



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

CARRERA: BIOFÍSICA

**“ESTUDIO TEÓRICO-COMPUTACIONAL CON LA TEORÍA DEL
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DE LA INTERACCIÓN DEL
HIDRÓGENO MOLECULAR (H₂) EN GRAFENO Y ÓXIDO DE
GRAFENO”**

TESIS DE GRADO

PREVIO A LA OBTENCIÓN DE TÍTULO DE:

BIOFÍSICO

AUTOR: EMILIO JOSÉ ROBALINO TRUJILLO

TUTOR: DR. ARQUÍMIDES HARO

RIOBAMBA-ECUADOR

2015

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA
CARRERA: BIOFÍSICA

El Tribunal de tesis certifica que el trabajo de investigación: **“ESTUDIO TEÓRICO-COMPUTACIONAL CON LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DE LA INTERACCIÓN DEL HIDRÓGENO MOLECULAR (H₂) EN GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO”** de responsabilidad del Señor Emilio José Robalino, ha sido prolijamente revisado por los Miembros del Tribunal de Tesis, quedando autorizada su presentación.

NOMBRE	FIRMA	FECHA
Dra. Nancy Veloz. DECANA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
Dra. Jheny Orbe Ordoñez. DIRECTORA DE LA ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA
Dr. Arquímedes Haro. DIRECTOR DE TESIS
Dra. Jheny Orbe Ordoñez. MIEMBRO DEL TRIBUNAL
Biof. Cristian Vacacela ASCESOR EXTERNO
COORDINADOR SISBIB ESPOCH
NOTA DE LA TESIS ESCRITA	

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por haberme dado la bendición de recibir una educación amplia en su fe y valores, a mi padre Juan Eduardo Robalino (+) por darme su cariño y ejemplo de esfuerzo y honestidad en el ámbito laboral, a mi madre Bernardita Trujillo por brindarme su amor y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida y a mis hermanos Patricio y Mayra por su gran afecto y cuidado como a un hijo.

De igual manera agradezco a mi Director de tesis Dr. Arquímedes Haro, a mi co-directora Dra. Jheny Orbe y a mi asesor externo Biof. Cristian Vacacela por su apoyo y confianza en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Emilio

DEDICATORIA

A Dios por fortalecerme cada día, y proveerme de su amor y sabiduría en la ciencia y en su Fé.

A mi familia por todo su apoyo y confianza depositada en mí, por acompañarme en cada etapa de mi vida.

Emilio

DERECHOS DE AUTORÍA

“Yo Emilio José Robalino Trujillo declaro que soy el autor del presente trabajo de tesis el cual fue elaborado por mi persona bajo la dirección del Director de tesis Dr. Arquimides Haro, Co-directo de Tesis Dra. Jheny Orbe y Asesor externo Biof. Cristian Vacacela Gomez, haciéndome responsable de las ideas y metodologías expuestas en esta Tesis, y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo”

Emilio José Robalino Trujillo

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Å	Amstrongs
C	Carbono
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad.
EA	Energía de Amarre
Ee	Energía de enlace
GP	Grafeno puro
GO	Óxido de grafeno
GS	Estado fundamental (<i>Grown State</i>)
H₂	Hidrógeno Molecular
HF	Hartree-Fock
HK₁	Primer teorema de Hohenberg y Kohn
HK₂	Segundo teorema de Hohenberg y Kohn
K-S	Kohn-Sham
LDA	Aproximación de Densidad Local (<i>Local Density Approximation</i>)

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	I	
ABSTRACT.....	II	
INTRODUCCIÓN	III	
ANTECEDENTES.....	VI	
JUSTIFICACIÓN.....	VII	
OBJETIVOS.....	VIII	
1	GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO	- 1 -
1.1	SÍNTESIS DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO	- 2 -
1.1.1	Exfoliación mecánica	- 3 -
1.1.2	Segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos (Chemical Vapor Deposition, CVD).....	- 3 -
1.1.3	Exfoliación en fase líquida	- 3 -
1.1.4	Apertura de nanotubos de carbono	- 4 -
1.1.5	Reducción química o termal del óxido de grafito	- 4 -
1.2	PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO.....	- 7 -
1.3	TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT).....	- 8 -
1.3.1	Primer teorema de hohenberg y kohn (12).....	- 9 -
1.3.2	Segundo teorema de Hohenberg y Kohn (12)	- 12 -
1.3.3	Método Kohn-Sham (19).....	- 13 -
1.3.4	Aproximación de densidad local	- 16 -
1.4	SIESTA.....	- 17 -

2	METODOLOGÍA Y MODELOS	- 18 -
2.1	CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS MOLECULARES DEL GP Y GO	- 18 -
2.2	INTERACCIÓN DEL H ₂ CON EL GP Y LOS MODELOS MOLECULARES ESTABLES DEL GO	- 24 -
2.3	MÉTODO COMPUTACIONAL PARA EL CÁLCULO DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	- 26 -
2.4	CÁLCULO DE ENERGÍA DE ENLACE	- 27 -
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 28 -
3.1	CONSTRUCCIÓN DE MODELOS	- 28 -
3.2	INTERACCIÓN CON HIDRÓGENO MOLECULAR	- 30 -
3.3	ENERGÍA DE ENLACE DE LOS GRUPOS FUNCIONALES Y DEL HIDRÓGENO MOLECULAR EN LOS MODELOS ESTABLES.....	- 40 -
	CONCLUSIONES	- 42 -
	RECOMENDACIONES	- 43 -
	BIBLIOGRAFÍA	- 44 -
	ANEXOS.....	- 50 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1	red hexagonal de átomos de carbono.....	- 1 -
Figura 2-1	El grafeno como unidad básica de todos los materiales de carbono.....	- 2 -
Figura 3-1	Síntesis de grafeno por óxido – reducción. Álvarez, 2011.....	- 5 -
Figura 4-1	a) Estructura del óxido de grafito obtenido por el método de Hummers y b) óxido de grafeno producido por reducción térmica [Heyong He, 1998].....	- 6 -
Figura 5-1	Diversas aplicaciones del grafeno.....	- 7 -
Figura 1-2	Celda unitaria de Grafeno Puro (GP), con ocho átomos de carbono, desplegados a lo largo del eje X y eje Y.....	- 19 -
Figura 2-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 25% con grupos epóxido [1] (- O -).....	- 19 -
Figura 3-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 50% con grupos epóxido [2] (- O -).....	- 20 -
Figura 4-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 75% con grupos epóxido [3] (- O -).....	- 20 -
Figura 5-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -).....	- 20 -
Figura 6-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 25% con grupos hidroxilo [2] (- OH).....	- 21 -
Figura 7-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 50% con grupos hidroxilo [4] (- OH).....	- 21 -
Figura 8-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 75% con grupos hidroxilo [6] (- OH).....	- 21 -
Figura 9-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH).....	- 22 -
Figura 10-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 37.5 % con grupos hidroxilo [1] (- OH) y grupos epóxido [1] (- O -).....	- 22 -

Figura 11-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 50 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [1] (- O -).....	23 -
Figura 12-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 75 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -).....	23 -
Figura 13-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -).....	23 -
Figura 14-2	Grafeno puro con H ₂ ubicado en el centro de la estructura.....	24 -
Figura 15-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con H ₂ ubicado en el centro de la estructura.....	25 -
Figura 16-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con H ₂ ubicado en el centro de la estructura.....	25 -
Figura 17-2	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con H ₂ ubicado en el centro de la estructura.....	25 -
Figura 1-3	Grafeno puro con H ₂ ubicado a 2,4 Å desde la base de la estructura.-	35 -
Figura 2-3	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con H ₂ ubicado a 3,0 Å desde la base de la estructura.....	35 -
Figura 3-3	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con H ₂ ubicado a 3,0 Å desde la base de la estructura....	35 -
Figura 4-3	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con H ₂ ubicado a 3,0 Å desde la base de la estructura.....	36 -
Figura 5-3	Grafeno puro con dos H ₂ , ambas moléculas ubicadas a 2,4 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.....	37 -
Figura 6-3	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con dos H ₂ , ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.....	38 -
Figura 7-3	Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con dos H ₂ , ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.....	38 -

Figura 8-3 Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con dos H₂, ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.....- 38 -

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-3	Energía total de los modelos moleculares del óxido de grafeno con cobertura del 25 al 100%.....	- 28 -
Tabla 2-3	Interacción del H ₂ con grafeno en un rango de 0 a 3 Å.....	- 31 -
Tabla 3-3	Interacción de H ₂ con G-4C-O-C-100% en un rango de 0 a 3 Å.....	- 32 -
Tabla 4-3	Interacción de H ₂ con G-8OH-100% en un rango de 0 a 3 Å.....	- 33 -
Tabla 5-3	Interacción de H ₂ con G-2C-O-C-4OH en un rango de 0 a 3 Å.....	- 34 -
Tabla 6-3	Interacción del H ₂ con los modelos moleculares estables.....	- 36 -
Tabla 7-3	Interacción del H ₂ a ambos lados de los modelos moleculares estables	- 39 -
Tabla 8-3	Energía de enlace de los grupos funcionales.....	- 40 -
Tabla 9-3	Energía de enlace del H ₂ en los diferentes modelos moleculares estables.....	- 40 -
Tabla 10-3	Energía de enlace del H ₂ a ambos lados de los diferentes modelos moleculares estables.....	- 41 -

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 1-3	Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con el grupo epóxido con cobertura del 25 al 100%.....	- 29 -
Gráfica 2-3	Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con el grupo hidroxilo con cobertura del 25 al 100%.....	- 29 -
Gráfica 3-3	Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con los grupos hidroxilo y epoxido con cobertura del 37,5 al 100%.....	- 30 -
Gráfica 4-3	Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno puro en un rango de 0 a 3 Å.....	- 31 -
Gráfica 5-3	Energía total de la interaccion del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con el grupo epóxido con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.....	- 32 -
Gráfica 6-3	Energía total de la interaccion del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con el grupo hidroxilo con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.....	- 33 -
Gráfica 7-3	Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con los grupo hidroxilo y epóxido con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.....	- 34 -
Gráfica 8-3	Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con los modelos moleculares estables.....	- 36 -
Gráfica 9-3	Energía total de la interacción del hidrógeno molecular a ambos lados de los modelos moleculares estables.....	- 39 -

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A:	CÁLCULOS SIESTA	- 50 -
ANEXO B:	USO DE SIESTA EN NANOHUB	- 50 -

RESUMEN

Se estudió a estado fundamental, la estructura del óxido de grafeno (GO) con diferentes niveles de oxidación (25%, 50%, 75% y 100%) y la interacción del hidrógeno molecular (H_2) con grafeno puro (GP) y óxido de grafeno, usando el enfoque de la Teoría del Funcional de la Densidad (siglas en inglés, DFT) y la Aproximación de Densidad Local (siglas en inglés, LDA). Los cálculos cuanto-mecánicos se realizaron con el paquete computacional *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of atoms* (SIESTA), los resultados obtenidos van en concordancia con los datos experimentales y otros reportes teóricos. Para estudiar el efecto del grado de oxidación en el grafeno se utilizó grupos hidroxilo ($-HO$) y grupos epóxido ($-O-$), y mediante el cálculo de las diferentes Energías de Enlace (Ee) entre átomos de carbono y grupos funcionales, se puede observar que el óxido de grafeno a cualquier nivel de oxidación es más estable que el grafeno puro. Una vez encontrada la estructura de grafeno de mayor estabilidad química y física (óxido de grafeno funcionalizado al 100%), se ubicó el H_2 en su interior para analizar su comportamiento, encontrando una adsorción a 3Å desde la base de la estructura y una energía de enlace de 0.601 electronvolts (eV). El resultado se atribuye a los átomos de oxígeno presentes en el grafeno que estabilizan la estructura y mejora la interacción con el H_2 , contribuyendo al uso de energías limpias.

ABSTRACT

A fundamental (GS) Graphene Oxide structure study (GO) was carried out at 25%, 50%, 75% and 100% oxidation levels as well as the (H₂) molecular hydrogen interaction with the use of (GP) pure graphene and graphene oxide, being focused on the (DFT) Density Functional Theory and (LDA) Local Density Approximation. The quantum-mechanical calculations were carried out with the Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms (SIESTA) computer software, the obtained results are consistent with the experimental data and other theoretical reports. To study the graphene oxide effects, hydroxyl groups (- OH) and epoxide groups (- O -) were used. It was possible to observe that the graphene oxide at any kind of oxide level is more stable than the pure graphene by calculating the different binding energies among carbon atoms and functional groups. Having found the most stable chemical and physical graphene structure (functionalized graphene oxide at 100%) H₂ was placed in it to analyze its behavior having an absorption of 3Å from the structure base and binding energy of 0.6013 electronvolts (eV). The result seems to be due to oxygen atoms which are present in graphene since they stabilize the structure and improve the interaction with H₂ contributing for the H₂ storage as clean energy.

INTRODUCCIÓN

En la última década, el grafeno ha sido ampliamente estudiado por sus innumerables aplicaciones en diferentes campos del conocimiento y tecnología. En 2004, *Andre Geim* y *Konstantin Novoselov* aislaron por primera vez una capa de grafeno mediante exfoliación mecánica (método “*Scotch type*”) utilizando grafito como materia prima, este experimento les permitió obtener el Premio Nobel de Física en 2010 (TAKEUCHI, N. 2012. p. 25). Hasta ese momento se creía que el grafeno solo podía existir como constituyente básico de otros materiales gráfiticos, ya que se suponía que los cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación en el campo de la Química, Física y Ciencia de Materiales.

El Grafeno, es una capa de grafito del espesor de un átomo de carbono con una hibridación sp^2 , presenta una estructura cristalina bidimensional (2D) con propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y termodinámicas únicas que no se han encontrado antes en otro material (RODRIGUEZ, C. 2008. p. 2). Esto ha despertado una enorme curiosidad en la comunidad científica, cuyo principal objetivo a corto plazo es la producción a escala industrial de grafeno de alta calidad y alta pureza, para un amplio rango de aplicaciones. Entre las más prometedoras aplicaciones tenemos: nano-compuestos, dispositivos electrónicos, súper-capacitores, celdas solares y adsorción de moléculas o átomos; en éste último el grafeno se ha convertido en el candidato ideal para el almacenamiento y transporte de hidrógeno molecular (H_2), siendo un gran avance en el uso de energías más limpias o alternativas (LARRÉ, C. 2012. p. 4), (CORRAL, I. 2008. p. 1).

Actualmente, el consumo energético a nivel mundial proviene de los combustibles fósiles, los cuales son recursos no renovables, siendo necesario encontrar otras vías de obtención de energías limpias y amigables con el ambiente. Durante los últimos años la comunidad científica ha visto en el hidrógeno molecular al portador energético idóneo y potencial combustible, donde su principal y más prometedora aplicación es en el sector del *Transporte* (ZHANG, Y. 2006. p. 22532).

El desarrollo de tecnologías seguras ha permitido la producción y uso del hidrógeno molecular, sin embargo, su almacenamiento y posterior transporte sigue siendo una problemática, tal es el caso que aún no se ha encontrado un material adecuado que cumpla con los parámetros de presión y temperatura a condiciones ambientales (LAMONTE, K. 2008. p. 15775). Teóricamente se ha propuesto metales de transición (TM), nanoestructuras de carbono; como los Pirogalol[4]arenos y otras estructuras porosas, como las zeolitas. Sin embargo su uso aún no ha sido satisfactorio e incluso el almacenamiento y transporte en estas estructuras, podría consumir mayor cantidad de energía que la que sería capaz de producir el H₂ (AREÁN, C. 2008. p. 668), (ZHOU, L. 2005. p. 395), (TORRES, F. 2005. p. 2505).

Ante esta necesidad, el presente trabajo de investigación teórico-computacional, pretende determinar de forma cuantitativa la interacción del hidrógeno molecular H₂ con el grafeno puro (GP) y el óxido de grafeno (GO), para evaluar el posible almacenamiento del H₂ en cada una de estas estructuras. Se debe notar que, el óxido de grafeno se diferencia del grafeno puro en dos aspectos muy importantes que son; (i) grupos funcionales formados de oxígeno y (ii) una estructura corrugada. Esto se debe al método de producción, que consiste en la oxidación del grafito con permanganato de potasio (KMnO₄), ácido

sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3) (*método de Hummers*) para obtener óxido de grafito, y aplicando una posterior reducción con hidracina (N_2H_4) se obtiene finalmente óxido de grafeno funcionalizado principalmente, con grupos hidroxilos (- OH) y epóxidos (- O -) (PARK, S. 2009. p. 217), (WILLIAM, S. 1958. p. 1339).

ANTECEDENTES

Anteriormente, se han propuesto varias alternativas para el almacenamiento del hidrógeno molecular (H_2), específicamente la adsorción en sólidos micro-porosos (fisisorción) (ZÜTTEL, A. 2004. p. 157). En este ámbito, numerosos materiales han sido investigados de forma experimental y teórica como por ejemplo: carbón activado (AREÁN, C. 2008. p. 668), Pyr[4]Ar, nano-estructuras de carbono, metal-organic frameworks (MOFs) , polímeros inorgánicos, zeolitas, entre otros.

En los últimos años, las nano-estructuras de carbono han llamado una gran atención en la comunidad científica, los primeros trabajos publicados mostraban almacenamientos excepcionales de hasta el 60% en peso. Desde entonces y hasta el momento, se está dedicando un gran esfuerzo al estudio de nano-estructuras de carbono con elevada superficie específica como fibras, nanotubos, carbones activos, y *grafeno*, siendo este último el candidato ideal de entre todos (CONTE, M. 2004. p. 2).

Específicamente, S. B. Zhang y su grupo han determinado satisfactoriamente mediante un estudio teórico-computacional la capacidad del óxido de grafeno funcionalizado con titanio (Ti) para almacenar hidrógeno molecular (H_2) (WANG, L. 2009. p. 2995). De igual manera Ignacio López Corral y sus colaboradores, mediante métodos semi-empíricos y la DFT, han reportado la adsorción de hidrógeno atómico y molecular sobre grafeno y nanotubos de carbono (CORRAL, I. 2008. p. 2). Estos dos trabajos son la base y motivación para analizar la interacción del H_2 en grafeno puro y óxido de grafeno.

JUSTIFICACIÓN

El hidrógeno molecular (H_2), es considerado el combustible del futuro (DOE. 2004. p. 246) pero para que esto sea posible es importante encontrar tecnologías limpias, seguras y eficientes para su producción, almacenamiento, transporte y uso, mediante el estudio y la investigación a nivel teórico y experimental.

Sin embargo, la realidad actual de nuestro país en estos temas, hace que la investigación experimental presente inconvenientes que pueden ser mitigados en parte mediante la investigación teórico-computacional. Este tipo de estudios, es posible llevarlos a cabo usando métodos computacionales, los cuales permiten el modelado y simulación de sistemas atómicos y moleculares a diferentes niveles de teoría. La ventaja de estas metodologías es que, en comparación con los estudios experimentales, son menos costosas al no requerir grandes inversiones en equipos o materiales de laboratorio. Además son más productivos a corto plazo en lo que respecta a publicaciones científicas. Otra ventaja importante, es la obtención de información que no es asequible experimentalmente, lo que facilita la investigación de la física y química computacional.

