



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
TESIS DOCTOR EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE MATERIALES

**“Nuevos materiales utilizados para la detección de
moléculas complejas en biosensores”**

Farmacéutica Ana Cecilia Rossi Fernández

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 13 de noviembre de 2012 y el 19 de diciembre de 2017, bajo la dirección del Doctor Norberto Jorge Castellani, Profesor Titular del Departamento de Física de la UNS e Investigador Principal del CONICET.

Rossi Fernández Ana Cecilia



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la
calificación de(.....)

“Donde la naturaleza termina de producir sus propias especies,
el hombre comienza, usando cosas naturales y con la ayuda de esta naturaleza,
crea una infinidad de especies”

Leonardo da Vinci

Agradecimientos:

Quisiera agradecer a cada una de las personas que durante estos cinco años me acompañaron en este camino de la investigación. En primer lugar a mi Director de tesis Doctor Norberto Castellani, que me brindó la posibilidad de realizar el presente Doctorado confiando en mí siempre y por toda la dedicación, esfuerzo, excelencia y pasión que aporta en su tarea de formación de personas dedicadas a la ciencia; además de su gran calidad humana. A mis compañeros de oficina que me ayudaron en cada momento, desde cada una de sus disciplinas, por su amistad y todos los momentos compartidos, siempre estaré agradecida de haberlos conocido. A toda mi familia y amigos, principalmente a mis padres y hermana que siempre me apoyaron e incentivaron en este camino y un agradecimiento especial a mi esposo, Juan, mi compañero en la vida, por todo el amor, comprensión y ayuda brindada. Todos ellos son pilares fundamentales e hicieron de mí quien soy hoy. Una dedicatoria especial a mi sobrino ahijado Thiago que transmite felicidad a mis días. Agradecer a los amigos de Farmacia Di Leo que me ayudaron a emprender este camino. A mis compañeros de la cátedra de Farmacognosia perteneciente al departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, por todo su apoyo, amistad y ayuda en el camino de la docencia paralelo al de investigación. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (IFISUR-CONICET) por brindarme el financiamiento a través de una Beca para realizar este doctorado. A la Universidad Nacional del Sur y el departamento de Física por brindarme un lugar de trabajo y educación de calidad.

Resumen:

La detección de moléculas de interés biológico es un tema de gran interés desde el punto de vista de su aplicación en ciencia y medicina. En los últimos años ha sufrido un enorme progreso debido al desarrollo de dispositivos electrónicos basados en materiales carbonosos tales como grafeno o nanopartículas de metales nobles. En particular, resulta de sumo interés poder detectar la molécula de dopamina, importante neurotransmisor que cumple un rol significativo en distintos sistemas del cuerpo humano.

El objetivo de la presente tesis es estudiar mediante métodos teóricos las propiedades que caracterizan la adsorción de la molécula biológica dopamina sobre materiales utilizados en sensores de moléculas tales como grafeno, grafeno dopado o metales nobles. Este trabajo se desarrolló en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad. Se implementó utilizando un modelo periódico para representar las superficies sólidas involucradas, considerando diferentes geometrías de adsorción sobre cada sustrato.

En el caso del grafeno regular se observó que el enlace adsorbato-sustrato está gobernado por fuerzas de van der Waals, pero en grafeno con monovacancias se encontró asimismo la formación de un enlace puente de hidrógeno y una transferencia de carga electrónica no despreciable desde el grafeno hacia el adsorbato.

Por otra parte, en el caso de las superficies de metales nobles se consideraron las caras (111) y (110) de plata y se estudió la adsorción de dopamina y de la especie asociada zwitteriónica sobre dichas superficies. Las energías de adsorción resultan ser de mayor magnitud que en el caso del grafeno, produciéndose una importante transferencia de carga electrónica hacia el metal. El enlace entre la dopamina zwitteriónica y la plata posee un carácter covalente extra que explica que la magnitud de su energía de adsorción es mayor que la de dopamina no zwitteriónica.

En forma complementaria y a fin de tener un panorama más amplio de la temática relativa al grafeno como material de sensores, se estudió teóricamente la adsorción de ácido ascórbico y de ácido úrico sobre grafeno regular ya que estas dos moléculas y la dopamina presentan superposición de sus señales durante la detección basada en técnicas electroquímicas.

Además, considerando la génesis de las láminas de grafeno que se utilizan en diversos sensores y que implica la reducción del óxido de grafeno, se planteó el modelamiento teórico de la reducción de grupos superficiales epoxi mediante ioduro de hidrógeno.

Abstract:

The detection of biological molecules is a highly interesting subject taking into account its application in science and medicine. In recent years, this field has undergone a large progress due to development of electronic devices based on carbonaceous materials such as graphene and noble metal nanoparticles. In particular, it is of great value to achieve the detection of dopamine molecule, an important neurotransmitter that has a significant role in human body systems.

The goal of this thesis is to study theoretically the adsorption of dopamine molecule on sensor materials like graphene, doped graphene or noble metals. This work was performed in the framework of Density Functional Theory. It was implemented using a periodic model to represent the solid surfaces involved, considering different adsorption geometries for each substrate.

In the case of regular graphene we found that the adsorbate-substrate bond is governed by van der Waals forces, nevertheless, in graphene with monovacancies the appearance of a hydrogen bond between dopamine and graphene and a non-negligible electronic charge transfer from the substrate towards the adsorbate was also obtained.

On the other hand, in the case of noble metal surfaces, we focused on the (111) and (110) faces of silver and the adsorption of dopamine and its associated zwitterionic species on such surfaces was analyzed. The adsorption energies result to be of larger magnitude than on graphene, with a relevant electronic charge transfer being produced towards the metal. The bond between the zwitterionic dopamine and silver shows an extra-covalent character that explains the magnitude of its adsorption energy, the latter being greater than that of non-zwitterionic dopamine.

In a complementary way, and in order to have a wider view about graphene as a sensor material, the adsorption of ascorbic acid and uric acid on regular graphene was theoretically studied, because these two molecules and dopamine show overlapping signals during the detection based on electrochemical techniques.

Moreover, and taking into account the genesis of graphene layers used in different sensors implying the reduction of graphene oxide, the theoretical modeling of reduction process of surface epoxy groups by means of hydrogen iodide was considered.

Índice

Índice.....	vii
<u>Capítulo 1:</u> Introducción general y objetivos.....	1
<u>Capítulo 2:</u> Sensado de moléculas biológicas.....	7
<u>Capítulo 3:</u> Materiales de sensores, propiedades estructurales y adsorción de moléculas biológicas.....	23
3.1 Grafeno.....	23
3.2 Óxido de grafeno.....	33
3.3 Sustratos metálicos.....	35
<u>Capítulo 4:</u> Métodos teóricos.....	41
4.1 Métodos mecano-cuánticos.....	41
4.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	48
4.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	49
4.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS).....	52
4.2.3 Funcionales de correlación e intercambio.....	54
4.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA).....	55
4.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA).....	56
4.2.6 Métodos DFT-D.....	57
4.2.7 Métodos vdW-DF.....	59
4.3 Modelos periódicos: conceptos teóricos.....	60
4.3.1 Estructuras cristalinas.....	61
4.3.2 El Teorema de Bloch.....	61
4.3.3 El espacio recíproco.....	63
4.3.4 Ondas planas.....	64
4.3.5 Pseudopotenciales.....	65
4.3.6 El método PAW.....	66
4.3.7 El modelo de slab.....	67
4.4 Análisis de la población atómica DDEC6.....	68
4.5 Interacciones no covalentes: Índice NCI.....	69
<u>Capítulo 5:</u> Adsorción de dopamina sobre grafeno sin y con monovacancias.....	73
5.1 Introducción.....	73
5.2 Metodología teórica.....	74
5.3 Sistema DA/G.....	77

5.4 Sistema DA/GV	89
5.5 Conclusiones	103
<u>Capítulo 6: Adsorción de dopamina sobre grafeno con dopado de N</u>	109
6.1 Introducción	109
6.2 Metodología teórica	109
6.3 Resultados energéticos y geométricos	110
6.4 Análisis de los resultados en base a parámetros electrónicos.	117
6.5 Conclusiones	123
<u>Capítulo 7: Adsorción de las formas neutra y zwitteriónica de dopamina sobre Ag</u>	125
7.1 Introducción	125
7.2 Metodología teórica	126
7.3 Las especies libres de Dopamina neutra y Dopamina zwitteriónica.....	129
7.4 Especie dopamina neutra adsorbida sobre superficies de Ag	130
7.5 Especie dopamina zwitteriónica adsorbida sobre superficies de Ag	139
7.6 El espectro vibracional de las especies dopamina neutra y zwitteriónica	149
7.7 Conclusiones	155
<u>Capítulo 8: Interacción de otras moléculas de interés biológico con grafeno</u>	161
8.1 Introducción	161
8.2 Metodología teórica	162
8.3 Sistemas AA/G, AU/G, DA/G	163
8.4 Conclusiones	167
<u>Capítulo 9: Estudio teórico de la interacción de HI con óxido de grafeno</u>	169
9.1 Introducción	169
9.2 Metodología teórica	171
9.3 Resultados y discusión.....	172
9.4 Conclusiones	177
<u>Capítulo 10: Conclusiones generales</u>	179
<u>Capítulo 11: Anexo 1</u>	183
<u>Capítulo 12: Anexo 2</u>	189
<u>Publicaciones realizadas relacionadas con la tesis</u>	197

Capítulo 1: Introducción general y objetivos

La molécula de Dopamina (DA) es un importante neurotransmisor que cumple un rol significativo en los sistemas nervioso central, renal y hormonal. [1] La detección de moléculas de interés biológico ha sufrido en los últimos años un marcado progreso. En particular, varios tipos de materiales carbonosos han sido utilizados como electrodos para obtener una buena respuesta frente a la molécula de DA. Entre ellos se encuentran los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono, grafito y grafeno (G). [2] Este último en particular muestra una excelente respuesta debido al apilamiento o interacción π - π entre DA y la superficie de G.

En los últimos años ha surgido un notable interés en diseñar componentes de circuitos integrados cuyas dimensiones se sitúen entre 1 y 100 nanómetros. En particular se ha observado que los transistores de efecto de campo (“field emission transistors”, FETs) construidos con materiales con baja dimensionalidad son susceptibles de un comportamiento superior a los MOSFET de estado sólido. El uso de nanohilos de silicio, nanohilos de SnO₂ o In₂O₃, nanotubos de carbono (“carbon nanotubes”, CNTs) y más recientemente hojas de grafeno como elementos componentes “source-drain channel” de un FET constituye la más prometedora alternativa actual para utilizar en futuros dispositivos electrónicos integrados a nanoescala [3]. Se ha observado además que la alteración del potencial superficial en estos materiales, provocados por ejemplo por la adsorción de moléculas, conlleva a una modificación de su conductividad eléctrica y de las relaciones I-V que caracterizan al FET, convirtiéndolo así en un dispositivo capaz de actuar como sensor de moléculas en un ambiente gaseoso o líquido [4].

La detección de moléculas es un factor crítico en el monitoreo ambiental, control de procesos químicos, aplicaciones en agricultura y en medicina. La presencia de moléculas de NO₂, por ejemplo, es importante en el control de la polución ambiental resultante de las emisiones de combustión o de los automotores. La detección de NH₃ es necesaria en ambientes industriales, médicos y habitables en general. Al respecto, las propiedades de transporte electrónico de los CNTs han demostrado ser sensibles a la adsorción de moléculas como O₂, NO₂ y NH₃ [5].

Por otro lado la detección de moléculas de raíz biológica como proteínas y ADN es de notable importancia en el análisis de desórdenes genéticos y en el seguimiento y prevención de patógenos y armas biológicas [6]. En este último caso se requieren métodos sensibles, robustos y económicamente factibles. La detección de biomateriales ha recurrido en el pasado

a métodos ópticos y electroquímicos entre otros. Métodos alternativos basados en el uso de transistores FET han demostrado excelentes características de operación, en particular utilizando nanohilos de silicio y CNTs [7-10], teniendo la ventaja de poder detectar las complejas moléculas biológicas sin recurrir a su previo marcado para su posterior individualización por medios ópticos o redox.

El grafeno es un material basado en carbono con enlaces sp^2 que ha sido extremadamente estudiado por sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y químicas. El grafeno es un semiconductor con banda prohibida nula. Debido al comportamiento lineal de la relación de dispersión electrónica a bajas energías, los electrones se comportan como partículas sin masa efectiva, presentando remarcablemente altas conductividades eléctrica y térmica. La muy baja interacción spin-órbita hace del grafeno un material ideal para conducir corrientes con spin definido. Recientemente se lo ha utilizado en varios diseños a nanoescala de transistores FET, demostrando su potencialidad como material en circuitos integrados [11].

El uso del grafeno como material sensible a los gases ambientales es un tema de gran interés porque se ha podido identificar la adsorción de hasta una molécula individual controlando las variaciones del número de portadores de carga producidas por las alteraciones del potencial superficial [12]. La interacción de una molécula con el grafeno puede ser de tipo covalente o no-covalente, pudiendo en el segundo caso influir marcadamente en la estabilidad de la red de átomos de carbono [13]. En la literatura del tema se ha considerado la adsorción de átomos individuales, moléculas relativamente simples y clusters metálicos, tanto sobre la superficie perfecta de este material como cuando presenta defectos [14-16]. Los diferentes defectos intrínsecos del grafeno como monovacancias y divacancias constituyen sitios de alta reactividad química.

El estudio teórico de la interacción de las moléculas de DNA con CNTs y grafeno se ha basado hasta el presente fundamentalmente en el modelado de la adsorción de ácidos nucleicos (adenina, citosina, guanina, tiamina y uracilo) sobre estos sistemas, observándose que involucra fuerzas dispersivas de vdW, y que su magnitud depende de la curvatura del nanotubo [17]. Los cálculos correspondientes significan un desafío por la necesidad de una correcta inclusión, en el marco teórico de la mecánica cuántica, de las fuerzas dispersivas de largo alcance.

Entre las estrategias para la preparación de materiales híbridos basados en grafeno, la transformación química de grafito a óxido de grafito (GO), que puede ser fácilmente exfoliado en medio acuoso para producir dispersiones de hojas individuales de óxido de

grafeno, resulta ser el método más efectivo y versátil. La presencia de grupos conteniendo oxígeno tales como los grupos hidroxilo y epoxi provee un camino para modificar químicamente la superficie del grafeno [18]. Otro camino consiste en la hidrogenación (o la fluoración), con la formación de grupos C-H (C-F) contiguos. La interacción de átomos, moléculas y clusters metálicos con estos grupos es un tema de investigación de visible interés.

Es de destacar que se han reportado formulaciones experimentales de sensores de moléculas de material biológico basados en la inmovilización de porciones de DNA (“single-stranded DNA” o ssDNA) sobre la superficie de nanohilos de silicio en un procedimiento de dos etapas (ver por ejemplo [19]): i) funcionalización previa de la superficie del nanohilo mediante el anclado de moléculas específicas exponiendo grupos tiol (-SH), ii) reacción de los grupos tiol con ssDNAs modificadas al efecto. Cabe el planteo de estudiar un procedimiento similar de inmovilización de ssDNAs sobre la superficie de un CNT o una hoja de grafeno utilizando moléculas con grupos tiol o amino.

El objetivo general de la presente tesis es estudiar mediante métodos teóricos las propiedades que caracterizan la adsorción de la molécula de dopamina sobre materiales utilizados en sensores de moléculas biológicas. Se considerarán hojas de grafeno con y sin defectos, considerando al grafeno como un material de electrodo en sensores electroquímicos o como material de “gate” en transistores FET para detección de moléculas adsorbidas. Como defectos se incluyen monovacancias y el dopado con átomos de nitrógeno. También se estudiará la interacción de las especies dopamina neutra y dopamina con la superficie de Ag como material de electrodo en sensores electroquímicos y como componente de nanosensores ópticos. Por último se hace un análisis más breve de la interacción de otras moléculas biológicas con grafeno y también el estudio de una reacción para obtener grafeno a partir de la reducción de óxido de grafeno utilizando el agente reductor yoduro de hidrógeno (HI).

Referencias

- [1] M. L. A. V Heien et al., “Real-time measurement of dopamine fluctuations after cocaine in the brain of behaving rats.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 29, pp. 10023–8, 2005.
- [2] Y. R. Kim et al., “Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 10, pp. 2366–2369, 2010.

- [3] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors.," *Science*, vol. 294, no. 5545, pp. 1317–20, 2001.
- [4] P. A. Hu, J. Zhang, L. Li, Z. Wang, W. O'Neill, and P. Estrela, "Carbon nanostructure-based field-effect transistors for label-free chemical/biological sensors," *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 5133–5159, 2010.
- [5] A. Goldoni, R. Larciprete, A. Luca Petaccia, and S. Lizzit, "Single-Wall Carbon Nanotube Interaction with Gases: Sample Contaminants and Environmental Monitoring," no. 14, pp. 11329–11333, 2003.
- [6] D. J. Lockhart and E. A. Winzeler, "Genomics, gene expression and DNA arrays," *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 827–836, 2000.
- [7] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, "Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 245–247, Feb. 2004.
- [8] Y. Chen, X. Wang, M. K. Hong, S. Erramilli, P. Mohanty, and C. Rosenberg, "Nanoscale field effect transistor for biomolecular signal amplification," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, pp. 2007–2009, 2007.
- [9] A. Star, E. Tu, J. Niemann, J.-C. P. Gabriel, C. S. Joiner, and C. Valcke, "Label-free detection of DNA hybridization using carbon nanotube network field-effect transistors," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, no. 4, pp. 921–926, 2006.
- [10] D. Fu and L.-J. Li, "Label-free electrical detection of DNA hybridization using carbon nanotubes and graphene.," *Nano Rev.*, vol. 1, no. 0, pp. 1–9, 2010.
- [11] D. Reddy, L. F. Register, G. D. Carpenter, and S. K. Banerjee, "Graphene field-effect transistors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 31, p. 313001, Aug. 2011.
- [12] F. Schedin et al., "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–5, 2007.
- [13] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, "Chemical functionalization of graphene," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 34, p. 344205, Aug. 2009.
- [14] P. A. Denis, "Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 492, no. 4–6, pp. 251–257, 2010.
- [15] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, "Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 12, p. 125416, Mar. 2008.
- [16] I. Fampiou and A. Ramasubramaniam, "Binding of Pt nanoclusters to point defects in graphene: Adsorption, morphology, and electronic structure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 11, pp. 6543–6555, 2012.
- [17] D. Umadevi and G. N. Sastry, "Quantum mechanical study of physisorption of nucleobases on carbon materials: Graphene versus carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 13, pp. 1572–1576, 2011.

- [18] T. A. Pham, B. C. Choi, K. T. Lim, and Y. T. Jeong, "A simple approach for immobilization of gold nanoparticles on graphene oxide sheets by covalent bonding," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 8, pp. 3350–3357, 2011.
- [19] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, "Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 245–247, Feb. 2004.

Capítulo 2: Sensado de moléculas biológicas

La detección y cuantificación de biomarcadores y biomoléculas son esenciales para el diagnóstico médico. Los biosensores son dispositivos utilizados para detectar la presencia o concentración de un analito biológico tal como una biomolécula, una estructura biológica o un microorganismo. En general los mismos constan básicamente de dos partes: una componente que reconoce el analito, usualmente un elemento específico biológico donde se produce el evento de reconocimiento y un convertidor de la señal, usualmente un elemento físico que oficia de transductor del evento de reconocimiento. El elemento sensible puede ser una enzima o un anticuerpo y el elemento transductor un dispositivo que mide una corriente eléctrica. Sin embargo puede ocurrir que la superficie del elemento sensor actúe directamente como elemento de reconocimiento. Dependiendo del mecanismo que opera en la transducción los biosensores se pueden clasificar en [1]: a) biosensores de FET, b) biosensores electroquímicos, c) biosensores de detección óptica, d) biosensores resonantes y e) biosensores de detección térmica. En el primer caso, el elemento sensible es un transistor de efecto de campo (FET, Field Effect Transistor) cuyos parámetros de respuesta eléctrica dependen del campo eléctrico generado por la especie capturada o adsorbida. En el segundo caso, el principio de funcionamiento para estos biosensores es que muchas reacciones químicas en la que participan los analitos producen o consumen iones o electrones que a su vez causan un cambio en las propiedades eléctricas de la solución, como la corriente, el potencial o la conductividad, que se pueden medir. Históricamente, Leyland C. Clark en 1962 [2], propuso un dispositivo de electrodo enzimático, donde se inmovilizaba glucosa oxidasa en la cercanías de un electrodo de platino para catalizar la oxidación de glucosa, generando oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno. En el tercer caso, lo que se mide es la señal óptica (por ejemplo, la respuesta por fluorescencia) proveniente del analito de la molécula capturada o adsorbida, o de un grupo ópticamente activo que se fijó al analito. Finalmente los biosensores de tipo d) detectan cambios de la frecuencia de resonancia del transductor acústico acoplado a una membrana donde se captura al analito y los de tipo e) detectan los cambios de temperatura debidos a los procesos exo- o endotérmicos involucrados en el anclaje del analito. En este Capítulo se describirán ejemplos de los tres primeros tipos, que son aquellos donde el aporte de las nanotecnologías han mejorado la performance de los mismos, empleando materiales como nanopartículas, nanocables, nanotubos y películas bidimensionales (2D).

El grafeno, una monocapa de carbono dispuesta en una red hexagonal, tiene varias propiedades excepcionales especialmente adecuadas para aplicaciones en sensores, tales como su fortaleza estructural y su conductividad eléctrica. Es un material muy estable compuesto de enlaces covalentes muy cortos, fuertes y en el plano de la película. Su conductividad, estabilidad, uniformidad, composición y naturaleza 2D lo convierten en un excelente material para sensores, superando las fallas de los sensores químicos y biológicos de silicio [3,4]. Mencionamos además que la combinación de una gran superficie específica junto con sus propiedades electrónicas hacen del grafeno y de los CNTs excelentes materiales para ser utilizados como sensores de gases ya que posee una alta sensibilidad para detectar moléculas individuales. El principio de funcionamiento de estos dispositivos se basa en los cambios de su conductividad eléctrica inducida por adsorbatos superficiales. Varias propuestas de sensores han demostrado ser sensibles para la detección de NO₂, NH₃ y otras sustancias gaseosas en condiciones ambientales [3-5]. Se ha encontrado que el mecanismo primario de la respuesta química en los sensores es la transferencia de carga entre el analito y el grafeno o sus derivados. A continuación procederemos a describir los biosensores basados en grafeno.

Un transistor de efecto de campo basado en grafeno (Graphene Field Effect Transistor, GFET) está compuesto por un canal de grafeno entre dos electrodos con un contacto de puerta para modular la respuesta electrónica del canal (Figura 2.1). El grafeno está expuesto para permitir la funcionalización de la superficie del canal (que une a la fuente con el drenaje) mediante moléculas receptoras específicas para el analito de interés [6].

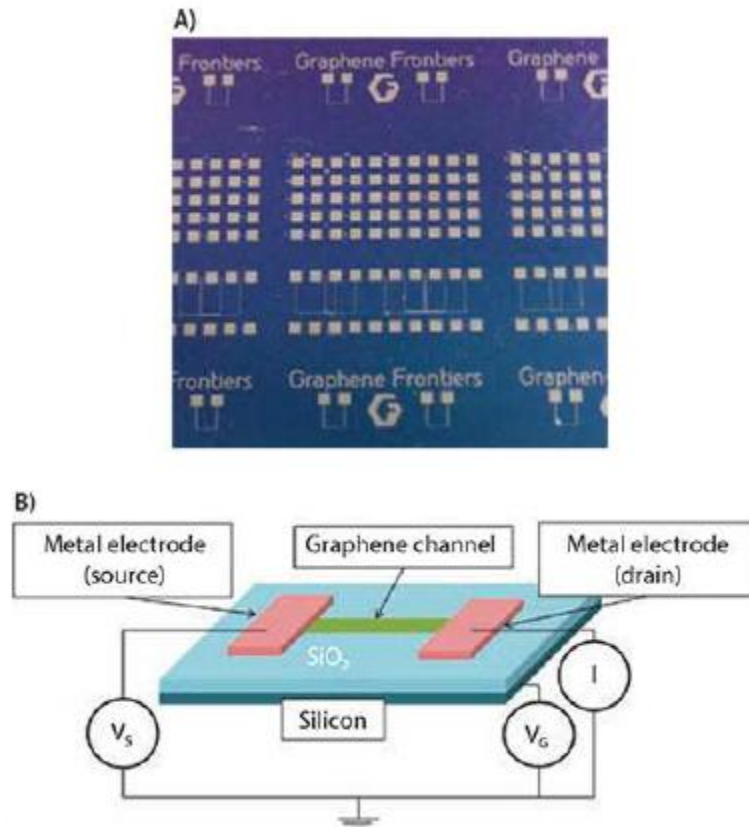


Figura 2.1 Transistor de efecto de campo de grafeno (GFET). a) Chips con 30 GFETs. b) Estructura de un GFET [6].

Cuando una molécula diana se une al receptor en la superficie del grafeno, la redistribución de la carga electrónica genera un cambio en el campo eléctrico a través de la región del canal del FET, que cambia la conductividad electrónica en el canal y la respuesta global del dispositivo (Figura 2.2).

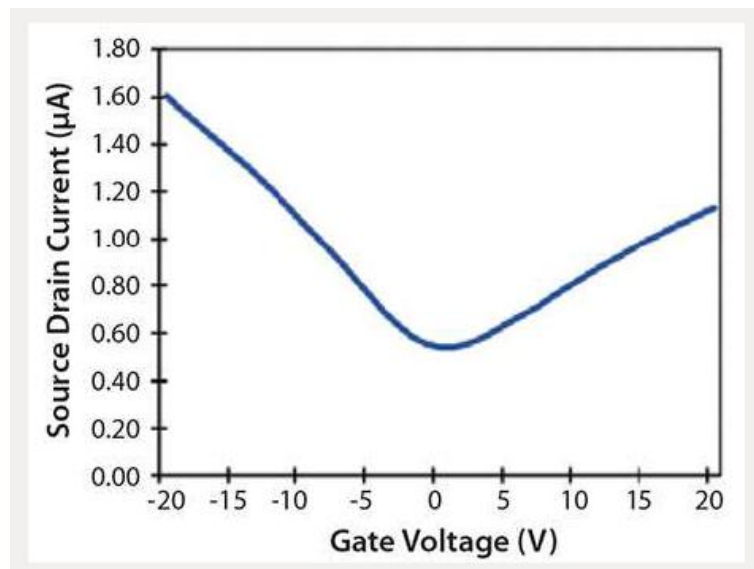


Figura 2.2. Respuesta del dispositivo GFET como función del voltaje de la puerta o “gate” [6].

Las excepcionales propiedades electrónicas y térmicas del grafeno y su alta relación superficie-volumen lo hacen especialmente adecuado en aplicaciones como biosensores, sensores de gas [7-9] y transistores de alto rendimiento [10,11]. Los dispositivos basados en grafeno podrían permitir fabricar sensores rápidos de alta sensibilidad para detección de químicos y tienen el potencial de reemplazar otras metodologías que son de alto costo, baja sensibilidad y mano de obra intensiva.

En los últimos años, se ha desarrollado una serie de procedimientos de funcionalización química que son compatibles con los GFET. Los FET de grafeno se han funcionalizado con proteínas, compuestos químicos y moléculas de ADN para fabricar sensores para diversas aplicaciones. Estos pueden estar basados en compuestos de diazonio que forman un enlace covalente con la superficie del grafeno o compuestos de pireno bifuncionales que interactúan con el grafeno a través de una interacción de apilamiento π - π [12,13]. El anclaje a la proteína puede hacerse a través de un enlace amida con grupos de aminas adecuadas en el exterior de la proteína o mediante la unión del ácido N-nitrotriacético a una etiqueta de histidina sobre una proteína recombinante [14]. En cada caso, el control de los parámetros de la química de fijación (por ejemplo, concentración, temperatura, tiempo) hace posible la funcionalización conservando al mismo tiempo las propiedades de alta calidad del dispositivo de grafeno, que contribuyen a una alta sensibilidad (por ejemplo, la alta movilidad del portador y las características favorables del ruido electrónico).

El grupo de Johnson propuso un sensor GFET para la detección de pequeñas moléculas a concentraciones del pg/mL [8]. Los GFETs fueron funcionalizados con una variante soluble en agua del receptor μ opioide humano (receptor acoplado a la proteína G), diseñada computacionalmente. Las mediciones electrónicas de la corriente fuente-drenaje en función del voltaje de la puerta o “gate” realizadas luego de cada paso del procedimiento de funcionalización mostraron cambios reproducibles en la conductancia. En cuanto a la detección de la naltrexona (antagonista del receptor opioide), se reportó en concentraciones tan bajas como 10 pg/mL, con alta especificidad.

Estudios utilizando fragmentos variables de cadena única (scFv) de anticuerpos como moléculas receptoras en sensores FET basados en carbono han mostrado una mejora de 1.000 x en el límite de detección [15]. scFv es una proteína modificada que contiene las regiones variables del anticuerpo que son específicas del antígeno y que conservan la especificidad del anticuerpo original a pesar de la eliminación de las regiones constantes que constituyen la

mayor parte del anticuerpo. La mejor sensibilidad de los sensores FET funcionalizados con scFvs conduce a interacciones electrostáticas más fuertes y una señal eléctrica más alta.

El sensado de vapor químico es otra aplicación de los GFETs, que se funcionalizaron con ADN monocatenario para permitir la detección. Estos sensores químicos mostraron tiempos de respuesta rápidos, recuperación rápida a la línea de base a temperatura ambiente y discriminación entre varios analitos de vapor similares: por ejemplo, metilfosfonato de dimetilo y ácido propiónico [9].

Se ha demostrado que los FETs basados en nanomateriales son elementos de detección potentes para las interfaces bioelectrónicas a nanoescala con células y tejidos, debido a su capacidad para acoplarse con las membranas celulares [16]. Los FETs basados en grafeno han sido reportados en estudios recientes como prometedores sensores químicos y biológicos de las células vivas. Por ejemplo, un FET basado en grafeno se ha utilizado para investigar las células electrogénicas [17]. Las señales de conductancia del FET que se registran de los cardiomiocitos embrionarios de pollo producen señales extracelulares bien definidas con una relación señal/ruido que excede los valores típicos para otros dispositivos. En otro trabajo se ha utilizado también un FET basado en óxido de grafeno (GO) como biosensor para detectar moléculas de catecolaminas hormonales en células neuroendocrinas PC12 de médula adrenal de rata [18]. Este tipo de FET ha podido realizar el seguimiento en tiempo real de la secreción de catecolaminas de células vivas.

En conclusión podemos decir que las propiedades electrónicas excepcionales del grafeno continúan siendo muy prometedoras en aplicaciones de detección. Los sensores basados en GFET para aplicaciones biológicas y químicas permiten lecturas rápidas, sensibles, específicas y de bajo costo. Además, los sensores GFET pueden multiplexarse, lo que permite realizar muchas pruebas rápidas (de decenas a miles) con alta sensibilidad en un solo chip de tamaño pequeño. La tecnología de sensores GFET podrá utilizarse en el futuro masivamente en áreas como son la atención médica, descubrimiento de fármacos y detección química.

Además del grafeno existen otros nanomateriales utilizados para la detección de moléculas biológicas. Por ejemplo, el grupo de Lin et al [19], diseñó un FET con nanohilos de silicio policristalino (poly-SiNW FET) para detección de dopamina (DA). La detección de dopamina es un tema de importancia desde el punto de vista médico ya que este neurotransmisor desempeña un papel crucial en los sistemas nervioso central, renal, hormonal y cardiovascular de los mamíferos [20]. En la Figura 2.3 puede verse un esquema del dispositivo. Es un FET de tipo-n de 80 nm de espesor y 2 μm de longitud. De acuerdo con el

proceso de fabricación, cada “dummy-gate” define dos canales NW (“nanowire”) que conectan fuente y drenaje (Figura 2.4). La superficie de estos canales se funcionaliza con ácido fenilborónico (CPBA), el cual actúa como captor de la molécula de DA, permitiendo su detección. Este dispositivo es altamente sensible y específico ya que permite la detección de DA en concentraciones del orden del fM.

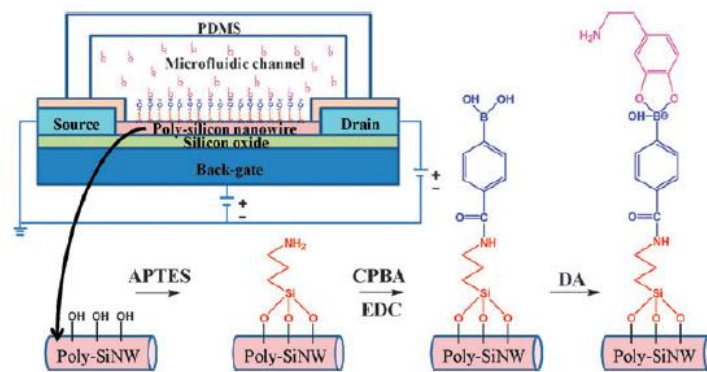


Figura 2.3 Funcionalización del poly-SiNW FET para la detección de dopamina [19].

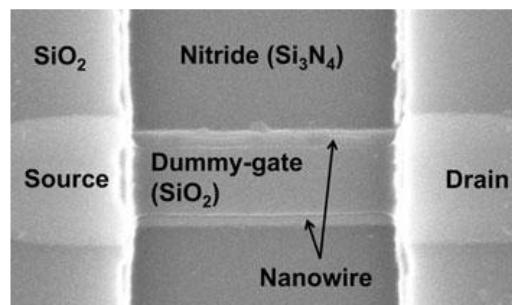


Figura 2.4 Imagen SEM del poly-SiNW FET [19].

Otro ejemplo de FET para detección de dopamina en el rango fM se presenta en el trabajo de Li et al [21], donde se diseña un transistor de efecto de campo sensible a iones de puerta abierta (ISFETs, ion-sensitive field-effect transistors). Las puertas de polisilicio del FET de tipo-p se construyen siguiendo un proceso CMOS (“complementary metal-oxide-semiconductor”), que luego es removido para exponer el óxido de la puerta para la funcionalización superficial y la inmovilización biomolecular (Figura 2.5). Para la funcionalización, en primer lugar se anclan sobre el óxido de silicio moléculas de APTES (3-aminopropiltrióxido de silano) que tiene un grupo amino terminal. Este grupo se acopla en una segunda etapa al ácido carboxifenilborónico (CPBA) previa activación con N-etil-N’-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC). Debido a la reacción específica entre DA y CPBA

en la superficie del sensor se producen cargas negativas, lo cual afecta la conductividad del canal de tipo-p del ISFET.

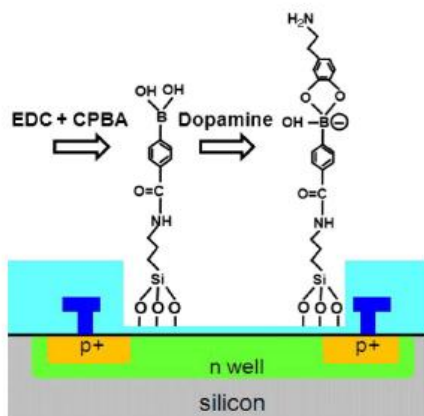


Figura 2.5 Funcionamiento del ISFET de puerta abierta para la detección de DA [21].

El excelente comportamiento electroquímico del grafeno indica que también es un prometedor material en el área del electroanálisis. Se han desarrollado varios sensores electroquímicos a base de grafeno para bioanálisis y análisis ambiental [22].

Métodos electroquímicos rápidos, sencillos y sensibles han mostrado ser prometedores en la detección de DA. Sin embargo, al emplear electrodos sólidos tradicionales, la DA y las especies coexistentes en el suero sanguíneo, tales como el ácido ascórbico (AA) y el ácido úrico (UA), tienen una respuesta voltamperométrica superpuesta. Ello resulta en una selectividad y sensibilidad bastante pobre para la DA. Por lo tanto, es un desafío distinguir la DA en un ambiente biológico. Shang et al. [20] informaron sobre el uso de películas multicapas de grafeno “nanoflake” (Multilayer Graphene Nanoflake Films, MGNFs) como material de electrodo. Este material fue sintetizado a través de un proceso PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). Los MGNFs permitieron discriminar simultáneamente y con buena resolución las moléculas de AA, DA y UA, siendo el límite de detección de DA de 0,17 μ M. Este rendimiento superior en el biosensado se debería principalmente a la presencia de los bordes y defectos de los nanoflakes de grafeno y a la capacidad de los nanoflakes para actuar como nanoconectores que transportan los electrones al sustrato inferior del electrodo (Figura 2.6).

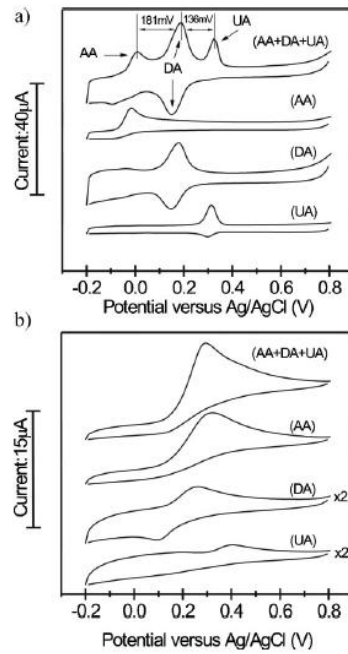


Figura 2.6 Perfiles corriente vs voltaje de los electrodos a) MGNF y GCE de carbono vítreo [20].

Otro trabajo donde se utilizó grafeno como material de un sensor electroquímico fue el desarrollado por Wang y col. [23] donde se informó que el grafeno exhibió alta selectividad para la detección de dopamina con un rango lineal de 5 μM a 200 μM , y un mejor rendimiento que los nanotubos de carbono de múltiples paredes. Estos autores lo atribuyeron a la alta conductividad, gran área superficial y a la interacción π - π “stack” entre la dopamina y la superficie del grafeno. También Alwarappan y col. [24] estuvieron de acuerdo en que el grafeno exhibió una mejor detección de la dopamina que los nanotubos de carbono de una sola pared (SWCNTs) (Figura 2.7). Además permitió distinguirla con eficacia de AA y ST (serotonina). Esto se atribuye a la presencia de más planos sp^2 y varios defectos de borde presentes en la superficie del grafeno.

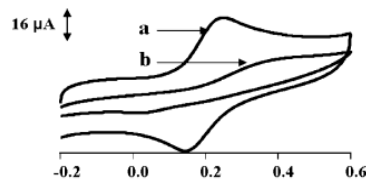


Figura 2.7 Voltammograma cíclico de a) electrodo de grafeno y b) SWCNT en 2.5 mM de DA [24].

Recientemente se ha propuesto un nuevo sistema de electrodo, basado en carbono vítreo modificado con óxido de grafeno químicamente reducido (CR-GO / GC). Éste permite

estudiar diferentes tipos de compuestos electroactivos inorgánicos y orgánicos. Ejemplos de estos compuestos son: moléculas sonda (ferricianuro de potasio), bases libres de ADN (guanina (G), adenina (A), timina (T) y citosina (C)), oxidasa/ deshidrogenasa, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), b-nicotinamida adenina dinucleótido (NADH), neurotransmisores (dopamina (DA) y otras sustancias biológicas como ácido ascórbico (AA), ácido úrico (UA), y acetaminofén (APAP) [25]. En la Figura 2.8 podemos ver los voltamogramas que se obtienen al trabajar con dos oligonucleótidos (1 y 2) que se diferencian por una mutación en una de sus bases nitrogenadas (G por A). Este electrodo permite la identificación de cada oligonucleótido por substracción de las curvas de los voltamogramas de pulso diferencial.

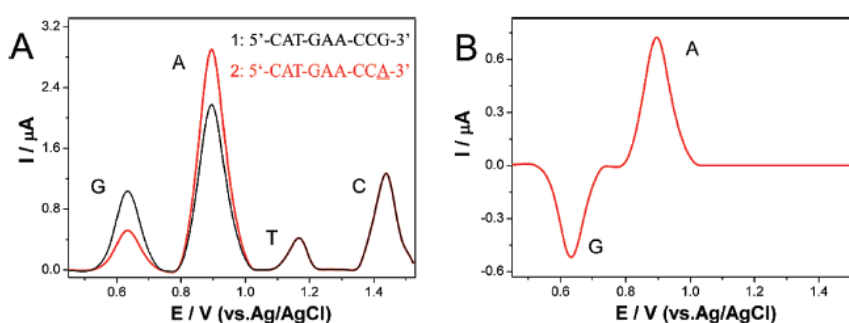


Figura 2.8 a) Detección oligonucleótidos en el electrodo CR-GO / GC (mutación G por A). b) Substracción de los voltamogramas 1 y 2. [25].

Por último, focalizándonos en los los métodos ópticos de sensado, podemos citar al SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy), técnica que se fundamenta en el gran acrecentamiento que se produce en la dispersión Raman de la luz en el caso de moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas. En este fenómeno estarían implicados plasmones superficiales del sustrato. La espectroscopia SERS ofrece la posibilidad de superar muchos de los problemas de la espectroscopia Raman convencional [27]. La magnitud de la mejora depende de la naturaleza de las moléculas adsorbidas, la rugosidad de la superficie, y las propiedades ópticas del adsorbato. Recientemente, los cálculos cuánticos se emplearon con éxito para asignar las bandas vibratorias, que luego se utilizan para interpretar el espectro SERS de las moléculas. La ultra alta sensibilidad de SERS permite registrar los espectros en concentraciones hasta el nivel molecular. Debido a estas ventajas, la SERS ha generado un impacto considerable en campos tales como la química de superficies, la electroquímica, la física de estado sólido, la química analítica, la química inorgánica de los metales y estudio de la corrosión. Ha demostrado ser una herramienta muy útil para resolver problemas en biofísica, bioquímica y biología molecular.

En un trabajo de Tarasankar Pal y col. [27] se utilizó esta técnica para investigar la adsorción de dopamina (DA) en la superficie de una estructura nanocoloidal bimetalica del tipo Au-“core”/Ag-“shell”, donde los autores reportan los espectros de SERS dependientes del pH de la molécula adsorbida sobre la superficie de las nanopartículas nanocoloidales. El análisis de las bandas en el espectro SERS en función del pH les permitió caracterizar las distintas especies (catiónica, zwitteriónica y aniónica) de DA a distintos pHs (Figura 2.9). Además este método permitió poder verificar la orientación de la molécula sobre la superficie bimetalica a través de una regla de selección para transiciones ópticas, sugiriendo que las moléculas se adsorben sobre la superficie de las estructuras Au-“core”/Ag-“shell” con el plano molecular inclinado con respecto a la superficie de plata de las nanopartículas bimetalicas.

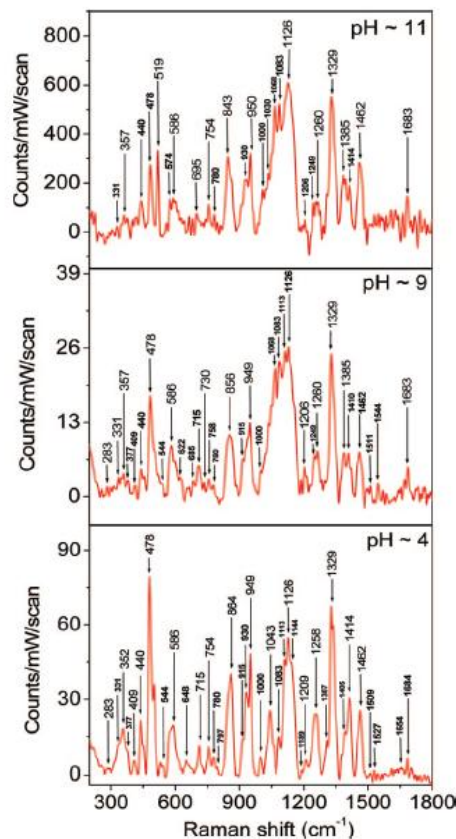


Figura 2.9 Espectros SERS dependientes del pH para la molécula de DA en solución con nanopartículas bimetalicas de Au core- Ag shell [27].

Otro trabajo muy interesante es el llevado a cabo por Mahajan y col. [28] demostraron que una sola nanoesfera de oro en una película de metal, denominada nanopartícula sobre una configuración de espejo, es capaz de detectar una sola molécula de analito al emplear espectroscopía SERS. Para ello se concibieron dos caminos posibles para

la funcionalización con las moléculas sonda (ver Figura 2.10): el primero, a), donde las moléculas sonda pueden adsorberse sobre un film delgado de Au, AuTF (Au Thin Film), y el segundo, b), donde nanopartículas de Au, AuNS (Au Nanoparticles), pueden ser primero funcionalizadas con las moléculas sonda y luego éstas adsorberse sobre el film AuTF. Luego para caracterizar estos sistemas se estudiaron soluciones de adenina de distinta concentración. Como bien puede verse en la Figura 2.11, se obtuvieron tres bandas típicas SERS para la adenina en 736 , 1342 y 1464 cm^{-1} . Se puede decir que la intensidad de las bandas aumenta al incrementarse la concentración de las soluciones, debido al incremento en el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie mejorada.

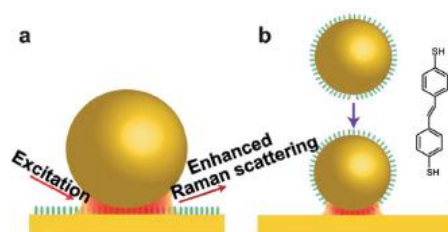


Figura 2.10 Esquema que muestra (a) el enfoque de funcionalización de TF y (b) la funcionalización de NP para construir una unión AuNS-AuTF. Se muestra también la estructura de la molécula sonda, dimercaptostilbeno [28].

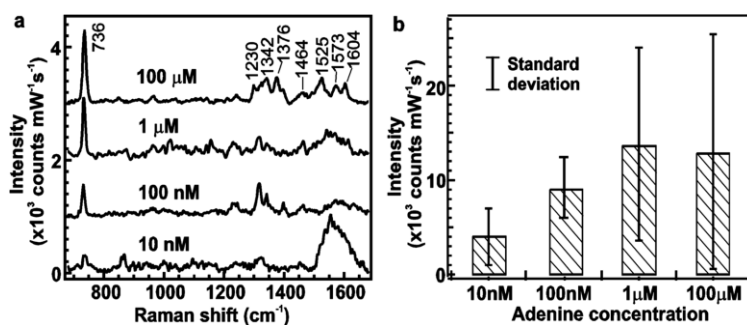


Figura 2.11 a) Espectro SERS de la unión de AuNS-AuTF y adenina a diferentes concentraciones. b) Intensidades normalizadas medidas a 736 cm^{-1} de las distintas soluciones de adenina [28].

Otro de las técnicas ópticas que se han utilizado es aquella fundamentada en la extinción o “quenching” de la fluorescencia emitida por un analito al utilizar el grafeno como agente causante del quenching. Rao y col. [29] se interesaron en el estudio del mecanismo de “quenching” de la fluorescencia de moléculas aromáticas con grafeno por vía de transferencia

electrónica o energética. Trabajaron específicamente en la detección de dos compuestos, el succimidil éster del ácido pireno butanoico (PyBS) y el oligo (p - fenilenvinileno) metil éster (éster de OPV). El material basado en grafeno que usaron fue un derivado funcionalizado con amida, denominado EGA. Como puede verse en la Figura 2.12, la intensidad de las bandas de fluorescencia decrece marcadamente con el incremento de la concentración de EGA. El mecanismo por el cual se produce este fenómeno se debe a una transferencia electrónica foto-inducida entre las moléculas aromáticas y el grafeno.

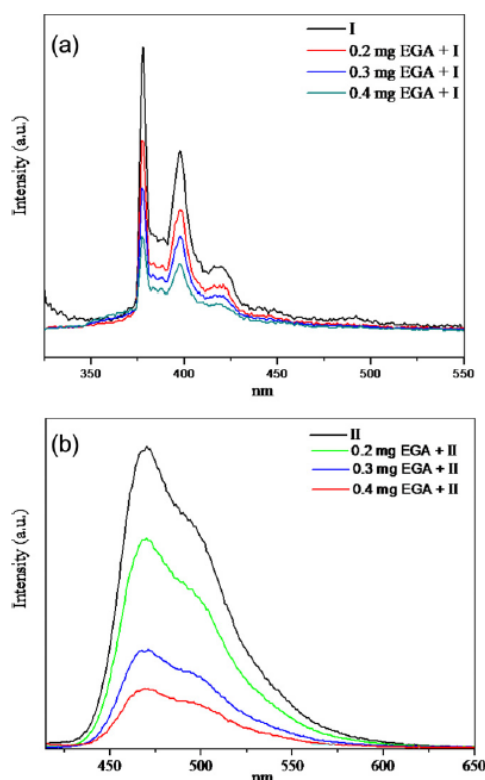


Figura 2.12 Espectros de fluorescencia de (a) PyBS (I) (10^{-5} M en DMF) y (b) éster de OPV (II) (10^{-5} M en cloroformo) con una concentración creciente de grafeno (EGA) [29].

Para finalizar podemos referirnos al trabajo de Santra y col. [30], donde se propone una nueva sonda de tecnología “Quantum Dot” para detección de Glutación (GSH). Al respecto destacamos que es importante conocer la concentración intracelular de este tripéptido (contiene el aminoácido cisteína con un grupo tiol) ya que cualquier alteración de su proporción óptima puede producir enfermedades tales como cardiovasculares, cáncer, desórdenes neurológicos, etc. En este caso la sonda con fluorescencia que se diseñó consiste en un Quantum Dot (Qdot) de estructura CdS: Mn-“core”/ ZnS-“shell”, que se caracteriza por presentar un gran aumento en la intensidad de la luz emitida. Al recubrir la sonda con

dopamina (sistema QDL), que se enlaza a través de un enlace bisulfuro, se obtiene el estado OFF de la sonda, esto es, el apagado de la luminiscencia. El glutatión rompe este enlace restableciendo la luminiscencia del Qdot, dando el estado ON. Este mecanismo se describe en la Figura 2.13. Por último en la Figura 2.14 podemos ver cómo se restaura en forma lineal la fotoluminiscencia trabajando con soluciones de distintas concentraciones fisiológicas de GSH.

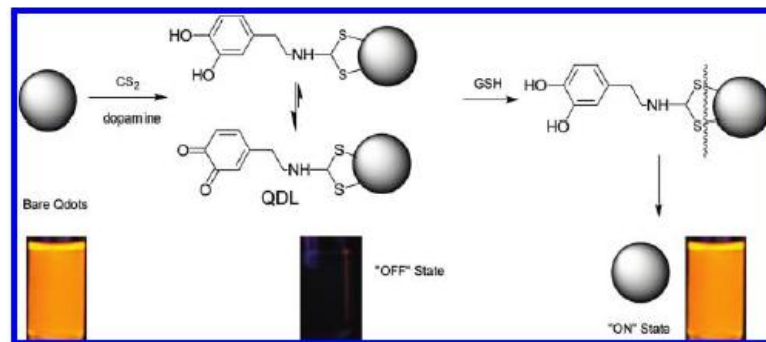


Figura 2.13 Mecanismo de trabajo de la sonda OFF-ON [30].

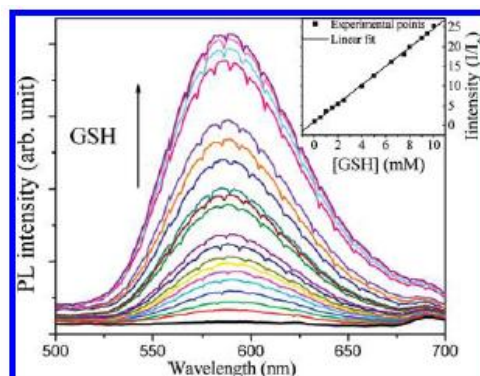


Figura 2.14 Espectro de fotoluminiscencia que muestra los efectos del GSH (trabajando a una λ de excitación de 350 nm) [30].

Referencias

- [1] S. P. Mohanty, "Biosensors : A Tutorial Review Biosensors : A Tutorial Review," IEEE Potentials, vol. 25, no. APRIL 2006, pp. 35–40, 2015.
- [2] Clark, L. C., & Lyons, C. (1962). Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. Annals of The New York Academy of Sciences, 102(1), 29–45.
- [3] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," Nature, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.

- [4] A. K. Geim, "Graphene : Status and Prospects," *Science* (80-.), vol. 324, pp. 1530–1535, 2009.
- [5] Fowler, J. D., Allen, M. J., Tung, V. C., Yang, Y., Kaner, R. B., & Weiller, B. H. (2009). Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano*, 3(2), 301–306.
- [6] V. Tsai and B. Willner, "Graphene Field Effect Transistors for Biological and Chemical Sensors," Sigma-Aldrich, 2017. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/graphene-field-effect-transistors.html>. [Accessed: 04-Sep-2017].
- [7] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, and Y. Lin, "Nitrogen-Doped Graphene and Its Biosensing," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1790–1798, 2010.
- [8] M. B. Lerner et al., "Scalable production of highly sensitive nanosensors based on graphene functionalized with a designed G protein-coupled receptor," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2709–2714, 2014.
- [9] Y. Lu, B. R. Goldsmith, N. J. Kybert, and a T. C. Johnson, "DNA-decorated graphene chemical sensors DNA-decorated graphene chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83107, no. 97, 2010.
- [10] Y. Wu et al., "High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon," *Nature*, vol. 472, no. 7341, pp. 74–78, 2011.
- [11] L. Liao et al., "High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate," *Nature*, vol. 467, no. 7313, pp. 305–308, 2010.
- [12] Y. Lu et al., "Graphene-protein bioelectronic devices with wavelength-dependent photoresponse," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, 2012.
- [13] M. B. Lerner, J. M. Reszczenski, A. Amin, R. R. Johnson, J. I. Goldsmith, and A. T. C. Johnson, "Toward quantifying the electrostatic transduction mechanism in carbon nanotube molecular sensors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 35, pp. 14318–14321, 2012.
- [14] B. R. Goldsmith et al., "Biomimetic chemical sensors using nanoelectronic readout of olfactory receptor proteins," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5408–5416, 2011.
- [15] M. B. Lerner et al., "Hybrids of a genetically engineered antibody and a carbon nanotube transistor for detection of prostate cancer biomarkers," *ACS Nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5143–5149, 2012.
- [16] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, "Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology," *Trends Biotechnol.*, vol. 29, no. 5, pp. 205–212, 2011.
- [17] T. Cohen-Karni, Q. Qing, Q. Li, Y. Fang, and C. M. Lieber, "Graphene and nanowire transistors for cellular interfaces and electrical recording," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 1098–1102, 2010.
- [18] Q. He et al., "Centimeter-Long and Large-Scale Micropatterns of Reduced Graphene Oxide Films: Fabrication and Sensing Applications," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3201–3208, 2010.
- [19] C.-H. Lin et al., "Ultrasensitive detection of dopamine using a polysilicon nanowire field-effect

- transistor.” *Chem. Commun. (Camb)*, no. 44, pp. 5749–5751, 2008.
- [20] N. G. Shang et al., “Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 3506–3514, 2008.
- [21] D. C. Li, P. H. Yang, and M. S. C. Lu, “CMOS open-gate ion-sensitive field-effect transistors for ultrasensitive dopamine detection,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 57, no. 10, pp. 2761–2767, 2010.
- [22] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin, “Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review,” *Electroanalysis*, vol. 22, no. 10, pp. 1027–1036, 2010.
- [23] Y. Wang, Y. Li, L. Tang, J. Lu, and J. Li, “Application of graphene-modified electrode for selective detection of dopamine,” *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 4, pp. 889–892, 2009.
- [24] S. Alwarappan, A. Erdem, C. Liu, and C.-Z. Li, “Probing the Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets for Biosensing Applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 20, pp. 8853–8857, 2009.
- [25] M. Zhou, Y. Zhai, and S. Dong, “Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide,” *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 14, pp. 5603–5613, 2009.
- [27] S. Pande et al., “Dopamine Molecules on Au core -Ag shell Bimetallic Nanocolloids : Fourier Transform Infrared, Raman, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study Aided by Density Functional Theory,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, p. 6989, 2009.
- [28] L. Li, T. Hutter, U. Steiner, and S. Mahajan, “Single molecule SERS and detection of biomolecules with a single gold nanoparticle on a mirror junction,” *Analyst*, vol. 138, no. 16, p. 4574, 2013.
- [29] H. S. S. Ramakrishna Matte, K. S. Subrahmanyam, K. Venkata Rao, S. J. George, and C. N. R. Rao, “Quenching of fluorescence of aromatic molecules by graphene due to electron transfer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 506, no. 4–6, pp. 260–264, 2011.
- [30] S. Banerjee, S. Kar, J. M. Perez, and S. Santra, “Quantum Dot-Based off/on probe for detection of glutathione,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 22, pp. 9659–9663, 2009.

Capítulo 3: Materiales de sensores, propiedades estructurales y adsorción de moléculas biológicas

En este Capítulo se tratarán las propiedades estructurales más relevantes de los materiales utilizados en los sensores descritos en el Capítulo anterior y que serán objeto de estudio en Capítulos posteriores. Dichos materiales son: grafeno, óxido de grafeno y metales nobles del grupo IB. En especial se detallarán algunos aspectos relativos a las propiedades adsorptivas que son pertinentes en una primera visión del tema.

3.1 Grafeno

El grafeno es un cristal 2D que presenta un átomo de espesor, que se ha convertido en uno de los temas más candentes en los campos de ciencia de materiales, física, química y nanotecnología. Este alótropo de carbono comprende láminas de anillos de seis átomos en una red que se asemeja a un panal de abejas y puede ser conceptualmente visto como una verdadera macromolécula aromática planar. Se considera bloque de construcción básico de otros alótropos de carbono ya que el grafeno puede ser plegado para generar fullerenos 0D, enrollado para formar nanotubos de carbono 1D, y apilados para producir grafito 3D [1]. En la Figura 3.1 puede verse estas distintas estructuras que pueden formarse a partir de grafeno.

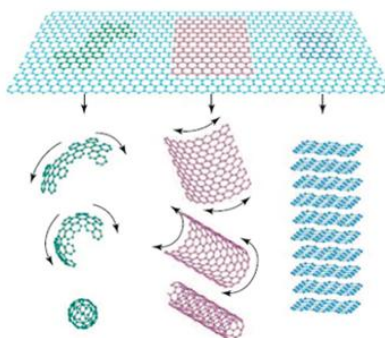


Figura 3.1 Materiales formados por carbono que pueden formarse a partir de grafeno. Fullerenos, nanotubos de carbono y grafito [1].

Los alótropos de carbono, esto es, aquellos materiales formados enteramente por átomos de carbono, se pueden dividir en tres clases, de acuerdo al tipo de enlace que une sus átomos entre sí. A su vez, los distintos tipos de enlaces dependen de la hibridización de los

orbitales moleculares del carbono, la cual es (normalmente) sp^2 o sp^3 . Cuando todos los átomos de C de un material tienen hibridización sp^3 , se forma una estructura de diamante, mientras que si tienen hibridización sp^2 , se obtiene una estructura gráfitica. La tercera clase de alótopos consiste en átomos con una mezcla de hibridización sp^2 y sp^3 , lo que forma estructuras amorfas (no cristalinas).

En las últimas décadas, ha habido un enorme interés en estudiar los alótopos de carbono, con el descubrimiento de los fullerenos (0D o estructura puntual) en 1985, los nanotubos de carbono (1D) en 1991, y el grafeno (2D) en 2004 [2]. Contrariamente al caso de los fullerenos y los nanotubos, se pensaba que el grafeno era una estructura inestable a temperatura finita. Los fullerenos y los nanotubos de carbono de pared simple pueden ser pensados como capas de grafeno plegadas/enrolladas, y, consecuentemente, muchas de sus propiedades derivan del grafeno. En especial, los nanotubos de gran diámetro pueden ser considerados como grafeno, a los cuales se les aplican condiciones de borde periódicas en la dirección perpendicular al eje del tubo. Debido a esto, gran parte de los resultados que se han obtenido para el grafeno, pueden también extrapolarse a dichos sistemas.

Anteriormente había sido muy aceptada la creencia de que no podían existir los materiales bidimensionales, ya que se había demostrado que los cristales estrictamente 2D son termodinámicamente inestables [3]. Por lo tanto fue toda una sorpresa cuando, en 2004, Geim y col [2] observaron varios materiales 2D, entre los que se encontraban el grafeno. A partir de ese momento, se ha producido un largo debate sobre las causas de la estabilidad de las monocapas de grafeno.

Durante los últimos años, se han desarrollado varios métodos para producir grafeno, como la exfoliación micromecánica, la deposición química de vapor, el crecimiento epitaxial, la síntesis química y la reducción de óxido de grafeno [1]. El grafeno presenta propiedades extraordinarias que incluyen gran superficie específica (2630 m^2/g), resistencia mecánica superlativa (módulo de Young ~1100 GPa), conductividad térmica inigualable (~5000 W/m/K), y notables propiedades electrónicas [1].

Las propiedades electrónicas extraordinarias del grafeno se deben en realidad a las notables cualidades de su estructura electrónica. El grafeno es un semimetal o semiconductor de gap cero. Combina características semiconductoras y metálicas, ya que se puede concebir tanto como un metal con la desaparición de la superficie de Fermi y como un semiconductor con la desaparición de su banda prohibida (“gap”). Esta peculiaridad deriva de la red del grafeno en forma de nido de abeja, compuesto de dos subredes equivalentes de carbono A y B. En este enrejado de panal, los orbitales s , p_x y p_y del carbono forman enlaces σ con los

átomos de carbono vecinos, mientras los electrones π en el orbital p_z , uno de cada carbono, forman los orbitales π enlazante y π^* antienlazante del grafeno [4]. Las correspondientes bandas π - y anti- π^* son tan indistinguibles en la energía de Fermi que permanecen iguales en energía y se entrecruzan en puntos \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin, lo que da lugar a dos puntos “cónicos”, \mathbf{K} y \mathbf{K}' . (Figura 3.2). Estos son dos puntos no equivalentes en el espacio recíproco, y en su vecindad, la energía electrónica (E) es linealmente dependiente del vector de onda.

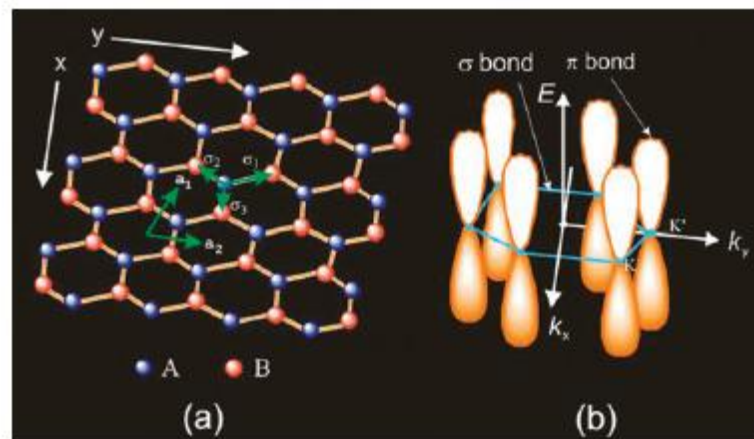


Figura 3.2 a) Estructura cristalina del grafeno: las dos subredes están marcadas con diferentes colores. b) Estructura de bandas del grafeno: la banda de conducción se cruza con la banda de valencia en los puntos \mathbf{K} y \mathbf{K}' [4].

