6.14.	Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con oxígeno a 5.55 % (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina. . . . .	74
8.1.	Portada del artículo publicado en la revista indizada International Journal of Molecular Science, con factor de impacto de 4.556. Artículo completo .	82
8.2.	Portada del artículo publicado en la revista indizada Crystal, con factor de impacto de 2.404. Artículo completo . . . . .	83

---

## TABLAS

---

---

5.1. Energías de adsorción (en eV) para cada uno de los 21 sistemas con dopantes. También se muestra la correspondencia entre número de átomos en la celda unitaria y el porcentaje de dopantes. . . . .	33
6.1. Energías de adsorción (en eV) del grafeno con vacancias, dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a una densidad de 5.55 % al interactuar con la alanina, glicina, leucina, y prolina. . . . .	61
6.2. Distancias finales (en angstroms) del grafeno con vacancias a 5.55 % y dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno al interactuar con la alanina y glicina. Los valores positivos indican un acercamiento al plano del grafeno, el signo negativo marca un alejamiento. . . . .	61

---

# INTRODUCCIÓN

---

## 1.1. Introducción

Las crecientes investigaciones sobre materiales bidimensionales [1,2], particularmente del grafeno, se han centrado en modular la apertura de la brecha prohibida [3], con el objetivo de modificar sus propiedades tanto ópticas como eléctricas y expandir sus aplicaciones: desde electrodos [4], fotocatalisis [5,6] hasta biosensores [7]. Esta última aplicación es de vital importancia para la detección de anticuerpos, ácidos nucleicos y péptidos; siendo de gran importancia para la salud, el medio ambiente y la industria.

Uno de los principales métodos para modificar estos materiales, es generar impurezas en el material mediante vacantes o dopantes. En el caso del grafeno existen tres dopantes principales, boro, oxígeno y nitrógeno.

El efecto del nitrógeno sobre el grafeno ha tenido particular importancia en los sectores ambientales y energéticos, así como en el desarrollo de sensores [8,9]. Por otro lado, el oxígeno como dopante ha mostrado una apertura de la brecha prohibida de 0.6 eV [10] teniendo aplicación en sensores [11,12] y desalación del agua [13]. Otros aspectos de interés son las reacciones de evolución y reacción de oxígeno [14,15]. Del mismo modo, tenemos la adaptación de las propiedades ópticas y eléctricas [16,17]. Dopar grafeno con nitrógeno y flúor de forma simultánea resultó en un buen desempeño electroquímico, cuando se utilizó como ánodo para baterías de litio [18].

Aunque dopar solamente con flúor también afecta las propiedades eléctricas del grafeno y su estabilidad química [19]. Además, este dopante también ha mostrado ser eficiente, económico y con una alta durabilidad catalítica para su uso en combustibles industriales [20].

Otros estudios se enfocan en variar la brecha prohibida mediante una distribución simétrica de los dopantes en la superficie del grafeno o variando la posición del grafeno respecto al sustrato [21, 22]. Previamente se han realizado algunos estudios dopando el grafeno simultáneamente con flúor, nitrógeno y oxígeno. Esto, ha permitido comparar las variaciones en sus propiedades físicas. Sin embargo, estos estudios se centran en un solo porcentaje de dopantes [16, 23].

Por otro lado, el desarrollo de biosensores es un área de investigación que está adquiriendo gran importancia en la industria, medio ambiente, y salud. Para esta última área se utiliza en la detección de anticuerpos, ácidos nucleicos, y péptidos. El grafeno perfila ser un gran candidato para el desarrollo de estas tecnologías [7] debido a sus interesantes propiedades: térmicas [24], de alta dureza [25, 26], eléctricas y ópticas [27]. Además, se ha explorado que el grafeno con un dopaje heteroatómico es una excelente forma de mejorar o de modular las propiedades para un fin específico; particularmente, mejorar su desempeño electroquímico [4]. Los biosensores más eficientes son aquellos que proveen una gran transferencia de electrones entre las moléculas y los electrodos. La facilidad de dopar el grafeno y su gran movilidad electrónica son los principales aspectos que lo hacen un excelente candidato como sensor de moléculas. Otra característica favorable del grafeno es su transparencia ante el espectro visible. La gran cantidad de estados que provee una biomolécula hace que esta propiedad del grafeno se modifique de forma considerable, haciéndolo útil para sensores ópticos [28, 29].

Bajo la hipótesis que al dopar grafeno, este puede actuar como biosensor óptico y/o eléctrico [30, 31]; esta tesis explora cómo las variaciones de dopantes y vacantes pueden alterar las propiedades ópticas y la brecha prohibida del grafeno. Se tomaron en cuenta tres dopantes: flúor, nitrógeno y oxígeno. Cada uno de éstos dopantes se colocó en una vacancia del grafeno. Las concentraciones de dopantes y vacancias estudiadas son: 0.78 %, 1.02 %, 1.39 %, 2.00 %, 3.12 %, 5.55 % y 12.5 %. Este estudio se realizó con simulaciones numéricas de primeros principios, teniendo los siguientes:

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general**

Mejorar las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno para usarlo como biosensor e incrementar la interacción con los cuatro aminoácidos: alanina, glicina, leucina y prolina.

### **1.2.2. Objetivos particulares**

De las interacciones entre el grafeno modificado y los aminoácidos se calculará:

- a) La energía de sorción entre grafeno dopado y aminoácidos.
- b) Las propiedades electrónicas (Densidad de Estados Proyectados y Estructura de Bandas)
- c) La absorción óptica y reflectividad a partir del tensor dieléctrico.

---

## SISTEMAS DE ESTUDIO

---

### 2.1. Grafeno

En el 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov [32] lograron aislar a temperatura ambiente una estructura hexagonal compuesta solamente por átomos de carbono, llamada grafeno (Este esfuerzo fue galardonado con un premio Nobel). Su configuración electrónica permite que sea bidimensional y presente propiedades eléctricas [33], térmicas [24], ópticas [34, 35] y mecánicas [36] únicas. Motivo por el cuál, ha recibido una enorme atención por la comunidad científica desde su aparición. Algunas de sus características son:

- Un módulo de Young de 1.0 TPa, una dureza de -2.0 TPa y una fuerza intrínseca de 130 GPa. Posicionando al grafeno como el material más resistente jamás medido.
- Alta movilidad electrónica, aproximadamente de  $120000 \frac{cm^2}{V*S}$  a una temperatura de 240 K. (La movilidad del oro, cobre y plata oscila entre los  $10 - 50 \frac{cm^2}{V*S}$  y el silicio cristalino  $1400 \frac{cm^2}{V*S}$ .)
- Efecto Hall cuántico a temperatura ambiente.
- Excelente conductor de calor a temperatura ambiente, con una capacidad de  $4.84 \times 10^3 \frac{W}{Km}$ .
- Gran capacidad para absorber gases.

- Con vacancias o hidrógenos quimisorbidos presenta propiedades magnéticas.

Con esta variedad de propiedades puede ser aplicado en una enorme cantidad de áreas como: biomedicina, energías alternativas, biosensores, imageneología, etc. Estas características y aplicaciones son una síntesis de las referencias [35–42].

Cabe mencionar que debido a la enorme expansión de aplicaciones [43] y de las técnicas de producción del grafeno, es de vital importancia realizar mayores investigaciones respecto de la toxicidad que pueda presentar y evitar daños colaterales en el futuro.

## 2.2. Aminoácidos

Debido a que las proteínas juegan un rol fundamental en la biología, se prevee que el entendimiento de la interacción con algunos nanomateriales, como el grafeno, puedan resolver problemas cruciales en el ámbito biomédico [44]. Por este motivo, para entender la interacción del grafeno con las proteínas (y en este caso utilizarlo como biosensor), primero hay que estudiar las interacciones del grafeno con los aminoácidos.

Hay 20 aminoácidos comunes en la naturaleza, los cuáles son la base fundamental de las proteínas y reflejan las propiedades químicas de estos sistemas biomoleculares. Existen diferentes formas de clasificar a los aminoácidos: por la posición de los grupos funcionales a lo largo de la cadena lateral (grupo R, figura 2.1), polaridad, ionización, etc. Una clasificación dentro de los grupos funcionales, es la alifática; en la cuál los aminoácidos se caracterizan por ser no polares e hidrofóbicos –esta característica es de importancia porque las proteínas pueden ser analizadas en términos de los momentos hidrofóbicos [45].

El grupo alifático contiene seis aminoácidos: glicina (Gly), alanina (Ala), valina (Val), leucine (Leu), Isoleucine (Ile), y proline (Pro). Dando continuidad a nuestras investigaciones previas y dentro del grupo mencionado, escogimos los cuatro aminoácidos principales de la seda de la araña: alanina (Ala), glicina (Gly), leucina (Leu), y prolina (Pro) [46–49].

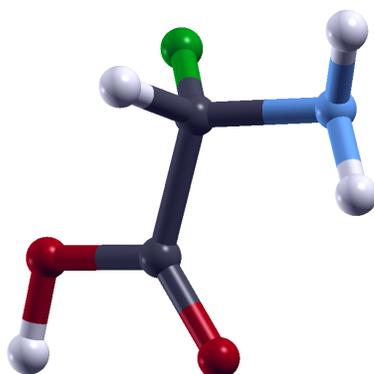


Figura 2.1: Vista lateral de la estructura base de los aminoácidos. En color negro se muestra los átomos de carbono; en color blanco los de hidrógeno; en azul el nitrógeno; en rojo el oxígeno y en verde el grupo R, el cuál es específico para cada aminoácido.

Por otro lado, éstos cuatro aminoácidos juegan un rol importante en varios aspectos: La Ala, está involucrada en el metabolismo de ácidos y azúcares, incrementa el sistema inmunológico, y provee energía para el tejido muscular, el cerebro y el sistema nervioso central [50].

La Gly, es de la más abundante dentro de las proteínas, ya que es fundamental en la formación de hélices alfa y estructuras proteicas secundarias [51].

La Leu, dentro de las proteínas, desempeña las siguientes funciones: adhesión y migración celular, soporte estructural y remodelado del tejido [52].

La Pro es abundante en el colágeno y también su estructura le permite ser rígida y direccional, a pesar de su estructura aparentemente flexible [53].

---

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

### 3.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Una de las aproximaciones más utilizadas para el estudio de sistemas cuánticos es la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), su importancia se debe a los resultados comparables con los experimentales y su bajo costo computacional. Walter Kohn y Pierre Hohenberg consolidan esta teoría en 1964 [54]<sup>1</sup>. Posteriormente Lu Jeu Sham y Walter Kohn complementan esta teoría; con la cual es posible encontrar el estado base de un gas de electrones, los cuáles interactúan entre sí dentro de un potencial externo [55].

#### 3.1.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn (HK)

Hohenberg y Kohn (HK) dan el formalismo que proponía Thomas y Fermi; en el que establecen una conexión entre la densidad de carga electrónica y la energía de un sistema de muchos cuerpos. Además, toman en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera a los núcleos en reposo, debido a su gran tamaño respecto a los electrones. El siguiente enunciado es la condensación de los dos teoremas de HK. (El desglose de los enunciados y su demostración se encuentran en el Apéndice A pag. 79). Para sistemas no degenerados:

*Existe un funcional universal de la densidad,  $F[n(\mathbf{r})]$  (ya que es válido para cualquier  $v_{ext}(\mathbf{r})$  y número de partículas).*

---

<sup>1</sup>En 1998 Walter Kohn recibe el Premio Nobel de química por esta teoría.

*Este funcional se compone de la energía cinética,  $T$ , y la energía de interacción de los electrones,  $U$ . Este último se puede separar en la parte clásica, potencial de Coulomb, y otra no clásica donde se considera la auto-interacción electrónica, contribución de intercambio y correlación, independientes del  $V(\mathbf{r})$ , tal que al minimizar la expresión:*

$$E[n(\mathbf{r})] \equiv F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

*su valor coincide con el estado base asociado a  $V(\mathbf{r})$ .*

En la ecuación anterior  $V(\mathbf{r})$  es un potencial externo al que los electrones del sistema están sujetos y  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica.

La belleza de este enunciado es que a partir de la densidad electrónica se pueden calcular todas las propiedades del estado base. Además, el problema de muchos cuerpos se reduce a tener un funcional de tres coordenadas espaciales por cada propiedad física que se quiera calcular, en vez de tener una función de muchas dimensiones que describen a cada electrón acoplado a todo el sistema de electrones. Por último, al minimizar el funcional de la energía se garantiza que la descripción corresponde al estado base del sistema.

El inconveniente hasta este punto es que desconocemos la forma exacta del funcional de HK  $F[n(\mathbf{r})]$ . Conocer este funcional implica que podemos obtener la forma exacta de la densidad electrónica para el estados base de cualquier sistema. Kohn y Sham [55] dan un método práctico para aproximar  $F[n(\mathbf{r})]$  y encontrar la energía y densidad del sistema.

### 3.1.2. Ecuaciones de Kohn y Sham (KS)

Kohn y Sham (KS) ofrecen la metodología para estudiar un sistema inhomogéneo a partir de un gas homogéneo, logrando obtener un conjunto de ecuaciones auto-consistentes que incluyen los efectos del intercambio y correlación. El intercambio es una expresión que considera el costo energético de transferir un electrón de un sitio. Este término toma en cuenta que: dos electrones con el mismo espín se repelen y disminuyen la energía de Coulomb; mientras que electrones de espín opuesto pueden estar en un mismo nivel energético incrementando la energía de Coulomb. La correlación se refiere al movimiento de dos electrones del mismo espín, ocasionado por su repulsión. A ambos conceptos se les conoce como hueco de intercambio-correlación o de Fermi-Coulomb.

KS reescriben la ecuación de energía en términos de funciones de onda para un solo electrón,  $\psi_i(\mathbf{r})$ , llamados orbitales de KS. Con esto la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 E[\psi_i] &= \frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{ion} + E_{xc}[\psi_i] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= T_s[n] + J[n] + E_{ion} + E_{xc}[\psi_i] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

De izquierda a derecha cada término representa: 1- La energía cinética de los electrones que no interactúan entre sí. 2 y 3- Las interacciones coulombianas entre pares de electrones y pares de núcleos. 4- Se le llama funcional de intercambio-correlación (XC). 5- Interacción coulombiana electrones-núcleos. Con esto podemos separar el funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  en dos partes: lo conocido y que se calcula de forma precisa y el funcional XC donde se coloca todo lo desconocido.

Por último minimizamos  $E[\psi_i]$  usando los multiplicadores de Lagrange [56] y obtenemos la ecuación de Euler-Lagrange también llamada *la ecuación fundamental de DFT* (demostración del Teorema 2 en Apéndice A pag. 80) :

$$\mu = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{efectivo}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.3)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico y está sujeto a la restricción:

$$\int n(r)dr = N \quad (3.4)$$

Estas ecuaciones reciben el nombre de *ecuaciones de Kohn-Sham*, se resuelven de manera auto-consistente y tienen la forma:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{efectivo}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Estas son equivalentes al operador de energía utilizado en la ecuación de Schrödinger de una partícula moviéndose en un potencial. Donde la función de onda se representa con el determinante de Slater y los orbitales se obtienen resolviendo las ecuaciones de Hartree-Fock. Un procedimiento detallado de la obtención de estas ecuaciones se encuentra en [56, 57]. La diferencia mencionada respecto a la ecuación de Schrödinger es que no involucra una suma para cada término. En cambio, las ecuaciones de KS describen una función de onda que depende de tres variables espaciales y la densidad electrónica queda definida como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.6)$$

La primera propuesta para calcular  $E_{xc}[n]$  fue hecha por KS en 1965 [55], llamada *aproximación de la densidad local* (LDA por sus siglas en inglés). En ella retoman la idea de Thomas-Fermi-Dirac de usar un gas uniforme de electrones suponiendo que la densidad varía lentamente. Esto permite separar el intercambio de la correlación. LDA tiene las siguientes características [58] :

- Buena descripción de las energías totales y las geometrías.
- Frecuencias vibracionales reales.
- Sobrestima enlaces aproximadamente en un 30 % por lo que hace más grandes los parámetros de red.
- Subestima la brecha prohibida de semiconductores como Si, GaAs, Ge, etc.
- No considera las fuerzas intermoleculares débiles.
- $E_x$  subestimada entre un 10-15 %.

Posteriormente surge una mejora en la que se considera la polarización del espín [59], llamada *Aproximación de la densidad de espín local*(LSDA). Esta aproximación es para sistemas de capa abierta. En la cuál se separa la  $E_c$  en una componente para espines paralelos y otra para opuestos; posteriormente se minimizan de forma independiente.

LDA tuvo un gran éxito por sus buenos resultados dentro de la sencillez de su aproximación. Sin embargo, su principal falla es suponer que  $E_x$  es local. La solución inmediata fue introducir gradientes de la densidad (GGA), derivando en muchas variantes (Híbridos, Dobles Híbridos, meta-GGA).

En general las características de GGA son:

- Mejoran las geometrías, frecuencias y densidades de carga.
- Mejora la descripción de los puentes de hidrógeno.
- Predicciones ferromagnéticas para algunos materiales.
- Sobrestima la formación de momentos magnéticos.
- Para la energía total de los sólidos tiene una precisión semejante a LDA.

Por estas características se usó GGA en esta tesis.

Uno de los intereses de DFT es el estudio de sistemas cristalinos. Gracias a su característica periódica y al teorema de Bloch <sup>2</sup>, basta definir una región del espacio para describir las propiedades del sólido en su totalidad. Esta región corresponde a la primer zona de Brillouin en el espacio recíproco. Bajo esta índole, para representar los orbitales de KS  $\psi_i$  y expandir su parte periódica, se propone una combinación lineal de funciones de onda planas. Esta propuesta permite resolver las ecuaciones de KS de manera económica, hablando dentro del contexto computacional.

La importancia de usar ondas planas es que [61] :

- La expresión de la energía total, y por lo tanto su gradiente, se simplifican.
- Las funciones no dependen de la posición de los núcleos haciendo más sencillo el cálculo del tensor de esfuerzos y fuerzas, aún para moléculas.
- No da prioridad a ninguna región del espacio. Facilitando la descripción de sistemas con electrones deslocalizados.

---

<sup>2</sup>Este teorema establece que: *"Las funciones propias de la ecuación de onda para un potencial periódico son el producto de una onda plana por una función que posee la periodicidad de la red cristalina"* [60]

- Se puede aumentar la calidad de la base incrementando la energía de corte, un parámetro usado para truncar la suma infinita sobre todos los vectores definidos en el espacio recíproco [62].

Este método, junto con la aproximación de *supercelda*, se utilizan para sistemas finitos como moléculas y clústers. La aproximación de supercelda consiste en meter al sistema a una celda unitaria lo suficientemente grande para que no existan interacciones entre los sistemas vecinos. La desventaja es que requiere un número muy grande de ondas planas para poder describir la densidad electrónica que se concentra en una pequeña fracción de la supercelda. [63]

Por otro lado, hay que considerar que la  $\Psi$  describe los electrones de valencia, para sistemas de gran tamaño, presenta oscilaciones muy grandes cerca del núcleo atómico. Esto es consecuencia de buscar una rápida convergencia en los cálculos. Este aumento requiere que la  $\Psi$ , la cuál describe a los electrones de valencia, sea ortogonal a la función correspondiente a los electrones de las capas internas. Este método fue propuesto por Conyers Herring en 1940 [64]. Para describir estas oscilaciones hay que aumentar el número de ondas planas, haciendo el cálculo de la energía del sistema más complicado. Para simplificar este problema se propuso la aproximación de Pseudopotenciales.

### 3.2. Pseudopotenciales (PPs)

La ecuación de Schrödinger para muchos electrones se puede simplificar considerablemente si se dividen en dos grupos: los electrones de valencia, responsables de prácticamente todas las propiedades de los enlaces; y los electrones internos (core electrons), estos son los más cercanos al núcleo y por lo tanto más enlazados, en conjunto forman un "núcleo efectivo" prácticamente inerte [63].

Bajo esta consideración, Fermi en 1934 y Hans G. A. Hellmann en 1935, proponen de forma independiente el concepto de PP con la finalidad de simplificar los cálculos de estructura electrónica, eliminando la necesidad de incluir los estados de las capas internas. [60,65]. Además, sirve para explicar por qué el potencial efectivo que siente un electrón dentro de un material es débil comparado con el potencial de Coulomb generado por los núcleos centrales [66] .

La idea básica consiste en hacer que la pseudofunción resultante, que representa a los electrones de valencia, sea muy suave cerca de la región del núcleo. Esto se refiere a minimizar el intervalo requerido, dentro del espacio de Fourier, para describir de forma precisa las propiedades de los electrones de valencia. Con esto se garantiza que el número de ondas planas necesarias para describir al sistema sea el menor posible. Otra ventaja es que los efectos relativistas que se relacionan directamente con los electrones internos se pueden incorporar dentro del PP sin complicar los cálculos del sistema completo.

Por el otro lado, se crearon PPs a partir de métodos *ab initio*, resultando en funciones de onda que se diferenciaron de las reales por un factor de normalización, aunque su forma fuera del núcleo es la misma. Las bases las sentaron D.H. Hamal, M. Schluter y C. Chiang en 1979 [67]. Demostraron que es posible resolver estos dos problemas de forma simultánea creando una nueva familia de PPs donde los valores obtenidos con el pseudopotencial y los reales coinciden en las siguientes propiedades [67]:

1. Los valores propios de valencia para una configuración atómica de prueba.
2. Las funciones de onda atómicas coinciden a partir de un "radio de corte",  $r_c$ , de nuestra elección.
3. Las densidades de carga de los electrones de valencia coinciden a partir de  $r_c$ . (Conservación de norma).
4. Las derivadas logarítmicas y la primer derivada de la energía coinciden a partir de  $r_c$ .

Hay otra condición crucial al usar ondas planas:  $r_c$  debe ser dos o tres veces más grande que un radio atómico, aproximadamente corresponde al máximo de la función de onda para los electrones de valencia. Esto mejora la suavidad del potencial, disminuye el costo computacional y mejora la precisión de los cálculos. Esta condición no es relevante cuando se usa un conjunto base localizado (ej. tipo Slater o Gaussianas),

Muchas propuestas han surgido para generar PPs mediante métodos *ab initio* que satisfagan las condiciones previas. Las diferencias entre estas propuestas radica principalmente en la forma del funcional propuesto y en las condiciones de suavidad. Una análisis más detallado de estas propuestas se encuentra en [61,63,68,69] .