Asimismo, la presente tesis pretende ser una contribución y base de futuros trabajos, en las áreas de Nanociencia y Nanotecnología, sobre todo usando software libre, como el paquete computacional SIESTA.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Realizar el estudio teórico-computacional con la Teoría del Funcional de la Densidad de la interacción del Hidrógeno Molecular (H_2) en grafeno y óxido de grafeno.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Efectuar cálculos mecano-cuánticos de la interacción del H_2 en grafeno y óxido de grafeno con la aproximación de densidad local (LDA).
- Proponer una posible estructura del óxido de grafeno en concordancia con los reportes experimentales.
- Cuantificar la posibilidad de que el grafeno u óxido de grafeno almacene hidrógeno molecular H_2 .
- Comparar entre el grafeno y óxido de grafeno su capacidad para almacenar hidrógeno molecular H_2 .

CAPÍTULO 1

En este capítulo se describe brevemente los métodos de síntesis de grafeno y óxido de grafeno, diferencias y aplicaciones. Posteriormente, se describe la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la Aproximación de Densidad Local (LDA), este enfoque fue utilizado para realizar todos los cálculos cuanto-mecánicos y vienen integrados en el paquete computacional SIESTA.

1 GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO

Grafeno, es una estructura cristalina bidimensional cuasi plana, donde los átomos de carbono se encuentran organizados en hexágonos similar a un panal de abejas con un átomo de espesor con ligeras ondulaciones (NOVOSELOV, K. 2004. p. 666).

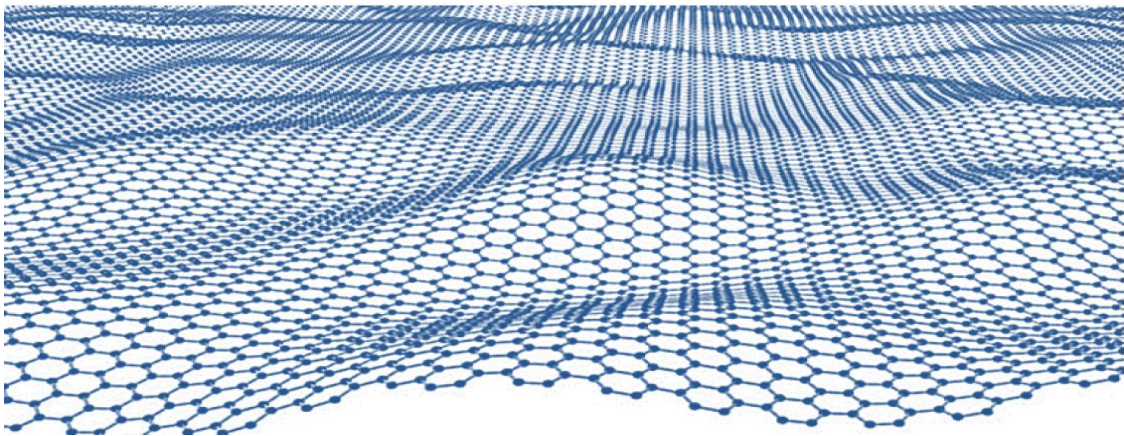


Figura 1-1: Red hexagonal de átomos de carbono.
Fuente: Arnedo, 2012

El grafeno podría considerárselo como el bloque constructor para casi todos los materiales de carbono, excepto el diamante. Envuelto como balón proporciona fullerenos, si se le enrolla cilíndricamente nanotubos y al superponerlo grafito.

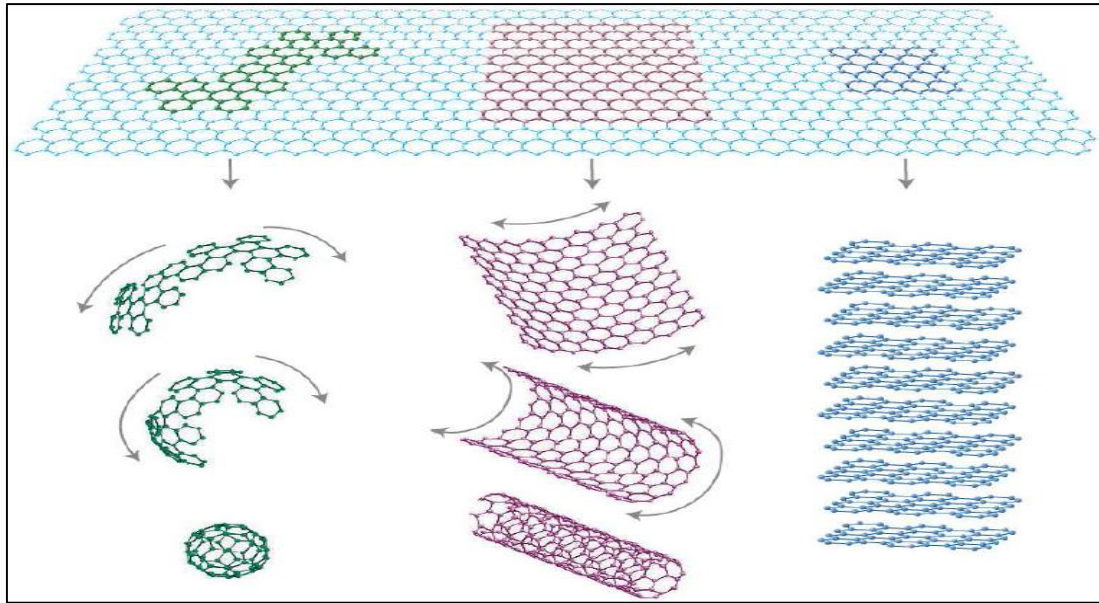


Figura 2-1: El grafeno como unidad básica de fullerenos, nanotubos y grafito.
Fuente: Bac, 2010

La principal diferencia con el óxido de grafeno, es que no posee grupos funcionales oxigenados, como grupos hidroxilos o epóxidos (PARK, S. 2009. p. 224). Sin embargo, dichos grupos funcionales le permiten al óxido de grafeno ser solubles en agua y en otros disolventes orgánicos.

1.1 Síntesis de grafeno y óxido de grafeno

Hoy en día, se han desarrollado varios métodos para producir grafeno, sin embargo existen dos aspectos importantes a tomar en cuenta, la calidad y cantidad. Entre los métodos de síntesis más importantes tenemos: exfoliación mecánica (*scotch tape*)¹ (KATSNELSON. 2007. p. 20), segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) (HUANG, H. 2008. p. 2513), exfoliación en fase líquida de grafito (SINGH, V. 2011. p. 1178), apertura de nanotubos de carbono, y reducción termal o química de óxido de grafito (BONACCORSO, F. 2010. p. 611).

¹ Scotch tape: Exfoliación mecánica con cinta adhesiva.

1.1.1 Exfoliación mecánica

La exfoliación mecánica consiste en ir separando las capas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, de sus siglas en inglés) manualmente con cinta adhesiva. Actualmente este procedimiento se está simplificando, de tal forma que lo que se realiza es una primera exfoliación empleando la cinta adhesiva; posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre una superficie, generalmente sobre un sustrato de Si/SiO₂ y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre el HOPG y el sustrato. Finalmente, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato junto con copos de varias capas de grafeno y material grafitico (KATSNELSON. 2007. p. 27).

1.1.2 Segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Esta técnica se basa en la descomposición a altas temperaturas (> 1000 °C) de hidrocarburos, generalmente metano (CH₄) y la posterior precipitación sobre un sustrato metálico cobre (Cu) o níquel (Ni), de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una o varias láminas de grafeno (HUANG, H. 2008. p. 2518).

1.1.3 Exfoliación en fase líquida

Es una alternativa a la exfoliación mecánica, se basa en aumentar la distancia interlaminar del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) facilitando la separación de láminas, sin embargo no es posible obtener grafeno de una sola capa.

Para la separación interlaminar se emplea ondas de ultrasonido y solventes orgánicos, surfactantes u polímeros disueltos en agua (INAGAKI, M. 2011. p. 3280).

1.1.4 Apertura de nanotubos de carbono

Consisten en la apertura o corte transversal de nanotubos de carbono por acción de permanganato de potasio y ácido sulfúrico. Otro método es la producción de nanocintas (nanoribbons) de grafeno, mediante el grabado en plasma de nanotubos parcialmente incrustados en una película de polímero (TERRONES, M. 2010. p. 351).

1.1.5 Reducción química o termal del óxido de grafito

El agente químico más habitual empleado en la reducción química es el monohidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Sin embargo, el empleo de este compuesto para la reducción del GO es inapropiado debido a su toxicidad, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo. Entre ellos están el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) y el ácido ascórbico (vitamina C). Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la reducción catalítica, reducción electroquímica o la reducción solvotermal (GÓMEZ, C. 2007. p. 3499).

La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas (si bien la más empleada es 1000-1100°C), en diversas atmósferas (vacío, N_2 , He, Ar, H_2 , NH_3 , N_2H_4 , etc.) y/o empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, hornos microondas, laser, plasma o corriente eléctrica). Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el GO tendrá diferentes características. Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite exfoliar o reducir directamente el óxido de grafito en un solo paso y, además, no es necesario emplear reactivos químicos (ZHAO, J. 2010. p. 5245).

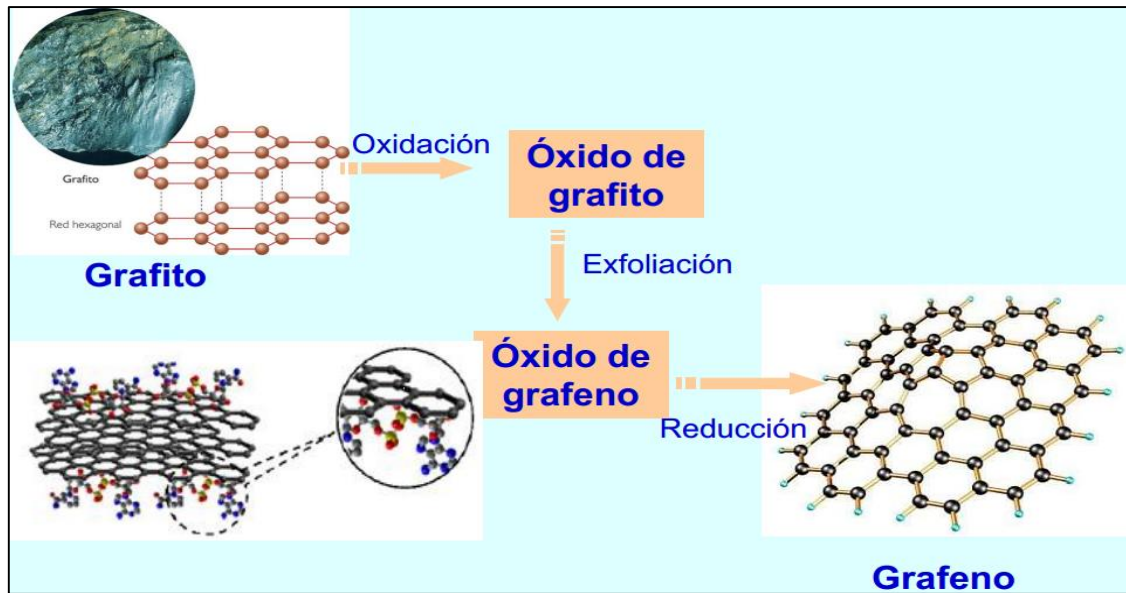


Figura 3-1: Síntesis de grafeno por óxido – reducción.
Fuente: Álvarez, 2011

Básicamente este último, es el proceso más utilizado en miras a una producción industrial. Sin embargo, la complejidad del proceso, al utilizar agentes químico-oxidantes como: permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3) y -reductores como: hidracina (N_2H_4), vitamina C, etc., hace que el grafeno esté funcionalizado con grupos hidroxilo y epóxido de manera aleatoria. Esto afecta a la estructura electrónica del grafeno, cambiando las propiedades de este material. Existe la necesidad de trabajos teóricos que expliquen la estructura del óxido de grafeno de una manera correcta y sobre todo en concordancia con los datos experimentales.

Heyong y su grupo (HEYONG, H. 1998. p. 53), han hecho un aporte importante para tratar de explicar y entender de mejor manera la estructura del óxido de grafeno utilizando Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido² (*Solid-state ^{13}C NMR spectra*). En la figura 4-1 (a) se puede observar el óxido de grafito funcionalizado con grupos –OH y –O–

² Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido: Es una técnica empleada para el estudio de estructuras moleculares, con fines cuantitativos de propiedades cinéticas y termodinámicas.

sobre la estructura y en los bordes, en cambio en la figura 4-1 (b) se observa la disminución de dichos grupos por reducción térmica.

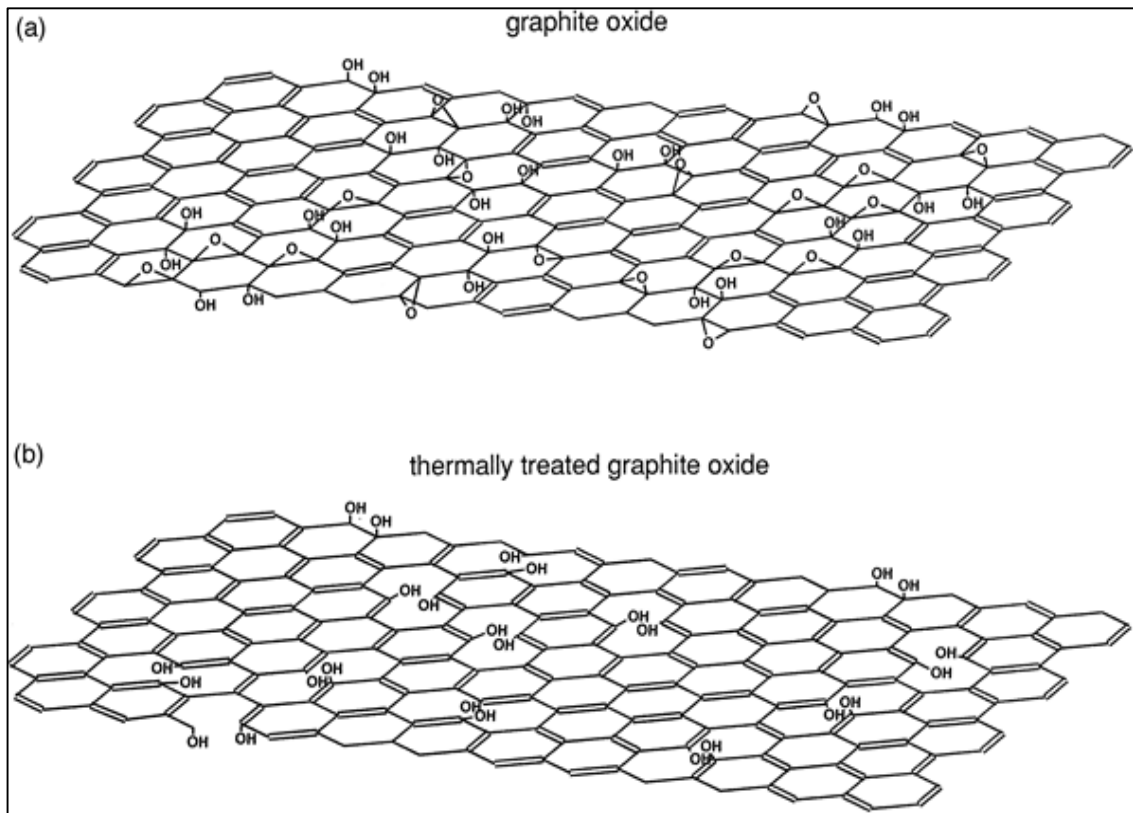


Figura 4-1: a) Estructura del óxido de grafito obtenido por el método de Hummers y b) óxido de grafeno producido por reducción térmica.

Fuente: Heyong He, 1998.

El principal inconveniente radica en que dependiendo del proceso empleado (oxido/reducción) existen varios niveles de oxidación, y n -lugares disponibles donde los grupos funcionales pueden estar presentes, esto hace difícil plantear una estructura definitiva del GO, y es justamente lo que en este trabajo de investigación se pretende analizar.

1.2 Propiedades y aplicaciones del grafeno y óxido de grafeno

Todo el interés investigativo de este material radica en su (LI, X. 2009. p. 4359):

- Alto valor de superficie específica ³(valor teórico 2630 m² g⁻¹)
- Alta movilidad de portadores de carga (200000 cm² V⁻¹ s⁻¹)
- Alta resistencia a la fractura (125 GPa)
- Módulo de Young (~1100 GPa)
- Conductividad térmica (~5000 W m⁻¹ K⁻¹)
- Alta transmitancia óptica.
- Resistencia a la radiación ionizante.

Todas estas propiedades pueden ser explotadas en diversos campos como telecomunicaciones, almacenamiento de energía, electrónica, pantallas planas y deja abierta la posibilidad de transformar la concepción misma en la que se basan muchas otras áreas.



Figura 5-1: Diversas aplicaciones del grafeno.

Fuente: García, 2013.

³ Alto valor de superficie específica: Es el área de la superficie por unidad de masa (m² /g). Constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material.

Por otra parte, el óxido de grafeno a pesar de que sus propiedades originales son mermadas, conserva interesantes valores e incluso amplía aún más el mundo de aplicaciones debido a sus grupos funcionales. Principalmente su uso son: en sensores químicos, células solares, etc. (EDA, G. 2008. p. 270). También, Andre Geim y su grupo han comprobado que las membranas hechas de GO son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua. Esta propiedad lo hace idóneo para la destilación de alcohol. Otro interesante trabajo ha demostrado que las películas de GO son antibacterianas (HU, W. 2010. p. 4317) por lo que pueden tener múltiples aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria.

De igual manera, dado que mantiene una alta movilidad como portador de moléculas se puede emplear, en biomedicina para la adsorción y transporte de fármacos o en el área de la fotocatalisis⁴ (MIN, Y. 2012. p. 203), o como biosensores fluorescentes para la detección de ADN y de proteínas, permitiendo mejorar diagnósticos como el del VIH (HE, X. 2013. p. 52).

1.3 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Para la física e ingeniería, la clave para el progreso científico y tecnológico es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular la teoría de Hartree-Fock (H-F) y los derivados de este formalismo, se basan

⁴ Fotocatalisis: Hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato.

en una función de onda multielectrónica. Si bien la ecuación de Schrödinger permite describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aun analíticamente.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es un procedimiento alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, actualmente es uno de los métodos de mecánica cuántica más populares y versátiles para estudiar la estructura electrónica⁵ de sistemas moleculares. En este método la variable de interés es la densidad electrónica⁶ $[\rho(\vec{r}, t)]$ que es una magnitud mucho más simple que la función de onda $[\Psi(\vec{r}, t)]$, por ende más fácil de calcular y en la práctica hace asequible el estudio de sistemas de muchos cuerpos.