Además el grafeno tiene portadores de carga de naturaleza particular. Éstos imitan las partículas relativistas y se comportan como fermiones Dirac sin masa, que pueden ser considerados como electrones que han perdido su masa de reposo m_0 o como neutrinos que adquirieron la carga electrónica e .

En la Figura 3.3, se observan los resultados para la estructura de bandas y la densidad de estados, obtenidos con la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT) [5]. El punto en el espectro de energía que coincide con el nivel de Fermi del sistema neutro se denomina punto de Dirac, el cual también es utilizado para el punto correspondiente en el espacio recíproco de la red hexagonal. En el punto de Dirac, la DOS es cero, pero al mismo tiempo, no hay ningún gap en la estructura de bandas, por lo que el grafeno es considerado como un semiconductor de gap cero.

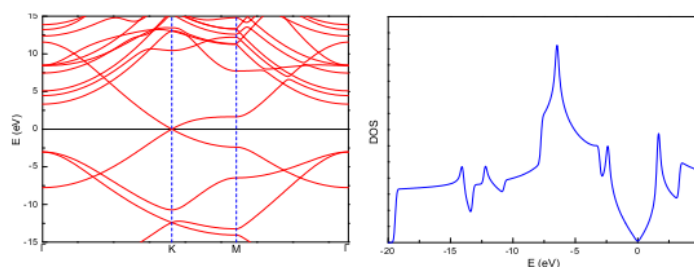


Figura 3.3 Estructura de bandas electrónicas (izquierda) y densidad de estados (derecha) para el grafeno intrínseco, calculadas con DFT. La energía de Fermi está seteada en cero [5].

En lo que respecta a sus propiedades ópticas, el grafeno presenta una transmitancia óptica de $\sim 97.7\%$ [6] que ha sido observada experimentalmente en el rango visible y disminuye linealmente con el incremento del número de láminas de grafeno. En relación a la espectroscopía Raman podemos decir que se ha utilizado para caracterizar el grafeno. El espectro Raman del grafeno incluye un pico G ubicado a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ y un pico 2D a $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.4 a, 514 nm), causado por la vibración en el plano. Esta espectroscopía puede usarse para controlar la calidad del grafeno, para determinar el número de monocapas que posee y los defectos que presenta examinando la forma, el ancho y la posición del pico 2D. Como se muestra en la Figura 3.4, el pico 2D cambia a valores de número de onda más altos y se hace más amplio para un número creciente de láminas [7].

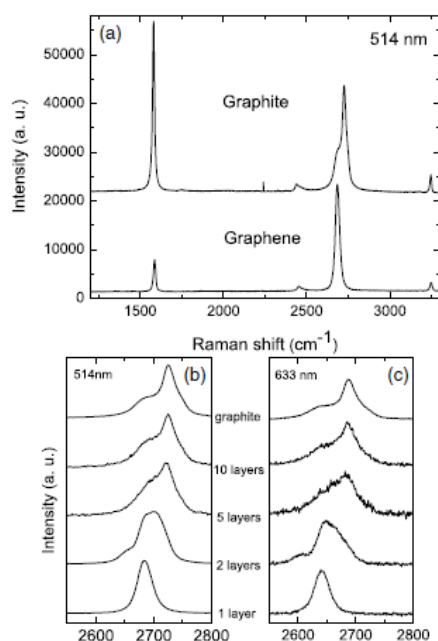


Figura 3.4 a) Comparación de espectros Raman a 514 nm para grafito y grafeno. b) Evolución de los espectros a 514 nm con el número de láminas. c) Evolución de los espectros Raman a 633 nm con el número de láminas [7].

Hasta el momento, se han discutido las propiedades del grafeno sin defectos estructurales. Sin embargo, la introducción de defectos tiene una profunda influencia en la mayoría de las propiedades del material, como por ejemplo, la estructura electrónica, ya que se introducen nuevos estados electrónicos cuasi localizados alrededor del nivel de Fermi [8]. En la Figura 3.5, se presentan ejemplos de defectos intrínsecos (defectos que no están causados por átomos ajenos al sistema), en particular la monovacancia, que será tratada en esta Tesis.

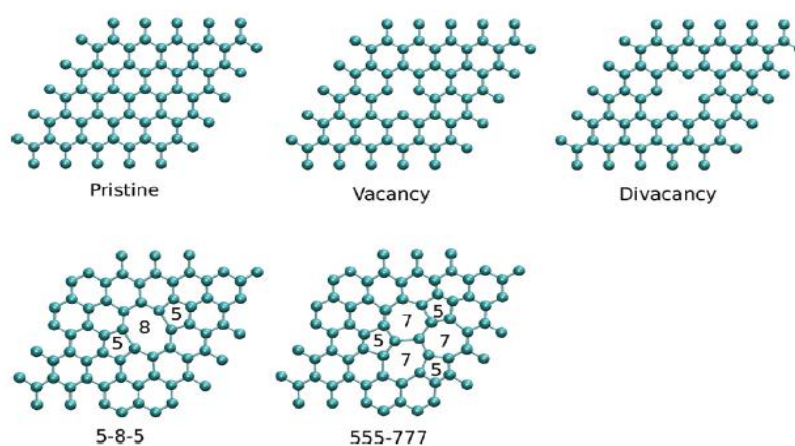


Figura 3.5 Distintas configuraciones estructurales del grafeno. Las primeras tres corresponden a los casos de grafeno puro, con vacancia simple y con dos vacancias, respectivamente. Los dos casos restantes pertenecen a grafenos con divacancia, cuyas estructuras se han reconstruido [9].

El dopado de grafeno con heteroátomos de los grupos III y V se ha empleado como un modo de obtener un gap no nulo, permitiendo adaptar el grafeno así modificado como material para el gate de los transistores de efecto de campo (Field Effect Transistors, FET) [10]. Específicamente, el nitrógeno es uno de los dopantes más eficientes de los materiales basados en carbono. En general se espera que el dopado sustitucional con nitrógeno de estos materiales produzca un estado donador en sus estructuras electrónicas. Cálculos recientes de la energía requerida para introducir un átomo de N en forma sustitucional en un sitio de la red de grafeno perfecta señalan que ésta resulta ser la forma más favorable energéticamente entre todas las configuraciones posibles de dopado. Los resultados de cálculo de estructura de bandas indican que los estados de impureza aparecen alrededor del nivel de Fermi como estados aceptores o donores, dependiendo de la geometría de las impurezas de N en el grafeno [11]. En la Figura 3.6 se muestran diversas configuraciones posibles de dopado con nitrógeno.

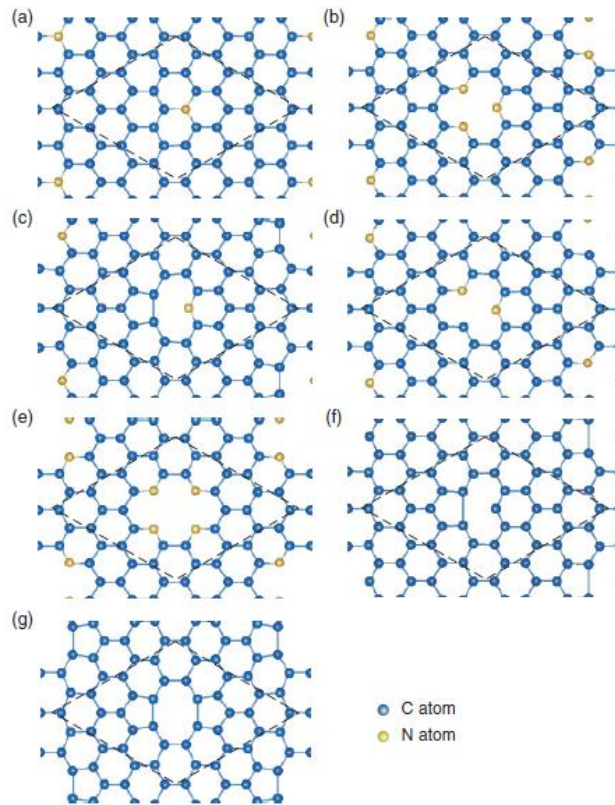


Figura 3.6 Configuraciones atómicas para grafeno con N y grafeno con defectos pero no podado: (a) defecto de nitrógeno sustitucional, (b) defecto trimerizado de tipo piridínico, (c) defecto monomérico de tipo piridínico, (d) defecto dimérico de tipo piridínico, (e) defecto tetramerizado de tipo piridínico, (f) monovacancia, (g) divacancia [11].

Debido a todas estas propiedades anteriormente nombradas, el grafeno y los nanomateriales basados en grafeno han atraído un gran interés para estudios biológicos. Varios nanomateriales basados en grafeno se han utilizado para fabricar biosistemas funcionalizados integrados con ácidos nucleicos, péptidos, proteínas e incluso células. Paralelo al avance de la ciencia de los nanomateriales y la biotecnología, se han realizado diversas nano/bio interfaces en las áreas de diseño de dispositivos biológicos, detección de biomoléculas, bioensayos y medicina molecular. El grafeno se ha empleado como sustrato para integrarse con varias biomoléculas y células (Figura 3.7). La modificación biológica a su vez beneficia al grafeno al mejorar su biocompatibilidad, solubilidad y selectividad. Por lo tanto, varios estudios se han centrado en la modificación y funcionalización del grafeno.

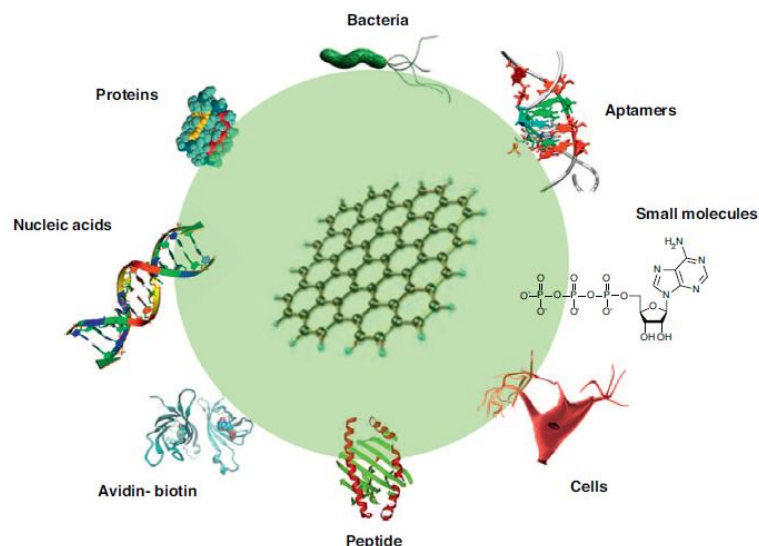


Figura 3.7 Funcionalización de grafeno con avidina-biotina, péptidos, ácidos nucleicos, proteínas, aptámeros, moléculas pequeñas, bacterias y células a través de adsorción física o conjugación química [1].

Se ha demostrado que el grafeno es un candidato prometedor para detectar una variedad de moléculas desde gases hasta biomoléculas. En términos generales se puede decir que la transferencia de carga entre las moléculas adsorbidas y el grafeno es responsable de la respuesta química. A medida que las moléculas se adsorben en la superficie del grafeno, se experimenta una transferencia de carga con el grafeno como donante o aceptor de electrones, lo que cambia el nivel de Fermi, la densidad del portador y la resistencia eléctrica del grafeno. Por ejemplo, Novoselov y col. realizaron un trabajo donde muestran un sensor basado en grafeno con la particularidad de poder detectar una molécula individual de gas [12]. Este dispositivo fue preparado mediante segmentación micromecánica de grafito en un sustrato de óxido de Si, seguido por la fabricación de electrodos de Ti/Au utilizando litografía por haz de electrones (Figura 3.8 a). Para evaluar el efecto de compuestos químicos gaseosos en este dispositivo de grafeno, se midió la respuesta a NO_2 , NH_3 , H_2O y CO , con una concentración fija de 1 ppm. En la Figura 3.8 b, la región I corresponde al dispositivo previo a la exposición a los compuestos químicos. En la región II, luego de 1 minuto de exposición, se comienzan a ver los cambios esperados, hasta que se llega a un nivel de saturación (región III). En la región IV, se puede ver cómo, luego de un templado en vacío, el dispositivo recupera su estado inicial.

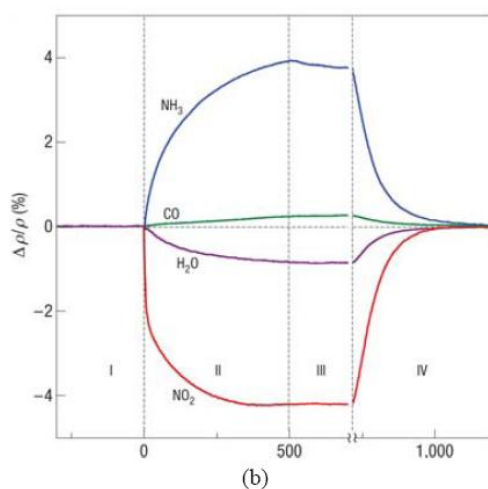
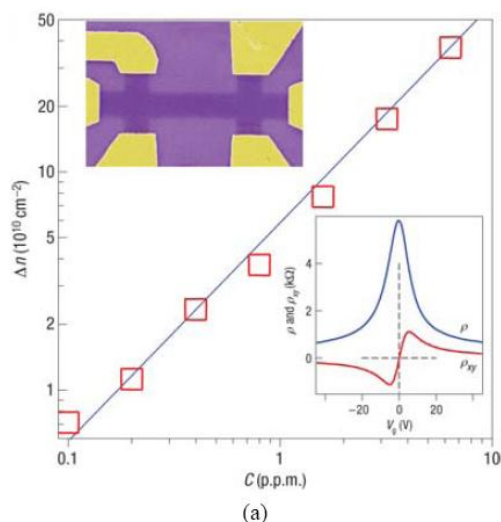


Figura 3.8 Medición eléctrica del sensor de gases de grafeno: a) concentración de los portadores de carga inducidos químicamente (Δn) en función de la concentración gaseosa); b) cambios en la resistividad ρ por exposición a diferentes gases [12].

El estudio teórico de la adsorción sobre grafeno y grafeno con vacancias ha sido objeto de numerosos trabajos. Por ejemplo, en el trabajo de Leenaerts y col. [13], se investigó la adsorción de H_2O , NH_3 , CO (moléculas no magnéticas) y NO_2 y NO (ambas paramagnéticas) en grafeno, utilizando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA (Generalized Gradient Approximation). Se utilizaron un modelo periódico y ondas planas, mediante el código ABINIT. Los resultados muestran que las distancias a la superficie del grafeno son relativamente altas (3-4 Å), mientras que las energías de adsorción obtenidas son bajas (décimas de eV). La intensidad de la interacción del dopado molecular se discutió recurriendo al concepto de la densidad de estados electrónicos y las posiciones en energía del último orbital molecular ocupado (HOMO) y del primer orbital molecular desocupado (LUMO) del adsorbato. La posición de estos orbitales, visible en la DOS, es prácticamente

independiente de la orientación y los sitios de adsorción de la molécula. En la Figura 3.9, se muestra el caso del H₂O.

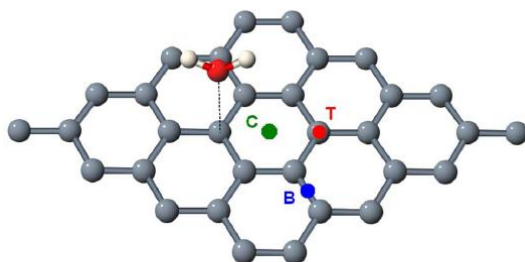


Figura 3.9 Celda de grafeno 4x4 con una molécula de H₂O adsorbida [13].

Los autores distinguieron dos mecanismos de transferencia de carga. Uno debido a la posición relativa del HOMO y el LUMO del adsorbato en la DOS (Figura 3.10). Si el HOMO está por encima del nivel de Fermi del grafeno puro (punto de Dirac), se producirá una transferencia de carga hacia el grafeno. Si el LUMO está por debajo del punto de Dirac, la transferencia de carga se producirá hacia la molécula. Y otro donde la transferencia de carga entre el adsorbato y el grafeno se determina sólo parcialmente por la mezcla del HOMO y el LUMO con los orbitales del grafeno (hibridización). Esta mezcla escala con el solapamiento de los orbitales interactuantes y la inversa de su diferencia de energía. La transferencia de carga entre los adsorbatos considerados y el grafeno resultó ser independiente de los sitios de adsorción, pero fuertemente dependiente de la orientación del adsorbato con respecto a la superficie del grafeno. Se encontró que el NO₂ sufre una transferencia de carga relativamente fuerte (-0.1 e), contrariamente al NO (0.02 e). En el caso del NO₂ en grafeno, el efecto se adjudica principalmente a que el LUMO se encuentra por debajo del punto Dirac, mientras que para el resto de los casos estudiados, se debe a la mezcla de los orbitales HOMO y LUMO con los orbitales del grafeno.

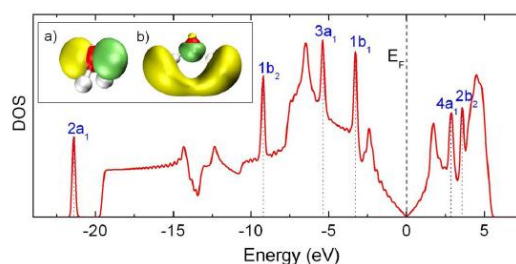


Figura 3.10 En la figura principal, se muestra la DOS del H₂O en grafeno. Las líneas punteadas muestran la posición de los orbitales moleculares de la molécula de agua. Dentro de la figura, se observa a) el HOMO y b) el LUMO del H₂O (los átomos de H están en blanco, mientras que el átomo de O está en rojo) [13].

En la referencia [14], se estudió en forma teórica la adsorción de varias moléculas de gas (H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , CO , NO_2 , NO , SO_2 , NH_3 , y N_2) sobre grafeno dopado con B, N, Al y S (Figura 3.11), usando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA, y empleando un modelo periódico y ondas planas, mediante el paquete quantum-ESPRESSO. Los resultados obtenidos para las energías de adsorción y las distancias molécula-grafeno se resumen en la Tabla 3.1, donde se puede observar que, en general, se trata de procesos exotérmicos. Para el grafeno dopado con B, N y S, las magnitudes de las energías de adsorción son, en su mayoría, menores a 0.5 eV, mientras que para el dopado con Al, resultaron mayores a 0.5 eV, y en algunos casos, mayores a 1 eV. Los casos más fuertes de adsorción correspondieron a distancias de alrededor de 2 Å, mientras que para el resto fueron mayores a 3 Å. En forma más específica, y tomando como condición límite para un enlace químico de significación el valor de -0.1 eV para la energía de adsorción, los resultados mostraron que solamente el NO y el NO_2 se enlazaron al grafeno dopado con B, mientras que sólo el NO_2 se enlazó al grafeno dopado con S. El grafeno dopado con Al es mucho más reactivo, por lo que enlaza la mayoría de los gases, incluido el O_2 , mientras que el grafeno dopado con N muestra una baja reactividad, enlazando NO_2 , SO_2 y O_2 .

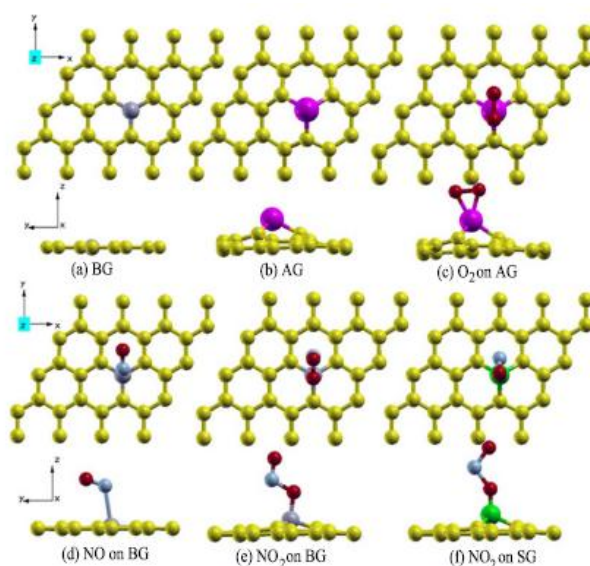


Figura 3.11 Configuraciones más estables de a) BG, b) AG, c) AG con O_2 adsorbido, d) BG con NO adsorbido, e) BG con NO_2 adsorbido y f) SG con NO_2 adsorbido (BG, AG, SG indican dopado con B, Al y S, respectivamente) [14].

Tabla 3.1 Energías de adsorción E_a (eV) y distancias más cortas entre la molécula y el átomo dopante, para las configuraciones más estables de los cuatro casos de grafeno dopado [14].

		NO	NO ₂	NH ₃	CO	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	O ₂	H ₂	N ₂
B-doped	E_a	-0.341	-0.325	-0.016	-0.019	-0.007	-0.040	-0.030	-0.01	-0.014	-0.004
	d	2.38	1.56	3.37	3.81	3.57	3.73	3.63	3.45	3.22	4.11
N-doped	E_a	-0.093	-0.260	-0.015	-0.013	-0.025	-0.060	-0.189	-0.149	-0.008	0.017
	d	3.56	3.03	3.49	3.89	3.27	3.47	3.21	3.30	3.22	4.02
Al-doped	E_a	-1.351	-2.476	-1.374	-0.662	-0.218	-0.809	-1.538	-1.661	-0.013	-0.202
	d	1.90	1.79	2.03	2.05	2.10	1.99	1.79	1.88	2.92	1.98
S-doped	E_a	-0.122	-0.831	-0.003	-0.006	-0.004	-0.019	-0.092	-0.034	-0.006	-0.0001
	d	2.89	1.47	4.03	4.15	3.60	3.88	3.224	3.45	3.60	4.20

3.2 Óxido de grafeno

Uno de los métodos más prácticos para producir grafeno en cantidades significativas se basa en reducción de hojas de óxido de grafeno, como se detallará luego [15]. Pero ello requiere la disponibilidad de este último material. El óxido de grafeno (GO) se puede sintetizar por los métodos Brodie, Staudenmaier o Hummers [16] o alguna variación de ellos. Los tres implican la oxidación del grafito a varios niveles [17]. Brodie y Staudenmaier usaron una combinación de clorato potásico (KClO₃) con ácido nítrico (HNO₃) para oxidar el grafito y el método de Hummers implica el tratamiento de grafito con permanganato de potasio (KMnO₄) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). La Figura 3.12 muestra una estructura propuesta para el GO que es avalada por estudios de resonancia magnética nuclear de estado sólido (SSNMR) con marcación de ¹³C. Este modelo fue propuesto por Lerf y Klinowski [18,19]; el mismo es esencialmente no estequiométrico, donde el plano de carbono está decorado con grupos funcionales hidroxilo y epoxi. Los grupos carbonilo también están presentes, muy probablemente como ácidos carboxílicos a lo largo del borde de la hoja, pero también como defectos orgánicos de carbonilo dentro de la hoja.

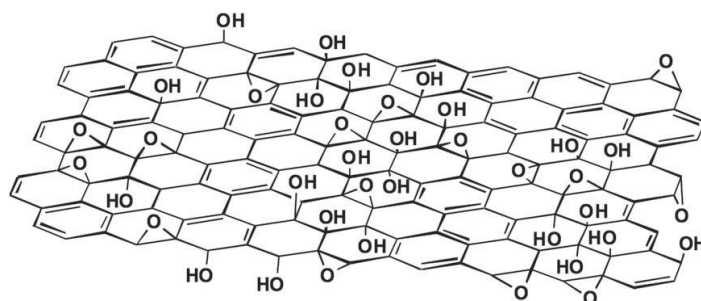


Figura 3.12 Estructura del óxido de grafeno (con la omisión de grupos minoritarios tales como carboxilo, carbonilo, éster, que se ubican en la periferia de la hoja de GO) [19].

Una hoja ideal de grafeno consiste en átomos de carbono enlazados sp^2 con forma trigonal; en cambio las hojas GO consisten además de átomos de carbono sp^3 unidos tetraédricamente, que son desplazados ligeramente por encima o por debajo del plano del grafeno [15]. La superficie de GO presenta varias regiones defectuosas probablemente debido a la presencia de oxígeno y otras regiones no oxidadas donde la mayoría de los átomos de carbono conservan la hibridación sp^2 .

En relación a la conductividad eléctrica del GO, podemos decir que la funcionalización rompe la estructura conjugada y la deslocalización de los electrones π , lo que resulta en una disminución de la movilidad y la concentración de los portadores. Aunque hay áreas conjugadas en GO, la conductividad de largo alcance está bloqueada por la ausencia de vías de filtración entre grupos de carbonos sp^2 . Como resultado, las hojas o películas GO sintetizadas son aislantes y exhiben una resistencia de aproximadamente 10^{12} Ω/sq o superior. Por lo tanto, la reducción de GO para obtener grafeno no solo se refiere a eliminar los grupos que contienen oxígeno unidos al grafeno y eliminar defectos de la red sino que también está destinado a recuperar la conductividad eléctrica y otras propiedades del grafeno. En la Tabla 3.2 se resume la conductividad eléctrica y la relación C/O de GO reducido por distintos métodos.

Tabla 3.2 Comparación del efecto reductor de GO por diferentes métodos [15].

Ref. no.	Reduction method	Form	C/O ratio	σ (S/cm)
[56]	Hydrazine hydrate	Powder	10.3	2
[69]	Hydrazine reduction in colloid state	Film	NA ^b	72
[70]	150 mM NaBH ₄ solution, 2 h	TCF	8.6	0.045
[71]	Hydrazine vapor	Film	~8.8	NG
	Thermal annealing at 900 °C, UHV ^a		~14.1	NG
[55]	Thermal annealing at 1100 °C, UHV	TCF	NA	~10 ³
[72]	Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂	TCF	NA	727
[42]	Multi-step treatment:	Powder	(I) 4.78	(I) 0.823
	(I) NaBH ₄ solution		(II) 8.57	(II) 16.6
	(II) Concentrated H ₂ SO ₄ 180 °C, 12 h		(III) >246	(III) 202
	(III) Thermal annealing at 1100 °C in Ar/H ₂			
[73]	Vitamin C	Film	12.5	77
	Hydrazine monohydrate		12.5	99.6
	Pyrogallol		NA	4.8
	KOH		NA	1.910 ⁻³
[58]	55% HI reduction	Film	>14.9	298

^a UHV: ultra high vacuum.
^b NA: not available.

Dentro de los métodos de reducción de GO más conocidos se encuentra por ejemplo el calentamiento térmico a más de 2000 °C. Este mecanismo permite exfoliar el óxido de grafito y obtener grafeno. El mecanismo de exfoliación es principalmente la expansión repentina de los gases de CO o CO₂ que se produjeron en los espacios entre las láminas de grafeno durante el calentamiento rápido. El rápido aumento de temperatura hace que los

grupos funcionales que contienen oxígeno unidos en el plano de carbono se descompongan en gases que crean una enorme presión entre las capas apiladas. Las hojas exfoliadas se pueden identificar directamente como grafeno (o grafeno químicamente derivado) en lugar de GO, lo que significa que el proceso de calentamiento rápido no solo produce la exfoliación del óxido de grafito sino que también reduce las láminas funcionalizadas de grafeno al descomponer los grupos que contienen oxígeno a temperatura elevada. Este doble efecto hace que la expansión térmica del óxido de grafito sea una buena estrategia para producir grafeno a granel.

Otro de los métodos de reducción de GO más comúnmente utilizados es a través de reactivos químicos. Por lo general, la reducción puede realizarse a temperatura ambiente o mediante calentamiento moderado. Por ejemplo el compuesto hidracina fue reportado por primera vez por Stankovich y col. [20] con el objeto de preparar grafeno derivado químicamente. Luego se utilizaron reactivos como NaBH_4 que demostraron ser más efectivos que la hidracina [21]. El ácido ascórbico o vitamina C también se lo considera un excelente sustituto de la hidracina [22]. Tiene ciertas ventajas como ser no tóxico en contraste con la hidracina y una mayor estabilidad química en agua comparado con el NaBH_4 . Recientemente Pei y col. [23] informaron sobre el HI como agente reductor fuerte de GO. La película de GO reducida por HI tiene buena flexibilidad e incluso presenta una mejor resistencia a la tracción comparada con los resultados obtenidos con hidracina.

3.3 Sustratos metálicos

La adsorción de moléculas sobre sustratos sólidos comprendiendo metales nobles es un tema de mucho interés práctico ya que estos sustratos metálicos son importantes debido a su papel en catálisis, nanoestructuración superficial, nuevos materiales electrónicos, y ciencia médica. Se han realizado muchos esfuerzos para comprender el vínculo formado entre las moléculas orgánicas y estos sustratos metálicos porque el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies metálicas de metales nobles permite el desarrollo y la mejora de materiales funcionalizados. Recientemente se ha visto un renovada actividad por estudiar la adsorción de moléculas relativamente complejas como aquellas con grupos tioles sobre sustratos basados en los elementos del grupo IB (Cu, Ag, Au) ya que estos sistemas son cada vez más vistos como los elementos básicos para ensamblar nano-arquitecturas con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas específicas (Self-Assembled Monolayers, SAMs) [24].

En el trabajo de Romaner y col. [25] se consideró una molécula de gran tamaño llamada 3,4,9,10- perileno-tetracarboxílico ácido dianhídrido (PTCDA) y se estudió su adsorción sobre distintos metales tales como Cu(111), Au(111) y Ag(111) a través de la teoría DFT. Se utilizaron distintos funcionales entre ellos el funcional no local vdW-DF que permite describir interacciones dispersivas. En la Figura 3.13 se observa una vista superior de una monocapa de PTCDA adsorbida sobre Ag (111).

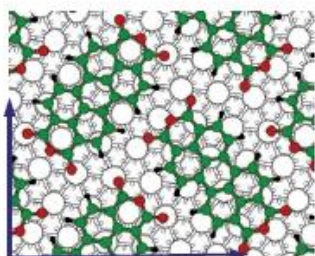


Figura 3.13 Vista superior de la molécula PTCDA adsorbida en la superficie de Ag (111). (Círculos blancos: átomos de metal, círculos verdes: átomos de carbono, círculos rojos: átomos de oxígeno, círculos negros: átomos de hidrógeno) [25].

Cuando una monocapa molecular se adsorbe sobre un sustrato metálico, se producen interacciones, que causan reordenamientos en la estructura electrónica de ambos componentes. Estos reordenamientos pueden ser descritos como una redistribución en la densidad de electrones en el espacio real o como una hibridación de los estados moleculares y metálicos. El primer efecto se puede conectar directamente con las modificaciones de la función de trabajo que se produce luego de la adsorción mientras que el último revela cambios en la alineación orbital y en la ocupación electrónica. La función trabajo se define como:

$$\phi = E_{\text{vac}} - E_{\text{Fermi}} \quad (3.1)$$

donde E_{vac} es el nivel de vacío. En el trabajo citado, en el caso de la superficie de Ag se produce un incremento de la función trabajo, pero ésta disminuye para Cu y Au. Además, los cálculos que emplean el funcional vdW-DF revelan que las interacciones dispersivas son importantes, dando energías de enlace que se consideran razonables pero con distancias de enlace mayores que los experimentos.

La investigación de la adsorción de moléculas orgánicas complejas en superficies metálicas de metales nobles demanda el conocimiento profundo de las causas de la interacción molécula-sustrato. En este contexto, otro trabajo interesante basado en cálculos

DFT donde se estudia el comportamiento de las caras (110) de Ag y de otros metales como Cu y Au, es el llevado a cabo por el grupo de Rauls y col. [26]. Estos autores encararon el estudio de la adsorción de la molécula de adenina sobre estas superficies. Los cálculos DFT-GGA predicen configuraciones de adsorción similares en todas las superficies. La orientación en la que la molécula se une mediante dos átomos de nitrógeno al sustrato (O2) se favorece energéticamente en una orientación en la que la unión se produce únicamente a través del nitrógeno del grupo amino (O1). Esto puede verse en la Figura 3.14. La diferencia de energía entre estas dos configuraciones aumenta cuando se incluye el efecto de las fuerzas de dispersión. Esto se debe a que la configuración más estable es la más plana y en esta orientación los anillos aromáticos de la molécula están más cerca de la superficie del metal, incrementando el número de interacciones de dos cuerpos.

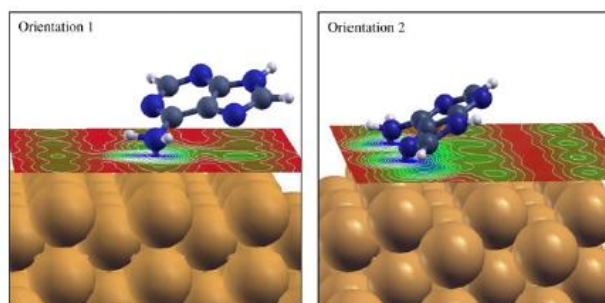


Figura 3.14 Vista esquemática de las dos orientaciones de adsorción más estables O1 y O2 de la adenina en la superficie de Cu (110). Los átomos de carbono se muestran en gris, el nitrógeno en azul, el hidrógeno en blanco, átomos de la superficie de cobre se muestran en amarillo [26].

Los autores reportan que la interacción covalente molécula-sustrato es más fuerte para Cu en comparación con los metales más nobles Ag y Au. La contribución electrostática a la interacción molécula-sustrato es apreciable, pero de naturaleza compleja. Está determinada tanto por la transferencia de carga del sustrato a la molécula como por términos dipolares que introducen una fuerte dependencia con la orientación molecular. La transferencia de carga electrónica hacia el sustrato es mayor para Au que para los sustratos de Ag y Cu. El carácter covalente más fuerte de la unión sustrato-adsorbato en el caso de Cu en comparación con Ag y Au también se evidencia en una dependencia más fuerte de la energía de adsorción con la orientación de la molécula. Por otra parte, con el fin de evaluar las distintas superficies, se calculó la función trabajo. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de la función trabajo para las distintas superficies limpias, las cuales están de acuerdo con valores experimentales. También se encuentran los valores de la función trabajo luego de la

adsorción de adenina. Se puede observar que la adsorción de la molécula produce una disminución del valor de la función trabajo en todos los casos. Por ejemplo, para Ag (110) el valor de ϕ disminuye desde 4.27 a 4.15-4.16 eV.

Tabla 3.3 Valores calculados para la función trabajo de las superficies metálicas limpias y las superficies con la molécula adsorbida en las dos orientaciones diferentes (Valores en eV) [26].

ϕ	Cu	Ag	Au
Clean	4.47	4.27	5.06
O1	4.22	4.16	4.94
O2	4.20	4.15	4.93

Por último podemos citar el trabajo realizado por el grupo de Simpson y col. [27] que estudió mediante DFT y un método de “slab” la interacción del zwitterión p-benzoquinonemonoimina (ZI), ilustrado en la Figura 3.15, con las superficies de Cu (111), Ag (111) y Au (111). Se determinó que tras la adsorción sobre la superficie de Cu (111), los enlaces simples C-C dentro del zwitterión ZI se contraen en aproximadamente un 6%. El análisis de los resultados reveló que el acortamiento del enlace se produce como resultado de la retrodonación de los orbitales de simetría s y d del Cu hacia el orbital desocupado más bajo (LUMO) del ZI. Este último orbital es π^* -antienlazante a través de la molécula, y π -enlazante a través del enlace C-C que se acorta. Dicha retrodonación desde la superficie metálica al LUMO de ZI es mayor en Cu (111) que en Ag (111) y Au (111). Por lo tanto en Ag (111) y Au (111) la contracción del enlace C-C disminuye.



Figura 3.15 Izquierda: HOMO (en azul-rojo) y LUMO (en violeta-verde) de ZI. Derecha: estructura de Lewis del ZI neutro y con una carga de $-2e$ [27].

Referencias

- [1] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, “Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology,” *Trends Biotechnol.*, vol. 29, no. 5, pp. 205–212, 2011.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.

- A. F. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669.
- [3] L. L.D, *Phys. Z. Sowjetunion*, no. 11, p. 26, 1937.
- [4] D. Chen, L. Tang, and J. Li, “Graphene-based materials in electrochemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, pp. 3157–3180, 2010.
- [5] O. Leenaerts, Tesis Doctoral: “An ab initio study of the adsorption of atoms and molecules graphene”,
- [6] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924
- [7] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 1–4.
- [8] V. M. Pereira, F. Guinea, J. M. B. Lopes Dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. Castro Neto, “Disorder induced localized states in graphene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 3, pp. 27–30, 2006.
- [9] Fampiou, I., & Ramasubramaniam, A. (2012). Binding of Pt nanoclusters to point defects in graphene: Adsorption, morphology, and electronic structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(11), 6543–6555.
- [10] Denis, P. A. (2010). Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur. *Chemical Physics Letters*, 492(4–6), 251–257.
- [11] Fujimoto, Y., & Saito, S. (2011). Formation, stabilities, and electronic properties of nitrogen defects in graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(24), 1–7.
- [12] F. Schedin et al., “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–5, 2007.
- [13] O. Leenaerts, B. Partoens, and F. M. Peeters, “Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 12, p. 125416, Mar. 2008.
- [14] J. Dai, J. Yuan, and P. Giannozzi, “Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 23, pp. 9–11, 2009.
- [15] Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.
- [16] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [17] Y. Zhu et al., “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [18] Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited ¹. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482.

- [19] He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287(1–2), 53–56.
- [20] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565.
- [21] Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S., Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987–1992.
- [22] Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432.
- [23] Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., & Cheng, H. M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15), 4466–4474.
- [24] Xue, Y., Li, X., Li, H., & Zhang, W. (2014). Quantifying thiol–gold interactions towards the efficient strength control. *Nature Communications*, 5, 1–9.
- [25] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, and C. Ambrosch-Draxl, “Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111),” *New J. Phys.*, vol. 11, no. 111, 2009.
- [26] E. Rauls, S. Blankenburg, and W. G. Schmidt, “DFT calculations of adenine adsorption on coin metal (110) surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 13, pp. 2170–2174, 2008.
- [27] Simpson, S., Hooper, J., Miller, D. P., Kunkel, D. A., Enders, A., & Zurek, E. (2016). Modulating Bond Lengths via Backdonation: A First-Principles Investigation of a Quinonoid Zwitterion Adsorbed to Coinage Metal Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(12), 6633–6641.

Capítulo 4: Métodos teóricos

La simulación teórica de procesos químicos sobre superficies se plantea como una alternativa para obtener información que no es fácilmente accesible a través de técnicas experimentales. El gran incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos eficaces, está convirtiendo a la denominada “Química Computacional” en un área de importancia en aumento tanto en Ciencia de Superficies como en Catálisis Heterogénea y para estudiar la fisicoquímica de moléculas y sistemas biológicos. Los métodos teóricos permiten explicar la naturaleza del enlace adsorbato-superficie y obtener propiedades importantes como sitios preferenciales de adsorción del adsorbato, superficies de energía potencial, frecuencias de vibración, caminos de reacción, barreras energéticas y otras propiedades interesantes.

Dentro de los métodos teóricos se destacan la mecánica y la dinámica molecular, que plantean estudiar los sistemas desde la física clásica, y por otro lado los métodos mecano-cuánticos. Dentro de estos últimos se encuentran los cálculos ab-initio o de primeros principios, donde se resuelve directamente la ecuación de Schrödinger; los cálculos semi-empíricos, que resuelven la ecuación de Schrödinger pero con aproximaciones que utilizan parámetros obtenidos de forma empírica, y los cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*), donde se resuelve el problema de autoestados y autoenergías del hamiltoniano multielectrónico utilizando un funcional que depende de la densidad electrónica. Este último tipo de cálculos es el que se utilizó en la presente tesis.

Como podemos ver existen muchos métodos de cálculo con distintos niveles de complejidad. Pero el método DFT se ha popularizado en estos últimos años para el estudio de sistemas de tamaño considerable, no sólo superficies, sino también complejos de metales de transición y moléculas orgánicas. Este amplio campo de aplicación tiene su origen en su versatilidad y en su eficiencia computacional, dando en muchos casos resultados comparables con métodos post-Hartree Fock, más sofisticados. En este capítulo se expondrán resumidamente las principales características de DFT, no sin antes repasar algunos conceptos básicos de la Mecánica Cuántica aplicada a átomos y moléculas.

4.1 Métodos mecano-cuánticos

Según la Mecánica Cuántica, la energía y las propiedades de un sistema molecular pueden determinarse resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

donde H es el operador de energía (hamiltoniano) del sistema y da cuenta de la energía cinética de los núcleos y de los electrones, así como de los términos de energía potencial debidos a la interacción entre las partículas; E es la energía del sistema y Ψ la función de estado (o función de onda) que contiene toda la información accesible del sistema y depende de todas las coordenadas de las partículas (incluidas las de spin).

El hamiltoniano puede escribirse como la suma del operador de energía cinética y el operador de energía potencial:

$$H = T + V = T_e + T_N + V_{ee} + V_{NN} + V_{Ne} \quad (4.2)$$

donde se separan las contribuciones de cada operador. Los dos primeros términos corresponden a los operadores de energía cinética de los electrones y de los núcleos, respectivamente. El tercero es el operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón, el cuarto de repulsión núcleo-núcleo y el quinto de atracción electrón-núcleo.

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse para sistemas que contengan varios electrones de manera que hay que acudir a distintas aproximaciones de diferente grado. El término *ab initio* indica que la resolución de dicha ecuación se hace a partir de primeros principios.

Como la solución analítica exacta de la ecuación de Schrödinger es desconocida incluso para átomos o moléculas muy sencillas es necesario recurrir a métodos aproximados. Una de las primeras aproximaciones que se aplica para la resolución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer [1] que radica en desacoplar el movimiento de electrones y núcleos. Sabemos que los electrones como los iones en un sólido están sometidos a fuerzas de la misma magnitud, pero al ser la masa de los iones mucho mayor que la de los electrones, esta aproximación supone que el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse de forma independiente. De esta manera, se simplifican los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolviendo únicamente la ecuación electrónica. La energía cinética de los electrones no depende del movimiento de los núcleos y la repulsión entre núcleos es una constante para una determinada configuración nuclear. Por consiguiente el problema se reduce

considerablemente, se debe resolver el hamiltoniano electrónico y la función de onda multielectrónica, la cual depende solo mediante un parámetro de las posiciones de los núcleos atómicos.

De esta manera, la aproximación de Born-Oppenheimer permite reducir el hamiltoniano total a uno de tipo puramente electrónico:

$$H^{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (4.3)$$

o de forma explícita y utilizando unidades atómicas:

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

El uso de este hamiltoniano nos permite reescribir la ec. (4.1) como:

$$H^{el} \Psi^{el}(r, R) = E^{el}(R) \Psi^{el}(r, R) \quad (4.5)$$

donde $\Psi^{el}(r, R)$ es la función de estado electrónica y E^{el} es la energía electrónica efectiva. $\Psi^{el}(r, R)$ depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (r) y paraméricamente de las coordenadas nucleares (R). Para cada estructura geométrica de los núcleos R tenemos una $\Psi^{el}(r, R)$ diferente.

La energía total del sistema resulta entonces de sumar a la energía electrónica la repulsión nuclear:

$$E_{tot} = E^{el} + V_{NN} = E^{el} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (4.6)$$

Dado que la función de onda Ψ de una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de spin, el cálculo de las propiedades en una molécula de muchos átomos resulta muy complicado. La resolución exacta de la ec. (4.5) utilizando el hamiltoniano (4.4) no es posible en sistemas para sistemas con varios electrones debido a los términos de interacción electrónica $(r_{ij})^{-1}$, de modo que hay que acudir a nuevas

aproximaciones. La más drástica consiste en despreciar dicha interacción y considerar un modelo de partículas *independientes* o *no interactuantes*.

En lo que sigue rescribimos la ec. (4.4) agrupando los operadores monoeléctricos (que son los dos primeros: el de energía cinética y el de atracción electrón-núcleo) en un solo término:

$$H = \sum_i^n h(i) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.7)$$

donde hemos omitido el superíndice "el" y se da por sobreentendido. Despreciando el último término (para un sistema de electrones no interactuantes) tenemos:

$$H_0 = \sum h(i) \quad (4.8)$$

donde cada uno de estos operadores poseen un conjunto de funciones propias monoeléctricas (u orbitales) según:

$$h(i)\psi(r) = \varepsilon\psi(r) \quad (4.9)$$

La ventaja que posee esta simplificación es que ahora la función de estado total es separable y puede escribirse como un producto de funciones de onda de cada partícula (producto de Hartree):

$$\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_n; R) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n) \quad (4.10)$$

de manera de satisfacer $H_0\psi_0 = E_0\psi_0$, con $E_0 = \sum \varepsilon_k$.

La descripción completa de los electrones requiere además la especificación de su spin, que se representa mediante dos funciones de spin $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, siendo ω las coordenadas de spin. La función de estado de un electrón que describe su distribución espacial y su spin, recibe el nombre de orbital-spin, $\chi(x)$, donde con x denota la dependencia con las coordenadas espaciales y de spin. A partir de cada orbital espacial $\psi(r)$ se pueden formar dos orbitales-spin: $\psi(r)\alpha(\omega)$ y $\psi(r)\beta(\omega)$, de manera que, en realidad, el producto de Hartree no es un producto de orbitales, sino de orbitales-spin.

donde $v^{HF}(i)$ es el potencial promedio que ejerce sobre el electrón i el resto de los electrones, y $f(i)$ es un operador efectivo monoeléctrico que recibe el nombre de operador de Fock.

Este es el *método Hartree-Fock (HF)*, que es uno de los métodos aproximados más sencillos para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otros métodos *ab-initio* más eficaces.

La ventaja que posee el operador de Fock radica en que al ser monoeléctrico da lugar a ecuaciones de valores propios:

$$f(i)\chi(i) = \varepsilon\chi(x_i) \quad i=1,2,\dots,n \quad (4.13)$$

Como el potencial de Hartree Fock $v^{HF}(i)$ para el electrón i depende de la distribución espacial de los demás electrones, el sistema de ecuaciones es no lineal y debe resolverse en forma iterativa. La manera de resolver este sistema se conoce como método autoconsistente (SCF, *self consistent field*). La idea básica es la siguiente: a partir de un conjunto inicial de orbitales-spin se calcula el campo promedio experimentado por cada electrón y se resuelven las ecuaciones de HF. Ello da lugar a nuevos orbitales-spin que se utilizan para determinar nuevos campos promedio. El procedimiento se repite hasta que los orbitales-spin de entrada sean los mismos que los de salida.

La esencia del método HF es reemplazar el problema de muchos electrones por un problema uni-eletrónico en el cual la interacción entre los electrones se trata como promedio. La resolución de las ecuaciones de HF da lugar a un conjunto de orbitales-spin $\{\chi_k\}$ y un conjunto correspondiente de energías $\{\varepsilon_k\}$. Los orbitales-spin de menor energía constituyen los orbitales ocupados y el resto los virtuales o vacantes. El determinante de Slater, formado por los orbitales-spin ocupados que surge de la resolución de las ecuaciones de HF, constituye la función de onda total de HF para el estado fundamental del sistema.

Cuando todos los orbitales moleculares están doblemente ocupados, no es necesario establecer las ecuaciones de HF en términos de orbitales-spin, sino que basta con considerar la parte espacial. Cada orbital ψ está ocupado por dos electrones con spines opuestos:

$$f(1)\psi(1) = \varepsilon_\alpha\psi(1) \quad \alpha=1,2,\dots,n/2 \quad (4.14)$$

Por otra parte, el operador de Fock puede expresarse por medio de dos nuevos operadores:

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (4.15)$$

donde J_j es el operador de Coulomb y representa la interacción clásica entre los electrones. Este operador da lugar a las integrales de Coulomb J_{ij} :

$$J_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle \quad (4.16)$$

Por su parte, K_j recibe el nombre de operador de intercambio y a diferencia del anterior, éste no tiene significado físico, sino que surge de la necesidad de respetar el principio de antisimetría. Las energías a la que da lugar son del tipo:

$$K_{ij} = \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | 1/r_{ij} | \psi_i(2)\psi_j(1) \rangle \quad (4.17)$$

La energía electrónica del sistema se obtiene como el valor esperado del hamiltoniano electrónico:

$$E_{SCF} = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle \quad (4.18)$$

Este método es relativamente simple de implementar para átomos, ya que su simetría esférica permite que las ecuaciones de HF se puedan resolver numéricamente. Sin embargo, para sistemas moleculares esto resulta muy complejo de aplicar. En 1951, C.J. Roothaan (EE.UU) y G.G. Hall (Inglaterra) combinaron las ideas de Hartree y Fock con la hipótesis de que los orbitales moleculares se pueden expresar como una combinación lineal de funciones de base que pueden ser orbitales atómicos (CLOA, combinación lineal de orbitales atómicos):

$$\psi_j = \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} c_{\mu j} \quad (4.19)$$

Las funciones ϕ_μ constituyen el conjunto de base o simplemente *la base*. Los coeficientes $c_{\mu j}$ se determinan aplicando el principio variacional.

La limitación más grave del método SCF radica en que describe la repulsión electrón-electrón a través de un campo promedio y por lo tanto, desprecia la interacción instantánea que hace que un electrón permanezca siempre alejado de los demás; es decir, su movimiento está correlacionado.

La correlación puede introducirse utilizando funciones monoeléctricas si se construye una función de estado que posea la flexibilidad necesaria para permitir que los electrones puedan permanecer alejados entre sí. Esto significa que se precisa de funciones en regiones del espacio diferentes a las cubiertas por las funciones SCF. Puesto a que estas últimas se refieren a los orbitales ocupados, se puede acceder a otras regiones del espacio si se introducen los orbitales virtuales, es decir, aquellos no ocupados en la función de referencia SCF. Esto se consigue mezclando configuraciones mediante el procedimiento conocido como *interacción de configuraciones* (CI, *Configuration Interaction*).

La limitación de los métodos *ab-initio* es que necesitan un alto costo computacional el cual crece exponencialmente con el número de electrones (n) en el sistema. (Por ejemplo, Hartree Fock escala con n^4 , y HF con interacción de configuraciones escala con n^7 ó n^8).

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) creó una alternativa a estos métodos debido a que el costo computacional es menor y además se logró reducir el número de variables de $3N$ a simplemente 3 , siendo N el número de electrones del sistema. Además, los métodos basados en DFT introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo de esta forma resultados muy satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en DFT estén siendo tan utilizados en Química Computacional.

En este trabajo de tesis se utilizó la teoría del funcional de la densidad para desarrollar los cálculos teóricos, por lo cual es el único método que se describe en detalle.

4.2 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

El método utilizado en esta tesis se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT), que nos permite determinar las propiedades del estado fundamental de un gran número de sólidos.

La metodología asociada a la teoría DFT permite introducir los efectos de correlación electrónica de una forma alternativa a como lo hacen los métodos *ab-initio* convencionales.

En esta aproximación, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico se expresa a partir de la densidad electrónica $\rho(r)$, en lugar de referirse a la función de onda del sistema Ψ . Los métodos convencionales utilizan la función de onda para hallar la densidad electrónica. En principio, expresar a la energía en función de $\rho(r)$ supone una gran ventaja, dado que la densidad electrónica es sólo función de tres variables (x, y, z), mientras que la función de onda de un sistema de n -electrones es función de $3n$ variables. Esta teoría está basada en los teoremas de Pierre Hohenberg y Walter Kohn (1964), y el teorema de Walter Kohn y Lu Sham (1965) [4,5].

La $\rho(r)$, llamada “función densidad electrónica” o “función distribución de la densidad electrónica”, es una función tridimensional. Se define $\rho(r)dr$ como la probabilidad de encontrar un electrón en un pequeño elemento de volumen dr en un punto del espacio r .

La normalización de $\rho(r)$ requiere que:

$$\int \rho(r)dr = n \quad (4.20)$$

donde n es el número total de electrones.

4.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en el estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta forma la energía del estado fundamental puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. El problema se simplifica debido a que reemplazamos el problema de buscar la función de onda que depende de $3n$ variables por el de buscar la densidad electrónica que depende únicamente de las tres coordenadas espaciales.

Llamemos $v(r_i)$ a la función energía potencial de la interacción entre el electrón i localizado en la posición r y los núcleos. Depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i de ese electrón y de las coordenadas del núcleo:

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4.21)$$

donde $r_{i\alpha}$ es la distancia electrón-núcleo. Ya que la ecuación de Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, $v(r_i)$ es sólo función de x_i, y_i, z_i . En DFT, $v(r_i)$ se denomina *potencial externo* que actúa sobre el electrón i , ya que está producido por cargas externas al sistema de electrones.

Una vez especificado el potencial externo $v(r_i)$ y el número de electrones, según lo visto en la sección 4.1, se podrían determinar las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica (4.5). En particular la función de onda electrónica para el estado fundamental, ψ_0 , de una molécula de n electrones es una autofunción del hamiltoniano puramente electrónico (ec. 4.5). Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(x, y, z)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y el número de electrones. De aquí que ρ_0 fija el hamiltoniano electrónico molecular y por lo tanto la función de onda para el estado fundamental, la energía y otras propiedades moleculares. Así la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de $\rho_0(x, y, z)$ y se expresa como:

$$E_0 = E_v[\rho_0(x, y, z)] \quad (4.22)$$

donde el subíndice “v” enfatiza la dependencia de E_0 con el potencial externo $v(r_i)$, el cual es diferente para cada molécula.

Tomando los valores medios para el estado fundamental en la ecuación (4.3) tenemos:

$$\bar{E}^{el} = \bar{T} + \bar{V}_{Ne} + \bar{V}_{ee} \quad (4.23)$$

Cada uno de estos valores medios es una propiedad determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, la que a su vez está determinada por ρ_0 . Dado que cada una de estas propiedades es un funcional de ρ_0 , podemos expresar la energía electrónica total del sistema de n electrones en términos de la densidad electrónica como:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (4.24)$$

El valor medio $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ es conocido, ya que

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N v_i(r_i) \right| \Psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (4.25)$$

donde $v(r)$ es la función energía potencial presentada en (4.21). En cambio, los funcionales de la energía cinética y de la repulsión electrónica, $\bar{T}[\rho_0]$ y $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$, son desconocidos aunque independientes del potencial externo. Reemplazando en la ecuación (4.23) queda:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (4.26)$$

Para resolver la ecuación (4.25) fue necesario un segundo teorema, el *teorema Variacional de Hohenberg-Kohn*, en el cual se demuestra que para una función densidad de prueba cualquiera $\rho_{prueba}(r)$ que satisface:

$$\int \rho_{prueba}(r) dr = N \quad (4.27)$$

y

$$\rho_{prueba}(r) \geq 0 \text{ para todo } r, \quad (4.28)$$

se cumple:

$$E_0 \leq E_v[\rho_{prueba}(r)] \quad (4.29)$$

donde E_v es el funcional de la energía en (4.26). Como $E_0 = E_v[\rho_0(r)]$, la densidad electrónica verdadera en el estado fundamental, $\rho_0(r)$, minimiza el funcional de la energía $E_v[\rho_{prueba}]$:

$$E_v[\rho_0(r)] \leq E_v[\rho_{prueba}(r)] \quad (4.30)$$

Las ecuaciones (4.26) y (4.30) sientan las bases de la Teoría del Funcional de la Densidad, pero sin determinar aún el funcional desconocido $F_{HK}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$.

En síntesis, el teorema de Hohenberg-Kohn (HK) es el núcleo de la teoría DFT. El primer teorema establece que todas las propiedades de una molécula en el estado fundamental están determinadas por la función densidad electrónica $\rho_0(xyz)$; entonces se puede calcular

cualquier propiedad si conocemos ρ_0 , como por ejemplo, la energía del estado fundamental E_0 . El segundo teorema de HK plantea que cualquier densidad electrónica de prueba va a dar una energía superior o igual que la del estado fundamental. Actualmente no se conoce la forma exacta del funcional de la densidad por lo que se usan distintas aproximaciones. Luego de tomar una densidad electrónica ρ arbitraria para iniciar el cálculo, esta densidad electrónica inicial se va mejorando a través de un cálculo autoconsistente. Un procedimiento para efectuar esto de manera práctica lo constituyen las ecuaciones de Kohn y Sham

4.2.2 Ecuaciones de Kohn y Sham (KS)

En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para hallar la ρ_0 y a partir de ella la E_0 [5]. Aunque en principio el método es exacto, las ecuaciones de KS contienen un funcional desconocido que se debe aproximar. En este método se considera un sistema de referencia ficticio de n electrones no interactuantes (denotado por el subíndice s), afectados por el mismo potencial $v_s(r_i)$. Este potencial es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica de este sistema de referencia en su estado fundamental sea igual a la densidad electrónica exacta en el estado fundamental para el sistema molecular que nos interesa:

$$\rho_s(r_i) = \rho_0(r_i) \quad (4.31)$$

Una vez definida la $\rho_s(r_i)$ para el sistema de referencia, el $v_s(r_i)$ es determinado según lo demuestra el primer teorema de HK.

Dado que los electrones no interactúan entre sí, el hamiltoniano para el sistema de referencia está dado por la suma de los h_i^{KS} , hamiltonianos de un electrón de Kohn-Sham:

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i^{KS} \quad \text{con} \quad h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (4.32)$$

Podemos relacionar el sistema no interactuante ficticio de KS con el de la molécula real por medio del siguiente hamiltoniano:

$$H_\lambda = T + \sum_i v_\lambda(r_i) + \lambda V_{ee} \quad (4.33)$$

donde el parámetro λ vale cero en el sistema de referencia (sin considerar las repulsiones interelectrónicas) y vale 1 en el caso de la molécula real. El $v_\lambda(r_i)$ está definido como el potencial externo que haría la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con H_λ igual al de la molécula real en el estado fundamental.

Las funciones de onda $\Psi_{s,0}$ en el estado fundamental del sistema de referencia s están dadas por el producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los orbitales-spin de KS de menor energía del sistema de referencia u_i^{KS} , donde la parte espacial $\theta_i^{KS}(r_i)$ de cada orbital-spin es una autofunción del operador h_i^{KS} , esto es:

$$\Psi_{s,0} = |u_1 u_2 u_3 \dots u_n| \quad \text{con} \quad u_i^{KS} = \theta_i^{KS}(r_i) \sigma_i \quad (4.34)$$

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS}(r_i) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r_i) \quad (4.35)$$

siendo σ_i una función de spin (α para el *up* o β para el *down*) y las ε_i^{KS} son las energías de los orbitales de KS. Para el estado fundamental de un sistema de capa cerrada, los orbitales de KS son ocupados por dos electrones de spin opuesto.

La ecuación (4.26) reformulada por Kohn y Sham, queda:

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12} dr_1 dr_2 \quad (4.36)$$

$$+ \Delta \bar{T}[\rho_0] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0]$$

donde:
$$\Delta \bar{T}[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] - \bar{T}_s[\rho_0] \quad (4.37)$$

es la diferencia de la energía cinética electrónica media del sistema molecular real y la del sistema de referencia de electrones no-interactuantes en el estado fundamental.

Por otra parte,

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho_0] \equiv \bar{V}_{ee}[\rho_0] - \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) / r_{12} dr_1 dr_2 \quad (4.38)$$

corresponde a la energía de repulsión interelectrónica electrostática, como si los electrones estuviesen esparcidos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Si ahora se define el funcional de la *energía de correlación e intercambio* como:

$$E_{xc}(\rho_0) \equiv \Delta\bar{T}[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (4.39)$$

con las definiciones (4.37), (4.38) y (4.39), la ecuación (4.26) se expresa según:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) / r_{12} dr_1 dr_2 + E_{xc}(\rho_0) \quad (4.40)$$

Un proceso iterativo es necesario para salir de esta paradoja. Se comienza dando un valor de ρ_0 y construyendo el hamiltoniano “ h^{KS1} ” con ese valor. Una vez que el problema de los autovalores está resuelto, se tiene un conjunto de ϕ_1 a partir de las cuales se calcula una nueva ρ_1 . Pero ρ_0 es distinta a ρ_1 . Ahora ρ_1 es usada para construir el hamiltoniano “ h^{KS2} ”, etc. El proceso se repite hasta la convergencia, dando como resultado la densidad electrónica final.

Las principales contribuciones a la energía del estado fundamental están incluidas en los tres primeros términos, los cuales son fáciles de evaluar a partir de ρ_0 . Desafortunadamente la forma exacta de $E_{xc}(\rho_0)$ no se conoce y solo ha podido ser determinada para unos pocos sistemas simples. La calidad del cálculo DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación e intercambio y ello ha producido un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a este término.

4.2.3 Funcionales de correlación e intercambio

Como se dijo anteriormente, para realizar los cálculos cuánticos se deben encontrar aproximaciones útiles para el funcional de intercambio y correlación.

La idea básica consiste en que, dado que esencialmente el potencial de correlación e intercambio contiene todas las correcciones asociadas a la interacción electrón-electrón (ya que éstas no están presentes en el sistema de electrones independientes de referencia), se puede pensar como que a cada electrón independiente le “acompaña” un agujero o zona donde la presencia de otros electrones está excluida a consecuencia de la interacción electrón-electrón. Esta región del espacio es la llamada agujero de correlación e intercambio. Se puede

interpretar como que un electrón situado en r_1 excluiría en mayor o menor medida a los otros electrones que se acerquen dentro de la distancia s . Esta función contiene toda la información sobre el intercambio y la correlación, así como la influencia de la correlación en la energía cinética de los electrones. Mediante modelos aproximados de esta función, se puede obtener una buena estimación de la energía y la densidad electrónica, resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham.

El agujero de correlación e intercambio también se llama agujero de Fermi-Coulomb porque tiene dos contribuciones. Por una parte, el agujero de Fermi, que nos da idea de hasta qué punto el electrón de referencia impide el acercamiento de un electrón del mismo spin. Este hueco se incorpora al realizar los cálculos Hartree-Fock y tiene naturaleza estática, es decir, su forma no varía al cambiar la posición del electrón de referencia, ya que impide que un electrón del mismo spin ocupe el mismo orbital (Principio de Pauli). Su integración da (-) uno. Por otra parte, el agujero de Coulomb da cuenta de la zona en la que la presencia de un electrón β estaría excluida o favorecida, para un electrón de referencia de espín α situado en r_1 . Este agujero no se contempla a nivel HF (ya que no hay correlación entre los electrones de spin diferente) y tiene naturaleza dinámica, esto es, su forma varía según sea la posición del electrón de referencia. Su integración da cero, de manera que, a la vez que disminuye la probabilidad de encontrar un electrón de spin diferente en la región cercana al de referencia, aumenta la probabilidad de encontrarlo en regiones alejadas.