Las condiciones necesarias para construir potenciales que conservan la norma (NCPPs) son las responsables de la pérdida de suavidad en los PPs, especialmente para tratar los estados  $p$  y  $d$  de algunos elementos de la tabla periódica. Una aproximación alternativa se conoce como "PPs Ultrasuaves (USPPs)", esta logra resultados precisos expresando el problema en términos de una función suave y otra auxiliar que representa las rápidas variaciones de la densidad cerca del núcleo [69]. Esta transformación fue propuesta por Blöchl y Vanderbilt en 1990: en la cuál reescriben el potencial no local con una función suave que no conserva la norma (numeral 3 anterior), pero si satisface una ecuación de normalización [68,69] . Con esto todas las funciones de onda correspondientes a diferentes energías pueden expresarse como pseudofunciones independientes, siempre y cuando sus derivadas logarítmicas sean iguales en  $r_c$ . Dicho en otras palabras, el quitar la condición (3) permite elegir un  $r_c$  mayor que el correspondiente al máximo de la función de onda de valencia, en donde la variación de la curva será menor, dando una función de onda más suave.

### 3.3. Estructura de bandas

La distribución electrónica de un cristal infinito se representa con una gráfica de estructura de bandas. Está dada por las energías de los orbitales electrónicos para cada punto en el espacio  $k$ , llamado Zona de Brillouin. Este espacio describe la naturaleza en que los orbitales se enlazan y corresponde al resultado de una espectroscopia de fotoelectrones con resolución de ángulo (ARPES).

En una cadena infinita de átomos tendremos muchas combinaciones de estados de enlace y de antienlace. Cuando todos los estados son de enlace es llamado  $k = 0$  y  $k = \frac{\pi}{a}$  cuando todos son antienlace. Para cristales tridimensionales, el espacio  $k$  tendrá tres dimensiones  $(k_x, k_y, k_z)$ , donde algunos puntos reciben nombres específicos, dependiendo la región donde se encuentren en la zona de Brillouin. El punto  $\Gamma$  se asigna al punto  $(0, 0, 0)$ , es decir, el centro de la zona de Brillouin.  $M$  es el punto  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ .  $X, Y, K$  y  $A$  son puntos con  $k = 0$  en algunas direcciones y  $k = \frac{\pi}{a}$  en otras, dependiendo de la simetría del cristal.

La gráfica de estructura de banda típica, llamado diagrama de espagueti, mapea las energías de los orbitales a lo largo de los caminos entre estos puntos. A medida que la superposición de orbitales aumenta, estos se extienden hasta volverse bandas. Aquellos orbitales orientados por enlaces  $\sigma$  o  $\sigma^*$  se extienden hacia las bandas más anchas, los orientados por orbitales  $\pi$  forman bandas estrechas, y los orbitales de enlace  $\delta$  se vuelven las bandas más estrechas [70].

### 3.4. Cargas Löwdin

El análisis de la densidad electrónica de Löwdin surgió para mejorar el método de Mulliken. Cabe recordar que este último método consiste en desglosar la población electrónica en tres partes: la población neta para el átomo a, la población neta para el átomo b y la población de traslape entre el átomo a y el b. Aunque es un método rápido para calcular la carga atómica, éste depende del conjunto base y es necesario usar un conjunto base completo, resultando en que los cálculos puedan no converger [71].

El método de Löwdin, corrige la inestabilidad del método de Mulliken al incrementar el tamaño del conjunto base. Esto se logra al ortonormalizar el conjunto base antes de hacer el análisis poblacional. Con esto se garantiza que el resultado indica la carga total, es decir, el número de electrones de valencia en vez de las cargas parciales. Además, indica las cargas de cada orbital (s, p, d, y f). La desventajas son: mayor costo computacional y que sigue sin considerar la electronegatividad de cada átomo.

### 3.5. Propiedades ópticas

A partir de la estructura de bandas y dentro del límite linear óptico calculamos la componente imaginaria del tensor dieléctrico bajo la aproximación de fase aleatoria (RPA por sus siglas en inglés) [72]:

$$\Im\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4n^2}{m^2\omega^2} \sum_{c,\nu} \int d \langle c_k | p^\alpha | \nu_k \rangle \langle \nu_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{\nu k} - \omega) \quad (3.7)$$

Considerando un vector de onda  $k$ ;  $C_k$  y  $\nu_k$  corresponden a la función de onda de la banda de conducción y de valencia, respectivamente.  $p$  son los elementos de la matriz de momento entre los estados de las bandas de energía  $\alpha$  y  $\beta$  con un momento  $k$  dentro del cristal.

Podemos calcular la parte real del tensor aplicando las relaciones de Kramers-Kronig [73] obteniendo:

$$\Re\epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{n}P \int_0^\infty \frac{\omega' \Im\epsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.8)$$

Una vez obtenida la parte real e imaginaria del tensor dieléctrico podemos calcular el índice de refracción ( $n_{ii}$ ) y el coeficiente de extinción ( $k_{ii}$ ) con las ecuaciones:

$$n_{ii} = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ii}(\omega)| + \Re\epsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.9)$$

$$k_{ii} = \sqrt{\frac{|\epsilon_{ii}(\omega)| - \Re\epsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.10)$$

Por último, para una incidencia normal al plano es posible calcular la reflectividad ( $R_{ii}$ ) y la absorción óptica ( $A_{ii}$ ) con las expresiones:

$$R_{ii}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.11)$$

$$A_{ii}(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (3.12)$$

---

## METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

---

Todos los cálculos se realizaron con la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) mediante el software *Open-Source* Quantum ESPRESSO (QE) v.6.2.1 [74, 75]; el cuál es un conjunto de códigos computacionales para realizar cálculos de la estructura electrónica de los materiales bajo las aproximaciones de: ondas planas, pseudopotenciales y condiciones periódicas en la frontera.

Los cálculos se realizaron en paralelo y se dispuso de tiempo de computo en la supercomputadora de la UNAM (Miztli) <sup>1</sup>.

En todos los casos utilizamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para la descripción del término de intercambio-correlación [77]. Consideramos ondas planas con una energía de corte de 80 Ry (1088.453 eV), un umbral de convergencia para la energía de  $10^{-6}$  eV y un criterio de convergencia geométrica por debajo de  $10^{-3}$  Ry/Bohr.

Además, utilizamos las siguientes aproximaciones: pseudopotenciales de conservación de norma con el método Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter y una corrección VdW-DFT [78–81] para las fuerzas Van der Waals. Bajo el esquema de Monkhorst-Pack [82] hicimos una distribución de los puntos K:  $8 \times 8 \times 2$  para las optimizaciones geométricas;  $16 \times 16 \times 2$  para el cálculo de la densidad de estados, interpolando los puntos K bajo el método mejorado del tetraedro [83].

---

<sup>1</sup>Cuenta con una capacidad de procesamiento de 228 TFlop/s, 8344 núcleos de procesamiento Intel E5-2670, 16 tarjetas NVIDIA m2090, una memoria RAM total de 45,000 Gbytes y un sistema de almacenamiento masivo de 750 Terabytes [76]

Para cada estructura calculamos: la energía de adsorción; la estructura de bandas de energía en la trayectoria  $K - \Gamma - M - K$  (figura 4.1); la densidades de estados (DOS) y la densidad de estados proyectados (PDOS); y del tensor dieléctrico, obtuvimos la absorción óptica y la reflectividad. Consideramos una súpercelda lo suficientemente grande para evitar interacciones espurias, por lo que la periodicidad se hizo de  $15 \text{ \AA}$  en el eje  $Z$ , para evitar la interacción con las capas vecinas en esta dirección. Usamos el programa XCrySDen [84] para las visualizaciones de las estructuras resultantes.



Figura 4.1: Trayectoria dentro de la primer zona de Brillouin de una red hexagonal.  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$  son puntos de alta simetría y delimitan la zona irreducible de Brillouin marcada por las líneas verdes.

Varios estudios se han centrado en estudiar las propiedades del grafeno cuando el dopante se encuentra dentro del grafeno. Por este motivo y para la primer parte de la tesis hemos realizado una optimización geométrica con el dopante fuera del plano del grafeno —para analizar el tipo de interacción que se dará naturalmente.

Con esto en mente, colocamos el dopante a  $3 \text{ \AA}$  de la vacante hecha en la vacancia del grafeno. En todos los casos de grafeno dopado, primero hicimos una optimización geométrica del grafeno con una vacancia. Al agregar el dopante volvimos a realizar una optimización geométrica y calculamos la energía de adsorción usando la siguiente fórmula:

$$\Delta E_{Ads} = E_{EstructuraFinal} - E_X - E_{GrafenoVacante/dopado} \quad (4.1)$$

Donde  $X = N, O, F$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN: GRAFENO VACANTE Y DOPADO

---

### 5.1. Optimizaciones Geométricas y Energías de adsorción

La figura 5.1 muestra las veintiocho celdas unitarias optimizadas para los diferentes porcentajes de dopantes y vacancias. Mientras que en la tabla 5.1 se muestra el número de átomos por celda unitaria mencionada previamente, su correspondiente porcentaje de dopante, y la energía de adsorción de cada uno de los tres dopantes de forma individual.

En la figura 5.1 observamos que al hacer una vacancia la falta de movilidad de los átomos (ocasionada por las restricciones de las condiciones de frontera) cambia la distribución de los átomos alrededor de la vacantes, evitando crear defectos tipo Stone-Wales <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Este defecto se produce en los enlaces  $\pi$ , resultando en dos anillos de siete carbonos y dos de cinco [85].

% dopante	F-G	N-G	O-G	Átomos en celda unitaria
12.50	-4.373371287	-12.83995707	-7.955791861	8
5.55	-4.806661273	-13.78657355	-8.806335029	18
3.12	-5.137406876	-13.99255507	-8.953832994	32
2.00	-5.266265993	-14.01279697	-8.967541945	50
1.39	-5.323285282	-14.02436461	-8.939755112	72
1.02	-5.403380587	-14.03414828	-8.964265388	98
0.78	-5.439137917	-14.04038286	-8.967093484	128

Tabla 5.1: Energías de adsorción (en eV) para cada uno de los 21 sistemas con dopantes. También se muestra la correspondencia entre número de átomos en la celda unitaria y el porcentaje de dopantes.

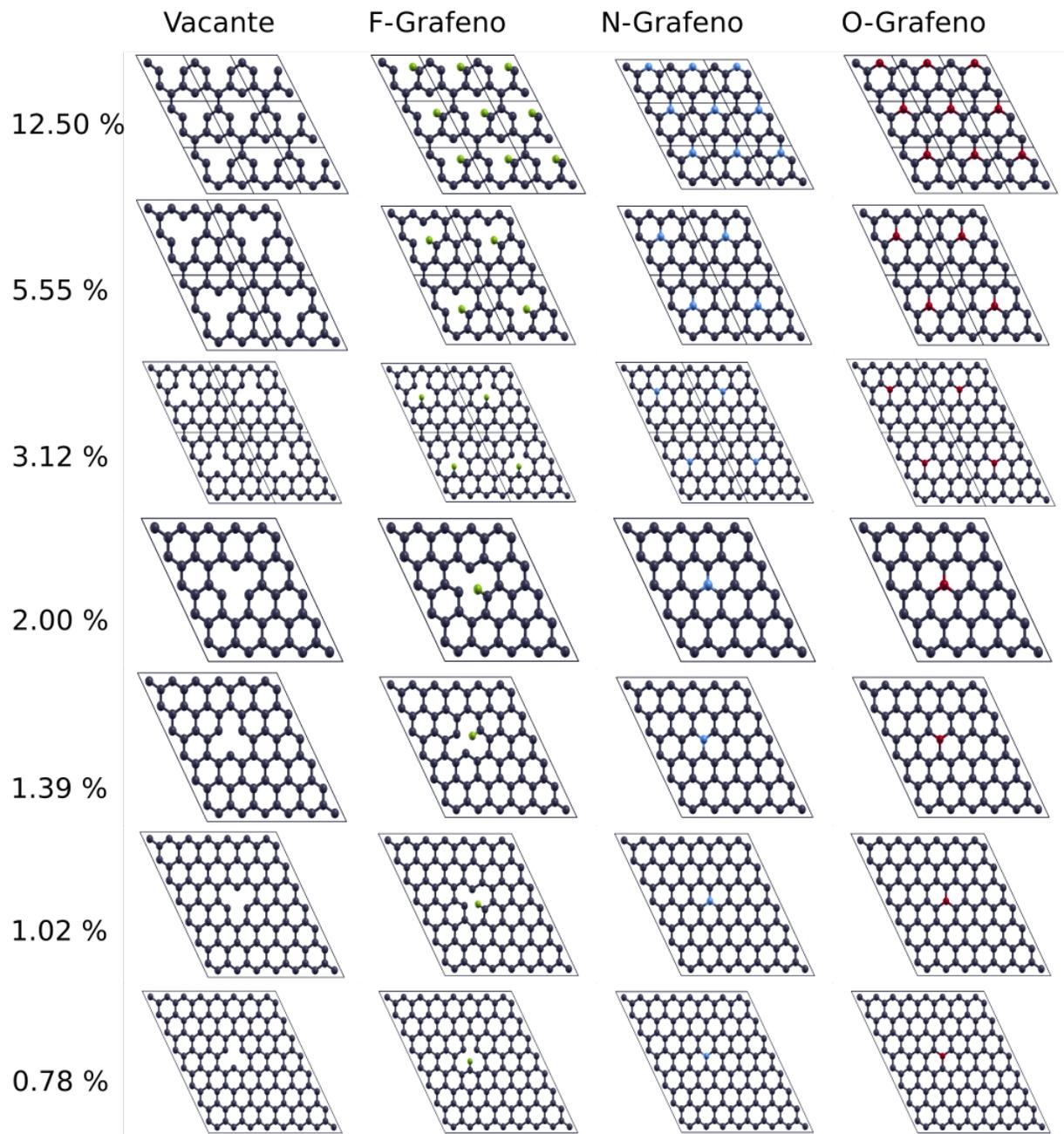


Figura 5.1: Vista superior del plano XY para el grafeno vacante/dopado para todas las densidades estudiadas. Se marcaron los límites de las celdas unitarias con líneas negras. Para 12.5 % se muestran nueve celdas unitarias. Para 5.55 % y 3.12 % se muestran 4 celdas unitarias.

La deformación más prominente ocurre al dopar el grafeno con flúor (en adelante nombrado como F-G). En el caso de grafeno dopado con nitrógeno, (en adelante nombrado N-G) éste se incorpora suavemente en el plano del grafeno sin deformarlo. Solamente se observó un desplazamiento de  $0.1 \text{ \AA}$  sobre la superficie del grafeno al doparlo a 5.55% y 12.5%. Al dopar con oxígeno (en adelante nombrado como O-G) se observa un comportamiento semejante al de nitrógeno. Esto indica que al dopar con átomos de un tamaño semejante al carbono, éste se va a incorporar dentro del grafeno preservando su estructura. Mientras que el caso del flúor, al ser más prominente y al tener su última capa electrónica incompleta, éste tiende a enlazarse con un carbono. Dicha interacción deforma la malla del grafeno, creando un bulto. Para todos los porcentajes de flúor se crea un bulto, mientras que cualquier porcentaje de oxígeno o nitrógeno se mantiene prácticamente en el mismo plano del grafeno.

En la figura 5.2 se muestran todas las distancias analizadas de los casos estudiados.

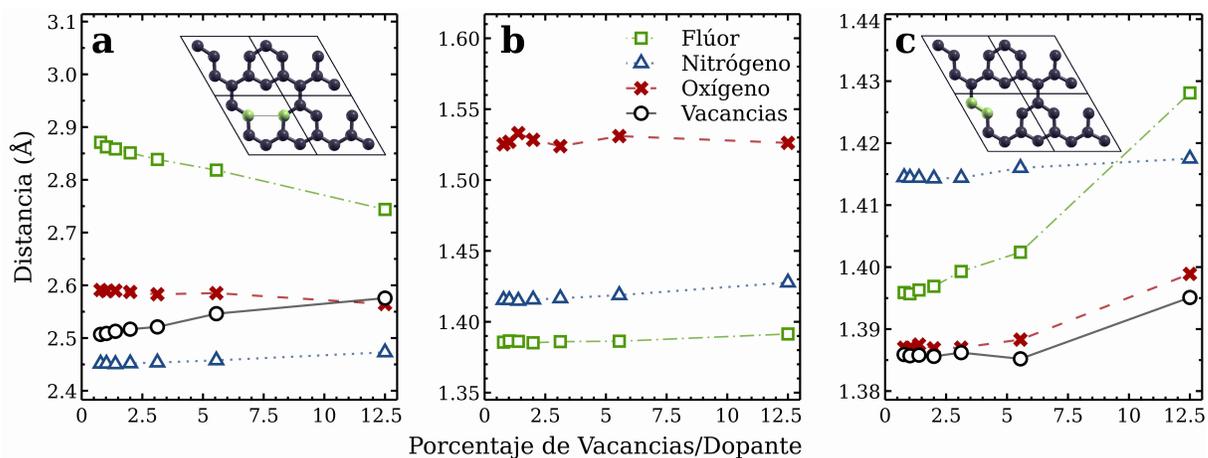


Figura 5.2: Se muestran diferentes distancias entre dopantes, vacancias y carbonos en el grafeno. (a) Promedio de las distancias entre carbonos más cercanos a la vacancia/dopante y el segundo vecino, respecto a cada uno. (b) Promedio de los enlaces entre el dopante y el carbono vecino. (c) Promedio de las distancias entre carbonos vecinos que rodean la vacancia/dopante.

En general observamos que las distancias para todos los átomos de carbono son muy semejantes sin importar el dopante usado. En todos los porcentajes, el nitrógeno y oxígeno se enlazaron con los tres átomos de carbono que rodean la vacancia, con un enlace promedio de  $1.42\text{Å}$  y  $1.52\text{Å}$ , respectivamente. El O-G tiene una distancia de enlace mayor que el grafeno prístino por  $0.11\text{Å}$ , por lo que el oxígeno sobresale del plano. En comparación, el flúor solo se enlaza a un carbono con una distancia promedio de  $1.38\text{Å}$ , de entre todos los porcentajes de dopantes.

En las siete densidades estudiadas, las distancias entre los carbonos permanecieron prácticamente iguales aún con los dopantes, teniendo los siguientes promedios entre los primeros vecinos de la zona dopante/vacante: con vacancias  $1.3871\text{Å}$ , con flúor  $1.4021\text{Å}$ , con oxígeno  $1.3889\text{Å}$ , y con nitrógeno  $1.4151\text{Å}$  (Ver figura 5.2 (c)). Estas variaciones se deben a su distribución electrónica en los respectivos orbitales: Al hacer una vacancia, la distancia de enlace disminuye por el cambio de hibridación en los átomos vecinos.

Al poner nitrógeno, que es semejante al carbono, se recupera la hibridación  $sp^2$  y una distancia de enlace semejante al grafeno prístino ( $1.42\text{Å}$ ). Para el oxígeno, la distancia de los primeros vecinos se asemeja al grafeno vacante: debido al tamaño del oxígeno tiende a sobre salir del plano y sus dos electrones desapareados tienden a crear enlaces más débiles con los carbonos vecinos y por lo tanto más pequeños que el grafeno prístino.

Por último, el flúor crea un enlace con un carbono rompiendo la simetría del grafeno vacante. Esto hace que los dos carbonos desenlazados mantengan una hibridación  $sp^2$  y una distancia de  $y$  el orbital enlazado una hibridación  $sp$ , el promedio de esas distancias resulta en un punto intermedio de los casos previos analizados. Un análisis semejante y más detallado de este comportamiento se da en la referencia [86].

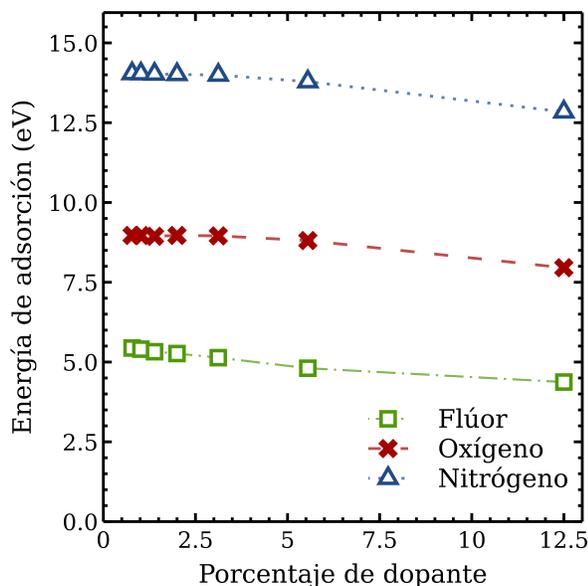


Figura 5.3: Energías de adsorción para cada uno de los tres dopantes y vacancias en función de las densidades de dopantes. Todos los valores de la gráfica son negativos, indicando una estabilidad del sistema compuesto.

La figura 5.3 muestra las variaciones en la energía de adsorción respecto a las diferentes densidades. Las energías de adsorción decrecen casi linealmente. El nitrógeno presentó la mayor energía de adsorción y el flúor la menor. Todos los valores de los dopantes corresponden a interacciones de adsorción fuertes y estables.

### 5.1.1. Comparación del dopante fuera y dentro del plano

Para comparar con trabajos previos [23, 87] y encontrar una equivalencia con este trabajo, realizamos una optimización geométrica de la celda unitaria con un dopaje de 3.12% de oxígeno. Este átomo se colocó directamente en la vacancia. Encontramos que la diferencia entre la energía de adsorción del oxígeno dentro y fuera del plano es de 0.05 eV, ver figura 5.4. Garantizando que ambas configuraciones son esencialmente la misma. Para reducir el tiempo de cómputo en futuros trabajos, se sugiere usar directamente el caso sustitucional para el oxígeno, este resultado también se puede extender al nitrógeno por su tamaño y configuración electrónica.