La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes expusieron dos teoremas fundamentales, y consecutivamente un año más tarde en 1965 Kohn y Sham, forjaron un formalismo computacional de la DFT (PARR. 1989. p. 51), (DREIZLER, R. 1990. p. 302).

1.3.1 Primer teorema de Hohenberg y Kohn

El primer teorema de Hohenberg y Kohn (HK₁) o teorema de existencia y unicidad, establece que la densidad electrónica del estado fundamental⁷, $\rho_0(\mathbf{r})$, no puede derivar de dos potenciales externos distintos $V_{ext}(\mathbf{r})$, salvo que ambos difieran en una constante. Esto prueba que cualquier observable correspondiente a un estado fundamental

⁵ Estructura electrónica: Distribución de los electrones en el átomo.

⁶ Densidad Electrónica: Determina la probabilidad encontrar un electrón en la posición $r^{\vec{}}$ en un tiempo t .

⁷ Estado fundamental: Es el punto de más baja energía que tiene un sistema.

estacionario no degenerado incluyendo la energía está irrevocablemente determinado por $\rho_o(\mathbf{r})$ y puede por tanto escribirse como una función de la densidad electrónica (HOHENBERG, P. 1964. p. 864).

$$E_o = E_o [\rho(r)] \quad (1.1)$$

En otras palabras, la densidad electrónica viene descrita por el potencial externo (el potencial que surge de las cargas positivas de los núcleos) y la relación a la inversa (*V-representabilidad*), como un mapeado inverso.

$$\rho(r) \Rightarrow V_{ext}(r) ; V_{ext}(r) \Rightarrow \rho(r) \quad (1.2)$$

La prueba de esto es una demostración *ad absurdum* tal y como se detalla a continuación. Sean dos potenciales externos V_{ext} y V_{ext}' que difieren por más que una constante y que determinan la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

$$V_{ext}(r) \neq V_{ext}'(r) ; V_{ext}(r) \Rightarrow \rho(r) \Leftarrow V_{ext}'(r) \quad (1.3)$$

Cada potencial externo construye un Hamiltoniano diferente, con dos funciones del estado fundamental diferentes:

$$\hat{H} = H_o + V_{ext} ; \hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

$$\hat{H}' = H_o + V_{ext}' ; \hat{H}'\Psi' = E'\Psi' \quad (1.5)$$

Puesto que Ψ y Ψ' son funciones de onda diferentes, y aplicando el teorema variacional podemos escribir la siguiente inecuación:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (1.6)$$

Y debido a que ambos Hamiltonianos solo se diferencian en el potencial externo:

$$E < E' + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (1.7)$$

Sabiendo que la interacción entre el potencial externo y la densidad electrónica es puramente electrostática debido a la atracción entre las cargas positivas de los núcleos y las cargas negativas de los electrones obtenemos:

$$E < E' + \int \rho(r) \{V_{ext} - V'_{ext}\} dr \quad (1.8)$$

Recorriendo el mismo camino para la otra inecuación tenemos:

$$E' < E + \int \rho(r) \{V'_{ext} - V_{ext}\} dr \quad (1.9)$$

Y sumando las dos inecuaciones tenemos el siguiente resultado absurdo.

$$E + E' < E + E' \quad (1.10)$$

Con lo que se deduce que la hipótesis que ambos potenciales externos definían la misma densidad electrónica es falsa y que la asignación de un potencial externo a una densidad electrónica es excluyente.

1.3.2 Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn (HK₂) o teorema del principio variacional, establece que la energía de un estado fundamental no degenerado puede ser obtenida variacionalmente y que la densidad que minimiza la energía total es en efecto la densidad electrónica exacta de dicho estado fundamental no degenerado (HOHENBERG, P. 1964. p. 864) y por tanto define el correcto potencial externo. Así pues;

$$E_o \leq E(\rho) \quad (1.11)$$

Salvo cuando tenemos ρ_o , en cuyo caso tenemos la energía exacta del estado fundamental.

Llegados a este punto lo único que hace falta es ver cuál es el funcional de la densidad electrónica. Este funcional se puede dividir en dos partes, una que incluye la parte correspondiente a la interacción entre la densidad electrónica y el potencial externo, comentado anteriormente, y otra contribución $F[\rho]$.

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + F[\rho(r)] \quad (1.12)$$

Donde $F[\rho]$ es un funcional universal que depende intrínsecamente de la componente electrónica del sistema y que incluye una parte correspondiente a la energía cinética de

los electrones $T[\rho]$, y otra $V_{ee}[\rho]$ que incluye la repulsión de Coulomb de las energías de correlación e intercambio.

$$F[\rho] \equiv T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.13)$$

1.3.3 Método Kohn-Sham

El último paso crucial para el desarrollo del DFT fue el formalismo de Kohn-Sham (*KS*). Estos autores señalaron que un sistema polielectrónico descrito por una densidad $\rho(\mathbf{r})$ podía ser sustituido por otro sistema de electrones no interaccionantes con la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$, que se puede expresar como la suma de cuadrados de N espín orbitales monoeléctronicos, ϕ_i , llamados orbitales Kohn-Sham. (KOHN, SHAM. 1965. P. 1133)

$$\rho(r) = \rho_{KS}(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (1.14)$$

Para este sistema de electrones no interaccionantes, la energía cinética de los electrones en el sistema fundamental viene dada por la siguiente expresión:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (1.15)$$

Suponiendo la existencia de este sistema de electrones no interaccionantes es posible expresar la energía del sistema real como un funcional de la densidad del sistema no interaccionante y la energía de sistema fundamental, E_0 , puede determinarse minimizando la siguiente expresión:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{[\rho(r)\rho(r')]}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.16)$$

$$E \equiv T_s + E_{ext} + J + E_{xc} \quad (1.17)$$

El primer término, T_s , corresponde a la energía cinética de los electrones, el segundo, E_{ext} es la parte correspondiente a la atracción entre el potencial externo con la densidad electrónica. El tercer término, J , es la parte correspondiente a la repulsión de Coulomb entre los electrones. Por último, E_{xc} incluye la diferencia entre la energía cinética del sistema real y el sistema no interactuante, así como las energías de correlación e intercambio. Este funcional es una caja negra donde se incluyen todas aquellas contribuciones energéticas de las cuales no se conoce una expresión simple dependiente de la densidad electrónica;

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.18)$$

Donde $(V_{ee}[\rho] - J[\rho])$ es la parte no clásica de $V_{ee}[\rho]$ y $(T_s[\rho] - T[\rho])$ es la contribución a la energía cinética que se deriva de las interacciones inter-electrónicas. Puestos a minimizar el funcional de la ecuación (1.16) se pueden utilizar los multiplicadores de Lagrange aplicando que:

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (1.19)$$

Con lo que se obtiene lo que se conoce como el funcional de la energía total de Kohn-Sham, el cual no depende de una densidad electrónica si no de una serie de estados electrónicos doblemente ocupados, $\{\phi_i\}$. En caso que se quisiera tener en cuenta la polarización de espín, se tendrían dos conjuntos de estados α y β . El conjunto de estados que minimiza el funcional KS se encuentra resolviendo el correspondiente sistema autoconsistente, conocido como las ecuaciones de Kohn-Sham;

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1.20)$$

Donde $V_{eff}(\mathbf{r})$ es un potencial efectivo que se puede descomponer como sigue;

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (1.21)$$

Donde la primera parte es el potencial externo, la segunda la interacción de Coulomb y la última el potencial de correlación e intercambio, que se puede obtener a través de la derivada del funcional de correlación e intercambio con respecto la densidad electrónica:

$$V_{xc}(r) = \frac{dE_{xc}[\rho(r)]}{\rho(r)} \quad (1.22)$$

El Hamiltoniano de la expresión (1.20) depende de $V_{eff}(\mathbf{r})$, que a su vez depende de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ (1.22), que se deriva de las funciones de Kohn- Sham , ϕ_i , (1.14), que se obtienen a través de las ecuaciones de Kohn-Sham (otra vez la ecuación 1.18), con lo que a partir de una densidad de partida e iterando se puede llegar a encontrar una densidad electrónica constante, que podemos usar en la ecuación (1.16) para encontrar la energía del sistema.

Desde los años 90, la búsqueda de funcionales de correlación e intercambio ha sido tan general como su utilización dentro de la química cuántica, aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación, es desconocido y por lo tanto son necesarias aproximaciones a este funcional. A continuación se detalla una de las diferentes aproximaciones al funcional de correlación e intercambio disponibles actualmente.

1.3.4 Aproximación de densidad local

La aproximación de densidad local (*Local Density Aproximation – LDA*) (PERDEW, J. 2001. p. 1) es la manera más sencilla posible para calcular la energía de correlación e intercambio. Se basa en la suposición de que la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ no varía con la posición, dicho de otro modo que su derivada con respecto de la posición es aproximadamente cero, por lo que se puede igualar ésta a la densidad de un sistema de un gas de electrones uniforme e ideal (1.22) “*Gas de Fermi*” del que se conoce el funcional de correlación e intercambio, E_{xc} . A partir de éste se deriva fácilmente el potencial de correlación en intercambio que se puede separar (1.20) en una parte de intercambio, que puede derivarse exactamente y fácilmente (1.25), y otra de correlación, de la que inicialmente en 1980 Ceperley y Alder encontraron una serie de valores a través de integraciones de Monte Carlo, creando el funcional CA, aunque pocos meses después la interpolación sobre el CA por parte de Vosko, Wilk y Nussair permitiera un uso más exacto y general del funcional CA, creando así el funcional VWN.

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \quad (1.23)$$

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.24)$$

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (1.25)$$

La razón principal de este éxito es que el LDA describe los efectos de correlación e intercambio mediante un sistema físico real, el gas uniforme de electrones, y por tanto cumple con ciertas relaciones universales tales como la regla de la suma para el agujero de correlación e intercambio o el requisito de Lieb-Oxford (LIEB, E. 1981. p. 427).

1.4 Siesta

El paquete computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of atoms) realiza cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* (*primeros principios*) de moléculas y sólidos. Siesta ha revolucionado el mundo de la simulación y se ha convertido en un estándar mundial dentro de los cálculos de “primeros principios”. Usa el método estándar autoconsistente de funcional de densidad de Kohn-Sham con las aproximaciones de densidad local (LDA) o de gradiente generalizado (GGA) que predicen las propiedades físicas de una colección de átomos (ORDEJÓN, P. 2000. p. 335).

CAPÍTULO 2

2 METODOLOGÍA Y MODELOS

En este capítulo se detallará los modelos moleculares y el método computacional empleado para la investigación: (I) construcción de la celda unitaria⁸ del grafeno puro (GP) y óxido de grafeno (GO), (II) optimización geométrica⁹ del GP y el GO, (III) cálculo de la energía de enlace de los grupos funcionales con el GP, (IV) disposición geométrica del H₂ y cálculo de la energía de enlace en los dos tipos de sistemas H₂/GP y H₂/GO, de forma respectiva.

2.1 Construcción de los modelos moleculares del GP y GO

La elección de la celda unitaria, tanto para el grafeno puro como para grafeno funcionalizado, depende de varios factores físicos, químicos, y sobre todo del método de síntesis utilizado a nivel experimental (método de óxido/reducción). Además, se debe tomar en cuenta que el grafeno puro es un material muy sensible a la quimisorción y fisisorción, esto puede ocasionar ciertos inconvenientes, como la distorsión de la estructura, afectando radicalmente los procesos energéticos y las propiedades de este material.

Con el fin de entender la evolución del proceso energético en los diferentes sistemas, se emplea una celda unitaria de ocho átomos de carbono para el GP, como se puede ver en la figura 1-2.

⁸ Celda Unitaria: Porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal.

⁹ Optimización Geométrica: Busca la estructura de equilibrio de cada átomo.

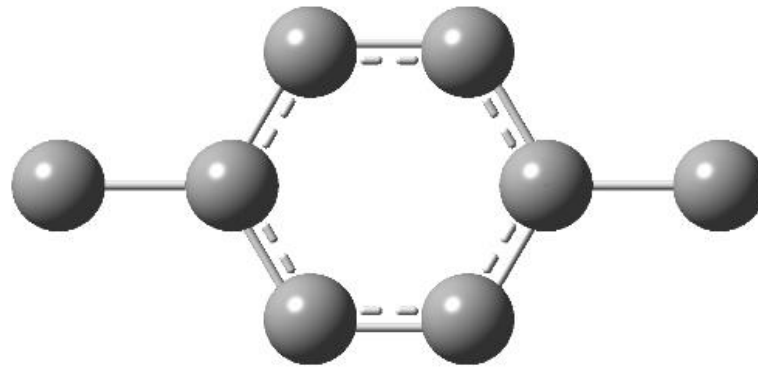


Figura 1-2: Celda unitaria de Grafeno Puro (GP), con ocho átomos de carbono, desplegados a lo largo del eje X y eje Y.
Realizado por: Emilio Robalino.

En el caso del Grafeno Funcionalizado (GO), se emplea la misma estructura anterior (Fig 1-2), pero se ubica progresivamente los grupos funcionales, desde un 25% a un 100% de oxidación. Sin embargo, para entender cuál es la estructura más estable, se decide emplear un estudio por separado de los diferentes sistemas, es decir grupos hidroxilo/GP, grupos epóxido/GP y una combinación de ambas estructuras, como se muestra a continuación en el siguiente conjunto de Figuras (2-2 – 13-2):

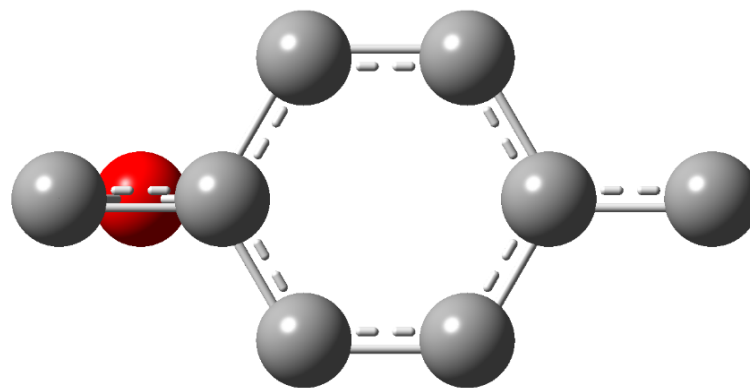


Figura 2-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 25% con grupos epóxidos [1] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

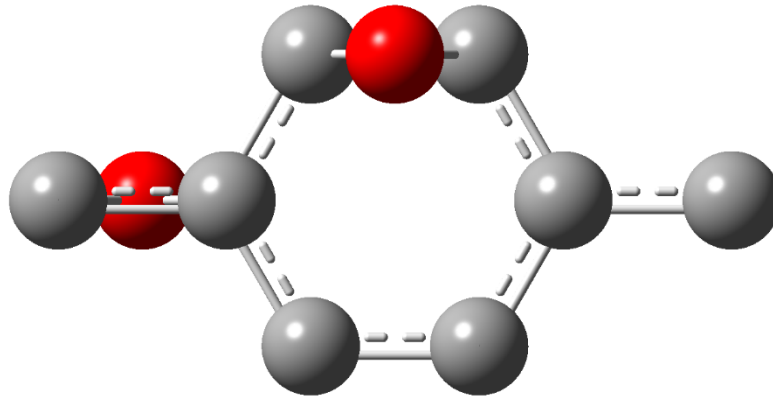


Figura 3-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 50% con grupos epóxidos [2] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

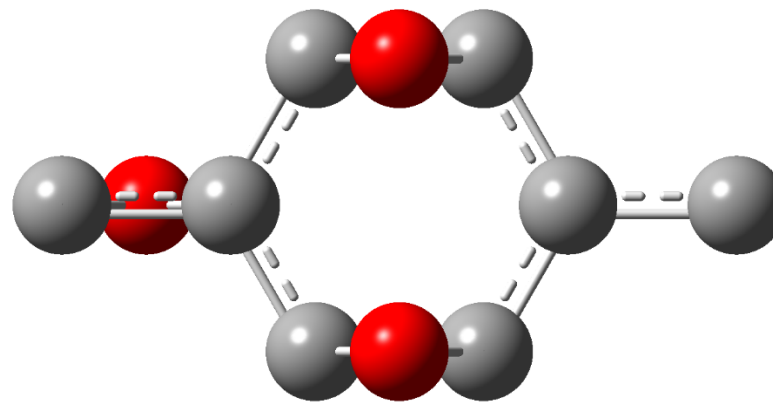


Figura 4-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 75% con grupos epóxidos [3] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

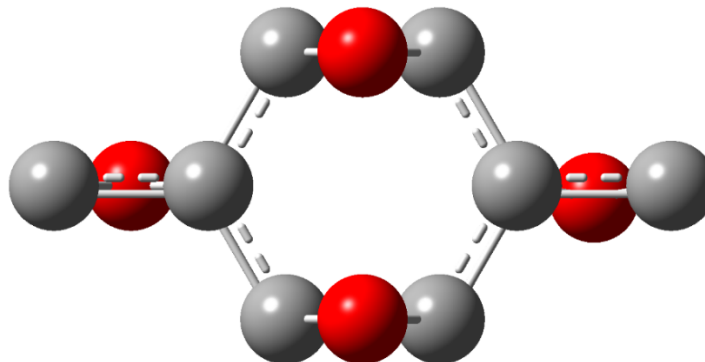


Figura 5-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxidos [4] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

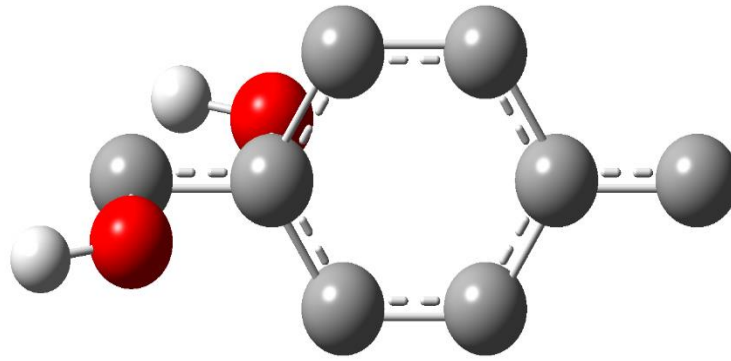


Figura 6-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 25% con grupos hidroxilos [2] (- OH).
Realizado por: Emilio Robalino.