Resumiendo podemos decir que el funcional de correlación e intercambio es la llave para la correcta aplicación de la teoría DFT. Si se conociera el funcional universal de correlación e intercambio se obtendría la solución exacta a través del método KS. Es por esto que el desarrollo de funcionales cada vez más exactos ha sido y es un campo de investigación de suma importancia. Entonces para construir funciones modelo del “agujero de correlación e intercambio” se buscan expresiones que satisfagan las principales propiedades que se conocen de estos huecos.

A continuación se exponen las aproximaciones más relevantes:

4.2.4 Aproximación local de la densidad (LDA)

Es el formalismo más sencillo y consiste en reemplazar la energía de correlación-intercambio en cada punto por la de un gas de electrones homogéneo (ϵ_{xc}), ya que se supone que la densidad electrónica varía lentamente. La densidad electrónica de un gas de electrones

homogéneo es constante en todo el espacio. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.41)$$

donde ε_{xc} es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de spin $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ iguales a los valores atómicos o moleculares locales.

Para sistemas de capa abierta, las densidades $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ no coinciden, por lo que es necesario minimizarlas por separado, y en este caso la aproximación pasa a denominarse aproximación local de la densidad de spin (LSDA). En esta aproximación, la energía de intercambio y correlación es un funcional que depende únicamente de la densidad. Habitualmente se divide en los términos de intercambio $\varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho]$ y de correlación $\varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho]$. El intercambio actúa solamente entre electrones del mismo spin, mientras que la correlación describe las interacciones entre todos los electrones. La parte de intercambio se describe mediante el modelo de un gas uniforme de electrones, con densidad homogénea y constante. Slater [6], propuso una ecuación para obtener la energía de intercambio a partir de este modelo. Para la parte de correlación, Vosko, Wilk y Nusair [7], desarrollaron una expresión analítica a partir de la interpolación de una serie de valores de energías de correlación obtenidas con cálculos Monte Carlo.

Los resultados obtenidos con este funcional son, en general, sorprendentemente buenos, teniendo en cuenta que la representación del hueco de intercambio-correlación a la que se llega es cualitativamente pobre. Se consiguen buenas geometrías, buenas frecuencias vibracionales y densidades de carga razonables, excepto en las regiones cercanas al núcleo. Las energías de enlace obtenidas no son tan precisas y tienden a sobreestimarse en un 30% aproximadamente.

4.2.5 Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de la densidad. En estos métodos conocidos como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo

tanto esto se trata de una corrección semilocal. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(\vec{r}))} \quad (4.42)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlaces obtenidas.

Algunos de los funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86) [8,9], Becke-Perdew (BP) [10], Lee-Yang-Parr (LYP) [11], Perdew-Wang 91 (PW91) [12,13], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [14] y Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) [15].

La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías de una serie de átomos. El funcional PW91 es el único puramente *ab initio*, ya que fue construido utilizando datos del gas uniforme de electrones y condiciones exactas. El funcional PBE corrige algunos defectos del anterior, pero las energías resultantes son prácticamente las mismas. El funcional RPBE modifica la parte local de intercambio del funcional PBE, y conduce, por ejemplo, a una mejora en las energías de adsorción de átomos y moléculas sobre superficies de metales de transición.

4.2.6 Métodos DFT-D

La teoría del funcional de la densidad de Kohn-Sham (KS-DFT) es hoy en día el método químico cuántico más utilizado para los cálculos de la estructura electrónica en química y física. Su aplicación adicional en la química supramolecular o bioquímica se ha visto obstaculizada principalmente por la incapacidad de casi todos los funcionales de la densidad electrónica en describir las interacciones de van der Waals, es decir que no pueden describir las correlaciones electrónicas de largo alcance que son responsables de las fuerzas de dispersión [16].

El método de Grimme DFT-D1 [17] y sus modificaciones, DFT-D2 y DFT-D3 [18], tienen en cuenta la interacción de dispersión a partir de la adición de términos de pares de la forma C/R^6 , convenientemente parametrizados, a la energía total obtenida en DFT estándar.

Específicamente, aplican una corrección a los resultados del formalismo KS-DFT de manera que la energía total está dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (4.43)$$

donde E_{KS-DFT} es la energía de Kohn-Sham autoconsistente que se obtiene del funcional de densidad elegido y E_{disp} es una corrección empírica de la dispersión dada por:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (4.44)$$

En la ecuación (4.44), Nat es la cantidad de átomos en el sistema, C_6^{ij} denota el coeficiente de dispersión para el par de átomos ij , s_6 es un factor de escalado global que solo depende del funcional utilizado, y R_{ij} es la distancia interatómica. Con el fin de evitar singularidades para R_{ij} pequeños y efectos de doble contaje de correlación de electrones, una función de amortiguamiento f_{dmp} debe ser utilizada, que está dada por:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r-1)}} \quad (4.45)$$

donde R_r es la suma de los radios atómicos de vdW en el estado fundamental (tomando en cada caso el radio de la isosuperficie de densidad de electrónica de valor 0.01 a_0^{-3} , proveniente de cálculos atómicos ROHF/TZV). Los coeficientes atómicos C_6 para los elementos del H al Xe se determinan para los distintos pares de átomos a través de una media geométrica simple de la forma:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (4.46)$$

El potencial de dispersión interatómico se muestra para el carbono y el flúor en la Figura 4.1:

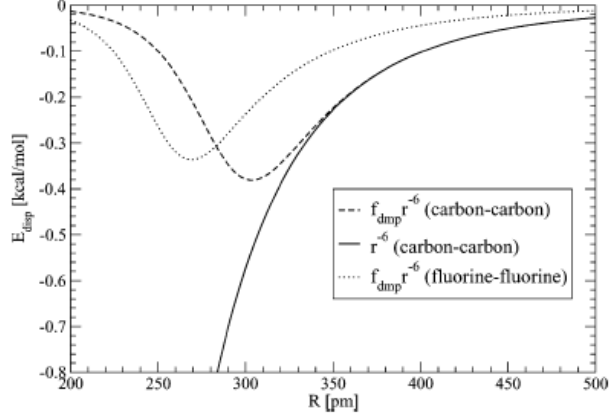


Figura 4.1: Corrección de dispersión para dos átomos de carbono y dos átomos de flúor ($s_6= 1.0$) separados por una distancia R . La línea continua muestra el potencial no amortiguado para la comparación [16].

4.2.7 Métodos vdW-DF

A fin de describir sistemas tales como materia blanda, cristales moleculares, polímeros, complejos de van der Waals y biomoléculas, como ADN y proteínas, las interacciones no locales de largo alcance, como las fuerzas de van der Waals (vdW), juegan un rol muy importante. Además, son relevantes para explicar fenómenos de superficie, como por ejemplo, adsorción, recubrimientos de agua y almacenamiento de gases [19]. El grupo de B.I. Lundqvist y D.C. Langreth desarrolló un funcional auto-consistente, vdW-Density Functional, vdW-DF, y una versión más reciente, vdW-DF2, que no poseen términos semiempíricos, y que pueden ser utilizados en cualquier sistema multielectrónico. En esta propuesta, para calcular el funcional completo de correlación e intercambio del sistema molecular, se agrega un término de energía de correlación auto-consistente no local a los términos de intercambio y de energía de correlación local [20]. La parte no local de la energía de correlación en ambos funcionales, tanto en vdW-DF y vdW-DF2, es de la forma:

$$E_c^{nl}[n] = \int d^3r \int d^3r' n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (4.47)$$

donde el kernel ϕ es una función de R $f(r)$ y R $f(r')$, donde $R=|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ y $f(r)$ es una función de la densidad $n(r)$ y el gradiente de $n(r)$. De hecho, $f(r)$ es proporcional a la densidad de energía de correlación e intercambio E_{xc} en el punto r , calculada con una aproximación LDA pero corregida mediante el gradiente de $n(r)$.

La Figura 4.2 muestra las curvas de energía de interacción para los dímeros Ar_2 y Kr_2 calculadas como funciones de la separación. La comparación con los valores experimentales para la energía de interacción y la distancia ilustra lo prometedor de vdW-DF para tales sistemas [19].

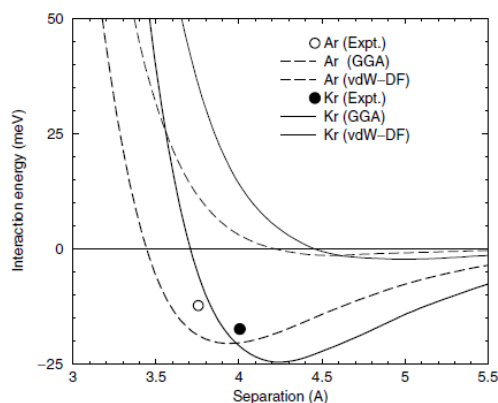


Figura 4.2: Energía de interacción calculada entre dos átomos de Ar (curvas discontinuas) y entre dos átomos de Kr (curvas sólidas). Los datos de equilibrio experimental se muestran para la comparación con el vdW-DF completo, y también se muestran las predicciones de GGA con el funcional de revPBE [19].

4.3 Modelos periódicos: conceptos teóricos

Cuando interesa calcular la estructura electrónica de un material sólido, un aspecto relevante a tener en cuenta es la formulación de un modelo adecuado que incluya las mayoría de las interacciones, tanto en su variedad como en su magnitud, que entran en juego en las propiedades físicas de nuestro sistema. Si éstas últimas son de carácter muy local, como las relativas a un defecto, que es el caso del centro activo de un catalizador, un modelo de tipo molecular puede generalmente ser suficiente. Sin embargo, además de la aparición de efectos espurios debidos a orbitales no saturados, este tipo de modelo tiene ciertas limitaciones ya que no resulta apropiado para describir sistemas metálicos o donde los campos electrostáticos de la red iónica definen la estabilidad del defecto. Esto conlleva a trabajar con modelos con muchos átomos (modelo de “cluster”). En cambio el uso de modelos donde se aplican condiciones periódicas simplifican mucho el estudio de sólidos cristalinos con defectos, ya que las ecuaciones de Hartree-Fock o de Kohn-Sham se tienen que resolver sólo para los átomos de la celda unidad (porción mínima de sólido cuya repetición en el espacio genera todo el cristal), bajo la condición de que la función de onda que describe una celda ubicada en un determinado punto no se vea afectada por la traslación de la misma a un punto equivalente. En la presente tesis se utilizaron modelos periódicos para describir los sistemas

del tipo adsorbato/sustrato. A continuación se analizan los conceptos fundamentales involucrados.

4.3.1 Estructuras cristalinas

Los sólidos cristalinos tienen la propiedad que sus átomos adoptan una estructura perfectamente ordenada y periódica (a una temperatura de 0 K). Este ordenamiento y periodicidad son la clave para poder describirlos de manera sencilla, centrando el estudio en una porción del sólido, conocida como celda unidad, la cual repetida traslacionalmente en el espacio reproduce la totalidad del sólido. Esta celda contiene una serie de átomos denominados base atómica. El arreglo o patrón periódico se llama red cristalina o red de Bravais. Viene definida por los tres vectores ortogonales \mathbf{a}_i de la celda unidad y los números enteros n_1 , n_2 y n_3 , con los que se construye el operador traslacional \hat{T} :

$$\hat{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (4.43)$$

De esta manera, cualquier punto dentro de la celda unidad se puede ver replicado en base a traslaciones (con n_i entero) sobre los vectores \mathbf{a}_i de la celda (también llamados $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$). La combinación de los elementos de la base atómica, cuyas posiciones son las que tienen que ser replicadas traslacionalmente en el espacio, con la red cristalina, definida por los vectores de red de Bravais, forma lo que se llama estructura cristalina (Figura 4.3).

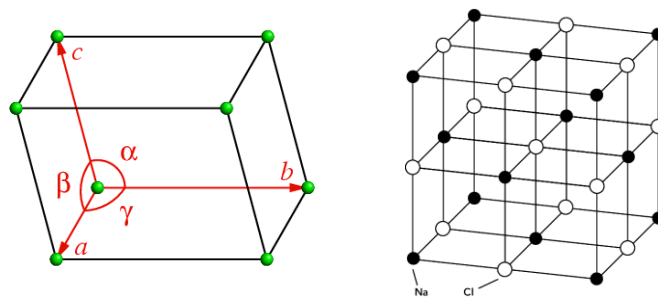


Figura 4.3 Izquierda: Celda unitaria con sus vectores y ángulos. Derecha: ejemplo de estructura cristalina (NaCl)

4.3.2 El Teorema de Bloch

Para describir la celda unidad de un sólido se necesita tener una función de onda que la represente, y que además debe cumplir con las condiciones periódicas de dicha celda. Así,

al trasladar un punto \mathbf{r} a un punto equivalente $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ de una celda replicada, al aplicar el operador de traslación \hat{T} tendríamos la misma expresión de la función de onda salvo por un cambio de fase:

$$\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (4.44)$$

De esta forma, el valor de la función de onda de un punto no se debe afectar al ser trasladada a su punto equivalente en una celda replicada, y por lo tanto, sus propiedades son periódicas. El responsable de que esto sea así es el potencial externo, $V(\mathbf{r})$, que presenta periodicidad y determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y, en general, de toda la estructura electrónica (como se explicó con los teoremas de Hohenberg y Kohn [4]).

Se puede demostrar que el operador de traslación \hat{T} conmuta con el hamiltoniano electrónico. Por lo tanto, las funciones de onda pueden ser funciones propias de los dos operadores.

El teorema de Bloch postula que en un sistema periódico cada función de onda electrónica se puede expresar como un producto de dos funciones, una con la periodicidad intrínseca de la celda, y otra que resulta ser una onda plana:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\upsilon_i(\mathbf{r}) \quad (4.45)$$

La primera parte es una onda plana con vector de onda \mathbf{k} , y $\upsilon(\mathbf{r})$ es la función periódica, que a su vez se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas, pero cuyos vectores de onda \mathbf{G} son recíprocos a los vectores de la red directa \mathbf{a}_i :

$$\upsilon_i(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} ; \mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m \quad \forall m \in Z \quad (4.46)$$

Combinando las ecuaciones (4.3) y (4.4), obtenemos una expresión donde la función de onda se escribe como una suma de ondas planas de la forma:

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (4.47)$$

De esta manera, vemos la utilidad de representar las funciones de onda del sistema real como una suma de ondas planas sobre vectores \mathbf{G} del llamado espacio recíproco (ver sección siguiente). Cada onda plana viene caracterizada por una energía cinética concreta $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \hbar^2/2m$. Así, se puede aumentar la base de ondas planas definiendo un límite para su energía cinética, y teniendo así una base finita de funciones de base. Es usual aumentar la base hasta observar convergencia en un observable sensible, como es la energía.

4.3.3 El espacio recíproco

El espacio recíproco es un espacio alternativo al espacio real de la red de Bravais, que resulta muy útil para el estudio de sólidos. Este espacio se construye mediante traslaciones de una celda unidad denominada primera zona de Brillouin o celda de Wigner Seitz. La misma viene definida por los vectores unitarios \mathbf{b} , quienes están relacionados con los vectores \mathbf{a} de la celda real (Figura 4.4) de la siguiente manera:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad \forall_{i,j,k} \in \{1,2,3\} \quad (4.48)$$

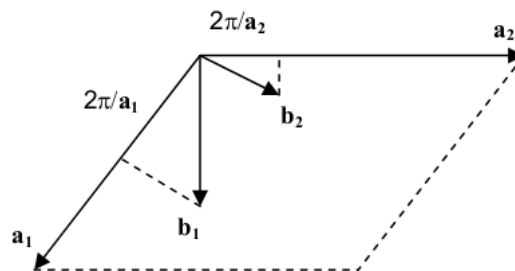


Figura 4.4 Celda unitaria bidimensional

Dentro de esta celda se implementan las integrales correspondientes tanto a la energía total electrónica como a las densidades de estado electrónicas. Para simplificar el problema con respecto a un número infinito de vectores de onda \mathbf{k} , se aprovecha la simetría de la primera zona de Brillouin para estudiar solamente una parte de ella, y a la vez, se considera que los valores propios de los vectores de onda \mathbf{k} cercanos en el espacio son básicamente iguales, con lo cual se necesita estudiar sólo un número discreto de vectores de los mismos, también llamados puntos \mathbf{k} (Figura 4.5). En la práctica, se va aumentando los puntos \mathbf{k} utilizados, hasta que se consigue la convergencia en energía.

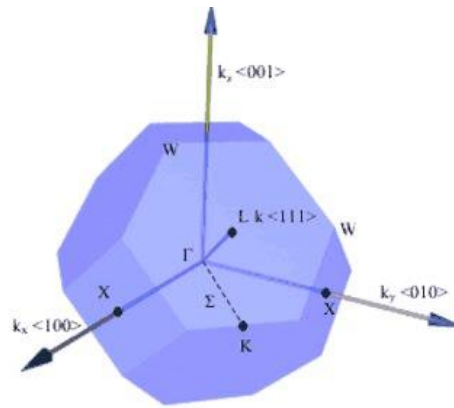


Figura 4.5 Primera zona de Brillouin o celda de Wigner Seitz

Cabe destacar que el volumen del espacio recíproco se reduce en cuanto se aumenta el del espacio directo, y viceversa. Esto significa que se necesitarán muchos puntos \mathbf{k} para celdas unidades de volumen pequeño, y bastará solo un punto \mathbf{k} , el llamado punto Γ , para celdas unidades de un gran volumen.

4.3.4 Ondas planas

Una alternativa al uso de una base atómica localizada para expandir orbitales cristalinos mediante una combinación lineal de funciones de base, es utilizar una base de ondas planas.

Para el estudio de sistemas extendidos es necesario aplicar condiciones de contorno periódicas, y cualquier función de onda periódica puede representarse como una suma de ondas planas, como se explicó anteriormente. En esta suma, cada vector de onda \mathbf{k} determina un punto en la primera zona de Brillouin. Los coeficientes de expansión $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ se aproximan a cero para valores altos de energía cinética de las ondas planas. Esto sugiere que el número de ondas planas en la expansión puede ser truncado, incluyendo sólo aquellas por debajo de una cierta cota superior de energía. Este procedimiento permite obtener una base finita, y por tanto, manejable computacionalmente.

Uno de los motivos por los que se utilizan ondas planas en sistemas extendidos es que la estructura electrónica de muchos sólidos se puede representar relativamente bien con un modelo de electrones libres, cuyas funciones de onda son ondas planas. Además, existen también motivos de eficiencia computacional.

4.3.5 Pseudopotenciales

Uno de los problemas al usar ondas planas para expandir los orbitales cristalinos es que, para obtener una buena descripción cerca de los núcleos atómicos, se requiere un gran número de estas ondas, debido a que el potencial atómico es muy abrupto en las regiones más internas del átomo. A fin de reducir el gran trabajo computacional se han introducido los llamados pseudopotenciales que reproducen el efecto de los núcleos y de los electrones más internos sobre los electrones de valencia.

Es sabido que los electrones internos no contribuyen al enlace en la mayoría de los sistemas, y que la energía absoluta de estos electrones depende tan solo del potencial electrostático promedio en la región interna. Por lo tanto, queda justificado el uso de la llamada *frozen-core approximation*, donde los estados de los electrones internos se calculan en una configuración de referencia y se mantienen posteriormente fijos. Las funciones de onda para los electrones de valencia son entonces sustituidas por unas pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones (*all-electron*). Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones *all-electron* tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo, y están diseñadas de forma tal que no contienen nodos. El uso de pseudofunciones de onda anodales reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas.

Para obtener los pseudopotenciales, inicialmente se resuelve la ecuación de Schrödinger radial para un átomo en su configuración de referencia:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V_{SC} \psi_{nl}(r) = \epsilon_{nl} \psi_{nl}(r) \quad (4.49)$$

Con esta expresión se obtiene el potencial V_{SC} , y las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia ψ_{nl} se sustituyen en el interior de un cierto radio por las pseudofunciones $\tilde{\psi}_{nl}$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En el exterior del radio de corte, la función y la pseudofunción coinciden plenamente. Para finalizar, se calcula el pseudopotencial para las pseudofunciones de onda. Se obtienen diferentes pseudopotenciales para cada uno de los números cuánticos l .

Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos como *norm-conserving* [21]. Se denominan así porque dichos pseudopotenciales tienen la misma norma en el interior del núcleo que los potenciales reales. Esto es equivalente a decir que el pseudopotencial conserva exactamente las propiedades de dispersión del átomo en un rango de energías cercano a la energía de referencia [22]. Cuanto más difiere el entorno químico del estado de referencia para el que se ha calculado el pseudopotencial, éste se comporta de manera menos exacta. El método PAW soluciona este problema.

4.3.6 El método PAW

El método PAW es un método frozen-core que pretende introducir las ventajas de los métodos all-electron (más exactos) dentro de la aproximación de pseudopotenciales (menos costosa computacionalmente) [23,24].

Este método se basa en una transformación lineal que conecta la función de onda exacta $|\psi\rangle$ con una pseudofunción $|\tilde{\psi}\rangle$, que es la que se expande como combinación de ondas planas. La expresión de la función de onda exacta es:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{N,i} |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle + \sum_{N,i} |\phi_{N,i}\rangle \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle \quad (4.50)$$

donde $\phi_{N,i}$ y $\tilde{\phi}_{N,i}$ son funciones de onda locales, el índice N se expande sobre todos los átomos, e i lo hace sobre los números cuánticos n, l, y m. \tilde{p}_i son proyectores localizados que han de cumplir la condición:

$$\sum_i |\tilde{\phi}\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1 \quad (4.51)$$

Si se define el coeficiente $c_{N,i}$ de una pseudofunción de onda arbitraria $\tilde{\psi}$ en el átomo N de la siguiente forma:

$$c_{N,i} = \langle \tilde{p}_{N,i} | \tilde{\psi}\rangle \quad (4.52)$$

se pueden obtener tanto la pseudofunción de onda como la función *all-electron* sobre cada átomo a partir de las pseudofunciones locales expandidas en ondas planas:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (4.53)$$

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (4.54)$$

por lo que la ecuación (4.8) puede expresarse ahora como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_{N,i} |\tilde{\phi}_{N,i}\rangle c_{N,i} + \sum_{N,i} |\phi_{N,i}\rangle c_{N,i} \quad (4.55)$$

Esta última ecuación, que es la base de este método, indica que la pseudofunción de onda se sustituye en las regiones cercanas a los núcleos atómicos por la función *all-electron*. Para las regiones alejadas de los núcleos se mantiene la pseudofunción, ya que esta es idéntica a la función inicial. La descomposición en tres términos no sólo se realiza para la función de onda, sino también para la energía cinética, las densidades de carga y las energías de intercambio-correlación.

4.3.7 El modelo de slab

Para representar superficies sólidas mediante un método periódico es necesario incorporar al límite de la superficie como un defecto extendido 2D. En el modelo denominado de “slab” en inglés, la celda unidad habitual del sólido masivo o “bulk”, se extiende en la dirección normal al plano que se quiera estudiar, creando un vacío suficientemente grande para evitar interacciones entre un slab y sus réplicas en esta dirección normal (Figura 4.6). Un vacío de 10 Å es un valor razonable para la mayoría de los sistemas.

Este modelo es adecuado para estudiar tanto las propiedades físicas intrínsecas de la superficie de un material sólido como aquellas relacionadas con la adsorción. En el primer caso para tener una correcta descripción de los estados del bulk se recomienda estudiar cómo varían las propiedades con el número de planos cristalinos incluidos en el slab. En el segundo caso, si se desea considerar la situación de bajos cubrimientos, hay que evaluar una

supercelda lo suficientemente grande que respete la periodicidad 2D pero que aminore las interacciones entre las moléculas adsorbidas [25,26].

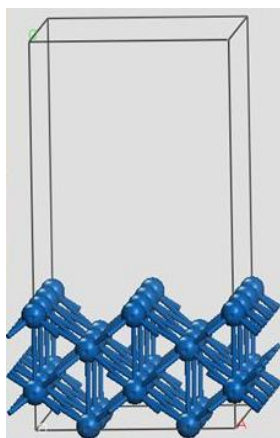


Figura 4.6: Vista lateral de un modelo de slab de 4 capas atómicas y 24 átomos, con un vacío apropiado.

4.4 Análisis de la población atómica DDEC6

Las cargas atómicas netas (NAC) son ampliamente utilizadas en todas las ciencias químicas para resumir concisamente la información clave sobre la partición de electrones entre los átomos en los materiales. La NAC para el átomo A (q_A) es igual a su carga nuclear (z_A) menos el número de electrones asignados a ella (N_A):

$$q_A = z_A - N_A \quad (4.56)$$

DDEC6 es un método de análisis del tipo átomos-en-moléculas que particiona la densidad total electrónica entre los átomos [27]. Se optimizan las NACs a fin de que tengan significado químico y reproduzcan el potencial externo a la distribución electrónica, optimizando simultáneamente las distribuciones de densidad electrónica de los átomos de manera que sean cercanas a una distribución esférica y que se parezcan a la de estados atómicos de referencia. En particular se utiliza una expansión multipolar para reproducir formalmente y de manera exacta el potencial externo a la distribución electrónica.

La partición DDEC6 siempre se realiza utilizando la densidad de todos los electrones. Para los cálculos de química cuántica realizados usando potenciales de núcleo efectivo (también conocidos como pseudopotenciales), los electrones centrales reemplazados por los potenciales de núcleo efectivo se añaden de nuevo antes de calcular la partición de DDEC6.

DDEC6 es un método de análisis de la población atómica y de cálculos de las NACs adecuado para ser utilizado por defecto en los programas de química cuántica, independientemente del tipo de conjuntos de base empleados [27]. Las NACs asignadas usualmente siguen tendencias de electronegatividad de la escala de Pauling y son adecuadas para la comprensión de la transferencia de carga en materiales.

4.5 Interacciones no covalentes: Índice NCI

El índice NCI (Non Covalent Interactions) permite mapear regiones del espacio real donde las interacciones no covalentes (como el enlace puente de hidrógeno y las interacciones dispersivas) son importantes y se basa exclusivamente en la densidad electrónica y su gradiente [28]. Este método fue extendido para densidades electrónicas periódicas (estado sólido) y se implementó a través del programa CRITIC2 [29]. Más específicamente, está basado en el análisis de la distribución espacial del gradiente de densidad reducido (RDG, s). Este último depende de la densidad electrónica (ρ) y de su gradiente ($\nabla\rho$), y se define como:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (4.57)$$

La combinación de s y ρ permite particionar el espacio real en distintas regiones de enlace. A valores altos de s y bajos de ρ , aparecen regiones de densidad no interactuante. Pero valores bajos de s y altos de ρ se corresponden con enlaces covalentes y valores bajos de s y ρ hacen referencia a la presencia de interacciones de tipo no covalente.

Además el índice NCI nos permite clasificar las interacciones en atractivas o repulsivas según el signo del segundo autovalor del hessiano de la densidad (λ_2). Un valor de $\lambda_2 < 0$ corresponde a interacciones no covalentes atractivas y un valor de $\lambda_2 > 0$ a interacciones estéricas repulsivas.

El gráfico 2D que se obtiene al dibujar la dependencia s vs. $sign(\lambda_2)\rho$ tiene la forma característica de un tacón aguja. El usuario debe establecer dos valores de corte para generar el diagrama de la isosuperficie NCI tridimensional. El primer corte es el isovalor de gradiente reducido, s_{iso} , y el segundo el de la densidad, ρ_{cut} . La distribución espacial de $sign(\lambda_2)\rho$ correspondiente a s_{iso} se visualiza asignando una paleta de colores entre $\rho_{cut}^- = -\rho_{cut}$ y $\rho_{cut}^+ = +\rho_{cut}$. El esquema de colores preferido es una escala de rojo-verde-azul con rojo para

ρ_{cut}^+ (repulsivo) y azul para ρ_{cut}^- (atractivo) [29]. Esto es ejemplificado para un cristal de ácido oxálico en la Figura 4.7.

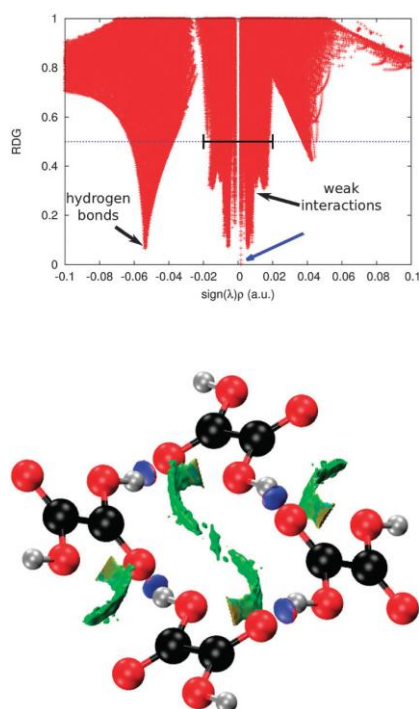


Figura 4.7: Parte superior, s vs $sign(\lambda_2)\rho$ (gráfico 2D). Parte inferior, regiones NCI (gráfico 3D [29]).

Como se puede ver en la Figura 4.7, los enlaces puente de hidrógeno entre las moléculas del ácido oxálico aparecen formando dominios azules de forma redondeada y bien localizados en el gráfico 3D del NCI, en la región donde los átomos de oxígeno e hidrógeno interactúan. La densidad electrónica distingue claramente entre los enlaces puente de hidrógeno, que se describen por el pico en -0.05 para $sign(\lambda_2)\rho$ en el gráfico 2D, del resto de las interacciones intermoleculares atractivas correspondientes a interacciones más débiles. Éstas están representadas por el pico más estrecho alrededor del cero, para valores negativos de $sign(\lambda_2)\rho$ en el gráfico 2D, y por los dominios de color verde en el gráfico 3D.

Referencias

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hil. New York, 1989.
- [2] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Some Results and Discussion," *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.

- [3] V.Z. Fock, *Physik*, vol. 61, p. 126, 1939.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, 1965.
- [6] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill. New York, 1974.
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [8] John P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. June, pp. 8822–8824, 1986.
- [9] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800–8802, 1986.
- [10] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [11] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [12] J. Perdew et al., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992.
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," vol. 45, no. 23, pp. 244–249, 1992.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [15] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 11, pp. 7413–7421, 1999.
- [16] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, and C. Mück-Lichtenfeld, "Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 741–758, 2007.
- [17] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, Nov. 2006.
- [18] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, pp. 1–19, 2010.

- [19] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, "Van der Waals density functional for general geometries," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 246401–1, 2004.
- [20] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, "Higher-accuracy van der Waals density functional," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 8, pp. 1–14, 2010.
- [21] D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-Conserving Pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, 1979.
- [22] W. C. Topp and J. J. Hopfield, "Chemically motivated pseudopotential for sodium," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 4, pp. 1295–1303, 1973.
- [23] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [24] G. Kresse, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [25] R. A. Evarestov, Th. Bredow, and K. Jug, "Connection between Slab and Cluster Models for Crystalline Surfaces", *Physics of the Solid State*, vol. 43, no. 9, pp. 1774–1782, 2001.
- [26] O. Warschkow, T.L. McDonell, and N.A. Marks, "NH₃ on Si(001): Can Gaussian cluster and planewave slab models agree on energetics?", *Surf. Sci.*, vol. 601, pp. 3020–3033, 2007.
- [27] T. A. Manz and N. G. Limas, "Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 47771–47801, 2016.
- [28] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, "Revealing noncovalent interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6498–6506, 2010.
- [29] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and J. Contreras-García, "Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 35, p. 12165, 2012.

Capítulo 5: Adsorción de dopamina sobre grafeno sin y con monovacancias

5.1 Introducción

Uno de los principales objetivos de la nanotecnología es lograr la transducción de la información a nivel molecular por medio de dispositivos electrónicos de tamaño nanoscópico. Este importante desafío está muy bien ejemplificado por el interés demostrado por los investigadores en la detección de moléculas en la situación de muy bajas concentraciones. Recientemente este objetivo se logró empleando sistemas carbonáceos con enlaces C-C conjugados de tipo sp^2 [1] dispuestos en la forma de arreglos unidimensionales como los nanotubos de carbono (CNTs) o en arreglos bidimensionales como el grafeno. Por otro lado el grafeno exhibe llamativas propiedades de transporte electrónico como semimetal y una extremadamente alta relación superficie/volumen, haciéndolo muy adecuado para aplicaciones como sensor de gases. La interacción de moléculas donoras yceptoras de electrones con grafeno es la base para modificar las propiedades electrónicas de este material. La medición de variaciones de resistividad debido al cambio del tipo y la densidad de portadores de carga en grafeno ante la aplicación de campos de corriente continua ha permitido lograr la detección de hasta una molécula para CO, H₂O, NO₂ and NH₃ [2]. La capacidad que poseen los transistores de efecto de campo (FET) basados en grafeno en permitir un alto ajuste de la conductividad mediante el “gate” hace de ellos sensores extremadamente sensibles de moléculas biológicas. En los detectores llamados Bio-FET la transferencia de carga desde la molécula adsorbida al “gate” provoca un corrimiento del punto Dirac y por lo tanto un cambio en la resistencia medida, modificando la transconductancia del “gate” [3]. Recientemente la propiedad del grafeno para la extinción de la fluorescencia (“quenching”) se ha empleado en la detección selectiva de biomoléculas. Se observó que la superposición de los orbitales de tipo p del grafeno y de moléculas fluorescentes de estructura aromática se puede asociar a un proceso de transferencia de carga fotoinducido que lleva a la extinción de la fluorescencia [4]. Además se descubrió que el óxido de grafeno interacciona fuertemente con aminoácidos tales como triptofano y tirosina, péptidos y proteínas como lo evidencia la observada extinción de la fluorescencia [5]. En otra técnica para detectar los analitos se utilizó el grafeno como material de electrodo en sensores electroquímicos. Se sabe que las velocidades de transferencia de electrones para cationes metálicos en un electrodo de grafeno son varios órdenes de magnitud mayores que aquellas

de los electrodos de carbón vítreo [6]. El grafeno ha demostrado excelente performance en la electroquímica directa de enzimas, la detección electroquímica de pequeñas biomoléculas y en electroanálisis [7,8].

La transducción y reconocimiento de una molécula de analito se puede lograr mediante su adsorción directa sobre grafeno o por medio de la funcionalización de la superficie del grafeno fijando agentes de reconocimiento biológico adecuados tales como anticuerpos, DNA y péptidos. En ambos casos, el anclado de la molécula de analito o el de la molécula sonda sobre el grafeno puede tener carácter covalente o no-covalente. Mientras que en la unión covalente el pegado al grafeno rompe necesariamente su estructura sp^2 , y por lo tanto altera sus propiedades electrónicas, la unión no-covalente no presenta esta desventaja. De todas formas, la molécula de analito o la sonda biomolecular deben estar establemente enlazadas al “gate” durante las mediciones, un requerimiento que es satisfecho adsorbiendo moléculas aromáticas o polipéptidos que se pueden alinear con la red del grafeno [3]. Una manera de mejorar el anclado de una especie química al grafeno es mediante la producción de defectos en la red del grafeno, tales como átomos sustitucionales o monovacancias de carbono. Al respecto, recientemente se demostró teóricamente que la adsorción de moléculas como CO, NO, NO₂ y NH₃ sobre grafeno con monovacancias es un proceso mucho más reactivo que la adsorción sobre grafeno dopado sustitucionalmente con B, N y P [9].

El estudio teórico de la adsorción de moléculas de naturaleza biológica sobre nanosistemas de carbono basados en hojas de grafeno y en cintas de grafeno es un campo de considerable interés por la gran cantidad de preguntas abiertas en la investigación experimental respecto de la detección de estas moléculas. Al mismo tiempo, el revelar el origen del enlace de estas moléculas es un punto de fundamental importancia en si mismo considerando las múltiples contribuciones para la estabilidad de las moléculas sobre las superficies carbonáceas. Teniendo en cuenta este concepto, en este capítulo se estudia la adsorción de la molécula de dopamina sobre grafeno perfecto y sobre grafeno con monovacancias, en el marco de DFT.

5.2 Metodología teórica

Los cálculos de este capítulo están basados en el formalismo de la teoría DFT (Density Functional Theory) y se utilizó para su desarrollo el programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Program) [10,11]. Este código resuelve las ecuaciones de Khon-Sham utilizando bases de ondas planas y condiciones de borde periódicas. Las interacciones

electrón-ion están descritas por los potenciales PAW (projector-augmented wave). El método PAW es un método “all-electron” de “core” congelado que utiliza la forma exacta de las funciones de onda de valencia en lugar de las pseudo-funciones de onda [12,13]. La convergencia de la expansión de onda plana se obtuvo en nuestros cálculos con un valor de energía de corte de 400 eV. La lámina de grafeno perfecto (sistema G) fue modelada mediante un slab con un arreglo hexagonal de los átomos de carbono y replicado en la dirección normal dejando un gap de espacio vacío de 25 Å, minimizando de esta manera la interacción entre hojas sucesivas. El arreglo 2D del grafeno se construye con una supercelda que tiene 50 átomos de carbono. Obteniendo una distancia C-C de 1.43Å luego de la optimización, siendo un valor muy cercano al que se reporta en la bibliografía (ver ref [5] del capítulo 3 de la presente tesis). La hoja de grafeno con una monovacancia (sistema GV) se modeló eliminando un átomo de carbono de la supercelda 5x5 dejando relajar el resto de los átomos. Las integraciones en la primera zona de Brillouin se efectuaron usando una grilla Monkhorst-Pack con 3x3x1 puntos k [14]. Todos los cálculos se implementaron a nivel spin no polarizado, sin embargo, se consideraron cálculos spin polarizados para la adsorción sobre la monovacancia.

A fin de representar la dependencia $1/R^6$ de la energía de interacción van der Waals con la distancia inter-fragmentos R, debida a la ausencia de efectos electrónicos de correlación no locales en la teoría DFT estándar, en el pasado se han sugerido tres enfoques principales [15]. Uno de ellos consiste en la implementación de funcionales de intercambio y correlación convencionales utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) según esquemas híbridos o metahíbridos [16]. Otro enfoque tiene en cuenta la interacción de dispersión a partir de la adición de términos de pares de la forma C/R^6 , convenientemente parametrizados, a la energía total obtenida en DFT estándar [17]. Por otro lado, en el tercer tipo de métodos, se agrega un término de energía de correlación auto-consistente no local a los términos de intercambio y de energía de correlación local [18] para calcular el funcional completo de correlación e intercambio del sistema molecular. En los cálculos realizados para el presente trabajo, las interacciones dispersivas de tipo vdW se tuvieron en cuenta utilizando los dos últimos enfoques: el método DFT-D2 debido al grupo de Grimme [19] y el método vdW-DF2 debido a B.I. Lundqvist y D.C. Langreth [20], correspondientes al segundo y tercer tipos descritos, respectivamente. En el primer método, los efectos de correlación e intercambio de electrones se describen por la aproximación GGA utilizando el funcional PBE debido a Perdew-Burke-Ernzerhof [21]. En el segundo método, el funcional de intercambio PW86 [22] y la aproximación de densidad local (LDA) se emplearon como contribuciones

de intercambio y correlación locales al funcional total de correlación e intercambio, respectivamente. Se puede mencionar que en cálculos DFT anteriores para la adsorción de moléculas aromáticas en nanosistemas de carbono se utilizó la aproximación LDA al considerar la energía electrónica de intercambio y correlación [23], lo que usualmente da distancias molécula-sustrato razonables, a diferencia de la aproximación GGA estándar que muestra uniones más débiles y distancias molécula-sustrato sobreestimadas. En nuestros cálculos se permitió que las coordenadas de la molécula de dopamina adsorbida y las de todos los átomos de carbono de los sistemas DA/G o DA/GV se relajaran hasta que las fuerzas residuales de Hellmann-Feynman fueran inferiores a 0.02 eV/Å. La energía de interacción entre la dopamina y la superficie carbonosa (G o GV) se calculó en términos de la energía de adsorción, E_{ads} , definida como:

$$E_{ads} = E_{DA-Surf} - E_{Surf} - E_{DA} \quad (5.1)$$

En esta última expresión $E_{DA-Surf}$ es la energía total de los sistemas DA/G o DA/GV, E_{DA} es la energía de la molécula DA aislada y E_{Surf} es la energía total de los sistemas DA/G o DA/GV limpios, es decir sin DA adsorbida. De esta manera, los valores negativos de E_{ads} corresponden a procesos exotérmicos.

El análisis de la reorganización de la carga debido a la adsorción se realizó mediante el cálculo de la diferencia de densidad de carga electrónica $\Delta\rho$ producida como consecuencia del proceso de adsorción. Esta propiedad electrónica puede expresarse como:

$$\Delta\rho = \rho_{DA-Surf} - \rho_{Surf} - \rho_{DA} \quad (5.2)$$

donde $\rho_{DA-Surf}$ es la densidad de carga de los sistemas completos DA/G o DA/GV, ρ_{Surf} la densidad de carga del sustrato de grafeno y ρ_{DA} la densidad de la molécula DA. Las dos últimas densidades de carga fueron calculadas como fragmentos aislados pero con la misma geometría que para DA adsorbida sobre las superficies G o GV. La estructura electrónica se analizó mediante el cálculo de la densidad local de estados electrónicos (LDOS) en átomos seleccionados de adsorbato y sustrato. Para ello, se utilizó una red de puntos k de 11x11x1.

Las interacciones no covalentes entre el adsorbato y el sustrato se analizaron mediante el índice no covalente (Non-covalent Index, NCI) [24], como se aplica en el código Critic2 [25]. El índice NCI se basa en un gráfico 2D del gradiente de densidad reducido, s , y la densidad electrónica, ρ , donde:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (5.3)$$

Si se presentan interacciones no covalentes en un sistema, aparecen picos pronunciados a baja densidad de este gráfico 2D. Por otro lado, el signo y la magnitud de λ_2 , el segundo autovalor más grande de la matriz del Hessiano de la densidad electrónica, permite conocer la naturaleza de tal interacción. Entonces, el gráfico 3D del signo $(\lambda_2)\rho$ en función de una isosuperficie del gradiente reducido de la densidad hace posible definir regiones de diferente naturaleza no covalente. El gráfico de isosuperficies 3D para la función $\Delta\rho$ se realizó empleando el código VESTA3 [26] y para el índice NCI el código VMD [27].

Respecto a los cálculos para evaluar el efecto del solvente, fueron utilizados el funcional PBE [21] y el modelo continuo polarizado (PCM) [28] con una base G-31++G(d,p) implementados a través del paquete Gaussian 03 [29].

5.3 Sistema DA/G

A fin de estudiar cómo la molécula de DA se adsorbe sobre G perfecto se consideraron 6 configuraciones de adsorción, las cuales se esquematizan en las Figuras 5.1a-f. En las configuraciones designadas como stack (S-ab), hollow (S-aa) y down (D) la molécula de DA se sitúa antes de su optimización en forma paralela a la lámina de grafeno, con el grupo etilamino orientado hacia el vacío en las configuraciones S-ab y S-aa, o hacia la superficie de grafeno, en el caso de la configuración D. Mientras que en las configuraciones S-ab y D, el anillo de la molécula se sitúa centrado sobre un átomo de carbono, en la configuración S-aa lo hace sobre el centro de uno de los anillos del propio grafeno. En las configuraciones designadas como lateral (L), el plano del anillo de la molécula de DA está inicialmente dispuesto en forma perpendicular al plano del grafeno. Por otro lado, en las configuraciones denominadas perpendiculares, el eje que pasa por los grupos hidroxilo y metileno en posición para del anillo de la DA está inicialmente dispuesto en forma perpendicular al plano del grafeno. Hay dos posibilidades de orientación para estas últimas configuraciones: la perpendicular-etilamino (P-ea) y la perpendicular-OH (P-oh). En el caso P-ea el grupo etilamino está orientado hacia el grafeno, mientras que en el caso P-oh lo está el grupo hidroxilo.

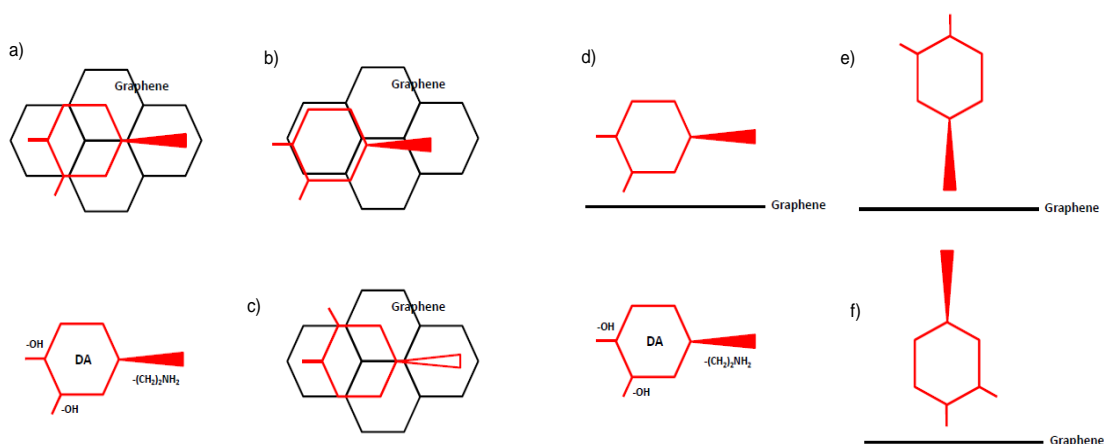


Figura 5.1 Esquemas de las configuraciones geométricas y modos de adsorción de la molécula de DA sobre grafeno (Graphene): a) S-ab, b) S-aa, c) D, d) L, e) P-ea y f) P-oh.

Luego de la correspondiente optimización para el sitio S-ab, la molécula de DA adoptó una configuración geométrica tal como se muestra en la Figura 5.2, obtenida mediante el método DFT-D2. En el Anexo 1 de la presente Tesis se encuentran las figuras para los otros sitios. En la Tabla 5.1 se muestran los valores de la energía de adsorción. Los correspondientes parámetros geométricos se vuelcan en la Tabla 5.2. Como referencia, las diferentes distancias interatómicas calculadas con el método DFT-D2 para la molécula de DA libre están indicadas en la Figura 5.3. En general se puede observar que las configuraciones S-ab y S-aa permanecen “paralelas” a la superficie, y las configuraciones P-ea y P-oh, “perpendiculares”; en el sitio D, el plano de la molécula de DA forma un ángulo de 13.98° con respecto a la superficie del grafeno, y en el sitio L, el eje que pasa por los grupos en posición para forma un ángulo de 20.95° también con respecto a la superficie del grafeno.

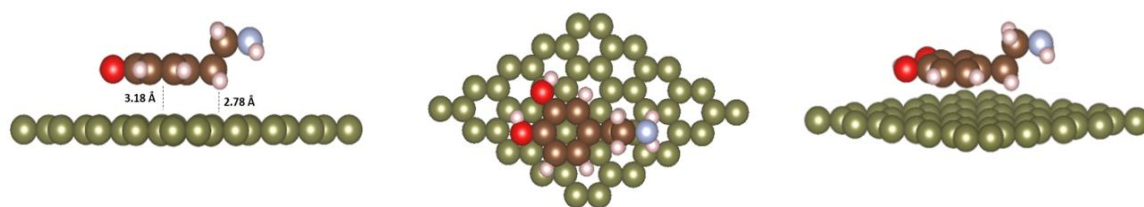


Figura 5.2 Geometría optimizada para el sistema DA/G en la posición S-ab (resultados DFT-D2). Vistas lateral, superior y en perspectiva. Átomos de carbono del G: color verde. Átomos de carbono de la DA: color marrón, átomos de oxígeno: color rojo, átomos de nitrógeno: color celeste, átomos de hidrógeno: color blanco.

Tabla 5.1 Energía de adsorción, E_{ads} , calculada con los métodos DFT-D2 y vdW-DF2. Componentes E_{GGA} y E_{vdw} de la E_{ads} (DFT-D2) para el sistema DA/G.

Energías [eV]	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
E_{ads} (DFT-D2)	-0.74	-0.70	-0.69	-0.60	-0.25	-0.23
E_{GGA}	0.20	0.15	0.15	0.01	-0.04	-0.01
E_{vdw}	-0.94	-0.85	-0.84	-0.61	-0.21	-0.22
E_{ads} (vdW-DF2)	-0.70	-0.72	-0.71	-0.56	-0.20	-0.21

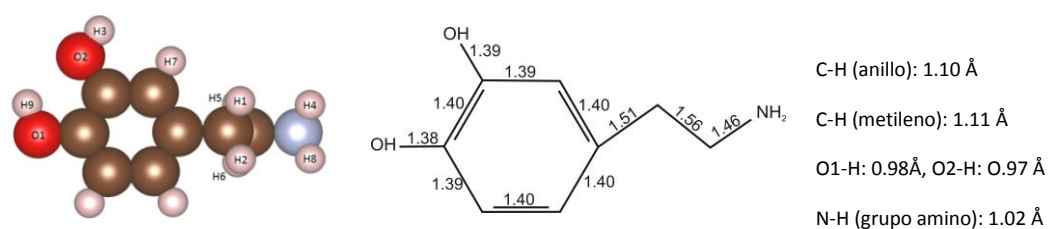


Figura 5.3 Principales distancias interatómicas para la molécula libre de DA calculadas con el método DFT-D2. El color de los átomos es como en la Fig. 5.2.

Tabla 5.2 Parámetros geométricos para el sistema DA/G calculados con el método DFT-D2.

Parámetros geométricos [a] (Å)	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
$d_{\text{H1-C}}$	2.78	2.98	-	2.92	-	-
$d_{\text{H2-C}}$	2.85	2.75	-	-	-	-
$d_{\text{H3-C}}$	-	-	-	2.42	-	-
$d_{\text{H4-C}}$	-	-	-	2.70	2.85	-
$d_{\text{H5-C}}$	-	-	2.63	-	-	-
$d_{\text{H6-C}}$	-	-	2.80	-	-	-
$d_{\text{H7-C}}$	-	-	-	2.56	-	-
$d_{\text{H8-C}}$	-	-	-	-	2.96	-
$d_{\text{H9-C}}$	-	-	-	-	-	2.62
$d_{\text{O1-C}}$	-	-	3.11	-	-	2.98
$d_{\text{O2-H3}}$	0.97	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97
$h_{\text{DA-G}}$	3.18	3.30	3.64	4.91	8.06	5.68
Δz_{G}	-0.07	-0.07	-0.03	-0.04	-0.01	-0.04

[a] $d_{\text{A-B}}$: distancia interatómica entre átomos A y B; $h_{\text{DA-G}}$: distancia entre el anillo de la DA y la superficie de grafeno; Δz_{G} : deformación del grafeno. La designación de los átomos es como en la Fig. 5.3.

Tabla 5.3 Parámetros geométricos para el sistema DA/G, calculados con el método vdW-DF2.

Parámetros geométricos [a] (Å)	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
d_{H1-C}	2.89	3.12	-	3.05	-	-
d_{H2-C}	2.95	2.89	-	-	-	-
d_{H3-C}	-	-	-	2.50	-	-
d_{H4-C}	-	-	-	2.87	2.86	-
d_{H5-C}	-	-	2.75	-	-	-
d_{H6-C}	-	-	2.91	-	-	-
d_{H7-C}	-	-	-	2.65	-	-
d_{H8-C}	-	-	-	-	2.97	-
d_{H9-C}	-	-	-	-	-	2.63
d_{O1-C}	-	-	3.25	-	-	2.99
d_{O2-H3}	0.97	0.97	0.98	0.98	0.97	0.97
h_{DA-G}	3.39	3.38	3.77	5.02	8.07	5.69
Δz_G	-0.10	0.00	-0.08	-0.05	-0.02	-0.05

[a] d_{A-B} : distancia interatómica entre átomos A y B; h_{DA-G} : distancia entre el anillo de la DA y la superficie de grafeno; Δz_G : deformación del grafeno. La designación de los átomos es como en la Fig. 5.3.

De la Tabla 5.1 se deduce que los sitios S-ab, S-aa y D poseen las energías de adsorción más favorables desde el punto de vista termodinámico, con aproximadamente -0.7 eV, y los sitios P-ea y P-oh, las menos favorables, con aproximadamente -0.20 eV. La configuración L se encuentra en una situación intermedia, con aproximadamente -0.60 eV. En particular el sitio S-ab es más favorable que el sitio S-aa en aproximadamente 0.05 eV. Este tipo de configuración se corresponde con la observada para el apilamiento AB de Bernal para dos láminas de grafeno adyacentes en grafito [30]. Por lo tanto la adsorción de DA sobre D muestra un comportamiento similar al evidenciado por las nucleobases, es decir, se favorece las configuraciones de apilamiento frente a las perpendiculares o "T"; las primeras relacionadas con la presencia de interacciones π - π , las últimas, a interacciones C-H... π [31,32].

De la Tabla 5.2, la Figura 5.2 y las Figuras S1-5 del Anexo 1 se infiere que las distancias interatómicas mínimas entre DA y grafeno corresponden a las distancias entre un H de DA y un C del G. Las mismas están en el rango 2.63-2.78 Å para los sitios S-ab, S-aa y D, y en el rango 2.42-2.85 Å para los sitios L, P-ea y P-oh. En el caso de los sitios S-ab y S-aa el átomo de H involucrado es del primer metileno del grupo etilamino, mientras que en el caso del sitio D, es el átomo de H del segundo metileno del grupo etilamino. En el caso de los sitio L y P-

oh, el átomo de H involucrado pertenece a alguno de los grupos hidroxilo de la DA, mientras que en el caso del sitio P-ea, es uno de los átomos de hidrógeno del grupo amino terminal. La distancia vertical entre el centro del anillo de la DA y la superficie de grafeno para las configuraciones “paralelas” está en el rango 3.18-3.30 Å que es próxima a la reportada entre láminas de grafeno en grafito, de 3.35 Å [33]. En lo que respecta a las distancias interatómicas intramoleculares de la DA, se observa que las mismas prácticamente no se alteran con respecto a la molécula libre (ver Figura 3), salvo uno de los enlaces C-H del primer metileno y el enlace O-H del hidroxilo en posición meta, para los sitios D y L, respectivamente, donde estos enlaces, que están dirigidos hacia el grafeno, se estiran en 0.01 Å.

En la Tabla 5.2 se reportan los cambios, promediados, de la coordenada normal al plano del grafeno de los átomos de C del grafeno más cercanos a la DA, observándose que para los sitios S-ab y S-aa estos átomos de la superficie del grafeno sufren un relajación negativa de -0.07 Å, con respecto a la superficie desnuda, debido a la perturbación de la molécula de DA; en el caso de los otros sitios, esta relajación es de menor magnitud, en el intervalo -0.01 a -0.04 Å.

En las Tablas 5.1 y 5.3 se han volcado también los resultados de E_{ads} y de los parámetros geométricos, respectivamente, obtenidos por el método vdW-DF2. Podemos observar que los valores de energía de adsorción son similares a los calculados con el método DFT-D2, siendo comparativamente 0.02-0.05 eV menos estables los sitios S-ab, L, P-ea y P-oh, y ligeramente más estables (0.01-0.02 eV) los sitios S-aa y D. En particular el sitio S-ab es ligeramente menos estable que el S-aa (en 0.02 eV), en comparación con el resultado con DFT-D2. En cuanto a las distancias interatómicas mínimas entre DA y grafeno, ellas son 0.11-0.14 Å más largas para los sitios S-ab, S-aa y D que las calculadas con el método DFT-D2; para el sitio L, son 0.08 Å más largas, y para los sitios P-ea y P-oh son ligeramente más largas (en 0.01 Å). En el sitio D se registra una inclinación de 14.68 grados, y en el sitio L, de 20.51 grados. Por otra parte la distancia vertical entre el centro del anillo de la DA y la superficie de grafeno para las configuraciones S-ab, S-aa y D resulta ser 0.08-0.21 Å más larga. Estas observaciones respecto de las distancias podrían estar relacionadas con el hecho de que se ha reportado que cuando se calculan con el método vdW-DF2 las distancias interatómicas entre moléculas en las que predominan interacciones dispersivas, éstas resultan ser hasta 0.3-0.4 Å mayores que las calculadas con métodos del nivel “coupled-cluster” con excitaciones perturbativas simples, dobles y triples (CCSD(T)) [20]. De todas formas, de la comparación previa se desprende que el método DFT-D2 nos proporciona una optimización

cercana a la obtenida con el método más elaborado vdW-DF. El método DFT-D2 ofrece la posibilidad de evaluar en forma separada la contribución de las interacciones dispersivas a la energía de adsorción. Dicha contribución está volcada en la Tabla 5.1 con la designación E_{vdW} junto con la contribución que no es de tipo vdW, proveniente de las interacciones de intercambio y correlación estándar, designada simplemente E_{GGA} . A partir de los valores reportados se puede observar que para los sitios S-ab, S-aa y D la primera contribución es predominante (en el rango -0.84 a -0.94 eV) frente a la segunda contribución (0.15-0.20 eV) mientras que para los sitios L, P-ea y P-oh la segunda contribución es casi despreciable. Nótese que para los tres primeros sitios la contribución electrónica es repulsiva, punto que será discutido más adelante en este Capítulo.

Trabajos experimentales previos relativos al sistema DA/G se han reportado solamente en ambientes líquidos y corresponden mayoritariamente a cuestiones electroquímicas. En cambio se puede mencionar un trabajo teórico reciente para este sistema donde se utilizó una base localizada y condiciones periódicas [34]. Los resultados publicados solamente para una molécula adsorbida con una geometría de tipo S-aa indican una energía de adsorción de -0.18 eV, de magnitud menor, en 0.52-0.54 eV, a los reportados aquí, con una distancia entre anillos de aproximadamente 2.84 Å, que es 0.46 Å menor comparada con nuestro cálculo. En un trabajo teórico relativo a la adsorción de nucleobases sobre grafeno basado en DFT donde también se utilizaron bases localizadas se reportan energías de adsorción en el rango -0.52 a -0.76 eV, y una distancia entre el anillo de la nucleobase y el grafeno de 3.2-3.3 Å para una configuración de adsorción plana [35]. Además, en un trabajo relativo al sistema adenina/grafeno donde se utilizó un método DFT con una base de ondas planas y condiciones periódicas, se obtuvo una energía de adsorción de aproximadamente -0.95 eV y una distancia entre el anillo de la adenina y el grafeno de aproximadamente 3.15 Å [36]. En otro trabajo teórico relativo a la adsorción de nucleobases sobre grafeno combinando los métodos DFT y la teoría de perturbaciones de segundo orden Møller-Plesset (MP2) también se reportan energías de adsorción de mayor magnitud, en el rango -0.74 a -1.07 eV, para una distancia entre anillos de 3.5 Å [37]. Otros cálculos más recientes realizados para el mismo sistema utilizando el método DFT-D2 dieron valores de E_{ads} en el rango de -0.52 a -0.77 eV con una distancia vertical entre anillos de 3.13-3.22 Å [38].

a) $\Delta\rho$ Isosuperficie (10^{-4} bhor $^{-3}$), $\Delta Q= 0.25 e$.

b) $\Delta\rho$ Isosuperficie (10^{-4} bhor $^{-3}$), $\Delta Q= 0.24 e$.

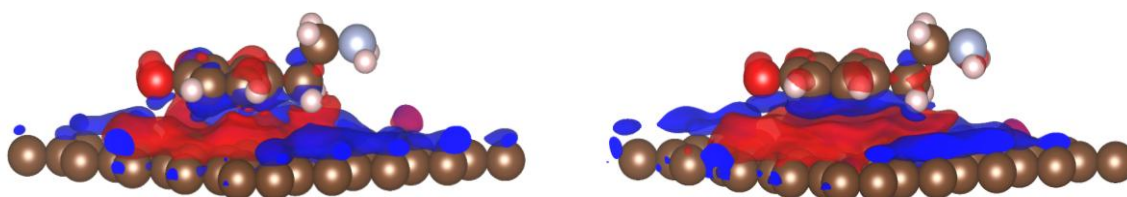


Figura 5.4 Gráficos de diferencia de densidad de carga electrónica ($\Delta\rho$) y variación de la carga atómica Voronoi (ΔQ) para el sistema DA/G en el modo S-ab: a) resultados DFT-D2 y b) resultados vdW-DF2. Valores positivos de $\Delta\rho$ están en rojo, valores negativos, en azul. Átomos de DA y G: color marrón, los otros átomos como en la Fig. 5.2

Tabla 5.4 Variación de carga electrónica, ΔQ , y las correspondientes energías electrostáticas adsorbato-sustrato y total, E_{Ea-s} and E_{Etot} , respectivamente, para el sistema DA/G.

		Sitios					
	Método de cálculo	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
$\Delta Q[e]$	DFT-D2	0.25	0.27	0.38	0.47	0.11	0.09
	vdW-DF2	0.24	0.20	0.29	0.40	0.12	0.09
$E_{Ea-s}[eV]$	DFT-D2	-0.20	-0.23	-0.45	-0.72	-0.05	-0.04
	vdW-DF2	-0.13	-0.06	-0.27	-0.52	-0.06	-0.04
$E_{Etot}[eV]$	DFT-D2	-0.38	0.04	0.07	0.07	0.01	0.00
	vdW-DF2	0.06	0.06	0.06	0.06	0.01	0.01

A fin de estudiar una posible transferencia de carga entre adsorbato y sustrato se procedió a calcular la variación de la densidad electrónica $\Delta\rho$ del sistema DA/G con respecto a los fragmentos aislados constituidos por la molécula DA y el sustrato G. En la Figura 5.4a se muestra la distribución de $\Delta\rho$ correspondiente a DA adsorbida en el sitio S-ab y calculada con las densidades de carga del método DFT-D2, esto es, la proporcionada por la aproximación GGA. Se pudo observar una significativa redistribución de densidad de carga electrónica tanto en el adsorbato como en el sustrato, con un incremento en ciertas regiones (color azul) y un decrecimiento en otras (color rojo).