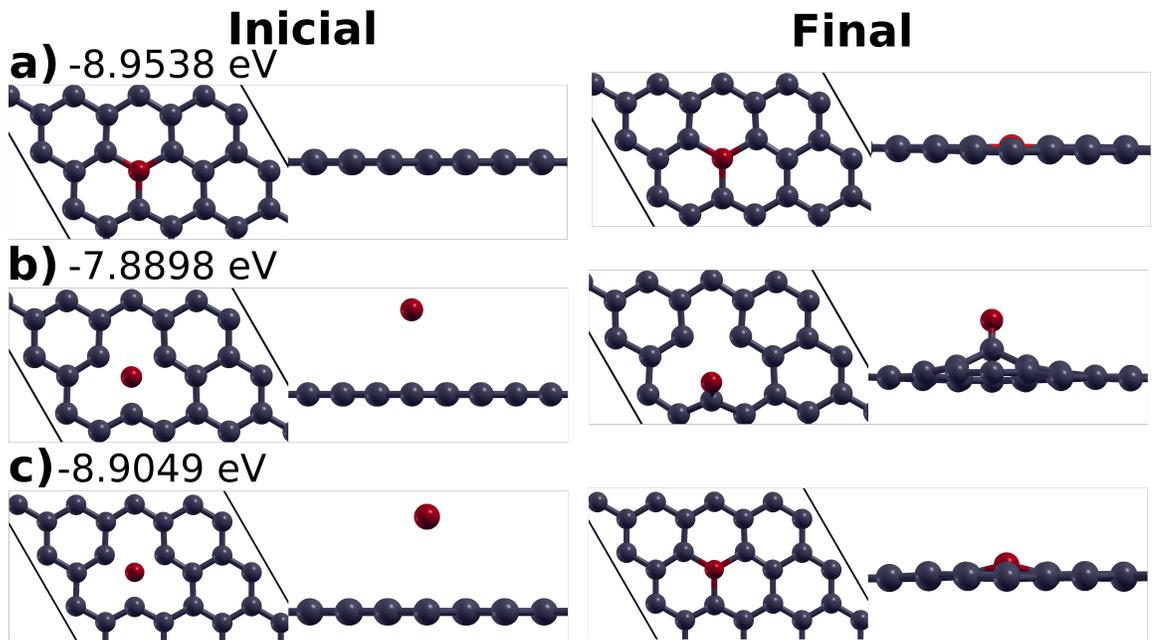


Figura 5.4: Comparación de energías y estructuras del oxígeno dentro y fuera del plano. Se muestra la configuración inicial y final después de una optimización geométrica para (a) el oxígeno colocado directamente en la vacancia, (b) el oxígeno colocado a una distancia de 3 Å sobre la superficie del grafeno y con un desplazamiento de 0.1 Å del centro de la vacancia. (c) el oxígeno se colocó a 3 Å del plano del grafeno y además se alineó con el centro geométrico de la vacancia.

Por otro lado, exploramos la posibilidad de la existencia de barreras de potencial. Para esto tomamos el caso del oxígeno afuera del plano y lo desplazamos 0.1 eV en la dirección de uno de los átomos de carbono y manteniendo los 3 Å respecto al plano del grafeno. Encontramos que el oxígeno solo se enlaza con uno de los átomos de carbono y que la energía de absorción incrementa 1.06 eV, figura 5.4 (b). Esta diferencia en la energía de adsorción indica que hay una barrera de potencial rodeando la vacancia. Cuando el oxígeno se enlaza a un solo carbono tenemos una configuración metaestable, con una energía total de  $-7.8898$  eV. Consideramos que con la agitación térmica el sistema puede acceder al pozo de potencial más profundo, correspondiente al oxígeno dentro de la vacancia.

## 5.2. Estructura de Bandas

Las figuras 5.5 , 5.6 , 5.7 muestran la estructura de bandas para el grafeno prístino, con una vacancia y con cada uno de los tres dopantes: F, N y O, en las siete concentraciones estudiadas. Las superficies mostraron variaciones importantes en la brecha prohibida (cabe recordar que GGA no predice buenos valores para las brechas prohibidas, por lo que estos resultados son solo un estimado). La primera columna del lado izquierdo corresponde al grafeno prístino en cada una de las siete celdas unitarias estudiadas. Recordemos que cada celda contiene  $2N^2$  átomos: 12.5% corresponde a la celda con 8 elementos ( $N = 2$ ). 5.55% tiene 18 elementos ( $N = 3$ ). 3.12% contiene 32 elementos ( $N = 4$ ). 2.0% corresponde a la celda con 50 elementos ( $N = 5$ ). 1.39% tiene 72 elementos ( $N = 6$ ). 1.02% corresponde a la celda con 98 elementos ( $N = 7$ ). 0.78% tiene 128 elementos ( $N = 8$ ).

Podemos observar que el cono de Dirac aparece en el punto  $K$ , con excepción de las celdas unitarias con 18 y 72 átomos ( $N = 3$  y  $6$ ). Estas estructuras siguen la regla  $3N$  que establece: el grafeno dopado tiene una brecha prohibida nula o despreciable en el punto de Dirac, cuando la celda primitiva es  $3N \times 3N$  (con  $N$  entero) [87]. Por esto, los casos con 5.55% y 1.39% de dopantes y vacancias, tienen un brecha prohibida despreciable o nula. Las otras cinco estructuras presentan una apertura en el gap que depende de la concentración del dopante. Además, en estos casos el punto de Dirac se intercambia del punto  $K$  al punto  $\Gamma$ . Esto es conocido como plegado de Brillouin (Brillouin folding) y es una consecuencia de la simetría, por lo que deja invariante la descripción de las propiedades del sistema. Por este motivo dos porcentajes lucen diferentes al resto. En general, notamos que el grafeno tiene un comportamiento semi-metálico con todos los dopajes. Para una densidad de vacancias menor a 2% observamos una banda cuasi-plana cerca de la energía de Fermi. En general, las bandas planas implican fenómenos de muchos cuerpos como ferromagnetismo o superconductividad no convencional [88–90].

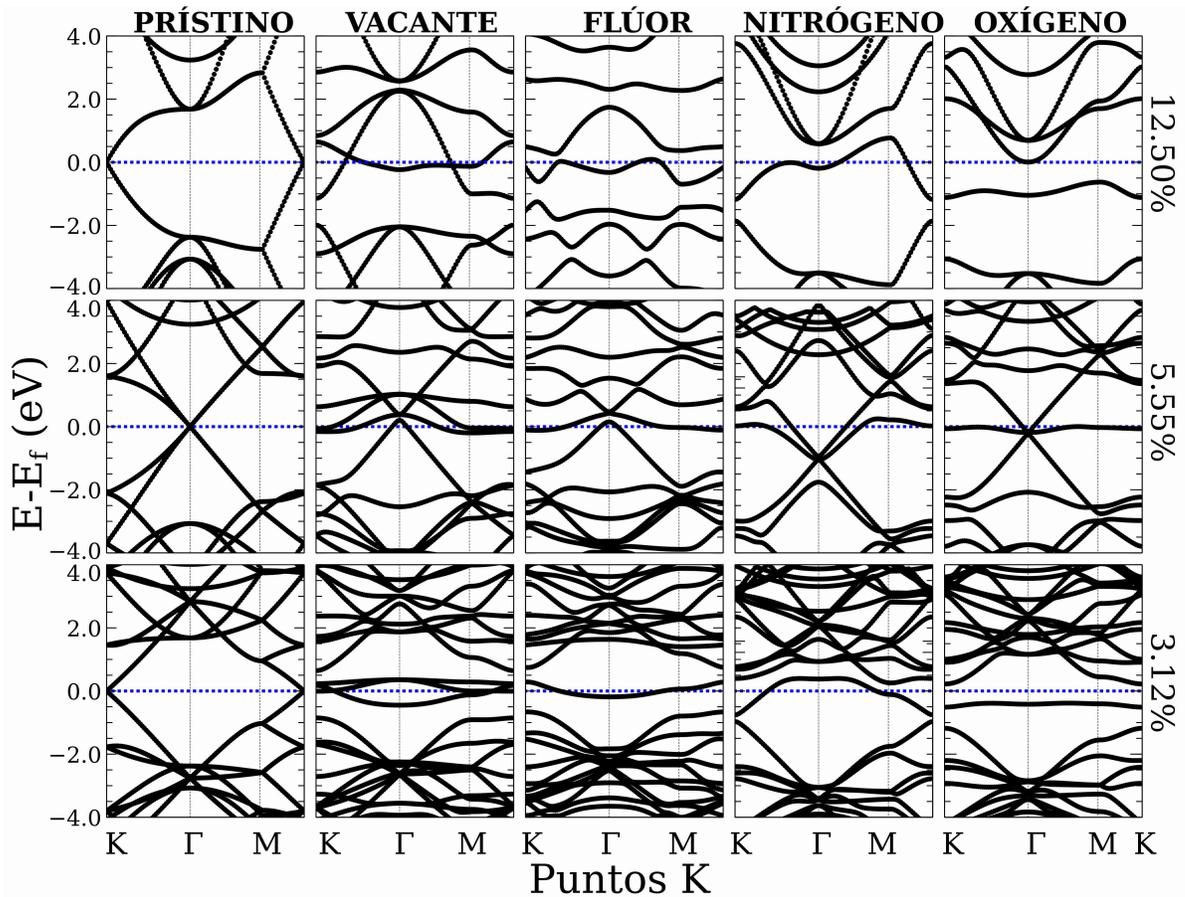


Figura 5.5: Estructura de bandas para las celdas con 8, 18 y 32 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene  $2N^2$  átomos). 12.5% corresponde a la celda con 8 elementos ( $N = 2$ ). 5.55% tiene 18 elementos ( $N = 3$ ). 3.12% contiene 32 elementos ( $N = 4$ ). El cero se colocó en la energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente.

La figura 5.8 a) muestra las diferentes brechas al rededor del punto de Dirac. Observamos que para concentraciones de 12.5% tenemos la mayor apertura de la brecha prohibida. De la figura 5.8 b), notamos que al dopar con Oxígeno observamos un comportamiento lineal en la apertura de la brecha prohibida -excluyendo la concentración a 1.39%. Este comportamiento lineal concuerda con los datos reportados por otros autores [89].

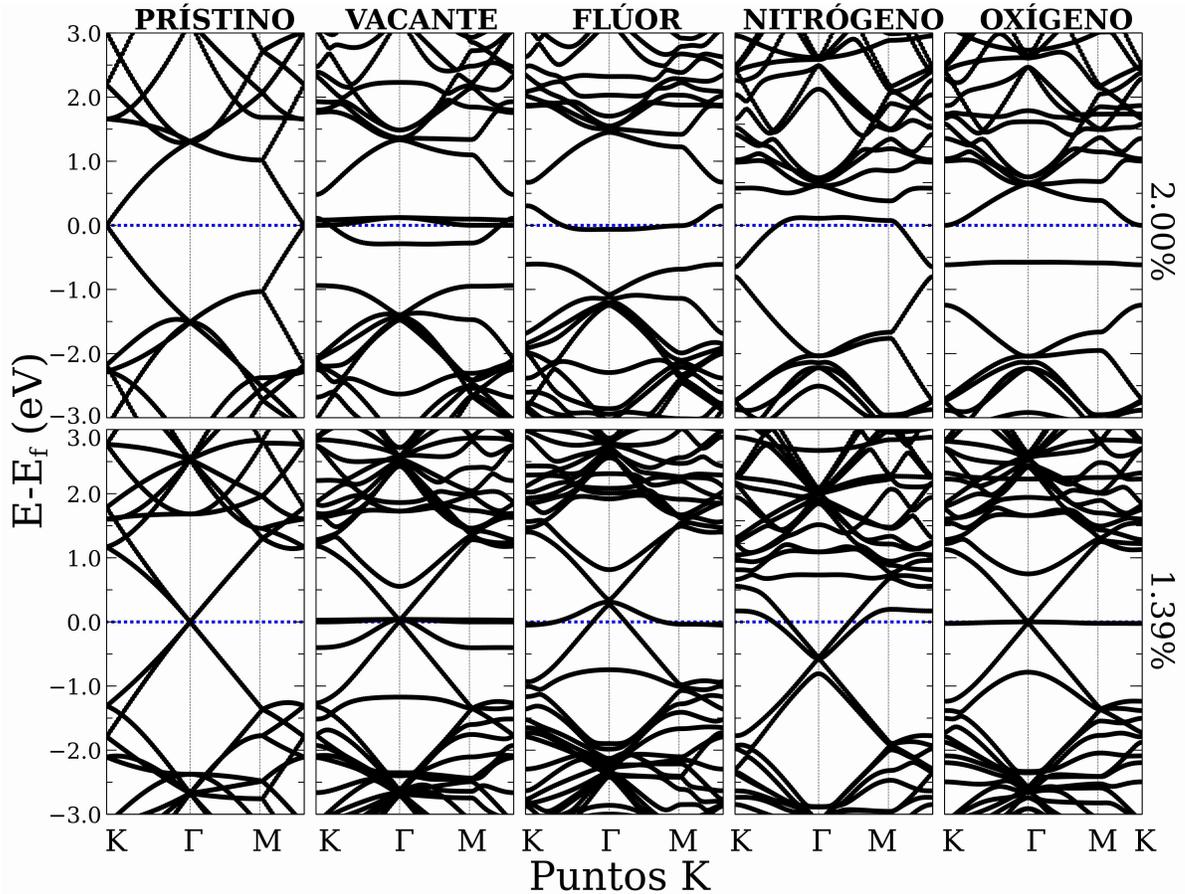


Figura 5.6: Estructura de bandas para las celdas con 50 y 72 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene  $2N^2$  átomos). 2.0% corresponde a la celda con 50 elementos ( $N = 5$ ). 1.39% tiene 72 elementos ( $N = 6$ ). El cero se colocó en energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente.

Los resultados mostrados en la figura 5.8 a), difieren del estudio realizado por Zhou et al. [87] por el hecho de que en este estudio se reportan las brechas prohibidas sin agregar cargas adicionales al sistema. El comportamiento de las estructuras de bandas en todos los porcentajes de nitrógeno es semejante en ambos trabajos. En el presente estudio se decidió dejar los datos tal cual se obtienen, es decir, sin desplazar el nivel de Fermi.

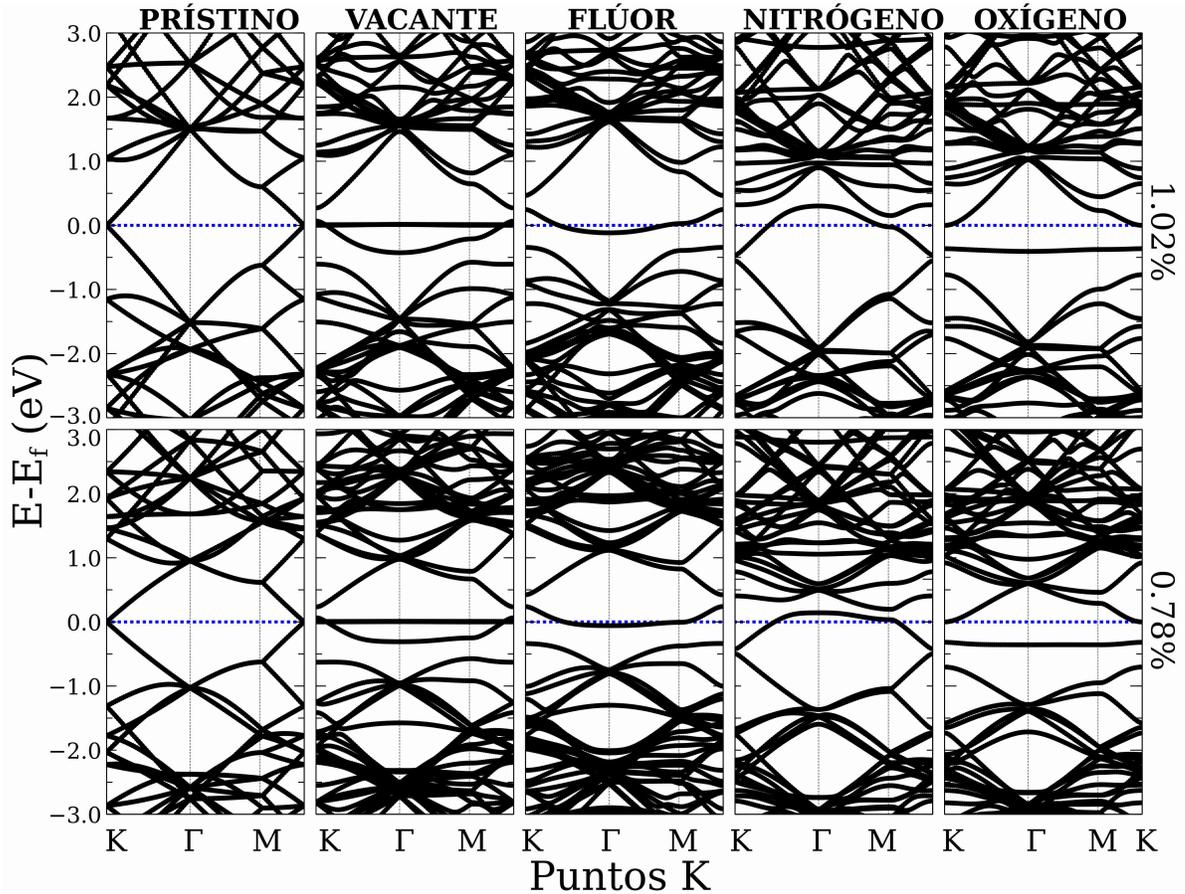


Figura 5.7: Estructura de bandas para las celdas con 98 y 128 átomos. La columna de la izquierda corresponde al grafeno prístino para cada uno de los diferentes tamaños (cada celda contiene  $2N^2$  átomos). 1.02% corresponde a la celda con 98 elementos ( $N = 7$ ). 0.78% tiene 128 elementos ( $N = 8$ ). El cero se colocó en energía de Fermi y corresponde a la línea punteada. La segunda columna de izquierda a derecha muestra diferentes porcentajes de vacancias. La columna central muestra la influencia del flúor en la estructura de bandas del grafeno para tres porcentajes diferentes. Las otras dos columnas se refieren al nitrógeno y oxígeno, respectivamente.

Por otro lado, comparando con la investigación de Goudarzi et al. [23] nuestros resultados están en concordancia. Para el caso de N-G reportan un desplazamiento del nivel de Fermi de 0.817 eV, siendo una diferencia de 0.0596 eV mayor que el reportado aquí. La brecha prohibida entre la última banda completamente llena y la semi ocupada reportado por ellos es 0.0087 eV menor que nuestro resultado.

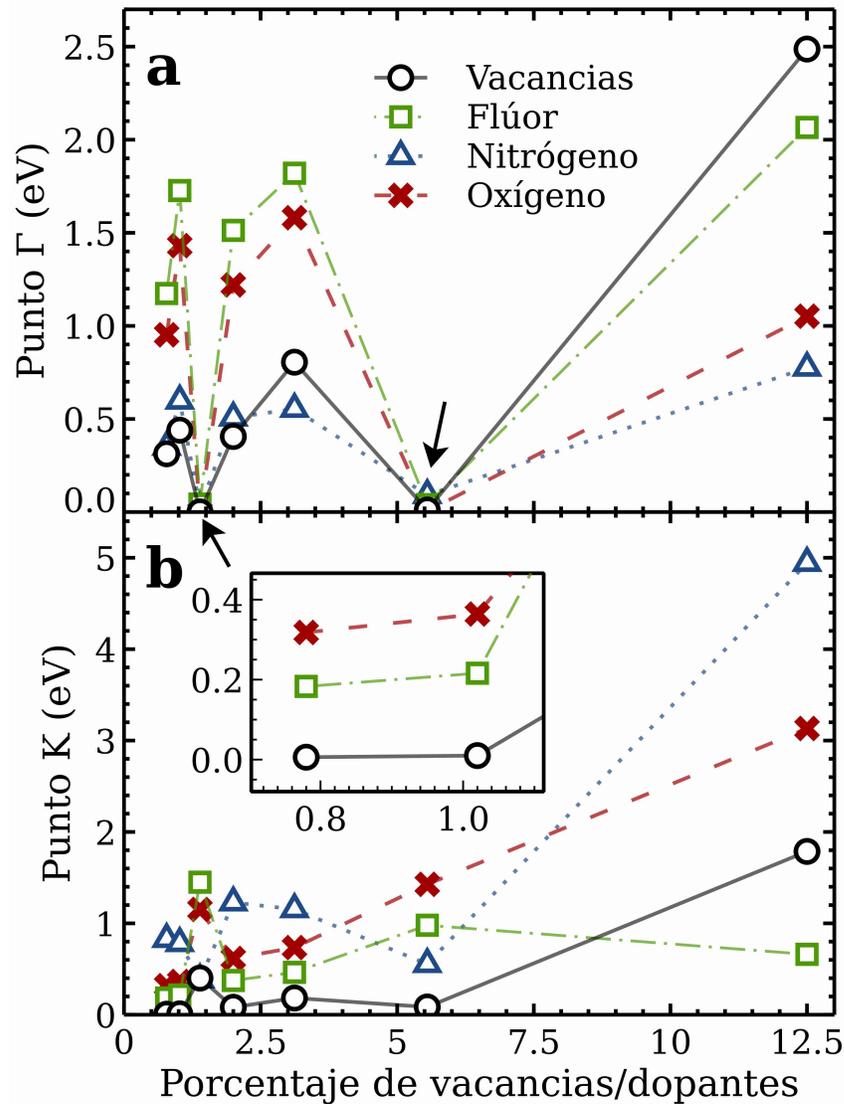


Figura 5.8: Variaciones en la brecha prohibida cerca de la energía de Fermi para los diferentes porcentajes de dopantes/vacancias. Las flechas indican las celdas unitarias que siguen la regla  $3N$  ( $3N$  rule).

Para el caso de O-G, existe una diferencia significativa, ya que en los resultados que reportamos la banda de valencia se encuentra por debajo del nivel de Fermi, mientras que esta misma banda reportada por Goudarzi se encuentra en el nivel de Fermi. La brecha prohibida que reportamos en el punto  $K$  es mayor por 0.241 eV. También obtuvimos una distancia de enlace  $C - O$  mayor por 0.0394 Å.

Para el caso del Flúor, la distancia  $C - F$  en nuestra investigación es menor por  $0.275 \text{ \AA}$ . Hay que considerar, en nuestros resultados el F solo se enlaza a un átomo de C, mientras que en el estudio de Goudarzi es completamente sustitucional.

En el cálculo de la estructura de bandas omitimos la contribución de los spin, aún con eso la estructura de bandas es similar aunque ocurre algo semejante con el O; la banda de valencia en nuestros resultados está más abajo de la energía de Fermi que la que ellos reportan.

Por último, en el caso de la vacancia, sin tomar en cuenta la contribución respectiva de los spin, también muestran tres bandas sobre el nivel de Fermi. Dando lugar a un comportamiento semi metálico, mientras que la distancia  $C - C$  que reportamos 5.2 es  $0.2951 \text{ \AA}$  mayor que la reportada por Goudarzi.

### 5.3. Absorción Óptica y Reflectividad

Cómo se explica en el capítulo 3 a partir de la estructura de bandas es posible calcular el tensor dieléctrico mediante las ecuaciones 3.7 y 3.8. Usando las ecuaciones 3.12 y 3.11 obtuvimos la absorción y la reflectividad, respectivamente. Consideramos la propagación de la onda electromagnética perpendicular al plano del grafeno, es decir, en dirección del eje  $Z$ . Todos los resultados mostrados referentes a la absorción y reflectividad están en dicha dirección.

Las gráficas de absorción se expresan en eV, para esto usamos el hecho que una onda con número de onda  $k = 8065.544 \text{ cm}^{-1}$  corresponderá a un fotón con una energía de 1 eV. En la figura 5.9 se muestra la componente real e imaginaria del tensor dieléctrico para el grafeno prístino, esto con el fin de comparar nuestro resultado con otros estudios [16,91].