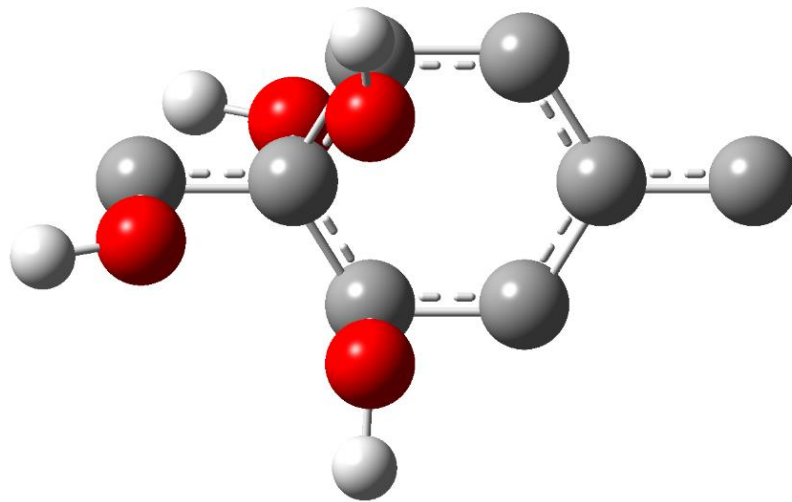


Figura 7-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 50% con grupos hidroxilos [4] (- OH).
Realizado por: Emilio Robalino.

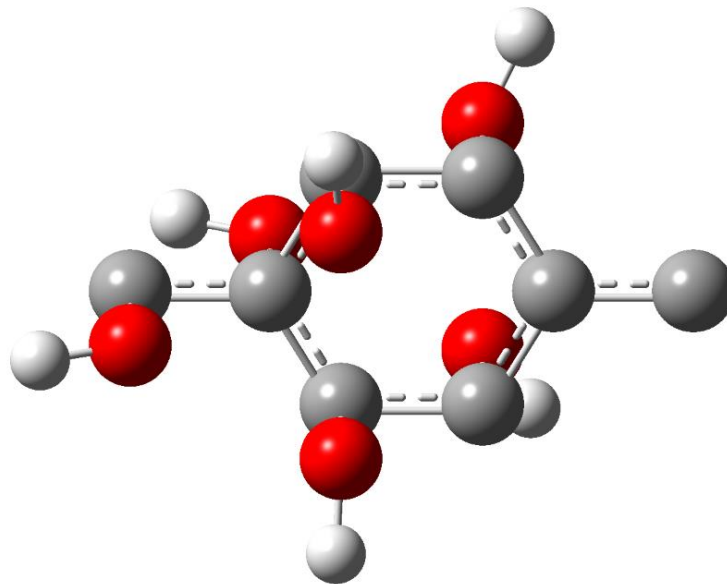


Figura 8-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 75% con grupos hidroxilos [6] (- OH).
Realizado por: Emilio Robalino.

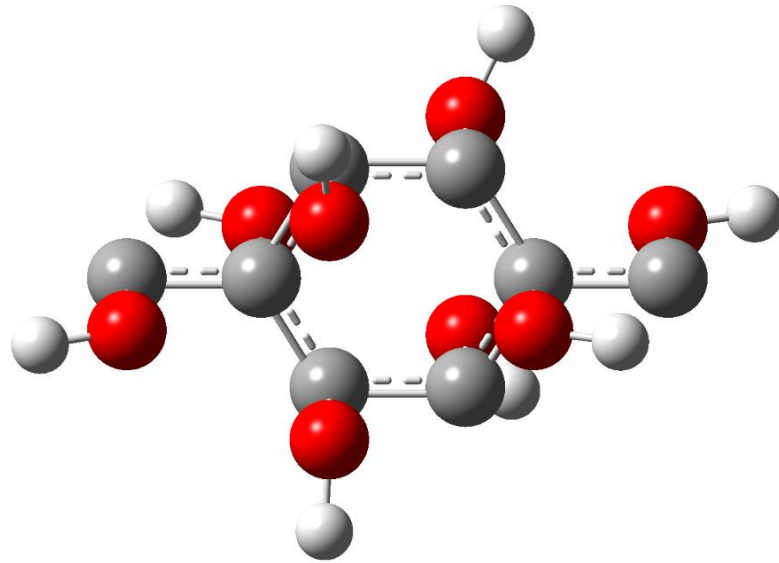


Figura 9-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH).
Realizado por: Emilio Robalino.

En el caso del óxido de grafeno funcionalizado con ambos grupos funcionales – OH, – O –, el grado de oxidación cambia ligeramente, es decir empezando desde una estructura funcionalizada al 37.5%, y las posteriores estructuras mantienen el mismo rango de 50% a 100 %, respectivamente:

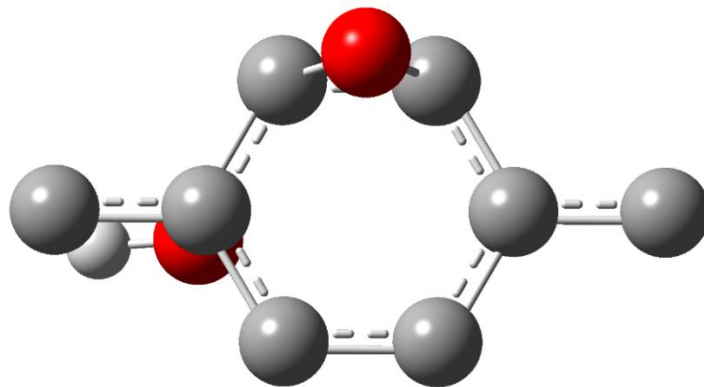


Figura 10-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 37.5 % con grupos hidroxilo [1] (- OH) y grupos epóxido [1] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

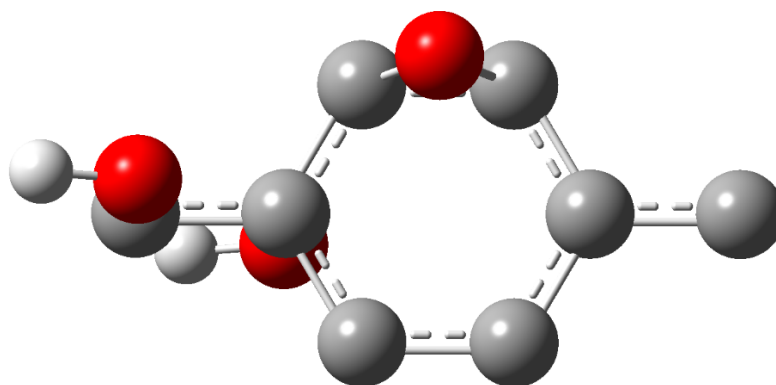


Figura 11-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 50 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [1] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

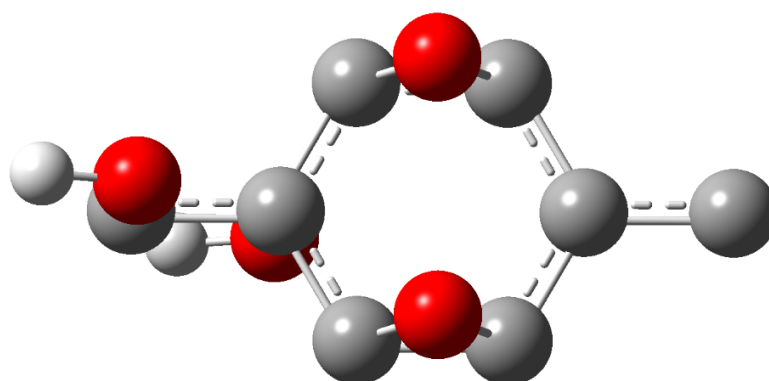


Figura 12-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 75 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

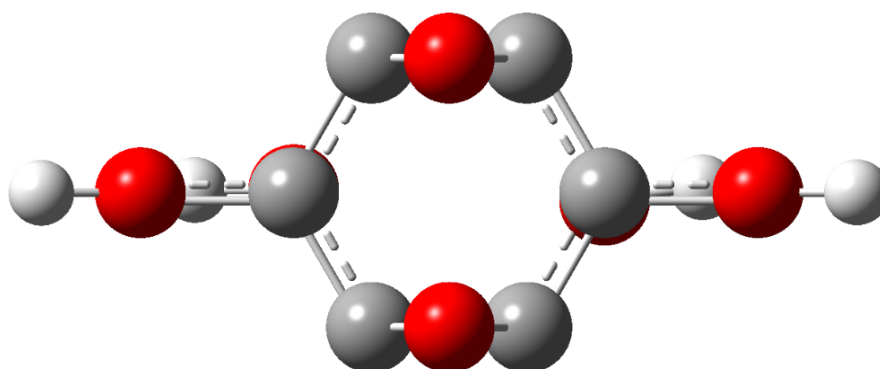


Figura 13-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -).
Realizado por: Emilio Robalino.

2.2 Interacción del H₂ con el GP y los modelos moleculares estables del GO

Encontrados los sistemas moleculares más estables del GO, se realiza la interacción del H₂ con GP y GO, en este último funcionalizado al 100%, tanto con grupos hidroxilo, epóxido y una combinación de ambos, como se puede observar en el conjunto de Figuras (14-2 – 17-2), el H₂ se ubica en el centro de la estructura y mediante optimización geométrica se procede a encontrar la estructura de menor energía, es decir la más estable.

De manera adicional a las estructuras más estables que interaccionaron con el H₂ se les coloca un segundo H₂ con el fin de evaluar si existe una mejor interacción con la presencia de dos hidrógenos moleculares.

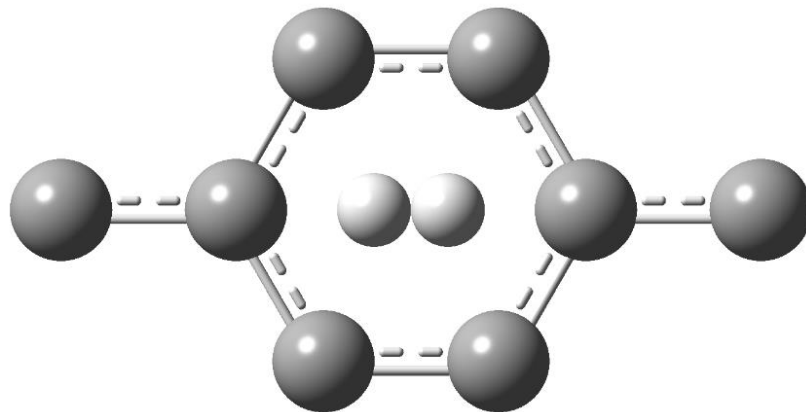


Figura 14-2: Grafeno puro con H₂ ubicado en el centro de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

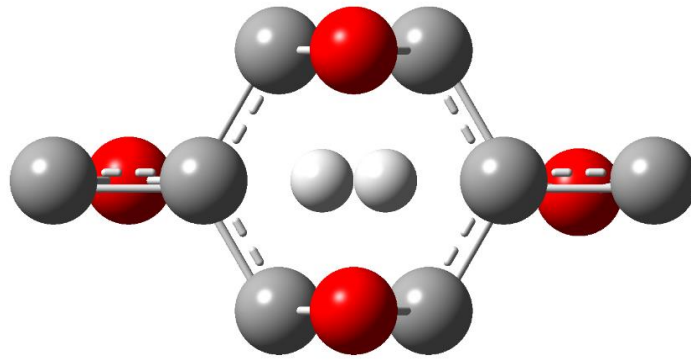


Figura 15-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con H_2 ubicado en el centro de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

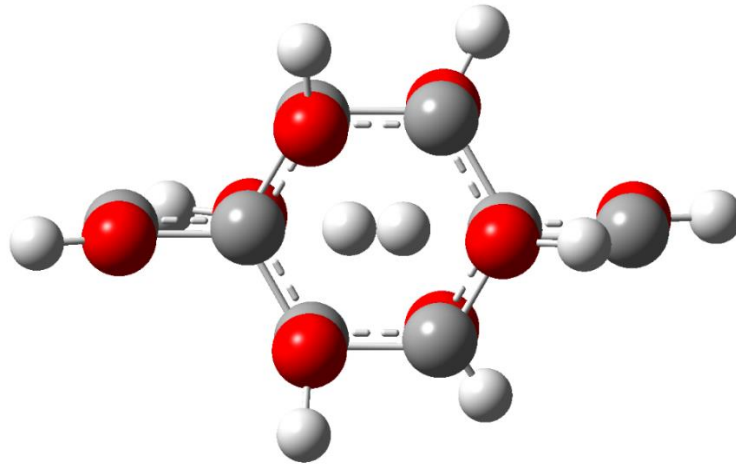


Figura 16-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con H_2 ubicado en el centro de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

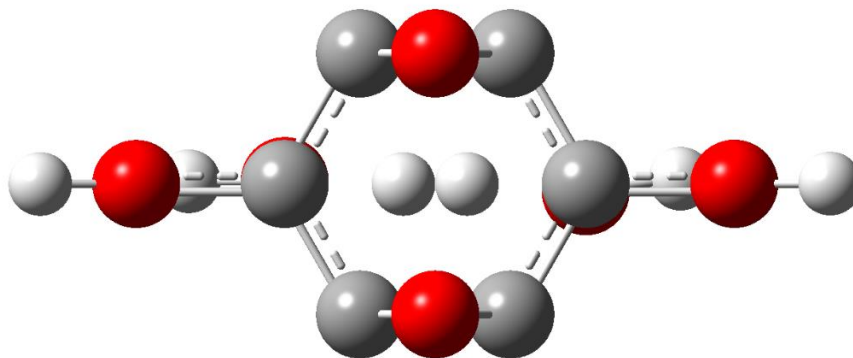


Figura 17-2: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [4] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con H_2 ubicado en el centro de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

2.3 Método computacional para el cálculo de estructura electrónica

Para los cálculos cuanto-mecánicos de estructura electrónica se utiliza el paquete computacional SIESTA, empleando el enfoque de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), y la Aproximación de Densidad Local (LDA), con una energía de corte de malla (*mesh cutoff*) de 400 Ry. Durante la optimización geométrica, el estado fundamental electrónico es auto-consistente, se usa *norm-conserving pseudopotentials*¹⁰ para los electrones más cercanos al núcleo (*core electrons*), y una base de polarización *doble-Z plus* de orbitales localizados para los átomos de carbono y oxígeno, en cambio, para los átomos de hidrógeno se emplea una base de polarización *doble-Z*. La optimización de la longitud de los enlaces y la energía total entre átomos se realiza con una aproximación de 0,04 eV/Å y 1 meV, respectivamente. Esta metodología es usada comúnmente para cálculos de estructura electrónica de grafeno (LOPEZ, I. 2008. p. 1).

¹⁰ Norm-conserving pseudopotentials (pseudopotenciales conservadores de la norma): permiten que la densidad de carga verdadera y la pseudo densidad de carga aunque no sean idénticas en la región del core, la carga integrada sobre dicha región sí sea la misma en los dos casos.

2.4 Cálculo de energía de enlace

La energía de enlace de los grupos funcionales y del H₂ se calcula mediante una fórmula estándar (DYKSTRA C. 2005. p. 1047):

$$EA_{[A-A+B]} = E_{[A]} + E_{[B]} - E_{[A+B]} \quad (2.1)$$

Donde E[A] es la energía del elemento (grupos funcionales, H₂) que va a interactuar con el adsorbente, E[B] es la energía del adsorbente (GP y GO) y E[A+B] es la energía del sistema interaccionado (H₂/GP y H₂/GO).

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados de los cálculos de estructura electrónica realizados en el GP y en los modelos moleculares del GO usando la DFT y el funcional LDA, también se reportan los resultados de la interacción del H₂ con los mismos.

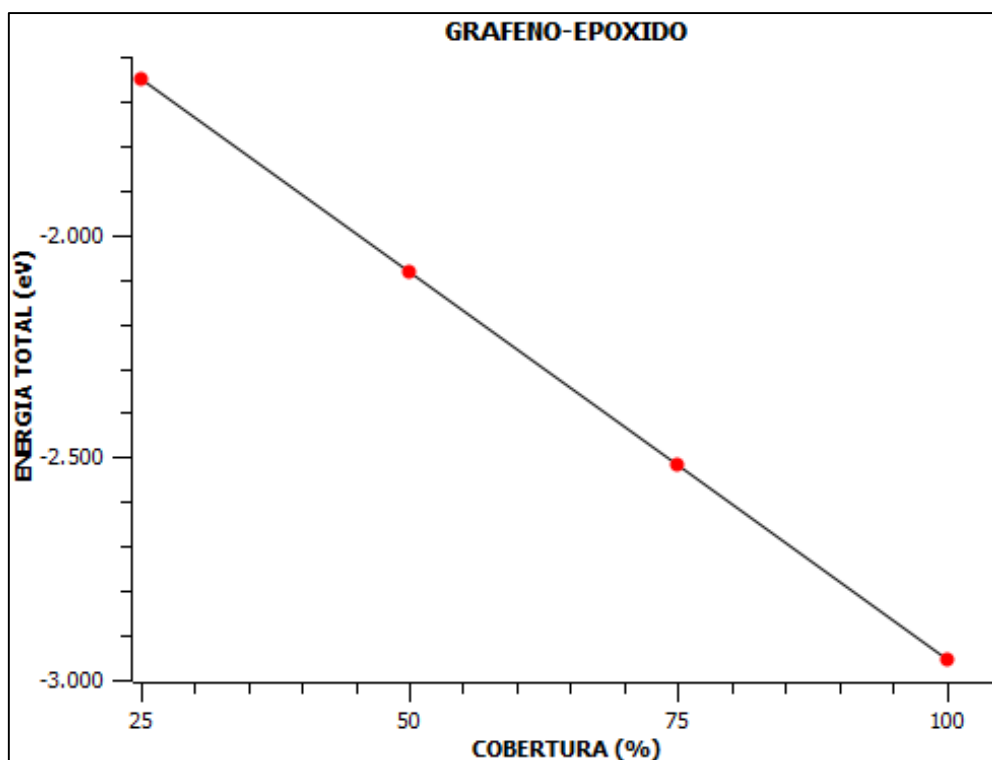
3.1 Construcción de modelos

En la tabla 1-3 se encuentran las energías totales de cada modelo molecular donde se puede observar que para los modelos de óxido de grafeno funcionalizados tanto con grupos epóxidos como con grupos hidroxilos y mixtos la cobertura al 100% es la mas estable.

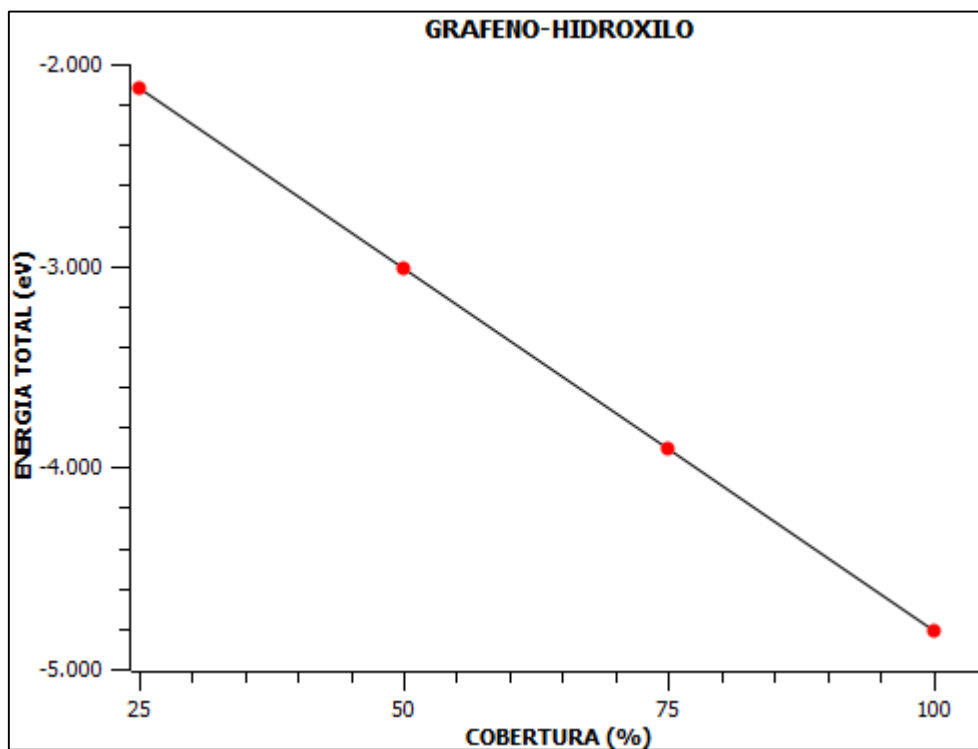
Tabla 1-3: Energía total de los modelos moleculares del óxido de grafeno con cobertura del 25 al 100%.