Para cuantificar este efecto se integró $\Delta\rho$ dentro de un polihedro centrado en cada átomo cuyas caras vienen definidas por los planos de una celda de Wigner-Seitz, siguiendo el procedimiento de Voronoi [39], y calculando de esta forma la variación de carga electrónica ΔQ_i alrededor del átomo i . En la Tabla 5.4 se vuelcan los resultados de la sumatoria de los ΔQ_i correspondientes a la molécula de DA, que se designa como ΔQ_{DA} , para los diferentes sitios de adsorción. La sumatoria para el grafeno es exactamente el opuesto de este valor. Se observa que los valores de ΔQ_{DA} son compatibles con una transferencia de carga desde el grafeno a la molécula de DA. Esta observación será objeto de un análisis más específico al aplicar el análisis de cargas DDEC6 en el Capítulo 6. Dicha transferencia es de aproximadamente 0.3 e para los sitios S-ab y S-aa, de 0.4-0.5 e para los sitios D y L, y de 0.1 e para los sitios P-ea y P-oh. Un aspecto importante a destacar y que se hace evidente en la Figura 5.4a es que las distribuciones de carga son deslocalizadas tanto en el adsorbato como en el sustrato. Esto implica que además de la interacción electrostática entre adsorbato y sustrato E_{Ea-s} debemos considerar la contribución de las autointeracciones debido a las polarizaciones inducidas dentro de cada fragmento. En la Tabla 4 se han volcado los valores de la energía electrostática E_{Ea-s} entre adsorbato y sustrato y la energía electrostática total E_{Etot} que incluye dichas autointeracciones. Tanto E_{Ea-s} como E_{Etot} se evaluaron considerando cargas puntuales para cada átomo. Es claro que este cálculo nos da sólo una primera aproximación a los valores reales, pero nos muestra cómo se comportan cualitativamente las interacciones de origen electrostático. Se puede observar que a valores crecientes de ΔQ_{DA} la magnitud de energía de interacción atractiva E_{Ea-s} entre DA y grafeno también crece. Por otro lado, se tiene que en general las energías de repulsión interna dentro de los fragmentos tienden a contrarrestar a E_{Ea-s} dando una E_{Etot} pequeña. Esto significa que a pesar de haber una transferencia de carga entre DA y G, la interacción electrostática correspondiente no es en general preeminente en la estabilidad de la DA adsorbida. Una excepción sería el caso del sitio S-ab, donde el dipolo permanente de la DA induce en el grafeno cargas de signo opuesto que tienden a atraerse entre sí y a dar una E_{Etot} neta negativa y de magnitud mayor que la de E_{Ea-s} . Esto se puede atribuir, en el caso de la configuración S-ab, a una respuesta de apantallamiento favorable de la nube electrónica π del grafeno cuando el eje de la DA se alinea a lo largo de un enlace C-C de este último. De la Figura 5.4b y la Tabla 5.4 se puede observar que utilizando las densidades de carga provistas por el método vdW-DF2 se obtienen resultados con las mismas tendencias que con el método DFT-D2. Las transferencias de carga electrónica hacia DA son similares en el caso de los sitios S-ab, P-ea

y P-oh y un 15-25% menores en los sitios S-aa, D y L, mientras que la magnitud de las energías electrostáticas asociadas son en general menores.

Con el fin de analizar la estructura electrónica inherente al sistema DA/G se procedió a calcular la LDOS de los fragmentos elegidos en forma específica. Si bien los resultados que se discuten aquí son aquellos de los autoestados de energía Kohn-Sham obtenidos con la aproximación GGA usada en DFT-D2, se obtuvieron resultados análogos con la aproximaciones LDA (para correlación) y PW86 (para intercambio) usadas en vdW-DF2. En la Figura 5.5 se muestran las LDOS correspondientes a DA y al grafeno muy alejados entre sí. Se pueden identificar tanto las bandas de valencia y de conducción del grafeno como el HOMO y el LUMO de la DA, por debajo y arriba del nivel de Fermi, respectivamente. También se puede apreciar el punto Dirac de contacto entre las bandas del grafeno. La transferencia de carga anteriormente discutida se puede explicar en base a argumentos basados en los orbitales frontera de la DA y del grafeno [40]. En efecto en la Figura 5.6 se muestra que debido al acople del HOMO de la DA y los estados desocupados del grafeno por debajo de su nivel de Fermi es de esperar una donación de electrones al grafeno. Por otro lado, el acople del LUMO de la DA y los estados ocupados del grafeno por debajo de su nivel de Fermi implican una retrodonación hacia la DA. En base a lo expuesto se podría esperar que en el sistema DA/G predomina el acople del LUMO de la DA y los estados ocupados del grafeno.

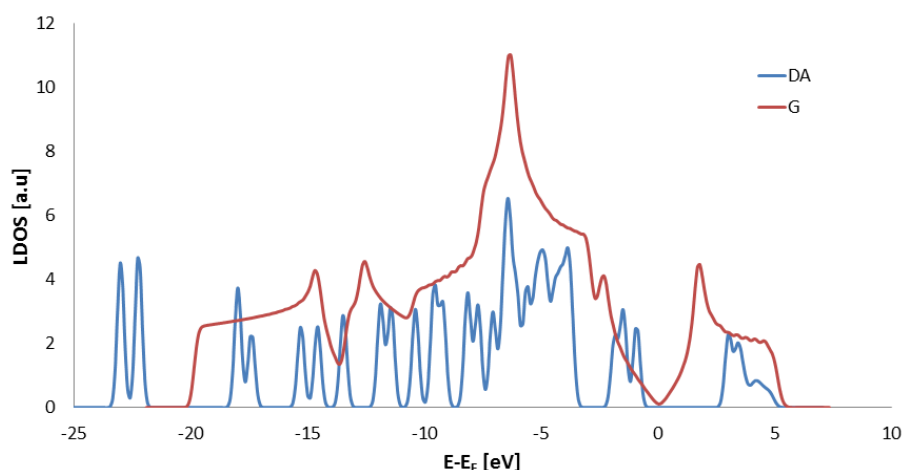


Figura 5.5 LDOS electrónica del sistema DA/G calculada con el método DFT-D2, para DA ubicada lejos del grafeno.

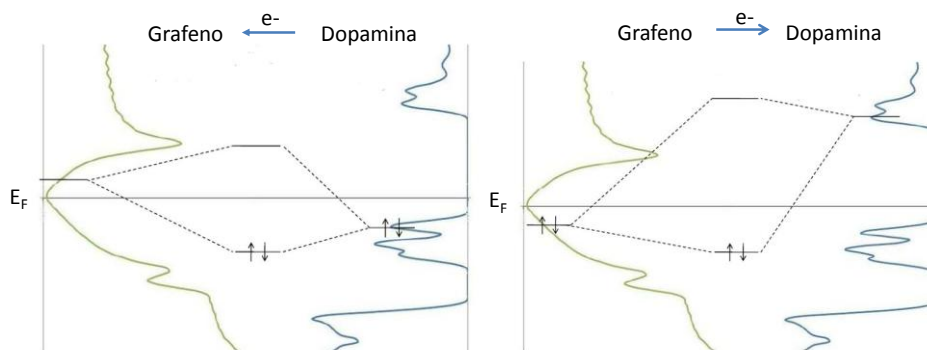


Figure 5.6 Interacciones de los orbitales moleculares frontera para la molécula de DA y la hoja de grafeno regular.

En la Figura 5.7 se comparan la LDOS correspondiente a DA tanto adsorbida sobre grafeno en el sitio S-ab con aquella correspondiente a DA infinitamente alejada del grafeno, esto es, sin interacción entre adsorbato y sustrato. Se puede observar que las bandas entre -8 eV y 7 eV sufren un pequeño pero no despreciable ensanchamiento que revela un acoplamiento entre los orbitales de la DA y aquellos del grafeno, siendo esto particularmente notable para los estados alrededor de -6 eV. En la Figura 5.8 se pueden individualizar las densidades LDOS del anillo de átomos de C de la DA, de su grupo amino y de los de átomos de C del grafeno más cercanos a la DA, para el caso de la DA adsorbida sobre el sitio S-ab. Teniendo en cuenta la disposición espacial del adsorbato y del sustrato en este caso es de esperar un acople favorable entre los orbitales π del anillo de la DA y los orbitales π de los anillos del grafeno. En la misma Figura 5.8 se esquematizan los estados enlazante y antienlazante producto de uno de dichos acoples. Nótese que como ambos estados están doblemente ocupados estamos ante una interacción de 4 electrones de tipo repulsivo. Dicha observación está de acuerdo con los resultados arriba expuestos que indican una repulsión debido a la contribución electrónica no dispersiva en la aproximación GGA. Esto se ha evidenciado también en la interacción entre adenina y grafeno donde, a distancias adsorbato-sustrato menores a 3\AA , la contribución de la energía cinética de los autoestados Kohn-Sham es mucho mayor que la atractiva debida a los efectos de intercambio y correlación [37]. Además, el análisis de descomposición energética (Energy Decomposition Analysis, EDA) realizada sobre energías de interacción intermoleculares obtenidas con el funcional B97-D (funcional de correlación e intercambio híbrido con corrección de dispersión) para nucleobases adsorbidas sobre grafeno exhibieron grandes interacciones repulsivas debidas al intercambio electrónico [41].

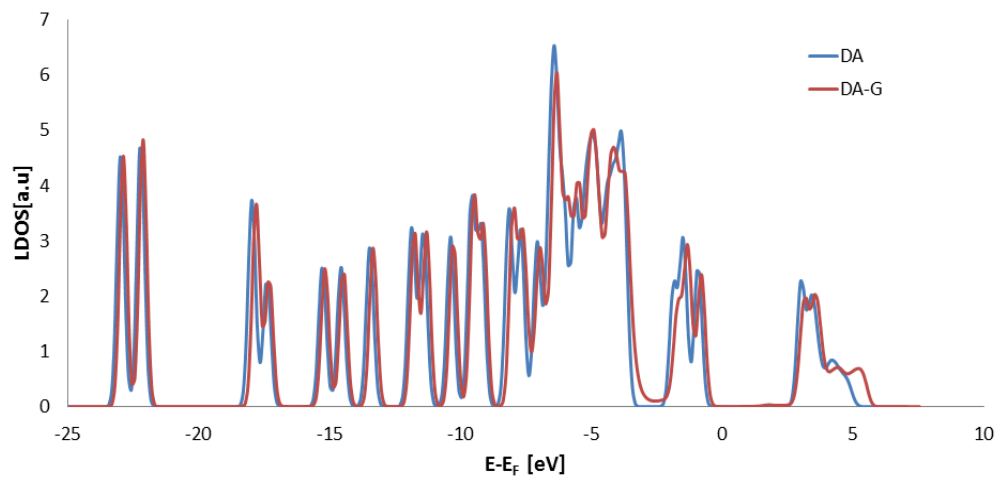


Figura 5.7 LDOS electrónica de la molécula de DA ubicada lejos del grafeno (DA) y adsorbida sobre grafeno (DA-G) en el modo S-ab.

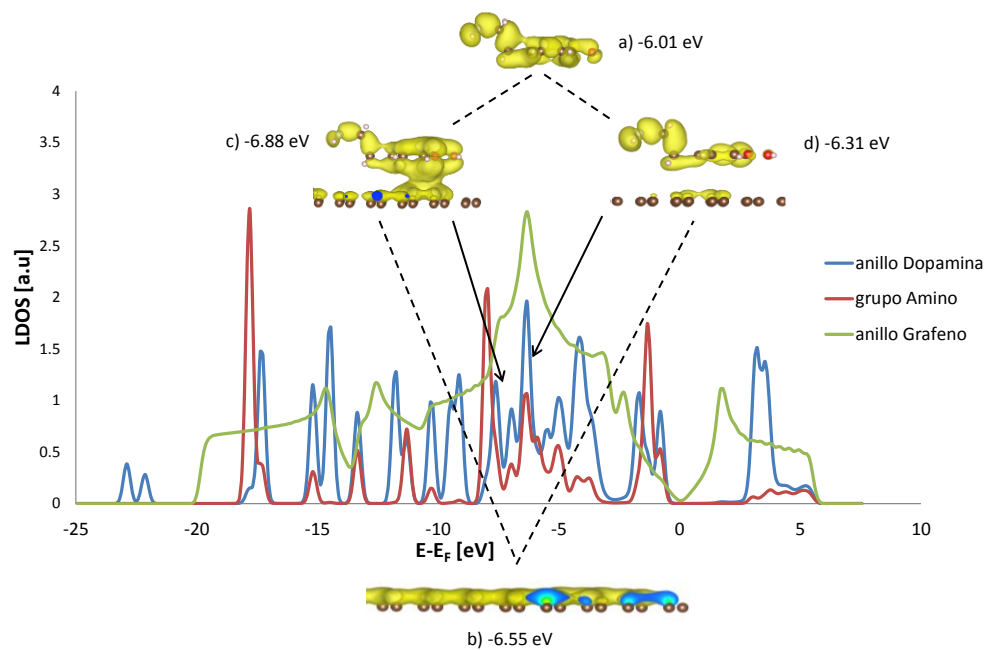


Figura 5.8 LDOS electrónica del anillo de la DA, del grupo amino de la DA y de los átomos de C del grafeno cercanos a la DA, para el sistema DA/G en el modo S-ab. Se muestran las isosuperficies de densidad de carga electrónica (ρ) (10^{-4} bhor⁻³) para estados específicos de DA aislada y grafeno aislado en a) y b), respectivamente, y sus combinaciones enlazante y antienlazante, en c) y d), respectivamente. Se indican también los correspondientes autovalores de energía. Los cálculos de ρ se realizaron en el punto Γ .

Como se comentó anteriormente, la interacción dispersiva es esencial para definir configuraciones estables de adsorción para el sistema DA/G. Con el propósito de estudiar en

mayor profundidad dicha interacción se procedió a realizar un análisis mediante el índice NCI. Recientemente el uso de este índice fue empleado para caracterizar las interacciones de tipo dispersivo en la adsorción de $\text{As}(\text{OH})_3$ sobre grafeno dopado [42].

En la Figura 5.9a se encuentra graficado el esquema 2D de NCI para DA adsorbida sobre grafeno perfecto en la configuración geométrica S-ab, obtenido a partir de la densidad de carga del método DFT-D2. Se observa la presencia de mínimo pronunciado para valores negativos y cercanos al cero de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$. Esto indica la presencia de interacciones dispersivas. En la misma figura se grafica el esquema 3D para autovalores negativos de λ_2 , mostrando regiones ubicadas entre el anillo de DA y el anillo más cercano del grafeno asociadas a interacciones de van der Waals. La densidad de carga electrónica se podría adjudicar a las nubes electrónicas de carácter π de estos anillos. En la Figura 5.9b se muestran los esquemas NCI obtenidos a partir de la densidad de carga del método vdW-DF2 donde la misma se obtiene de manera autoconsistente incluyendo los efectos dispersivos. Se puede observar que dan los mismos resultados cualitativos que los provistos por la densidad de carga GGA.

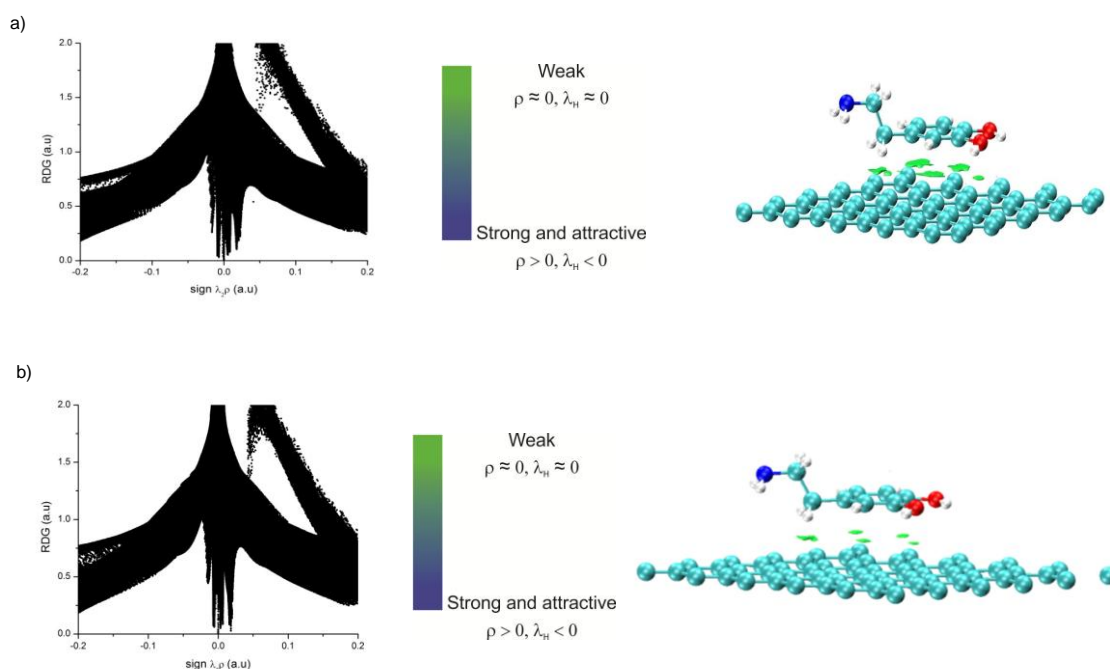


Figura 5.9 Gráficos NCI 2D (panel izquierdo) y 3D (panel derecho, vista en perspectiva) para el sistema DA/G en el modo S-ab, calculados a partir de la densidad de carga de los métodos DFT-D2, a), y vdW-DF2, b). Las isosuperficies NCI 3D corresponden a $s = 0.25$ y a una escala de color de $-0.01 \leq \text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0$ bhor^{-3} . (Weak= interacción débil, Strong and attractive= interacción fuerte y atractiva).

5.4 Sistema DA/GV

En esta sección se detallan los resultados para DA adsorbido sobre una monovacancia de carbono. Al efecto se consideraron 6 configuraciones de adsorción, las cuales están esquematizadas en las Figuras 5.10a-f. En las configuraciones designadas como S-ab, S-aa y D la molécula de DA se sitúa antes de su optimización en forma paralela a la lámina de grafeno defectuoso, con el grupo etilamino orientado hacia el vacío en las configuraciones S-ab y S-aa, o hacia la superficie de grafeno, en el caso de la configuración D. Mientras que en la configuración S-ab el anillo de la molécula se sitúa centrado sobre un átomo de carbono, en las configuraciones S-aa y D lo hace sobre el centro de uno de los anillos del propio grafeno. Las letras de las designaciones S-ab y S-aa hacen alusión a las geometrías de la superficie del grafeno perfecto. En esta superficie la configuración D y las restantes configuraciones, L, P-ea y P-oh, son semejantes a las descritas para la superficie sin vacancias. Mientras que el grafeno perfecto no presenta magnetismo, el mismo aparece cuando se generan vacancias de carbono en la red del grafeno [43]. En el caso de una monovacancia se han reportado diferentes valores en el rango de 0.45-1.14 μ_B por vacancia [43,44]. Con el modelo de slab del presente trabajo se ha obtenido un valor de 0.76 μ_B por vacancia. Por lo tanto es relevante realizar cálculos a nivel spin polarizado en el caso de la adsorción de dopamina sobre grafeno con este tipo de defectos. Las evaluaciones hechas indican que los resultados para el sistema DA/GV a nivel spin polarizado son menos favorables, en el rango 0.01-0.35 eV para una magnetización en el rango 0.4-0.8 μ_B por vacancia, con respecto a los obtenidos a nivel spin no polarizado, así que en lo que sigue en la discusión sobre este sistema se considerará al mismo como de capa cerrada. Si bien los valores de las energías de adsorción se reportarán con referencia a la superficie de GV desnuda como no magnética, los valores de E_{ads} expresados con respecto a la superficie magnética resultan ser sólo 0.07 eV menos negativos.

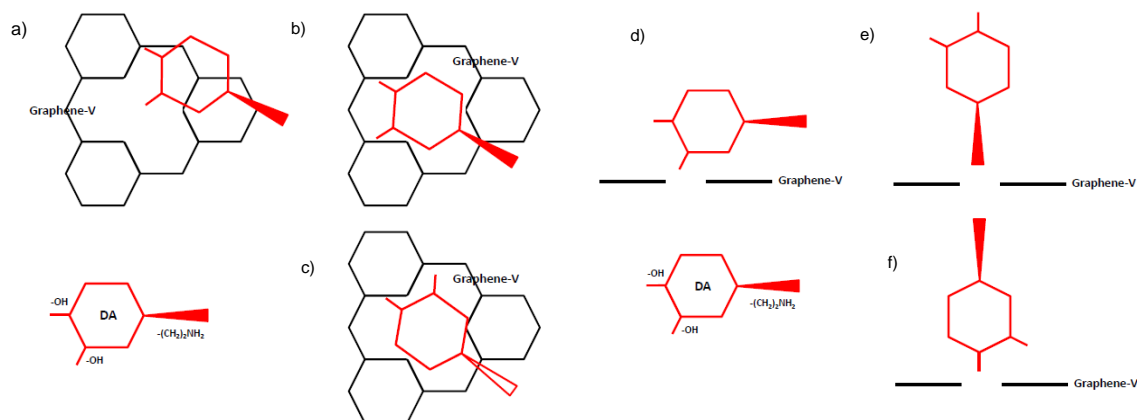


Figura 5.10 Esquemas de las configuraciones geométricas y modos de adsorción de la molécula de DA sobre grafeno con una monovacancia (Graphene-V): a) S-ab, b) S-aa, c) D, d) L, e) P-ea y f) P-oh

Vale la pena subrayar que si se produce una monovacancia, la simetría trigonal de la superficie regular del grafeno se pierde produciéndose una distorsión de Jahn-Teller [43]. Los átomos de carbono de menor coordinación en la monovacancia forman los vértices de un triángulo isósceles compuesto por dos lados largos y uno corto; siendo el lado más largo de 2.60 Å y el más corto 2.31 Å, a nivel no spin polarizado; y 2.60 Å y 2.20 Å, respectivamente, a nivel spin polarizado.

Luego de la correspondiente optimización la molécula de DA en el sitio S-ab, adoptó una configuración geométrica tal como se muestra en la Figura 5.11, la cual fue obtenida mediante el método DFT-D2. En el Anexo 1 se encuentran las figuras correspondientes a los otros sitios. En la Tabla 5.5 se reportan los valores de la energía de adsorción obtenidos con DFT-D2 así como también con vdW-DF2. Los correspondientes parámetros geométricos se vuelcan en la Tabla 5.6. En forma semejante a lo comentado para los sitios descriptos para el sistema DA/G, se puede observar que mientras las configuraciones S-ab y S-aa permanecen “paralelas” a la superficie, las configuraciones P-ea y P-oh, permanecen “perpendiculares”; por otra parte, como en el sistema DA/G, en el sitio D, el plano de la molécula de DA forma un ángulo de 15.83° con respecto a la superficie del grafeno, y en el sitio L, el eje que pasa por los grupos en posición para forma un ángulo de 16.01°, también con respecto a dicha superficie.

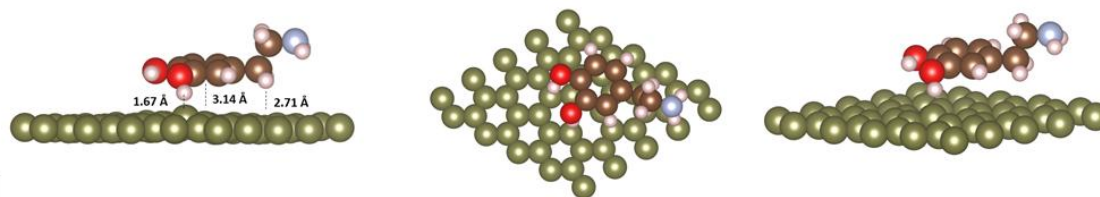


Figura 5.11 Geometría optimizada para el sistema DA/GV en la posición S-ab (resultados DFT-D2). Vistas lateral, superior y en perspectiva. Átomos de carbono del G: color verde. Átomos de carbono de la DA: color marrón, átomos de oxígeno: color rojo, átomos de nitrógeno: color celeste, átomos de hidrógeno: color blanco.

Tabla 5.5 Energía de adsorción, E_{ads} , calculada con los métodos DFT-D2 y vdW-DF2. Componentes E_{GGA} y E_{vdw} de la E_{ads} (DFT-D2) para el sistema DA/GV.

Energías [eV]	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
E_{ads} (DFT-D2)	-1.02	-0.65	-0.06	0.02	0.31	0.25
E_{GGA}	-0.13	0.18	0.68	0.69	0.55	0.55
E_{vdw}	-0.89	-0.83	-0.74	-0.67	-0.24	-0.30
E_{ads} (vdW-DF2)	-0.94	-0.67	-0.71	-0.59	-0.15	-0.30

Tabla 5.6 Parámetros geométricos para el sistema DA/GV calculados con el método DFT-D2.

Parámetros geométricos [a] (Å)	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
$d_{\text{H1-C}}$	2.71	2.73	-	2.84	-	-
$d_{\text{H2-C}}$	2.95	2.78	-	-	-	-
$d_{\text{H3-C}}$	1.67	3.09	2.83	2.20	-	-
$d_{\text{H4-C}}$	-	-	-	2.61	2.59	-
$d_{\text{H5-C}}$	-	-	2.77	-	-	-
$d_{\text{H6-C}}$	-	-	2.95	-	-	-
$d_{\text{H7-C}}$	-	-	-	2.36	-	-
$d_{\text{H8-C}}$	-	-	-	-	2.86	-
$d_{\text{H9-C}}$	-	-	-	-	-	2.40
$d_{\text{O1-C}}$	-	-	-	-	-	3.00
$d_{\text{O2-C}}$	-	-	3.23	-	-	-
$d_{\text{O2-H3}}$	1.05	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97
$\text{C}-\text{C}^{\text{I[b]}}$	2.65	2.34	2.04	2.61	2.60	2.15
$\text{C}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{I' [b]}}$	2.25	2.60	2.58	2.12	2.12	2.63
$\text{C}-\text{C}^{\text{II [b]}}$	2.65	2.59	2.59	2.63	2.61	2.64
$h_{\text{DA-G}}$	3.14	3.26	3.73	4.71	7.77	5.27
Δz_{C}	0.53	-0.39	-0.44	-0.60	-0.51	-0.60
Δz_{G}	0.01	-0.07	-0.01	-0.15	-0.11	-0.08

[a] $d_{\text{A-B}}$: distancia interatómica entre átomos A y B; $h_{\text{DA-G}}$: distancia entre el anillo de la DA y la superficie de grafeno; Δz_{C} : máximo desplazamiento del átomo de carbón del grafeno; Δz_{G} : deformación del grafeno. La designación de los átomos es como en la Fig. 5.3.

[b] Superficie de GV desnuda: $\text{C}-\text{C}^{\text{I}}$ (2.61 Å), $\text{C}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{I'}}$ (2.31 Å), $\text{C}-\text{C}^{\text{II}}$ (2.60 Å)

A partir de la Tabla 5.5, y focalizándonos en los resultados DFT-D2, se deduce que las geometrías S-ab y S-aa poseen las energías de adsorción más favorables, en el rango -0.65 eV a -1.2 eV, en comparación con el sitio D, con sólo -0.06 eV. La molécula de DA no es estable en los sitios L, P-ea y P-oh, donde la adsorción es endotérmica. El sitio más favorable es el S-ab, con un valor de E_{ads} cuya magnitud es mayor, en 0.28 eV, que la del sitio S-ab de la superficie perfecta. Por lo tanto, este sitio es el más exotérmico tanto del grafeno perfecto como del grafeno con monovacancias.

Tabla 5.7 Parámetros geométricos para el sistema DA/GV, calculados con el método vdW-DF2.

Parámetros geométricos [a] (Å)	Sitios					
	S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
$d_{\text{H1-C}}$	2.80	2.92	-	3.29	-	-
$d_{\text{H2-C}}$	3.04	2.97	-	-	-	-
$d_{\text{H3-C}}$	1.86	3.36	2.94	2.37	-	-
$d_{\text{H4-C}}$	-	-	-	2.87	2.60	-
$d_{\text{H5-C}}$	-	-	2.85	-	-	-
$d_{\text{H6-C}}$	-	-	2.95	-	-	-
$d_{\text{H7-C}}$	-	-	-	3.23	-	-
$d_{\text{H8-C}}$	-	-	-	-	2.88	-
$d_{\text{H9-C}}$	-	-	-	-	-	2.44
$d_{\text{O1-C}}$	-	-	-	-	-	3.01
$d_{\text{O2-C}}$	-	-	3.33	-	-	-
$d_{\text{O2-H3}}$	1.01	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97
$\text{C}-\text{C}'^{\text{[b]}}$	2.68	2.37	2.37	2.60	2.65	2.36
$\text{C}'-\text{C}''^{\text{[b]}}$	2.36	2.62	2.63	2.66	2.36	2.67
$\text{C}-\text{C}''^{\text{[b]}}$	2.67	2.65	2.65	2.38	2.61	2.67
$h_{\text{DA-G}}$	3.30	3.48	3.78	5.10	7.77	5.27
Δz_{C}	0.56	-0.52	-0.49	-0.52	-0.52	-0.59
Δz_{G}	-0.01	-0.14	-0.09	-0.21	-0.11	-0.06

[a] $d_{\text{A-B}}$: distancia interatómica entre átomos A y B; $h_{\text{DA-G}}$: distancia entre el anillo de la DA y la superficie de grafeno; Δz_{C} : máximo desplazamiento del átomo de carbón del grafeno; Δz_{G} : deformación del grafeno. La designación de los átomos es como en la Fig. 3.

[b] Superficie de GV desnuda: $\text{C}-\text{C}'$ (2.61 Å), $\text{C}'-\text{C}''$ (2.31 Å), $\text{C}-\text{C}''$ (2.60 Å).

De los resultados de la Tabla 5.6, la Figura 5.11 y las Figuras S6-10 del Anexo 1 podemos deducir que las distancias interatómicas mínimas entre DA y grafeno corresponden a las distancias H-C (el H proveniente de DA y el C proveniente de G), siendo la más corta aquella del sitio S-ab, 1.67 Å; y estando en el rango 2.73-2.77 Å para los sitios S-aa y D, y en el rango 2.20-2.59 Å para los sitios L, P-ea y P-oh. El átomo de hidrógeno de la DA

involucrado es el de un grupo hidroxilo para los sitios S-ab, L y P-oh, un hidrógeno del primer metileno del grupo etilamino para el sitio S-aa, uno del segundo metileno del etilamino para el sitio D y un hidrógeno del grupo terminal amino para el sitio P-ea. La distancia vertical entre el centro del anillo de la DA y la superficie de grafeno para las configuraciones “paralelas” está en el intervalo 3.14-3.26 Å; esto es, corrida en aproximadamente 0.04 Å hacia menores valores respecto del intervalo de alturas de las configuraciones “paralelas” para el grafeno perfecto, lo que resulta en acuerdo con los valores de las energías de adsorción, que son de mayor magnitud. En el caso del sitio S-ab es importante destacar que el grupo hidroxilo en meta se orienta hacia uno de los átomos de C de menor coordinación de la monovacancia, el cual se eleva por sobre el plano del grafeno, constituyéndose un enlace OH...C de tipo puente de hidrógeno. La distancia O-H relaja de su valor de 0.97 Å para la molécula libre a 1.05 Å, mientras que la distancia H-C de 1.67 Å y el ángulo de enlace O-H-C de 168.4° son compatibles con un enlace tipo puente de hidrógeno de fuerza intermedia [45]. Por otra parte la distancia interatómica del enlace C-O, vecino al OH en meta, se acorta en 0.02 Å, mientras que el enlace C-C del anillo que media entre ambos hidroxilos se estira en 0.01 Å.

En lo que respecta a las otras distancias interatómicas intramoleculares de la DA, se observa que en general son muy similares a las de la molécula libre, salvo el enlace O-H del hidroxilo en meta para el sitio L, donde este enlace, dirigido hacia el grafeno, se estira en 0.01 Å.

En la Figura 5.11 y las Figuras S6-10 del Anexo 1 se puede ver que uno de los átomos de carbono de la monovacancia sufre un desplazamiento normal al plano del grafeno más significativo que los restantes. En la Tabla 5.6 se reporta el cambio de la coordenada normal correspondiente a este átomo. Observamos que la misma es positiva en el sitio S-ab, 0.53 Å, y negativa para los otros sitios, entre -0.39 y - 0.60 Å. Si se realiza un promedio de la coordenada normal al plano del grafeno en el caso de los átomos de C más cercanos a la DA (ver Tabla 5.6), se concluye que mientras que la variación promedio para el sitio S-ab es muy pequeña y positiva, sigue siendo notablemente negativa para los otros sitios.

Los átomos de carbono de menor coordinación en la monovacancia forman los vértices de un triángulo isósceles, siendo los lados más largos de 2.58- 2.65 Å, y el más corto de 2.04 a 2.15 Å (véase Tabla 5.6). Por lo tanto, la adsorción de DA en GV preserva la distorsión de Jahn-Teller mencionada anteriormente, contrariamente a lo obtenido previamente para la adsorción de átomos de Al en GV, donde se restablece la simetría trigonal [43]. El vértice correspondiente al ángulo más pequeño del triángulo isósceles se

situa en el átomo de la monovacancia que sufre el mayor desplazamiento normal. Es notable que para el sitio S-ab el ángulo de enlace C-C-C centrado en este átomo se desvía en sólo -0.1° con respecto a los 120° de la hibridación sp^2 del grafeno perfecto, mientras que para los otros sitios la desviación es mayor, en el rango de 1.6-1.9°.

En las Tablas 5.5 y 5.7 también se encuentran los resultados obtenidos mediante el método vdW-DF2. Podemos observar que los valores de energía de adsorción para el sitios S-ab y S-aa son muy similares a los calculados con el método DFT-D2; en particular, el valor para el sitio S-ab es aproximadamente 0.1 eV más estable con DFT-D2. En cambio, los otros sitios poseen energías de adsorción más negativas, de -0.5 a -0.6 eV, calculadas con vdW-DF2. Así, a este nivel de cálculo todos los sitios de adsorción corresponden a procesos exotérmicos. Por lo tanto, la adsorción de DA en el grafeno con monovacancias estudiado por medio del método vdW-DF2 se favorece las configuraciones de tipo apilamiento frente a las perpendiculares. Este comportamiento es diferente al obtenido con el método DFT-D2, en el que el sitio D es mucho menos favorecido que los sitios S-ab y S-aa; además, el sitio L no exhibe una fuerza intermedia de enlace como con vdW-DF2. En los sitios D y L, se producen inclinaciones de 15.63° y 19.37° respectivamente.

En cuanto a la distancia interatómica mínima entre DA y grafeno, ella es 0.17-0.19 Å más larga para los sitios S-ab, S-aa y L que la calculada con el método DFT-D2; para el sitio D, resulta ser 0.08 Å más larga, y para los sitios P-ea y P-oh es ligeramente más larga (en el rango 0.01-0.04 Å). Por otra parte la distancia vertical entre el centro del anillo de la DA y la superficie de grafeno para las configuraciones “paralelas” resulta ser 0.16 Å-0.22 Å más larga. Es decir, los resultados geométricos con vdW-DF2 para DA/GV, comparados con los de DFT-D2, siguen la misma tendencia que arrojaron los cálculos para el sistema DA/G. Asimismo se puede ver que luego de la adsorción de la molécula de DA los átomos de carbono de la monovacancia sufren desplazamientos normales similares a los calculados con el método DFT-D2 (Tablas 5.6 y 5.7).

A partir de los valores de E_{ads} reportados en la Tabla 5.5 (método DFT-D2) se puede observar que para los sitios S-ab, S-aa, D y L la contribución E_{vdW} es predominante (en el rango -0.67 a -0.89 eV) frente a la contribución E_{GGA} , mientras que para los sitios P-ea y P-oh es minoritaria (en el rango -0.24 a -0.30 eV). Con respecto a E_{GGA} , resulta ser negativa en el sitio S-ab (-0.13 eV) y positiva para los otros sitios, siendo particularmente grande para los sitios D, L, P-ea y P-oh (en el rango 0.55-0.69 eV). Una inspección comparativa entre los mismos tipos de sitio de los sistemas DA/GV y DA/G revela que mientras las contribuciones E_{vdW} son semejantes para el mismo tipo de sitio, las contribuciones E_{GGA} son las que marcan

la diferencia entre estos sistemas. En efecto, la contribución negativa en el caso del sitio S-ab de DA/GV lo convierte en el más estable, debido a la formación del enlace tipo puente de hidrógeno, mientras que el valor altamente repulsivo para los sitios D, L, P-ea y P-oh produce una gran desestabilización de los mismos. Nótese que las energías de adsorción en los sitios P-ea y P-oh para el sistema DA/GV calculadas con vdW-DF2 son negativas mientras que con DFT-D2 son positivas, pudiéndose adjudicar el diferente comportamiento a los diferentes funcionales empleados en cada caso. Es decir, al diferente tratamiento que hace cada funcional con respecto a los efectos de correlación e intercambio.

Recientemente se reportó el cálculo de E_{ads} para la molécula DA adsorbida sobre grafeno con monovacancias, según un modo de tipo apilamiento, dando un valor de -0.11 eV [34]. Este resultado es de magnitud mucho menor, en 0.83-0.91 eV (sitio S-ab) y en 0.54-0.56 eV (sitio S-aa), que los obtenidos aquí. Además, la distancia entre el adsorbato y los anillos de sustrato es casi 2.95 Å, es decir, aproximadamente 0.19-0.53 Å menor en comparación con nuestros cálculos. En particular, y en contraste con nuestros resultados, se informó que el sistema DA-GV era menos favorable que el DA-G.

En la Figura 5.12a se muestra la variación de la densidad de carga electrónica $\Delta\rho$ del sistema DA/GV correspondiente al sitio S-ab y calculada con las densidades de carga del método DFT-D2. Se puede observar una significativa redistribución de densidad de carga electrónica sobre el adsorbato y el sustrato, similar a lo que ocurre en DA/G. En la Tabla 8 se vuelcan los resultados de los valores ΔQ_{DA} obtenidos para los distintos sitios de adsorción del sistema DA/GV. Se observa que los valores de ΔQ_{DA} son compatibles con una transferencia de carga desde el sustrato al adsorbato. Esta transferencia es mayor a la calculada para los sitios equivalentes de DA/G (Tabla 5.4), en 0.35e para el sitio S-ab, y en 0.07-0.13e para los sitios L, P-ea y P-oh. Para el sitio S-aa la magnitud es similar, sólo 0.02e menor, y para el sitio D, 0.1e menor. De acuerdo con los valores de las energías electrostáticas $E_{\text{Ea-s}}$ y E_{Etot} (Tabla 5.8), podemos observar que, en general, la E_{Etot} es de magnitud menor que $E_{\text{Ea-s}}$, salvo en los sitios S-aa y L. En estos casos se observa que las repulsiones dentro de los fragmentos son relativamente importantes, lo que indicaría que las cargas estarían menos deslocalizadas. El sitio S-ab muestra los mayores valores negativos de $E_{\text{Ea-s}}$ y E_{Etot} , incluso en aquellos calculados para el sistema DA-G, de acuerdo con el mayor valor obtenido de ΔQ_{DA} . Esta polarización específica podría explicar, al menos en parte, el valor negativo de la contribución E_{GGA} a la E_{ads} para este sitio, debido a la mayor E_{Etot} . En la Figura 5.12b se muestra una isosuperficie $\Delta\rho$ del sistema DA/GV correspondiente al sitio S-ab con un valor

mayor de $|\Delta\rho|$ que aquella de la Figura 12a. Nótese la particular acumulación de carga electrónica en la línea que une el átomo de H del grupo hidroxilo de la DA y el C del grafeno que define el enlace O-H...C previamente mencionado. Esta observación la tomaremos en cuenta en un comentario adicional posterior. En las Figuras 5.12c y 5.12d y de la Tabla 5.8 se puede observar que utilizando las densidades de carga provistas por el método vdW-DF2 se obtienen resultados con las mismas tendencias que con el método DFT-D2. Las transferencias de carga electrónica desde el sustrato GV hacia DA son similares en el caso de los sitios S-aa, D, P-ea y P-oh y un 15-25% menores en los sitios S-ab y L, mientras que la magnitud de las energías electrostáticas asociadas son en general iguales o de menor magnitud.

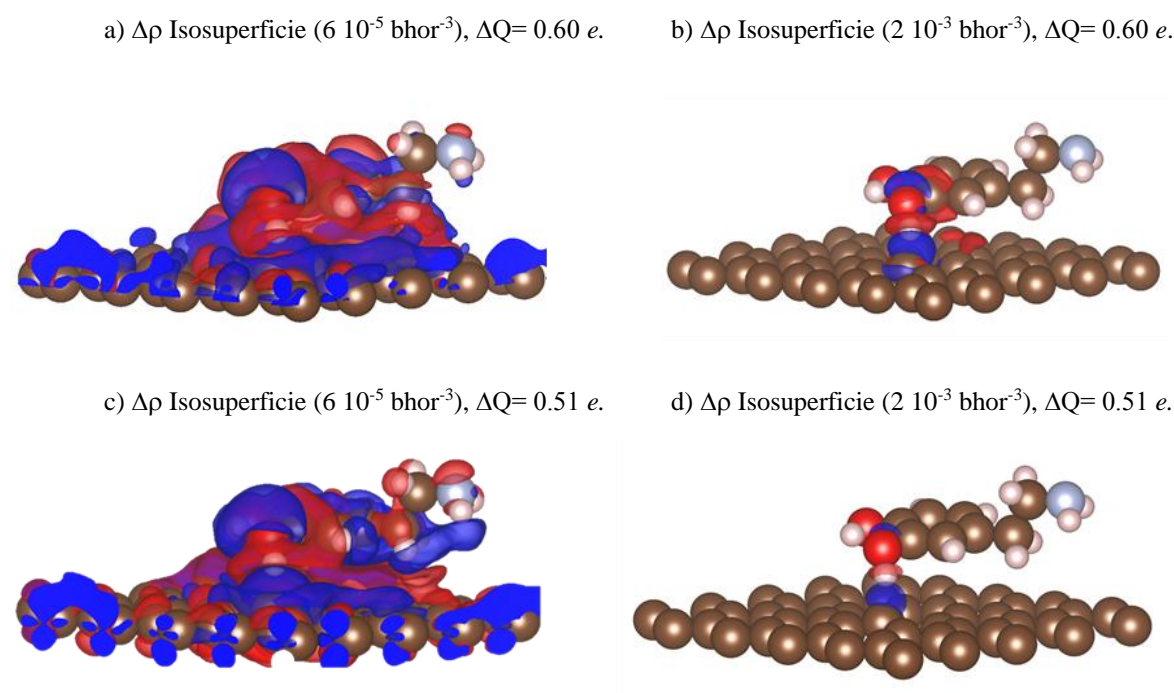


Figura 5.12 Gráficos de diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) y variación de la carga electrónica Voronoi (ΔQ) para el sistema DA/GV en el modo S-ab: a) resultados DFT-D2 y b) resultados vdW-DF2. Valores positivos de $\Delta\rho$ están en rojo, valores negativos, en azul. Átomos de DA y G: color marrón, los otros átomos como en la Figura 5.11.

Tabla 5.8 Variación de carga electrónica, ΔQ , y las correspondientes energías electrostáticas adsorbato-sustrato y total, E_{Ea-s} and E_{Etot} , respectivamente, para el sistema DA/GV.

	Método de cálculo	Sitios					
		S-ab	S-aa	D	L	P-ea	P-oh
$\Delta Q[e]$	DFT-D2	0.60	0.25	0.29	0.54	0.18	0.22
	vdW-DF2	0.51	0.20	0.27	0.41	0.18	0.23
$E_{Ea-s}[eV]$	DFT-D2	-1.13	-0.08	-0.24	-0.25	-0.09	-0.14
	vdW-DF2	-0.70	-0.03	-0.18	-0.17	-0.09	-0.14
$E_{Etot}[eV]$	DFT-D2	-0.26	0.13	0.05	0.73	0.04	0.02
	vdW-DF2	-0.03	0.14	0.06	0.36	0.04	0.02

En la Figura 5.13 se muestran las LDOS correspondientes a DA y al grafeno con monovacancia, muy alejados entre sí, calculadas con la aproximación GGA usada en DFT-D2. Análogos resultados se obtuvieron utilizando cálculos a nivel vdW-D2. Se puede constatar en la LDOS del grafeno la aparición de un pico localizado en el nivel de Fermi, que destruye el punto Dirac y le da características metálicas al grafeno. Este pico es simétrico, con iguales contribuciones por arriba y por debajo del nivel de Fermi. También surge otro pico localizado alrededor de 0.35 eV por debajo de dicho nivel. El perfil del resto de los estados del grafeno por debajo y por arriba del nivel de Fermi mantiene una forma semejante a la del grafeno perfecto. Por lo tanto, al considerar los posibles acoples de los orbitales frontera entre DA y GV es capital tener en cuenta el importante aporte proveniente de los estados del grafeno localizados por debajo del nivel de Fermi. Siguiendo el análisis expuesto previamente (ver Figura 5.6) se puede inferir que la retrodonación de carga electrónica hacia la molécula de DA debería ser mucho más importante que la donación hacia el grafeno. Esto está de acuerdo con los resultados de las Tablas 5.4 y 5.8, que indican que la transferencia de carga del grafeno a la DA es 3 veces mayor en el grafeno con monovacancia que en el grafeno perfecto. Es pertinente mencionar que la curva LDOS para GV obtenida con un cálculo a nivel no spin polarizado, exhibe un perfil similar para ambas proyecciones de spin en comparación con una LDOS obtenida con un cálculo de nivel spin polarizado. Particularmente el pico que emerge por debajo del nivel de Fermi corresponde a la contribución de spin mayoritaria, como se ha visto en un trabajo previo [46].

En la Figura 5.14 se comparan la LDOS correspondiente a DA tanto adsorbida sobre grafeno con monovacancia en el sitio S-ab con aquella correspondiente a DA muy alejada del grafeno. Se puede observar que como en caso del sistema DA/G las bandas entre -8 eV y 7 eV sufren un pequeño pero no despreciable ensanchamiento. Esto se puede vincular como antes a un acoplamiento entre los orbitales π del anillo de la DA y los orbitales π de los anillos del grafeno con vacancia, dando lugar a estados enlazante y antienlazante y una interacción de 4 electrones de tipo repulsivo. Además se produce un corrimiento de los estados de la DA hacia mayores energías de enlace, en aproximadamente 0.9 eV con respecto a la situación en la cual los fragmentos se encuentran muy alejados. Este efecto se puede explicar por la transferencia de carga entre adsorbato y sustrato, que desestabiliza los niveles de la dopamina y estabiliza los del grafeno. Una observación similar ha sido señalada para la posición del LUMO del ácido benzoico adsorbido sobre grafeno, con respecto al nivel de Fermi, a medida que aumenta el grado de transferencia de carga desde el sustrato al adsorbato [47].

En la Figura 5.15 se pueden visualizar las LDOS del anillo de átomos de C de la DA, sobre su grupo amino y sobre los átomos de C del grafeno más cercanos a la DA (aquellos que conforman la vacancia), para el caso de la DA adsorbida sobre el sitio S-ab. Es importante destacar la similitud de los perfiles LDOS para los estados ocupados por debajo de -1 eV y los estados no ocupados por encima de 4 eV, correspondientes tanto al anillo DA como a la vacancia, con respecto a los calculados para el DA-G. Por otra parte en la Figura 5.16 se puede visualizar la LDOS del grupo hidroxilo de la DA que está orientado hacia la superficie de GV y la LDOS de los átomos de C de menor coordinación de la vacancia del grafeno. Podemos ver la presencia de un estado situado a -0.99 eV mostrando una acumulación de densidad electrónica de naturaleza covalente en la región entre el átomo de H del grupo hidroxilo en posición meta de DA y uno de los átomos de C de menor coordinación de la monovacancia (ver isosuperficie correspondiente). Este estado puede asociarse a una combinación enlazante entre un estado ocupado de la vacancia de GV aislada y el HOMO de la molécula de DA libre. Mientras que la combinación enlazante está ocupada, la contraparte antienlazante que también se forma, se ubica por encima del nivel de Fermi, y se encuentra desocupada. Se produce entonces una estabilización de naturaleza covalente debido a este acoplamiento entre los estados de DA y la vacancia de GV. Este estado constituye una contribución de carácter covalente al enlace de puente hidrógeno O-H-C antes mencionado.

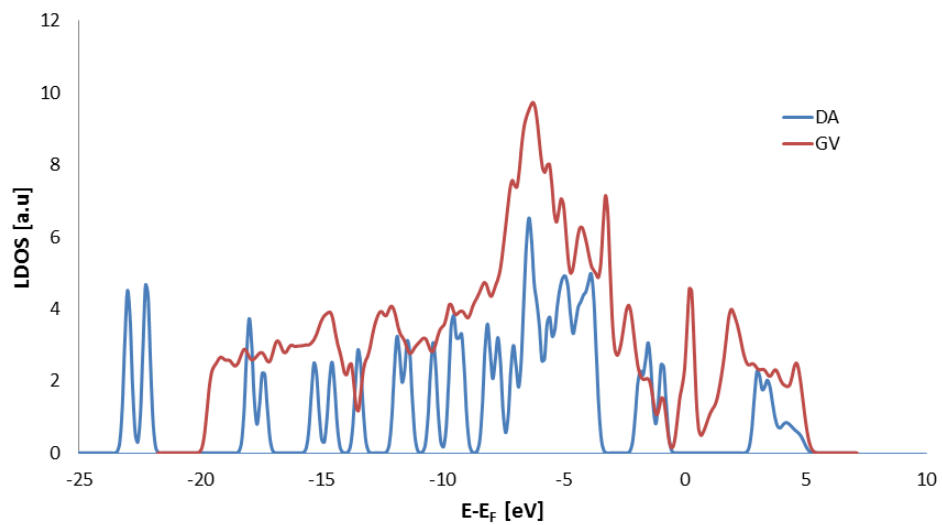


Figura 5.13 LDOS electrónica del sistema DA/GV calculada con el método DFT-D2, para DA ubicada lejos del grafeno con monovacancia.

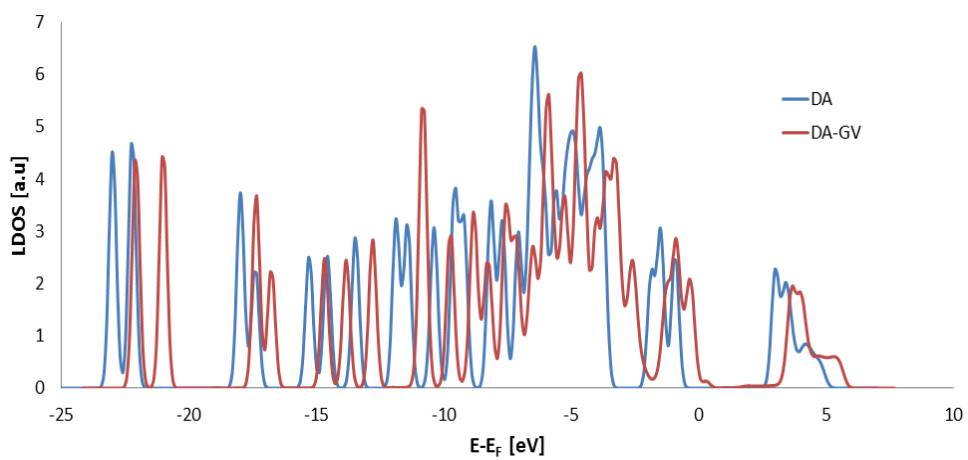


Figure 5.14 LDOS electrónica de la molécula de DA ubicada lejos del grafeno con monovacancia (DA) y adsorbida en el modo S-ab (DA-GV).

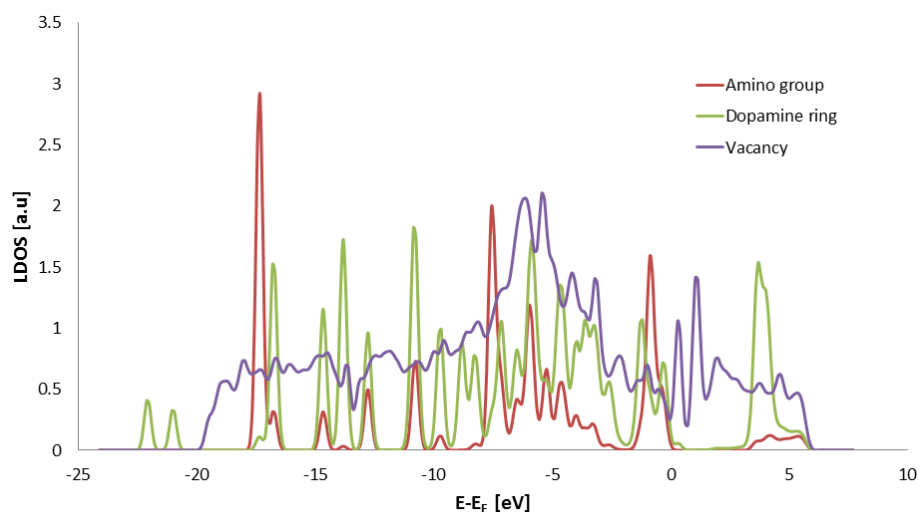


Figura 5.15 LDOS electrónica del anillo de la DA (Dopamine ring), del grupo amino de la DA (Amino group) y de los átomos de C cercanos a DA (Vacancy), para el sistema DA/GV en el modo S-ab.

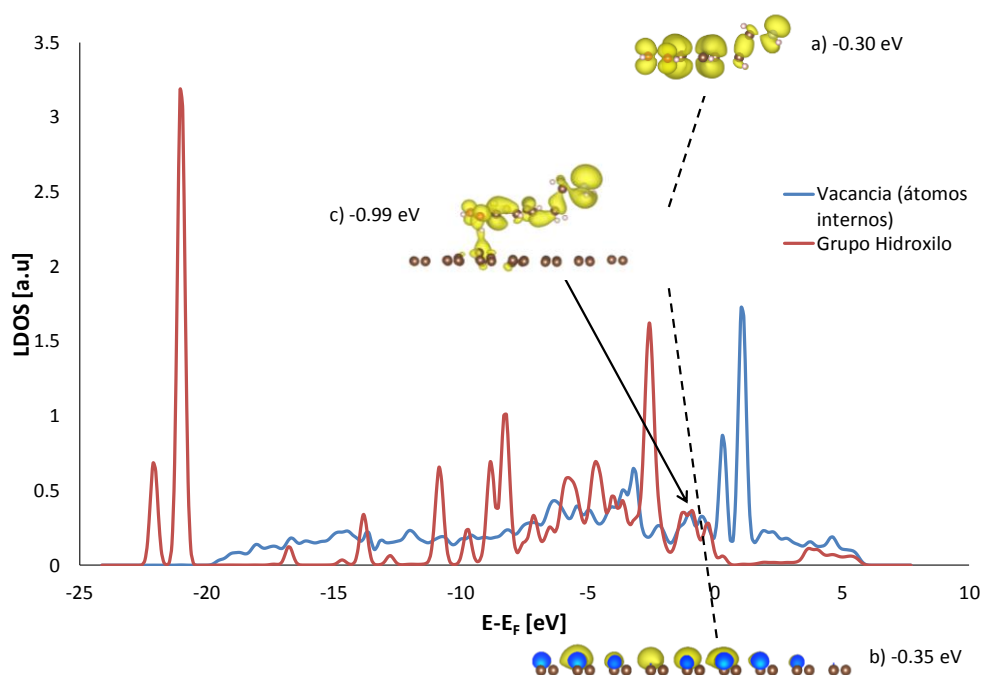


Figura 5.16 LDOS electrónica del grupo hidroxilo de la DA y de los átomos de C menos coordinados en la vacancia. Se muestran las isosuperficies de densidad de carga electrónica (ρ) (10^{-4} bhor $^{-3}$) para estados específicos de DA aislada y grafeno aislado en a) y b), respectivamente, y su combinación enlazante, en c). Se indican también los correspondientes autovalores de energía. Los cálculos de ρ se realizaron en el punto Γ .

El enlace puente de hidrógeno, que tiende a ser mucho más fuerte que otras interacciones no covalentes, tales como las que surgen de las fuerzas de van der Waals, merece una descripción cuidadosa desde el punto de vista orbital molecular [48]. Este tipo de

enlace químico puede analizarse basándose en la densidad electrónica, por ejemplo, mediante un análisis NCI. La figura 5.17a muestra el esquema 2D de NCI para DA-GV en el modo de adsorción S-ab, calculado con la densidad de carga obtenida por el método DFT-D2. Se observa la presencia de dos picos para valores negativos de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$, uno cercano a cero y otro alrededor de -0.05. El primero corresponde a la presencia de interacciones dispersivas, y el segundo, a enlaces puente de hidrógeno. En la misma figura se grafica el esquema 3D para valores negativos de λ_2 , mostrando regiones (color verde) ubicadas entre el anillo de DA y el anillo más cercano del grafeno asociadas a interacciones de van der Waals y una región de densidad electrónica (color azul) ubicada entre el átomo de H de un grupo hidroxilo de la DA y uno de los átomos de C de menor coordinación de la vacancia, que se puede asociar al enlace puente de hidrógeno OH \cdots C mencionado previamente. El valor del signo $(\lambda_2)\rho$ para esta región indica que puede asociarse con un enlace puente de hidrógeno OH \cdots C [24]. Este resultado confirma nuestra propuesta previa sobre la formación de un enlace puente de hidrógeno en el modo S-ab del sistema DA-GV.

En la Figura 5.17b se muestran los gráficos NCI obtenidos a partir de la densidad de carga del método vdW-DF2, obtenida de manera autoconsistente incluyendo los efectos dispersivos. Se puede observar que dan los mismos resultados cualitativos que los provistos por la densidad de carga GGA.

En el caso de defectos mayores, tales como divacancias que expongan más átomos de C insaturados, se esperaría que la probabilidad para la formación de un nuevo enlace puente de hidrógeno fuese mayor, por ejemplo, aquel formado entre el segundo grupo hidroxilo de DA y una vacancia de carbono. Sin embargo, el aumento del número de vacancias no se correlaciona con un enlace más fuerte entre adsorbato y sustrato en otros sistemas. Por ejemplo, los clústeres Pt anclados en una divacancia pueden mostrar una mayor o menor energía de enlace que los anclados en una monovacancia, dependiendo del uso de primeros principios o de métodos semi-empíricos en los cálculos [49].

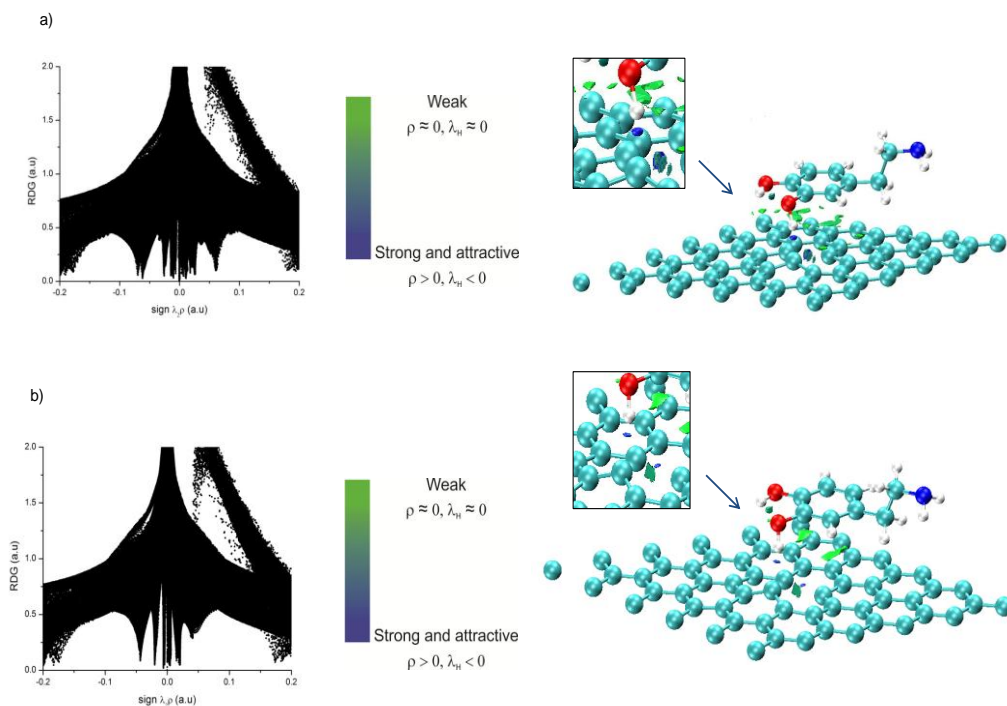


Figura 5.17 Gráficos NCI 2D (panel izquierdo) y 3D (panel derecho, vista en perspectiva) para el sistema DA/GV en el modo S-ab, calculados a partir de la densidad de carga de los métodos DFT-D2 , a), y vdW-DF2, b). Las isosuperficies NCI 3D corresponden a $s = 0.25$ y a una escala de color de $-0.01 \leq \text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0$ bhor^{-3} . La región del enlace de hidrógeno se ampliaron en los insets. (Weak= interacción débil, Strong and attractive= interacción fuerte y atractiva).

Un aspecto importante de los sistemas DA/G y DA/GV es que la molécula de DA está típicamente presente en un medio acuoso. En esta situación, la interacción de DA con moléculas de agua podría alterar los modos de adsorción en DA/G y DA/GV descritos anteriormente. Para cuantificar este efecto del solvente, se evaluó la estabilidad de la molécula DA en agua como medio dieléctrico en comparación con el vacío, realizando cálculos DFT con una base gaussiana. Los correspondientes valores de energía para una geometría fija indican que la molécula de DA es aproximadamente 0,3 eV más estable en un ambiente acuoso. Por lo tanto, puede esperarse que las interacciones entre el agua y la DA compitan con la unión DA-G o DA-GV. Aunque esta estabilización de energía resulta ser aproximadamente el 30-50% de la magnitud de la adsorción de energía para los sitios más favorecidos, esto no cambiaría las tendencias generales de adsorción mencionadas anteriormente para DA sobre grafeno o grafeno con vacancia. Por otro lado, mencionamos que nuestros cálculos no consideran efectos térmicos. Si tenemos en cuenta que la molécula DA posee una energía cinética de $k_B T$, esta contribución es de aproximadamente 0,03 eV a 300 K, por lo que no modificarían los resultados obtenidos en el presente estudio.

5.5 Conclusiones

En este capítulo de la Tesis fueron estudiados el enlace adsorbato-sustrato y la geometría de los sistemas DA/G y DA/GV mediante el uso de los métodos DFT-D2 y vdW-DF2. En grafeno perfecto se identificaron dos modos de adsorción, S-ab y S-aa, donde la molécula DA está en una configuración apilada con el anillo aromático ubicándose casi paralelo a la lámina de grafeno; otros dos modos D y L, que muestran un grado de inclinación algo significativo; y otros dos, en los que DA se orienta normalmente a la lámina de grafeno, llamados P-ea y P-oh. El orden de estabilidad de estos modos es $S-ab > S-aa > D \approx L > P-ea \approx P-oh$ para los resultados DFT-D2 y $D \approx S-ab \approx S-aa > L > P-oh \approx P-ea$ para vdW-DF2. Una transferencia de electrones del grafeno a la molécula DA se produciría según el esquema de Voronoi tras la adsorción, adjudicable al acoplamiento entre el LUMO de DA y los estados ocupados de grafeno que se ubican por debajo del punto Dirac. Sin embargo, la contingente atracción electrostática adsorbato-sustrato se reduciría debido a la repulsión electrostática dentro de los fragmentos, con el resultado de que la interacción atractiva proviene de las fuerzas dispersivas. Estas últimas deben competir con una significativa repulsión de Pauli entre los orbitales π ocupados del anillo de la DA y los del grafeno, dando valores de energía de adsorción y distancias entre fragmentos de aproximadamente 0,70 eV y 3,2 Å, respectivamente, para el sitio más favorecido. A pesar de que las geometrías son similares usando ambos métodos teóricos, las distancias son aproximadamente 0.2 Å mayor para el método vdW-DF2. Mediante el análisis NCI se pudo confirmar la presencia de una región anular de densidad electrónica, situada entre los anillos aromáticos del adsorbato y sustrato, asociada con interacciones de van der Waals. Este resultado se obtuvo usando la densidad electrónica obtenida con el funcional GGA de DFT-D2, y se confirmó utilizando el funcional de correlación e intercambio del método vdW-DF2.