Encontramos que las gráficas son consistentes en la posición y forma; respecto a la investigación de Cheon solo cambia la magnitud de los picos. En otras investigaciones solo se presenta el espectro total de absorción, aquí se desglosa en IR, Visible y UV para un mejor entendimiento de los cambios que ocurren en estas regiones. Estas variaciones en las magnitudes de los picos es ocasionada por la densidad de los puntos K. Para obtener el mejor cálculo del tensor la densidad de puntos K debe ser de 1296, correspondiente a una distribución  $36 \times 36 \times 1$ . Eso haría nuestros cálculos demasiado costosos, la diferencia en la magnitud de los picos es por la densidad que ocupamos, a saber,  $24 \times 24 \times 2$ . Sin embargo, la variación es muy pequeña y nuestros resultados se pueden considerar en consistencia con los reportados en los trabajos mencionados.

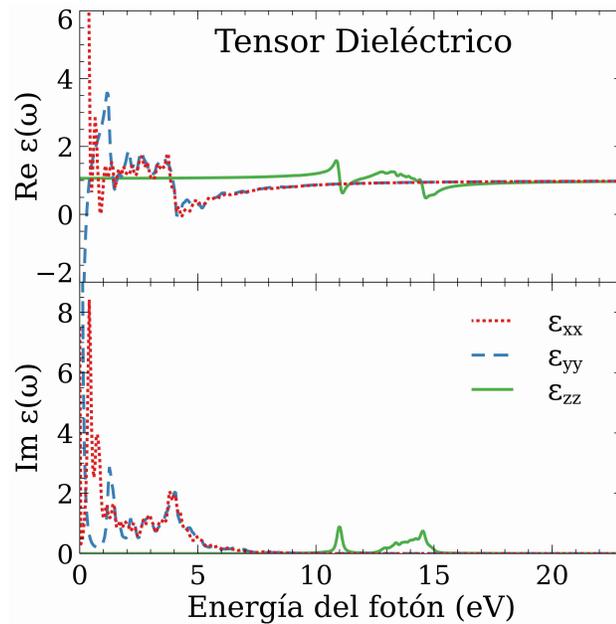


Figura 5.9: Componente (superior) real e (inferior) imaginario del tensor dieléctrico para el grafeno prístino con una celda unitaria de 32 átomos de carbono.

Los resultados de los cálculos de la absorción óptica los mostramos en las figuras 5.10, 5.11 y 5.12. La reflectividad se muestra en la figura 5.13. Estos resultados para el grafeno prístino concuerdan con los reportados previamente por otros autores [35].

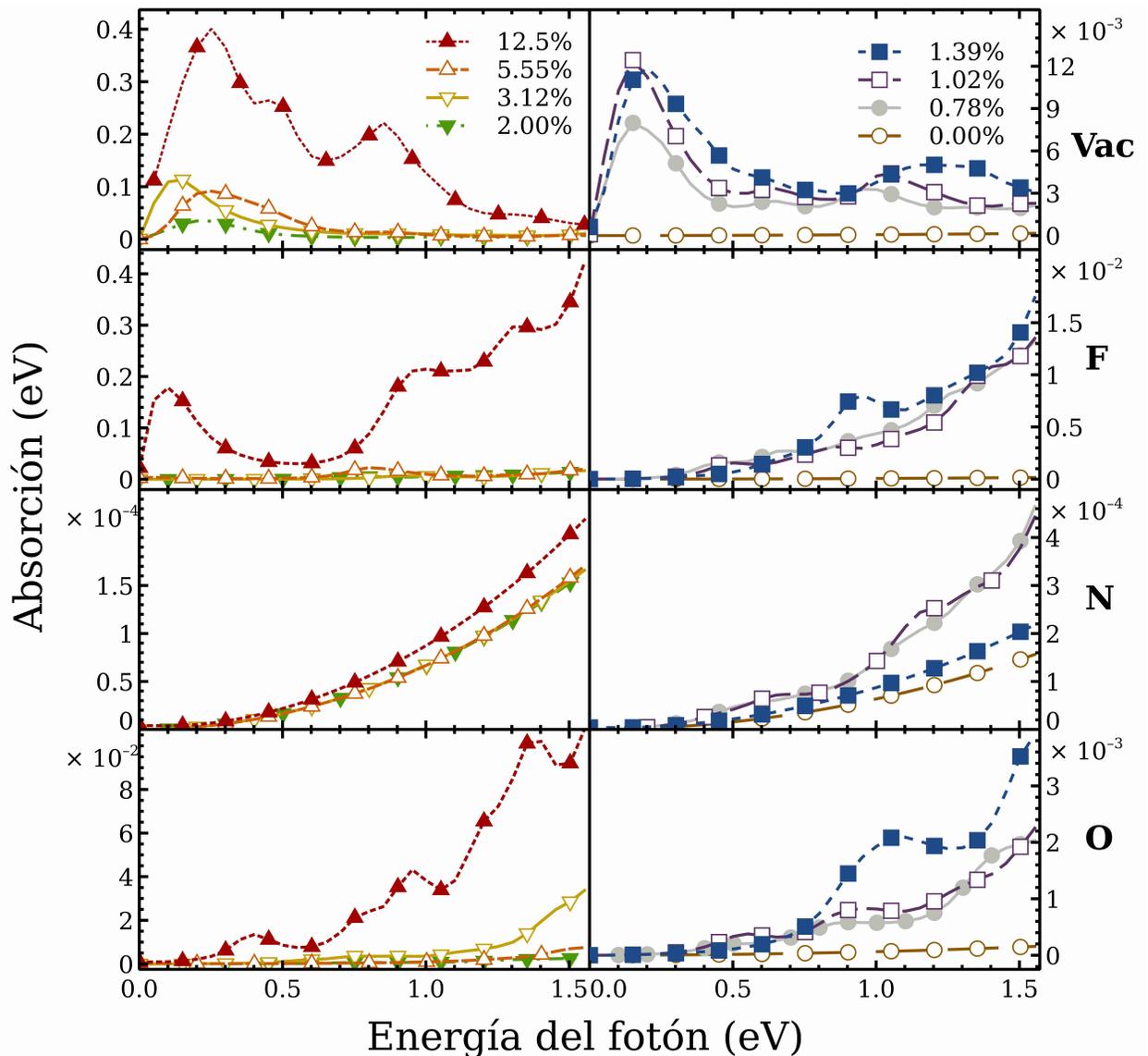


Figura 5.10: Mostramos la absorción en el espectro infrarrojo para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética.

En la figura 5.10 mostramos la absorción en la región infrarroja, en la que el grafeno prístino presentó la absorción mínima. En general, conforme la concentración de vacancias crece, la absorción aumenta rápidamente. Es claro que para una radiación incidente establecida el incremento en la absorción no es lineal. A una concentración de vacancias del 12.5 %, hay una prominente absorción para bajas energías de radiación, después conforme la absorción disminuye la frecuencia de la radiación incidente aumenta.

Al dopar con flúor, en todas las concentraciones, la absorción se incrementa conforme aumenta la frecuencia de la radiación incidente. Más aún, conforme la concentración aumenta la absorción también. Para una concentración de 12.5 % hay un máximo local a bajas frecuencias. La absorción tiene valores similares a los casos con vacantes.

Al dopar con nitrógeno, encontramos que la absorción óptica es del mismo orden de magnitud que el grafeno prístino. No hay un mínimo local, sin embargo, hay un pequeño incremento en la absorción cuando la frecuencia aumenta.

Para el caso del oxígeno, la absorción se incrementa conforme aumenta la concentración del dopante. Además, la absorción tiene una magnitud más relevante que el nitrógeno y menor que el flúor. La absorción también aumenta conforme crece la concentración. En general, observamos que la absorción óptica es mayor conforme aumentamos la frecuencia.

En la figura 5.11 mostramos los resultados para la absorción del visible. Observamos que para el grafeno prístino la absorción es prácticamente nula y al hacer una vacancia la absorción aumenta y crece conforme la densidad de vacancias incrementa. Podemos observar un pico prominente cuando la concentración de vacancias es de 5.55 %, el cuál es el mayor pico de absorción de todas las densidades estudiadas. Dicho pico se encuentra alrededor de 2.3 eV, es decir, a 539 nm correspondiente a la radiación verde. Existe otro máximo importante a 3.2 eV, al dopar a 12.5 % (correspondiente a la región del ultravioleta cercano).

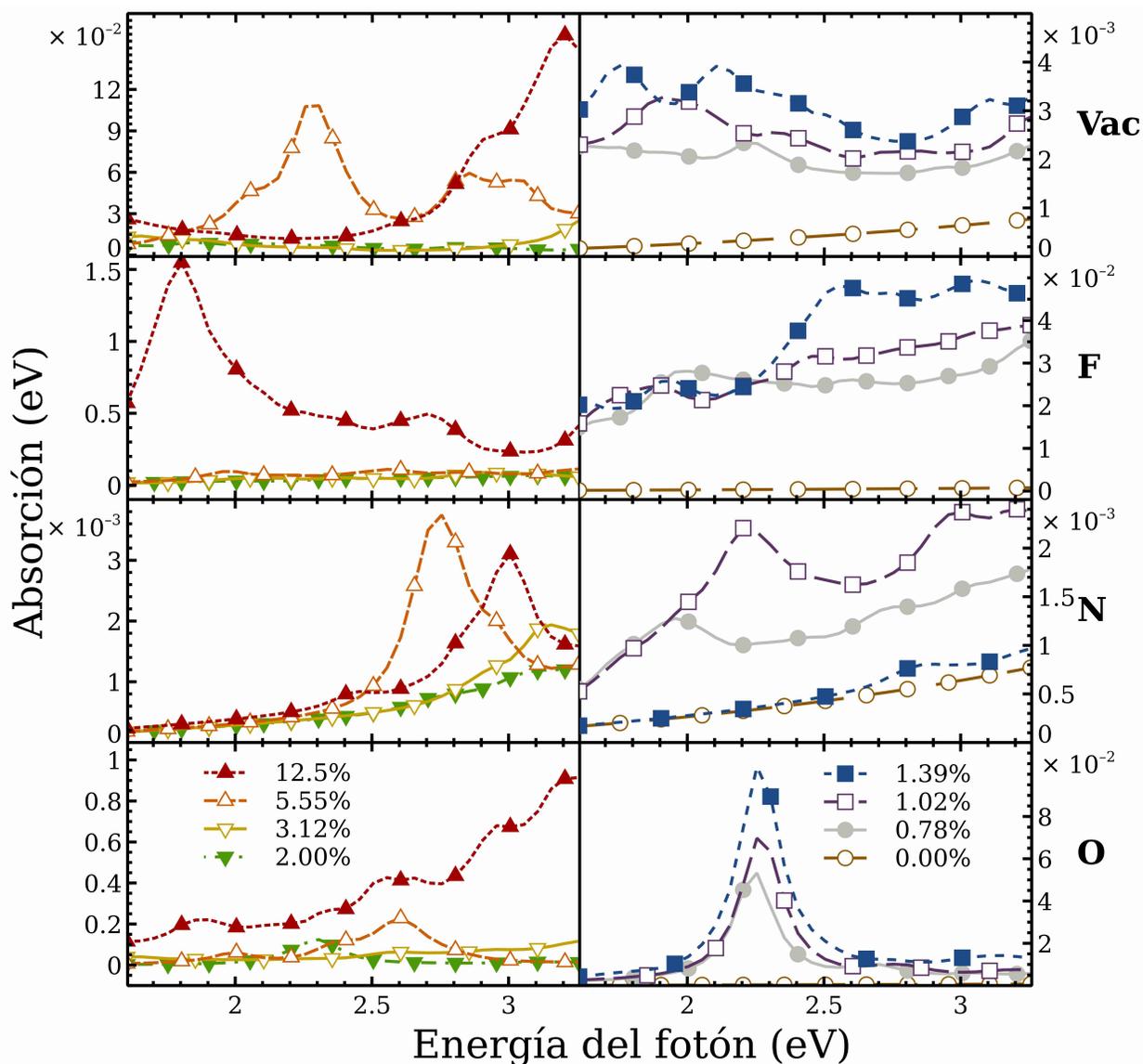


Figura 5.11: Mostramos la absorción en el espectro visible para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética.

Al dopar con flúor la absorción en el visible aumenta rápidamente al subir la concentración. En general, y como en los casos previos, la absorción aumenta conforme la radiación incrementa. El pico máximo se produce con una concentración de 12.5 % y ocurre al rededor de 1.8 eV, es decir, 774.9 nm correspondiente a radiación roja. Después de este máximo la absorción disminuye al aumentar la radiación incidente. Este pico es cerca de 1500 veces la absorción de grafeno prístino.

Tomando el nitrógeno como dopante la magnitud de la absorción aumenta dos o tres veces en comparación con el grafeno prístino, dentro de la región visible. Hay dos picos relevantes que ocurren en 5.55 % y 12.5 % de dopaje. El primero sucede al rededor de 2.75 eV, es decir, la radiación azul (450 nm). El segundo pico se manifiesta a 3 eV, correspondiente a la región violeta (413 nm).

Por otro lado, al dopar con oxígeno en concentraciones menores a 2 % se presenta un pico a 2.25 eV, correspondiente al verde (551 nm). Además, la absorción incrementa conforme la densidad de oxígeno aumenta. Cuando la concentración llega a 12.5 % la absorción crece al aumentar la frecuencia incidente. Para este caso, la absorción es aproximadamente mil veces la absorción del grafeno prístino.

En la figura 5.12 mostramos los resultados para la absorción en la región ultravioleta. En este rango el grafeno prístino tiene dos picos principales. El primero corresponde a una radiación incidente con una energía de 11.02 eV, y el segundo a 14.58 eV. La absorción del grafeno prístino es semejante al grafeno con vacancias en concentraciones menores a 5.55 %. Cuando la concentración es de 5.55 % y 12.5 % el segundo pico se desplaza 1.5 eV a la derecha.

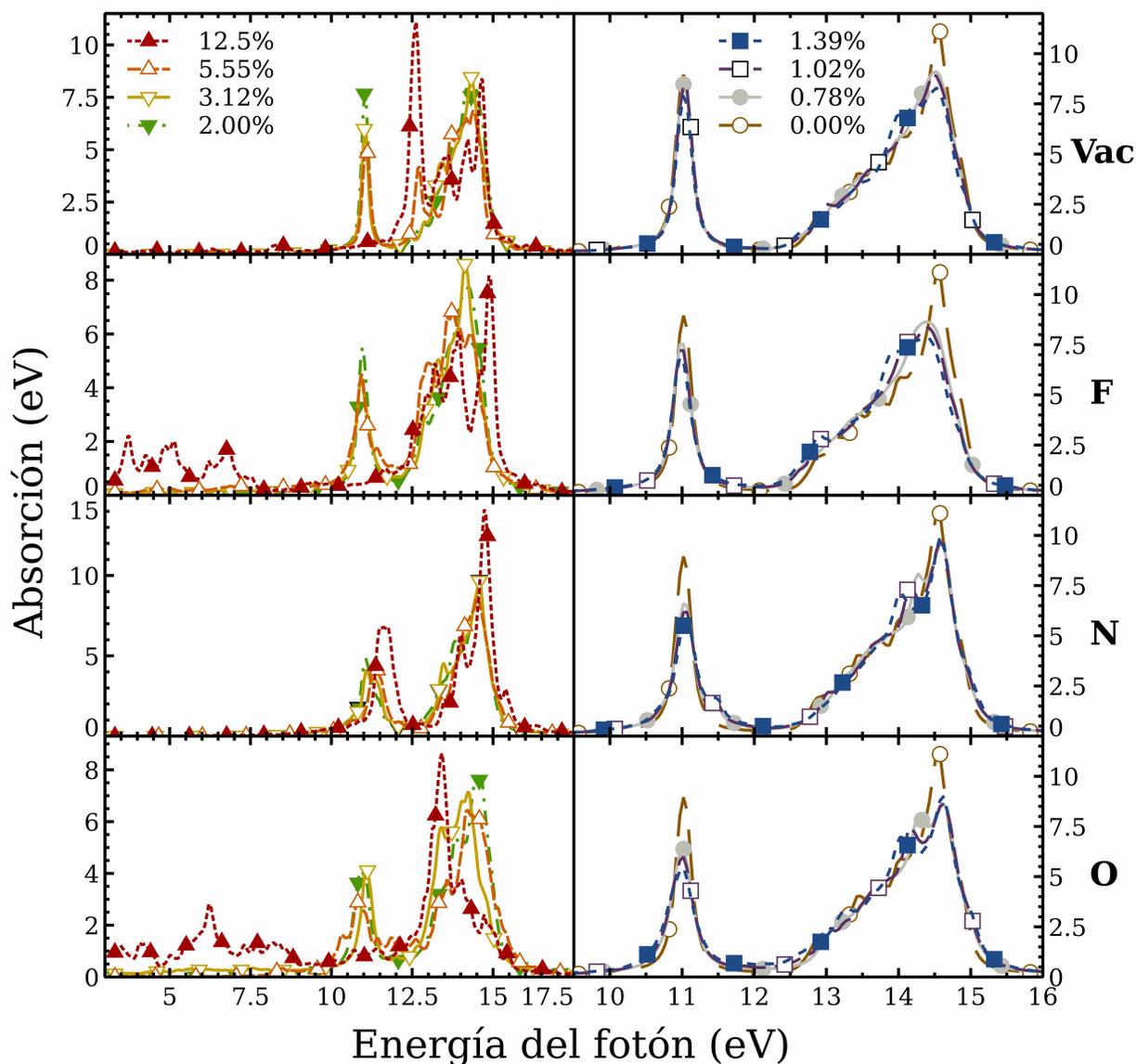


Figura 5.12: Mostramos la absorción en el espectro ultravioleta para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética.

Cuando dopamos con flúor ocurre algo semejante que con vacancias, concentraciones menores a 5.55% se asemejan al grafeno prístino, mientras que para 5.55% y 12.5% el primer pico se desplaza 2.5 eV a una energía superior. En este sentido, ambos picos principales quedan más juntos. Además, para el caso de 12.5%, aparecen tres pequeños picos por debajo de 7.5 eV.

Para el caso del nitrógeno los cambios son pequeños. El más notable ocurre a una concentración de 12.5%, donde el pico de la izquierda se desplaza 1 eV a la derecha.

Dopar con oxígeno produce muy pocos cambios comparados con el grafeno prístino, con excepción de 12.5%. Para este caso, el pico que se encuentra a 14.58 eV se desplaza 1.5 eV a la izquierda. Mientras que el pico que se encontraba a 11.02 eV se desplaza hasta 6.3 eV, reduciendo 4.7 eV su frecuencia de absorción.

En la figura 5.13 mostramos la reflectividad para el intervalo de la radiación incidente de 0 a 30 eV. El grafeno prístino presenta dos picos máximos en la región ultravioleta. El primero para una radiación de 11.07 eV y el segundo en 14.57 eV. Las vacancias en el grafeno no afectan la reflectividad, salvo una densidad de 12.5%. En este caso, el segundo pico se desplaza 3 eV hacia la izquierda.

Para el flúor, dopar a 12.5% desplaza el segundo pico 1 eV a la derecha, desaparece el primer pico y aparecen cinco picos en una energía inferior a 8 eV.

En el caso del nitrógeno, la reflectividad es similar al grafeno prístino para todas las concentraciones. Solo ocurren pequeños cambios al dopar a 12.5%, entre ellos, ambos picos se desplazan 0.12 eV a la derecha.

Por último, dopar con oxígeno produce un efecto semejante al flúor. Dejando invariante la reflectividad para porcentajes menores a 5.55. En 5.55% aparece un tercer máximo entre los dos picos principales.

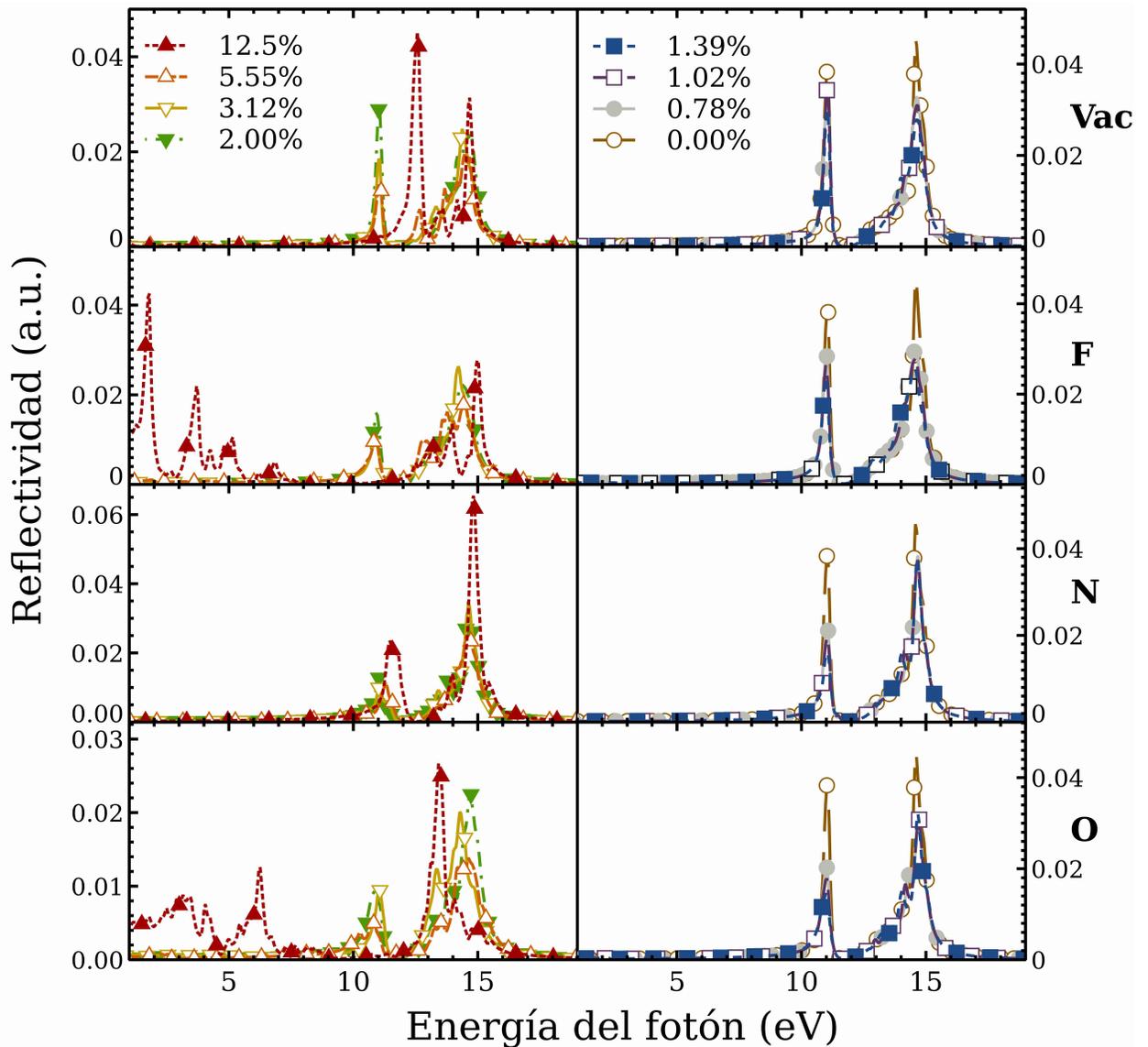


Figura 5.13: Mostramos la reflectividad para diferentes concentraciones de dopantes (o vacancias). Presentamos las siguientes concentraciones: Círculo para grafeno prístino (0 %); círculo negro para 0.78 %; cuadrado para 1.02 %; cuadrado negro para 1.39 %; triángulo negro invertido para 2.0 %; triángulo invertido para 3.12 %; triángulo para 5.55 % y triángulo negro para 12.5 %. En la parte superior mostramos los siete porcentajes de vacancias. En orden descendente eje mostramos las concentraciones para el flúor, nitrógeno y oxígeno, respectivamente. El eje horizontal marca la energía de la radiación electromagnética.