MODELOS MOLECULARES	ENERGÍA TOTAL (eV)
Óxido de grafeno funcionalizado con el grupo epóxido	
GO-1C-O-C-25%	-1651,1058
GO-2C-O-C-50%	-2084,6597
GO-3C-O-C-75%	-2518,4526
GO-4C-O-C-100%	-2952,6023
Óxido de grafeno funcionalizado con el hidroxilo	
GO-2OH-25%	-2115,5373
GO-4OH-50%	-3014,217
GO-6OH-75%	-3911,2624
GO-8OH-100%	-4809,5235
Óxido de grafeno funcionalizado con grupos hidroxilos y epóxidos	
GO-1C-O-C-1OH -37.5%	-2097,9689
GO-1C-O-C-2OH-50%	-2549,5255
GO-2C-O-C-2OH -75%	-2983,2933
GO-2C-O-C-4OH -100%	-3882,1018

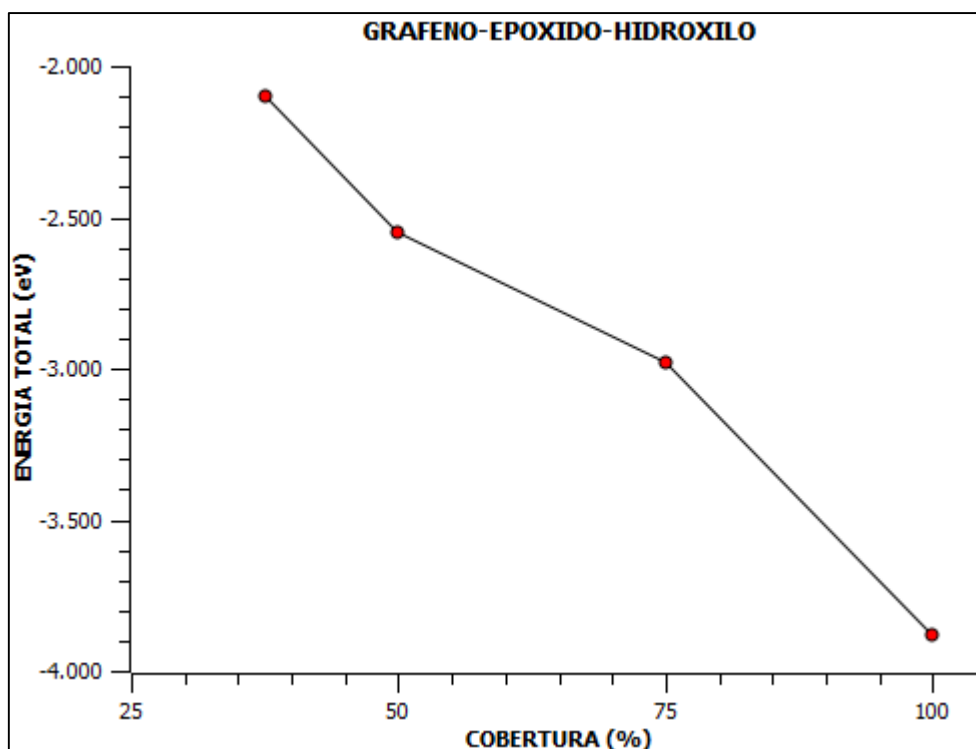
Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 1-3: Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con el grupo epóxido con cobertura del 25 al 100%.
Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 2-3: Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con el grupo hidroxilo con cobertura del 25 al 100%.
Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 3-3: Energía total del óxido de grafeno funcionalizado con los grupos hidroxilo y epóxido con cobertura del 37,5 al 100%.

Realizado por: Emilio Robalino.

Se puede observar en las graficas 1-3, 2-3 y 3-3 que mientras la cobertura de lo grupos funcionales aumenta existe una disminución de energía total en las respectivas estructuras, es decir existe un aumento de estabilidad estructural.

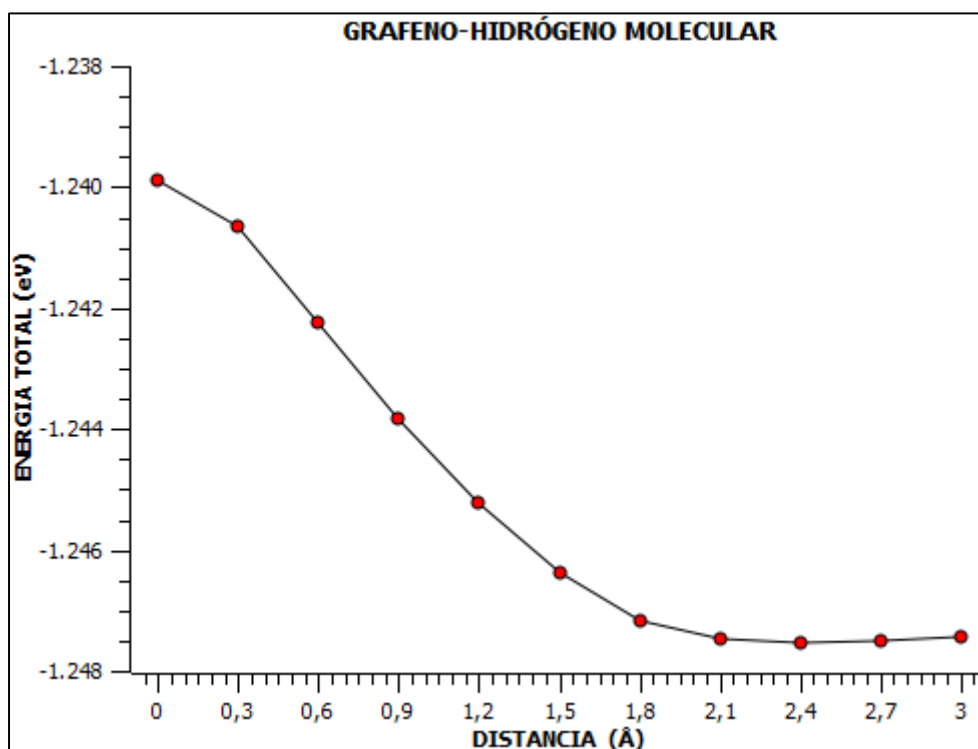
3.2 Interacción con Hidrógeno Molecular

Los resultados de la interacción del H₂ con la molécula de grafeno puro y sus modelos funcionalizados estables se presentan en la tabla 2-3, 3-3, 4-3 y 5-3.

Tabla 2-3: Interacción del H₂ con grafeno en un rango de 0 a 3 Å.

Distancia H ₂ (Å)	ESTRUCTURA	Energía total (eV)
0	GP - H ₂	-1239,8986
0,3		-1240,6546
0,6		-1242,2276
0,9		-1243,8245
1,2		-1245,2264
1,5		-1246,3734
1,8		-1247,1649
2,1		-1247,4728
2,4		-1247,5439
2,7		-1247,5139
3,0		-1247,4438

Realizado por: Emilio Robalino.



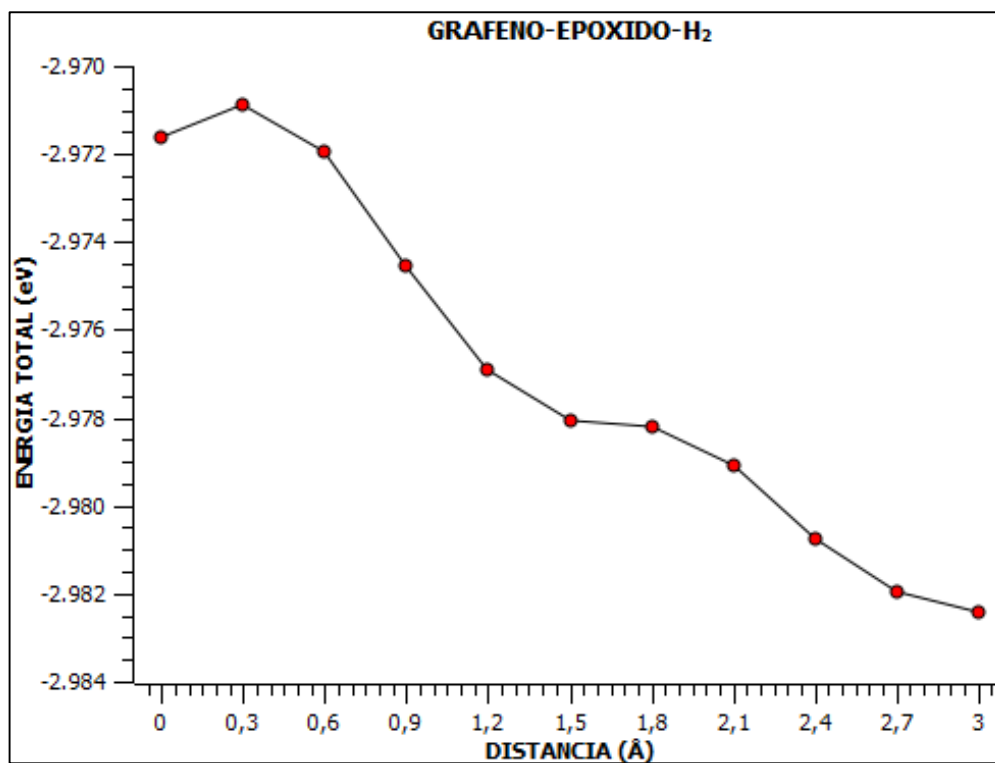
Gráfica 4-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno puro en un rango de 0 a 3 Å.
Realizado por: Emilio Robalino

En la gráfica 4-3 se puede observar que existe un descenso de energía hasta la distancia de 1,8 Å, a partir de esta distancia hasta llegar a la distancia de 3 Å la energía se mantiene casi igual con una leve diferencia predominando como más estable la distancia de 2,4 Å con una energía de **-1247,5439 eV**.

Tabla 3-3: Interacción de H₂ con GO-4C-O-C-100% en un rango de 0 a 3 Å.

Distancia H ₂ (Å)	ESTRUCTURA	Energía total (eV)
0	GO-4C-O-C- H ₂	-2971,6291
0,3		-2970,8963
0,6		-2971,9243
0,9		-2974,5219
1,2		-2976,9278
1,5		-2978,0627
1,8		-2978,1933
2,1		-2979,0794
2,4		-2980,7596
2,7		-2981,9639
3,0		-2982,4371

Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 5-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con el grupo epóxido con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.

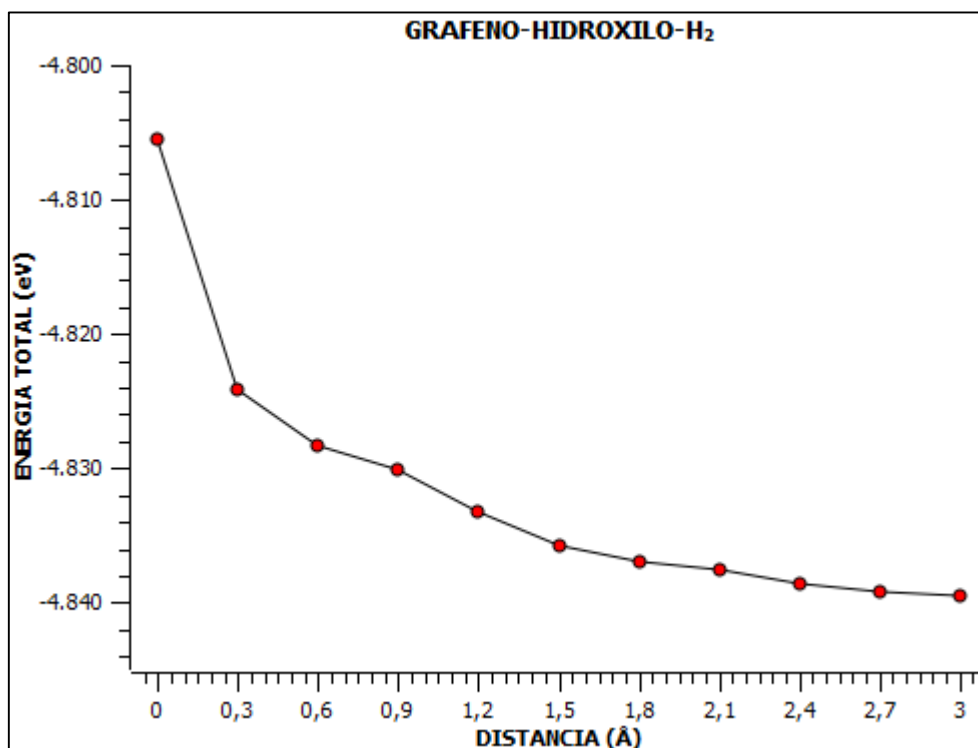
Realizado por: Emilio Robalino.

En el gráfico 5-3 la energía más estable es -2982,4371 eV a la distancia de 3.0 Å.

Tabla 4-3: Interacción de H₂ con GO-8OH-100% en un rango de 0 a 3 Å.

Distancia H ₂ (Å)	ESTRUCTURA	Energía Total (eV)
0	GO-8OH-H ₂	-4805,5109
0,3		-4824,0729
0,6		-4828,307
0,9		-4830,1705
1,2		-4833,22
1,5		-4835,7053
1,8		-4836,9243
2,1		-4837,5591
2,4		-4838,5449
2,7		-4839,1902
3,0		-4839,4889

Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 6-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con el grupo hidroxilo con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.

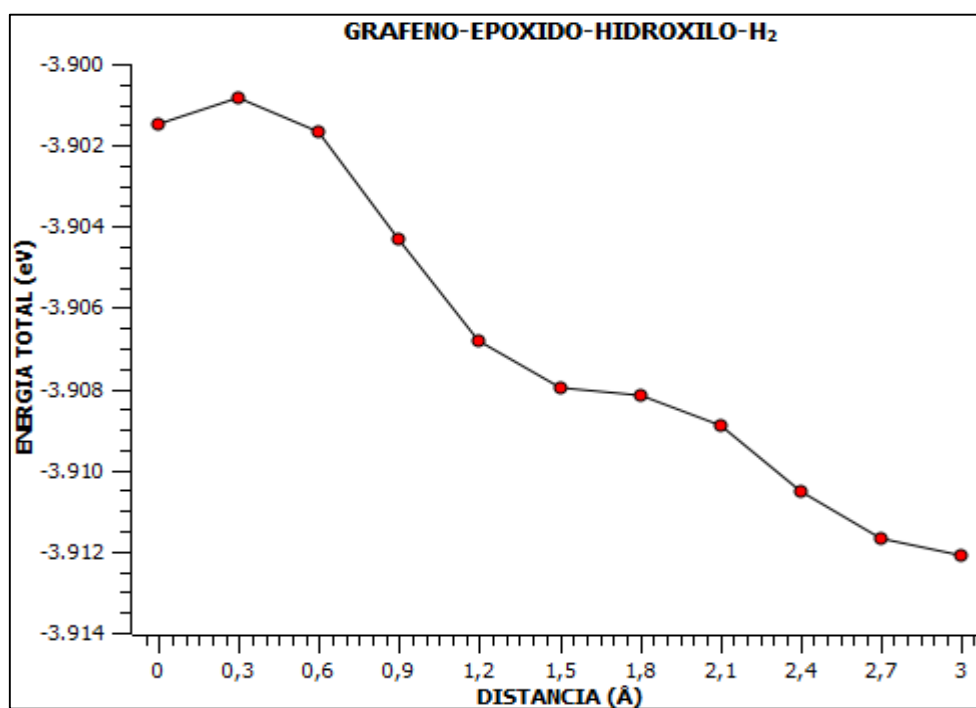
Realizado por: Emilio Robalino.

En el gráfico 6-3 se puede observar que la energía más favorable es -4839,4889 eV a la distancia de 3.0 Å.

Tabla 5-3: Interacción de H₂ con GO-2C-O-C-4OH en un rango de 0 a 3 Å.

Distancia H ₂ (Å)	ESTRUCTURA	Energía Total (eV)
0	GO-2C-O-C-4OH-H ₂	-3901,5006
0,3		-3900,8242
0,6		-3901,6709
0,9		-3904,3294
1,2		-3906,7961
1,5		-3907,9813
1,8		-3908,1407
2,1		-3908,8978
2,4		-3910,507
2,7		-3911,6733
3,0		-3912,1059

Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 7-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno funcionalizado con grupos hidroxilo y epóxido con una cobertura del 100% en un rango de 0 a 3 Å.

Realizado por: Emilio Robalino.

Se puede observar que para la molécula de grafeno puro (gráfico 4-3) la energía más estable correspondiente a -1247,5439 eV se da a la distancia de 2.4 Å de la base de la molécula de grafeno a la molécula de H₂, de igual modo para la molécula de GO con grupos epóxidos (gráfico 5-3) la energía más estable es -2982,4371 eV a la distancia de 3.0 Å, para la molécula de GO con grupos hidroxilos (gráfico 6-3) la energía más

favorable es $-4839,4889$ eV a la distancia de 3.0 \AA y para el GO funcionalizados con los dos grupos oxigenados (gráfico 7-3) la energía mas estable es $-3912,1059$ eV a una distancia de 3.0 \AA .