En el grafeno con defecto han sido identificados también seis modos de adsorción, con los planos aromáticos de DA y grafeno dispuestos paralelamente o perpendicularmente entre sí. El orden de estabilidad de los modos es $S-ab > S-aa \approx D > L > P-oh > P-ea$ para los cálculos DFT-D2 y $S-ab > D > S-aa > L > P-ea > P-oh$ para vdW-DF2. En particular, los modos D y L resultan desfavorecidos al utilizar el método DFT-D2, opuestamente a lo que ocurre con vdW-DF2. En todos estos modos de adsorción, los estados magnéticos son menos estables y la monovacancia muestra una simetría no trigonal. Se produce una transferencia electrónica del grafeno a la molécula DA, según el esquema de Voronoi, de

mayor grado que en el caso del grafeno regular. En la configuración S-ab de adsorción, se forma un enlace puente de hidrógeno OH \cdots C que comprende el grupo hidroxilo en posición meta de la DA y uno de los átomos de C de menor coordinación de la monovacancia. También se produce una estabilización de naturaleza covalente, asociada con la combinación enlazante de un estado ocupado de la vacancia de GV aislada y el HOMO de la DA libre. Este último orbital presenta una acumulación de carga electrónica en la línea que une el átomo de H del grupo hidroxilo de la DA y el átomo de C de la vacancia de GV. Este enlace de hidrógeno hace que el sitio S-ab sea el más estable, con una energía de adsorción aproximadamente 0,4 eV mayor que aquella del sitio S-aa y aproximadamente 0,3 eV mayor que la del sitio S-ab del grafeno perfecto. El análisis NCI indica la presencia de una región anular de densidad electrónica relacionada con las interacciones de van der Waals y una región indicativa de un puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de la DA y el C de la vacancia de GV. Las distancias entre los fragmentos de este sitio son aproximadamente 0,3 Å más grandes para el método vdW-DF2.

Otra conclusión importante es que tanto en el grafeno como en el grafeno con vacancia los grupos hidroxilo de la DA en los dos modos apilados (S-ab y S-aa) y en el modo D no presentan flexión hacia arriba o hacia abajo con respecto al plano del anillo de la molécula de DA, mientras que en el modo L, sí se produce. Por lo tanto podría argumentarse que el modo de adsorción L favorecería el ataque químico de agentes oxidantes sobre la molécula DA. Sin embargo, este último modo es por lo menos 0,3 eV menos favorable que los otros. Entonces podemos inferir que este tipo de reacción es factible sólo con la DA adsorbida paralelamente al grafeno o en una configuración D.

Referencias

- [1] R. A. Potyrailo, C. Surman, N. Nagraj, A. Burns, *Chem. Rev.* 2011, 111, 7315–7354.
- [2] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 2007, 6, 652–655.
- [3] R. Stine, S. P. Mulvaney, J. T. Robinson, C. R. Tamanaha, P. E. Sheehan, *Anal. Chem.* 2013, 85, 509–52.
- [4] W. Lin, B. Tian, P. Zhuang, J. Yin, C. Zhang, Q. Li, T.-M. Shih, W. Cai, *Nano Lett.* 2016, 16, 5737–5741.
- [5] S. Li, A. N. Aphale, I. G. Macwan, P. K. Patra, W. G. Gonzalez, J. Miksovská, R. M. Leblanc, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 7069–7075.
- [6] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2782–2789.

- [7] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, *Electroanalysis* 2010, 22, 1027–1036.
- [8] D. Chen, L. Tang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 3157–3180.
- [9] Y. H. Zhang, Y. B. Chen, K. G. Zhou, C. H. Liu, J. Zeng, H. L. Zhang, Y. Peng., *Nanotechnology* 2009, 20, 185504.
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [11] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [12] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [13] G. Kresse, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [14] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “special points for Brillouin-zone integrations’-a reply,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1976.
- [15] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, and C. Mück-Lichtenfeld, “Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio)organic molecules,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 741–758, 2007.
- [16] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density functionals with broad applicability in chemistry,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 157–167, 2008.
- [17] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, Nov. 2006.
- [18] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der Waals density functional for general geometries,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, pp. 246401–1, 2004.
- [19] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, pp. 1–19, 2010.
- [20] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, “Higher-accuracy van der Waals density functional,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 82, no. 8, pp. 1–14, 2010.
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865 – 3868.
- [22] J. P. Perdew and W. Yue, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800–8802, 1986.
- [23] F. Tournus, S. Latil, M. Heggie, and J.-C. Charlier, “ Π -Stacking Interaction between Carbon Nanotubes and Organic Molecules,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 75431, 2005.
- [24] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, “Revealing noncovalent interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6498–6506, 2010.
- [25] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, J. Contreras-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 12165.
- [26] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [27] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “VMD: visual molecular dynamics,” *J. Mol. Graph.*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 27–28, Feb. 1996.

- [28] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 1982, 65, 239–245.
- [29] Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [30] M. Birowska, K. Milowska, J. A. Majewski, and K. M. and J. a. M. M. Birowska, “Van Der Waals Density Functionals for Graphene Layers and Graphite,” *Acta Phys. Pol. a*, vol. 120, no. 5, p. 845, 2011.
- [31] D. Le, A. Kara, E. Schröder, P. Hyldgaard, and T. S. Rahman, “Physisorption of nucleobases on graphene: a comparative van der Waals study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, p. 424210, 2012.
- [32] D. Umadevi, S. Panigrahi, and G. N. Sastry, “Noncovalent interaction of carbon nanostructures,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2574–2581, 2014.
- [33] Y. X. Zhao, I. L. Spain, *Phys. Rev. B* 1989, 40, 993–997.
- [34] J. Ortiz-Medina, F. López-Urías, H. Terrones, F. J. Rodríguez-Macías, M. Endo, and M. Terrones, “Differential response of doped/defective graphene and dopamine to electric fields: A density functional theory study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 24, pp. 13972–13978, 2015.
- [35] D. Umadevi, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 1572–1576.
- [36] S. Gowtham, R. H. Scheicher, R. Ahuja, R. Pandey, and S. P. Karna, “Physisorption of nucleobases on graphene: Density-functional calculations,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 3, pp. 2–5, 2007.
- [37] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, “Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 18, pp. 1–4, 2005.
- [38] D. Le, A. Kara, E. Schröder, P. Hyldgaard, T. S. Rahman, *J. Phys. Condens. Matter* 2012, 24, 424210.
- [39] C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, “Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis,” *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 2, pp. 189–210, Jan. 2004.
- [40] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* 2008, 77, 125416.
- [41] J. Antony, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 2722–2729.
- [42] D. Cortés-Arriagada and A. Toro-Labbé, “Improving As(III) adsorption on graphene based surfaces: impact of chemical doping,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 18, pp. 12056–12064, 2015.
- [43] N. F. Domancich, R. M. Ferullo, and N. J. Castellani, “Interaction of aluminum dimer with defective graphene,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1059, pp. 27–34, 2014.
- [44] R. Singh and P. Kroll, “Magnetism in graphene due to single-atom defects: dependence on the concentration and packing geometry of defects.” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 19, p. 196002, 2009.

- [45] George A. Jeffrey, "An introduction to hydrogen bonding." Oxford University Press, 1997.
- [46] N. F. Domancich, R. M. Ferullo, N. J. Castellani, *Comput. Theor. Chem.* 2015, 1059, 27– 34.
- [47] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 10876 –10877.
- [48] G. A. DiLabio, A. Otero-de-la-Roza in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 29 (Eds.: A. L. Parrill, K. B. Lipkowitz), Wiley, Hoboken, 2016, Chap. 1.
- [49] I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 6543 – 6555. 6555.

Capítulo 6: Adsorción de dopamina sobre grafeno con dopado de N

6.1 Introducción

Como se mencionó anteriormente, la dopamina es un importante neurotransmisor que juega un rol significativo en el funcionamiento de los sistemas nervioso central, renal y hormonal [1]. Recientemente se han empleado dispositivos para su detección que recurren a técnicas como la fluorescencia con nanopartículas metálicas, la medición de las propiedades de conducción en transistores de efecto de campo y los voltamogramas en electrólisis de alta resolución. En esta última técnica se ha recurrido a electrodos que utilizan materiales de elaboración nanotecnológica como el grafeno [2]. Este tipo de electrodos permite una mejor resolución en la detección electroquímica de la dopamina mediante el uso de voltamogramas cíclicos, lo que es particularmente útil porque en las muestras de origen biológico estudiadas el potencial de oxidación de la dopamina se superpone con los correspondientes a ácido ascórbico y ácido úrico. Recientemente se ha propuesto el dopado del grafeno con nitrógeno en estos electrodos para lograr una mejor resolución de los picos de oxidación [3].

En este capítulo se estudia teóricamente la adsorción de dopamina neutra sobre grafeno puro o dopado sustitucionalmente con nitrógeno a fin de evaluar el uso de estos materiales como parte de dispositivos FET o de tipo electroquímico.

6.2 Metodología teórica

Los presentes cálculos se encuadran dentro de la teoría del funcional de la densidad y fueron implementados con el código VASP [4,5] utilizando una base de ondas planas y condiciones periódicas. Se estudió la adsorción de la DA neutra en la superficie de G (grafeno regular) y tres diferentes sistemas GN (grafeno dopado con nitrógeno). La lámina de grafeno se representó mediante un modelo de slab, empleando una supercelda primitiva con 50 átomos de carbono donde éstos forman un arreglo hexagonal 5x5 en un plano y con un vacío de más de 20 Å en la dirección normal a dicho plano. El grafeno dopado se representó mediante una celda similar con la debida sustitución de átomos de carbono por los de nitrógeno. Se emplearon los pseudopotenciales PAW [6,7] y la aproximación del gradiente generalizado, con el funcional de correlación e intercambio de PBE [8]. Los cálculos se realizaron a nivel spin no-polarizado. La convergencia de la expansión en ondas planas se

obtuvo con una energía de corte de 400 eV. Las integraciones, en la primera zona de Brillouin, se realizaron mediante grillas Monkhorst de 3x3x1. Todas las geometrías se dejaron relajar hasta que las fuerzas residuales Hellmann-Feynman fueron menores a 0,02 eV/Å.

Las energías de interacción entre la molécula de dopamina y la lámina de grafeno o grafeno dopado se calcularon en términos de la energía de adsorción, definida como: $E_{ads} = (E_{total} - E_{sustrato} - E_{adsorbato})$ donde E_{total} , $E_{sustrato}$ y $E_{adsorbato}$ son las energías totales para el sistema adsorbato/sustrato, el sustrato y el adsorbato en fase gas, respectivamente. Se consideraron varios modos de adsorción para los sistemas DA/G y DA/GN.

Las correcciones debidas a las fuerzas dispersivas de van der Waals fueron abordadas mediante la aproximación de Grimme con el método DFT-D2 [9] y luego también a través de la utilización del funcional vdW-DF2 [10] debido a Langreth y Lundquist. El carácter no-covalente de las interacciones se analizó mediante el índice NCI [11] y la estructura electrónica mediante el concepto de densidad de estados proyectada.

6.3 Resultados energéticos y geométricos

Se consideraron seis modos de adsorción de la molécula de dopamina, que se encuentran esquematizados en la Figura 6.1. En los siguientes tres casos la molécula está dispuesta paralelamente o casi paralelamente a la lámina: la forma eclipsada o hollow (S-aa), donde el anillo de la DA se superpone a un anillo aromático de la lámina, la forma no-eclipsada o stack (S-ab), donde el centro del anillo de la DA está sobre un átomo de carbono de la lámina y la forma invertida o down (D), que es una versión rotada en 180° de la segunda forma. En los otros tres casos los ejes principales a lo ancho o a lo largo de la molécula están dispuestos perpendicularmente a la lámina: la forma lateral (L), orientada según su eje transversal, y las formas perpendicular-etilamino (P-ea) y perpendicular-hidroxi (P-oh), con el eje longitudinal orientado normalmente. En los dos últimos casos, la designación hace referencia al grupo terminal que apunta hacia la superficie de la lámina. Se obtuvieron resultados geométricos similares para los cálculos con DFT-D2 y con vdW-DF2.

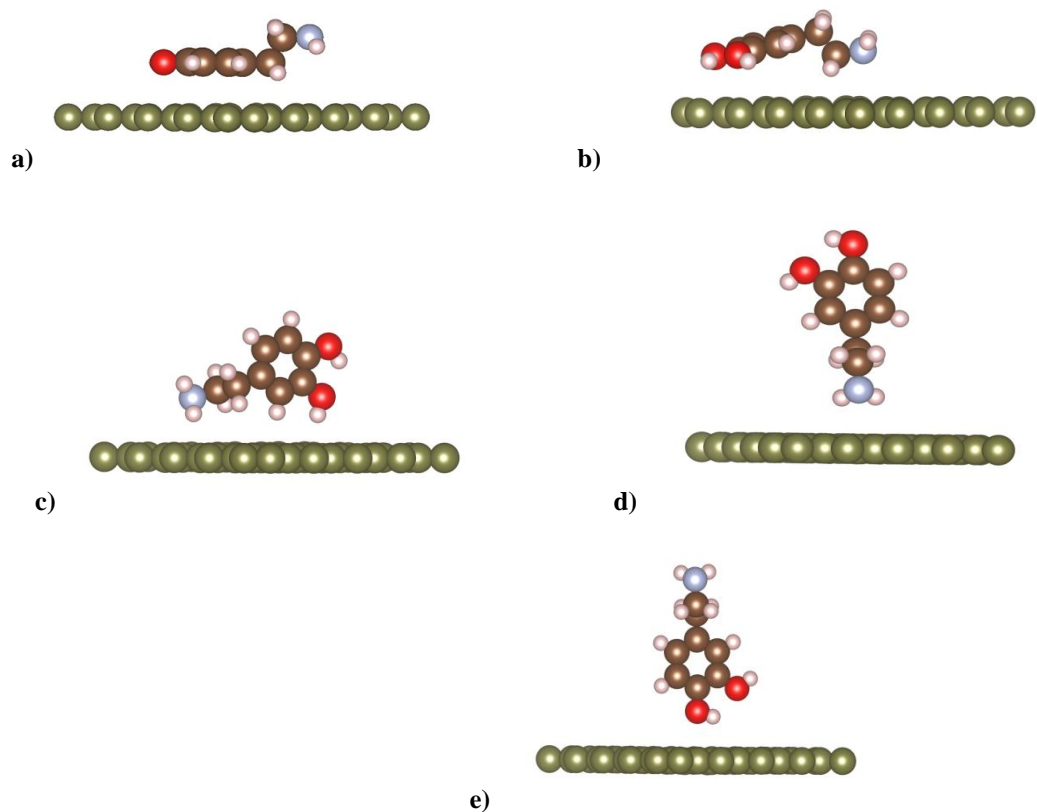


Figura 6.1 Vistas laterales de los modos de adsorción de la molécula de DA. a) Eclipsado y No-eclipsado. b) Invertido. c) Lateral. d) Perpendicular etilamino. e) Perpendicular OH.

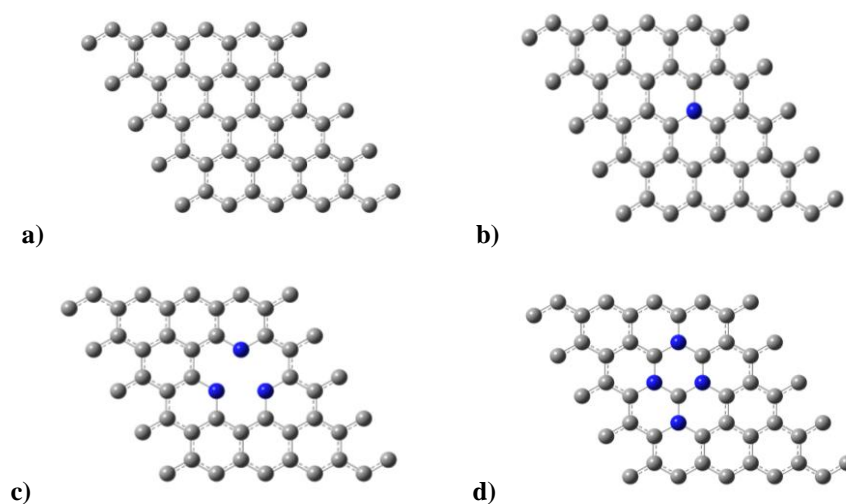


Figura 6.2 Substratos estudiados para la adsorción de DA. a) Grafeno regular (G). b) Sistema dopado gráfitico (GN1). c) Sistema dopado piridínico (GN3). d) Sistema dopado 4N (GN4). El átomo dopante de N es de color azul.

En lo que respecta al sustrato, se consideraron, además del grafeno puro (G): la sustitución de un solo átomo de carbono por uno de nitrógeno, denominado sistema gráfitico (GN1), la sustitución de los tres átomos de carbono interiores a una monovacancia, denominado sitio piridínico (GN3), o la sustitución de cuatro átomos de la red del grafeno, denominado sistema 4-N (GN4). Estos sistemas se encuentran esquematizados en la Figura 6.2. Los resultados de la energía de adsorción están volcados en la Tabla 6.1, calculados con DFT-D2 (corrección de Grimme) y en la Tabla 6.2, calculados con vdW-DF2. En la Tabla 6.1 se observa que los modos de adsorción en que la molécula se dispone paralelamente o casi paralelamente a la superficie en general son más estables que en los que se dispone perpendicularmente, resultado que también puede observarse en la Tabla 6.2. Esta configuración geométrica favorecería la oxidación electroquímica de la dopamina, que es la reacción que se testea en los voltamogramas cíclicos [3]. La forma de adsorción no-eclipsada (S-ab) es mayoritariamente la más estable, salvo para el sistema piridínico, donde se favorece la forma invertida (D). En el caso del modo lateral para el sitio gráfitico y los modos perpendiculares para los sistemas piridínico y 4N la energía de adsorción calculada con DFT-D2 corresponde a un proceso endotérmico. Esto se revierte para los cálculos obtenidos con vdW-DF2 ya que los modos lateral y perpendiculares presentan energías de adsorción negativas (procesos exotérmicos), aunque de magnitud menor que las formas paralelas. La energía de adsorción de DA en el sistema gráfitico es muy similar a la del grafeno regular. En cambio la adsorción sobre el sistema piridínico para las formas eclipsada y no-eclipsada está desfavorecida en alrededor de 0.1 eV con respecto al grafeno regular. Por el contrario la adsorción sobre el sistema dopado con 4 nitrógenos en las formas eclipsada y no eclipsada están favorecidas en aproximadamente 0.1- 0.2 eV. Esto puede verse tanto en los cálculos con DFT-D2 como con vdW-DF2. En la Tabla 6.1 también se discriminan los aportes a la energía de adsorción debidos a la contribución exclusivamente no dispersiva, indicada como E_{PBE} , y aquella proveniente de las fuerzas de van der Waals, denominada E_{VDW} . Se puede observar que la primera es sistemáticamente positiva, lo que indica que en la misma predominaría la repulsión de Pauli entre los orbitales π totalmente ocupados de la DA y del sustrato, tal como ocurre en la adsorción de ácidos nucleicos sobre grafeno [12], tal como se señaló en el Capítulo 5, cuando se analizó la adsorción sobre G y GV. Por otra parte la magnitud de E_{PBE} es menor que la de E_{VDW} . Como esta última es de signo negativo, resulta que ella es la determinante de la estabilidad de la DA sobre todos estos sistemas.

Tabla 6.1 Energías de adsorción de la molécula de dopamina (resultados DFT-D2).

Modo de Adsorción	Energía (eV)	DA/G	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
S-ab	E_{ads}	-0.74	-0.79	-0.64	-0.89
	E_{PBE}	0.20	0.17	0.16	0.05
	E_{VDW}	-0.94	-0.96	-0.80	-0.94
S-aa	E_{ads}	-0.70	-0.70	-0.66	-0.86
	E_{PBE}	0.15	0.12	0.20	0.04
	E_{VDW}	-0.85	-0.82	-0.86	-0.90
D	E_{ads}	-0.69	-0.74	-0.74	-0.16
	E_{PBE}	0.15	0.09	0.10	0.74
	E_{VDW}	-0.84	-0.83	-0.84	-0.90
L	E_{ads}	-0.60	0.12	-0.05	0.00
	E_{PBE}	0.01	0.68	0.43	0.56
	E_{VDW}	-0.61	-0.56	-0.48	-0.56
P-ea	E_{ads}	-0.25	-0.26	0.21	0.36
	E_{PBE}	-0.04	-0.02	0.49	0.66
	E_{VDW}	-0.21	-0.24	-0.28	-0.30
P-oh	E_{ads}	-0.23	-0.24	0.09	0.33
	E_{PBE}	-0.01	-0.02	0.37	0.55
	E_{VDW}	-0.22	-0.22	-0.28	-0.22

Tabla 6.2 Energías de adsorción [eV] de la molécula de dopamina calculadas con vdW-DF2.

Modo de Adsorción	DA/G	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
S-ab	-0.72	-0.73	-0.68	-0.82
S-aa	-0.72	-0.70	-0.67	-0.82
D	-0.71	-0.74	-0.77	-0.77
L	-0.56	-0.53	-0.63	-0.56
P-ea	-0.20	-0.19	-0.33	-0.17
P-oh	-0.21	-0.21	-0.47	-0.25

En la Tabla 6.3 se reportan las distancias más significativas para los sitios no-eclipsados. Nótese que las distancias interatómicas hidrógeno-carbono son mucho mayores que la suma de los radios atómicos. La distancia interplanar entre los anillos aromáticos de la DA y del grafeno es de aproximadamente 3Å, similar a la distancia interlaminar en grafito [13]. Resultados similares se obtuvieron con el funcional vdW-DF2 aunque las distancias suelen ser en general algo mayores a las obtenidas con DFT-D2 (Tabla 6.4).

Tabla 6.3 Parámetros geométricos para la adsorción de DA en la forma no-eclipsada (resultados DFT-D2).

Distancia (Å)	DA/G	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
H1-C ⁽¹⁾	2.78	2.62	2.69	2.71
H2-C ⁽¹⁾	2.85	2.65	2.75	2.72
Interplanar ⁽²⁾	3.18	3.16	3.29	3.14
Deformación de Grafeno ⁽³⁾	-0.07	-0.11	-0.11	0.00

(1) Distancia interatómica entre los átomos de hidrógeno del grupo metileno de DA y el átomo de carbono más próximo del grafeno. (2) Distancia entre los planos de los anillos aromáticos de DA y grafeno. (3) Desplazamiento de los átomos de carbono más cercanos al anillo de DA, respecto de la superficie de grafeno regular.

Tabla 6.4 Parámetros geométricos para la adsorción de DA en la forma no-eclipsada calculados con vdW-DF2.

Distancia (Å)	DA/G	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
H1-C ⁽¹⁾	2.89	2.79	2.79	2.84
H2-C ⁽¹⁾	3.57	3.36	3.41	3.41
Interplanar ⁽²⁾	3.39	3.40	3.44	3.32
Deformación de Grafeno ⁽³⁾	-0.10	-0.07	-0.17	-0.07

(1) Distancia interatómica entre los átomos de hidrógeno del grupo metileno de DA y el átomo de carbono más próximo del grafeno. (2) Distancia entre los planos de los anillos aromáticos de DA y grafeno. (3) Desplazamiento de los átomos de carbono más cercanos al anillo de DA, respecto de la superficie de grafeno regular.

Por otra parte debido a la adsorción de la molécula de DA la lámina de grafeno sufre sólo una leve distorsión, medida por el desplazamiento vertical de los átomos de carbono más cercanos. Esta distorsión se corresponde con un descenso respecto del plano del grafeno, en dirección opuesta a la molécula adsorbida, de 0.0Å a 0.1Å para los resultados DFT-D2 y de 0.1Å a 0.2 Å para los resultados vdW-DF2. En forma complementaria se calcularon las energías de deformación para la molécula de DA y los distintos sustratos en la geometría stack o S-ab. Esto puede verse en la Tabla 6.5. Las energías $E_{\text{def/DA}}$ y $E_{\text{def/GN}}$ se definen como:

$$E_{\text{def/DA}} = E_{\text{DA}^*} - E_{\text{DA}} \quad (6.1)$$

y

$$E_{\text{def/GN}} = E_{\text{GN}^*} - E_{\text{GN}} \quad (6.2)$$

donde E_{DA^*} y E_{GN^*} corresponden a las energías obtenidas para los fragmentos de DA y sustrato en la geometría que adoptan luego de la adsorción. En cambio E_{DA} y E_{GN} representan las energías de los fragmentos en estado libre. Se puede apreciar que en todos los casos el mayor aporte a la energía de deformación total $E_{\text{def/DA}} + E_{\text{def/GN}}$ proviene del sustrato.

Tabla 6.5. Energías de deformación para la molécula DA y para los distintos sustratos en sitio S-ab. (Resultados vdW-DF2)

	DA/G	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
$E_{\text{def/DA}}$ (eV)	0.03	0.02	0.01	0.01
$E_{\text{def/GN}}$ (eV)	0.11	0.09	0.07	0.07

En la Figura 6.3 se pueden ver distintas vistas del sistema DA/GN4 en el sitio no eclipsado, siendo esta geometría la más estable para todas las situaciones estudiadas. Por otro lado, en la Figura 6.4 podemos ver otra configuración geométrica interesante. En este caso la molécula de DA se adsorbió en un sitio invertido D sobre el sustrato GN3, donde tres átomos de nitrógeno se sitúan como sustituyentes en una monovacancia de carbono. La energía de adsorción resultó ser sólo 0.05 eV menos estable con respecto al modo anteriormente nombrado, resultando además la DA levemente más alejada de la superficie.

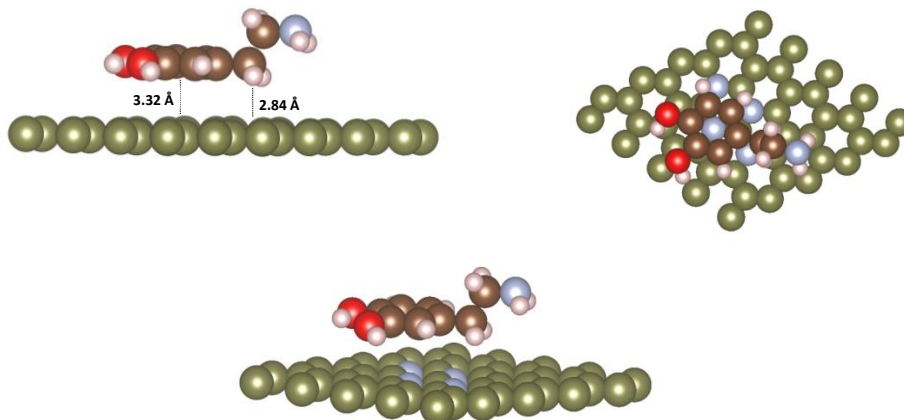


Figura 6.3 Geometría optimizada para el sistema DA/GN4 en el sitio no eclipsado (resultados vdW-DF2). Vistas lateral, superior y en perspectiva. Átomos de carbono de G: esferas verdes, átomos de carbono de DA: esferas marrones, átomos de oxígeno: esferas rojas, átomos de nitrógeno: esferas celestes, átomos de hidrógeno: esferas blancas pequeñas.

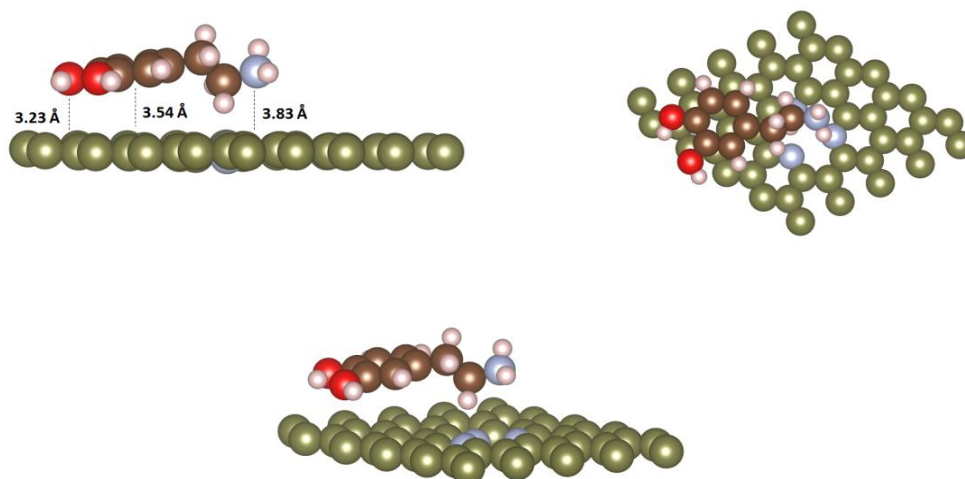


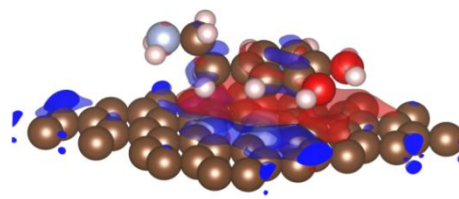
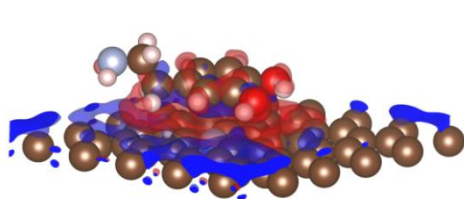
Figura 6.4. Geometría optimizada para el sistema DA/GN3 en posición invertida (resultados vdW-DF2). Vistas lateral, superior y en perspectiva. Átomos de carbono de G: esferas verdes, átomos de carbono de DA: esferas marrones, átomos de oxígeno: esferas rojas, átomos de nitrógeno: esferas celestes, átomos de hidrógeno: esferas blancas pequeñas.

6.4 Análisis de los resultados en base a parámetros electrónicos.

Se calcularon las diferencias de densidad de carga electrónica $\Delta\rho$ para los sistemas gráfiticos, piridínico y GN4 en el modo S-ab o no eclipsado. Ello se efectuó siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 5, a partir de los resultados de ρ obtenidos con el método vdW-DF2. Las isosuperficies correspondientes se muestran en la Figura 6.5. Las zonas de color azul representan la ganancia de carga electrónica y las zonas de color rojo describen la pérdida de carga electrónica. Se puede observar que se produce una importante redistribución de carga electrónica debido a la adsorción. A fin de cuantificar esta observación se procedió a calcular los valores de carga neta (suma de las cargas de los núcleos y de los electrones) de la molécula de DA en los distintos sistemas utilizando el método DDEC6 [14].

a) $\Delta\rho$ Isosuperficie (10^{-4} bhor $^{-3}$), $Q_{DA} = 0.02 e$.

b) $\Delta\rho$ Isosuperficie (10^{-4} bhor $^{-3}$), $Q_{DA} = 0.03 e$.



c) $\Delta\rho$ Isosuperficie (10^{-4} bhor $^{-3}$), $Q_{DA} = 0.03 e$.

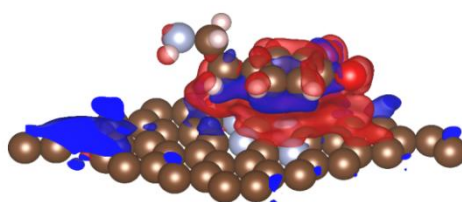


Figura 6.5. Gráficos de diferencia de densidad de carga electrónica ($\Delta\rho$) para los sistemas DA/GN1 a), DA/GN3 b) y DA/GN4 c) en el modo no eclipsado (resultados vdW-DF2). Las zonas rojas representan valores de $\Delta\rho$ positivos y las zonas azules valores negativos. Átomos de carbono de DA y G: esferas marrones, el resto de los átomos igual que en figura 6.3. Se indican también las cargas netas DDEC6.

En la Tabla 6.6 podemos ver los valores de carga neta de DA en los distintos sustratos en el modo stack o no eclipsado, calculados a partir de los resultados de ρ obtenidos con el método vdW-DF2. Asimismo, y a efectos comparativos, se muestra el resultado

correspondiente a la molécula de DA adsorbida sobre una monovacancia, en el modo stack. Se puede apreciar que salvo el caso de la monovacancia, donde la molécula de DA adquiere una carga negativa de aproximadamente $-0.1e$, en todos los demás sistemas, incluyendo el de DA sobre grafeno perfecto, la transferencia de carga calculada es hacia el sustrato, pero de magnitud mucho menor, de unos $0.02-0.03e$, comparada con la magnitud de la carga adquirida por la DA en el sistema DA/GV. Es interesante en este punto traer a cuenta los resultados del Capítulo 5, donde al aplicar el método de Voronoi, se obtuvieron variaciones de carga neta de $-0.24 e$ y $-0.60 e$ para la molécula de DA adsorbida en los sitios stack de los sistemas DA/G y DA/GV, respectivamente. Es conocido que la carga atómica no es un observable cuántico y que se han sugerido en el pasado muchas maneras de evaluarla [15]. Desde este punto de vista podemos decir que cualitativamente los dos métodos utilizados coinciden en que la molécula de DA toma electrones del sustrato en el caso del sistema DA/GV. Por otra parte, es de interés verificar si además de una posible transferencia de carga se produce alguna polarización en la interfase adsorbato-sustrato. La misma tiene relevancia en relación al campo eléctrico que se produce en el gate de un FET cuando una especie se adsorbe en su superficie. Con ese fin en la Tabla 6.6 se contabilizaron las cargas atómicas DDEC6 en fragmentos específicos del adsorbato y del sustrato. Si nos focalizamos en el anillo aromático de la DA, se puede ver que éste adquiere carga negativa. Por otro lado, la región de la superficie que se encuentra cercana al anillo adquiere carga positiva. Por lo tanto, podemos decir que se produce una polarización local entre el adsorbato y el sustrato. En el caso particular de DA/GV se pueden definir dos zonas alrededor de la vacancia, con 16 y 24 átomos, respectivamente. La carga correspondiente a la zona más extensa posee un valor menos negativo (valor entre paréntesis), lo que indica que la polarización en el grafeno es más extensa.

Tabla 6.6 Valores de carga (Q) y parámetros $\langle Q_{pol} \rangle$ y $S = \int DOS dE (E \rightarrow E + \delta E)$ para los sistemas DA/GN en el sitio no-eclipsado (resultados vdW-DF2). Método DDEC6.

	DA/G	DA/GV	DA/GN1	DA/GN3	DA/GN4
Q_{DA} [e]	0.02	-0.09	0.02	0.03	0.03
$Q_{Anillo\ DA}$ [e]	-0.05	-0.16	-0.05	-0.02	-0.05
$Q_{Anillo\ Grafeno}$ [e]	0.02	-0.12 (-0.06)	0.09	0.01	0.08
$\langle Q_{pol} \rangle$	0.035	0.020 (0.05)	0.070	0.015	0.065
S	6.84	24.01	22.96	8.90	21.62

También se realizó un análisis de la estructura electrónica mediante el cálculo de la densidad de estados electrónicos (DOS). Los resultados son similares para los provenientes de DFT-D2 y vdW-DF2; en lo que sigue analizaremos aquellas de vdW-D2. En la Figura 6.6 podemos ver las curvas DOS del grafeno perfecto (G), del grafeno con una monovacancia (GV) y de grafeno dopado con nitrógeno en el caso piridínico (GN3). En la Figura 6.7 se grafican las curvas DOS del grafeno perfecto (G) y del grafeno dopado con nitrógeno en los casos grafitico (GN1) y con 4 átomos de N como sustituyentes (GN4). Comparando con grafeno perfecto concluimos que el punto Dirac característico de este último sustrato desaparece en los distintos casos de dopado. Notemos que estos últimos presentan estados por arriba y por debajo del nivel de Fermi, demostrando un carácter metálico, lo mismo que ocurre para el grafeno con monovacancia. En particular, al contrastar las DOS de GN3 y GV, se puede observar que los estados ocupados por debajo de E_F para el sustrato GN3 están corridos hacia menores energías en comparación con los estados ocupados para el sustrato GV. Teniendo en cuenta el razonamiento relativo a los orbitales frontera del Capítulo 5 podemos deducir que el menor acople entre los estados ocupados del sustrato y los estados desocupados de la DA que existe para GN3 estará acompañado por una menor donación electrónica desde el sustrato hacia la DA, en comparación con el sustrato GV. Por otro lado, los sustratos GN1 y GN4 poseen valores de DOS para los estados desocupados por arriba de E_F que son mucho mayores que lo calculado para G. Siguiendo argumentos similares a los del Capítulo 5 inferimos que un mayor acople entre los estados desocupados del sustrato con los estados ocupados de la DA implica una mayor donación electrónica desde esta molécula adsorbida hacia GN1 o GN4. En conclusión para los tres sustratos dopados con nitrógeno es de esperar que la molécula de DA debería tener una muy pequeña carga neta.

Es de interés el hecho de que la mayor polarización de la interfase adsorbato-sustrato para DA/GN1 y DA/GN4, en comparación con G, GV y GN3, se podría relacionar con los mayores valores de la DOS para energías mayores a E_F . En efecto, debido a que en los dos primeros sustratos se dispondría de una mayor cantidad de estados desocupados a los cuales los electrones podrían acceder al aplicar un campo eléctrico externo, es de esperar una mayor respuesta dieléctrica ante el dipolo permanente de la DA. La polarización del sustrato estaría acompañada por una mayor polarización de la molécula de DA, originando la polarización en la interfase, antes discutida. A fin de cuantificar este efecto se calculó la carga de polarización media en la interfase, definida como $\langle Q_{pol} \rangle = (|Q_{Anillo DA}| + |Q_{Anillo Sustrato}|)/2$ y la suma de los estados inmediatamente accesibles por arriba del nivel de Fermi, definida como

$S = \int_{E_F}^{E_F+\delta E} DOS(E)dE$. En la Tabla 6.6 se han volcado los valores correspondientes de $\langle Q_{pol} \rangle$

y de S y en la Figura 6.8 se grafica S versus $\langle Q_{pol} \rangle$, adoptando $\delta E=1\text{eV}$. Nótese la correlación existente entre estos dos parámetros.

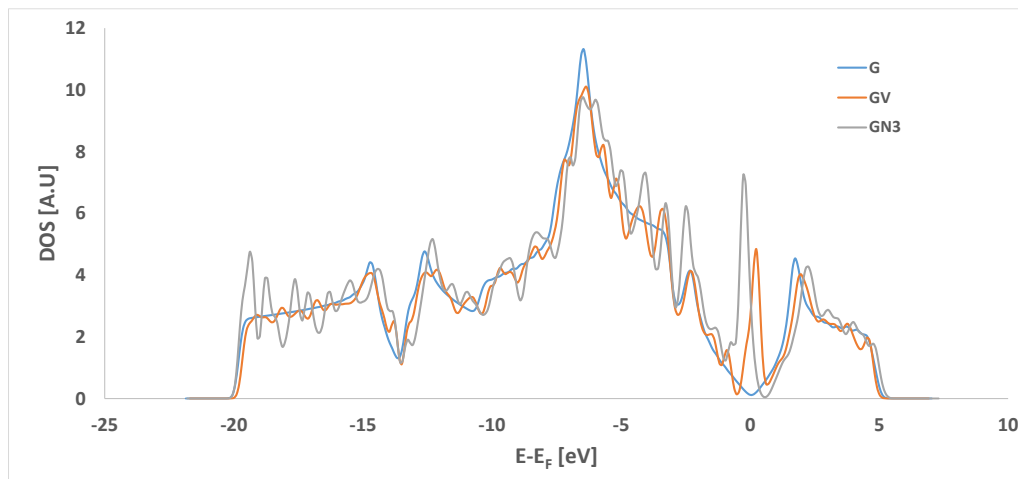


Figura 6.6 DOS del grafeno perfecto, G, del grafeno con monocacancia, GV, y del sistema piridinico GN3.

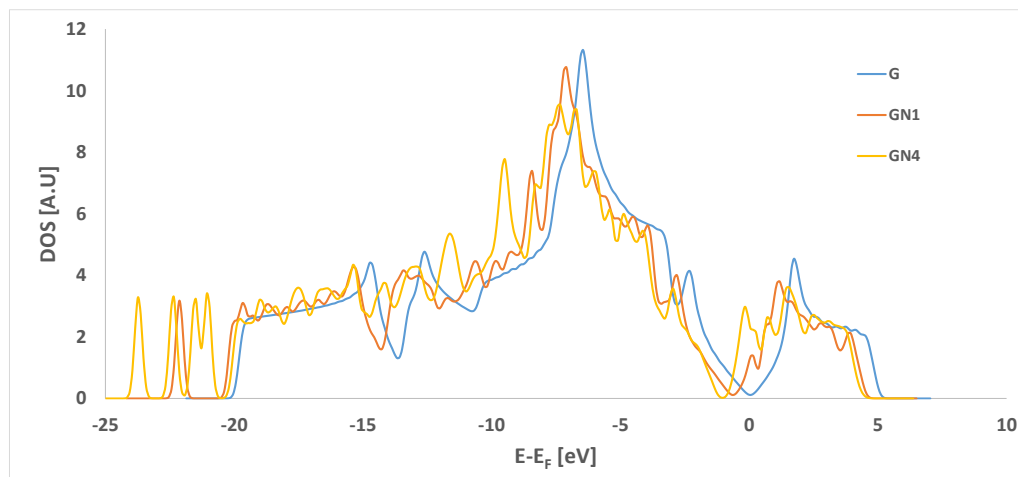


Figura 6.7 DOS del grafeno perfecto, G, y de los sistemas grafítico, GN1, y GN4.

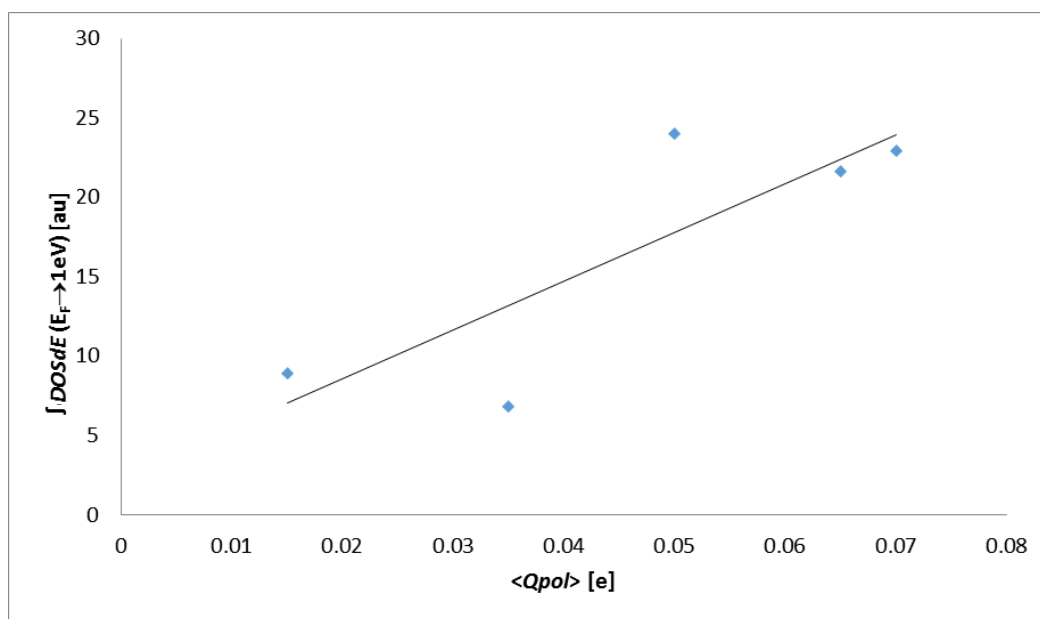


Figura 6.8. Relación S versus $\langle Q_{pol} \rangle$. Los valores son los reportados en la Tabla 6.5.

En la Figura 6.9 se pueden ver la densidad local de estados (LDOS) sobre la molécula de DA como fragmento cuando se encuentra lejos y cerca de la superficie del sustrato GN3. Se puede observar que el perfil de la LDOS es muy similar en las dos posiciones, salvo un ensanchamiento que se puede adjudicar al acople entre los orbitales π de adsorbato y sustrato, que da lugar a una repulsión tipo Pauli, tal como se señalara previamente en este Capítulo y en el Capítulo 5. Por otro parte, no se observa ningún corrimiento apreciable de la curva de LDOS al acercarse la molécula a la superficie de GN3, lo que está de acuerdo con una transferencia de carga muy pequeña entre adsorbato y sustrato. En la Figura 6.10 se exhiben las correspondientes curvas de LDOS para la molécula de DA lejos y cerca de la superficie del sustrato GN4. El comportamiento es análogo al descrito para DA/GN3.

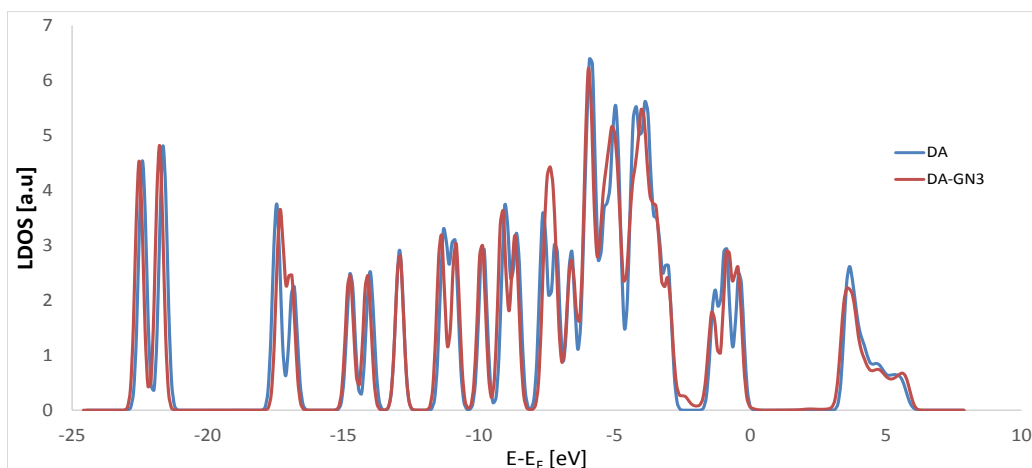


Figura 6.9 LDOS para DA alejada y cerca del sustrato GN3.

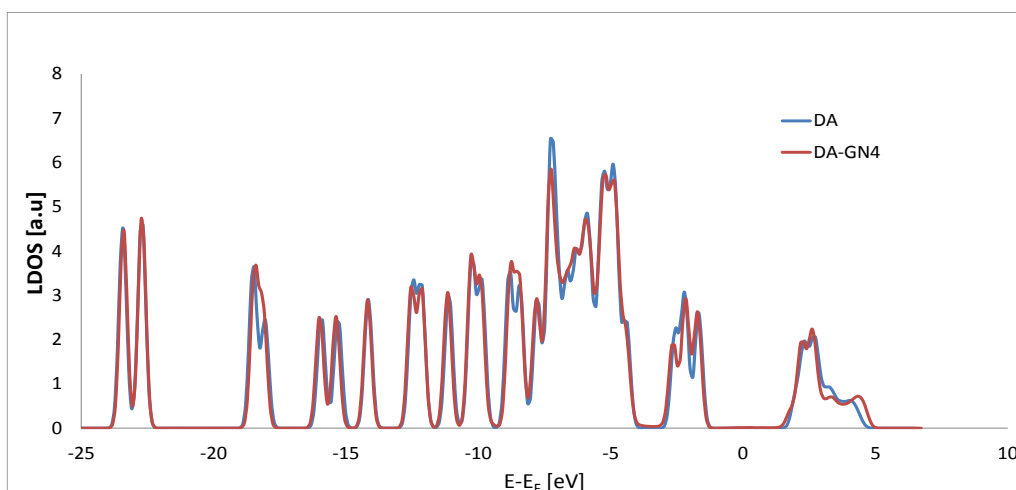


Figura 6.10 LDOS para DA alejada y cerca del sustrato GN4.

Finalmente, analizamos el sistema DA/GN4 con el índice NCI. Este método permite describir regiones de interacciones no covalentes tales como puentes de hidrógeno o interacciones de tipo dispersivo como interacciones de vdW. Se basa exclusivamente en la densidad electrónica y su gradiente. Para realizar el análisis utilizamos el programa Critic2 [16]. La Figura 6.11 muestra los gráficos 2D y 3D de NCI para DA sobre el sistema GN4 en el modo S-ab, siendo éste el modo más estable. Los mismos se obtuvieron a partir de los ρ calculada con vdW-DF2. En el gráfico 2D podemos observar un pico estrecho a densidades electrónicas pequeñas el cual está relacionado con la presencia de interacciones de vdW. En el gráfico 3D podemos ver una región de color verde entre la molécula de DA y la superficie que está asociado con interacciones de tipo vdW. Los resultados obtenidos con DFT-D2 y con vdW-DF2 son similares.

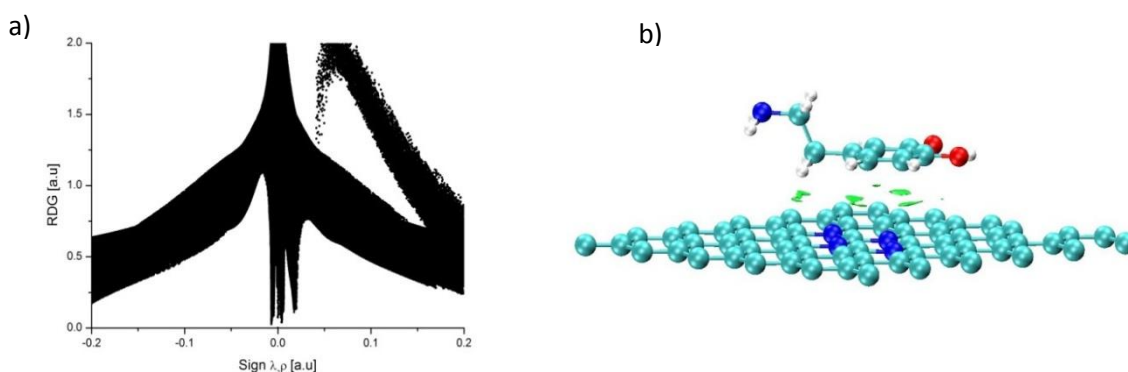


Figura 6.11 Gráficos 2D (a) y 3D (b) del índice NCI para la forma no-eclipsada de adsorción de DA en el sistema GN4. La región de color verde entre la molécula de DA y la superficie de grafeno corresponde a una densidad de carga electrónica que es compatible con la presencia de fuerzas van der Waals. (Resultados vdW-DF2)

6.5 Conclusiones

En general, los modos de adsorción en los que la molécula es paralela o casi paralela a la superficie son los más favorecidos. El dopado sustitutivo con nitrógeno en los sitios regulares de la red de grafeno aumenta la magnitud de la energía de adsorción, haciendo estos sitios más apropiados para el anclaje de las moléculas que sufren el proceso electroquímico oxidativo. El dopado favorece la oxidación de la dopamina, que es la reacción que se testea en los voltamogramas cíclicos en sensores electroquímicos.

La adsorción de DA en sus formas no-eclipsada y eclipsada sobre defectos tales como dopado con 1 o 4 átomos de nitrógeno en forma sustitucional de una red regular constituye en general es un proceso más favorecido termodinámicamente que sobre el grafeno regular o perfecto. Siendo el modo más favorecido aquel donde la molécula de DA se adsorbe sobre el sustrato GN4 en la forma no eclipsada. Por otra parte en el sistema piridínico la forma invertida de adsorción es la más favorecida.

En todos los casos se considera que la interacción adsorbato-sustrato está de acuerdo con la presencia de una adsorción fisisortiva. Esto puede comprobarse a través de los valores de energía de adsorción y las distancias interatómicas, así como también con los resultados del índice NCI. Sin embargo, se produce una importante redistribución electrónica de la carga debido a la adsorción. Las cargas atómicas evaluadas según el método DDEC6 muestran que se produce muy poca transferencia de carga entre adsorbato y sustrato, junto con una polarización entre el anillo aromático de la DA y los átomos de carbono más cercanos del

grafeno, que es más notable en el caso de los sustratos GN1 y GN4. Cuando se utiliza esta técnica para el caso de DA adsorbido sobre el sitio stack de grafeno con monovacancia se encuentra que la molécula de DA toma carga electrónica, en acuerdo con lo que se obtuvo previamente con el método basado en las cargas Voronoi.

Referencias

- [1] M. Heien, A. Khan, J. Ariensen, J. Cheer, P. Phillips, K. Wassum, M. Wightman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005) 10023-10028.
- [2] Y.-R. Kim, S. Bong, Y.-J. Kang, Y. Yang, R.K. Mahajan, J.S. Kim, H. Kim, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010) 2366-2369.
- [3] Z.-H. Shenga, X.-Q. Zhenga, J.-Y. Xua, W.-J. Baoa, F.-B. Wanga, X.-H. Xiaa, *Biosensors and Bioelectronics* 34 (2012) 125–131.
- [4] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15-20.
- [5] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11168.
- [6] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [7] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758-1775.
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [9] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 27 (2006) 1787-1789.
- [10] K. Lee, D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* 2010, 82, 081101.
- [11] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 6498 –6506.
- [12] F. Ortmann, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 1-4.
- [13] Y. X. Zhao, I. L. Spain, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 993–997.
- [14] Manz, T.A.; Gabaldon Limas, N. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.* 2016, 6, 47771–47801.
- [15] C. Fonseca Guerra, J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, “Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis,” *J. Comput. Chem.*, vol. 25, no. 2, pp. 189–210, Jan. 2004.
- [16] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, J. Contreras-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 12165.

Capítulo 7: Adsorción de las formas neutra y zwitteriónica de dopamina sobre Ag

7.1 Introducción

La dopamina (DA) es una catecolamina que se une y activa los receptores de la superficie celular en humanos y mamíferos [1]. Este neurotransmisor desempeña un importante papel fisiológico en los sistemas nervioso central, renal y hormonal [2]. Los niveles bajos o altos de dopamina están relacionados con enfermedades neuronales humanas graves, como la enfermedad de Parkinson y la esquizofrenia, respectivamente [3]. Por lo tanto, es de gran interés médico y farmacológico estudiar las interacciones químicas en las que está implicada esta molécula.

Según el valor de pD (D= Deuterio) del medio disolvente, se han descrito diferentes formas de las moléculas de catecolaminas, incluyendo especies neutras, zwitteriónicas, catiónicas y aniónicas [4]. Considerando las constantes de disociación ácida obtenidas a partir de los datos de resonancia magnética nuclear, se demostró que las especies catiónicas y aniónicas predominan en los medios ácidos ($pD < 7$) y alcalinos ($pD > 12$), respectivamente, mientras que en los valores intermedios de pD las cuatro especies, incluyendo la neutra y zwitteriónica, están presentes [4].

Recientemente, se han publicado varias propuestas para la detección de DA que están basadas en transistores de efecto de campo [5], técnicas electroquímicas [6] y ópticas [7 - 9]. La determinación de DA en muestras fisiológicas por métodos electroquímicos es desafiante porque el pico de oxidación de DA se superpone con los de ácido ascórbico y ácido úrico. Recientemente, nanopartículas de plata modificadas con nanofibras de polipirrol (PPi) se utilizaron para la determinación simultánea de estas moléculas mediante voltametría de pulso cíclico y diferencial [10]. Un electrodo de carbono vítreo modificado con nanocompuestos Ag/PPi exhibió altas actividades electrocatalíticas hacia la oxidación de estas moléculas, disminuyendo significativamente su sobrepotencial de oxidación, potenciando las corrientes máximas y mostrando una gran separación de picos.

El enorme aumento de la dispersión Raman que se produce debido al efecto de resonancia de los modos de plasmones de superficie en superficies rugosas y nanopartículas (con un tamaño de 20-40 nm) de metales nobles se ha convertido en una técnica muy valiosa para estudiar las moléculas de DA adsorbidas. Recientemente, los resultados de espectroscopia SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) obtenidas por Y. Bu y S. Lee

[8] para DA anclado sobre nanopartículas (NPs) de Au, Ag y de tipo $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Au}_{\text{shell}}$ mostraron que las NPs de Au exhiben mayor sensibilidad en la detección SERS de moléculas de DA a concentraciones bajas, mientras que las NPs de Ag mostraron una intensidad Raman más fuerte a altas concentraciones de DA. Posteriormente los mismos autores estudiaron las propiedades ópticas de NPs de Ag con moléculas de DA adsorbidas en función del pH de la solución, concluyendo que la aglomeración de las NPs de Ag debido a puentes de DA en un rango de pH limitado ($\text{pH} = 7-9$) mostró la mayor señal SERS [11]. En un trabajo reciente relativo a la detección de DA con sondas colorimétricas basadas en NPs de Au, la agregación del reticulado de NPs se atribuyó a la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de DA ancladas en las NPs de Au [12]. Por otra parte, en un trabajo anterior, la interacción de DA con NPs de Au recubiertas con Ag se investigó experimentalmente por medio de SERS, complementado con las espectroscopias infrarroja de transformada de Fourier y la espectroscopia normal Raman para DA en fases líquida y sólida [13]. Los resultados sugieren que las moléculas DA se adsorben sobre la superficie de las NPs de $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Au}_{\text{shell}}$ con el plano molecular inclinado con respecto a la superficie de plata.

Para tener una completa comprensión y análisis de todos estos resultados experimentales, es de gran interés poder caracterizar teóricamente las interacciones de DA con la superficie del metal noble. Anteriormente, los complejos DA- Ag_2 neutro y zwitteriónico fueron estudiados teóricamente en el marco de DFT [13]. Sin embargo, hasta el presente, no se ha reportado ningún trabajo teórico de las especies neutras y zwitteriónicas de DA adsorbidas sobre superficies metálicas. En el presente capítulo se investiga teóricamente la adsorción de la DA neutra y su especie zwitteriónica sobre las caras (110) y (111) de Ag dentro del marco de DFT y representando el sustrato con un modelo de slab. Se consideraron diversas geometrías de adsorción y los mecanismos de interacción molécula-superficie resultantes. El caso de la DA zwitteriónica es particularmente destacable debido a la gran ganancia de energía producida cuando esta molécula se ancla sobre las superficies de Ag. Los resultados se analizaron considerando la estructura electrónica y la transferencia de carga entre las moléculas y los átomos del sustrato.

7.2 Metodología teórica

Los resultados informados en este capítulo se basan en el formalismo DFT y se llevaron a cabo mediante el código VASP [14,15]. En este último las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven empleando una base de ondas planas y condiciones de frontera periódicas.

El intercambio de electrones y efectos de correlación se describen por la aproximación de gradiente generalizado utilizando el funcional debido a Perdew-Burke-Ernzerhof [16]. Las interacciones electrón-ion son descritas por los potenciales PAW. El método PAW es un método de todos los electrones de núcleo congelado que utiliza la forma exacta de las funciones de onda de valencia en lugar de pseudo-funciones de onda [17,18]. En el caso de los átomos de Ag se consideró la configuración electrónica $4d^{10}5s^1$ para los electrones externos. Los slabs repetidos que representan las superficies de Ag(110) y Ag(111) contienen cinco y cuatro capas de átomos, respectivamente, y un hueco de vacío en la dirección normal. La anchura de este espacio (14 Å) se optimizó para minimizar la interacción entre las slabs. El arreglo periódico de Ag(110) tiene una supercelda 3x4 con 60 átomos de plata y el de Ag(111) tiene una supercelda 4x4 con 64 átomos de plata. Todos los cálculos se realizaron a nivel no polarizado. La convergencia de la expansión en ondas planas se estableció considerando una energía de corte de 415 eV. Las integraciones en la primera zona de Brillouin se realizaron con redes de Monkhorst de 2x2x1. Se incluyeron efectos dispersivos no locales utilizando el método DFT-D2 del grupo de Grimme [19].

Se estudió la adsorción de dopamina neutra y la especie zwitteriónica, que se designarán brevemente como NDA y ZDA, respectivamente, en las superficies de Ag(110) y Ag(111). La energía de interacción entre una de estas moléculas y cada superficie de Ag se calculó en términos de la energía de adsorción, E_{ads} , definida como:

$$E_{ads} = E_{adsorbato/sustrato} - E_{sustrato} - E_{adsorbato} \quad (7.1)$$

En esta expresión $E_{adsorbato/sustrato}$, $E_{sustrato}$ y $E_{adsorbato}$ son la energía total del sistema adsorbato/sustrato, del sustrato y de la molécula, respectivamente. Las especies adsorbidas y, al mismo tiempo, la primera y segunda capas atómicas de Ag(110) se dejaron relajar hasta que las fuerzas Hellmann-Feynman residuales fueran menores a 0.02 eV/Å. En el caso de la superficie de Ag(111), las especies adsorbidas y sólo la primera capa atómica de sustrato se relajaron. Las frecuencias de vibración de las moléculas NDA y ZDA adsorbidas se calcularon diagonalizando la matriz Hessiana tal como está implementado en VASP, considerando un enfoque de diferencias finitas con un tamaño de paso de 0.024 Å para el desplazamiento del átomo adsorbido a lo largo de cada coordenada cartesiana. Para las moléculas de NDA y ZDA libres se realizaron cálculos adicionales con el código Gaussian 03 al nivel de B3LYP/6-31G [20].