## 5.4. DOS Proyectados

En la figura 5.14, se muestra la variación de las densidades de estados proyectados (PDOS) conforme el porcentaje de vacancias cambia. Los estados  $s$  y  $p$  hibridados para el menor porcentaje de vacancias se encuentran principalmente en la vecindad del nivel de Fermi. Notamos que conforme aumenta la densidad, los estados hibridados se alejan de dicho nivel.

En la figura 5.15 se muestra las PDOS cuando dopamos el grafeno con oxígeno. En todos los casos hay una ligera hibridación de los orbitales  $s$  y  $p$  alrededor del nivel de Fermi. Encontramos una tendencia general, los orbitales  $s$  del oxígeno se hibridan con los  $p$  del carbono contribuyendo por debajo de la energía de Fermi. Conforme la densidad de oxígeno aumenta, esta hibridación ocurre en energías más profundas y la contribución de los orbitales aumenta. Debemos mencionar que esta tendencia general falla para una densidad de 1.39 % (no se muestra en la gráfica) y 5.55 %. Para ambas densidades la hibridación ocurre en el nivel de Fermi.

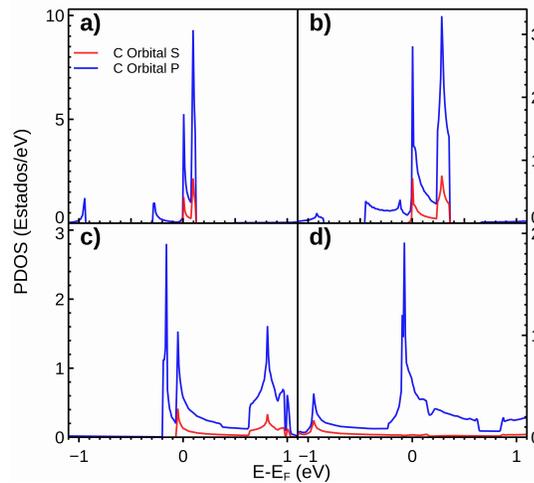


Figura 5.14: Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes más relevantes de vacancias: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Los orbitales  $s$  (rojo) y orbitales  $p$  (azul).

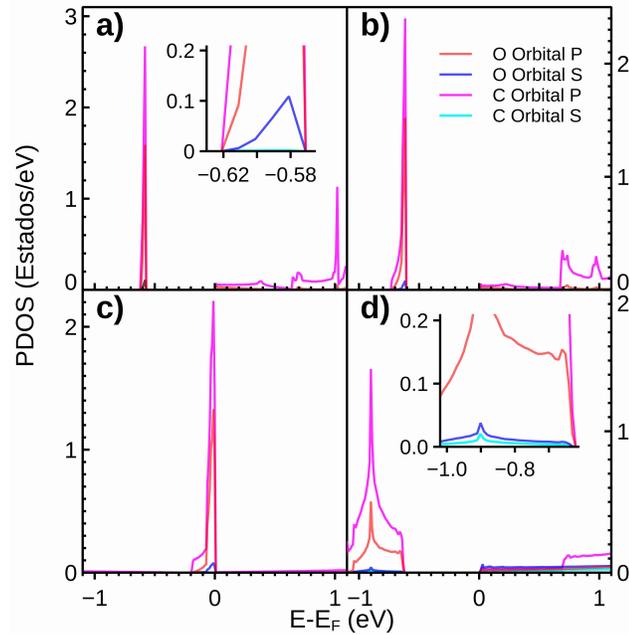


Figura 5.15: Se muestran las densidades de estados proyectadas para los cuatro porcentajes de dopantes de oxígeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales  $s$  (cian) y orbitales  $p$  (magenta). Para el oxígeno: orbitales  $s$  (azúl) y orbitales  $p$  (rojo).

En las figuras 5.16 y 5.17 mostramos las PDOS resultantes al dopar con N. En todos los casos, la hibridación ocurre por debajo de la energía de Fermi, particularmente a  $-5$  eV. Para este dopaje la contribución de los orbitales  $s$  es pequeña. Para una densidad de 0.78 % (No se muestra en las figuras) esta hidrización ocurre por encima del nivel de Fermi a 2.9 eV.

La figura 5.18 ilustra las PDOS correspondientes al dopar con F. En este caso, las contribuciones de todos los orbitales  $s$  son escasas. En todos los casos la hibridación ocurre en el nivel de Fermi. En todos los casos podemos observar que la hibridación de los orbitales  $s$  y  $p$  ocurre por encima del nivel de Fermi. La hidridación es más intensa conforme la densidad aumenta. Podemos observar el mismo tipo de hidridación por energías menores a  $-0.5$  eV.

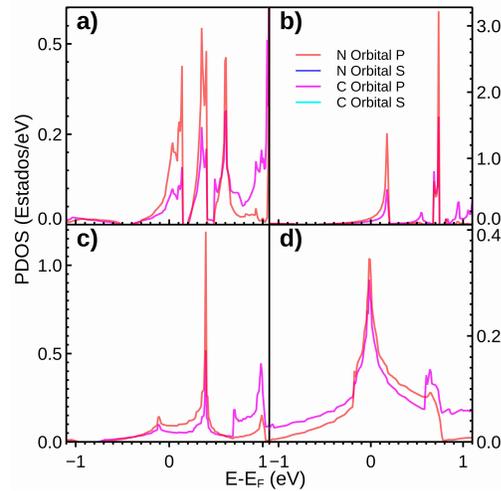


Figura 5.16: Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de nitrógeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales  $p$  (magenta). Para el nitrógeno: orbitales  $p$  (magenta). El rango de energía va de  $[-1,1]$  eV. Los orbitales  $s$  del carbono y nitrógeno tienen valores cercanos a cero, por lo que aparecen prácticamente nulos en la figura.

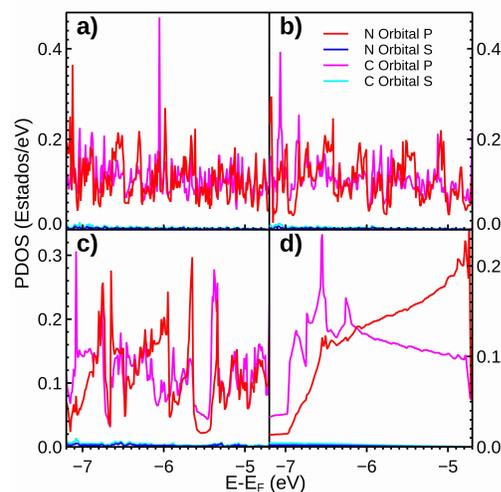


Figura 5.17: Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de nitrógeno más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono: orbitales  $p$  (magenta) y orbitales  $s$  (cian). Para el nitrógeno: orbitales  $p$  (rojo) y orbitales  $s$  (azúl). El rango de energía va de  $[-7,-5]$  eV. Los orbitales  $s$  del carbono y nitrógeno tienen valores cercanos a cero, por lo que aparecen prácticamente nulos en la figura.

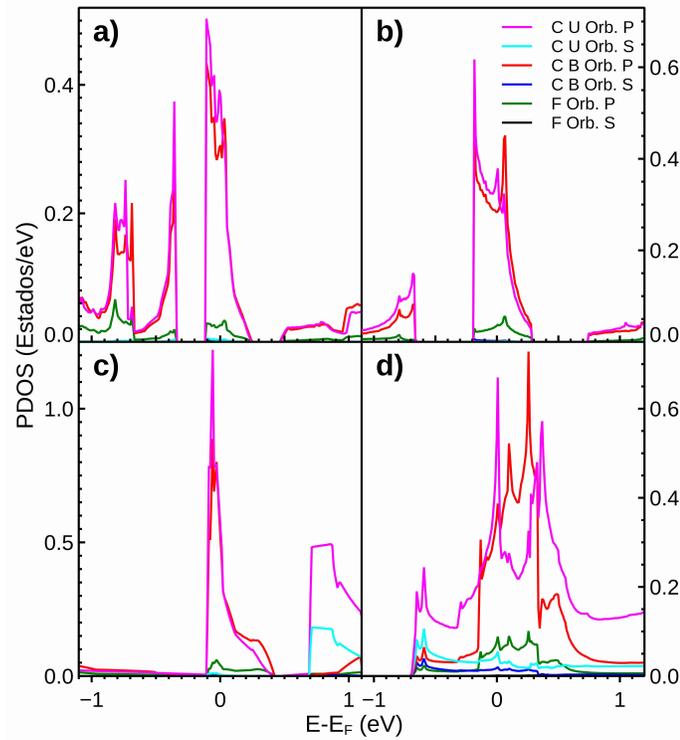


Figura 5.18: Se muestran las densidades de estados proyectados para los cuatro porcentajes de dopantes de flúor más relevantes: (a) 2.00 % , (b) 3.12 % , (c) 5.55 % y (d) 12.5 %. Para el carbono desenlazado al flúor: orbitales  $s$  (cian) y orbitales  $p$  (magenta); Para el carbono enlazado al flúor: orbitales  $s$  (azúl) y orbitales  $p$  (rojo). Para el flúor: orbitales  $s$  (negro) y orbitales  $p$  (verde). El rango de energía va de  $[-1,1]$  eV.

## 5.5. Cargas Löwdin

La figura 5.19 a) muestra la carga - expresada en número de electrones - para las diferentes concentraciones de dopaje. El oxígeno y el flúor, ganan una fracción de electrones. Al dopar con nitrógeno, este transfiere electrones al grafeno y conforme la concentración aumente la pérdida de electrones disminuye. Cuando la concentración de nitrógeno es de 12.5 %, el dopante toma electrones del grafeno.

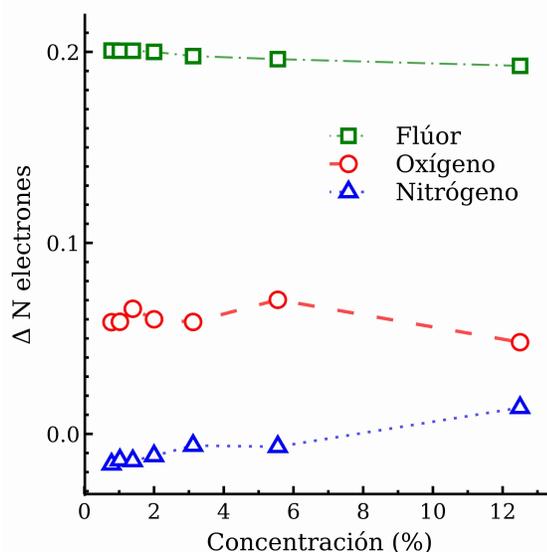


Figura 5.19: Transferencia electrónica de los dopantes como función de la concentración.

## 5.6. Discusión

Investigamos las variaciones de la estructura de bandas de energía y en la absorción óptica del grafeno al variar la densidad de dopaje y vacancias. Como dopantes se consideraron el flúor, nitrógeno y oxígeno y siete concentraciones diferentes: 0.78 %, 1.02 %, 1.39 %, 2.00 %, 3.12 %, 5.55 %, y 12.5 %.

Los tres átomos dopantes se quimisorbieron en la superficie del grafeno, con energías de adsorción que sugieren la estabilidad de los sistemas. En los tres casos, la magnitud de la energía de adsorción disminuye casi linealmente conforme aumenta la densidad de dopaje. Encontramos que el flúor tiene la menor energía de adsorción y el nitrógeno la mayor. También, encontramos que la densidad de dopantes influye en la hibridación de los orbitales atómicos y en la estructura de bandas. El flúor mostró la mayor brecha prohibida, de 0.8 eV a la concentración de 3.12 %. La apertura más grande para el nitrógeno fue de 0.70 % eV a una concentración de 12.5 %.

Encontramos variaciones sustanciales en las propiedades ópticas cuando cambian las concentraciones de vacancias y dopantes. El cambio más significativo en la reflectividad ocurrió al dopar con flúor y oxígeno.

Al tener una concentración de flúor a 12.5% aparecen cinco máximos importantes para radiaciones incidentes menores a 8 eV. El pico más grande tiene una intensidad que corresponde al 20% del pico máximo del grafeno prístino. Mientras que el pico que se encuentra en 11.07 eV en grafeno prístino, desaparece con este dopaje. Algo similar ocurre al dopar con oxígeno: al dopar a 12.5% aparecen tres picos por debajo de 8 eV. El pico más intenso de estos máximos es un 22% del máximo pico que presenta el grafeno. Para este caso también desaparece el pico que se encuentra en 11.07 eV.

Para la absorción óptica, hay solo dos máximos en la región ultravioleta. En el resto del espectro la absorción es prácticamente nula. La región infrarroja presenta un aumento considerable en todos los porcentajes de vacantes o dopantes. El caso del flúor a 12.5% presentó el incremento más importante, siendo 4% más grande que la máxima absorción del grafeno prístino. Cabe mencionar que el segundo pico de mayor absorción en el infrarrojo lo obtuvimos con 12.5% de vacancias y es 3.6% más prominente que el del grafeno prístino. En el rango visible algo similar ocurre, para todos los porcentajes de vacancias y dopantes obtuvimos un sustancial incremento en la absorción óptica. Los principales cambios ocurrieron para el flúor y el oxígeno a concentraciones de 12.5%. El mayor pico -correspondiente al flúor- fue 13.6% más grande que el pico principal del grafeno y un 8.2% más grande para el caso del oxígeno.

Los resultados de esta sección fueron publicados en [1], el resumen y el vínculo para el artículo completo se encuentra en la sección 8.2.

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN: GRAFENO Y AMINOÁCIDOS

---

### 6.1. Optimizaciones Geométricas y Energías de adsorción

En esta sección estudiamos la interacción del grafeno dopado y vacante con cuatro aminoácidos: alanina (Ala), glicina (Gly), leucina (Leu), y prolina (Pro). Se utilizó la celda unitaria con 72 átomos de carbono; ya que es la celda más pequeña con la cuál se evitan interacciones espurias entre las imágenes de los aminoácidos generadas por la periodicidad. Por este motivo, se usaron las densidades de dopantes/vacantes 1.39% y 5.55%, que corresponde a colocar uno y cuatro dopantes/vacantes dentro de la celda de grafeno con 72 átomos. Todos los aminoácidos se colocaron a  $3\text{Å}$  del plano del grafeno. Además, para la Ala, Gly y Leu se colocó el grupo carboxilo en dirección al plano del grafeno. Esto como resultado de cálculos previos, en donde se exploraron diferentes orientaciones del aminoácido y esta configuración resultó en la de adsorción más fuerte. Mientras que la prolina tiene una mejor interacción con el anillo de carbonos debido de los orbitales  $\pi$ . Lo cuál concuerda con otras investigaciones [31, 44, 92–94].

La figura 6.1 muestra las celdas unitarias optimizadas de cada aminoácido interactuado con el grafeno prístino y vacante a 1.39% y 5.55%. La interacción del grafeno prístino y los cuatro aminoácidos resultó en energías de adsorción positivas y superiores a 7 eV. Las interacciones con el grafeno vacante a 1.39% también resultó en energías positivas y mayores a 6 eV. Todas las energías de adsorción se calcularon con la ecuación 4.1, en la cuál cambia el valor de la  $X$  = alanina, glicina, leucina y prolina.

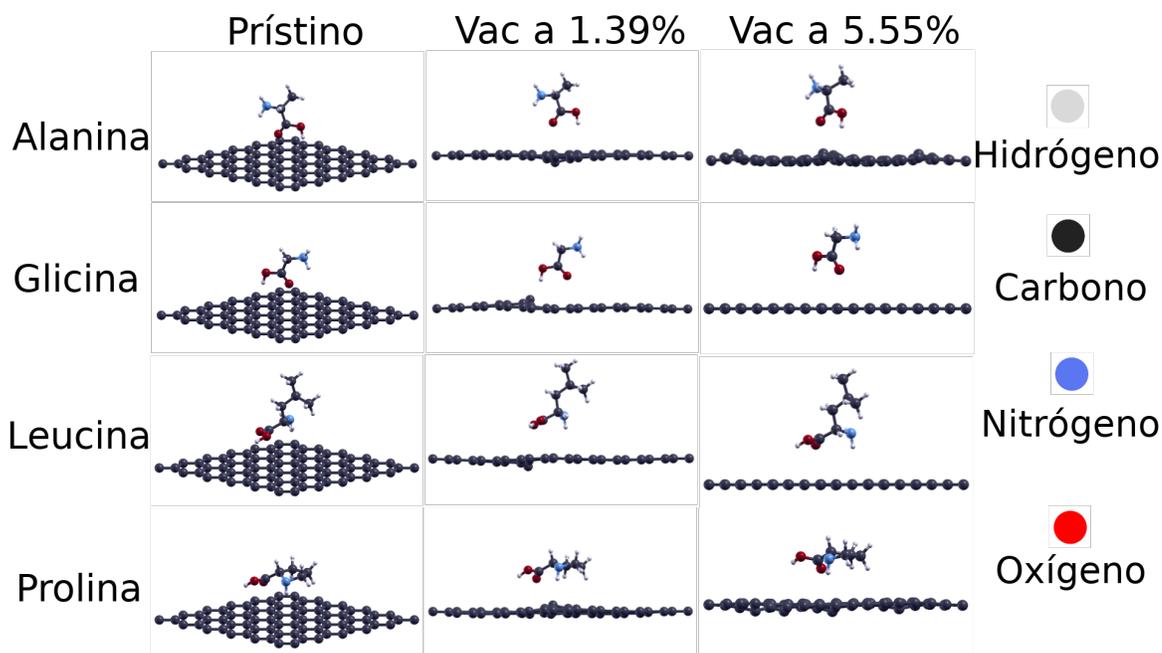


Figura 6.1: Vista lateral de las estructuras optimizadas. Se muestra la alanina, glicina, leucina y prolina interactuando con grafeno prístino y con vacancias a 1.39 % y 5.55 %. De lado derecho se muestran los colores utilizados para cada átomo.

Una energía positiva implica que hay que darle energía al sistema para que éste pueda estabilizarse. Por lo tanto, son estructuras ficticias y cualquier cálculo de sus propiedades sería irreal.

Con una densidad de vacancias de 5.55% obtuvimos energías de adsorción negativas y menores a  $-0.9$  eV (ver tabla 6.1), lo que implica que las estructuras serán estables al interactuar. Observamos que: la Ala rota de forma que el OH del aminoácido queda más cerca del plano del grafeno; la Gly se queda prácticamente igual; la Leu solo el grupo amino se acerca un poco al grafeno, aunque en general mantiene su posición inicial; toda la Pro se acerca al plano y un C de cada vacancia baja respecto al plano inicial del grafeno. Las distancias finales del grafeno vacante interactuando con los aminoácidos se muestran en la tabla 6.2.

AA	Vacante	F-G	N-G	O-G
Alanina	-1.9391	-0.0906	-0.2033	-0.2587
Glicina	-0.9014	-0.0247	-0.0125	-0.2060
Leucina	-1.0399	-0.1998	-0.4038	-0.4153
Prolina	-2.2354	-0.6486	-0.5544	-0.5735

Tabla 6.1: Energías de adsorción (en eV) del grafeno con vacancias, dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a una densidad de 5.55 % al interactuar con la alanina, glicina, leucina, y prolina.

AA	Vacante	F-G	N-G	O-G
Alanina	0.381	0.078	0.056	0.161
Glicina	0.056	0.152	-0.017	0.277

Tabla 6.2: Distancias finales (en angstroms) del grafeno con vacancias a 5.55 % y dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno al interactuar con la alanina y glicina. Los valores positivos indican un acercamiento al plano del grafeno, el signo negativo marca un alejamiento.

La figura 6.2 muestra los cuatro aminoácidos interactuado con el grafeno dopado con F (G-F), N (G-N) y O (G-O). En todos los casos también se obtuvieron energías positivas: mayores a 14 eV para el flúor, mayores a 10 eV para el nitrógeno y mayores a 9 eV para el oxígeno.

En la figura 6.3 mostramos las relajaciones geométricas ya convergidas del grafeno con los tres dopantes a 5.55 % interactuando con la Ala y Gly. En estos casos la distancia inicial es de  $3\text{Å}$  ya que cada aminoácido se centró en el grafeno y está rodeado por los cuatro dopantes de cada celda. Con esta densidad de dopantes todos los aminoácidos se adsorben. El resumen de las energías de adsorción se muestran en la tabla 6.1. Los aminoácidos tienen una fuerte interacción con el grafeno que tiene una densidad de vacancias de 5.55 %. Cuando el grafeno se dopa con F, N y O, la adsorción se reduce drásticamente. Para la Ala, Gly y Leu, la energía de adsorción más fuerte se presenta en O-G. Mientras que la Pro presenta la mayor energía de adsorción con F-G.

La Ala presenta los siguientes comportamientos con cada uno de los dopantes a 5.55 %: con F rota ligeramente manteniendo su distancia respecto al plano del grafeno, los F suben respecto al plano inicial del grafeno; con N solo el OH se acerca ligeramente al plano del grafeno; con el O, la Ala también rota acercando al OH al plano, mientras que los C del grafeno descienden ligeramente.

La Gly presenta los siguientes comportamientos con cada uno de los dopantes a 5.55 %: con F el aminoácido mantiene su distancia respecto al plano; con N también queda a la misma distancia que la inicial; con el O todo el aminoácido rota y se acerca al grafeno.

La diferencia de las distancias iniciales y finales de la figura 6.3 y descritas previamente se resumen en la tabla 6.2.