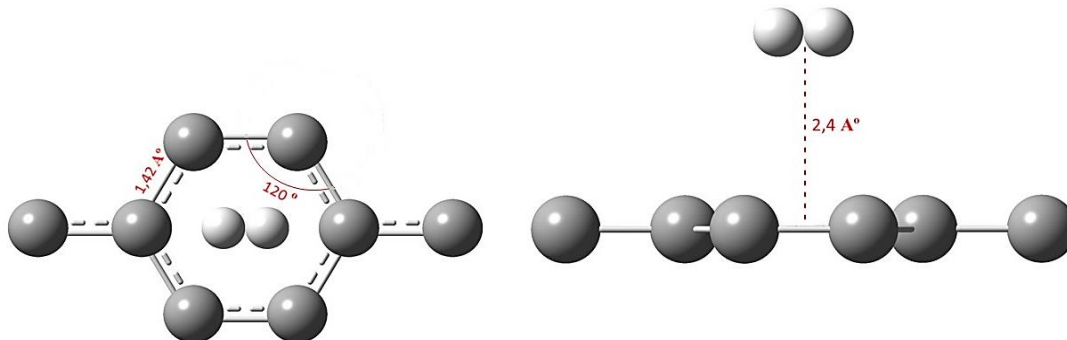


Figura 1-3: Grafeno puro con H_2 ubicado a $2,4 \text{ \AA}$ desde la base de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

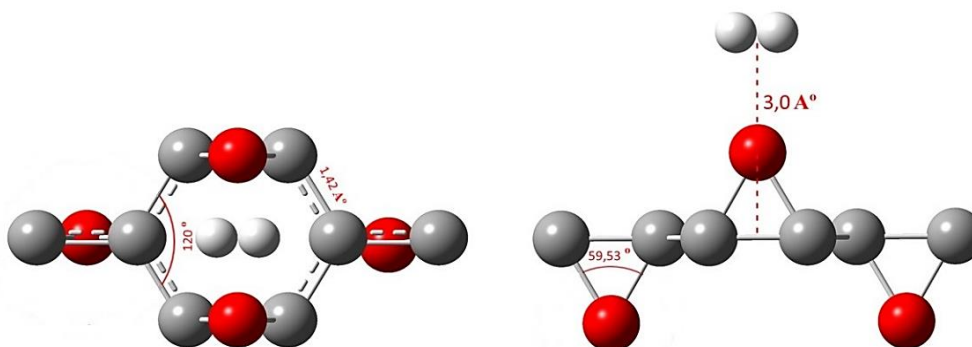


Figura 2-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con H_2 ubicado a $3,0 \text{ \AA}$ desde la base de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

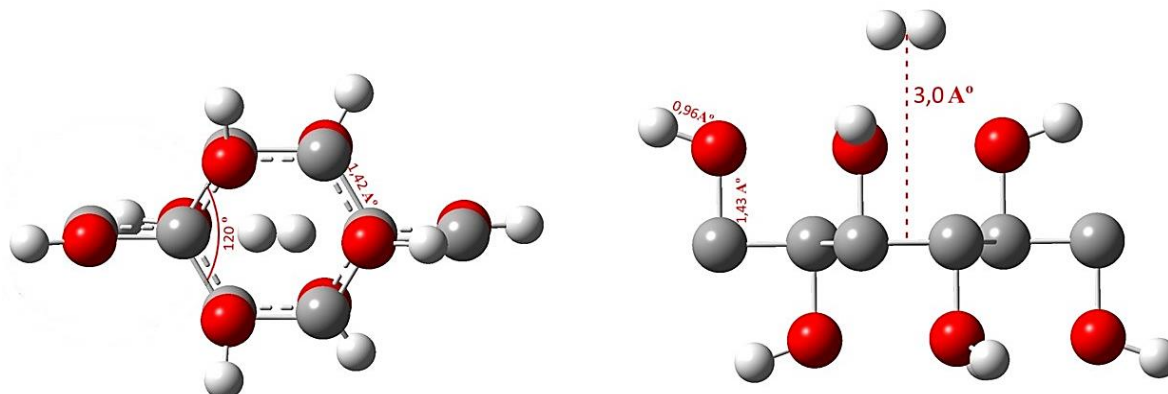


Figura 3-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con H_2 ubicado a $3,0 \text{ \AA}$ desde la base de la estructura.
Realizado por: Emilio Robalino.

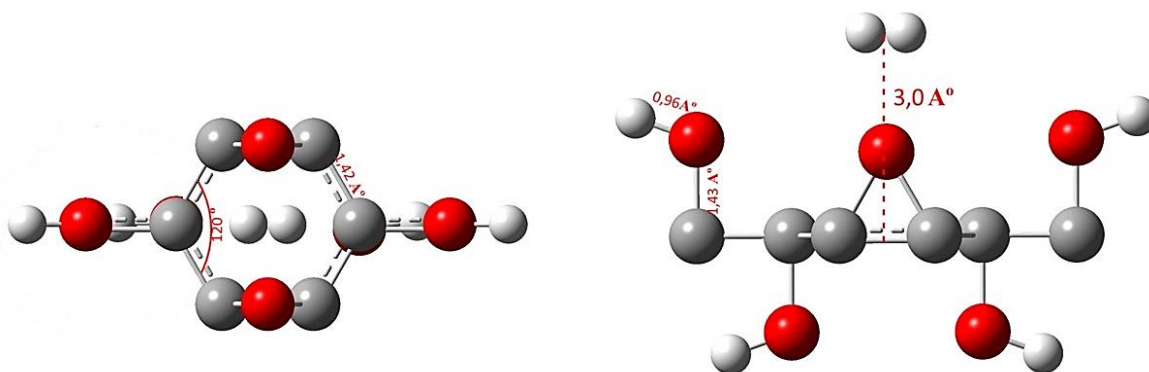


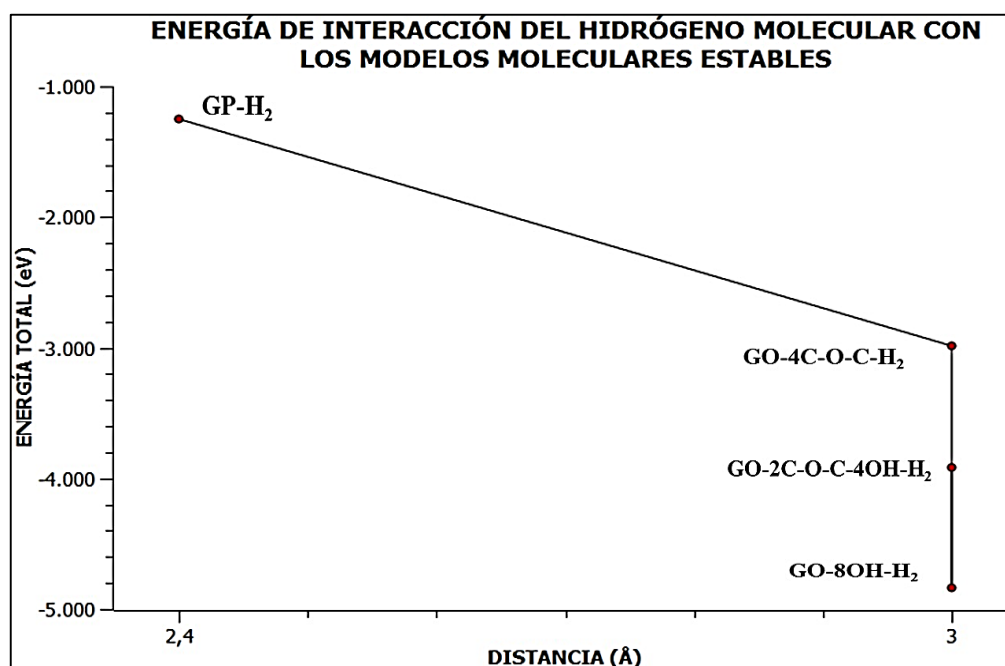
Figura 4-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con H₂ ubicado a 3,0 Å desde la base de la estructura.

Realizado por: Emilio Robalino.

Tabla 6-3: Interacción del H₂ con los modelos moleculares estables.

Distancia H ₂ (Å)	ESTRUCTURA	Energía total (eV)
2,4	GP-H ₂	-1247,5439
3	GO-4C-O-C-H ₂	-2982,4371
3	GO-8OH-H ₂	-4839,4889
3	GO-2C-O-C-4OH-H ₂	-3912,1059

Realizado por: Emilio Robalino.



Gráfica 8-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular con los modelos moleculares estables.

Realizado por: Emilio Robalino.

Se puede observar en la tabla 6-3 que de todos los modelos moleculares que interaccionan con hidrógeno molecular el mas estable es GO-8OH-H₂ con una energía de -4839,4889 eV.

Tambien se consideró de manera adicional la presencia del H₂ a los dos lados, del grafeno y de los modelos moleculares del GO estables (figuras 5-3 - 9-3), cuyos resultados se presentan en la tabla 7-3.

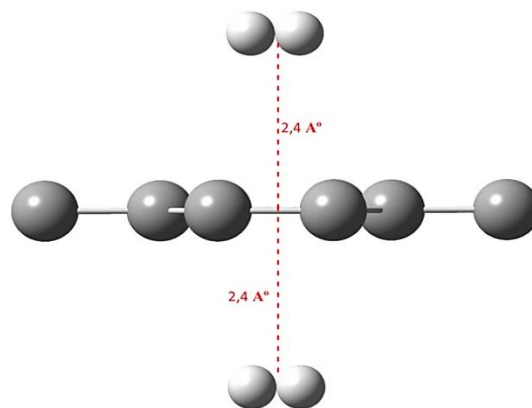


Figura 5-3: Grafeno puro con dos H₂, ambas moléculas ubicadas a 2,4 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.
Realizado por: Emilio Robalino.

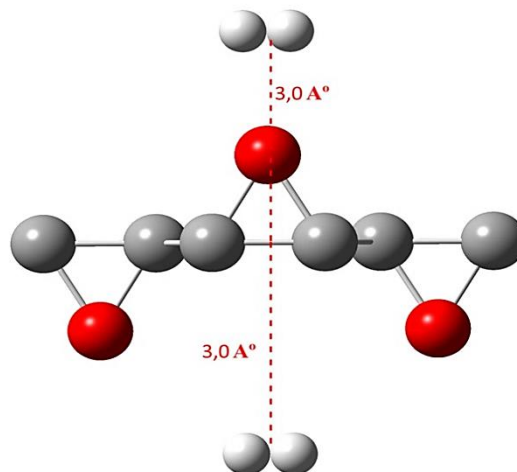


Figura 6-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos epóxido [4] (- O -) con dos H₂, ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.
Realizado por: Emilio Robalino.

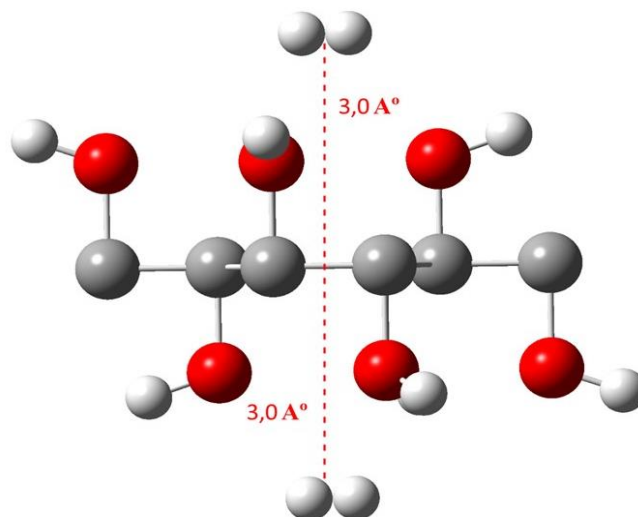


Figura 7-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100% con grupos hidroxilo [8] (- OH) con dos H₂, ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.
Realizado por: Emilio Robalino.

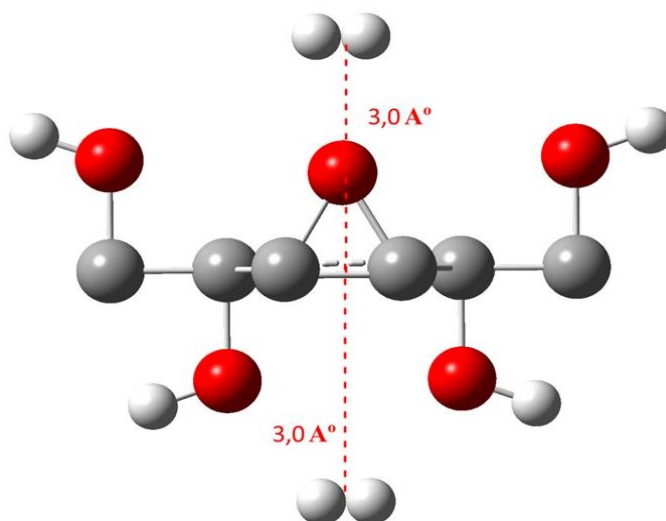
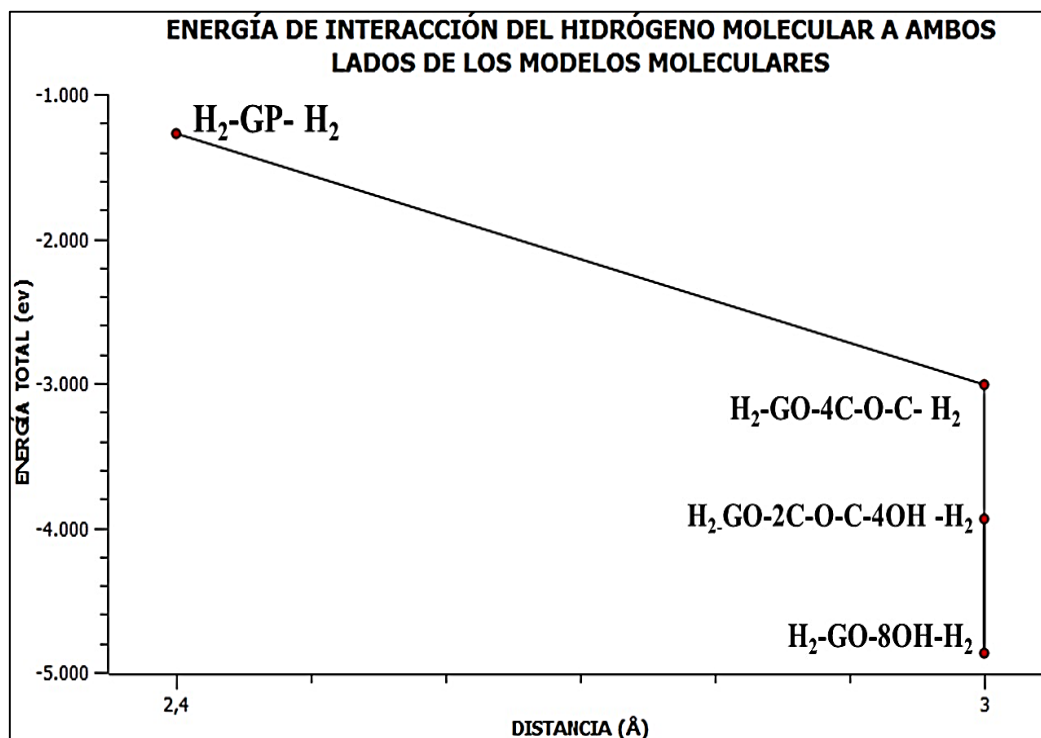


Figura 8-3: Óxido de Grafeno funcionalizado al 100 % con grupos hidroxilo [2] (- OH) y grupos epóxido [2] (- O -) con dos H₂, ambas moléculas ubicadas a 3,0 Å desde la base de la estructura de forma opuesta.
Realizado por: Emilio Robalino.

Tabla 7-3: Interacción del H₂ a ambos lados de los modelos moleculares estables.

Distancias H ₂ (Å)	MODELOS	Energía total (eV)
2,4 -2,4	H ₂ -GP- H ₂	-1277,4994
3,0 -3,0	H ₂ -GO-4C-O-C- H ₂	-3012,5134
3,0 -3,0	H ₂ -GO-8OH-H ₂	-4869,4436
3,0 -3,0	H ₂ -GO-2C-O-C-4OH -H ₂	-3941,9660

Realizado por: Emilio Robalino.

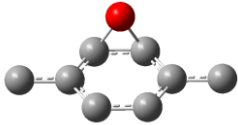
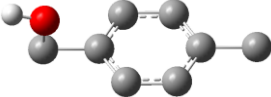


Gráfica 9-3: Energía total de la interacción del hidrógeno molecular a ambos lados de los modelos moleculares estables.
Realizado por: Emilio Robalino.

Se puede observar en la tabla 7-3 que existe una mayor estabilidad con la presencia del H₂ a ambos lados de cada modelo molecular, en especial en el modelo H₂-GO-8OH-H₂ con una energía de -4869,4436 eV.

3.3 Energía de enlace de los grupos funcionales y del Hidrógeno Molecular en los modelos estables

Tabla 8-3: Energía de enlace de los grupos funcionales.

ESTRUCTURA	Energía de enlace (eV)
<p>Óxido de grafeno funcionalizado con el grupo epóxido al 25%:</p> 	<p>$E = -302,9814 \text{ eV}$</p>
<p>Óxido de grafeno funcionalizado con el grupo hidroxilo al 12,5%:</p> 	<p>$E = 10,7259 \text{ eV}$</p>

Realizado por: Emilio Robalino.

Tabla 9-3: Energía de enlace del H₂ en los diferentes modelos moleculares estables.

CÁLCULO DE ENERGÍA DE ENLACE	ENERGÍA DE ENLACE (eV)
ESTRUCTURA	
GP-H ₂	-1,2618
GO-4C-O-C-H ₂	0,1754
G-8OH-H ₂	0,306
GO-2C-O-C-4OH-H ₂	0,3447

Realizado por: Emilio Robalino.

En la tabla 9-3 se puede observar que el grafeno posee una energía de enlace negativa, lo que quiere decir que existe una energía de interacción repulsiva, mientras que los demás modelos tienen energías de enlace positivas que muestran la estabilidad del H₂ en cada modelo molecular, en especial en el modelo GO-2C-O-C-4OH-H₂ con una energía de enlace de 0,3447 eV.

Tabla 10-3: Energía de enlace del H₂ a ambos lados de los diferentes modelos moleculares estables.

CÁLCULO DE ENERGÍA DE ENLACE	ENERGÍA DE ENLACE (eV)
ESTRUCTURA	
H ₂ -GP-H ₂	-0,9657
H ₂ .GO-4C-O-C-H ₂	0,5923
H ₂ .GO-8OH-H ₂	0,6013
H ₂ .GO-2C-O-C-4OH -H ₂	0,5454

Realizado por: Emilio Robalino.

En la tabla 10-3 se puede observar que el grafeno con H₂ a ambos lados posee una energía de enlace negativa lo que representa una energía de interacción repulsiva, mientras que en los demás modelos moleculares existe una energía de enlace positiva que demuestra la estabilidad del H₂ en cada modelo molecular elegido como estable en especial en el modelo H₂.GO-8OH-H₂ con una energía de enlace de 0,6013 eV.