La estructura electrónica se analizó mediante el cálculo de la densidad proyectada de estados electrónicos (PDOS) sobre estados atómicos específicos de adsorbato y sustrato. Para ello se utilizó una cuadrícula de 7x7x1 puntos k. El análisis de la reorganización de la carga debido a la adsorción se realizó mediante el cálculo de la diferencia de densidad de carga electrónica $\Delta\rho$ producida como consecuencia del proceso de adsorción. Esta propiedad electrónica puede expresarse como:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{adsorbato/sustrato}} - \rho_{\text{sustrato}} - \rho_{\text{adsorbato}} \quad (7.2)$$

donde $\rho_{\text{adsorbato/sustrato}}$ es la densidad de carga de los sistemas NDA/Ag o ZDA/Ag, ρ_{sustrato} la densidad de carga del sustrato de Ag y $\rho_{\text{adsorbato}}$ la densidad de la molécula de NDA o ZDA. Las últimas dos densidades de carga se calculan como fragmentos aislados pero con la misma geometría que para la molécula adsorbida en Ag. La carga atómica de cada fragmento NDA o ZDA y del sustrato Ag, se evaluó con un análisis DDEC6 [21]. Este es un método átomos-en-materiales en el que se asigna exactamente una distribución de electrones a cada átomo, los electrones centrales se asignan al átomo huésped correcto y las cargas atómicas netas son formalmente independientes del tipo de conjunto de bases porque son funcionales de la distribución total de electrones. Las interacciones no covalentes entre adsorbato y sustrato se analizaron mediante el índice no covalente (NCI) [22], como se implementó en la última versión del código Critic [23]. El índice NCI se basa en un gráfico 2D del gradiente de densidad reducido, s , y la densidad electrónica, ρ , donde

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (7.3)$$

Si en un sistema hay interacciones no covalentes, aparecen picos agudos a bajas densidades electrónicas en este gráfico 2D. El signo de λ_2 , el segundo autovalor más grande de la matriz Hessiana de la densidad electrónica, permite conocer la naturaleza de esta interacción y, por otro parte, la densidad electrónica, la fuerza de la interacción. De esta forma, el gráfico 3D de $sign(\lambda_2)\rho$ en una isosuperficie del gradiente de densidad reducido permite definir regiones de diferente naturaleza no covalente. El gráfico de las isosuperficies 3D para la función $\Delta\rho$ se realizó empleando el código VESTA3 [24] y aquellos para el índice NCI utilizando el código VMD [25]. La visualización de los modos normales vibracionales se realizó empleando el código Jmol [26].

7.3 Las especies libres de Dopamina neutra y Dopamina zwitteriónica

En esta sección se evalúan los principales parámetros geométricos de las formas neutra y zwitteriónica de DA como moléculas libres, tomando esta información como referencia para las formas adsorbidas estudiadas en las secciones siguientes. Mientras que la forma neutra de la molécula DA cuya fórmula semi-estructural es $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$ muestra sólo una conformación geométrica, la forma zwitteriónica cuya fórmula semi-estructural es $C_6H_3O(OH)-CH_2-CH_2-NH_3$, presenta dos conformaciones posibles, con el grupo OH en posición meta o para con respecto al grupo $CH_2-CH_2-NH_3$. Cálculos anteriores para la forma zwitteriónica de DA indican que el OH en la posición para es la conformación más favorecida [27]. La Figura 7.1 muestra los esquemas de las geometrías optimizadas para las especies libres de dopamina y la Tabla S1 del Capítulo 12 (Anexo 2) muestra las distancias interatómicas más relevantes y los ángulos de enlace para los grupos NH_n and CH_2NH_n ($n=2,3$) obtenidos después de la optimización de la geometría de las moléculas con el código VASP. Estos resultados se comparan en la misma tabla con los obtenidos con el código Gaussian 03, así como con los datos experimentales disponibles de los experimentos de XRD (X-Ray Diffraction) para el clorhidrato de dopamina, donde la dopamina adopta una forma de DA^+ catiónica [28]. Los valores de distancias interatómicas para NDA y ZDA obtenidos con ambos métodos teóricos difieren entre ellos en menos de 0.01 Å, siendo la diferencia más grande observada principalmente para los enlaces C5-O1 y O2-H de ZDA, con 0.02 Å y 0.03 Å, respectivamente. La distancia N-C1 para NDA es más corta que la de ZDA debido probablemente a la presencia de un enlace N-H adicional en el caso del zwitterion, que debilita el enlace N-C1. Por otro lado, la distancia C5-O1 para NDA es más larga que la de ZDA, lo que puede explicarse por el mismo razonamiento. Los ángulos de enlace considerados difieren en una media de 0.9°, siendo la mayor diferencia observada para el ángulo C1-C2-C3 de ZDA, con 1.6°. El ángulo diedro C4-C3-C2-C1, que describe la rotación del grupo amino con respecto al plano aromático, difiere en una media de 1.7°. Observemos que los ángulos N-C1-C2 y C1-C2-C3 para NDA son más grandes (en aproximadamente 4°-7°) que el valor esperado para una hibridación de carbono sp^3 , mientras que estos mismos ángulos para ZDA son más grandes o más chicos (en $\pm 2^\circ-3^\circ$), respectivamente, que ese valor. La comparación con los parámetros geométricos obtenidos a partir de los datos XRD de la referencia [28] indican que las distancias N-C1 y C1-C2

experimentales son más largas y más cortas, alrededor de 0.5 Å, que las teóricas obtenidas para NDA con VASP, respectivamente. Las otras distancias coinciden en aproximadamente 0.2 Å. Por otra parte, el valor de las distancias N-C1 y C5-C6 experimentales para ZDA son más cortas y la distancia C5-O1 más larga, en aproximadamente 0.6 Å, que los valores teóricos calculados con VASP. Las otras distancias coinciden en aproximadamente 0.2 Å. Por lo tanto, notamos que el enfoque VASP da una descripción muy razonable de la geometría de DA que es coherente con los resultados de un método de orbital molecular basado en una base localizada como G03 y los experimentales disponibles para la molécula de DA.

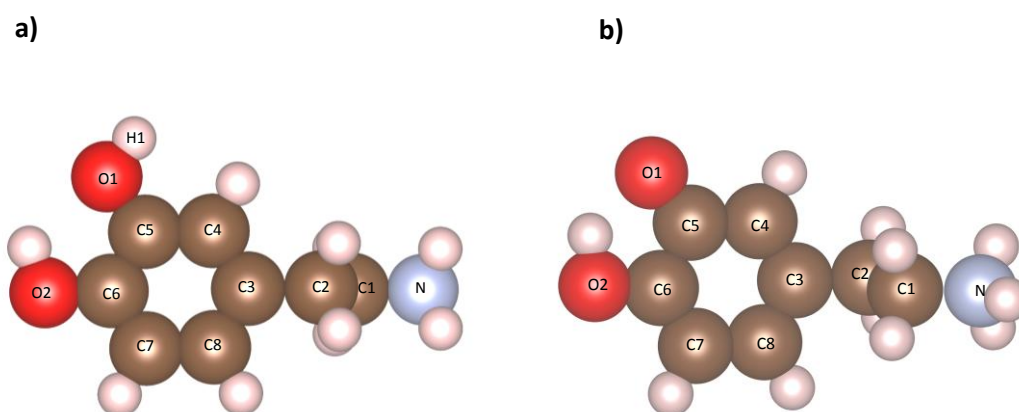


Figura 7.1 Esquemas de las geometrías optimizadas para las especies libres de dopamina: a) dopamina neutra, NDA y b) dopamina zwitteriónica, ZDA. Átomos de carbono: esferas marrones, átomos de oxígeno: esferas rojas, átomo de nitrógeno: esfera azul claro, átomos de hidrógeno: pequeñas esferas blancas.

7.4 Especie dopamina neutra adsorbida sobre superficies de Ag

A fin de estudiar la adsorción de la molécula NDA sobre Ag (110) y Ag (111) se consideraron las configuraciones esquematizadas en la Figura 7.2. En estas geometrías apiladas o stacked, denominadas S-110-a y S-110-b, para Ag (110) y S-111 para Ag (111), la molécula NDA se coloca inicialmente paralela a la superficie de plata. En el caso de los modos de adsorción S-110-a y S-110-b sobre la superficie Ag (110), el eje que pasa a través del grupo etilamino del anillo DA y el hidroxilo en la posición para de este mismo anillo, que se designará como “eje longitudinal NDA”, se orientan a lo largo de las direcciones [100] y [-110], respectivamente. Los esquemas de la Figura 7.2 son los obtenidos después de la optimización para cada uno de estos modos, con el grupo etilamino orientado hacia el vacío. Los valores de la energía de adsorción se muestran en la Tabla 7.1 y los de la coordenada normal de varios átomos medida a partir de la primera capa de Ag se resumen en la Tabla 7.2.

Obsérvese que para todas las geometrías estudiadas la adsorción es un proceso exotérmico. La magnitud de los valores de E_{ads} están en el rango de 1.27-1.51 eV y sigue el orden de estabilidad S-111 > S-110-b > S-110-a. La observación de que la superficie (111) es más favorable que la (110) puede estar relacionada con el mayor número de coordinación de átomos de Ag expuestos. La altura del átomo C3, h_{C3} , que puede tomarse como medida de la distancia entre el anillo aromático de NDA y la superficie de Ag, está en el intervalo de 2.5-2.9 Å y sigue el siguiente orden de altura: S-111 > S-110-a > S-110-b. Estos valores pueden compararse con los obtenidos para la adsorción de una molécula con estructura aromática y un sustituyente tipo amino como el caso de la NN-dimetilanilina adsorbida sobre Ag (111), donde una E_{ads} de -1.15 eV y una distancia NDA-superficie de 2.87 Å para una configuración stack [29] o con los valores de la nucleobase aromática adenina adsorbida sobre Ag (110), donde se obtuvieron una E_{ads} de -0.32 eV y una distancia de NDA-superficie de 2.57-2.63 Å también para una configuración stack [30]. Las alturas h_{O1} y h_{O2} están en el intervalo de 2.6-2.9 Å para los tres modos de adsorción. Por otra parte, la altura del átomo N, h_{N} , y la del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo O1-H, h_{H1} , para el modo S-110-b son hasta 1.2 Å y 0.6 Å menores, respectivamente, que los valores para los sitios S-110-a y S-111. El valor de h_{N} para el modo S-110-b puede estar relacionado con una inclinación de aproximadamente 3° sufrida por el eje longitudinal NDA, que lleva el grupo etilamino hacia la superficie de Ag. Estos cambios no homogéneos de las alturas de los átomos de NDA son una indicación de una deformación no despreciable de la molécula NDA. Además, el hecho de que el modo de adsorción S-110-b es más favorecido que el S-110-a es congruente con una altura h_{C3} más baja. Las distancias interatómicas más cortas entre los átomos de adsorbato y sustrato corresponden a los enlaces H-Ag (con el átomo H del grupo metileno del sustituyente etilamino) y a los enlaces C4-Ag y H-Ag (con el átomo H del grupo hidroxilo en posición meta), para S-110-a, S-110-b y S-111, respectivamente. Son 0.62, 0.28 y 0.77 Å mayores que la suma respectiva de los radios covalentes. Además, el enlace C4-Ag del sitio S-110-a es sólo 0.28 Å mayor. En cuanto a los enlaces internos y los ángulos de NDA adsorbido, sus valores se resumen en la Figura 7.3 y en la Tabla 7.2, respectivamente, donde pueden compararse con los valores para la molécula DA libre. Podemos observar que sólo hay cambios menores en las distancias de los enlaces NDA cuando esta especie de dopamina es adsorbida en Ag. La variación más grande es la del enlace C1-C2, que disminuye 1.3% en el modo S-110-b, mientras que los otros sufren cambios menores de $\pm 0.6\%$ en magnitud. Por otro lado, se observa un cambio significativo en el ángulo diedro C4-C3-C2-C1 que

disminuye 14.7% en el modo S-110-b, en comparación con los otros modos, con cambios menores al -5% en magnitud. Las modificaciones experimentadas por el ángulo de enlace N-C1-C2 son todas inferiores a -1.2% en magnitud.

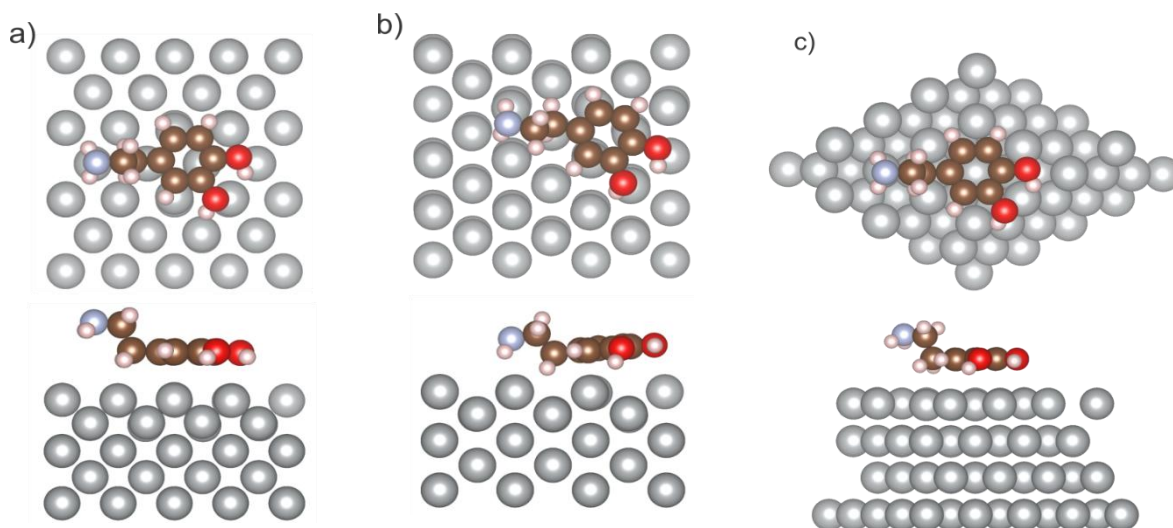


Figura 7.2 Geometrías optimizadas para los sistemas NDA / Ag(110) y NDA / Ag(111): a) modo NDA / Ag(110) S-110-a, b) modo NDA / Ag(110) S-110-b, b) Modo NDA / Ag(111) S-111. Se muestran las vistas superior y lateral. Átomos de plata: esferas grises, átomos de carbono: esferas marrones, átomos de oxígeno: esferas rojas, átomo de nitrógeno: esfera azul claro, átomos de hidrógeno: pequeñas esfera blancas.

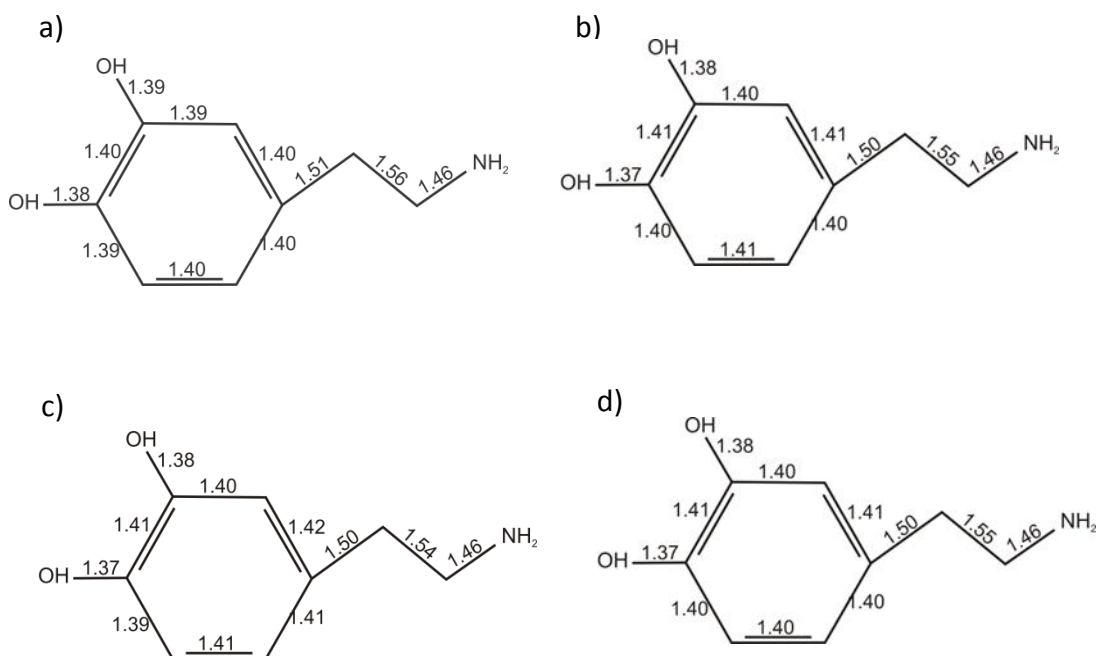


Figura 7.3 Longitudes de enlace de NDA y NDA libre y adsorbido en Ag: a) las especies libres, b) NDA/Ag (110) modo S-110-a c) NDA/Ag (110) modo S-110-b d) NDA/Ag(111) modo S-111.

Tabla 7.1 Parámetros energéticos y cargas de los fragmentos para los sistemas NDA/Ag (110) y NDA/Ag(111) y diferentes modos de adsorción considerados.

	NDA/Ag(110)		NDA/Ag(111)
	S-110-a	S-110-b	S-111
E_{ads} (eV)	-1.272	-1.489	-1.515
$E_{\text{ads/VDW}}$ (eV)	-1.591	-1.990	-1.735
$E_{\text{ads/GGA}}$ (eV)	0.319	0.510	0.220
$E_{\text{def/NDA}}$ (eV)	0.037	0.155	0.046
$E_{\text{def/Ag}}$ (eV)	0.262	0.254	0.019
Q_{DA} (e)	0.237	0.224	0.168
Q_{Ag} (e)	-0.237	-0.224	-0.168

Tabla 7.2 Parámetros geométricos para los sistemas NDA/Ag(110) y NDA/Ag(111) y diferentes modos de adsorción considerados.

	NDA/Ag(110)		NDA/Ag(111)
	S-110-a	S-110-b	S-111
$h_{\text{átomoDA}}$ [Å] ^(a)			
h_{N}	4.37	3.16	4.48
h_{C3}	2.69	2.52	2.92
h_{O1}	2.76	2.64	2.96
h_{O2}	2.65	2.82	2.94
h_{H1} ^(b)	2.41	1.84	2.37
Ángulo [°]			
N-C1-C2	115.34	114.01	114.79
(115.41) ^(c)			
C4-C3-C2-C1	87.95	74.17	91.32
(86.98) ^(c)			

^(a) Altura del átomo de NDA medida desde la primera capa de Ag.

^(b) H1 corresponde al átomo de H del grupo hidroxilo O1.

^(c) Entre paréntesis, el valor de NDA libre.

Con el objetivo de analizar el efecto del proceso de adsorción sobre las geometrías de adsorbato y sustrato podemos definir las energías de deformación para adsorbato y sustrato tomados como fragmentos, $E_{def/adsorbato}$ y $E_{def/sustrato}$, respectivamente, como:

$$E_{def/adsorbato} = E_{adsorbato^*} - E_{adsorbato} \quad (7.4)$$

y

$$E_{def/sustrato} = E_{sustrato^*} - E_{sustrato} \quad (7.5)$$

donde $E_{adsorbato^*}$ y $E_{sustrato^*}$ representan la energía total de estos fragmentos como especies aisladas pero con las geometrías relajadas a la geometría del sistema adsorbato/sustrato. Los valores computacionales correspondientes se resumen en la Tabla 7.1. Se puede observar que la cantidad total de energía necesaria para adaptar los fragmentos al estado adsorbido puede llegar al 27% de la magnitud de E_{ads} . En particular para el modo S-110-a, la energía requerida por la deformación del sustrato Ag, aproximadamente el 20% de E_{ads} , es mucho mayor que la requerida por la deformación de la molécula NDA. En el caso de S-110-b, ambas energías de deformación son de magnitud similar, 10-17% de $|E_{ads}|$, mientras que para el modo S-111, son menores que el 3% de $|E_{ads}|$. El resultado para el modo S-110-b está de acuerdo con el comentario anterior relacionado con la distorsión geométrica no despreciable de la molécula NDA para este mismo modo de adsorción. El comportamiento de NDA en Ag (110) contrasta con el obtenido anteriormente para la adenina en Ag(110), donde la energía $E_{def/adsorbato}$ es mucho más significativa que la $E_{def/sustrato}$. Sin embargo, los valores de $E_{def/adsorbato}$ para la adenina en Ag(110) [30] y nucleósidos de ADN en Au (100) [31], que son hasta el 10% y el 20% de la E_{ads} , respectivamente, pueden ser considerados análogos a nuestros resultados.

El método DFT-D2 permite evaluar la contribución de las interacciones dispersivas de tipo vdW a la energía de adsorción. Esta contribución se designa en la Tabla 7.1 como $E_{ads/vdW}$ y la contribución no-vdW de las interacciones estándar de intercambio y correlación se denomina $E_{ads/GGA}$. A partir de los valores resumidos en la Tabla 7.1 podemos observar que para los tres sitios de adsorción considerados la primera contribución está en el rango de -1.59 a -1.99 eV, mientras que la segunda contribución está en el rango de 0.20 a 0.51 eV. Por lo tanto, la contribución electrónica es repulsiva y la unión de NDA sobre Ag se debe principalmente a interacciones dispersivas atractivas. Esta observación se señaló anteriormente para la adsorción de NDA sobre grafeno [32] y la de adenina también sobre grafeno [33] y se atribuyó al hecho de que a distancias adsorbato-sustrato inferiores a 3 Å la

contribución de la energía cinética a la energía de los orbitales Kohn-Sham es mucho más relevante que la contribución atractiva debido al intercambio electrónico y a los efectos de correlación. Por otro lado, la presencia de interacciones atractivas en la contribución no-vdW no puede descartarse para el sistema NDA/Ag, como se ha explicado anteriormente en el caso de la adsorción de adenina sobre Cu(110), donde se atribuyó la unión a una interacción iónica entre el adsorbato y el sustrato [34]. Además, puede hacerse una interesante comparación entre los resultados para los modos de adsorción S-110-a y S-111. Obsérvese que la magnitud más grande de E_{ads} para el segundo sitio se obtiene como consecuencia de la sumatoria de una magnitud más pequeña (en 0.25 eV) para $E_{\text{ads/vdW}}$, que es un término atractivo, y una magnitud aún menor (en 0.29 eV) para $E_{\text{ads/GGA}}$, que es un término repulsivo. Los dos últimos hechos son compatibles con valores más altos (0.1-0.4 Å) para las alturas h_{C1} , h_{O1} y h_{O2} obtenidas para el modo S-111.

Con el fin de estudiar una posible transferencia de carga entre el adsorbato y el sustrato, se calculó la variación de la densidad de carga electrónica, $\Delta\rho$, del sistema NDA/Ag con respecto a los fragmentos aislados constituidos por la molécula NDA y el sustrato Ag. En la Figura 7.4 se muestra la distribución correspondiente a los tres sitios de adsorción considerados. Podemos notar que se produce una redistribución de la densidad de carga de electrones, con un aumento (color azul) en la región cercana al primer plano del sustrato y una disminución (color rojo) en la región ocupada por la molécula NDA. Para cuantificar este efecto se realizó un análisis DDEC6 de carga atómica [21]. La carga neta correspondiente a los fragmentos NDA y Ag de una celda unitaria se resume en la Tabla 7.1. Se puede apreciar que se produce una transferencia de carga electrónica de 0.17-0.24e desde la molécula NDA hasta la superficie Ag, de acuerdo con los resultados para $\Delta\rho$, permitiendo la formación de alguna interacción iónica atractiva entre el adsorbato y el sustrato. Una observación similar se informó para la adsorción de adenina sobre Ag(110) [30] y de NN-dimetilanilina sobre Ag(111) [29]. En el último sistema, la disponibilidad del anillo aromático para dar carga electrónica se relacionó con el hecho de que el grupo $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ es un fuerte sustituyente activante del benceno. En el caso de NDA se podría decir que el grupo etilamino actúa al menos como un sustituyente activante de fuerza media del anillo aromático de la NDA.

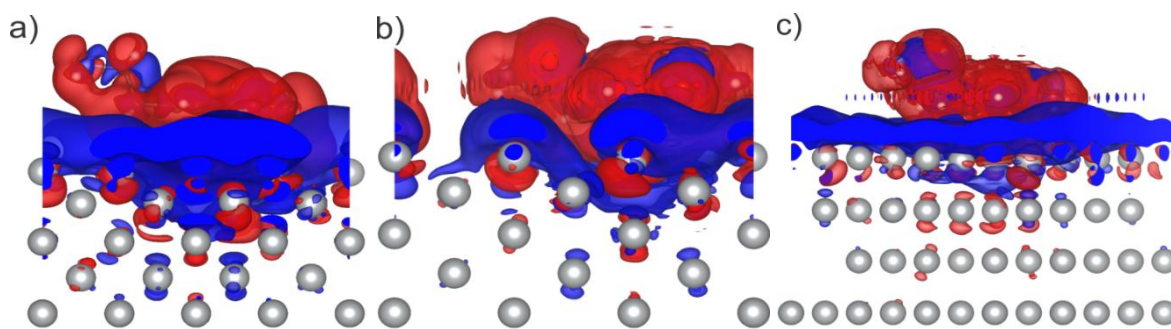
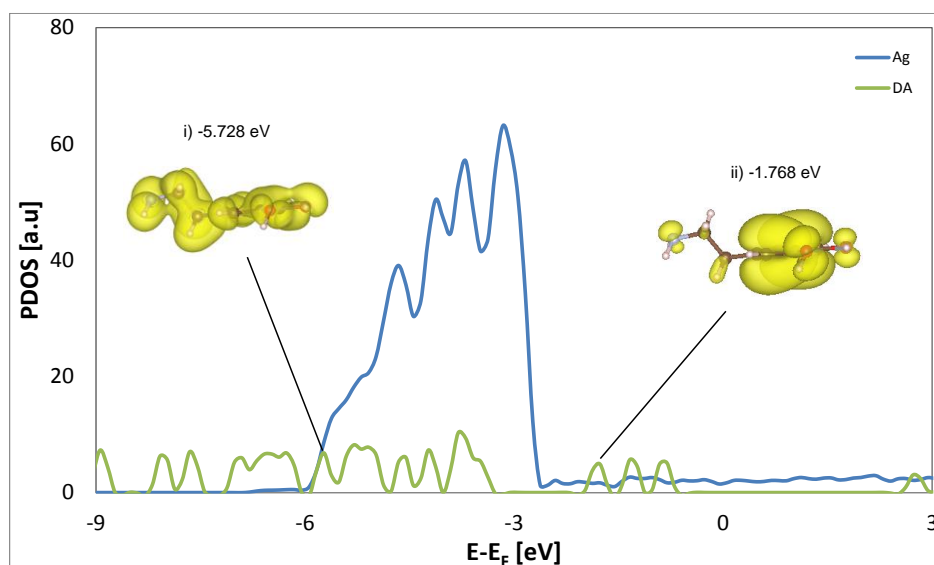


Figura 7.4 Diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) para NDA adsorbido en Ag: a) NDA/Ag(110) S-110 modo a, b) NDA/Ag(110) S-110 modo b, c) NDA/Ag(111) modo S-111. Se representan las isosuperficies correspondientes a $\Delta\rho = \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ bhor}^{-3}$. Las regiones azules muestran acumulación de carga de electrones, y las regiones rojas pérdida de carga de electrones. Esferas de color para los átomos como en la Fig. 7.2.

Para analizar la estructura electrónica inherente al sistema NDA/Ag, se procedió a calcular la PDOS sobre fragmentos específicos de la celda unidad. En la Figura 7.5 se muestran las PDOS de NDA y de la primera capa de Ag(110). Se comparan dos escenarios, la NDA situada lejos de la superficie de Ag(110), es decir, en una situación sin interacción entre el adsorbato y el sustrato, y la NDA adsorbida sobre Ag(110) en el modo S-110-a. Se puede observar que tras la adsorción de NDA el constituyente principal de la PDOS en la primera capa de Ag(110), es decir, la banda d de Ag, no muestra ninguna modificación apreciable en su perfil. Por lo tanto, podemos esperar que no se establezca ningún acoplamiento relevante entre los orbitales d de Ag y los orbitales atómicos de la NDA y además, que no haya interacciones covalentes evidentes entre adsorbato y sustrato. Por otra parte, los diferentes picos correspondientes a orbitales moleculares ocupados de la NDA se desplazan a mayores energías de enlace. De hecho, los niveles seleccionados de la NDA designados como i) y ii) en la Figura 7.5 muestran un desplazamiento de -0.70 a -0.74 eV a energías inferiores medidas con respecto del nivel de Fermi. Este resultado se puede racionalizar con la presencia de una región cargada positivamente en la molécula de NDA que estabiliza los niveles de energía de la NDA y se correlaciona con el comentario anterior de una transferencia de carga de electrones del adsorbato al sustrato.

a)



b)

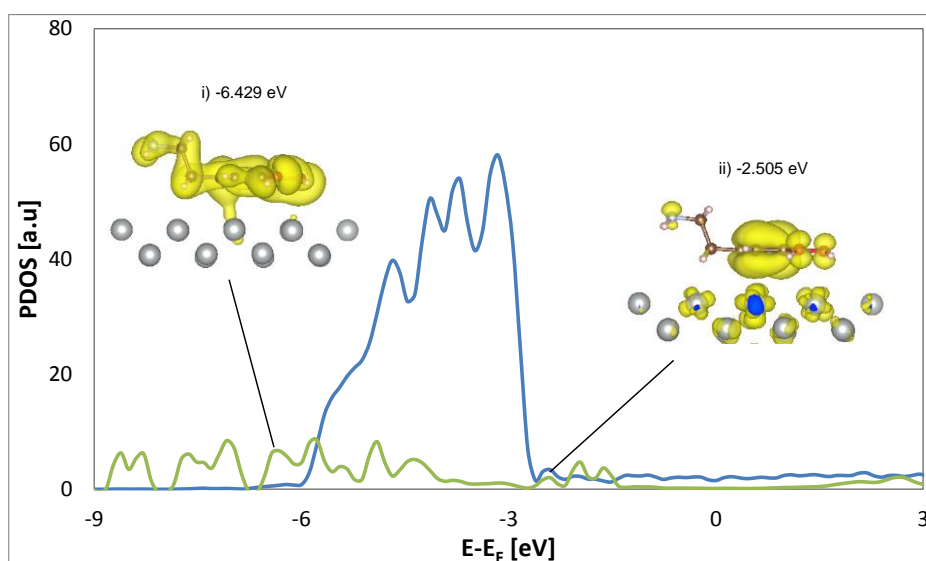
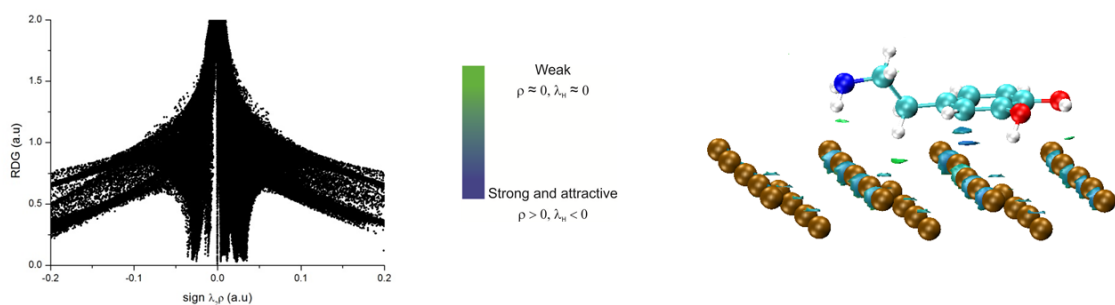


Figura 7.5: DOS proyectada en la molécula NDA (DA) y en la primera capa Ag (Ag) del sistema NDA/Ag(110): a) molécula NDA situada lejos de Ag(110), b) molécula NDA adsorbida sobre Ag(110) en el modo S-110-a. Las inserciones i), a la izquierda, y ii), a la derecha, muestran las isosuperficies ($5 \cdot 10^{-5} \text{ bhor}^{-3}$) de la densidad de carga electrónica (ρ) para niveles seleccionados de NDA. También se indican los correspondientes autovalores de la energía. Los cálculos de ρ se realizaron en el punto Γ .

Teniendo en cuenta el papel que las interacciones no covalentes podrían jugar en NDA/Ag se realizó un análisis NCI para este sistema. La Figura 7.6 muestra las gráficas 2D

NCI para NDA/Ag en los modos de adsorción S-110-b y S-111, que fueron calculadas con la densidad de carga procedente del método DFT-D2. Se observa la aparición de un pico pronunciado para valores negativos y cercanos a cero (aprox. -0.01 a.u.) de $sign(\lambda_2)\rho$. También se puede distinguir otro pico más voluminoso a alrededor de -0.025 a.u. Son evidencia de la presencia de interacciones atractivas de naturaleza no covalente. Mientras que el pico agudo es indicativo de las interacciones de van der Waals el segundo apoya la formación de una unión más fuerte [23]. Sin embargo, parte de esta característica proviene de las interacciones no covalentes establecidas entre los átomos de Ag, como se muestra en el análisis del NCI del sustrato de Ag desnudo mostrado en la Figura S1 del Capítulo 12 (Anexo 2). Observando el gráfico 3D para valores negativos de λ_2 para el caso de NDA adsorbida según el modo S-110-b en la superficie de Ag(110), que se muestra en la Figura 7.6, notamos la presencia de regiones de color verde asociadas con interacciones de van der Waals y regiones de color azul claro que pueden estar asociadas a las interacciones no covalentes mencionadas anteriormente. Por otra parte, para el caso de la NDA adsorbida en el modo S-111 de la superficie de Ag(111), las regiones asociadas con las interacciones de van der Waals son menos definidas y de menor tamaño, lo que está de acuerdo con el comentario anterior sobre la menor magnitud comparativa de E_{ads}/VDW .

a)



b)

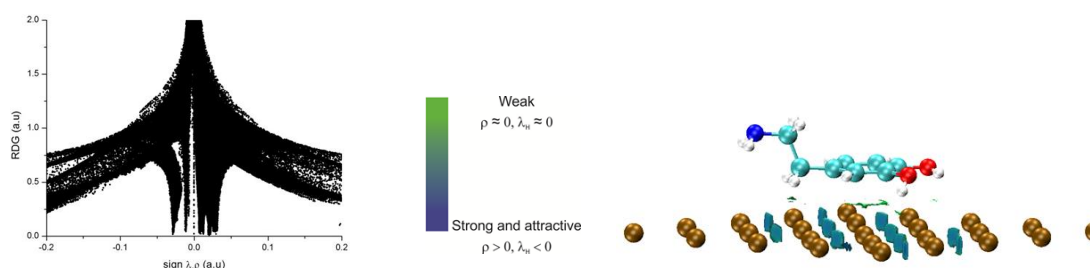


Figura 7.6: Gráficos NCI 2D (panel izquierdo) y 3D (panel derecho, vista en perspectiva) para NDA adsorbido en Ag: a) NDA / Ag(110) modo S-110-b, b) NDA / Ag(111) modo S-111. Las isosuperficies NCI 3D corresponden a $s = 0.25$ y una escala de color de $-0.1 \leq sign(\lambda_2)\rho \leq 0$ bhor^{-3} .

7.5 Especie dopamina zwitteriónica adsorbida sobre superficies de Ag

Con el objetivo de estudiar la adsorción de la molécula ZDA sobre Ag(110) y Ag(111) se consideraron las configuraciones esquematizadas en la Figura 7.7. Teniendo en cuenta que la especie zwitteriónica DA es un ion dipolar, nos interesó estudiar las configuraciones de adsorción donde ambos dipolos están cerca de la superficie de Ag y aquellos en los que sólo una de las cargas eléctricas ZDA, positiva o negativa, está cerca del sustrato. En las configuraciones apiladas o stacked, denominadas S-110-a y S-110-b, para Ag(110) y S-111 para Ag(111), la molécula ZDA se coloca inicialmente paralela a la superficie de plata. Son similares a las configuraciones apiladas para la especie DA neutral. Por otra parte, en las configuraciones perpendiculares, el eje que pasa a través del grupo etilamino del anillo ZDA y del grupo hidroxilo en la posición para de este mismo anillo, que será designado por “eje longitudinal ZDA”, se orienta inicialmente en forma normal a la superficie de Ag. Hay dos orientaciones perpendiculares: perpendicular-etilamino (ea) y perpendicular-hidroxilo (oh). En el primer caso, el grupo etilamino está orientado hacia la superficie de Ag, mientras que en el segundo caso, el grupo hidroxilo se orienta hacia el sustrato. Estas orientaciones perpendiculares se denominan P-110-ea y P-110-oh, respectivamente, para Ag(110) y P-111-ea y P-111-oh, respectivamente, para Ag(111). Los esquemas de la Figura 7.7 son los obtenidos después de la optimización para cada uno de estos modos, apilados y perpendiculares. Obsérvese en la Figura 7.7 que, en el caso del modo P-111-oh, el grupo hidroxilo de ZDA adopta finalmente una posición meta con respecto al grupo amino, a diferencia de otros modos de adsorción en los que se conserva la posición para inicial.

Los valores de la energía de adsorción se muestran en la Tabla 7.3 y los de los parámetros geométricos principales se resumen en la Tabla 7.4. Observamos que para todas las geometrías estudiadas la adsorción es un proceso exotérmico. La magnitud de los valores de E_{ads} para los modos apilados está en el intervalo de 2.76-3.08 eV, es decir, aproximadamente 1.5 eV mayor que los resultados para NDA en los mismos sitios. Además, siguen el orden de estabilidad S-111 > S-110-a > S-110-b, favoreciendo el modo de adsorción en la superficie de Ag(111), similarmente al caso de NDA/Ag. En esta situación, los átomos de Ag expuestos tienen un número de coordinación mayor que los de la superficie de Ag(110).

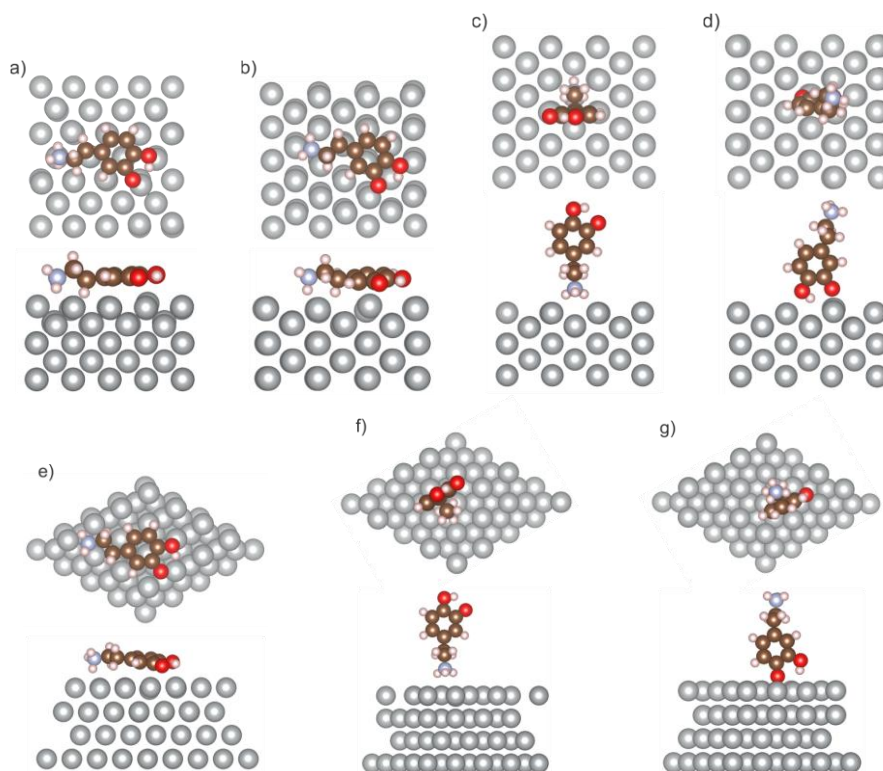


Figura 7.7 Geometrías optimizadas para los sistemas a) ZDA/Ag(110) modo S-110-a, b) ZDA/Ag(110) modo S-110-b, c) ZDA/Ag(110) modo P-110-ea, d) ZDA/Ag(110) modo P-110-oh, e) ZDA/Ag(111) modo S-111, f) ZDA/Ag(111) modo P-111-ea, g) ZDA/Ag(111) modo P-111-oh. Se muestran las vistas superior y lateral. Átomos de plata: esferas grises, átomos de carbono: esferas marrones, átomos de oxígeno: esferas rojas, átomo de nitrógeno: esfera azul claro, átomos de hidrógeno: pequeñas esferas blancas.

La magnitud de los valores de E_{ads} para los modos perpendiculares está en el intervalo de 0.46-1.24 eV, es decir, aproximadamente 2.9 eV menor que los resultados para ZDA en los sitios apilados. El correspondiente orden de estabilidad, P-111-ea > P-110-ea > P-111-oh > P-110-oh, muestra que además del efecto favorecido debido al número de coordinación de átomos de Ag expuestos, el grupo amino del ZDA prefiere formar un enlace con la Ag comparado con el grupo hidroxilo del ZDA. Esta preferencia del grupo amino sobre el hidroxilo para enlazarse con la Ag, en 0.3-0.6 eV, está de acuerdo con un reciente estudio experimental sobre la detección de dopamina basada en la agregación “cross-linking” de nanopartículas de Au [35]. Esta agregación sería inducida por enlaces de hidrógeno entre los hidroxilos de las moléculas de dopamina con un anclaje de la molécula de dopamina a la superficie de Au a través de los grupos amino.

Tabla 7.3 Se consideraron parámetros energéticos y las cargas de los fragmentos para los sistemas ZDA/Ag (110) y ZDA/Ag (111) y diferentes modos de adsorción.

	ZDA/Ag(110)				ZDA/Ag(111)		
	S-110-a	S-110-b	P-110-ea	P-110-oh	S-111	P-111-ea	P-111-oh
E_{ads} (eV)	-2.860	-2.755	-1.075	-0.456	-3.080	-1.238	-0.899
$E_{\text{ads/VDW}}$ (eV)	-2.332	-2.350	-0.780	-1.106	-2.729	-0.524	-0.800
$E_{\text{ads/GGA}}$ (eV)	-0.528	-0.405	-0.295	0.701	-0.352	-0.714	0.099
$E_{\text{def/ZDA}}$ (eV)	0.088	0.219	0.632	0.751	0.050	0.652	0.841
$E_{\text{def/Ag}}$ (eV)	0.411	0.385	0.265	0.413	0.019	0.027	0.113
Q_{ZDA} (e)	0.300	0.331	0.378	0.045	0.304	0.433	0.170
Q_{Ag} (e)	-0.300	-0.331	-0.378	-0.045	-0.304	-0.433	-0.170

La altura del átomo C3 para los modos apilados de ZDA adsorbido está en el intervalo de 2.5-3.0 Å y sigue el orden de altura S-111 > S-110-b > S-110-a. En este sentido, el comportamiento de la superficie de Ag (111) es análogo al obtenido para la NDA adsorbida. Por otra parte, las alturas de los átomos N, O1 y O2 para todos los modos apilados son 0.41-1.87 Å, 0.44-0.74 Å y 0.07-0.28 Å menores, respectivamente, que para los mismos sitios de los sistemas NDA/Ag. Además, el anillo ZDA exhibe no planaridad para la molécula ZDA adsorbida en los sitios S-110-b y S-111. Para describir esta observación geométrica, además del eje longitudinal ZDA, utilizamos un eje perpendicular al eje longitudinal ZDA contenido en el plano aromático de ZDA, que pasa por los átomos C5 y C7. De esta manera, podemos ver que el eje longitudinal ZDA gira en el sentido de las agujas del reloj rotando alrededor de -11° alrededor del otro eje, para el sitio S-111, en comparación con los sitios S-110-a y S-110-b, donde se obtuvo una rotación de 3°-4°. Igualmente, el eje perpendicular al eje longitudinal de ZDA gira en el sentido de las agujas del reloj aproximadamente 9° y 12° alrededor del último eje, para los sitios S-110-b y S-111, respectivamente, en comparación con el sitio S-110-a, que presenta una rotación de sólo 2°. Las distancias interatómicas más cortas entre átomos de adsorbato y sustrato son para los enlaces O1-Ag, O1-Ag y H-Ag (átomo de H del grupo amino del sustituyente etilamino), para los sitios S-110-a, S-110-b y S-111, respectivamente. Las mismas son 0.02, 0.06 y 0.44 Å mayores que la suma respectiva de los radios covalentes. Además, el enlace O1-Ag del sitio S-111 es sólo 0.26 Å mayor.

Tabla 7.4 Parámetros geométricos para los sistemas ZDA/Ag(110) y ZDA/Ag(111) y diferentes modos de adsorción considerados.

$h_{\text{átomoZDA}} [\text{Å}]^{(a)}$	ZDA/Ag(110)				ZDA/Ag(111)		
	S-110-a	S-110-b	P-110-ea	P-110-oh	S-111	P-111-ea	P-111-oh
h_N	2.50	2.75	2.26	--	3.00	2.87	--
h_{C3}	2.52	2.63	5.54	--	2.97	6.28	--
h_{C6}	--	--	--	3.22	--	--	2.84
h_{O1}	2.32	2.09	--	2.26	2.22	--	1.52
h_{O2}	2.58	2.54	--	--	2.68	--	--
$h_H^{(b)}$	--	--	1.73	1.38	--	2.38	2.12
$d_{XH} [\text{Å}]^{(c)}$							
d_{OH} (1.02) ^(d)	1.00	1.00	1.01	0.99	0.99	1.01	0.99
d_{NH} (1.03) ^(d)	1.03	1.03	1.04	1.04	1.03	1.04	1.04
(1.03) ^(d)	1.05	1.03	1.05	1.04	1.03	1.04	1.04
(1.03) ^(d)	1.06	1.07	1.05	1.04	1.07	1.04	1.04
Ángulo [°]							
C2-C1-N (111.13) ^(d)	106.86	109.38	110.57	111.34	110.32	109.95	111.42
C4-C3-C2-C1 (94.17) ^(d)	55.98	41.72	86.82	99.99	-171.46	88.68	83.54

(a) Altura del átomo de ZDA medida a partir de la primera capa de Ag.

(b) Átomo de hidrógeno de ZDA más cercano a la superficie.

(c) Distancia interatómica entre el átomo X y el átomo de H en enlaces O-H y N-H.

(d) Entre paréntesis, el valor para ZDA libre.

Las alturas de los átomos N y H del grupo NH_3 para el modo perpendicular P-110-ea son 0.61-0.74 Å inferiores a las del modo P-111-ea. Por otro lado, las alturas de los átomos C6 y O1 para el modo perpendicular P-110-oh son 0.38-0.74 Å mayores que las del modo P-111-oh. La altura del átomo H del grupo OH para P-111-oh es mayor que para P-110-oh como se esperaba debido a su cambio de la posición para a la posición meta, como se mencionó anteriormente. Las distancias interatómicas más cortas entre los átomos de adsorbato y sustrato son para el enlace H-Ag (átomo de H del grupo amino del sustituyente etilamino) para los sitios P-110-ea y P-111-ea, y para el O1-Ag y O2-Ag para los sitios P-110-oh y P-111-oh, respectivamente. Estos enlaces resultan ser 0.71, 0.70, 0.08 y 0.14 Å mayores que la suma respectiva de los radios covalentes.

En cuanto a los enlaces internos y ángulos del ZDA adsorbido, sus valores se resumen en la Figura 7.8 y Tabla 7.4, respectivamente, donde se pueden comparar con los valores de la molécula ZDA libre. Se puede observar que los enlaces C-C del anillo aromático, con excepción del enlace C5-C6, y los del sustituyente etilamino muestran cambios menores, inferiores al 1.5%. Los enlaces C5-O1 y C6-O2 se acortan 2.3 y 2.2% en los sitios P-110-ea y P-111-ea, respectivamente, mientras que se estiran 1.5% y aproximadamente 2% en los sitios P-110-oh y P-111-oh, respectivamente. El enlace C1-N es el más afectado: se acorta 3.2% y 3.8% en los sitios apilados y perpendiculares-ea, pero en un grado inferior, 1.9%, en los sitios perpendiculares-oh. Obsérvese que el enlace O-H se acorta de 0.02 a 0.03 Å y que al menos un enlace NH del grupo amonio se estira en 0.01 a 0.03 Å, considerando todas las configuraciones de adsorción. Los cambios más grandes son sufridos por el ángulo diedro C4-C3-C2-C1 para los modos apilados. El sustituyente fenilamino experimenta una rotación de 38°-52° en el sentido contrario a las agujas del reloj para S-110-a y S-110-b, y una rotación de 94.37° en el sentido de las agujas del reloj para S-111. Como consecuencia, en el último caso los dos grupos metileno del sustituyente fenilamino se colocan aproximadamente en el mismo plano correspondiente al anillo aromático del ZDA. El ángulo diedro C4-C3-C2-C1 para los modos perpendiculares muestra cambios de -11.3 a 6.2% en magnitud. Las modificaciones experimentadas por el ángulo de enlace N-C1-C2 están en general en el intervalo de 0.3 a -1.6%, excepto para el sitio S-110-a, donde disminuye 3.8%.

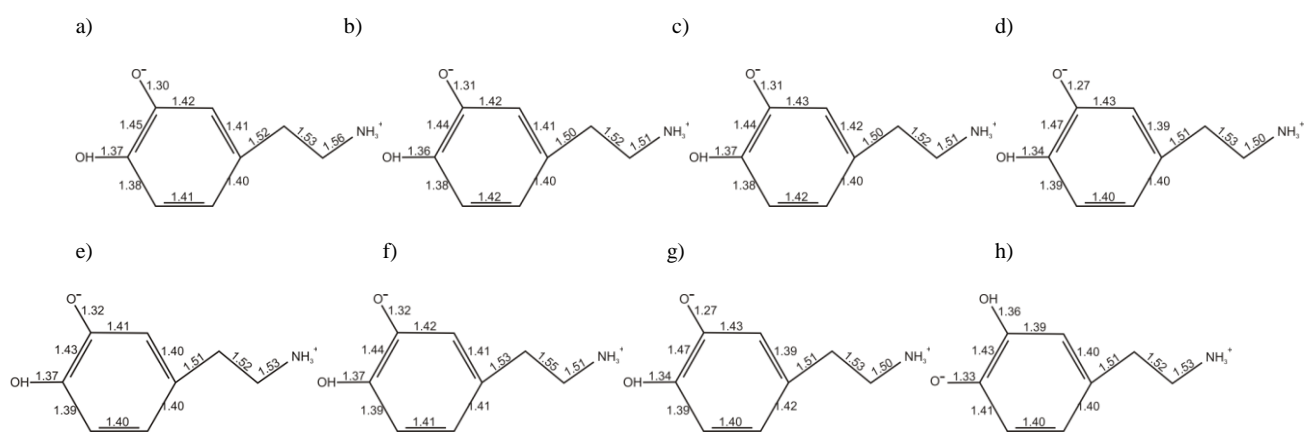


Figura 7.8 Longitud de enlace para ZDA libre y ZDA adsorbida sobre Ag: a) especies libres, b) ZDA/Ag(110) modo S-110-a c) ZDA/Ag(110) modo S-110-b d) ZDA/Ag(110) modo P-110-ea, e) ZDA/Ag(110) modo P-110-oh, f) ZDA/Ag(111) modo S-111, g) ZDA/Ag(111) modo P-111-ea, e) ZDA/Ag(111) modo P-111-oh.

Las energías de deformación $E_{\text{def/adsorbato}}$ y $E_{\text{def/sustrato}}$ para los sistemas ZDA/Ag se resumen en la Tabla 7.3. Podemos observar que para los modos apilados el total de la energía de deformación puede alcanzar hasta el 22% de la magnitud de la E_{ads} , con una relevancia relativa para cada contribución similar a la alcanzada anteriormente para NDA/Ag. Por otra parte, la suma de estas energías de deformación puede alcanzar un 55-83% del $|E_{\text{ads}}|$, para los modos perpendiculares P-110-ea y P-111-ea, o ser ligeramente mayor (en un factor 1.06) o mucho mayor (en un factor 2.55) que el $|E_{\text{ads}}|$, para los modos P-110-oh y P-111-oh, respectivamente. Incluso, estas energías pueden representar una fracción no despreciable de la energía de enlace por átomo para la molécula ZDA y de la energía cohesiva por átomo para el sustrato Ag. En otras palabras, en el caso de modos perpendiculares tanto el adsorbato como el sustrato están sometidos a una gran deformación debido al proceso de adsorción. El origen de este comportamiento se discutirá más adelante.

Las contribuciones $E_{\text{ads/vdW}}$ y $E_{\text{ads/GGA}}$ a la energía de adsorción para diferentes sistemas ZDA, calculados de acuerdo con las ecuaciones (7.1) y (7.2), se resumen en la Tabla 7.3. Observamos que la contribución vdW está en el intervalo de -2.33 a -2.73 eV para los modos apilados y en el rango -0.52 a -1.06 eV para los perpendiculares. En particular, los modos perpendiculares-oh son aproximadamente 0.3 eV más negativos que los perpendiculares-ea. La contribución $E_{\text{ads/GGA}}$ es negativa (es decir, atractiva), en el rango de -0.29 a -0.71 eV, para la mayoría de sitios, excepto para P-110-oh y P-111-oh, donde esta contribución es positiva (es decir, repulsiva), en el rango de 0.10 a 0.70 eV. Este comportamiento contrasta con el obtenido para NDA/Ag, donde una contribución repulsiva $E_{\text{ads/GGA}}$ está presente para los mismos modos de adsorción. Además, la mayor magnitud de E_{ads} para el modo S-111, en comparación con los modos S-110-a y S-110-b, proviene principalmente de su mayor valor de $|E_{\text{ads/vdW}}|$, compensando el menor valor de $|E_{\text{ads/GGA}}|$.

En la Figura 7.9 se muestra la variación de la densidad de carga electrónica $\Delta\rho$ de los sistemas ZDA/Ag. Observando los resultados para diferentes modos, es notable un reordenamiento de la densidad de carga de electrones, con un aumento en la región próxima al primer plano del sustrato y una disminución en la región ocupada por la molécula ZDA. Esta observación es similar a la descrita anteriormente para los sistemas NDA/Ag, pero más notoria. Las excepciones son los sitios P-110-oh y P-111-oh, donde estas regiones parecen más mezcladas. La cuantificación de este efecto se da en la Tabla 7.3 donde se resumen la carga neta de los fragmentos ZDA y de Ag de una celda unitaria. Se calcularon de acuerdo con el análisis DDEC6. Podemos apreciar que en general se produce una transferencia de

carga electrónica de 0.30-0.43e desde la molécula de ZDA hasta la superficie de Ag, exceptuando los sitios P-110-oh y P-111-oh, donde la transferencia de electrones es de 0.04-0.17e, respectivamente. Ambas observaciones están de acuerdo con las gráficas $\Delta\rho$ que acabamos de comentar y nos permiten inferir que una interacción iónica atractiva entre el adsorbato y el sustrato está presente en la mayoría de los modos de adsorción. Es interesante mencionar que, según el razonamiento de la referencia [29] para la NN-dimetilanilina adsorbida en Ag (111) y teniendo en cuenta que el grupo etilamonio $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$ es un sustituyente activador más fuerte del benceno, en comparación con la etilamina $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, es de esperar que tenga lugar una transferencia de electrones mayor desde el adsorbato hacia el sustrato. Además de este reordenamiento de la carga de electrones, se debe esperar una polarización importante de la superficie de Ag cuando los sustituyentes NH_3^+ y O^- de la molécula ZDA bipolar están cerca de esta superficie Ag. De hecho, las cargas atómicas DDEC6 de los tres átomos H de NH_3^+ y sus átomos Ag más cercanos para los sitios perpendiculares-etilamina están en el intervalo de +0.253 a +0.279e y -0.093 a -0.120e (+0.348e y 0.0e para los fragmentos separados), respectivamente; Y las cargas atómicas DDEC6 del sustituyente O^- y sus átomos de Ag más próximos para los sitios hidroxilo perpendiculares están en el intervalo -0.400 a -0.428e y +0.078 a +0.177e (-0.635e y 0.0e para los fragmentos separados), respectivamente. Para calcular la energía electrostática asociada con estas cargas polarizadas locales, $E_{\text{elec}/\text{loc}}$, se consideraron cargas puntuales centradas en cada átomo. Aunque esta forma de cálculo es una aproximación bastante cruda al valor real de $E_{\text{elec}/\text{loc}}$, proporciona una estimación de su papel en el proceso de adsorción. Siguiendo este procedimiento obtuvimos $E_{\text{elec}/\text{loc}} = -0.78$ eV y $E_{\text{elec}/\text{loc}} = -0.54$ eV, para los sitios P-110-ea y P-111-ea, respectivamente; y $E_{\text{elec}/\text{loc}} = -0.63$ eV y $E_{\text{elec}/\text{loc}} = -0.85$ eV, para los sitios P-110-oh y P-111-oh, respectivamente. La magnitud de E_{elec} puede compararse con la de la suma de las energías de deformación, $E_{\text{def}} = E_{\text{def}/\text{adsorbato}} + E_{\text{def}/\text{sustrato}}$: $E_{\text{def}} = +0.90$ eV y $E_{\text{def}} = +0.68$ eV, para el P-110-ea y P-111-ea, respectivamente; y $E_{\text{def}} = +1.16$ eV y $E_{\text{def}} = +0.95$ eV, para los sitios P-110-oh y P-111-oh, respectivamente. Observamos que esta energía electrostática local contrarresta una fracción significativa de la energía de deformación total, contribuyendo a la estabilización de modos de adsorción perpendiculares del ZDA en Ag. La relevancia de las interacciones electrostáticas para dar cuenta de la estabilización de las moléculas adsorbidas en las superficies metálicas se consideró anteriormente para la adenina adsorbida sobre Cu(110) [30].

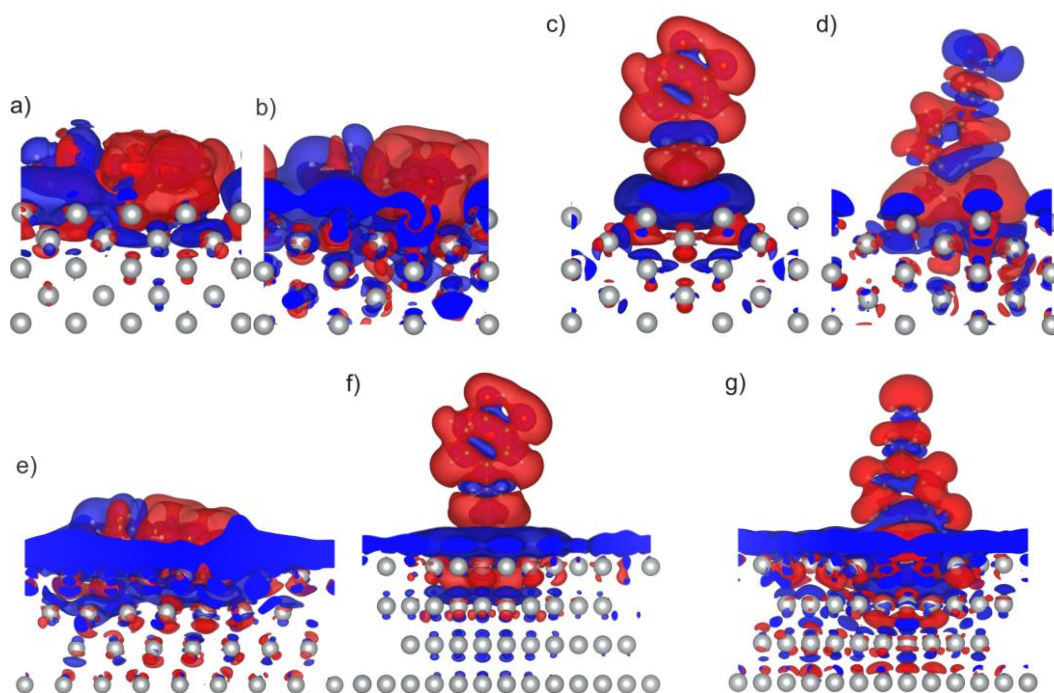
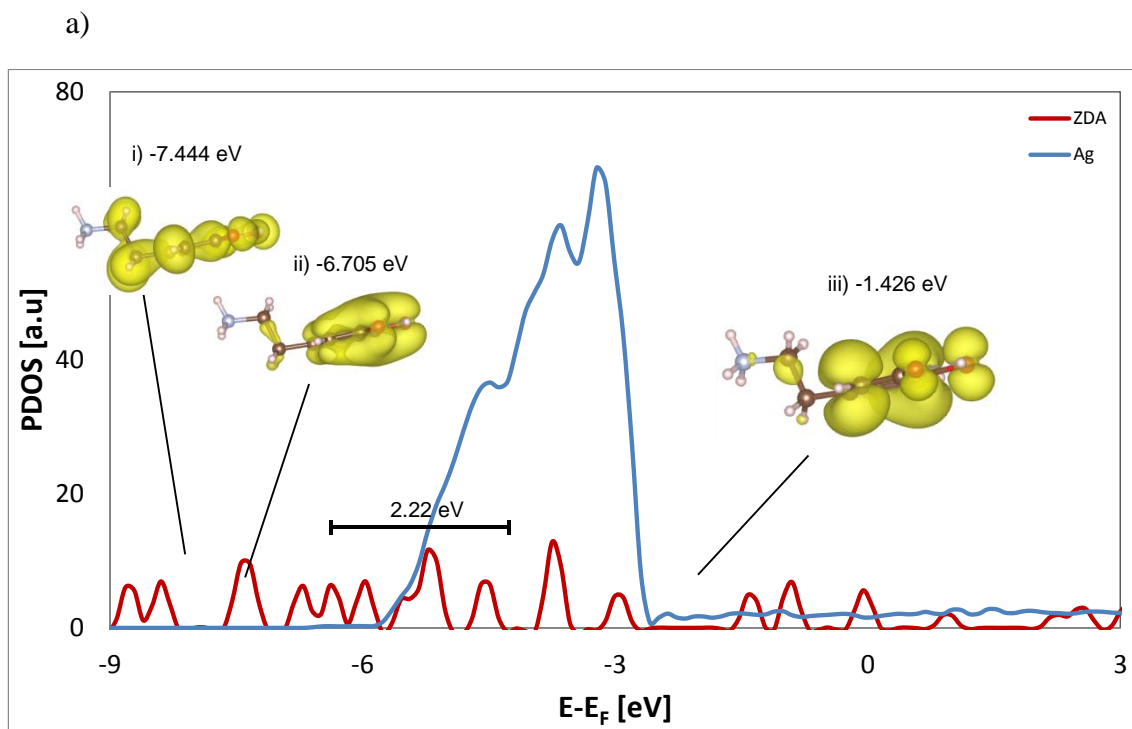


Figura 7.9 Gráficos de diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) para ZDA adsorbido en Ag: a) ZDA/Ag (110) S-110-a, b) ZDA/Ag (110) S-110-b, c) ZDA/Ag (110) P-110-ea, d) ZDA/Ag (110) P-110-oh, e) ZDA/Ag (111) S-111, f) ZDA/Ag (111) P-111-ea, g) ZDA/Ag (111) P-111-oh. Se representan las isosuperficies correspondientes a $\Delta\rho = \pm 8 \cdot 10^{-5} \text{ bhor}^{-3}$. Las regiones azules muestran acumulación de carga de electrones, y las regiones rojas pérdida de carga de electrones. Colores de los átomos como en la Fig. 7.7.