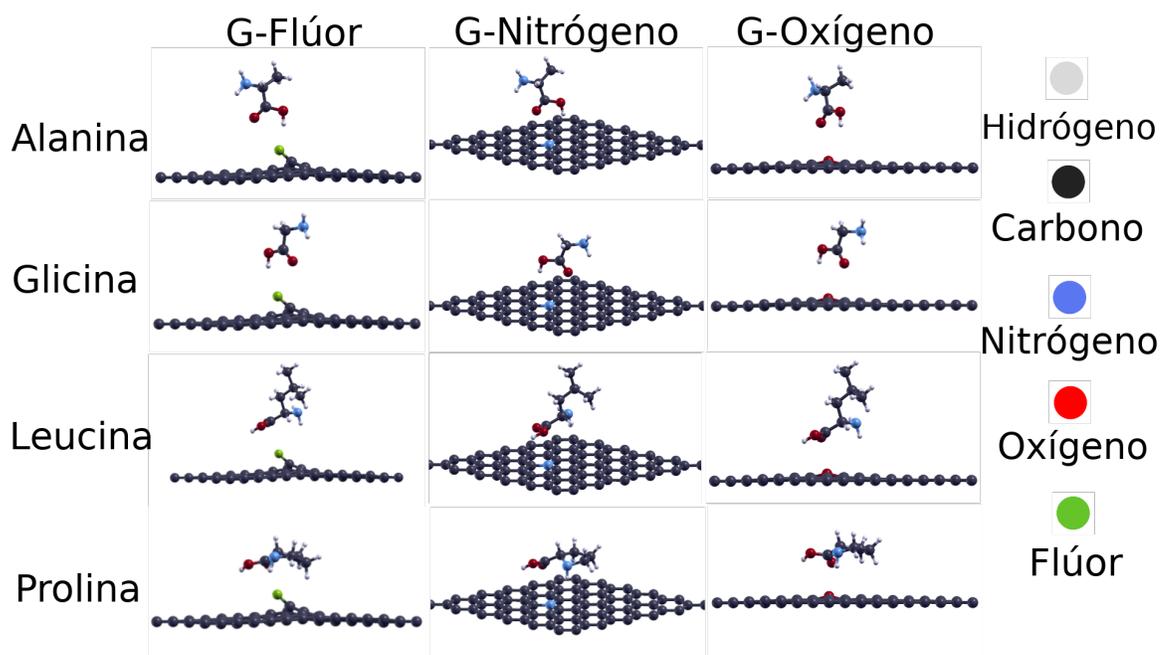


Figura 6.2: Vista lateral de las estructuras optimizadas. Se muestra la alanina, glicina, leucina y prolina interactuando con grafeno dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a 1.39 %. De lado derecho se muestran los colores utilizados para cada átomo.

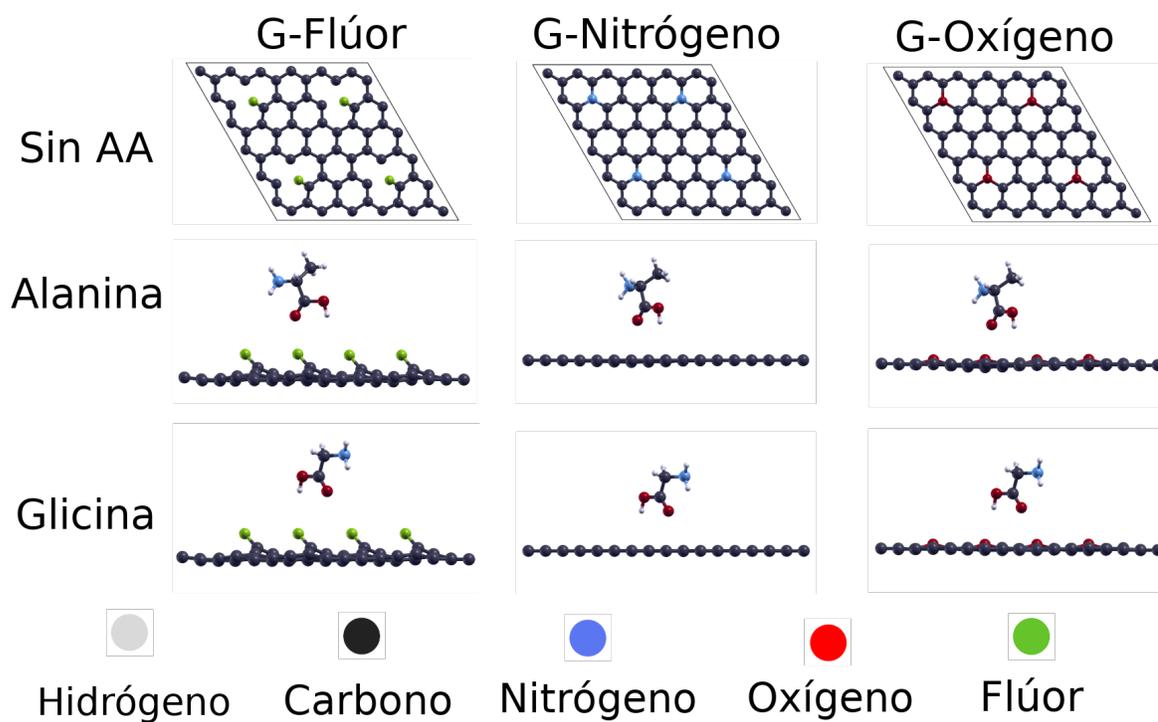


Figura 6.3: El primer renglón muestra la vista superior del grafeno optimizado al ser dopado con flúor, nitrógeno y oxígeno a 5.55%, respectivamente. El renglón central e inferior muestra una vista lateral del grafeno dopado y optimizado al interactuar con alanina y glicina, respectivamente. En la parte inferior se muestra el código de colores utilizados para cada átomo.

## 6.2. Estructura de Bandas

La figura 6.4 muestra la estructura de bandas para el grafeno dopado con F, N y O e interactuando con Ala y Gly. Recordemos que el tamaño de la celda utilizado presenta el doblamiento de Brillouin (Brillouin folding), por lo que el cono de Dirac estará en el punto gamma en vez del punto kappa. Sin embargo, este fenómeno deja invariantes los resultados, ya que solo es un efecto por la simetría y la forma en que todo el espacio recíproco se compacta en la zona irreducible de Brillouin.

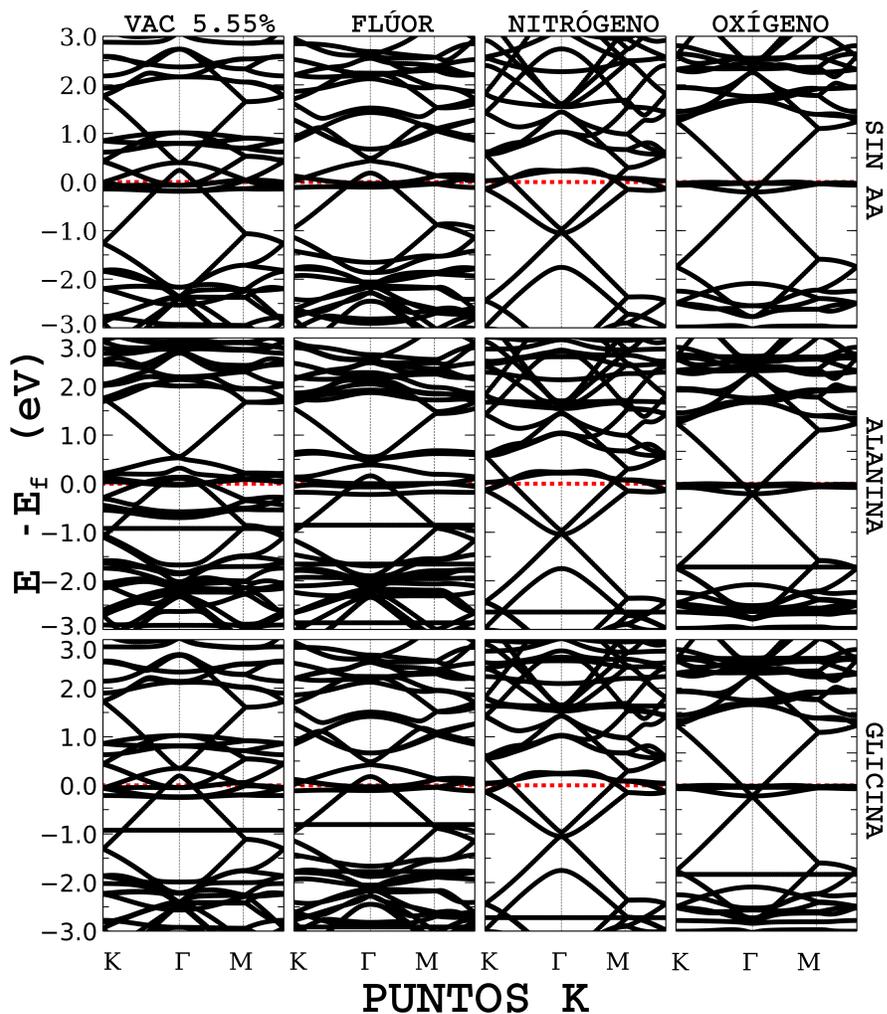


Figura 6.4: Estructura de bandas de la alanina y glicina interactuando con el grafeno dopado con flúor, nitrógeno, y oxígeno a 5.55 %

En todos los casos, la presencia de la Ala o Gly siempre genera una banda semi plana entre 1 y 3 eV por debajo del nivel de fermi. Las demás bandas de energía permanecen sin cambios significativos.

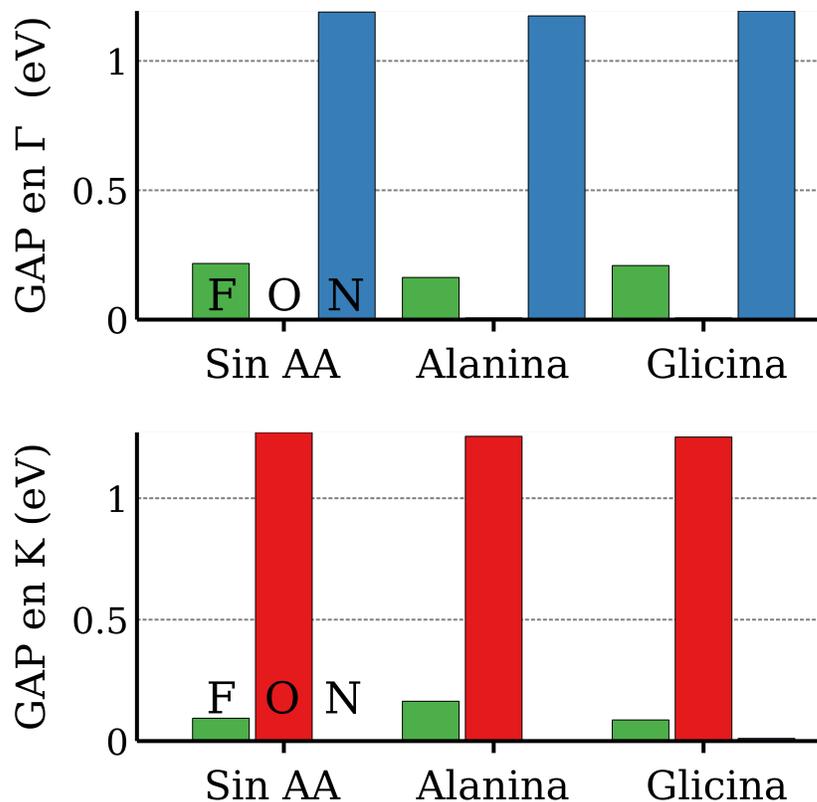


Figura 6.5: Variaciones en la brecha prohibida de la alanina y glicina interactuando con grafeno dopado con F, N y O a una concentración de 5.55%. La ausencia de barra indica que la estructura carece de brecha prohibida.

De la 6.5 confirmamos que las variación en las bandas es muy poca, ya que se muestra que se mantienen las aperturas independientemente de la interacción con la Ala o Gly. Con esto observamos que estos aminoácidos mantienen las propiedades eléctricas del grafeno dopado.

### 6.3. Absorción Óptica y Reflectividad

A partir del cálculo del tensor dieléctrico obtuvimos la absorción y la reflectividad para cada estructura. Consideramos la propagación de la onda electromagnética perpendicular a plano del grafeno. Es necesario repetir que las gráficas de absorción se expresan en eV, para esto usamos el hecho que una onda con número de onda  $k = 8065.544 \text{ cm}^{-1}$  corresponderá a un fotón con una energía de 1 eV.

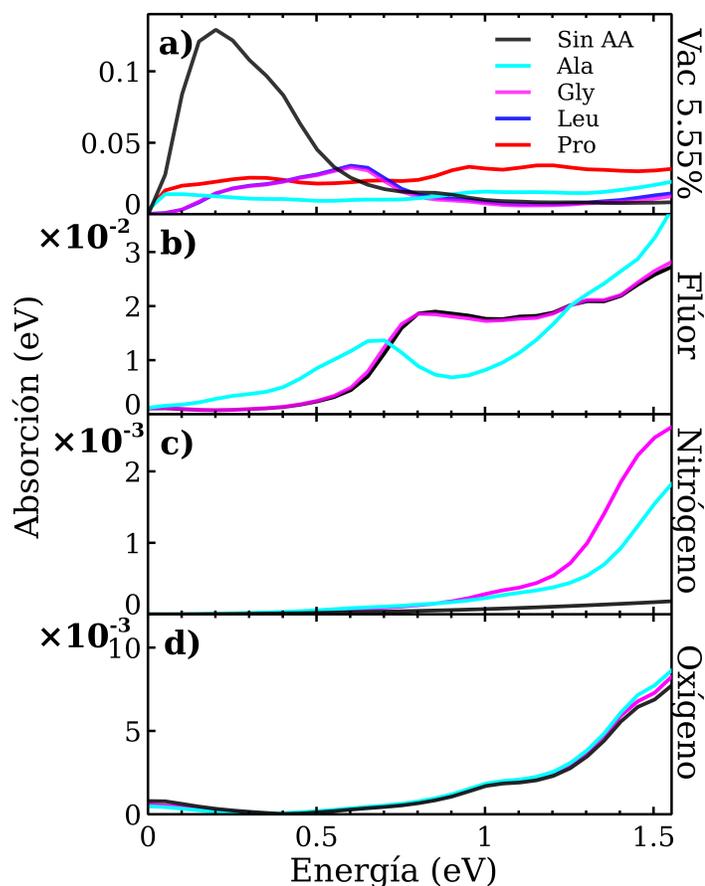


Figura 6.6: Absorción en la región infrarroja para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda "Sin AA" significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido.

Obtuvimos que el pico principal de absorción infrarroja para el grafeno con 5.55% de vacancias se extingue al interactuar cualquiera de los cuatro aminoácidos estudiados, como se muestra en la figura 6.6. Incluso dopar con O o N reduce tres órdenes de magnitud la absorción en esta región y dos órdenes de magnitud al dopar con F a 5.55%. Para los tres dopantes la absorción se mantiene prácticamente igual.

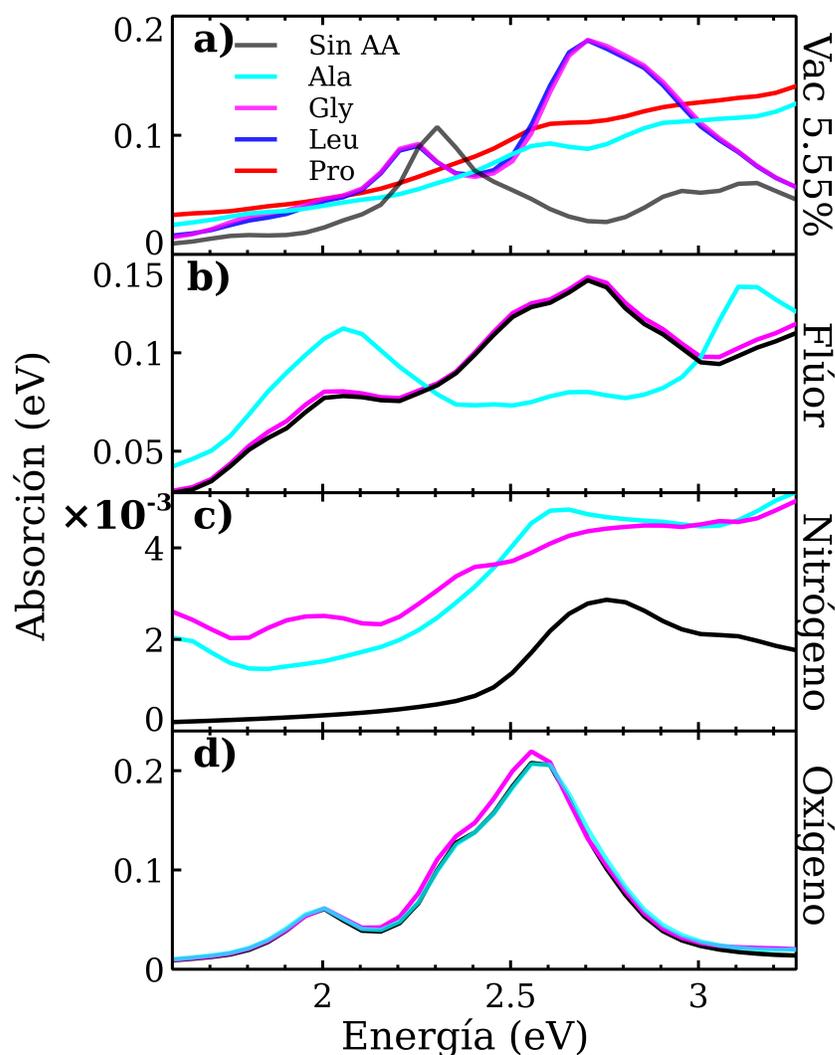


Figura 6.7: Absorción en la región visible para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55% interactuando con alanina y glicina. La leyenda "Sin AA" significa el grafeno con 5.55% de vacancias sin ningún aminoácido.

De la figura 6.7 notamos que la interacción de la Ala y Gly con el G-O a 5.55 % dejan invariante la absorción en la región invisible. Para el G-N, aunque aumenta la absorción, ésta se mantiene dos órdenes de magnitud en comparación de la vacancia o los otros dos dopantes en el mismo porcentaje. Por otro lado, debido a que la Ala es la que más interactúa con el F-G ésta modifica ligeramente los picos de absorción, desplazando los picos a la región violeta y amarillo. Por último, todos los aminoácidos incrementan ligeramente la absorción en el visible para el grafeno con vacancias a 5.55 %, siendo el pico más prominente a 2.7 eV, correspondiendo al azul. Esto ocurre cuando interactuó con la Gly y Leu.

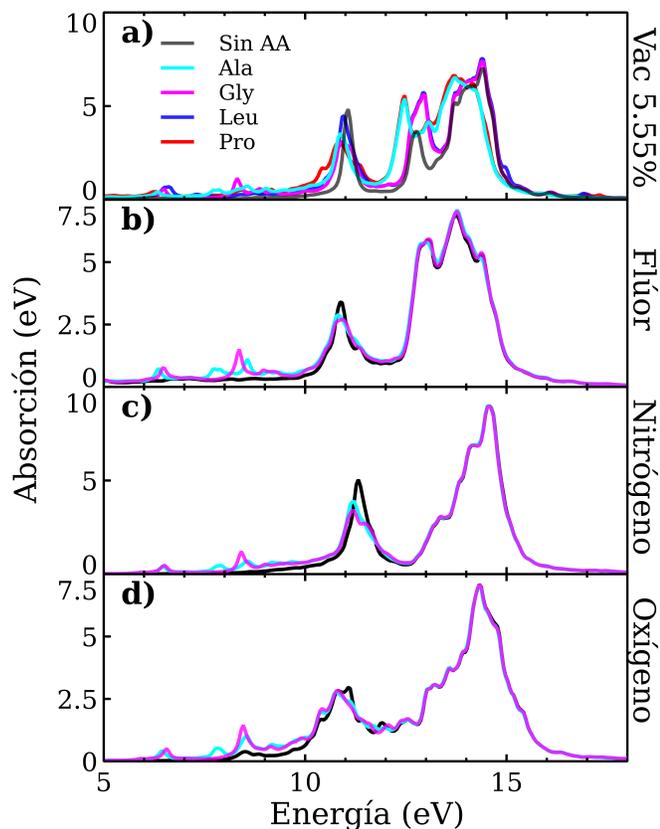


Figura 6.8: Absorción en la región ultravioleta para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55 % interactuando con alanina y glicina. La leyenda "Sin AA" significa el grafeno con 5.55 % de vacancias sin ningún aminoácido.

En la figura 6.8 mostramos los resultados para la absorción en la región ultravioleta. En este rango el grafeno prístino tiene dos picos principales. El primero corresponde a una radiación incidente con una energía de 11.02 eV, y el segundo a 14.58 eV. La reflectividad se calculó en un intervalo de 0 a 30 eV y se graficó hasta 20 eV, ya que a partir de esta energía la reflectividad se hace cero en todos los casos. En la figura 6.9 se muestra el cambio más importante, ocurre cuando el grafeno con 5.55% de vacancias interactúa con la Leu. Se aprecia que los dos picos principales se hacen cero y el grafeno presenta una actividad en la región inferior a 8 eV. Los demás aminoácidos solo producen un incremento en los picos que se encuentran a 12 y 14 eV. Mientras que el pico a 11 eV decrece. Al dopar con F, N u O, la reflectividad permanece invariante al interactuar con la Ala o Gly. Solo se aprecia un pequeño pico para ambos casos a una energía de 8.3 eV.

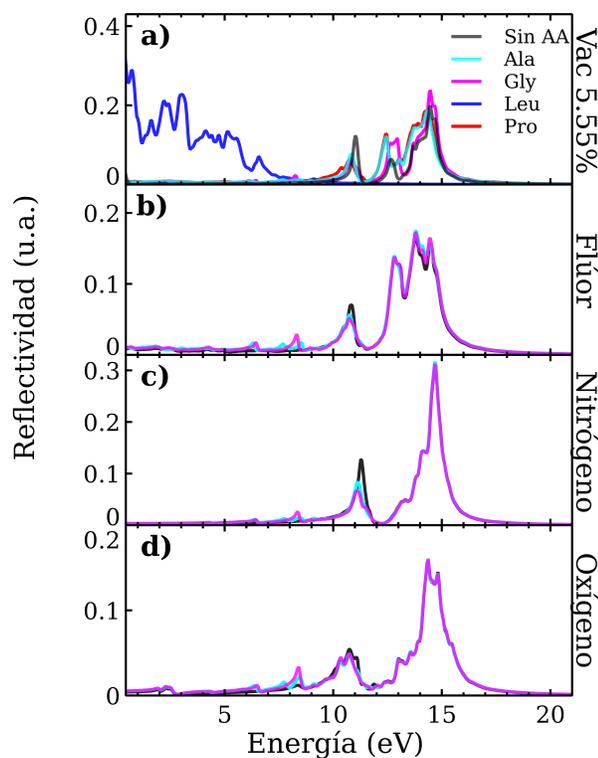


Figura 6.9: Reflectividad para grafeno vacante y dopado con F, N y O a una concentración de 5.55% interactuando con alanina y glicina. La leyenda "Sin AA" significa el grafeno con 5.55% de vacancias sin ningún aminoácido.