CONCLUSIONES

- El software SIESTA permitió realizar los cálculos cuanto-mecánicos de la interacción del H₂ en grafeno puro y en los modelos moleculares del óxido de grafeno con la aproximación del gradiente localizado, gracias a su facilidad de manejo y velocidad de cálculo.
- Al realizar la optimización geométrica se muestra que la estructura más estable es el GO saturado al 100% solo con grupos hidroxilo con una energía mínima de **-4809,5235 eV**, este resultado concuerda con otros resultados experimentales donde muestran que tanto el GO funcionalizado con grupos OH como el GO funcionalizado con grupos hidroxilos y epóxidos al 100% son los más estables debido a la presencia de grupos funcionales (Boukhvalov, Katsnelson. 2008. p. 10697).
- El óxido de grafeno en sus configuraciones más estables muestran una capacidad de almacenamiento de H₂ a una distancia de 3 Å debido a sus energías de enlace positivas (GO-4C-O-C-H₂ = 0,5923 eV; G-8OH-H₂ = 0,6013 eV; GO-2C-O-C-4OH-H₂ = 0,5454 eV) demostrando la idoneidad del GO como prometedora nanoestructura para la adsorción del H₂, mientras que el grafeno puro muestra una energía de enlace negativa (GP-H₂ = -0,9657 eV), señalando la incapacidad del grafeno puro para almacenar.
- Comparando los resultados de este estudio, el grafeno puro no es un buen candidato para almacenar H₂, en cambio, el óxido de grafeno en todas sus configuraciones estables muestra adsorción del H₂, esto se debe a que los átomos de oxígeno presentes en el óxido de grafeno en forma de grupos funcionales, mejoran la interacción con el hidrógeno molecular, dada la electronegatividad del oxígeno.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda tomar como referencia el presente trabajo para posteriores estudios computacionales, teóricos y experimentales en el campo de la Nanociencia y Nanotecnología. Además continuar y dar seguimiento a este estudio para otras posibles aplicaciones del grafeno y óxido de grafeno.
- Con el fin de ahorrar recursos humanos, económicos y tiempo se recomienda realizar estudios computacionales antes, durante y/o después de la obtención de datos experimentales para comparar resultados y reforzar las conclusiones.
- Debido al uso en esta investigación de publicaciones científicas en inglés se recomienda el estudio de inglés técnico, haciendo énfasis en los términos científicos utilizados con frecuencia en las publicaciones, las cuales sirven de base para realizar todo tipo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

AREÁN, Carlos., Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives., Chemical Communications., no 6., 2008., pp. 668-681.

BONACCORSO, Francesco., et al., Graphene photonics and optoelectronics. Nature Photonics., vol. 4., no 9., 2010., pp. 611-622.

CONTE, M., PROSINI, P., Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials., Materials Science and Engineering: B., vol. 108., no 1., 2004., pp. 2-8.

CORRAL, I., GERMÁN, E., Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre grafeno., Bahia Blanca, Argentina : conamet., 2008., pp.1-2.

DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), Hidrogen Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program., Washington : FY., 2004., pp. 246-256.

DREIZLER, R., Density functional theory., An Approach to the many-Body Problem., Springer, Berlin., 1990., p. 302.

DYKSTRA, C., FRENKING, G., KIM, K., Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years., Indianapolis., Elsevier, Marzo de 2005., pp. 1047-1091.

EDA, Goki., FANCHINI, Giovanni., CHHOWALLA, Manish., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material., *Nature nanotechnology.*, vol. 3., no 5., 2008., pp. 270-274.

GÓMEZ, Cristina., et al., Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets., *Nano letters.*, vol. 7., no 11., 2007., pp. 3499-3503.

HE, X., et al., Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes., *Carbon.*, vol. 51., 2013., pp. 52-58.

HEYONG, H., et al., A new structural model for graphite oxide., *Chemical Physics Letters.*, vol. 287., no 1., 1998., pp. 53-56.

HOHENBERG, Pierre., KOHN, Walter., Inhomogeneous electron gas., *Physical review.*, vol. 136., no 3B., 1964., p. 864.

HU, Wenbing., et al., Graphene-based antibacterial paper., *Acs Nano.*, vol. 4., no 7., 2010., pp. 4317-4323.

HUANG, Han., et al., Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001)., *Acs Nano.*, vol. 2., no 12., 2008., pp. 2513-2518.

HUANG, H., CHEN, W., CHEN, S., & WEE, A., Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC (0001)., *Acs Nano.*, vol. 2., no 12., 2008., pp. 2513-2518.

INAGAKI, M., KIM, Y., ENDO, M., Graphene: preparation and structural perfection. *Journal of Materials Chemistry.*, vol. 21., no 10., 2011., pp. 3280-3294.

KATSNELSON, MIKHAIL I., Graphene: carbon in two dimensions., *Materials today.*, Vol. 10., 2007., pp. 20-27.

KATSNELSON., FASOLINO, A., Intrinsic ripples in graphene., *Nature materials.*, Vol. 6., 2007., pp. 858-861.

KOHN, Walter., SHAM, Lu Jeu., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review.*, vol. 140., no 4., 1965., p. A1133.

LAMONTE, Kevin., et al., Molecular Dynamics Simulations of H₂ Adsorption in Tetramethyl Ammonium Lithium Phthalocyanine Crystalline Structures., *The Journal of Physical Chemistry B.*, vol. 112., no 49., 2008., pp. 15775-15782.

LARRÉ, C., SALDIVAR, J., El Grafeno. Propiedades y Aplicaciones., Asunción, Paraguay ., 2012., pp. 4-5.

LI, X., ZHU, Y., BORYSIK, M., Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications., *Nano Lett.*, Vol. 9., 2009., p. 4359.

LIEB, E., Improved lower bound on the indirect Coulomb energy., *International Journal of Quantum Chemistry.*, vol. 19., no 3., 1981., pp. 427-439.

LOPEZ, I., VOLPE, M., BRIZUELA, G., Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno sobre grafeno., Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS)., CONAMET., 2008., pp. 1-2.

MARCANO, D., et al., Improved synthesis of graphene oxide., ACS nano., vol. 4., no 8., 2010., pp. 4806-4814.

MIN, Y., et al., Enhanced chemical interaction between TiO² and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue., Chemical Engineering Journal., vol. 193., 2012., pp. 203-210.

NOVOSELOV, K., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films., science., vol. 306., no 5696., 2004., pp. 666-669.

ORDEJÓN, P., Linear scaling ab initio calculations in nanoscale materials with SIESTA., physica status solidi (b), vol. 217., no 1., 2000., pp. 335-356.

PARK, S., RUOFF, R., Chemical methods for the production of graphenes., Nature nanotechnology., vol. 4., no 4., 2009., pp. 217-224.

PARR, Robert G., YANG, Weitao., Density-functional theory of atoms and molecules., Oxford university press., 1989., p. 47.

PARR, R. G., YANG, W., Density-functional theory of atoms and molecules., International series of monographs on chemistry (16), 1989., p. 51.

PERDEW, J., SCHMIDT, K., Jacob's ladder of Density functional approximations for the exchange-correlation energy., En DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND ITS APPLICATION TO MATERIALS., AIP Publishing., 2001., p. 1-20.

PERDEW, John P., SCHMIDT, Karla., Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy., En American Institute of Physics Conference Series., 2001., pp. 1-20.

RODRIGUEZ, C., & VASILIEVNA, O., Propiedades y aplicaciones del grafeno., Ingenierías., vol. 11., no 38., 2008., p. 2

SINGH, V., et al., Graphene based materials: past, present and future., Progress in Materials Science., vol. 56., no 8., 2011., pp. 1178-1271.

TAKEUCHI, Naboru., Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un nuevo mundo átomo por átomo., Fondo de Cultura Economica., 2012., p. 25.

TERRONES, Mauricio., et al., Graphene and graphite nanoribbons: Morphology., properties, synthesis, defects and applications., Nano Today., vol. 5., no 4., 2010., pp. 351-372.

TORRES, F., et al., Theoretical Study of Molecular Hydrogen Adsorption in Mg-Exchanged Chabazite: J Chem Phys., 2005., pp. 2505-2513.

WANG, Lu., LEE, Kyuho y SHENBAI, B., Graphene Oxide as an Ideal Substrate for Hydrogen Storage., China : ACSNANO., 2009., pp. 2995-2996.

WILLIAM, S., HUMMER, JR., RICHARD, E., Preparation of the graphitic oxide., 1958., p. 1339.

ZHANG, Y., et al., Computational investigation of adsorption of molecular hydrogen on lithium-doped corannulene., The Journal of Physical Chemistry B., vol. 110., no 45., 2006., pp. 22532-22541.

ZHAO, Jinping., et al., Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films., ACS nano., vol. 4., no 9., 2010., pp. 5245-5252.

ZHOU, Li., Progress and problems in hydrogen storage methods., Renewable and Sustainable Energy Reviews., vol. 9., no 4., 2005., pp. 395-408.

ZÜTTEL, Andreas., Hydrogen storage methods., Naturwissenschaften., vol. 91., no 4., 2004., pp. 157-172.

ANEXOS

ANEXO A: CALCULOS SIESTA

- **Input**

```
NumberOfAtoms 18
SpinPolarized yes
#FixSpin .true.
#TotalSpin
NumberOfSpecies 3

%block ChemicalSpeciesLabel
1 6 c
2 8 o
3 1 h
%endblock ChemicalSpeciesLabel

PAO.BasisSize dzp
PAO.EnergyShift 0.02 Ry

MeshCutoff 400 Ry
MaxSCFIterations 250
DM.NumberPulay 3
DM.Tolerance 1e-09
WriteDenchar .true.

%block ProjectedDensityOfStates
-10.0 10.0 0.200 500 eV
%endblock ProjectedDensityOfStates
NetCharge 0.00

%block BandLines
1 1.000 1.000 1.000 L
20 0.00 0.00 0.00 \Gamma
25 2.00 0.000 0.00 X
30 2.00 2.00 2.00 \Gamma
%endblock BandLines

LongOutput .true.
WriteCoorXmol .true.
LatticeConstant 1 Ang
%block LatticeVectors
15.45267141 0.0 0.0
0.0 10.45951214 0.0
0.0 0.0 11.50527662
%endblock LatticeVectors

#UseSaveData .true.
%block kgrid_Monkhorst_Pack
```



```

1 0 0 0.0
  0 1 0 0.0
  0 0 1 0.0

%endblock kgrid_Monkhorst_Pack
WriteMDXmol .true.
AtomicCoordinatesFormat Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
0.71000000  1.22975607  0.00000000  1
0.71000000  -1.22975607  0.00000000  1
-0.71000000  1.22975607  0.00000000  1
-0.71000000  -1.22975607  0.00000000  1
-0.00000198  -1.22975607  1.24129079  2
-0.00000198  1.22975607  1.24129079  2
2.82140000  0.00000000  0.00000000  1
1.42000000  0.00000000  0.00000000  1
-2.82140000  0.00000000  0.00000000  1
-1.42000000  0.00000000  0.00000000  1
2.82140000  0.00277267  1.42999731  2
3.72633576  0.00374633  1.75045061  3
1.42000000  -0.06803013  -1.42838087  2
2.31503952  0.05003938  -1.75482205  3
-1.42000000  0.02706926  -1.42974377  2
-2.32490198  0.02531003  -1.75028910  3
-2.82140000  -0.00002764  1.43000000  2
-3.72633565  -0.00060254  1.75045457  3
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies

```

- **XYZ Coordinates**

18

```

C      0.709539    1.229867    0.001231
C      0.709505   -1.229940    0.001385
C     -0.709540    1.229909    0.001328
C     -0.709508   -1.229895    0.001277
O     -0.000048   -1.230287    1.241484
O      0.000043    1.230293    1.241473
C      2.822567    0.000087    0.002964
C      1.420774   -0.000039   -0.002930
C     -2.822566   -0.000029    0.002976
C     -1.420785    0.000019   -0.002939
O      2.821793    0.002753    1.429392
H      3.731648    0.003798    1.753342
O      1.419248   -0.068014   -1.430039
H      2.320556    0.050455   -1.756257
O     -1.419230    0.027053   -1.431395
H     -2.330491    0.025255   -1.751645
O     -2.821794   -0.000023    1.429392
H     -3.731651   -0.000595    1.753350

```

- KeyOutputs

Total energy (eV): -3882.1018

```
Positions and forces
  Positions (Ang)                Forces (eV/Ang)
C 0.71000000 1.22975607 0.00000000 -1.157170 0.278199 3.085653
C 0.71000000 -1.22975607 0.00000000 -1.241469 -0.461340 3.474095
C -0.71000000 1.22975607 0.00000000 1.152828 0.382621 3.329182
C -0.71000000 -1.22975607 0.00000000 1.234636 -0.348853 3.202334
O -0.00000198 -1.22975607 1.24129079 -0.154463 -1.774312 0.644569
O -0.00000198 1.22975607 1.24129079 0.150916 1.792077 0.609491
C 2.82140000 0.00000000 0.00000000 2.925393 0.218851 7.431323
C 1.42000000 0.00000000 0.00000000 1.941295 -0.096815 -7.347021
C -2.82140000 0.00000000 0.00000000 -2.924370 -0.073393 7.462978
C -1.42000000 0.00000000 0.00000000 -1.967662 0.046799 -7.368572
O 2.82140000 0.00277267 1.42999731 1.312721 -0.066583 -2.021419
H 3.72633576 0.00374633 1.75045061 1.120270 0.010810 0.609637
O 1.42000000 -0.06803013 -1.42838087 -2.511177 0.055226 -5.538364
H 2.31503952 0.05003938 -1.75482205 1.163375 0.087739 -0.302614
O -1.42000000 0.02706926 -1.42974377 2.573875 -0.052928 -5.516938
H -2.32490198 0.02531003 -1.75028910 -1.178637 -0.011708 -0.285844
O -2.82140000 -0.00002764 1.43000000 -1.317495 0.014047 -2.031566
H -3.72633565 -0.00060254 1.75045457 -1.120922 0.001654 0.610539
```

Spin up electrons: 36.000 down: 36.000

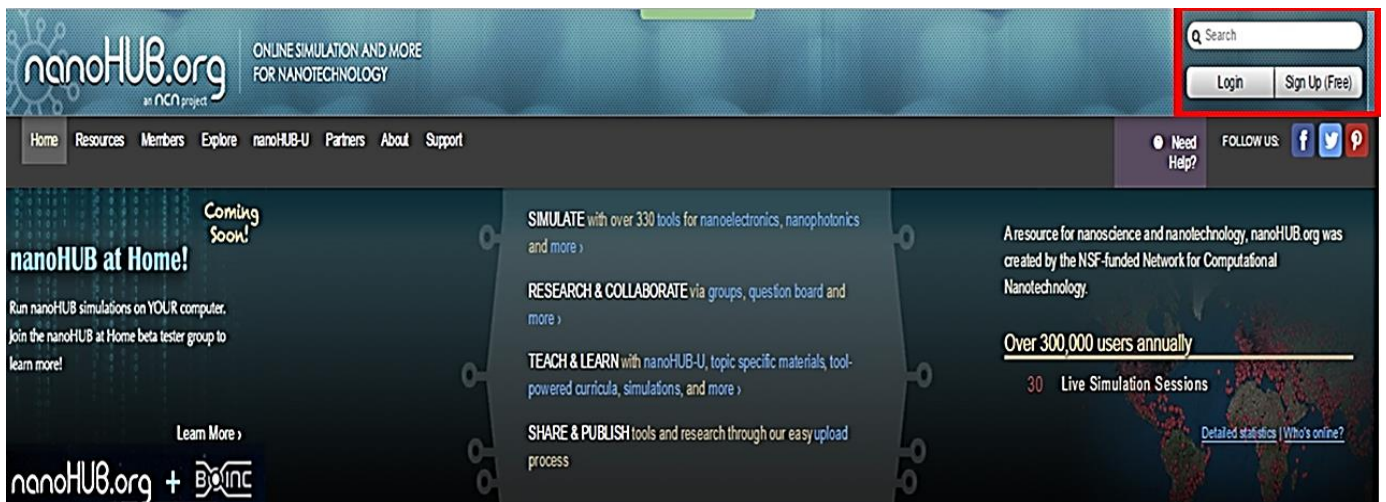
ANEXO B: USO DE SIESTA EN NANOHUB

Nanohub es un recurso para la nanociencia y la nanotecnología, que fue creado por la Red, financiado por la NSF (National Science Foundation) para la nanotecnología computacional. Siesta es uno de los paquetes computacionales que posee nanohub para el estudio de nanosistemas.

A continuación se detallará los pasos a seguir para el uso de Siesta en nanohub:

1.- Para el uso de Siesta en nanohub es necesario la creación de una cuenta en la siguiente página:

<https://nanohub.org>



En la parte superior derecha (cuadro rojo) se da un click en Sign Up (free) para poder efectuar el ingreso de datos personales:

Registration form for nanohub.org. The form is divided into several sections:

- Login Information:** Includes fields for 'User Login' (REQUIRED), 'Password' (REQUIRED), and 'Confirm Password' (REQUIRED). A note states: 'Combination of lowercase letters and numbers. No spaces or punctuation.' A list of password requirements is provided: 'Must contain at least 1 letter', 'Must contain at least 1 number or punctuation mark', 'Must be at least 8 characters long', 'Must not contain easily guessed words', 'Must not contain your name or parts of your name', and 'Must not contain your username'.
- Contact Information:** Includes fields for 'First Name' (REQUIRED), 'Middle Name', 'Last Name', 'Valid e-mail' (REQUIRED), and 'Confirm e-mail' (REQUIRED). A yellow warning box states: 'Important! You must confirm receipt of confirmation e-mail from support@nanohub.org in order to complete registration.'
- ORCID:** A section for 'Open Researcher and Contributor ID (ORCID)' with a 'Find your ID' button. A note says: 'ORCID provides a persistent digital identifier that distinguishes you from every other researcher and supports automated linkages between you and your professional activities ensuring that your work is recognized and citable.'
- Receive Email Updates:** A dropdown menu to 'Select email options'.
- Human Check:** A CAPTCHA section with a '2537' image and a text input field: 'Please enter the following characters you see into the textbox below.'
- Terms & Conditions:** A checkbox labeled 'REQUIRED' with the text 'Yes, I have read and agree to the terms of Use.' and a 'Create Account' button.

Al ingresar sus datos la cuenta será confirmada en el correo electrónico utilizado para su creación.

2.- Una vez abierta la cuenta en nanohub, se procede a ingresar a Siesta de la siguiente manera:

- En la parte superior izquierda se procede a dar click en resources (cuadro rojo).

The screenshot shows the nanoHUB.org user interface. At the top, the navigation bar includes 'Home', 'Resources' (highlighted with a red box), 'Members', 'Explore', 'nanoHUB-U', 'Partners', 'About', and 'Support'. The user's name 'Emilio José Robalino Trujillo' is displayed in the top right. The main dashboard area is divided into three columns: 'My Sessions' (showing 'No active sessions found'), 'Resources' (listing categories like Learning Modules, Teaching Materials, etc.), and 'Polls' (with a poll about nanoHUB.org usage). A sidebar on the left contains navigation options like Profile, Account, Blog, etc.

- Al dar click en resources se abrirá varias opciones de las cuales se dará click en Tools. En Tools se procederá de la columna de la mitad (Resources) a elegir la opción Siesta:

The screenshot shows the 'Resources: Tools' page. At the top, there are navigation options 'Browse by Tags' and 'Browse Visually'. Below that, there is a 'Type: Tools' dropdown and a 'Go' button. The main content area is a table with columns for 'Tag', 'Resources', and 'Info'. The 'Resources' column is sorted by title. The 'SIESTA' resource is highlighted with a red box and a red arrow. The 'Info' column for 'SIESTA' is currently empty, showing 'Select a resource to see details.'