La estructura electrónica inherente al sistema ZDA/Ag se analizó calculando la PDOS en fragmentos específicos de la celda unidad. En la Figura 7.10 se muestran las PDOS de ZDA y de la primera capa de Ag(110). Se comparan dos escenarios, ZDA situado lejos de la superficie de Ag(110) y ZDA adsorbido en Ag(110) en el modo S-110-a. Se puede observar que con la adsorción de ZDA, la banda d de la Ag es más ancha en aproximadamente 0.25 eV, con la presencia de un pico más ancho en el centro de la banda, a alrededor de -4,0 eV. Esta observación es compatible con el establecimiento de un acoplamiento entre los orbitales d de Ag y los orbitales atómicos del ZDA. Además, los picos correspondientes a los orbitales moleculares ocupados de ZDA se mueven a mayores energías de enlace: los niveles seleccionados de ZDA designados como i), ii) e iii) en la Figura 7.10 muestran desplazamientos de -1.08eV, -1.18eV y -0.60eV hacia energías más bajas, respectivamente. Estos resultados pueden estar relacionados con la presencia de una región cargada positivamente en la molécula ZDA que estabiliza los niveles de energía del ZDA. Un resultado similar se comentó anteriormente para NDA/Ag y se correlaciona con una transferencia de carga de electrones desde adsorbato a sustrato. Es interesante analizar la

participación de los niveles del ZDA en el acoplamiento con la banda d de Ag. Como se muestra en la Figura 7.10, el conjunto de niveles del ZDA libre en el rango de -5.76 a -3.54 eV está situado en la parte profunda de la banda d de la Ag y por lo tanto se espera un fuerte acoplamiento entre ellos y esta banda. De hecho, los estados electrónicos del ZDA adsorbido localizados en el rango de -6.82 a -4.15 eV pueden considerarse como la contraparte enlazante de este acoplamiento de orbitales: ellos muestran un ensanchamiento mayor (2.67 eV frente a 2.22 eV para ZDA libre) y un corrimiento de -0,84 eV hacia menores energías. Si consideramos el enlace químico entre ZDA y Ag desde una perspectiva de orbitales frontera, la PDOS de la Figura 7.10 muestra que los orbitales ocupados de ZDA libre están por debajo del nivel de Fermi de la Ag, y que el tipo de acoplamiento mencionado anteriormente sería una interacción del tipo de dos orbitales y cuatro electrones. El componente antienlazante del acoplamiento se eleva por encima del nivel de Fermi y dar sus electrones a la superficie metálica, quedando llena la combinación enlazante. Por lo tanto, se espera que se establezca la formación de alguna interacción atractiva de naturaleza covalente entre adsorbato y sustrato [36].



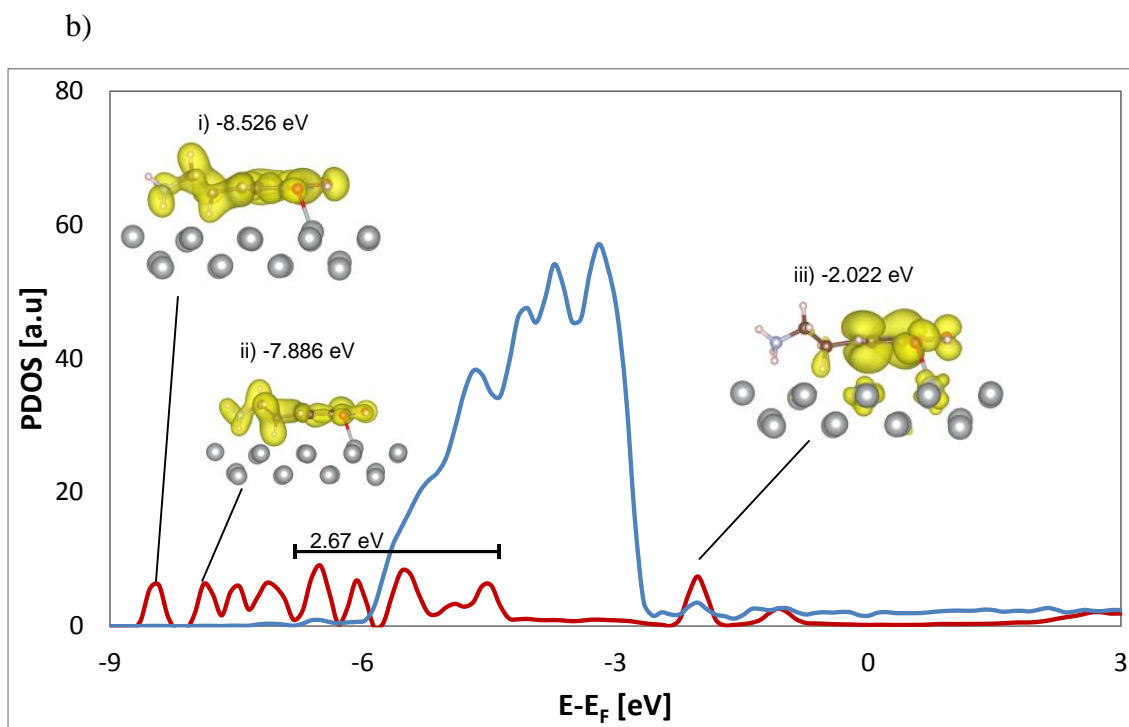
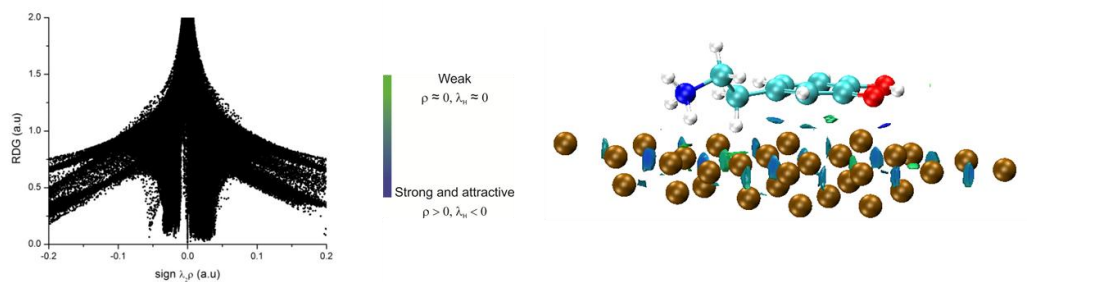


Figura 7.10 PDOS proyectada en la molécula ZDA (ZDA) y en la primera capa Ag (Ag) del sistema ZDA/Ag(110): a) molécula ZDA situada lejos de Ag(110), b) molécula ZDA adsorbida sobre Ag(110) en el modo S-110-a. Las inserciones i) a iii) de la izquierda a la derecha muestran las isosuperficies (5.105 bhor^{-3}) de la densidad de carga electrónica (ρ) para niveles seleccionados de ZDA. También se indican los correspondientes autovalores de la energía. Las barras horizontales indican los intervalos de energía -5.76 a -3.54 eV y -6.82 a -4.15 eV de ZDA para los casos a) y b), respectivamente. Los cálculos de ρ se realizaron en el punto Γ .

Las gráficas 2D NCI, para ZDA/Ag en los modos de adsorción S-110-a y S-111, fueron calculadas con la densidad de carga procedente del método DFT-D2 y se muestran en la Figura 7.11. Observamos la aparición de un pico relativamente escarpado (sitio S-110-a) o agudo (sitio S-111) para valores negativos y cercanos a cero (aprox. -0.01 a.u.) de $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ y de un pico más voluminoso a alrededor de -0.025 a.u. que son evidencia de la presencia de interacciones atractivas de naturaleza no covalente similares a las presentes en NDA/Ag. Además, un pico agudo a alrededor de -0.050 a.u. para el modo de adsorción S-110-a es compatible con la formación de una interacción atractiva aún más fuerte de esta naturaleza [23]. Observando las gráficas 3D para valores negativos de λ_2 para los sitios S-110-a y S-111, que se encuentran en la Figura 7.11, notamos la presencia de regiones de color verde asociadas con las interacciones de van der Waals y regiones de colores azul claro y azul que pueden estar asociadas a la presencia de interacciones no covalentes más fuertes. La región

de color azul en particular se localiza entre el sustituyente O- y un átomo de Ag de la superficie.

a)



b)

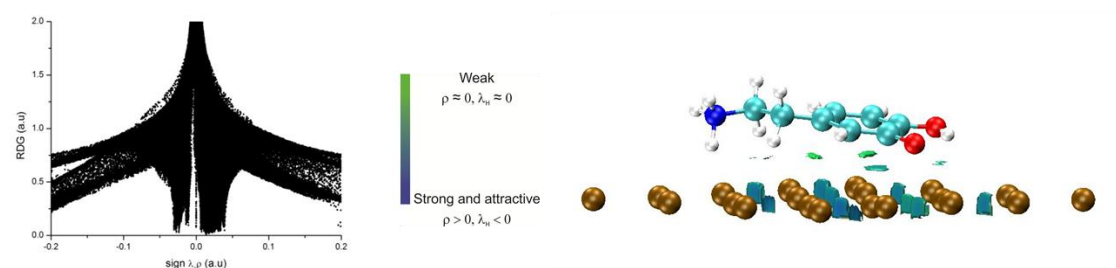


Figura 7.11 Gráficos NCI 2D (panel izquierdo) y 3D (panel derecho, vista en perspectiva) para ZDA adsorbido en Ag: a) ZDA/Ag (110) S-110-a, b) ZDA/Ag (111) S-111. Las isosuperficies NCI 3D corresponden a $s = 0.25$ y una escala de color de $-0.1 \leq \text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0 \text{ bhor}^{-3}$.

7.6 El espectro vibracional de las especies dopamina neutra y zwitteriónica

En esta sección se analizan las frecuencias vibracionales calculadas correspondientes a las moléculas NDA y ZDA adsorbidas sobre las superficies de Ag, teniendo en cuenta la relevancia de estos valores para interpretar los espectros IR y Raman y el interés en revelar el efecto del sustrato de Ag sobre las frecuencias de vibración de NDA y ZDA libres. En las Tablas 7.5 y 7.6 se resumen los valores de frecuencia vibracional correspondientes a las moléculas NDA libre y adsorbida (sitios S-110-a, S-110-b y S-111) y ZDA adsorbida (S-110-a, P-1110-ea, P-110-oh, S-111, S-111-ea y S-111-oh) para los modos normales más importantes, respectivamente. Estos modos normales fueron seleccionados teniendo en cuenta las líneas relativas más intensas según lo proporcionado por el código Gaussian 03 [20] y la viabilidad de su clasificación de acuerdo con las bandas estándar para los compuestos orgánicos [37]. Los resultados de las frecuencias vibracionales obtenidas para la

dopamina neutra libre se recopilaron en orden decreciente en la segunda columna de la Tabla 7.5. Los modos normales relacionados con el anillo aromático son tres bandas de estiramiento C-H ($3104-3159\text{ cm}^{-1}$) y cuatro bandas de estiramiento C-C ($1445-1644\text{ cm}^{-1}$) y las relacionadas con los sustituyentes hidroxilo son dos bandas de estiramiento O-H ($3677-3734\text{ cm}^{-1}$), tres bandas de flexión C-O-H ($1114-1323\text{ cm}^{-1}$) y tres bandas de estiramiento C-O ($1233-1269\text{ cm}^{-1}$). Además, los modos normales relacionados con el grupo amino del sustituyente etilamino son dos bandas de estiramiento N-H ($3395-3481\text{ cm}^{-1}$), una banda de flexión H-N-H en el plano (1607 cm^{-1}) y una banda de flexión H-N-H fuera del plano (1332 cm^{-1}) y las relacionadas con la cadena de etilo del sustituyente etilamino son cuatro bandas de estiramiento de metileno C-H ($2970-3057\text{ cm}^{-1}$), dos bandas de flexión H-C-H en el plano ($1411-1432\text{ cm}^{-1}$) y dos bandas de estiramiento C-C ($1113-1233\text{ cm}^{-1}$). Estas frecuencias pueden compararse con los valores experimentales disponibles de las referencias [38] y [39] de la sexta a la octava columna de la misma tabla. Observamos que mientras que los resultados de FT Raman para las bandas de estiramiento de O-H y N-H son aproximadamente $300-400\text{ cm}^{-1}$ inferiores a los teóricos, las otras bandas medidas son sólo hasta 50 cm^{-1} inferiores. Esta observación podría explicarse por la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de NDA.

El sustrato de Ag produce varias modificaciones en las frecuencias de vibración de la NDA. Las bandas de estiramiento de O-H-para y O-H-meta muestran grandes desplazamientos hacia el rojo de $79-131\text{ cm}^{-1}$ y $121-400\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, con respecto a la molécula libre; siendo la más grande la del sitio S-110-b, revelando que los enlaces O-H se debilitan con respecto a la molécula libre de NDA. Estos cambios y los sufridos por otras bandas se resumen de manera sistemática en la Tabla S2 del Capítulo 12 (Anexo 2). Para ello se han calculado los valores medios de frecuencia vibracional para las bandas con la misma asignación de modo normal y se han informado con respecto a la molécula libre. Observando la Tabla S2, podemos ver que una nueva banda de estiramiento de C-O ($< 1150\text{ cm}^{-1}$) desplazada hacia el rojo por $126-147\text{ cm}^{-1}$ aparece específicamente para los sitios S-110-b y S-111. Las bandas de frecuencia más baja ($< 3000\text{ cm}^{-1}$) de estiramiento C-H de metileno y las bandas simétricas ($> 1520\text{ cm}^{-1}$) de estiramiento C-C aromático muestran cambios hacia el rojo más pequeños, de $30-52\text{ cm}^{-1}$ y $64-75\text{ cm}^{-1}$, respectivamente; mientras que las bandas de estiramiento C-H de metileno de frecuencia más alta ($> 3000\text{ cm}^{-1}$) se desplazaron aún menos, en $20-23\text{ cm}^{-1}$, para todos los sitios de adsorción de NDA. Además, los modos de estiramiento aromático C-H y asimétrico aromático C-C ($< 1520\text{ cm}^{-1}$) muestran desplazamientos de -21 cm^{-1} y -27 cm^{-1} , respectivamente, específicamente para el sitio S-110-

a. Por otra parte, el modo normal C2-C3 de estiramiento C-C del etilo muestra desplazamientos hacia el azul de 44-61 cm^{-1} , mientras que los modos normales de flexión C-O-H de mayor frecuencia ($> 1200 \text{ cm}^{-1}$) muestran desplazamientos hacia el azul de 24-31 cm^{-1} , para todos los sitios de adsorción. Curiosamente, el modo normal de estiramiento N-H del amino varió en +32 y +35 cm^{-1} para los sitios S-110-a y S-111, respectivamente, mientras que sufrió un desplazamiento de -27 cm^{-1} para el S-110-b sitio.

Tabla 7.5 Frecuencias de vibración (en cm^{-1}) para NDA libre y NDA adsorbidas sobre el sustrato Ag y sus asignaciones de modo correspondientes.

Asignación ⁱ	NDA	NDA/Ag(110)	NDA/Ag(110)	NDA/Ag(111)	FTIR ⁱⁱ	FT Raman ⁱⁱ	FT Raman ⁱⁱⁱ
		S-110-a	S-110-b	S-111			
Estiramiento O-H en para	3677	3598	3546	3577			3345
Estiramiento O-H en meta	3734	3613	3334	3452			3343
Estiramiento N-H de grupo amino	3481 a 3395 s	3487 a 3454 s	3448 a 3373 s	3484 a 3463 s			3081 a 3054 s
Estiramiento C-H aromático	3159 3133 3104	3114 3133 3085	3134 3113 3108	3142 3120 3100	3146 a 3078 s	3051 s	
Estiramiento C-H de metileno	3057b 3025 b 2993 s (C1 & 2H) 2970 s (C2 & 2H)	3033 s(C1 & 2H) 3003 a(C1 & 2H) 2944(C2 & 1H) 2914(C2 & 1H)	3035 s(C1 & 2H) 3006 a(C1 & 2H) 2979 (C2 & 1H) 2895 (C2 & 1H)	3039 s (C1 & 2H) 3000 a (C1 & 2H) 2973 s (C2 & 2H) 2930 a (C2 & 2H)	3004 a 2952 s	2968 s	
Flexión H-N-H en el plano	1607	1623	1601	1616			
Estiramiento C-C aromático	1644 a 1632 a 1517 s 1445 s	1581 a 1576 a 1497 s 1411 s	1579a 1567a 1483s 1411 s	1586 a 1581 a 1492 s 1439 (C1 & 2H) 1407 (C2 & 2H)	1600 a 1586 a 1501 s 1472 s	1456 s	
Flexión H-C-H en el plano	1432b 1411b	1444(C1 & 2H) 1394(C2 & 2H)	1446b 1418b	1439 (C1 & 2H) 1407 (C2 & 2H)			
Flexión C-O-H	1323 1316 1175(O2) 1144(O1)	1379 1322 1186(O2) 1147(O1)	1377 1310 1176(O2) 1163(O1)	1375 1319 1182(O2) 1166(O1)	1321 a 1261 s	1327 a	
Flexión H-N-H fuera del plano	1332	1338	1320	1333			
Estiramiento C-O	1269 1244 1233	1277 1247 1230	1232 1135 1110	1252 1236 1102	1214 a 1191 s		
Estiramiento C-C del grupo etil (C2-C3)	1233 1113	1277 1174	1281 1163	1280 1166			

⁽ⁱ⁾ a, vibración asimétrica; s, vibración simétrica; b, ambos grupos metileno de la cadena de etilo implicados en la vibración.

⁽ⁱⁱ⁾ Referencia [38].

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Referencia [39].

Tabla 7.6 Frecuencias de vibración (cm^{-1}) para ZDA libre y ZDA adsorbidas sobre el sustrato Ag y sus asignaciones de modo correspondientes (i).

Assignment ⁱ	ZDA	ZDA/Ag(110)	ZDA/Ag(110)	ZDA/Ag(110)	ZDA/Ag(111)	ZDA/Ag(111)	ZDA/Ag(111)
		S-a	P-ea	P-oh	S	P-ea	P-oh
Estiramiento N-H de grupo amino	3411 s	3388	3235	3168 s	3380 a	3187	3143 a
	3400 s	3080	3036 s	3104 a	3245 s	3161	3128
	3322 a	2761	2994	3072 a	2709 s	3115	3126s
Estiramiento O-H	3008	3245	3198	3380	3436	3203	3428
Estiramiento C-H de metileno	3091a(C1 & 2H)	3063(C1 & 1H)	3071 a(C1 & 2H)	3082 a(C1 & 2H)	3119 a(C1 & 2H)	3074a(C1 & 2H)	3087a(C1 & 2H)
	3022 s(C1 & 2H)		3008 s(C1 & 2H)	3062 s (C2 & 2H)	3099 s(C1 & 2H)	3025s(C1 & 2H)	3066(C1 & 1H)
	2985a(C2 & 2H)	3036(C1 & 1H)	2997 a(C2 & 2H)	3004(C2 & 1H)	3058(C2 & 1H)	3002a(C2 & 2H)	3002(C2 & 2H, C1 & 1H)
	2925 s(C2 & 2H)	2963(C2 & 1H)	2951 s(C2 & 2H)	2967(C2 & 1H)	2872(C2 & 1H)	2965s(C2 & 2H)	2984a(C2 & 2H)
Estiramiento C-H aromático	3101	3127	3125	3111 s	3181	3125	3102
	3079	3112	3105 a	3095 a	3151	3103	3095
	3074	3064	3084 s	3083	3111	3083	3087
Flexión H-N-H en el plano	1616	1569	1543	1541	1579	1553	1554
	1606	1545	1527	1529	1538	1552	1550
Estiramiento C-C aromático	1588	1580	1573	1544	1582	1567	1544
	1556	1526	1560	1492	1541	1560	1587
Flexión H-C-H en el plano	1444 (C1 & 2H)	1452(C1 & 2H)	1448b	1443b	1439(C1 & 2H)	1452(C1 & 2H)	1444 b
	1421 (C2 & 2H)	1417(C2 & 2H)	1424b	1424b	1393(C2 & 2H)	1425 (C2 & 2H)	1422 b
Flexión H-C-H fuera del plano	1317(C1 & 2H)	1357b	1334b	1322(C1 & 2H)	1340(C1 & 2H)	1336b	1330(C1 & 2H)
Flexión C-O-H en el plano	1437	1425	1419	1201	1398	1402	1447
	1275	1280	1393		1369	1241	1230
			1235		1158		1160
Flexión H-N-H fuera del plano	1412	1444	1419	1354	1423	1436	1372
Estiramiento C-O	1428	1401	1290	1432	1257(O1)	1488(O1)	1293
	1245	1242		1281	1244(O2)	1472(O2)	
		1235			1200(O2)	1298 (O2)	
Estiramiento C-C del grupo etil (C2-C3)	1139	1164	1146	1145	1093	1151	1160
	1181	1125	1176	1250	1158	1176	1143
Flexión C-C-H aromática	1095		1110	1128	1102	1106	1116

(i) a, vibración asimétrica; s, vibración simétrica; b, ambos grupos metileno de la cadena de etilo implicados en la vibración.

Los resultados de las frecuencias vibracionales obtenidas para la dopamina zwitteriónica libre también se recopilaron en orden decreciente en la segunda columna de la Tabla 7.6. Los modos normales relacionados con el anillo aromático son tres bandas de estiramiento C-H ($3074\text{-}3101\text{ cm}^{-1}$), dos bandas de flexión C-C-H ($1095\text{-}1181\text{ cm}^{-1}$), dos bandas de estiramiento C-C ($1556\text{-}1588\text{ cm}^{-1}$) y las relacionadas con el sustituyente hidroxilo son una banda de estiramiento O-H (3008 cm^{-1}), dos bandas de flexión C-O-H en el plano ($1275\text{-}1437\text{ cm}^{-1}$) y dos bandas de estiramiento C-O ($1245\text{-}1428\text{ cm}^{-1}$). Además, los modos normales relacionados con el grupo amino del sustituyente etilamino son tres bandas de estiramiento N-H ($3322\text{-}3411\text{ cm}^{-1}$), dos bandas de flexión H-N-H en el plano ($1606\text{-}1616\text{ cm}^{-1}$) y una banda de flexión H-N-H fuera del plano (1412 cm^{-1}); y las relacionadas con la

cadena de etilo del sustituyente etilamino son cuatro bandas de estiramiento C-H de metileno ($2925-3091\text{ cm}^{-1}$), dos bandas de flexión H-C-H en el plano ($1421-1444\text{ cm}^{-1}$), una banda de flexión H-C-H fuera del plano (1317 cm^{-1}) y una banda de estiramiento C-C (1139 cm^{-1}). Comparando con las frecuencias de la dopamina neutra observamos modificaciones significativas. Los ordenamientos de frecuencia de ZDA siguientes: estiramiento de N-H > estiramiento de O-H y estiramiento de C-H de metileno > estiramiento C-H aromático son inversos a los obtenidos para NDA. Las frecuencias de estiramiento O-H y N-H experimentan desplazamientos hacia el rojo de 700 y $70-80\text{ cm}^{-1}$, con respecto a NDA, respectivamente. Por otra parte, una banda de flexión C-O-H y una de estiramiento C-O experimentan desplazamientos hacia el azul de aproximadamente 100 y 180 cm^{-1} , respectivamente. Además, el número de bandas de estiramiento C-C aromáticas cambia de cuatro a dos y aparecen dos nuevas bandas de flexión H-C-H fuera del plano.

El sustrato Ag produce varias modificaciones en las frecuencias vibracionales del ZDA que son más extensas que las de NDA/Ag. Los cambios sufridos por las diferentes bandas se resumen en la Tabla S3 del Capítulo 12 (Anexo 2), de la misma manera que como se procedió en la Tabla S2. Observando la Tabla S3, se puede destacar que las bandas de estiramiento N-H del amino de mayor frecuencia ($> 3000\text{ cm}^{-1}$) muestran grandes desplazamientos hacia el rojo de $215-263\text{ cm}^{-1}$ para la configuración perpendicular de adsorción y desplazamientos hacia el rojo de 144 cm^{-1} y 65 cm^{-1} para las configuraciones S-110-a y S-111 apiladas, respectivamente. Estos resultados revelan que tras la adsorción los enlaces N-H se debilitan con respecto a la situación de la molécula libre, lo que está de acuerdo con el estiramiento general del enlace N-H, descrito previamente. Por otra parte, aparece otra banda de estiramiento N-H de amino (para $<3000\text{ cm}^{-1}$) significativamente desplazada hacia el rojo en 617 y 669 cm^{-1} en el caso de los sitios S-110-a y S-111, y en 384 cm^{-1} para el sitio P-110-ea. Esta observación es compatible con el hecho de que para estos sitios uno o dos enlaces N-H muestran un estiramiento mayor a $0.02-0.04\text{ \AA}$, en comparación con el estiramiento de 0.01 \AA para los sitios perpendiculares P-110-oh, P-111-oh y P-111-oh. Obsérvese también que para las configuraciones apiladas un modo resulta más bajo en frecuencia (por lo menos 100 cm^{-1}) y al mismo tiempo otro es más alto (por lo menos 230 cm^{-1}) que los valores para los estados perpendiculares. Esta mayor influencia en los sitios apilados podría estar relacionada con la magnitud mucho mayor de E_{ads} para estos sitios. Las bandas de flexión H-N-H en el plano muestran desplazamientos hacia el rojo de $52-76\text{ cm}^{-1}$ para todos los sitios de adsorción de ZDA. La banda de estiramiento C-C aromático sufre un desplazamiento hacia el rojo en $54-55\text{ cm}^{-1}$ sólo para las configuraciones perpendicular-oh,

mientras que los modos normales de flexión C-O-H en el plano exhiben un comportamiento selectivo más amplio: las bandas intermedias y más altas con frecuencias mayores a 1200 cm^{-1} , se desplazan hacia el rojo en $31\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ para las configuraciones perpendicular-ea, mientras que las bandas intermedias en el rango de $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se desplazan también hacia el rojo en $45\text{-}74\text{ cm}^{-1}$ para las configuraciones perpendiculares-oh; además, aparece otro modo de flexión C-O-H desplazado en $115\text{-}117\text{ cm}^{-1}$ solamente para las configuraciones perpendiculares-oh.

Por otro lado, la banda de estiramiento O-H experimenta cambios significativos hacia el azul en $372\text{-}428\text{ cm}^{-1}$ para las dos configuraciones perpendiculares-oh y S-111 y en $195\text{-}237\text{ cm}^{-1}$ para los otros sitios, revelando que para estas configuraciones la banda del O-H se refuerza con respecto a la situación de la molécula libre. Esta observación está de acuerdo con el acortamiento general del enlace O-H, descrito previamente. Las bandas de flexión C-C-H y de estiramiento C-H, ambas aromáticas, presentan también desplazamientos hacia el azul, pero de menor magnitud, de 51 y 63 cm^{-1} , para los sitios P-110-oh y S-111.

Los otros modos normales exhiben cambios hacia el rojo o el azul dependiendo de la especificidad del sitio. Las bandas de estiramiento C-H de metileno más altas e intermedias sufren sólo cambios hacia el azul; éstos son de 52 cm^{-1} en el caso de las bandas más altas para el sitio S-111 y de $28\text{-}103\text{ cm}^{-1}$ en el caso de las bandas intermedias para P-110-oh y los tres sitios de la superficie de Ag(111) (con el valor más grande para el sitio S-111). De manera accesoria aparece solamente para las configuraciones apiladas otra banda de estiramiento C-H de metileno corrida hacia el rojo en $83\text{-}112\text{ cm}^{-1}$. Análogamente, las bandas de flexión H-C-H fuera del plano más altas ($> 1300\text{ cm}^{-1}$) se corren hacia el azul en 40 cm^{-1} para el sitio S-110-a, mientras que las menores ($<1300\text{ cm}^{-1}$) se corren hacia el rojo en 37 y 59 cm^{-1} para los sitios P-111-ea y S-110-oh. Los modos normales de estiramiento C-O más bajos ($<1300\text{ cm}^{-1}$) muestran desplazamientos hacia el azul de $36\text{-}53\text{ cm}^{-1}$ para las configuraciones perpendiculares, mientras que los modos normales de estiramiento C-O más altos ($> 1300\text{ cm}^{-1}$) se desplazan hacia el rojo en 27 cm^{-1} para el sitio S-110. Finalmente, la banda de flexión H-N-H fuera del plano presenta diferentes desplazamientos de acuerdo con el sitio: un desplazamiento hacia el azul de 32 cm^{-1} para el sitio S-110-a y un desplazamiento hacia el rojo de 46 cm^{-1} para el sitio P-110-oh; asimismo, la banda de estiramiento C-C del etilo sufre un cambio hacia el azul de 25 cm^{-1} para el sitio S-110-a y un desplazamiento hacia el rojo de 58 cm^{-1} para el sitio S-111.

Recientemente, se han reportado espectros SERS de dopamina adsorbida en la superficie de nanopartículas (NPs) de Au recubiertas con Ag en diferentes condiciones de pH

[13]. A partir de estos espectros se pueden individualizar varias bandas relevantes a 1126-1128, 1329 y 1462 cm^{-1} entre otras. Las bandas experimentales a 1126-1128 cm^{-1} se pueden comparar con nuestros resultados teóricos (ver Tabla 7.6) a 1125 cm^{-1} (sitio S-110- a) y 1128 cm^{-1} (sitio P-110-oh), aquella a 1329 cm^{-1} con las bandas calculadas a 1322 cm^{-1} (sitio 110-oh), 1334 cm^{-1} (sitio P-110-ea) y 1336 cm^{-1} (sitio P-111-ea), y aquella a 1462 cm^{-1} con las bandas calculadas a 1452 cm^{-1} (sitio S-110-a) y 1452 cm^{-1} (sitio P-111-ea). La comparación indica que tanto las configuraciones apiladas como las perpendiculares podrían ser importantes para definir la estructura de los sistemas de dopamina/Ag, a pesar de que éstos son menos favorecidos desde un punto de vista teórico. Complementariamente, en la referencia [13] se empleó un modelo molecular ZDA-Ag₂ para estudiar la interacción entre adsorbato y sustrato. Es interesante constatar el nivel de concordancia entre el modelo de la referencia [13] y nuestro modelo de slab de las superficies de Ag(110) y Ag(111). Dado que en el modelo molecular el dímero Ag₂ se une al sustituyente O⁻ negativo de ZDA, sólo se han considerado las configuraciones P-110-oh y P-111-oh para esta comparación. Los valores obtenidos con estos dos modelos se resumen en la Tabla S4 del Capítulo 12 (Anexo 2), dando una discrepancia media de 6 cm^{-1} si tomamos la magnitud de las diferencias de frecuencia para 12 bandas diferentes. Este resultado muestra un acuerdo muy razonable entre los dos enfoques.

7.7 Conclusiones

En este Capítulo se han estudiado utilizando el método DFT-D2 el mecanismo de enlace, la geometría y los espectros de vibración de las especies neutra (NDA) y zwitteriónica (ZDA) de dopamina adsorbidas sobre las superficies de Ag(110) y Ag(111), llegando a las siguientes conclusiones:

En relación a las geometrías stacked, la molécula de NDA se adsorbe preferencialmente sobre Ag(111) y sigue el orden de estabilidad S-111 > S-110-b > S-110-a. La magnitud de la energía de adsorción, que está en el rango 1.3-1.5 eV, corresponde a un enlace adsorbato-sustrato relativamente importante, en comparación con sistemas similares previamente estudiados. El sitio más favorecido presenta deformaciones no despreciables en ambos, adsorbato y sustrato. Aunque se presenta una transferencia de electrones no trivial de 0.17-0.24e desde la NDA hacia la Ag, ocasionando un corrimiento de los niveles moleculares de la NDA hacia menores energías, las interacciones atractivas de tipo no-covalente cumplen un papel clave para definir el enlace adsorbato-sustrato.

Considerando las geometrías stacked y perpendicular de adsorción para la molécula de ZDA, se observa que en particular para los modos stacked ZDA se adsorbe preferencialmente sobre Ag(111) y que en general se sigue el orden de estabilidad S-111 > S-110-a > S-100-b >> P-111-ea > P-110-ea > P-111-oh > P-110-oh. La magnitud de la energía de adsorción para todas las geometrías stacked, que está en el rango 2.8-3.1 eV, es significativamente mayor que aquella obtenida para la especie NDA. Las geometrías perpendiculares para ZDA/Ag están menos favorecidas, siendo los sitios de tipo perpendicular-ea 0.3 a 0.6 eV más favorecidos que los de tipo perpendicular-oh. Una transferencia electrónica de alrededor de 0.3e se produce desde la ZDA hacia la Ag, acompañada por un corrimiento de los niveles moleculares de la ZDA hacia menores energías. Además se puede observar un acoplamiento no despreciable entre los orbitales de la ZDA y los de Ag. Como consecuencia, interacciones atractivas covalentes e iónicas son mayormente responsables del enlace entre la ZDA y la superficie de Ag, sin descartar una importante contribución de interacciones atractivas de carácter no-covalente. La polarización local producida entre los grupos NH_3^+ y O^- de la especie zwitterionica y la superficie de Ag en el caso de las geometrías perpendiculares provoca significativas energías de deformación.

El sustrato de Ag produce varias modificaciones en las frecuencias vibracionales de la NDA. La más notoria para NDA adsorbida son los grandes corrimientos al rojo sufridos por las bandas de estiramiento O-H, en el rango de 79-400 cm^{-1} , y por las bandas de estiramiento C-O, en el rango 130-150 cm^{-1} . Asimismo las frecuencias vibracionales de la ZDA se modifican al adsorberse, pero estos cambios son más marcados que aquellos de las frecuencias vibracionales de la NDA. Las bandas de alta frecuencia correspondientes al estiramiento N-H del grupo amino muestran corrimientos al rojo en el rango 210-260 cm^{-1} para la configuración perpendicular de adsorción, con la presencia de una banda de estiramiento N-H del grupo amino con un corrimiento al rojo en el rango 380-670 cm^{-1} para los sitios stacked y P-110-ea. Por otro lado la banda de estiramiento O-H sufre corrimientos al azul en el rango 190-430 cm^{-1} .

Referencias

- [1] P. Seeman, Historical Overview: Introduction to the Dopamine Receptors, in: K.A. Neve (Ed.), Dopamine Recept., Humana Press, Totowa, NJ, 2010: pp. 1–21.
- [2] M.L. Heien, A.S. Khan, J.L. Ariansen, J.F. Cheer, P. E.M. Phillips, K.M. Wassum, R. M. Wightman, Real-time measurement of dopamine fluctuations after cocaine in the brain of behaving rats, Proc. Natl.

- Acad. Sci. U. S. A. 102 (2005) 10023-10028.
- [3] J. Birtwistle and D. Baldwin, "Role of dopamine in schizophrenia and Parkinson's disease," *Br. J. Nurs.*, vol. 7, no. 14, pp. 832–841, Jul. 1998.
- [4] J. Granot, NMR studies of catecholamines. Acid dissociation equilibria in aqueous solutions, *FEBS Lett.* 67 (1976) 271-275.
- [5] D.C. Li, P.H. Yang, M.S.C. Lu, CMOS open-gate ion-sensitive field-effect transistors for ultrasensitive dopamine detection, *IEEE Trans. Electron Devices.* 57 (2010) 2761–2767.
- [6] Li Wu, Lingyan Feng, Jinsong Ren, Xiaogang Qu, Electrochemical detection of dopamine using porphyrin-functionalized graphene, *Biosens Bioelectron* 34 (2012) 57– 62.
- [7] Q. Mu, H. Xu, Y. Li, S. Ma and X. Zhong, Adenosine capped QDs based fluorescent sensor for detection of dopamine with high selectivity and sensitivity, *Analyst*, 139 (2014). 93–98.
- [8] Y. Bu, S. Lee, Influence of dopamine concentration and surface coverage of Au shell on the optical properties of Au, Ag, and AgcoreAushell nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4 (2012) 3923–3931.
- [9] Sivakumar Palanisamy, Xuehua Zhang, Tao He, Simple colorimetric detection of dopamine using modified silver nanoparticles, *Sci China Chem Sci. China Chem.*, 58 (2015) 0–6.
- [10] K. Ghanbari, N. Hajheidari, Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using silver nanoparticles deposited on polypyrrole nanofibers, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 152.
- [11] Y. Bu and S. W. Lee, Optical properties of dopamine molecules with silver nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates at different pH conditions, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 13 (2013) 5992–5996.
- [12] Yuanfu Zhang, Baoxin Li & Xingling Chen, Simple and sensitive detection of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid using gold nanoparticles as colorimetric probes, *Microchim Acta* 168 (2010) 107–113.
- [13] Surojit Pande, Subhra Jana, Arun Kumar Sinha, Sougata Sarkar, Mrinmoyee Basu, Mukul Pradhan, Anjali Pal, Joydeep Chowdhury, and Tarasankar Pa, Dopamine Molecules on Au-core-Ag-shell Bimetallic Nanocolloids: Fourier Transform Infrared, Raman, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study Aided by Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6989–7002.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.*, 6 (1996) 15–50.
- [15] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [17] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [18] G. Kresse, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [19] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of

- density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, pp. 1–19, 2010.
- [20] Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [21] T. A. Manz and N. G. Limas, “Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 47771–47801, 2016.
- [22] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang, “Revealing noncovalent interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 18, pp. 6498–6506, 2010.
- [23] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and J. Contreras-García, “Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 35, p. 12165, 2012.
- [24] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276.
- [25] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33–38, 27–28. Ver <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8744570>
- [26] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, <http://www.jmol.org/> (accessed 07.06.17).
- [27] R. Fausto, M.J.S. Ribeiro, J.J.P. De Lima, A molecular orbital study on the conformational properties of dopamine [1,2-benzenediol-4(2-aminoethyl)]and dopamine cation, *J. Mol. Struct.* 484 (1999) 181–196.
- [28] R. Bergin, D. Carlström, The Structure of the Catecholamines. II. The Crystal Structure of Dopamine Hydrochloride, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 1506-1510.
- [29] D.P. Miller, S. Simpson, N. Tyimińska, E. Zurek, Benzene derivatives adsorbed to the Ag(111) surface: binding sites and electronic structure, *J. Chem. Phys.*, 142 (2015) 101924.
- [30] E. Rauls, S. Blankenburg, W.G. Schmidt, DFT calculations of adenine adsorption on coin metal (110) surfaces, *Surf. Sci.*, 602 (2008) 2170–2174.
- [31] D. Bogdan and C. Morari, Electronic properties of DNA nucleosides adsorbed on a Au(100) surface, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7351–7359.
- [32] A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani, Non-covalent interactions between dopamine and regular/defected graphene. *ChemPhysChem*, 2017, DOI:10.1002/cphc.201700252.
- [33] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Attracted by Long-Range Electron Correlation: Adenine on Graphite, *Phys. Rev. Lett.*, 95 (2005) 186101.

- [34] M. Preuss, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, Coulombic Amino Group-Metal Bonding: Adsorption of Adenine on Cu(110), *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005) 236102.
- [35] Zhang, Y., Li, B., & Chen, X. (2010). Simple and sensitive detection of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid using gold nanoparticles as colorimetric probes. *Microchimica Acta*, 168(1–2), 107–113.
- [36] R. J. Hoffman, *Solid and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, Inc., New York, 1988, pp. 68.
- [37] B.H. Stuart, *Organic Molecules*, in: D. J. Ando (Ed.), *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2004, pp. 71-93.
- [38] S. Gunasekaran, R. Thilak Kumar, and S. Ponnusamy, Vibrational spectra and normal coordinate analysis of adrenaline and dopamine, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 45 (2007) 884–892.
- [39] S. K. Park, N. S. Lee, and S. H. Lee, Vibrational analysis of dopamine neutral base based on density functional force field, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21 (2000) 959–968.

Capítulo 8: Interacción de otras moléculas de interés biológico con grafeno

8.1 Introducción

La detección de moléculas de interés biológico ha sufrido en los últimos años un notable avance debido a la incorporación de técnicas que utilizan materiales de elaboración nanotecnológica como nanopartículas semiconductoras, nanohilos semiconductores y nanotubos de carbono. Recientemente se ha encarado la detección de moléculas como dopamina (DA), ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (AU), que se presentan simultáneamente en sistemas biológicos, mediante técnicas electroquímicas donde se emplea al grafeno como material de electrodo.

El AA se usa comúnmente a gran escala como antioxidante en alimentos, alimentos para animales, formulaciones farmacéuticas y aplicaciones cosméticas. Además de desempeñar un papel importante en muchos procesos biológicos, como la eliminación de radicales libres, la prevención del cáncer y la mejora de la inmunidad. La DA como bien hemos comentado en capítulos anteriores, es un neurotransmisor importante que pertenece a la familia de las catecolaminas y ha recibido amplia atención en la investigación clínica debido a su participación en la función motora y cognitiva. El bajo nivel de DA puede provocar trastornos neurológicos, como la enfermedad de Parkinson y la esquizofrenia. El AU es el principal producto final del metabolismo de las purinas y sus niveles de concentración anormales pueden conducir a varias enfermedades, como hiperuricemia, gota y neumonía. Por lo tanto, la determinación de estas moléculas es un tema importante no solo en el campo de la química biomédica y la neuroquímica, sino también para la investigación de diagnósticos y patologías [1].

Sin embargo, en sistemas biológicos, AA, DA y UA generalmente coexisten en el fluido extracelular del sistema nervioso central y en el suero. Entonces las determinaciones individuales y/o simultáneas de estas moléculas con electrodos electroquímicos tradicionales son muy difíciles ya que sus potenciales de oxidación se superponen severamente [2]. Entonces se ha recurrido a distintas modificaciones de estos electrodos para mejorar su actividad. Por ejemplo, el grupo de Ying et al [1] diseñó un electrodo de grafeno denominado “screen- printed graphene electrode” (SPGNE) que permite la detección simultánea de las tres moléculas anteriormente nombradas. El electrodo está compuesto de una tinta de acetato

de celulosa con grafeno reducido a partir de GO. Los resultados demuestran que la transferencia de electrones para la oxidación de AA, DA y UA en el SPGNE es mucho más fácil. Dicha mejora en la cinética de transferencia de electrones podría atribuirse a la alta densidad de sitios defectuosos parecidos a planos de borde en láminas de grafeno que pueden ofrecer algunos sitios favorables para facilitar la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las biomoléculas en solución. La alta selectividad y sensibilidad del electrodo demostró ser un sensor efectivo para la determinación directa de AA, DA y UA en muestras reales, lo que es muy prometedor para su aplicación en el diagnóstico clínico y el análisis farmacéutico.

El objetivo de este capítulo de tesis es estudiar en forma comparativa la adsorción de DA, AA y AU sobre la superficie de grafeno perfecto recurriendo al formalismo de Density Functional Theory.

8.2 Metodología teórica

Los cálculos de este capítulo están basados en el formalismo de la teoría DFT y se utilizó para su desarrollo el programa VASP [3,4]. Las interacciones electrón-ion están descritas por los potenciales PAW [5,6]. La convergencia de la expansión de onda plana fue obtenida con un valor de energía de corte de 400 eV. La hoja de grafeno perfecto (G) fue modelada con un slab con arreglo hexagonal de los átomos de carbono y replicado en la dirección normal dejando un gap de espacio vacío de 25 Å, minimizando de esta manera la interacción entre hojas sucesivas. El arreglo 2D de grafeno se presenta como una supercelda con 50 átomos de carbono. Las integraciones en la primera zona de Brillouin fueron hechas usando una grilla Monkhorst-Pack con 3x3x1 puntos K [7]. Todos los cálculos fueron realizados a nivel no spin polarizado.

En los cálculos realizados en el presente capítulo, las interacciones dispersivas de tipo vdW se tuvieron en cuenta utilizando el método DFT-D2 debido al grupo de Grimme [8]. Los efectos de correlación e intercambio de electrones se describen por la aproximación GGA utilizando el funcional PBE debido a Perdew-Burke-Ernzerhof [9]. Se permitió que las coordenadas de las moléculas adsorbidas y todos los átomos de carbono de la superficie de G se relajaran hasta que las fuerzas residuales de Hellmann-Feynman fueran inferiores a 0.02 eV/Å. La energía de interacción entre las moléculas y la superficie carbonosa (G) se calculó en términos de la energía de adsorción definida como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{mol/sust}} - E_{\text{sust}} - E_{\text{mol}} \quad (8.1)$$

En esta expresión $E_{\text{mol/sust}}$ es la energía total de los sistemas molécula/sustrato (DA/G, AA/G, AU/G), E_{mol} es la energía de la molécula correspondiente aislada y E_{sust} es la energía total del sustrato limpio de G, es decir sin molécula adsorbida. De esta manera, los valores negativos de E_{ads} corresponden a procesos exotérmicos.

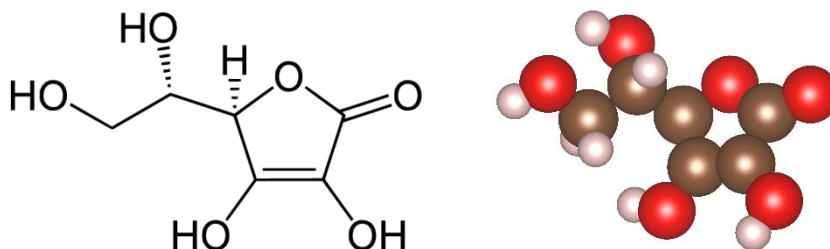
La carga atómica de las moléculas adsorbidas sobre G, se evaluó con un análisis DDEC6 [10]. Este es un método átomos-en-materiales en los que se asigna exactamente una distribución de electrones a cada átomo, los electrones centrales se asignan al átomo huésped correcto y las cargas atómicas netas son formalmente independientes del tipo de conjunto de bases porque son funcionales de la distribución total de electrones.

8.3 Sistemas AA/G, AU/G, DA/G

El estudio de la interacción de las moléculas biológicas DA, AA y AU sobre la superficie de grafeno perfecto se comenzó por el modelado de estas especies. En la Figura 8.1 se pueden ver las moléculas optimizadas de AA y AU con su estructura correspondiente. El esquema y estructura de la molécula de DA se muestra en el Capítulo 5. Se consideraron diversos modos de adsorción para estas moléculas, tanto paralelas a la superficie de G, como laterales y perpendiculares. Dentro de las formas paralelas se encuentran la forma stack (S-ab) o no eclipsada y la forma hollow (S-aa) o eclipsada. También la forma down (D) o forma invertida. Además de las formas paralelas se evaluaron aquellas que son perpendiculares a la superficie del grafeno. En el caso del sistema AA/G presenta dos formas perpendiculares, P-1 y P-2. En P-1 el anillo de la molécula de AA es el que se orienta hacia la superficie de G y en P-2 el grupo lateral de AA es el que se ubica hacia la superficie. La molécula de AU presenta sólo dos formas paralelas S-ab y S-aa ya que es una molécula simétrica y no posee la forma invertida o D. Pero también presenta dos formas perpendiculares a la superficie de G. En el caso de P-1, la molécula de AU orienta el anillo de 5 átomos hacia la superficie y en P-2 orienta el anillo de 6 átomos hacia la superficie de G. En el caso del sistema DA/G previamente analizado en el capítulo 5 de la presente tesis, la forma perpendicular P-1 se corresponde con P-ea (con grupo etilamino hacia la superficie de G) y P-2 se corresponde con P-OH (con el grupo OH del anillo de la DA hacia la superficie de G). En relación a las formas laterales, en el sistema AA/G la molécula se ubica con el oxígeno del anillo de 5 átomos hacia arriba y en el sistema AU/G, la molécula orienta uno de los grupos cetónicos

del anillo de 6 átomos hacia la superficie de G. La Figura 8.2 muestra las geometrías más estables para el sistema AA/G, que corresponde a su forma S-aa o hollow, y para el sistema AU/G, en su forma S-ab o stack. También se muestran las distancias más cercanas de algunos átomos relevantes de las moléculas a la superficie de G.

a)



b)

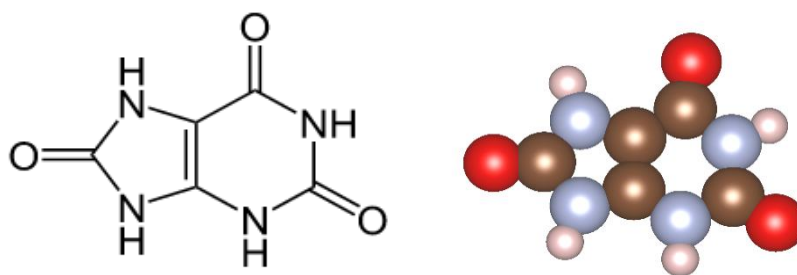
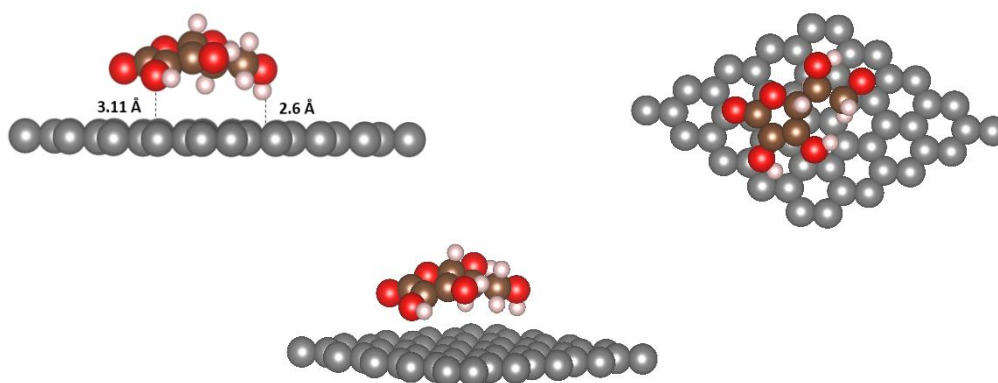


Figura 8.1 Estructura y modelo de a) Molécula de AA b) Molécula de AU. Átomos de carbono: color marrón, átomos de oxígeno: color rojo, átomos de nitrógeno: color celeste, átomos de hidrógeno: color blanco. (Molécula DA en Capítulo 5 Figura 5.3)

a)



b)

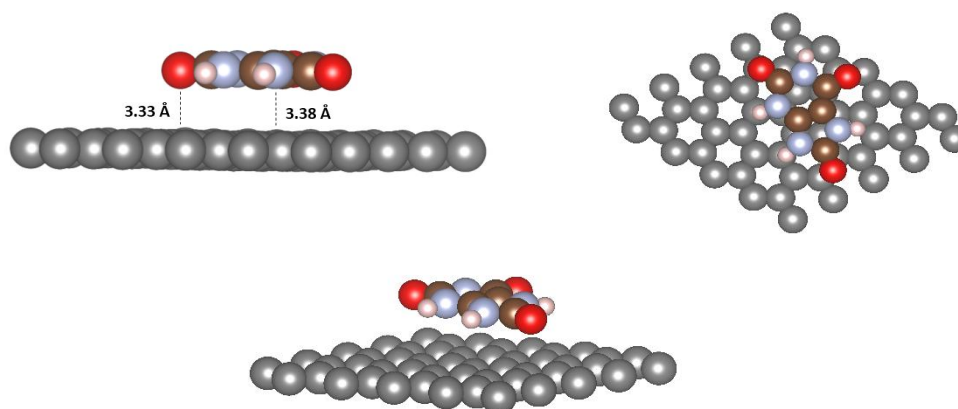


Figura 8.2 Geometrías optimizadas para los siguientes sistemas: a) AA-G posición S-aa b) AU-G posición S-ab (resultados DFT-D2). Vistas lateral, superior y en perspectiva. Átomos de carbono del G: color gris. Átomos de carbono del AA y AU: color marrón, átomos de oxígeno: color rojo, átomos de nitrógeno: color celeste, átomos de hidrógeno: color blanco.

Tabla 8.1 Energías de adsorción, E_{ads} , calculadas con el método DFT-D2.

Sistemas	E_{ads} [eV]		Sitios			
	S-ab	S-aa	D	L	P-1	P-2
B*/G	-0.46	-0.41	Molec. Simétrica	-	-	-
DA/G	-0.74	-0.70	-0.69	-0.60	-0.25	-0.23
AA/G	-0.68	-0.69	-0.56	0.40	0.50	-0.15
AU/G	-0.80	-0.78	Molec. Simétrica	0.32	0.57	0.34

*B= Benceno

En la Tabla 8.1 se encuentran los valores de E_{ads} obtenidos con el método DFT-D2 para los distintos sistemas sobre G. Además de los valores referidos a las moléculas AA, AU y DA, se incorporó los valores de E_{ads} de la molécula Benceno sobre G. Las tres moléculas consideradas tienen una E_{ads} más exotérmica que la del Benceno, siendo en el sistema AU/G aproximadamente el doble, considerando las formas paralelas de adsorción. Seguramente debido a la presencia en las distintas moléculas de grupos laterales y funcionales que no

presenta el benceno. El sistema AA/G en sus formas paralelas presenta E_{ads} exotérmicas en el rango de 0.56 eV a 0.69 eV, algo menores a las E_{ads} del sistema DA/G (0.69-0.74 eV). En cambio el sistema AU/G también presenta E_{ads} exotérmicas para las geometrías paralelas pero son mayores que las del sistema DA/G, en el rango 0.78-0.80 eV. Un aspecto para destacar en relación a las formas laterales y perpendiculares es que en los sistemas AA/G y AU/G los valores de E_{ads} en general son endotérmicos. Sólo en el caso P-2 del sistema AA/G presenta un valor ligeramente exotérmico (-0.15 eV). A diferencia del sistema DA/G, donde las formas lateral y perpendiculares presentan valores exotérmicos, que si bien no son muy grandes, superan a la de los demás sistemas. Esto puede explicarse a través del análisis que se presenta en la Tabla 8.2, donde se pudo evaluar en forma separada la contribución de las interacciones dispersivas a la energía de adsorción. Dicha contribución se designa como E_{vdW} junto con la contribución que no es de tipo vdW, proveniente de las interacciones de intercambio y correlación estándar, designada como E_{GGA} .

Tabla 8.2 Componentes E_{vdW} y E_{GGA} de la E_{ads} (DFT-D2) para los sistemas AA/G y AU/G.

Sistema	Energías [eV]	Sitios					
		S-ab	S-aa	D	L	P-1	P-2
AA/G	E_{vdW}	-0.76	-0.78	-0.63	-0.34	-0.26	-0.25
	E_{GGA}	0.08	0.09	0.07	0.74	0.76	0.10
AU/G	E_{vdW}	-0.89	-0.90	-	-0.28	-0.19	-0.33
	E_{GGA}	0.09	0.12	-	0.60	0.76	0.67

Como puede verse en los sitios que son paralelos, en los sistemas AA/G y AU/G, la contribución E_{vdW} es la que prevalece y predomina, con un valor negativo grande con respecto a E_{GGA} , dando como resultado una E_{ads} más exotérmica. En cambio en los sitios laterales y perpendiculares, la E_{GGA} es la que predomina con un valor más grande y positivo con respecto a la E_{vdW} , produciendo que las E_{ads} de estos sitios sean en general endotérmicos. Por lo tanto podemos decir que en las formas paralelas de adsorción predominan las interacciones atractivas de vdW y en las formas laterales o perpendiculares, estas interacciones son más pequeñas y las que prevalecen son las interacciones de carácter

repulsivo. Tanto las E_{ads} como las distancias interatómicas entre los átomos de la molécula y los de la superficie de G se relacionan con la presencia de interacciones no covalentes.

Resultados preliminares realizados con el método vdW-DF2, utilizado y descrito en anteriores capítulos, para las geometrías perpendiculares de los sistemas AA/G y AU/G, las E_{ads} corresponden a estados exotérmicos, tanto en geometrías paralelas como perpendiculares, a diferencia de los resultados obtenidos con el método DFT-D2.

También se calcularon los valores de carga neta que adquieren las moléculas o adsorbatos (Q_{ads}) luego de la adsorción sobre la superficie de G, en sus sitios más favorables, a través del método DDEC6. Para el caso de DA/G en sitio S-ab el valor de Q_{ads} es 0.03 e, para AA/G en sitio S-aa es -0.04 e y para AU/G en sitio S-ab es 0.01 e. Por lo tanto podemos decir que las transferencias de carga son pequeñas. Para los sistemas DA/G y AU/G las moléculas adquieren una pequeña carga positiva y para el sistema AA/G la transferencia de carga es en sentido contrario adquiriendo la molécula una pequeña carga negativa.

8.4 Conclusiones

Se consideraron diversos modos de adsorción para las moléculas de DA, AA y AU sobre G resultando que en los tres casos el modo preferido es aquel en el que los anillos de las moléculas se disponen paralelamente a la superficie. La molécula de DA y la de AU prefieren adsorberse sobre sitios stack mientras que la molécula de AA prefiere que sea sobre sitio hollow. La adsorción de AU está ligeramente favorecida con respecto a la de DA y la E_{ads} del AA es algo menor a la de DA. La interacción adsorbato-grafeno es predominantemente no covalente en todos los casos, presentándose interacciones de tipo dispersivo o de vdW. En relación a la transferencia de carga que se produce luego de la adsorción podemos decir que es relativamente pequeña, adquiriendo una carga levemente positiva en los casos de las moléculas de DA y AU, y una carga levemente negativa en el caso de AA.

Referencias

- [1] J. Ping, J. Wu, Y. Wang, and Y. Ying, "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 34, no. 1, pp. 70–76, 2012.
- [2] Z.-H. Sheng, X.-Q. Zheng, J.-Y. Xu, W.-J. Bao, F.-B. Wang, and X.-H. Xia, "Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric

- acid,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 34, no. 1, pp. 125–131, 2012.
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [5] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [6] G. Kresse, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [7] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “special points for Brillouin-zone integrations’-a reply,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1976.
- [8] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, pp. 1–19, 2010.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865 – 3868.
- [10] T. A. Manz and N. G. Limas, “Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 47771–47801, 2016.

Capítulo 9: Estudio teórico de la interacción de HI con óxido de grafeno

9.1 Introducción

Actualmente uno de los medios más utilizados para producir láminas de grafeno con fines tecnológicos se basa en la oxidación de grafito, seguida por la separación de las láminas oxidadas correspondientes y por su reducción mediante métodos térmicos o químicos. Las láminas de óxido de grafeno (GO) presentan en su superficie predominantemente enlaces epoxi e hidroxilos y en los bordes se encuentran también grupos carbonilo y carboxilo [1] (Figura 9.1). Se han propuesto varios agentes reductores, incluyendo calor y compuestos como hidrazina, hidruros metálicos e hidruros de halógenos como el yoduro de hidrógeno (HI) [1]. En este capítulo se analiza la reacción de reducción de un grupo epoxi superficial del GO mediante HI.

El empleo de HI ha resultado ser un método simple y altamente efectivo para reducir láminas de GO, produciendo filmes de grafeno altamente conductores sin destruir su integridad y flexibilidad a bajas temperaturas, y con una muy alta transparencia [2]. Se ha propuesto un posible mecanismo de reducción que contempla una primera etapa (a) con una reacción de apertura del anillo del grupo epoxi y una segunda etapa (b) con una reacción de sustitución halogénica del grupo hidroxilo (Figura 9.2). El mecanismo de reducción contempla dos etapas con dos ataques consecutivos con sendas moléculas de HI, que restituyen el carácter sp^2 a la red del grafeno.

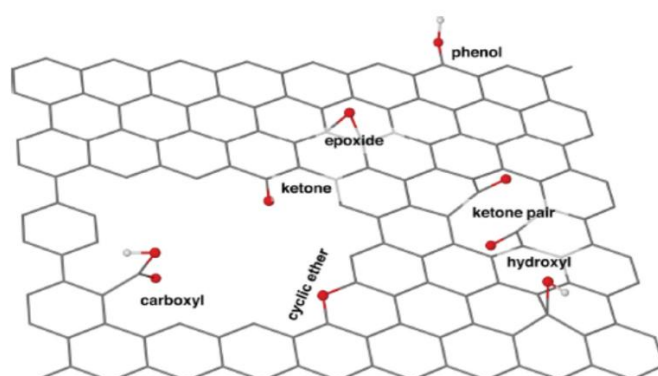


Figura 9.1 Esquema de los principales grupos oxigenados del óxido de grafeno.

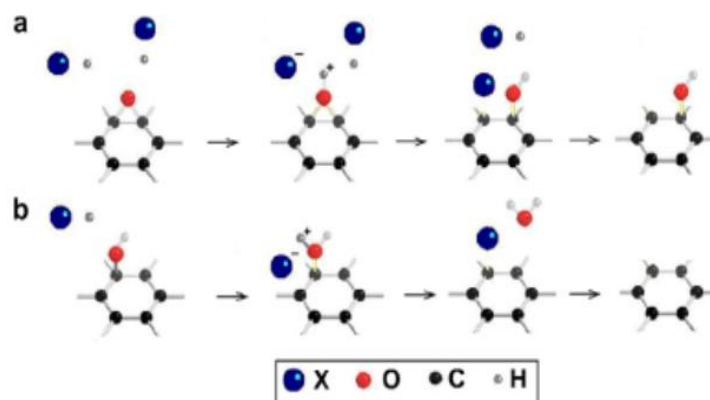


Figura 9.2 Posible mecanismo de reacción de reducción de GO por ácidos hidrohálicos. (a) Reacción de apertura de anillo de un grupo epoxi. (b) Reacción de sustitución de halogenación de un grupo hidroxilo. (X = yodo o bromo) [2].

Existen estudios previos teóricos donde se consideraron otros agentes reductores de GO. Su y col. [3], empleando la teoría DFT, con el funcional B3LYP y mediante un método de clúster, estudiaron los mecanismos de reacción de la reducción química de GO por compuestos que contienen azufre tales como NaHSO_3 y H_2SO_3 . Calcularon los perfiles de energía de reacción para las siguientes reacciones: deshidroxilación de GO con uno y dos grupos hidroxilo, desepoxidación de GO con uno o dos grupos epoxi y descarboxilación y descarbonilación de GO con grupos carboxilo y carbonilo. Estos autores encontraron que los grupos hidroxilo y epoxi basales podrían reducirse fácilmente debido a las menores barreras de energía, mientras que las reacciones de descarboxilación y descarbonilación en los bordes no están facilitadas cinéticamente y termodinámicamente debido a las barreras energéticas más altas. Por otro lado, Gao y col. [4], también empleando la teoría DFT, con el funcional M05-2X y mediante un método de clúster, estudiaron la reducción de GO mediante hidracina. Sus resultados permiten identificar tres mecanismos para reducir los grupos epoxi basales. No se encontraron caminos de reacción para las reducciones mediadas por hidracina de los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo.

El objetivo del trabajo en este capítulo de tesis es modelar mediante métodos de primeros principios la interacción de HI con un grupo epoxi de GO para producir su reducción.

9.2 Metodología teórica

Los cálculos fueron implementados con el código VASP [5] utilizando una base de ondas planas y los pseudopotenciales PAW [6]. Se empleó el funcional de correlación e intercambio PBE [7] y se incluyeron interacciones de tipo dispersivo según el método de Grimme [8]. Para los cálculos se utilizó en este caso una energía de corte de 600 eV y una supercelda de grafeno: 32 átomos de carbono donde éstos forman un arreglo hexagonal 4x4 en un plano y con un vacío de aproximadamente 20 Å de espesor en la dirección normal a dicho plano. A esta superficie se le agrega un átomo de oxígeno en forma de grupo epoxi (Figura 9.3). Las integraciones en la primera zona de Brillouin se realizaron mediante una grilla Gamma de 5x5x1.