#### 6.4. DOS Proyectados

En las gráficas 6.10 y 6.11 presentamos los cambios en las densidades de estados proyectados (PDOS) del grafeno vacante a 5.55% al interactuar con la Ala, Gly, Leu y Pro. En las gráficas se utiliza la nomenclatura C68 para recordar que a la celda con 72 átomos de carbono se le hicieron cuatro vacancias y en cada una de estas se colocó un dopante. Además, se conserva la simetría de la celda C17 del capítulo previo, por lo que los resultados son equivalentes gracias a la periodicidad de las celdas unitarias.

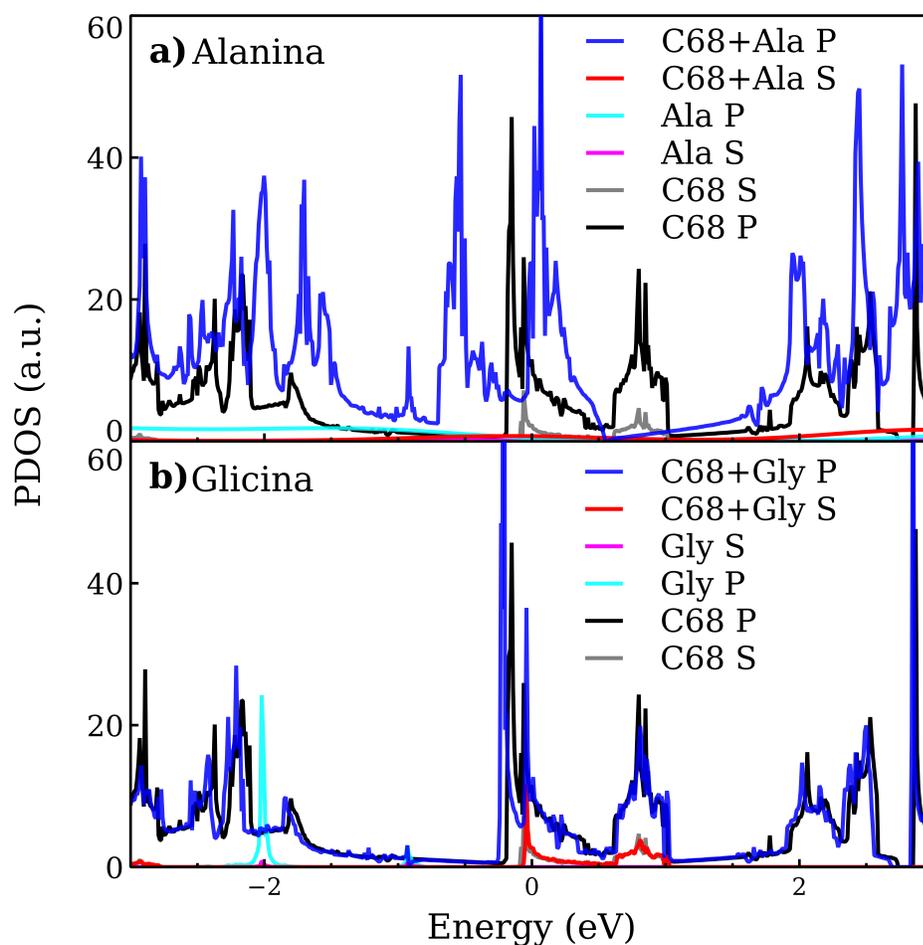


Figura 6.10: Densidades de estados proyectadas del grafeno con 5.55% de vacancias interactuando con: (a) alanina, (b) glicina.

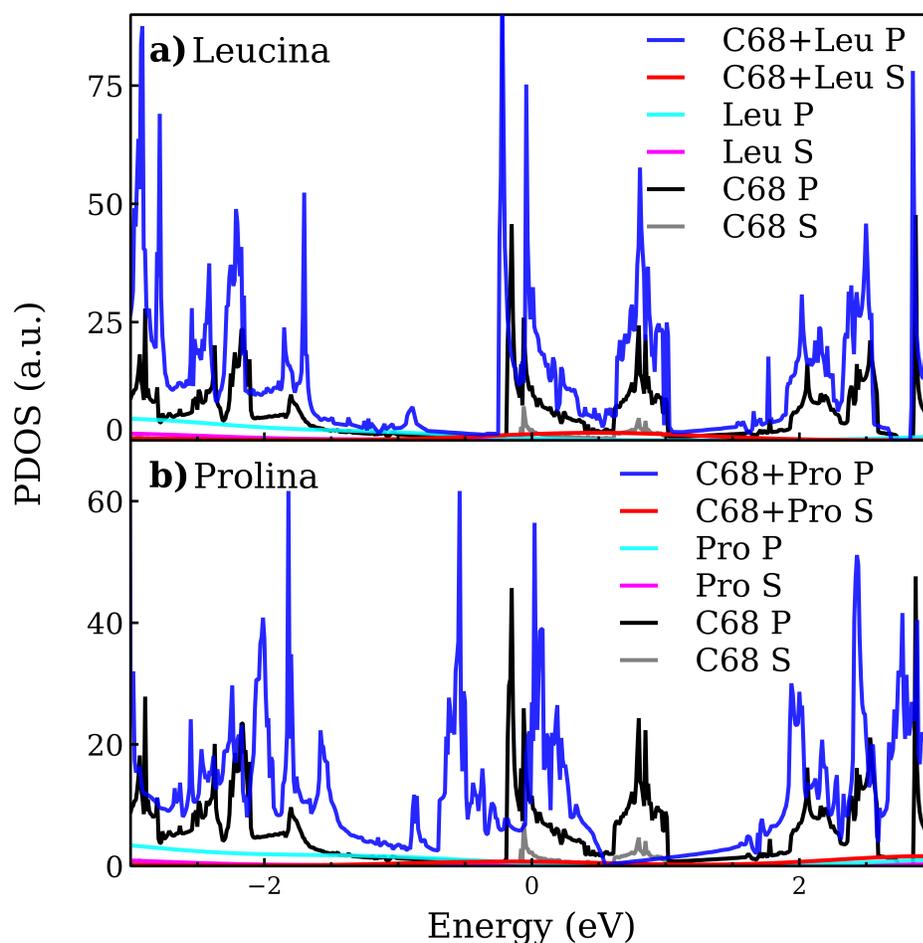


Figura 6.11: Densidades de estados proyectadas del grafeno con 5.55% de vacancias (C68) interactuando con: (a) leucina, (b) prolina.

El efecto de la Ala sobre las PDOS del grafeno vacante es un desplazamiento a una energía inferior de los estados cercanos a la energía de Fermi. También se pierde la hibridación de los estados  $sp$  que se encontraba a 0 eV y 0.8 eV. Los orbitales  $p$  de la Ala contribuyen a energías por debajo de  $-1$  eV.

Por otro lado, la interacción de la Gly con este porcentaje de vacancias mantiene las PDOS prácticamente iguales. Los orbitales híbridos de la Gly contribuyen a una energía de 2 eV por debajo del nivel de Fermi.

El efecto de la Leu presenta un comportamiento semejante al ocasionado por la Gly. La diferencia es que la Leu preserva la hibridación, en menor magnitud, que el grafeno con vacancias a 5.55% (figura 6.11). Cabe notar que la Gly y Leu son las que presentaron menor energía de adsorción en esta densidad de vacancias.

En la figura 6.11 se observa que la Pro presenta un comportamiento análogo al de la Ala, con la diferencia de que la contribución de los estados hibridados del aminoácido es a partir de  $-1.5$  eV.

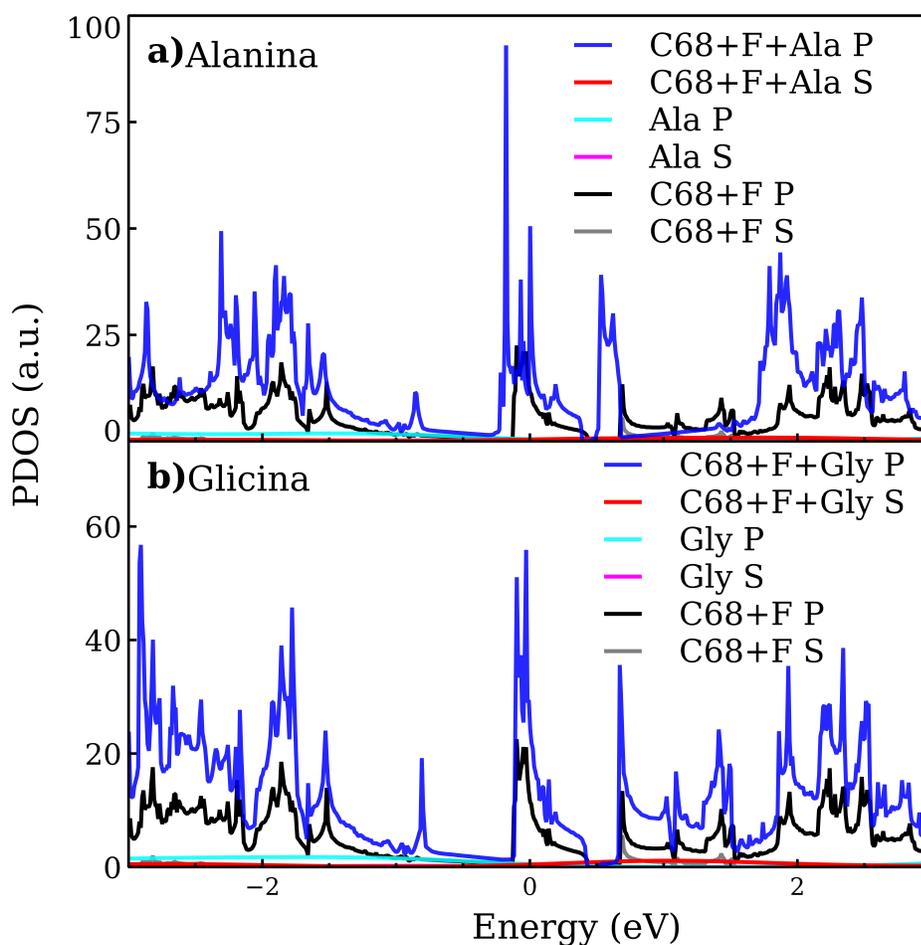


Figura 6.12: Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con flúor a 5.55% (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina.

En las gráficas 6.12, 6.13 y 6.14 mostramos las PDOS de la Ala y Gly al interactuar con cada uno de los tres dopantes a una densidad de 5.55%. En todos los dopantes observamos solo un incremento en la densidad de estados sin que existan variaciones importantes en el desplazamiento de los picos principales o de la hibridación de los estados. El F-G con Ala es el único caso donde se muestra un desplazamiento de dos picos cercanos a la energía de Fermi, correspondientes a  $-0.1$  y  $0.6$  eV, al interactuar con la Ala estos picos se desplazan  $0.1$  eV a una energía inferior.

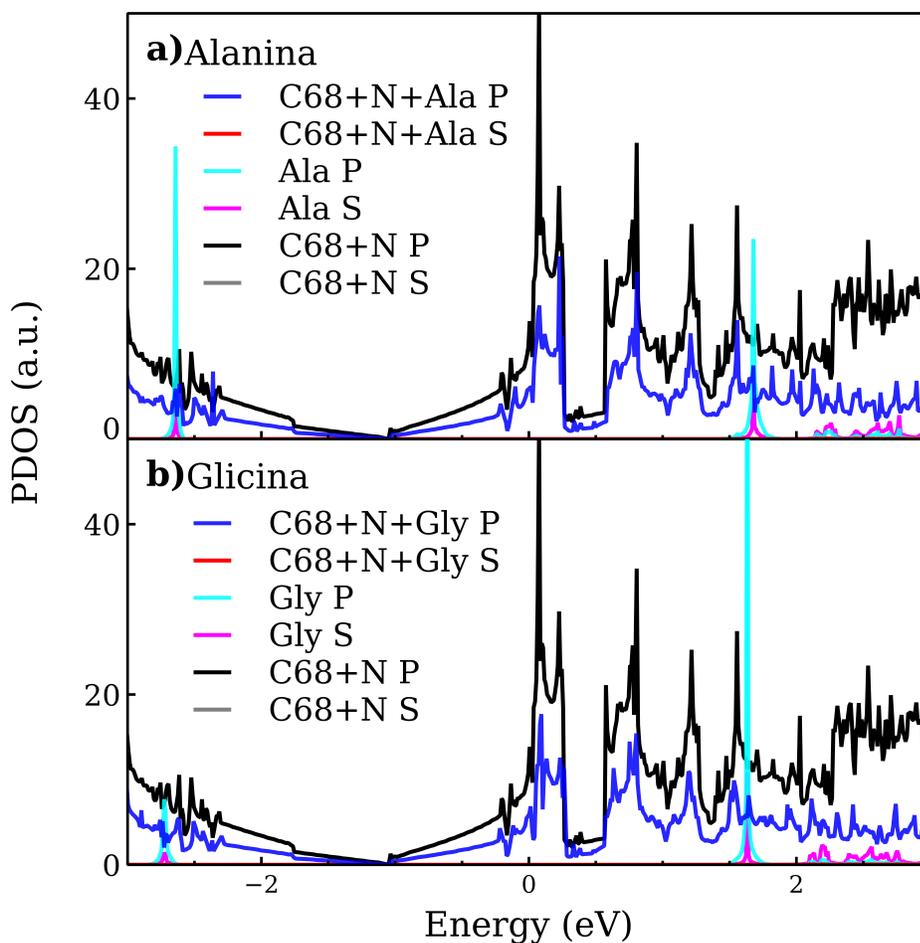


Figura 6.13: Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con nitrógeno a 5.55% (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina.

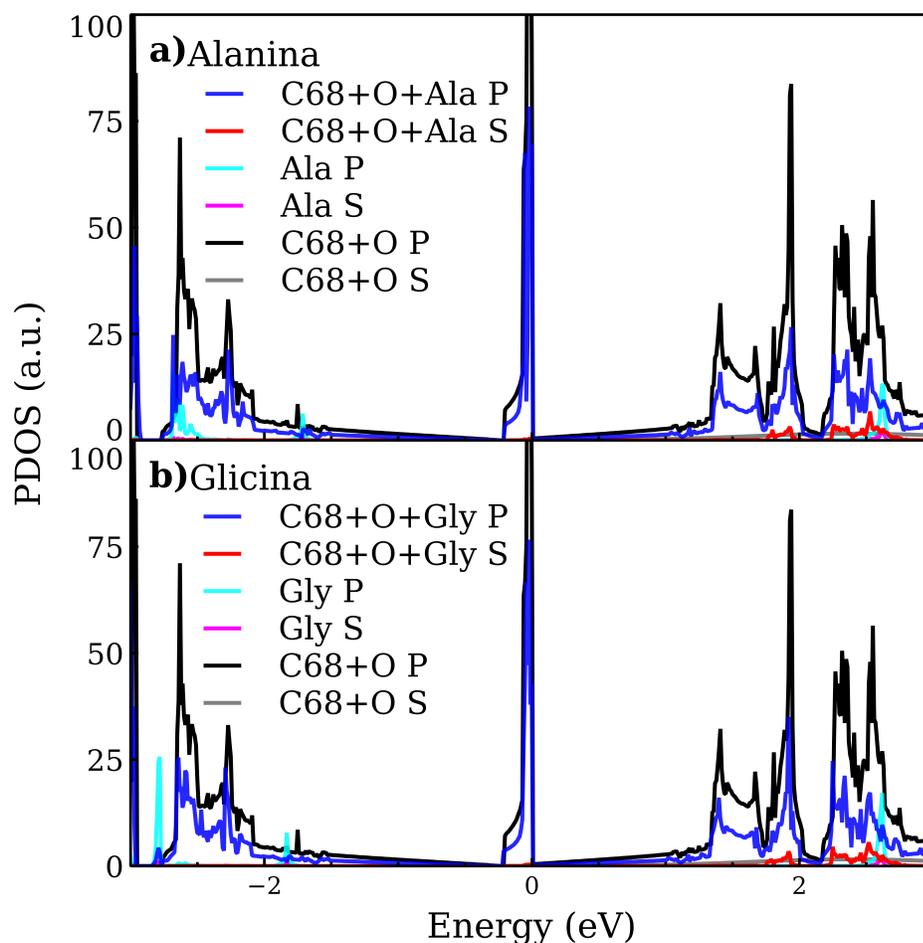


Figura 6.14: Densidades de estados proyectadas del grafeno dopado con oxígeno a 5.55 % (C68), interactuando con: (a) alanina, (b) glicina.

## 6.5. Discusión

Investigamos el efecto de la Ala, Gly, Leu y Pro sobre la estructura de bandas de energía, densidad de estados y en la absorción óptica del grafeno prístino, con vacancias, dopado con F, N y O a concentraciones de 1.39 % y 5.55 %. Ningún aminoácido presentó protonación, esto es evidente por que los cálculos se realizaron en el vacío y la protonación depende del pH del entorno. Sin embargo, se esperaba un mayor intercambio electrónico (considerando los límites de las interacciones  $\pi - \pi$ ) entre los aminoácidos y el grafeno con vacancias y dopado con oxígeno y flúor.

Esto por el excedente electrónico que presentaron estos casos. La interacción de los cuatro aminoácidos con grafeno prístino, con vacancias y los tres dopantes a 1.39 %, resultó en energías de adsorción positivas indicando que son inestables y hay que proporcionar energía al sistema para favorecer la interacción.

Por otro lado, tener una concentración de F, O, N, o vacancias a 5.55 %, los aminoácidos ya presentan una fuerte energía de adsorción (superior a 0.9 eV), mostrando que son estructuras estables. La Pro es la que presentó la mayor energía de adsorción, esto se debe a que pertenece a un grupo cíclico y las interacciones  $\pi - \pi$  hacen que la adsorción sea más fuerte en comparación con los otros tres aminoácidos.

En general, obtuvimos que las propiedades eléctricas varían muy poco a pesar de la alta energía de adsorción. Esto se observa en la mínima variación de las estructuras de bandas y en las densidades de estados. El único cambio relevante en la estructura de bandas del grafeno dopado o vacante es la presencia de bandas semi planas a energías entre 1 y 3 eV por debajo del nivel de Fermi. El único cambio relevante en las PDOS es el cambio de hibridación del grafeno vacante y la Ala, en el cuál los C pierden su hibridación *sp*. Se omitieron las cargas Löwdin ya que todos los casos presentan intercambios de carga del orden de centésimos.

Por último, las variaciones más importantes en la absorción óptica ocurrieron al interactuar la Ala y Gly con el grafeno vacante a 5.55 %. Sobre todo en la región infrarroja, donde el pico principal desaparece con las presencia de estos dos aminoácidos. En la reflectividad, el caso relevante ocurre al interactuar la Leu y el grafeno vacante a 5.55 %. En esta situación, los dos picos principales se anulan completamente y se observa un incremento del 20 % a energías inferiores a 8 eV.

---

## CONCLUSIONES

---

En la primera parte del trabajo consideramos una variación en la densidad de vacantes, con flúor, nitrógeno y oxígeno desde 0.78% hasta 12.5%. Se encontró que todos los átomos son quimisorbidos en el grafeno y el nitrógeno junto con el oxígeno se incorporaron al sitio de la vacancia, mientras que el flúor se enlazó con un átomo. Las altas energías de adsorción sugieren que todos los sistemas son estables aún con el aumento de la temperatura. Aunque en este trabajo no se realizaron dinámicas moleculares, el resultado de la estabilidad se infiere de la relación entre la temperatura y la energía de adsorción de un sistema.

Por otro lado, se encontró que hay una equivalencia energética entre hacer los cálculos del oxígeno fuera y dentro del plano del grafeno, por lo que se sugiere introducir directamente el oxígeno para salvar tiempo de cómputo. Por el tamaño y comportamiento del Nitrógeno, suponemos que será análogo al caso del oxígeno.

Para la estructura de bandas, encontramos la presencia de bandas planas para una densidad de vacancias y de oxígeno menor a 3.12%, las cuáles serán motivo para una investigación futura más detallada. Por otro lado, el grafeno dopado con oxígeno a 12.5% dió la máxima apertura del bandgap, siendo de 1.052 eV en el punto  $\Gamma$ . Para el nitrógeno y fluór, los bandgap máximos fueron de 0.8 eV y 2 eV respectivamente, en el punto  $\Gamma$ . Cabe mencionar que esta apertura es entre la banda de valencia semi-llena y la de conducción.

Por último, se obtuvo que la máxima absorción en el infrarrojo es de 0.4 eV para vacancias y flúor a 12.5%. En el espectro visible la máxima absorción fue de 1.5 eV para una densidad de 12.5% de flúor. Para el ultravioleta, con flúor a 12.5% aparecen tres picos principales en el UV de vacío (6.8 eV), medio (5.1 eV) y cercano (3.7 eV) y para el oxígeno aparece un pico principal en el medio UV (6.2 eV).

Por lo tanto, la mayor brecha prohibida se obtiene dopando grafeno con oxígeno a una densidad de 12.5% y las mejores propiedades ópticas se obtienen dopando el grafeno con flúor a 12.5% adsorbido a una vacancia. Encontramos variaciones sustanciales en las propiedades ópticas, especialmente en las regiones infrarroja y visible. Lo que implica cambios visibles en el color del material. El cambio en la tintura del grafeno dopado o vacante podría ser una herramienta valiosa para la detección de concentraciones de dopantes y vacancias.

En la segunda parte de este trabajo se estudiaron las variaciones en las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno modificado al interactuar con alanina, glicina, leucina, y prolina. Las modificaciones del grafeno consisten en vacancias y doparlo con flúor, nitrógeno y oxígeno a concentraciones de 1.39% y 5.55%.

Se encontró una energía de adsorción positiva de los aminoácidos con el grafeno modificado a 1.39% indicando que estas estructuras solamente se pueden estabilizar si se les proporciona energía. Mientras que la interacción del grafeno modificado a 5.55% con los aminoácidos resulta en altas energías de adsorción, superiores a 0.9 eV. El grafeno vacante con la prolina mostró la mayor energía de adsorción con 2.2354 eV.

En la estructura de bandas, la alanina y glicina generan una banda semi plana a energías entre 1 y 3 eV por debajo del nivel de fermi en todos los casos de grafeno modificado a 5.55 %.

Por último, los cuatro aminoácidos anulan el pico principal de absorción infrarroja del grafeno vacante a 5.55 %. Mientras que la leucina anula los tres picos de reflectividad cuando interactúa con grafeno con una concentración de vacancias de 5.55 %, además esta interacción aumenta más de 10 % la reflectividad en energías inferiores a 8 eV.

Por lo que el grafeno con una densidad de vacancias a 5.55 % interactuando con la alanina, glicina, leucina, y prolina, resulta en interacciones con mayor energía de adsorción respecto a grafeno con un menor porcentaje de vacancias. La prolina resultó en la mayor energía de adsorción debido a las interacciones  $\pi - \pi$ . Esto indica que los aminoácidos no se polarizan al interactuar con el grafeno modificado (vacante y dopado con nitrógeno, oxígeno o flúor) y que la interacción más fuerte se dará con los orbitales  $\pi$  de los aminoácidos y el grafeno.

---

## APÉNDICE A

---

### 8.1. Demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn

**Teorema 1.** *En principio, a partir de la densidad electrónica del estado estacionario fundamental se puede calcular de forma exacta cualquier observable de un estado fundamental no degenerado. Esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. [56]*

*Demostración.* Tomemos la densidad electrónica,  $n(\mathbf{r})$ , para el estado base no degenerado de un sistema de  $N$  electrones. Con esta densidad se puede determinar  $N$  y  $v(\mathbf{r})$ , y por lo tanto todas las propiedades del sistema. Ahora, supongamos que tenemos dos potenciales externos  $v$  y  $v'$  que difieren entre sí por más que una constante, pero con las que se obtiene la misma  $n(\mathbf{r})$  del estado base. Con esto tendremos dos hamiltoneanos  $H$  y  $H'$  de los que obtendremos la misma densidad del estado base a pesar de que las funciones de onda normalizadas  $\Psi$  y  $\Psi'$  sean diferentes. Tomemos a  $\Psi'$  como una función de prueba para resolver  $H$ . Considerando el principio variacional del estado base,  $E[\Psi] \geq E_0$ , obtendremos:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

donde  $E_0$  y  $E'_0$  son las energías del estado base para  $\hat{H}$  y  $\hat{H}'$ , respectivamente.

De forma análoga, podemos tomar  $\Psi$  como función de prueba para  $\hat{H}'$ , obteniendo:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int n(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d(\mathbf{r}) \quad (8.2)$$

sumando 8.1 y 8.2 , obtenemos  $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$  lo que es una contradicción. Por lo tanto, no puede haber dos  $v(\mathbf{r})$  diferentes que den la misma  $n(\mathbf{r})$  para sus estados base [57]

□

**Teorema 2.** *La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental. En otras palabras, para una densidad de prueba,  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , que satisface  $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ <sup>1</sup> y  $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) = N$ <sup>2</sup> se cumple que [56] :*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (8.3)$$

**Observación.** *Este teorema nos proporciona un principio variacional para  $E[n]$ .*

*Demostración.* Ya que la densidad determina todas las propiedades del estado base podemos expresar la energía,  $E_v$ <sup>3</sup>, en partes dependientes de la densidad. Una forma útil de desglosarla es la siguiente:

$$E_v[n] = V_{ne}[n] + T[n] + V_{ee}[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n] \quad (8.4)$$

Donde  $V_{ne}[n]$  es la interacción clásica entre núcleos y electrones y  $F_{HK}[n]$  es el funcional de Hohenberg-Kohn que se compone de la energía cinética de los electrones  $T[n]$  y sus interacciones  $V_{ee}[n]$ .

<sup>1</sup>Que es v representable

<sup>2</sup>Que es N representable

<sup>3</sup>El subíndice "v" hace referencia a la dependencia explícita que tendrá del potencial.

Por el teorema 1 tenemos la garantía de que  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  determina un único  $\tilde{v}(\mathbf{r})$ ,  $\hat{H}$  y  $\tilde{\Psi}$ . Esta última se puede tomar como una función de prueba para el problema de interés, cuyo potencial externo sea  $v(\mathbf{r})$ , de esta forma obtenemos:

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + F_{HK}[n] = E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_v[n(\mathbf{r})] \quad (8.5)$$

Asumiendo que  $E_v[n]$  es diferenciable, la ecuación 8.3 requiere que la densidad del estado base cumpla con el principio estacionario:

$$\delta \left( E_v[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0 \quad (8.6)$$

con lo que se obtiene la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (8.7)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico [57] .

□

## 8.2. Artículos Publicados



Figura 8.1: Portada del artículo publicado en la revista indizada International Journal of Molecular Science, con factor de impacto de 4.556. Artículo completo



Article

## Catalytic Effect of Ti or Pt in a Hexagonal Boron Nitride Surface for Capturing CO<sub>2</sub>

J. M. Ramirez-de-Arellano<sup>1,\*</sup>, A. Fransuani Jiménez G.<sup>2</sup> and L. E. Magaña<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Av. Eugenio Garza Sada 2501, Monterrey 64849, Mexico

<sup>2</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 120-364, Ciudad de México 04510, Mexico; fransuani@estudiantes.fisica.unam.mx

\* Correspondence: jramirezdearellano@tec.mx (J.M.R.-d.-A.); fernando@fisica.unam.mx (L.E.M.)

**Abstract:** We investigated the effect of doping a hexagonal boron nitride surface (hBN) with Ti or Pt on the adsorption of CO<sub>2</sub>. We performed first-principles molecular dynamics simulations (FPMD) at atmospheric pressure, and 300 K. Pristine hBN shows no interaction with the CO<sub>2</sub> molecule. We allowed the Ti and Pt atoms to interact separately, with either a B-vacancy or an N-vacancy. Both Ti and Pt ended chemisorbed on the surface. The system hBN + Ti always chemisorbed the CO<sub>2</sub> molecule. This chemisorption happens in two possible ways. One is without dissociation, and in the other, the molecule breaks in CO and O. However, in the case of the Pt atom as dopant, the resulting system repels the CO<sub>2</sub> molecule.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> absorption; ab-initio; DFT calculations; hBN surface



**Citation:** Ramirez-de-Arellano, J.M.; Jiménez G., A.E.; Magaña, L.E. Catalytic Effect of Ti or Pt in a Hexagonal Boron Nitride Surface for Capturing CO<sub>2</sub>. *Crystals* **2021**, *11*, 662. <https://doi.org/10.3390/cryst11060662>

Academic Editor: Radu Custelcean

Received: 18 May 2021

Accepted: 4 June 2021

Published: 10 June 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

### 1. Introduction

Hexagonal boron nitride (hBN) is part of the layered, 2D van der Waals materials similar to graphene. It is an ultrathin sp<sup>2</sup>-hybridized material. The B-N bond is only 1.8% larger than the C-C bond in graphene. The properties of the surface of hexagonal boron nitride are a feature of interest in many applications. It is very stable chemically, not easy to oxidize. It presents a bandgap of around 5.971 eV [1]. This compound has excellent optical [1,2] and mechanical [3] properties, high thermal conductivity, and chemical inertness. It has raised interest about its capability of adsorption of some pollutant gases, like CO<sub>2</sub>.

Carbon dioxide is a greenhouse gas that contributes heavily to climate change. There is a worldwide interest in capturing CO<sub>2</sub> molecules. Many researchers focus their efforts on finding ways of absorbing it and potentially using it as a source of energy to reduce the polluting effects this gas has on the environment [4].

Several studies have been made on using BN-based systems for the capture of CO<sub>2</sub>. For instance, boron-enriched boron nitride nanotubes (BNNT) can chemisorb CO<sub>2</sub> at ambient conditions via a boron antisite BN [5]. Furthermore, some reports show with DFT studies that boron fullerenes with an encapsulated Li atom (Li@B<sub>40</sub>) adsorb a CO<sub>2</sub> molecule. The Li atom acts as a catalyst in this case [6]. The capabilities to absorb CO<sub>2</sub> increase with changes in the charge state of pristine hBN sheets, BN nanotubes, and BN fullerenes [7,8]; besides, investigations on different hBN nanomaterials like foams and porous BN (*tp*BN) explored their CO<sub>2</sub> absorption capabilities as well [9,10].

Considering these studies, we explore a possible option for CO<sub>2</sub> absorption using boron nitride, titanium, and platinum. The last two are transition metals commonly used for varied industrial applications. We study the role of Ti and Pt as catalysts for the capture of CO<sub>2</sub>. The results of this work can help enlighten the understanding of the mechanisms of CO<sub>2</sub> capture for environmental uses.

Figura 8.2: Portada del artículo publicado en la revista indizada Crystal, con factor de impacto de 2.404. Artículo completo

---

## REFERENCIAS

---

- [1] A.F. Jiménez-González, J.M. Ramírez-De-arellano, and L.F. Magaña. Substantial variations in the optical absorption and reflectivity of graphene when the concentrations of vacancies and doping with fluorine, nitrogen, and oxygen change. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021. DOI: 10.3390/ijms22136832.
- [2] J. M. Ramirez-De-arellano, A. Fransuani Jiménez G., and L. F. Magaña. Catalytic effect of Ti or Pt in a hexagonal boron nitride surface for capturing CO<sub>2</sub>. *Crystals*, 2021. DOI: 10.3390/cryst11060662.
- [3] A. Chaves et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *2D Materials and Applications*, 2020. DOI: 10.1038/s41699-020-00162-4.
- [4] Gyen Ming A. Angel et al. Realising the electrochemical stability of graphene: Scalable synthesis of an ultra-durable platinum catalyst for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, 2020. DOI: 10.1039/d0nr03326j.
- [5] Yujun Wu et al. P-type boron-doped monolayer graphene with tunable bandgap for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible-light irradiation. *Chem. Cat. Chem.*, 2019. DOI: 10.1002/cctc.201901258.
- [6] Yujun Wu et al. Bandgap-tunable phosphorus-doped monolayer graphene with enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019. DOI: 10.1039/c9tc03539g.

- [7] Zixin Jiang et al. Graphene biosensors for bacterial and viral pathogens. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020. DOI: 10.1016/J.BIOS.2020.112471.
- [8] Michio Inagaki, Masahiro Toyoda, Yasushi Soneda, and Takahiro Morishita. Nitrogen-doped carbon materials. *Carbon*, 2018. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.02.024.
- [9] Manpreet Kaur, Manmeet Kaur, and Virender K. Sharma. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018. DOI: 10.1016/j.cis.2018.07.001.
- [10] Xinghua Zhu et al. Effect of oxygen atoms on graphene: Adsorption and doping. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2020. DOI: 10.1016/j.physe.2019.113827.
- [11] Ziqiao Zheng and Huali Wang. Different elements doped graphene sensor for CO<sub>2</sub> greenhouse gases detection: The dft study. *Chemical Physics Letters*, 2019. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.02.024.
- [12] Hossein Safardoust-Hojaghan et al. S,N co-doped graphene quantum dots-induced ascorbic acid fluorescent sensor: Design, characterization and performance. *Food Chemistry*, 2019. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.05.169.
- [13] Xingtao Xu et al. Nitrogen-doped nanostructured carbons: A new material horizon for water desalination by capacitive deionization. *Energy Chem.*, 2020. DOI: 10.1016/j.enchem.2020.100043.
- [14] Jia Jia et al. The identification of active N species in N-doped carbon carriers that improve the activity of Fe electrocatalysts towards the oxygen evolution reaction. *RSC Advances*, 2019. DOI: 10.1039/c9ra00185a.

- [15] Mateusz Reda, Heine Anton Hansen, and Tejs Vegge. DFT study of stabilization effects on N-doped graphene for ORR catalysis. *Catalysis Today*, 2018. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.015.
- [16] Palash Nath, Suman Chowdhury, D. Sanyal, and Debnarayan Jana. Ab-initio calculation of electronic and optical properties of nitrogen and boron doped graphene nanosheet. *Carbon*, 2014. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.064.
- [17] A. Laref, A. Ahmed, S. Bin-Omran, and S. J. Luo. First-principle analysis of the electronic and optical properties of boron and nitrogen doped carbon mono-layer graphenes. *Carbon*, 2015. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.047.
- [18] Shizheng Huang et al. Nitrogen and fluorine co-doped graphene as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. DOI: 10.1039/c5ta06012e.
- [19] Rory Stine et al. Chemical stability of graphene fluoride produced by exposure to XeF<sub>2</sub>. *Nano Letters*, 2013. DOI: 10.1021/nl4021039.
- [20] Jiahao Guo et al. Fluorine-doped graphene with an outstanding electrocatalytic performance for efficient oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Royal Society Open Science*, 2018. DOI: 10.1098/rsos.180925.
- [21] Saif Ullah, Akhtar Hussain, and Fernando Sato. Rectangular and hexagonal doping of graphene with B, N, and O: a DFT study. *RSC Advances*, 2017. DOI: 10.1039/c6ra28837e.
- [22] Kazume Nishidate et al. Hybridization versus sublattice symmetry breaking in the band gap opening in graphene on Ni(111): A first-principles study. *Surface Science*, 2020. DOI: 10.1016/j.susc.2020.121651.

- [23] M. Goudarzi, S. S. Parhizgar, and J. Beheshtian. Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene: DFT study. *Opto-electronics Review*, 2019. DOI: 10.1016/j.opelre.2019.05.002.
- [24] Alexander A. Balandin et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 2008. DOI: 10.1021/NL0731872.
- [25] Y. W. Tan et al. Measurement of scattering rate and minimum conductivity in graphene. *Physical review letters*, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.246803.
- [26] Xiaoding Wei, Benjamin Fragneaud, Chris A. Marianetti, and Jeffrey W. Kysar. Non-linear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description. *Physical Review B*, 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.205407.
- [27] Gerardo G. Naumis, Salvador Barraza-Lopez, Maurice Oliva-Leyva, and Humberto Terrones. Electronic and optical properties of strained graphene and other strained 2D materials: a review. *Reports on Progress in Physics*, 2017. DOI: 10.1088/1361-6633/AA74EF.
- [28] Sandeep Kumar Vashist and John H.T. Luong. Recent advances in electrochemical biosensing schemes using graphene and graphene-based nanocomposites. *Carbon*, 2015. DOI: 10.1016/J.CARBON.2014.12.052.
- [29] Yunlong Bai, Tailin Xu, and Xueji Zhang. Graphene-based biosensors for detection of biomarkers. *Micromachines*, 2019. DOI: 10.3390/mi11010060.
- [30] Sandeep Kumar, Wandit Ahlawat, Rajesh Kumar, and Neeraj Dilbaghi. Graphene, carbon nanotubes, zinc oxide and gold as elite nanomaterials for fabrication of biosensors for healthcare. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015. DOI: 10.1016/j.bios.2015.03.062.

- [31] S.J. Rodríguez, L. Makinistian, and E.A. Albanesi. Graphene for amino acid biosensing: Theoretical study of the electronic transport. *Applied Surface Science*, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.05.031.
- [32] K.S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.
- [33] A. H. Castro Neto et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [34] A G Marinopoulos, Lucia Reining, Angel Rubio, and Valerio Olevano. Ab initio study of the optical absorption and wave-vector-dependent dielectric response of graphite. *Phys. Rev. B*, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.245419.
- [35] Pooja Rani et al. DFT study of optical properties of pure and doped graphene. *Physica E*, 2014. DOI: 10.1016/j.physe.2014.04.010.
- [36] Changgu Lee et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008. DOI: 10.1126/SCIENCE.1157996.
- [37] Amedea B. Seabra et al. Nanotoxicity of graphene and graphene oxide. *Chem. Res. Toxicol.*, 2014. DOI: 10.1021/tx400385x.
- [38] K.S. Novoselov et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005. DOI: 10.1038/nature04233.
- [39] A. H. Castro Neto et al. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 2009. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [40] Matthew J. Allen et al. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.*, 2010. DOI: 10.1021/cr900070d.

- [41] Ali Zain Alzahrani. Structural and electronic properties of graphene upon molecular adsorption: DFT comparative analysis. *Graphene Simulation*, 2011. DOI: 10.5772/20356.
- [42] Laura Rodríguez-Pérez et al. The chemistry of pristine graphene. *Chem. Commun.*, 2013. DOI: 10.1039/C3CC38950B.
- [43] Michael Tinnesand. El grafeno: El próximo material maravilloso? *Chematters*, 2012. <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2012-2013/grafeno.html>.
- [44] Tavassoli Larijani, H. Darvish Ganji, and M. Jahanshahi. Trends of amino acid adsorption onto graphene and graphene oxide surfaces: a dispersion corrected DFT study. *RSC Adv.*, 2015. DOI: 10.1039/C5RA16683G.
- [45] David Eisenberg, Robert M. Weiss, Thomas C. Terwilliger, and William Wilcox. Hydrophobic moments and protein structure. *Faraday Symposia of the Chemical Society*, 1982. DOI: 10.1039/FS9821700109.
- [46] Ming Xu and Randolph V. Lewis. Structure of a protein superfiber: Spider dragline silk. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1990. DOI: 10.1073/pnas.87.18.7120.
- [47] Alexandra Simmons et al. Solid-state L3C NMR of nephila clavipes dragline silk establishes structure and identity of crystalline regions. *Macromolecules*, 1994. DOI: 10.1021/MA00096A060.
- [48] Alexandra H. Simmons et al. Molecular orientation and two-component nature of the crystalline fraction of spider dragline silk. *Science, New Series*, 1996. DOI: 10.1126/science.271.5245.84.

- [49] Randolph V. Lewis. Spider silk: Ancient ideas for new biomaterials. *Chem. Rev.*, 2006. DOI: 10.1002/chin.200648276.
- [50] National Center for Biotechnology Information. Pubchem compound summary for cid 5950, alanine, 27 Febrero, 2022. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Alanine>.
- [51] National Center for Biotechnology Information. Pubchem compound summary for cid 750, glycine, 27 Febrero, 2022. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycine>.
- [52] Wu Qin et al. Density functional theory calculations and molecular dynamics simulations of the adsorption of biomolecules on graphene surfaces. *Biomaterials*, 2010. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.10.013.
- [53] Sunnie Myung, Maren Pink, Mu-Hyun Baik, and David E. Clemmer. DL-Proline. *Acta Crystallographica Section C*, 2005. DOI: 10.1107/S0108270105021001.
- [54] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [56] Editores Juan Andrés y Juan Bertrán. *Química teórica y computacional*. Universitat Jaume I, Servei de Comunicació i Publicacions. Campus del Riu Sec. Edifici Rectorat i Serveis Centrals. 12071 Castello de la Plana, 2000.
- [57] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 200 Madison Avenue, New York, New York 10016, 1989.

- [58] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson. The GW method. *Rep. Prog. Phys.*, 1998. DOI: 10.1088/0034-4885/61/3/002.
- [59] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *J. Phys. C*, 1972. DOI: 10.1088/0022-3719/5/13/012.
- [60] Charles Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial Reverte, S.A., Loreto, 13-15, Local B, 08029 Barcelona, 1997, 3ra edición.
- [61] Dominik Marx and Jurg Hutter. *AB Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [62] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A practical Introduction*. John Wiley and Sons, Inc., 2009.
- [63] Eds. C. Fiolhais et al. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [64] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 1940. DOI: 10.1103/PhysRev.57.1169.
- [65] E. Fermi. Tentativo di una teoria dei raggi  $\beta$ . *Il Nuovo Cimento*, 1934. DOI: 10.1007/BF02959820.
- [66] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press, 1993.
- [67] D.H. Hamalm et al. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- [68] Jorge Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [69] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.

- [70] David C. Young. *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems*. John Wiley and Sons, Inc., 2001.
- [71] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 2004. DOI: 10.1063/1.1740588.
- [72] David Bohm and David Pines. A collective description of electron interactions: III. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Phys. Rev.*, 1953. DOI: 10.1103/PhysRev.92.609.
- [73] S Kumar, Tarun K Maurya, and S Auluck. Electronic and optical properties of ordered  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  alloys by the FPLAPW method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008. DOI: 10.1088/0953-8984/20/7/075205.
- [74] P. Giannozzi et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [75] P. Giannozzi et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
- [76] UNAM DGTIC. Miztli, (15 Noviembre 2021). <https://www.super.unam.mx/miztli>.
- [77] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [78] T. Thonhauser et al. Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.125112.

- [79] D. C. Langreth et al. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084203.
- [80] T. Thonhauser et al. Spin signature of nonlocal correlation binding in metal-organic frameworks. *Physical Review Letters*, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.136402.
- [81] Kristian Berland et al. Van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, 2015. DOI: 10.1088/0034-4885/78/6/066501.
- [82] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [83] P. E. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1994. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.16223.
- [84] Anton Kokalj. XCrySDen: a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, pages 176–179, 1999. DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5.
- [85] A. J. Stone and D. J. Wales. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species. *Chemical Physics Letters*, 1986. DOI: 10.1016/0009-2614(86)80661-3.
- [86] Yuchen et al. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2010. DOI: 10.1088/1367-2630/6/1/068.
- [87] Ye Cheng Zhou, Hao Li Zhang, and Wei Qiao Deng. A 3N rule for the electronic properties of doped graphene. *Nanotechnology*, 2013. DOI: 10.1088/0957-4484/24/22/225705.

- [88] S. Miyahara, S. Kusuta, and N. Furukawa. BSC theory on a flat band lattice. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2007. DOI: 10.1016/j.physc.2007.03.393.
- [89] Shizhong Zhang, Hsiang hsuan Hung, and Congjun Wu. Proposed realization of itinerant ferromagnetism in optical lattices. *Physical Review A*, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevA.82.053618.
- [90] Zheng Liu, Feng Liu, and Yong Shi Wu. Exotic electronic states in the world of flat bands: From theory to material. *Chinese Physics B*, 2014. DOI: 10.1088/1674-1056/23/7/077308.
- [91] Sosan Cheon et al. How to reliably determine the complex refractive index (RI) of graphene by using two independent measurement constraints. *Sci. Rep.*, 2014. DOI: 10.1038/srep06364.
- [92] Dalia Daggag, Taylor Dorlus, and Tandabany Dinadayalane. Binding of histidine and proline with graphene: DFT study. *Chemical Physics Letters*, 2019. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.05.043.
- [93] Sindy J. Rodríguez and Eduardo A. Albanesi. Electronic transport in a graphene single layer: application in amino acid sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019. DOI: 10.1039/C8CP05093G.
- [94] Maedeh Kamel, Heidar Raissi, Hassan Hashemzadeh, and Kamal Mohammadifard. Theoretical elucidation of the amino acid interaction with graphene and functionalized graphene nanosheets: insights from DFT calculation and MD simulation. *Amino acids*, 2020. DOI: 10.1007/S00726-020-02905-5.