Para el cálculo de los estados de transición se utilizó el método “NEB” (Nudged Elastic Band) [9]. El mismo sirve para encontrar puntos de ensilladura y caminos de mínima energía entre un reactivo y un producto conocidos, mediante la optimización de una serie de “imágenes” intermedias a lo largo del camino de reacción. Para cada imagen se busca la energía más baja posible, mediante una optimización con restricciones, con la adición de fuerzas tipo resorte entre las imágenes, y evaluando la proyección de la fuerza debido al potencial en la dirección perpendicular al camino. El procedimiento supone que cada imagen se conecta con la anterior y con la posterior mediante un muelle elástico, quedando determinado un camino discreto para la reacción a estudiar. Como punto de partida entre las configuraciones inicial y final se generan por simple interpolación lineal una serie de imágenes; luego el algoritmo de optimización relaja las imágenes hacia el camino de mínima energía. En este método se descompone la fuerza total, en una fuerza elástica (paralela al camino de reacción) y una componente denominada fuerza real (perpendicular al camino de reacción). En el punto de ensilladura buscado se espera que se anulen ambas fuerzas. Para asegurarse que realmente se ha encontrado un punto de ensilladura, se deben calcular las frecuencias de vibración; así en un punto de ensilladura debe existir una sola frecuencia imaginaria (indicando la presencia de un máximo en una sola dirección del camino de reacción) y el resto de las frecuencias deberán ser reales.



Figura 9.3. Celda unitaria de óxido de grafeno con un grupo epoxi. (Átomos grises: carbonos, átomo rojo: oxígeno)

9.3 Resultados y discusión

Se consideraron dos mecanismos posibles (Figura 9.4) para la reacción de reducción del grupo epoxi por la molécula de HI, basados ambos en el acercamiento y ataque de la molécula HI sobre el grupo epoxi del GO. En el primer mecanismo, (1), se parte de la molécula HI adsorbida sobre un sitio hollow contiguo al grupo epoxi, produciendo la especie IOH sobre un sitio top. El segundo mecanismo comprende dos etapas. En la primera, (2 A), se parte de la molécula HI adsorbida sobre un sitio hollow también contiguo al grupo epoxi, produciendo un grupo hidroxilo y un átomo de yodo adsorbido sobre un sitio top. Una segunda etapa, (2B), consiste en una deshidratación a partir de 2 grupos hidroxilo que hayan quedado formados a partir de la primera etapa.

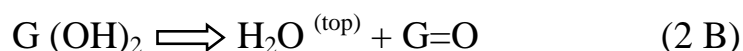
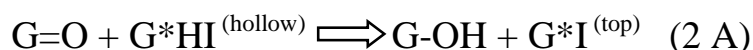


Figura 9.4. Mecanismos de reacción de reducción estudiados.

En la Tabla 9.1 se han volcado los valores de energía de reacción correspondientes al mecanismo (1) y en la Figura 9.5 se visualiza el perfil energético completo a lo largo del camino de reacción, donde se puede observar el efecto de optimización del método NEB en relación a un camino de reacción lineal. En la Tabla 9.2 y en Figura 9.6 se hallan los resultados respectivos de la etapa (2A) del segundo mecanismo. Observemos que el estado final de la primera etapa (2A) del segundo mecanismo está 1.16 eV menos favorecida termodinámicamente frente a la reducción directa o mecanismo (1).

Tabla 9.1 Valores de la energía de reacción (eV) para el mecanismo de reducción (1) del grupo epoxi de GO.

Imagen	Linear transit ¹	NEB ²
0	0	0
1	3.41	3.08
2	2.74	0.65
3	0.20	0.19
4	-2.04	-2.04

(1) Resultados single point: Linear transit.

(2) Resultados optimizados: NEB (Nudged Elastic Band)

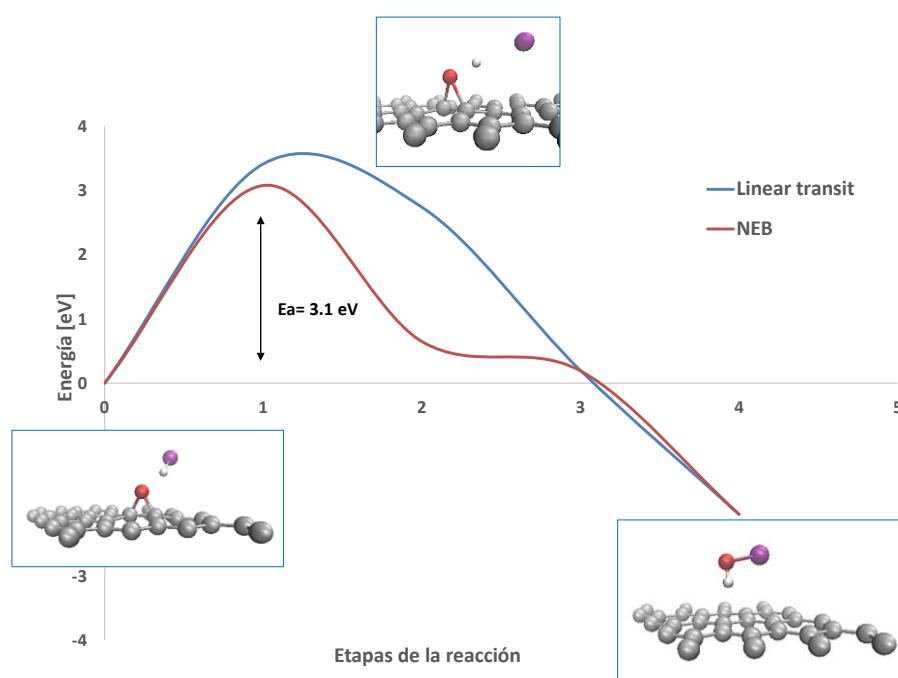


Figura 9.5 Perfil energético del mecanismo de reducción (1) del grupo epoxi de GO. (Átomos grises: carbonos, átomo rojo: oxígeno, átomo blanco: hidrógeno, átomo violeta: yodo).

Tabla 9.2 Valores de la energía de reacción (eV) para la etapa (2A) del segundo mecanismo de reducción del grupo epoxi de GO.

Imagen	Linear transit ¹	NEB ²
0	0	0
1	0.08	-0.14
2	0.51	-0.11
3	0.19	-0.74
4	-0.88	-0.88

(1) Resultados single point: Linear transit

(2) Resultados optimizados: NEB (Nudged Elastic Band)

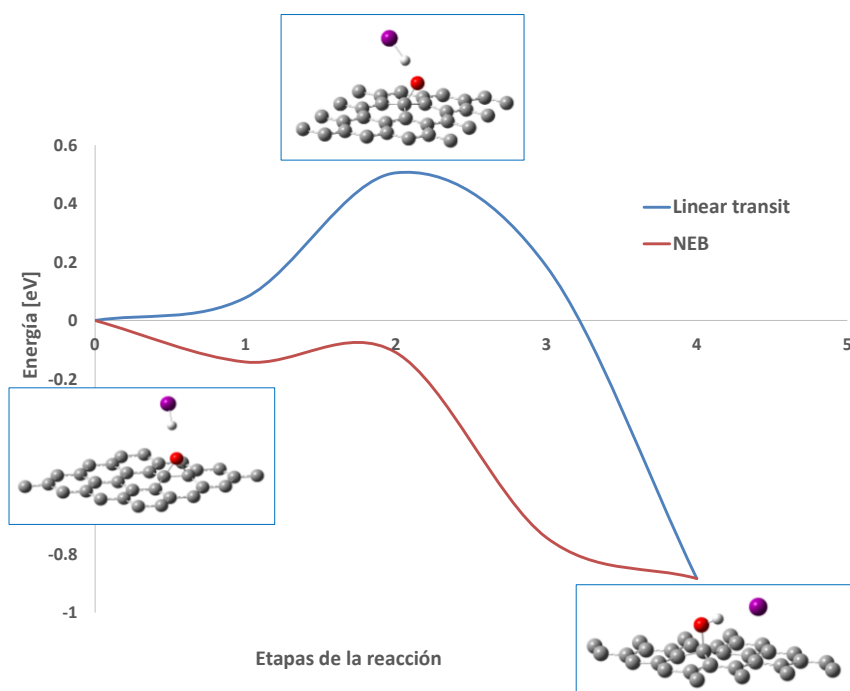


Figura 9.6 Perfil energético de la etapa (2A) del segundo mecanismo de reducción del grupo epoxi de GO. (Átomos grises: carbonos, átomo rojo: oxígeno, átomo blanco: hidrógeno, átomo violeta: yodo).

Por otra parte, mientras que el mecanismo (1) presenta una gran barrera de activación de 3.1 eV, la etapa A del mecanismo (2) transcurre sin activación termodinámica (Tablas 9.1 y 9.2). Sí se puede observar en el segundo caso la presencia de un estado intermedio que requiere una barrera de unos 0.04 eV para pasar al estado final de la reacción. Nótese que en el estado final de la etapa A el grupo hidroxilo apunta hacia el átomo de I vecino. Las especies I están adsorbidos a distancias de la superficie del orden de 3 Å, compatible con enlaces dispersivos. La especie IHO que se forma en el mecanismo (1) presenta una distancia H-C de 2.3 Å a la superficie de grafeno. Esta distancia es menor a la que adopta el I sobre el grafeno.

La etapa (2A) del segundo mecanismo se corresponde con la primera parte del mecanismo de reducción total del grupo epoxi propuesto en la referencia [2]. Una exhaustiva exploración de la segunda parte del mecanismo de la misma referencia, donde un segundo ataque de otra molécula de HI sobre el grupo hidroxilo formado en la primer etapa involucra la abstracción de ese grupo para producir una molécula de H₂O, no nos dió resultado positivo ya que todas las propuestas de caminos desembocan en la restitución del enlace I-H originalmente elongado. En cambio hemos estudiado una deshidratación a partir de 2 grupos hidroxilo que hayan quedado formado a partir de la etapa (2A). Como estado final de esta segunda etapa (2B) se obtiene una molécula de agua y se restituye un grupo epoxi que luego volverá a ser atacado por otra molécula de HI. En el trabajo de Su y col. [3], mencionado previamente, se estudiaron distintas posiciones (para, orto y meta) de los hidroxilos en la red de grafeno, resultando ser la posición para la más estable y más favorecida para que se produzca la reacción de deshidratación.

En la Tabla 9.3 se han volcado los valores de energía de reacción correspondientes a la etapa (2B) del segundo mecanismo y en la Figura 9.7 se visualiza el perfil energético completo a lo largo del camino de reacción, comparando la optimización del método NEB y el camino de reacción lineal. Esta etapa transcurre con una energía de activación de 3.41 eV, con lo que podemos decir que esta segunda etapa es un proceso activado con una considerable energía de activación. Los hidroxilos que interaccionan para producir la formación de agua se encuentran en posición para uno respecto del otro.

Tabla 9.3 Valores de la energía de reacción (eV) para la etapa (2B) del segundo mecanismo de reducción del grupo epoxi de GO.

Imagen	Linear transit ¹	NEB ²
0	0	0
1	4.74	3.41
2	2.96	0.71
3	1.78	-0.02
4	-0.16	-0.16

(1) Resultados single point: Linear transit

(2) Resultados optimizados: NEB (Nudged Elastic Band)

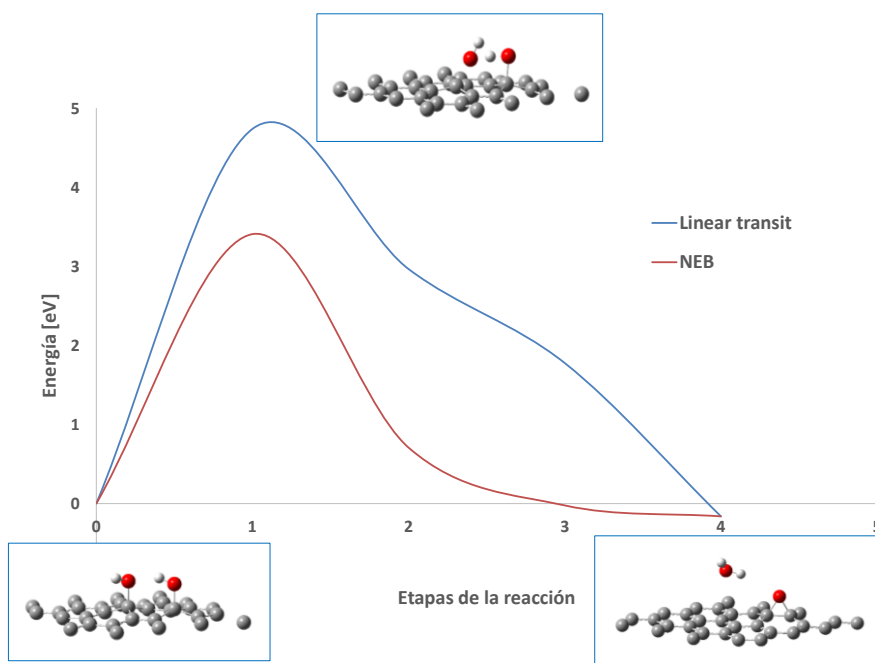


Figura 9.7 Perfil energético de la etapa (2B) del segundo mecanismo de reducción del grupo epoxi de GO. (Átomos grises: carbonos, átomos rojos: oxígenos, átomos blancos: hidrógenos).

9.4 Conclusiones

Se propusieron dos mecanismos para la reacción de reducción de un grupo epoxi basal del GO mediante la molécula de HI. En el primero, o mecanismo directo, se reduce completamente la superficie del GO, produciendo una molécula de IOH. El segundo mecanismo comprende primeramente la formación de un grupo hidroxilo y luego la abstracción del mismo mediante la participación de otro hidroxilo cercano, para dar una molécula de agua. Tanto la reducción directa como la abstracción del hidroxilo son procesos activados con grandes energías de activación de al menos 3 eV. En cambio la reducción parcial para producir un grupo hidroxilo resulta ser un proceso no activado.

Referencias

- [1] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [2] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H. M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 15, pp. 4466–4474, 2010.
- [3] Y. Su, X. Gao, and J. Zhao, "Reaction mechanisms of graphene oxide chemical reduction by sulfur-containing compounds," *Carbon N. Y.*, vol. 67, no. February, pp. 146–155, 2014.
- [4] X. Gao, J. Jang, and S. Nagase, "Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design", *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, pp. 832–842, 2010.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [6] G. Kresse, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [8] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 15, pp. 1–19, 2010.
- [9] H. Jónsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen, "Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions," *Class. Quantum Dyn. Condens. Phase Simulations*, pp. 385–404, 1998.

Capítulo 10: Conclusiones generales

En lo que respecta a la adsorción de DA sobre los sustratos basados en grafeno se tienen las siguientes conclusiones:

a) Sobre grafeno perfecto se identificaron dos modos de adsorción con la configuración stacked de la molécula de DA en la que el plano aromático de la DA es casi paralelo a la hoja de grafeno, llamados S-ab y S-aa, dos modos con un cierto grado de inclinación, llamados D y L, y otros dos donde la molécula se orienta normalmente a la hoja de grafeno, designados P-ea y P-oh. El orden de la estabilidad de estos modos es S-ab \gg S-aa \gg D \sim L \gg P-ea \sim P-oh para los resultados DFT-D2 y D \sim S-ab \sim S-aa $>$ L \gg P-oh \sim P-ea para los resultados vdW-DF2. Una transferencia de electrones desde el grafeno a la molécula de DA se observa a partir del método de Voronoi. La contingente energía de atracción electrostática se ve reducida por la energía de repulsión dentro de los fragmentos, haciendo que la única energía potencial relevante entre adsorbato y sustrato provenga de las fuerzas dispersivas que son atractivas. Las mismas deben competir con una significativa repulsión de Pauli entre los orbitales π de la dopamina y aquellos del grafeno, dando valores de energía de adsorción y distancias inter-fragmento de de alrededor de 0.70 eV y 3.2 Å, respectivamente, para el sitio más favorable. A pesar de que las geometrías son muy similares con ambos métodos teóricos, las distancias son alrededor de 0.2 Å mayores para el método vdW-DF2. El análisis con el índice NCI confirma la presencia de una región anular de densidad de carga localizada entre los anillos aromáticos del adsorbato y del sustrato, relacionada con las interacciones van der Waals. Este resultado es evidente utilizando la densidad de carga obtenida con el funcional de DFT-D2 y confirmada utilizando aquella obtenida con el funcional de intercambio y correlación del método vdW-DF2.

b) Sobre grafeno no perfecto, con monovacancias, se identificaron también seis modos de adsorción, con los planos de la DA dispuestos paralelamente o perpendicularmente con respecto al sustrato.

El orden de estabilidad de los modos es S-ab $>$ S-aa \sim D $>$ L \gg P-oh $>$ P-ea para los resultados DFT-D2 y S-ab $>$ D $>$ S-aa $>$ L \gg P-ea $>$ P-oh para los resultados vdW-DF2. En particular los modos D y L están altamente desfavorecidos con DFT-D2, contrariamente que con vdW-DF2. En todos estos modos de adsorción los estados magnéticos no están favorecidos y la monovacancia no muestra simetría trigonal. Una transferencia de electrones desde el grafeno a la molécula de DA se observa a partir del método de Voronoi, pero de

mayor grado que en el caso de grafeno regular. En la configuración de adsorción S-ab se forma un enlace puente de hidrógeno O-H...C, implicando el grupo hidroxilo en posición meta de la DA y uno de los átomos de carbono de menor coordinación de la monovacancia. Una estabilización de naturaleza covalente se produce también, asociada con la combinación enlazante de un estado ocupado de la vacancia para GV aislado y el HOMO de DA libre, la cual está acompañada por una acumulación de carga electrónica en la línea que une el átomo de H del grupo hidroxilo y el átomo de C de la vacancia de GV. Este puente de hidrógeno hace que el sitio S-ab sea el más estable, con una energía de adsorción cuya magnitud es alrededor de 0.4 eV mayor que aquella del sitio S-aa y alrededor de 0.3 eV mayor que aquel del sitio S-ab de grafeno perfecto. El análisis con el índice NCI indica la presencia de una región anular de carga electrónica relacionada con interacciones de van der Waals y una región característica de la presencia de puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de la DA y la vacancia de GV. Con respecto a la distancias inter-fragmento para este sitio, las mismas son alrededor de 0.2 Å mayores para el método vdW-DF2.

c) En cuanto a la adsorción de DA sobre grafeno dopado con N se puede concluir que la adsorción de DA en sus formas no-eclipsada y eclipsada sobre defectos tales como dopado con 1 o 4 átomos de nitrógeno en forma sustitucional de una red regular constituye un proceso más favorecido termodinámicamente que sobre el grafeno regular o perfecto. Esto favorecería la oxidación de la dopamina, que es la reacción que se testea en los voltamogramas cíclicos en sensores electroquímicos. Por otra parte en el sistema piridínico la forma invertida de adsorción es la más favorecida. Se observa que los valores de energía de adsorción y las distancias interatómicas son compatibles con una adsorción de carácter fisisortivo, lo cual se corroboró con los resultados del índice NCI. No obstante, se produce una importante redistribución electrónica de la carga debido a la adsorción. Las cargas atómicas evaluadas según el método DDEC6 muestran que se produce muy poca transferencia de carga entre adsorbato y sustrato, junto con una polarización entre el anillo aromático de la DA y los átomos de carbono más cercanos del grafeno, que es más notable en el caso de los sustratos GN1 y GN4.

En lo que respecta a la adsorción de NDA y ZDA sobre Ag(111) y Ag(110) se tienen las siguientes conclusiones:

a) En relación a las geometrías stacked, la molécula de NDA se adsorbe preferencialmente sobre Ag(111) y sigue el orden de estabilidad S-111 > S-110-b > S-110-a. La magnitud de la energía de adsorción, que está en el rango 1.3-1.5 eV, corresponde a un

enlace adsorbato-sustrato relativamente importante, en comparación con sistemas similares previamente estudiados. El sitio más favorecido presenta deformaciones no despreciables en ambos, adsorbato y sustrato. Aunque se presenta una transferencia de electrones no trivial de 0.17-0.24e desde la NDA hacia la Ag, ocasionando un corrimiento de los niveles moleculares de la NDA hacia menores energías, las interacciones atractivas de tipo no-covalente cumplen el papel clave para definir el enlace adsorbato-sustrato.

b) Considerando las geometrías stacked y perpendicular, la molécula de ZDA se adsorbe preferencialmente sobre Ag(111) para los modos de adsorción stacked y sigue el orden de estabilidad S-111 > S-110-a > S-100-b >> P-111-ea > P-110-ea > P-111-oh > P-110-oh. La magnitud de la energía de adsorción para todas las geometrías stacked, que está en el rango 2.8-3.1 eV, es significativamente mayor que aquella obtenida para la especie NDA. Las geometrías perpendiculares para ZDA/Ag están menos favorecidas, siendo los sitios de tipo perpendicular-ea 0.3 a 0.6 eV más favorecidos que los de tipo perpendicular-oh. Una transferencia electrónica de alrededor de 0.3e se produce desde la ZDA hacia la Ag, acompañada por un corrimiento de los niveles moleculares de la ZDA hacia menores energías. Además se puede observar un acoplamiento no despreciable entre los orbitales de la ZDA y los de Ag. Como consecuencia, interacciones atractivas covalentes e iónicas son mayormente responsables del enlace entre la ZDA y la superficie de Ag, sin descartar una importante contribución de interacciones atractivas de carácter no-covalente. La polarización local producida entre los grupos NH_3^+ y O^- de la especie zwitteriónica y la superficie de Ag en el caso de las geometrías perpendiculares provoca significativas energías de deformación.

c) El sustrato de Ag produce varias modificaciones en las frecuencias vibracionales de la NDA. La más notoria para NDA adsorbida son los grandes corrimientos al rojo sufridos por las bandas de estiramiento de O-H, en el rango de 79-400 cm^{-1} , y por las bandas de estiramiento de C-O, en el rango 130-150 cm^{-1} . Asimismo las frecuencias vibracionales de la ZDA se modifican al adsorberse, pero estos cambios son más marcados que aquellos de las frecuencias vibracionales de la NDA. Las bandas de alta frecuencia correspondientes al estiramiento de N-H del grupo amino muestran corrimientos al rojo en el rango 210-260 cm^{-1} para la configuración perpendicular de adsorción, con la presencia de una banda de estiramiento N-H del grupo amino con un corrimiento al rojo en el rango 380-670 cm^{-1} para los sitios stacked y P-110-ea. Por otro lado la banda de estiramiento de O-H sufre corrimientos al azul en el rango 190-430 cm^{-1} .

En esta tesis se estudiaron también diversos modos de adsorción de las moléculas AA y AU sobre grafeno regular y se compararon con los resultados de DA/G. Para las tres moléculas el modo preferido es aquel en el que los anillos de las mismas se disponen paralelamente a la superficie. Las moléculas de DA y AU prefieren adsorberse sobre sitios stack mientras que la molécula de AA prefiere el sitio hollow. La magnitud de las energías de adsorción sigue la secuencia $AA < DA < AU$. La interacción adsorbato-grafeno es predominantemente no covalente en todos los casos, presentándose interacciones de tipo dispersivo o de vdW. La transferencia de carga entre adsorbato y grafeno evaluada con el método DDEC6 resulta ser relativamente pequeña, adquiriendo el adsorbato una carga levemente positiva en los casos de DA y AU, y una carga levemente negativa en el caso de AA.

Finalmente se estudió el proceso de reducción del grupo epoxi de una lámina de óxido de grafeno mediante la molécula de yoduro de hidrógeno. En el mecanismo directo, la superficie del GO se reduce completamente, generando la especie IOH. El segundo mecanismo comprende primeramente la formación de un grupo hidroxilo y luego la abstracción del mismo mediante la participación de otro hidroxilo cercano, generando H_2O . La reducción directa y la abstracción del hidroxilo resultan ser procesos activados mientras que la reducción parcial para producir un grupo hidroxilo resulta ser un proceso no activado.

Capítulo 11: Anexo 1

11.1 Geometrías DFT-D2 para el sistema DA/G.

Figura S1: Stack-aa

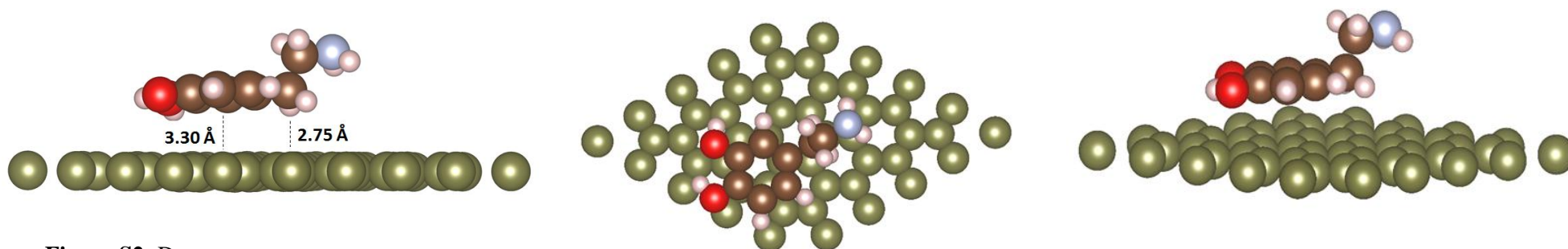


Figura S2: Down

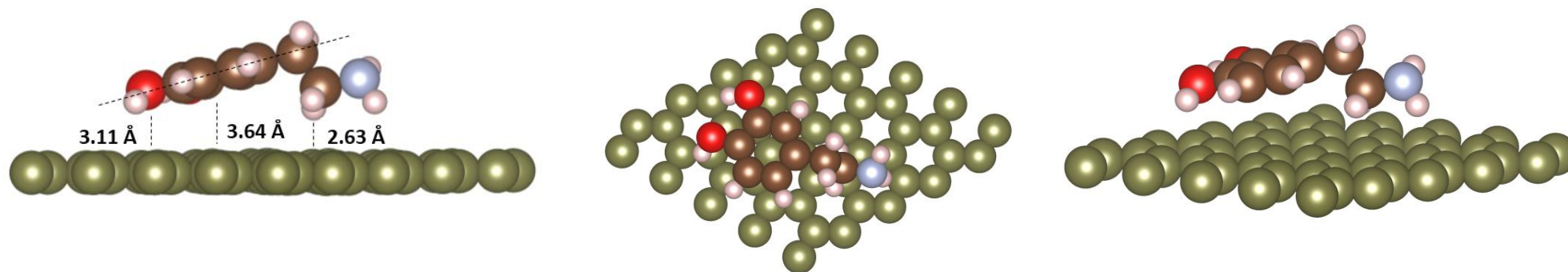


Figura S3: Lateral

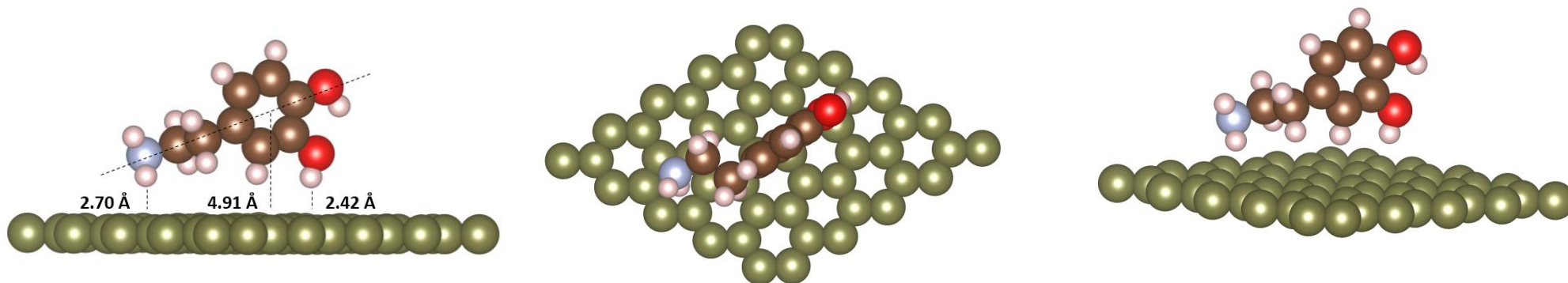


Figura S4: Perpendicular-etilamino

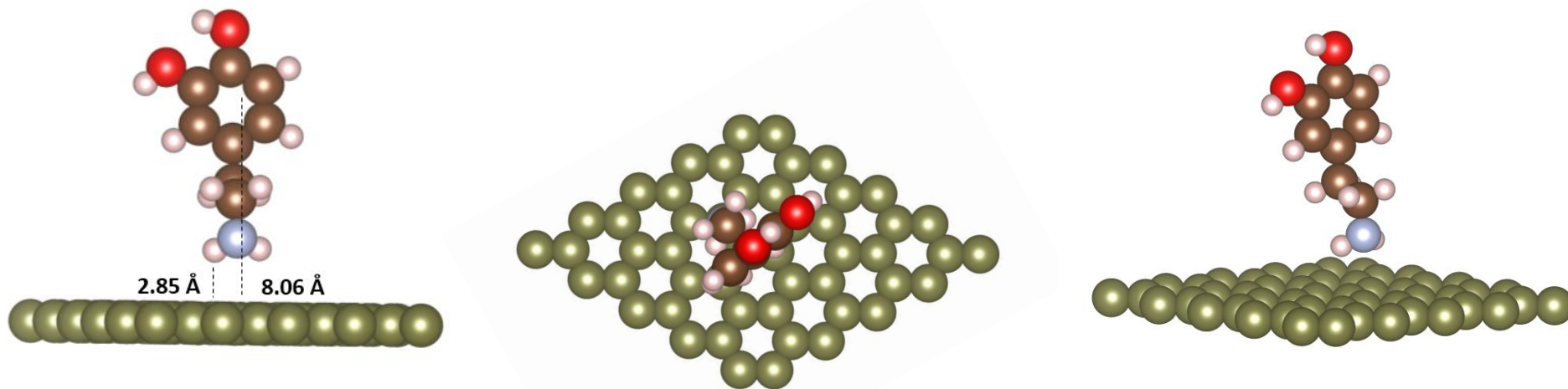
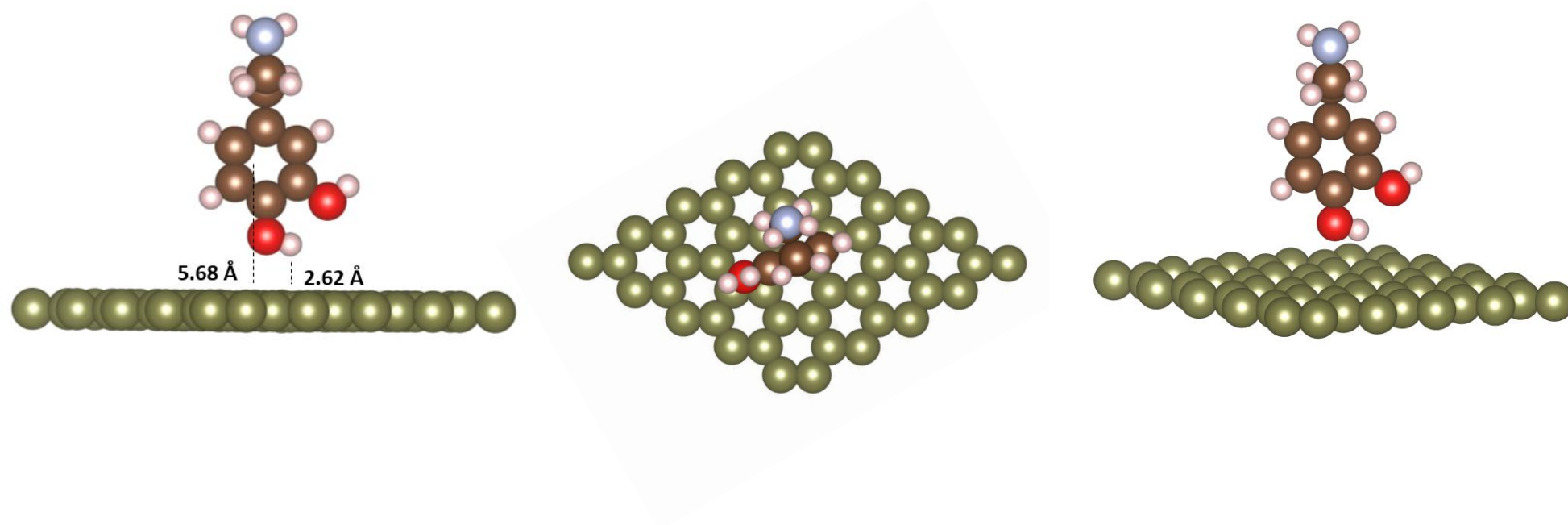


Figura S5: Perpendicular-oh



11.2 Geometrías DFT-D2 para el sistema DA/GV.

Figura S6: Stack-aa

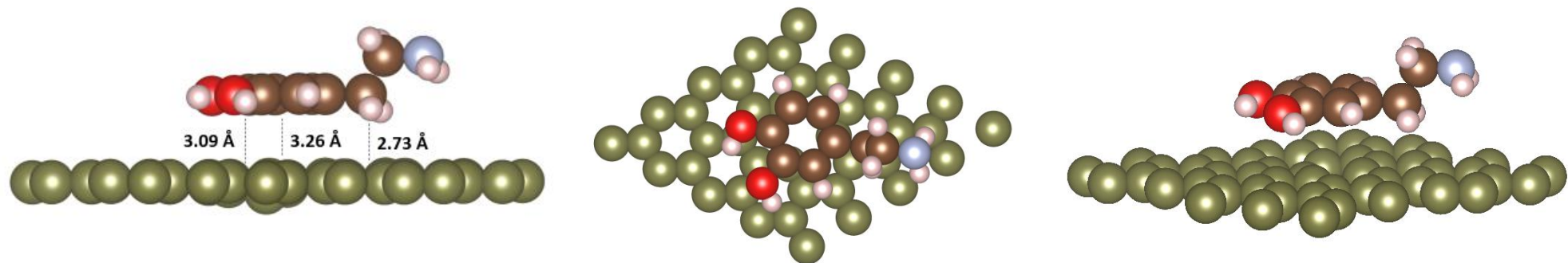


Figura S7: Down

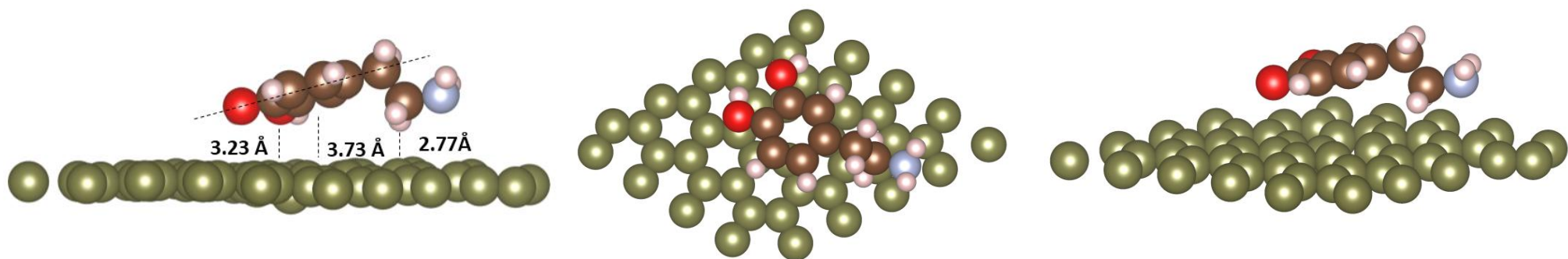


Figura S8: Lateral

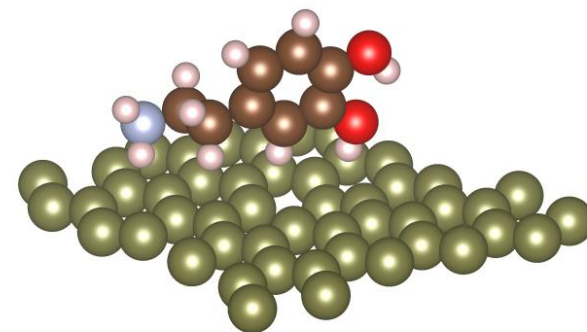
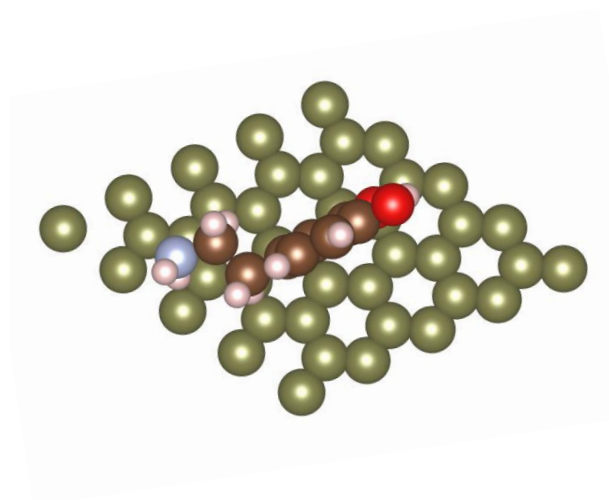
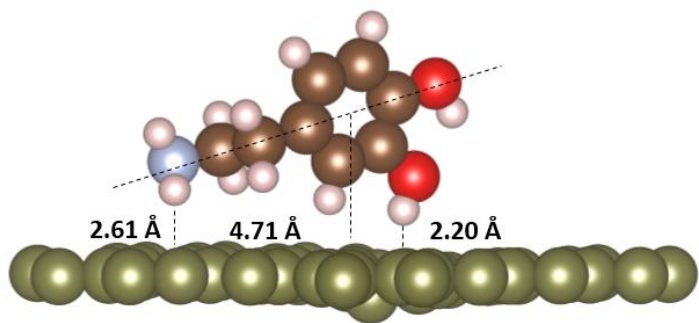


Figura S9: Perpendicular-etilamino

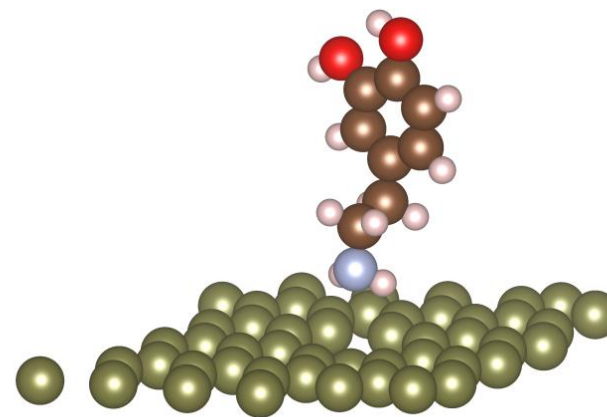
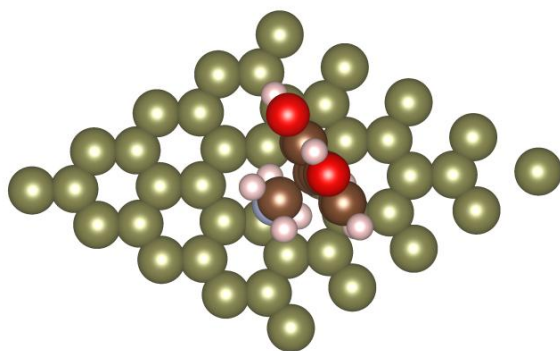
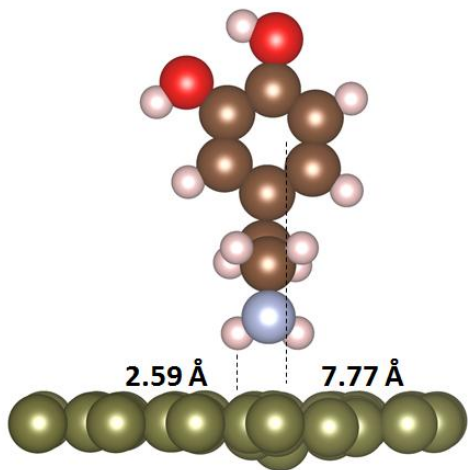
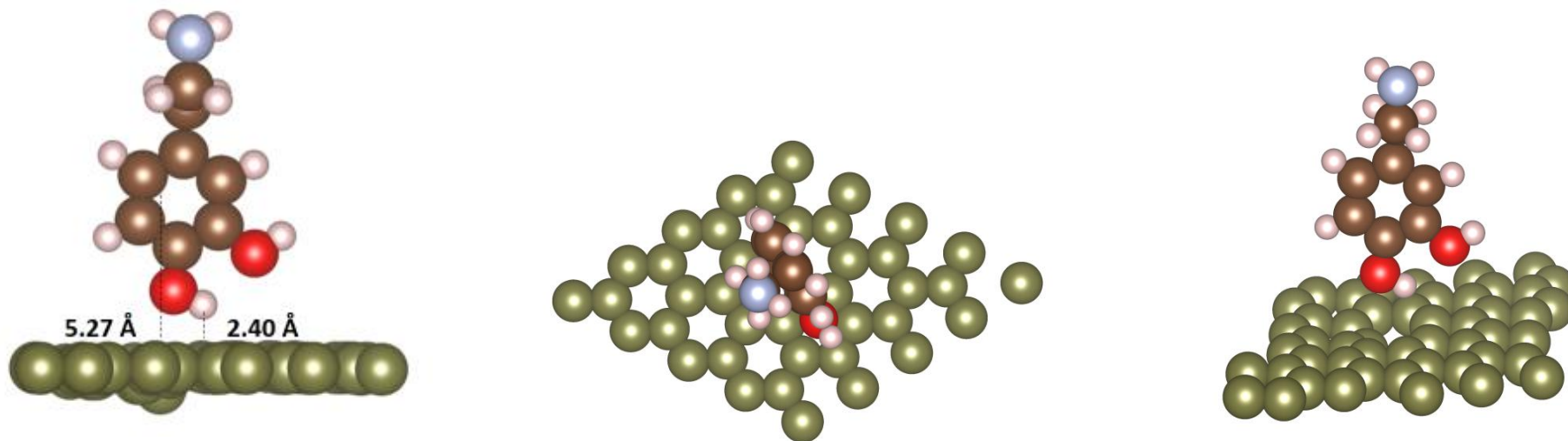
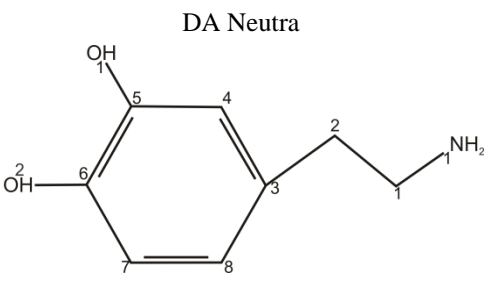
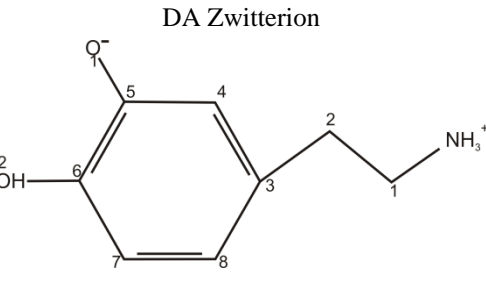


Figura S10: Perpendicular-oh



Capítulo 12: Anexo 2

Tabla S1: Parámetros geométricos para las especies de dopamina.

Especies de DA	G03	VASP	XRD [a]	
<p style="text-align: center;">DA Neutra</p> 	Longitud de enlace [Å]			
	N-C1	1.46	1.46	1.51
	C1-C2	1.55	1.56	1.51
	C2-C3	1.51	1.51	1.53
	C5-C6	1.40	1.40	1.39
	C7-C8	1.40	1.40	1.41
	C5-O1	1.38	1.39	1.36
	C6-O2	1.37	1.38	1.39
	O1-H	0.97	0.97	
	O2-H	0.97	0.98	
	Ángulo [°]			
	N-C1-C2	116.35	115.41	110.5
	C1-C2-C3	112.96	113.47	110.7
C4-C3-C2-C1	86.37	86.98		
<p style="text-align: center;">DA Zwitterion</p> 	Longitud de enlace [Å]			
	N-C1	1.56	1.56	1.51
	C1-C2	1.52	1.53	1.51
	C2-C3	1.52	1.52	1.53
	C5-C6	1.46	1.45	1.39
	C7-C8	1.41	1.41	1.41
	C5-O1	1.28	1.30	1.36
	C6-O2	1.36	1.37	1.39
	O2-H	0.99	1.02	
	Ángulo [°]			
	N-C1-C2	111.88	111.13	110.5
	C1-C2-C3	106.16	107.73	110.7
	C4-C3-C2-C1	96.92	94.17	

[a] R. Bergin, and D. Carlström, "The Structure of the Catecholamines. II. The Crystal Structure of Dopamine Hydrochloride", Acta Cryst., vol. B24, pp. 1506-1510, 1968.

Tabla S2: Parámetros de frecuencia vibracional promedio de bandas con la misma asignación de modo normal, para NDA libre y NDA adsorbidos en el sustrato de Ag.

Asignación	NDA libre ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(110) S-110-a ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(110) S-110-b ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(111) S-111 ⁽ⁱ⁾
	ν_{media} [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]
	Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]
Estiramiento O-H en para	3677.0 1/0	-79.0 1/0	-131.0 1/0	-100.0 1/0
Estiramiento O-H en meta	3734.0 1/0	-121.0 1/0	-400.0 1/0	-282.0 1/0
Estiramiento N-H de grupo amino	3438.0 2/86	32.5 2/33	-27.5 2/75	35.5 2/21
Estiramiento C-H aromático	3132.0 3/55	-21.3 3/29	-13.7 3/26	-11.3 3/42
Estiramiento C-H de metileno ($\nu \geq 3000$ cm ⁻¹)	3041.0 2/32	-23.0 2/30	-20.5 2/29	-21.5 2/39
Estiramiento C-H de metileno ($\nu < 3000$ cm ⁻¹)	2981.5 2/23	-52.5 2/30	-44.5 2/84	-30.0 2/43
Flexión H-N-H en el plano	1607.0 1/0	16.0 1/0	-6.0 1/0	9.0 1/0
Estiramiento C-C aromático (simétrico, $\nu > 1520$ cm ⁻¹)	1648.0 2/12	-69.5 2/5	-75.0 2/12	-64.5 2/5
Estiramiento C-C aromático (antisimétrico, $\nu < 1520$ cm ⁻¹)	1481.0 2/72	-27.0 2/86	2.0 1/0	11.0 1/0

Continuación Tabla S2:

Asignación	NDA libre ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(110) S-110-a ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(110) S-110-b ⁽ⁱ⁾	NDA/Ag(111) S-111 ⁽ⁱ⁾
	ν_{media} [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]
	Nro. /	Nro. /	Nro. /	Nro. /
	rango- ν [cm ⁻¹]	rango- ν [cm ⁻¹]	rango- ν [cm ⁻¹]	rango- ν [cm ⁻¹]
Flexión H-C-H en el plano	1421.5 2/21	-2.5 2/50	10.5 2/18	1.5 2/32
Flexión C-O-H ($\nu > 1200$ cm ⁻¹)	1319.5 2/7	31.0 2/57	24.0 2/28	27.5 2/32
Flexión C-O-H ($\nu < 1200$ cm ⁻¹)	1159.5 2/31	7.0 2/39	10.0 2/13	14.5 2/16
Flexión H-N-H fuera del plano	1332.0 1/0	6.0 1/0	-12.0 1/0	1.0 1/0
Estiramiento C-O ($\nu > 1150$ cm ⁻¹)	1248.7 3/36	2.6 3/47	-16.7 1/0	-4.7 2/16
Estiramiento C-O ($\nu < 1150$ cm ⁻¹)			-126.2 2/25	-146.7 1/0
Estiramiento C-C del grupo etil (C2-C3) ($\nu > 1200$ cm ⁻¹)	1113.0 1/0	61.0 1/0	50.0 1/0	53.0 1/0
Estiramiento C-C del grupo etil (C2-C3) ($\nu < 1200$ cm ⁻¹)	1233.0 1/0	44.0 1/0	48.0 1/0	47.0 1/0

(i) ν_{medio} designa al valor promedio de las frecuencias de banda, Nro. es el número de bandas, rango- ν corresponde a la diferencia entre la frecuencias más alta y más baja y $\Delta\nu$ es el corrimiento de ν_{media} con respecto al valor de la molécula libre.

Tabla S3: Parámetros de frecuencia vibracional promedio de bandas con la misma asignación de modo normal, para ZDA libre y ZDA adsorbidos en el sustrato de Ag.

	ZDA libre ⁽ⁱ⁾	ZDA /Ag(110) S-a ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-oh ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) S ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-oh ⁽ⁱ⁾
	ν_{media} [cm ⁻¹] Nro./ rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]
Estiramiento N-H de grupo amino ($\nu > 3000$ cm ⁻¹)	3377.7 3/89	-143.7 2/308	-242.2 2/199	-263.0 3/96	-65.3 2/135	-223.4 3/72	-215.4 3/15
Estiramiento N-H de grupo amino ($\nu < 3000$ cm ⁻¹)		-616.7 1/0	-383.7 1/0		-668.7 1/0		
Estiramiento O-H	3008.0 1/0	237.0 1/0	190.0 1/0	372.0 1/0	428.0 1/0	195.0 1/0	420.0 1/0
Estiramiento C-H de metileno (dos frecuencias más altas)	3056.5 2/69	-7.0 2/27	-17.0 2/63	15.5 2/20	52.5 2/20	-7.0 2/49	20.0 2/21
Estiramiento C-H de metileno (frecuencias intermedias)	2955.0 2/60	8.0 1/0	19.0 2/46	30.5 2/37	103.0 1/0	28.5 2/37	38.0 2/18
Estiramiento C-H de metileno (frecuencia más baja)		-112.0 1/0			-83.0 1/0		
Estiramiento C-H aromático	3084.7 3/27	16.3 3/64	19.9 3/41	11.6 3/28	63.0 3/70	19.0 3/42	11.0 3/15
Flexión H-N-H en el plano	1611.0 2/10	-54.0 2/24	-76.0 2/16	-76.0 2/12	-52.5 2/41	-58.5 2/1	-61.7 3/10

Continuación-1 Tabla S3:

	ZDA libre ⁽ⁱ⁾	ZDA /Ag(110) S-a ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-oh ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) S ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-oh ⁽ⁱ⁾
	ν_{media} [cm ⁻¹] Nro./ rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]
Estiramiento C-C aromático	1572.0 2/32	-19.0 2/54	-5.5 2/13	-54.0 2/52	-10.5 2/41	-8.5 2/7	-55.0 2/40
Flexión H-C-H en el plano	1432.5 2/23	2.5 2/35	3.5 2/24	1.5 2/19	-16.5 2/46	6.0 2/27	-0.5 2/22
Flexión H-C-H fuera del plano ($\nu > 1300$ cm ⁻¹)	1317.0 1/0	40.0 1/0	17.0 1/0	5.0 1/0	23.0 1/0	19.0 1/0	13.0 1/0
Flexión H-C-H fuera del plano ($\nu < 1300$ cm ⁻¹)				-59.0 1/0		-37.0 1/0	
Flexión C-O-H en el plano ($\nu > 1300$ cm ⁻¹)	1437.0 1/0	-12.0 1/0	-31.0 2/26		-53.5 2/29	-35.0 1/0	10.0 1/0
Flexión C-O-H en el plano (1200 cm ⁻¹ < ν < 1300 cm ⁻¹)	1275.0 1/0	5.0 1/0	-40.0 1/0	-74.0 1/0		-34.0 1/0	-45.0 1/0
Flexión C-O-H en el plano ($\nu < 1200$ cm ⁻¹)					-117.0 1/0		-115.0 1/0
Flexión H-N-H fuera del plano	1412.0 1/0	32.0 1/0	7.0 1/0	-58.0 1/0	11.0 1/0	24.0 1/0	-40.0 1/0

Continuación-2 Tabla S3:

	ZDA libre ⁽ⁱ⁾	ZDA /Ag(110) S-a ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(110) P-oh ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) S ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-ea ⁽ⁱ⁾	ZDA/Ag(111) P-oh ⁽ⁱ⁾
	ν_{media} [cm ⁻¹] Nro./ rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Nro. / rango- ν [cm ⁻¹]
Estiramiento C-O ($\nu > 1300$ cm ⁻¹)	1428.0 1/0	-27.0 1/0		4.0 1/0		52.0 2/16	
Estiramiento C-O ($\nu < 1300$ cm ⁻¹)	1245.0 1/0	-6.5 2/7	45.0 1/0	36.0 1/0	-11.3 3/57	53.0 1/0	48.0 1/0
Estiramiento C-C del rupo etil (C2-C3)	1139.0 1/0	25.0 1/0	7.0 1/0	6.0 1/0	-46.0 1/0	12.0 1/0	21.0 1/0
Flexión C-C-H aromática	1138.0 2/86	-13.0 1/0	5.0 2/66	51.0 2/122	-8.0 2/56	3.0 2/70	-8.5 2/103

(i) ν_{medio} designa al valor promedio de las frecuencias de banda, Nro. es el número de bandas, rango- ν corresponde a la diferencia entre la frecuencias más alta y más baja y $\Delta\nu$ es el corrimiento de ν_{media} con respecto al valor de la molécula libre.

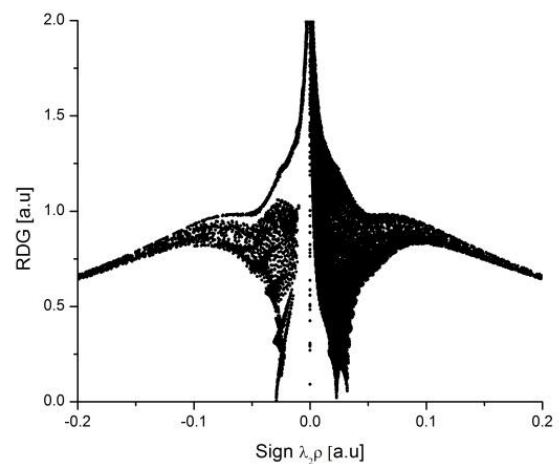
Tabla S4: Comparación de las frecuencias de vibración calculadas (en cm^{-1}) para ZDA adsorbido en las superficies Ag (110) y Ag (111) para sitios perpendiculares-oh con las frecuencias teóricas de la referencia [a] para el sistema ZDA-Ag₂.

Vibrational frequency values for adsorbed ZDA												
Presente trabajo (Plano de Ag expuesto)	1128 (110)	1145 (110)	1160 (111)	1230 (111)	1281 (110)	1293 (111)	1322 (110)	1330 (111)	1372 (111)	1492 (110)	1541 (110)	1587 (111)
Referencia [a]	1128	1148	1169	1228	1273	1280	1323	1336	1380	1497	1539	1593

[a] Surojit Pande, Subhra Jana, Arun Kumar Sinha, Sougata Sarkar, Mrinmoyee Basu, Mukul Pradhan, Anjali Pal, Joydeep Chowdhury, and Tarasankar Pa, Dopamine Molecules on Au-core-Ag-shell Bimetallic Nanocolloids: Fourier Transform Infrared, Raman, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study Aided by Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6989–7002.

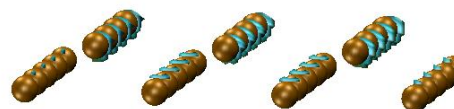
Figura S1: Gráficos NCI 2D (panel izquierdo) y 3D (panel derecho, vista en perspectiva) para a) Ag (110), b) Ag (111). Las isosuperficies NCI 3D corresponden a $s = 0.25$ y una escala de color de $-0.1 \leq \text{sign}(\lambda_2)\rho \leq 0 \text{ bhor}^{-3}$.

a)

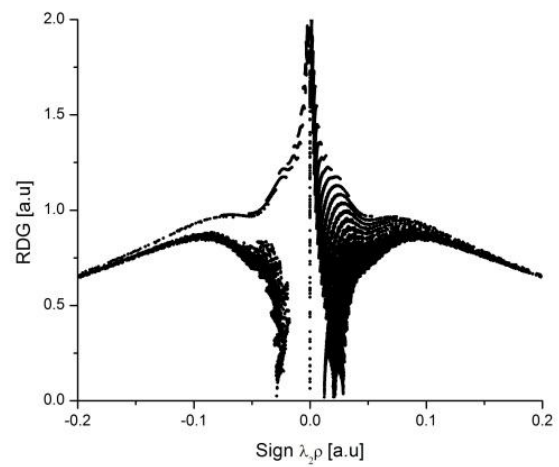


Weak
 $\rho \approx 0, \lambda_H \approx 0$

Strong and attractive
 $\rho > 0, \lambda_H < 0$

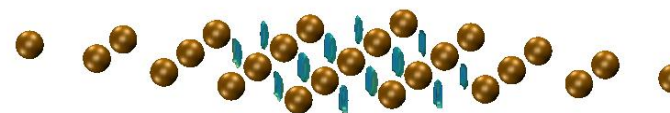


b)



Weak
 $\rho \approx 0, \lambda_H \approx 0$

Strong and attractive
 $\rho > 0, \lambda_H < 0$



Publicaciones realizadas relativas a la tesis

Artículos publicados en revistas indexadas:

1-“Noncovalent interactions between dopamine and regular and defective graphene”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani, ChemPhysChem,
DOI:10.1002/cphc.201700252. Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

2-“Adsorption of neutral and zwitterionic dopamine species on Ag(110) and Ag(111): a theoretical perspective”,
A.C. Rossi Fernández, L.A. Meier, N.J. Castellani, enviado. Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

Artículos publicados en Anales de Congreso:

1-“Estudio teórico de la interacción de HI con óxido de grafeno”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani
XIX Congreso Argentino de Catálisis y VIII Congreso de Catálisis del Mercosur realizado en la ciudad de Bahía Blanca, Argentina. 21 al 23 de septiembre 2015, 4 páginas. (ISBN: 978-987-655-070-3). Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

2-“Materiales de electrodo para la detección de moléculas de interés biológico basados en Ag y grafeno: estudio teórico de la adsorción de dopamina-zwitterion”,
L. Meier, A. Rossi Fernández, N. Domancich, N. Castellani,
IX Congreso Argentino de Ingeniería Química, Bahía Blanca, 6 al 9 de agosto de 2017, 6 páginas. (ISSN: 1850-3519). Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

3-“El grafeno y el grafeno dopado como materiales sensores de dopamina”,
A. Rossi Fernández, N. Castellani,
XX Congreso Argentino de Catálisis, Córdoba, 1 al 3 de de noviembre de 2017, 6 páginas. (ISBN: 978-950-42-0176-2). Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

4- “Estudio teórico de la adsorción de dopamina-zwitterion sobre grupos epoxi de óxido de grafeno”,
A. Rossi Fernández, L. Meier, N. Domancich, N. Castellani,
VII Reunión Nacional de Sólidos 2017, Bahía Blanca, 22 al 24 de noviembre de 2017, 6 páginas. (ISBN: 978-987-655-169-4). Link:
<https://drive.google.com/open?id=1dKPEoPATPP-ILaRUtXgCjCaya8VTXUU1>

Comunicaciones en Congresos, publicadas como Resúmenes:

Congresos Internacionales:

1- “Adsorption of dopamine species on Ag(110): a theoretical perspective”,
A.C. Rossi Fernández, Lorena. A. Meier, N.J. Castellani.
XLII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Montevideo, Uruguay. Noviembre 2016. Comunicación C08 como Póster.

2- “A DFT study of dopamine-graphene interactions”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani.
XLII Congreso Internacional de Químicos Teóricos de Expresión Latina, Montevideo, Uruguay. Noviembre 2016. Comunicación C13 como Póster. Premiada.

3- “The adsorption of dopamine on nitrogen-doped graphene: a DFT study”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani,
CHITEL 2017, XLIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, París, Francia, 3 al 7 de julio de 2017, Comunicación Cmm-32 Oral por invitación.

4- “Dopamine species adsorbed on Ag: a DFT study of the degree of protonation and the effect of electric field”,
A. Rossi Fernández, L. Meier, N.J. Castellani,
CHITEL 2017, XLIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression, París, Francia, 3 al 7 de julio de 2017, Comunicación P1-33 como Poster.

Congresos Nacionales:

1- “Estudio teórico de la interacción de HI con óxido de grafeno”,
A.C. Rossi Fernández, N. Domancich, N.J. Castellani.
99ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Tandil, Septiembre de 2014. Pág 132. Póster.

2- “Interaction of dopamine with graphene”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani.
XLIII Reunión Anual de la Sociedad Argentina de Biofísica, Sierra de la Ventana, Provincia de Buenos Aires, Diciembre de 2014. Pág 86. Póster.

3- “Estudio de la adsorción de dopamina sobre grafeno”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani.
100ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa de Merlo, San luis, Argentina, Septiembre de 2015. Pág 155. Póster.

4- “Interacción de moléculas de interés biológico con grafeno”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani.
100ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Villa de Merlo, San luis, Argentina, Septiembre de 2015. Pág 162. Póster.

5- “Adsorción de Dopamina sobre Grafeno”,
A.C. Rossi Fernández, N.J. Castellani.

VII Encuentro de Física y Química de Superficies, Santa Fe, Argentina. Octubre de 2016. Pág 51. Póster.

6- “Adsorción de dopamina sobre Ag(111) y Ag(110)”,
A.C. Rossi Fernández, Lorena. A. Meier, N.J. Castellani.
VII Encuentro de Física y Química de Superficies, Santa Fe, Argentina. Octubre de 2016. Pág 96. Póster.

7- “Adsorción de dopamina sobre grafeno y Ag(111)”,
L. Meier, A. Rossi Fernández, N. Domancich, N. Castellani,
XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO 2017, San Carlos de Bariloche, Mayo de 2017, Comunicación P099 como Póster.

8- “Materiales de electrodo para la detección de moléculas de interés biológico basados en Ag y grafeno: adsorción de dopamina-zwitterion”.
L. Meier, A. Rossi Fernández, N. Domancich, N. Castellani,
IX Congreso Argentino de Ingeniería Química, Bahía Blanca, 6 al 9 de agosto de 2017. Póster

9- “Especies de dopamina adsorbidas sobre Ag: estudio teórico”,
L. Meier, A. Rossi Fernández, N. Domancich y N. Castellani,
VII Reunión Nacional de Sólidos 2017, Bahía Blanca, 22 al 24 de noviembre de 2017. Póster

10- “Estudio teórico de la adsorción de dopamina-zwitterion sobre grupos epoxi de óxido de grafeno”,
A. Rossi Fernández, L. Meier, N. Domancich y N. Castellani,
VII Reunión Nacional de Sólidos 2017, Bahía Blanca, 22 al 24 de noviembre de 2017. Póster