- Al darle click en la opción Siesta debemos seleccionar la opción Launch Tool:

Resources: Tools

Start a new Tool

Browse by
TagsBrowse
VisuallyType: Tools


Tag	Resources	Sort by Title	Info
superlattice (1)	> Semiconductor Doping	>	SIESTA
Superlattices (1)	> Series and Parallel	>	Use SIESTA to perform electronic structure calculations Learn more >
Superlubricity (1)	> SEST	>	Launch Tool
Surface energy (1)	> SIESTA	>	8.8 RANKING
surface science (1)	> Simple Photonic Crystals	>	Advanced-Expert
surfaces (1)	> Simulation and Admittance Analysis...	>	NCN Supported
surfactants (1)	> Simulator for a T-stub transistor in...	>	691 users, detailed usage
switchbox (1)	> Small Molecules in Intense Lasers...	>	30 users in 5 classes
symbolic thermodynamics (1)	> SMC	>	0 Citation(s)
Synthetic Biology (1)	> Solar PV	>	2 questions (Ask a question)
system performance (1)	> Spice3f4	>	0 review(s) (Review this)
systems biology (1)	> Spin Coupled Quantum Dots	>	0 wish(es) (New Wish)
tag check (1)	> Stick2D	>	Share: f t g+ ...
TCAD (3)	> StrainBands	>	
teaching (1)	> Stretching simulation of an...	>	

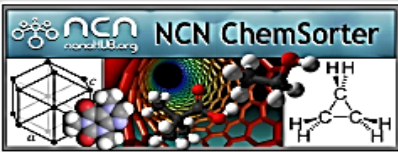
- Al seleccionar la opción Launch Tool se ingresará a Siesta.

SIESTA
Terminate
Keep for later

1 Chemical Input → 2 Simulation Settings → 3 Simulate
About this tool
Questions ?

Load Chemical
Chemical Coordinates


A linear-scaling density-functional method



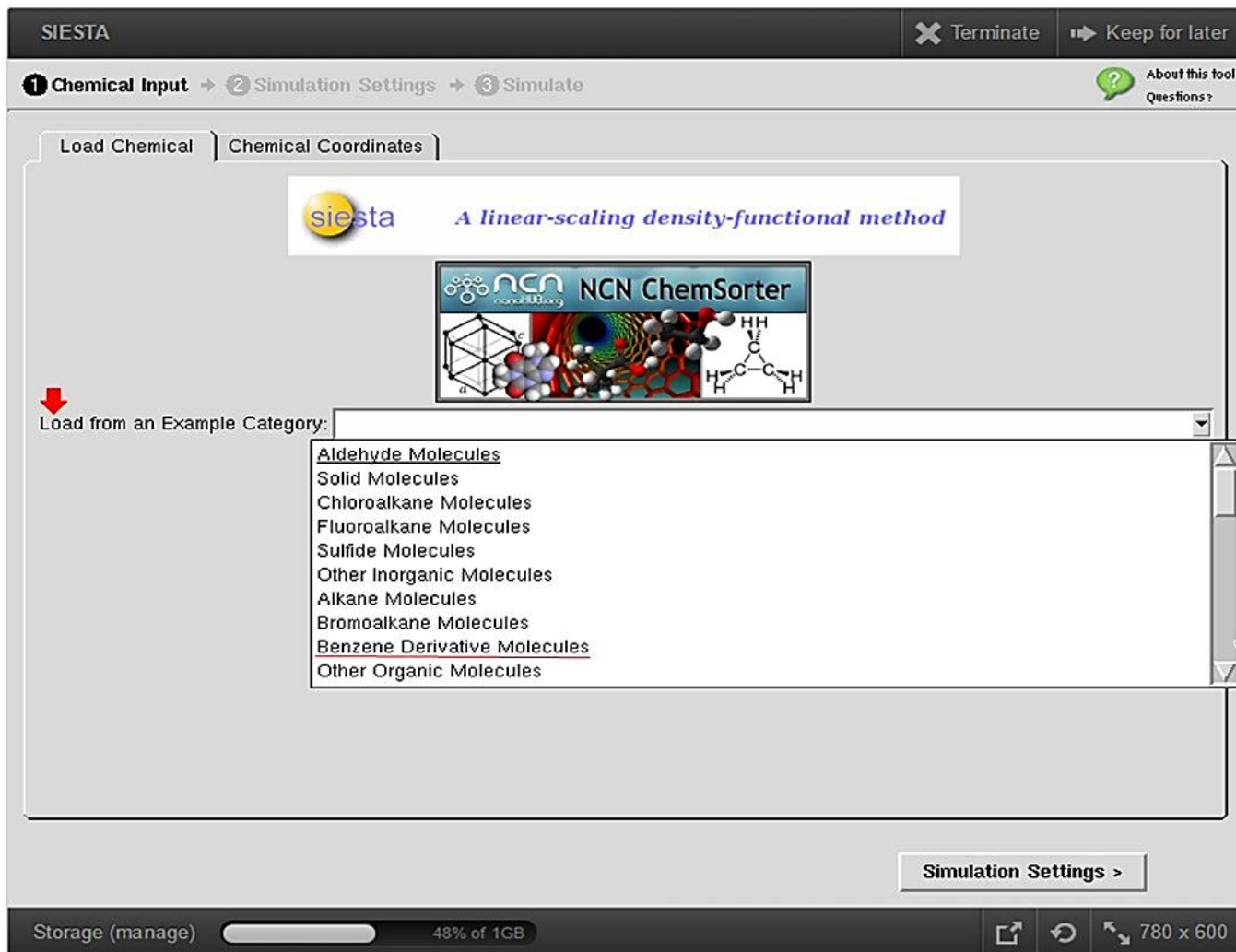
Load from an Example Category:

Simulation Settings >

Storage (manage)
48% of 1GB
780 x 600

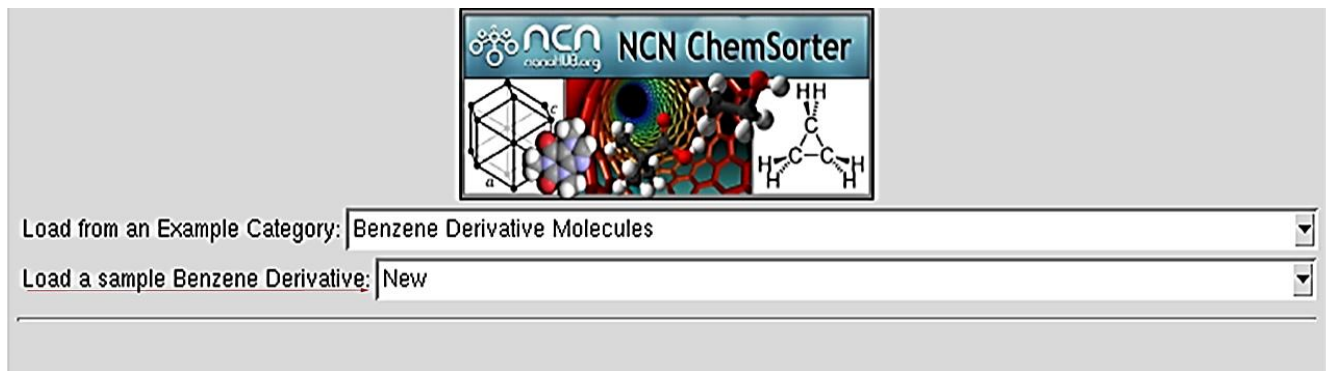
3.- Para realizar cálculos en Siesta debemos realizar lo siguiente:

- a) En Chemical Input se debe elegir la categoría o clase de molécula que deseamos calcular en Siesta en la opción “Load from an Example Category”.
Por ejemplo se elegirá la opción “Benzene Derivates Molecules”.



The screenshot shows the SIESTA web interface. At the top, there are buttons for 'Terminate' and 'Keep for later'. Below that, a progress bar indicates the current step is '1 Chemical Input', with '2 Simulation Settings' and '3 Simulate' following. The main area is titled 'Load Chemical' and contains a 'Load from an Example Category:' dropdown menu. The dropdown is open, showing a list of categories: Aldehyde Molecules, Solid Molecules, Chloroalkane Molecules, Fluoroalkane Molecules, Sulfide Molecules, Other Inorganic Molecules, Alkane Molecules, Bromoalkane Molecules, Benzene Derivative Molecules, and Other Organic Molecules. A red arrow points to the dropdown menu. The background features the SIESTA logo and the NCN ChemSorter logo.

Una vez seleccionada la opción Benzene Derivates Molecules se abrirá un nuevo recuadro “Load a sample Benzene Derivate”.



This screenshot shows a close-up of the 'Load from an Example Category:' dropdown menu, which now displays 'Benzene Derivative Molecules'. Below it, a new dropdown menu labeled 'Load a sample Benzene Derivate:' is open, showing the option 'New'. The background includes the NCN ChemSorter logo and various molecular models.

En Load a sample Benzene Derivates se carga las coordenadas de la molécula que se desee calcular seleccionando “Upload”.

SIESTA ✕ Terminate ▶▶ Keep for later

1 Chemical Input → 2 Simulation Settings → 3 Simulate ? About this tool Questions?

Load Chemical | Chemical Coordinates

siesta *A linear-scaling density-functional method*

ncn nanoHUB.org **NCN ChemSorter**

Load from an Example Category: Benzene Derivative Molecules

Load a sample Benzene Derivative: **New**

- New
- Upload...**
- Download
-
- C6H5; phenyl
- C12H10; biphenyl

Al seleccionar Upload aparecerá un recuadro y se seleccionará “Copy/paste text” para poder ingresar las coordenadas moleculares y luego se dará click en Upload.

nanoHUB.org ONLINE SIMULATION AND MORE FOR NANOTECHNOLOGY
an NCN project

Upload

Use this form to upload data for SIESTA. If you don't specify a file for a particular input, that input won't be modified by the Upload operation.

Input XYZ Coordinates:

Upload a file Copy/paste text

```

12
C          -0.47854785    0.16501650    0.00000000
C          0.91661215    0.16501650    0.00000000
C          1.61415015    1.37276750    0.00000000
C          0.91649615    2.58127650   -0.00119900
C          -0.47832885    2.58119850   -0.00167800
C          -1.17592985    1.37299250   -0.00068200
C          -1.02830685   -0.78730050   0.00045000
H          1.46612015   -0.78749650   0.00131500
  
```

Upload

Al cargarse las coordenadas de la molécula se seleccionará la opción Chemical Coordinates.

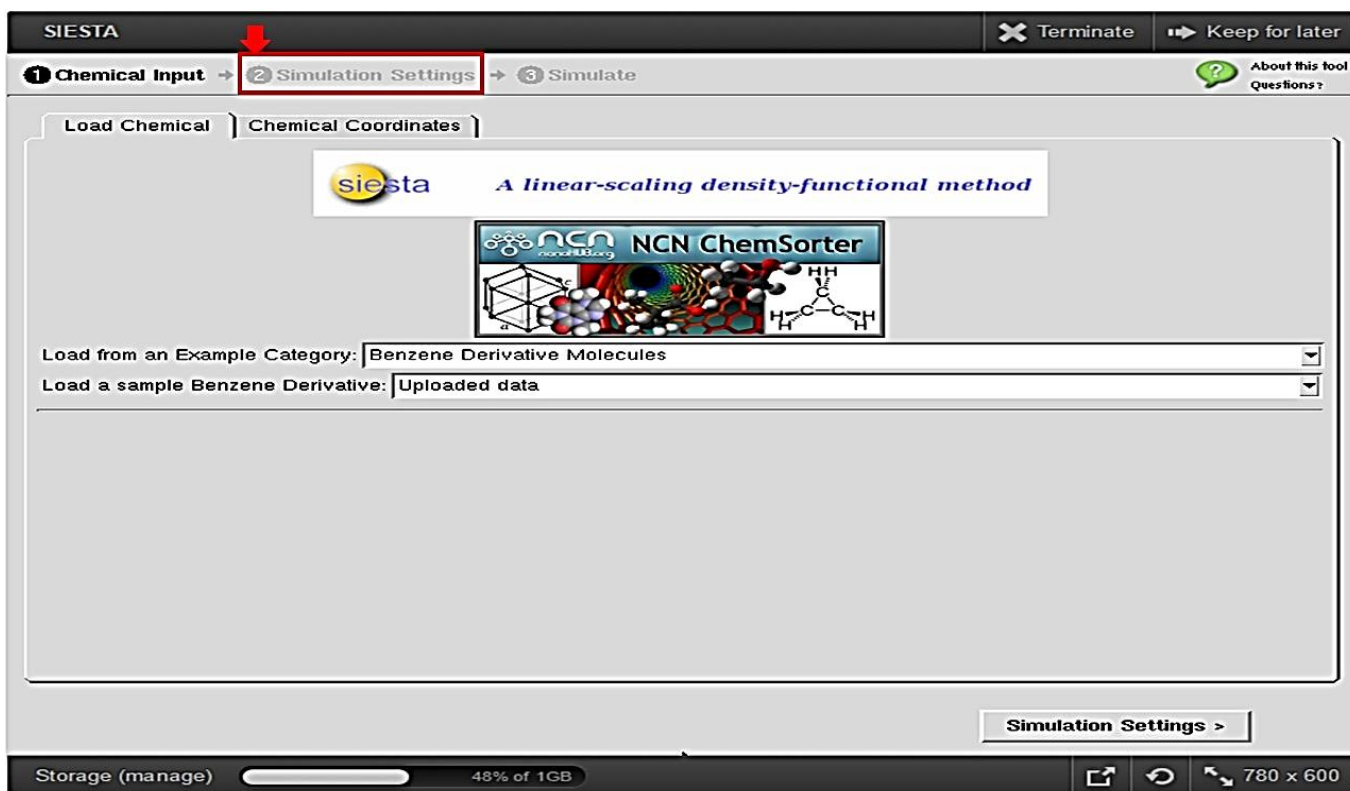
The screenshot shows the SIESTA web interface. At the top, there are buttons for 'Terminate' and 'Keep for later'. Below that, a progress bar indicates the current step is 'Simulation Settings' (step 2 of 3). The main area has a 'Load Chemical' tab with 'Chemical Coordinates' selected. Below this, there are logos for 'siesta' and 'NCN ChemSorter'. Two dropdown menus are visible: 'Load from an Example Category:' set to 'Benzene Derivative Molecules' and 'Load a sample Benzene Derivative:' set to 'Uploaded data'. At the bottom, there is a 'Simulation Settings >' button and a storage indicator showing '48% of 1GB'.

Esta opción me permite indicar si voy a trabajar con un sólido o una molécula.

The screenshot shows the SIESTA web interface with the 'Solid or Molecule' dropdown menu open. The 'Molecule' option is selected. Below the dropdown, the 'Input XYZ Coordinates' field is populated with a list of atoms and their coordinates. The list is as follows:

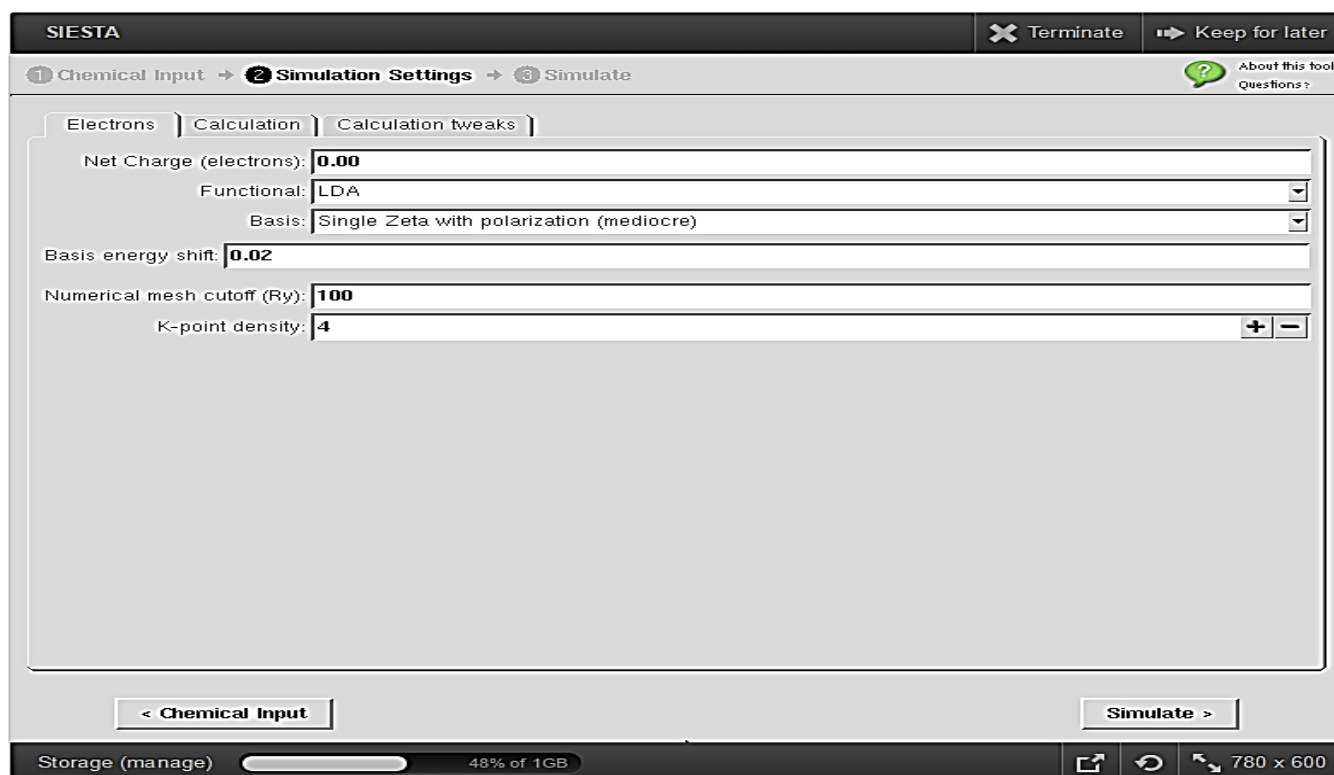
Atom	x	y	z
C	0.91661215	0.16501650	0.00000000
C	1.61415015	1.37276750	0.00000000
C	0.91649615	2.58127650	-0.00119900
C	-0.47832885	2.58119850	-0.00167800
C	-1.17592985	1.37299250	-0.00068200
H	-1.02830685	-0.78730050	0.00045000
H	1.46612015	-0.78749650	0.00131500
H	2.71383015	1.37284750	0.00063400
H	1.46669615	3.53341950	-0.00125800
H	-1.02845085	3.53347950	-0.00263100
H	-2.27553385	1.37317550	-0.00086200

b) Al terminar de ingresar los datos de la molécula, empezamos con la “Simulation Settings”.

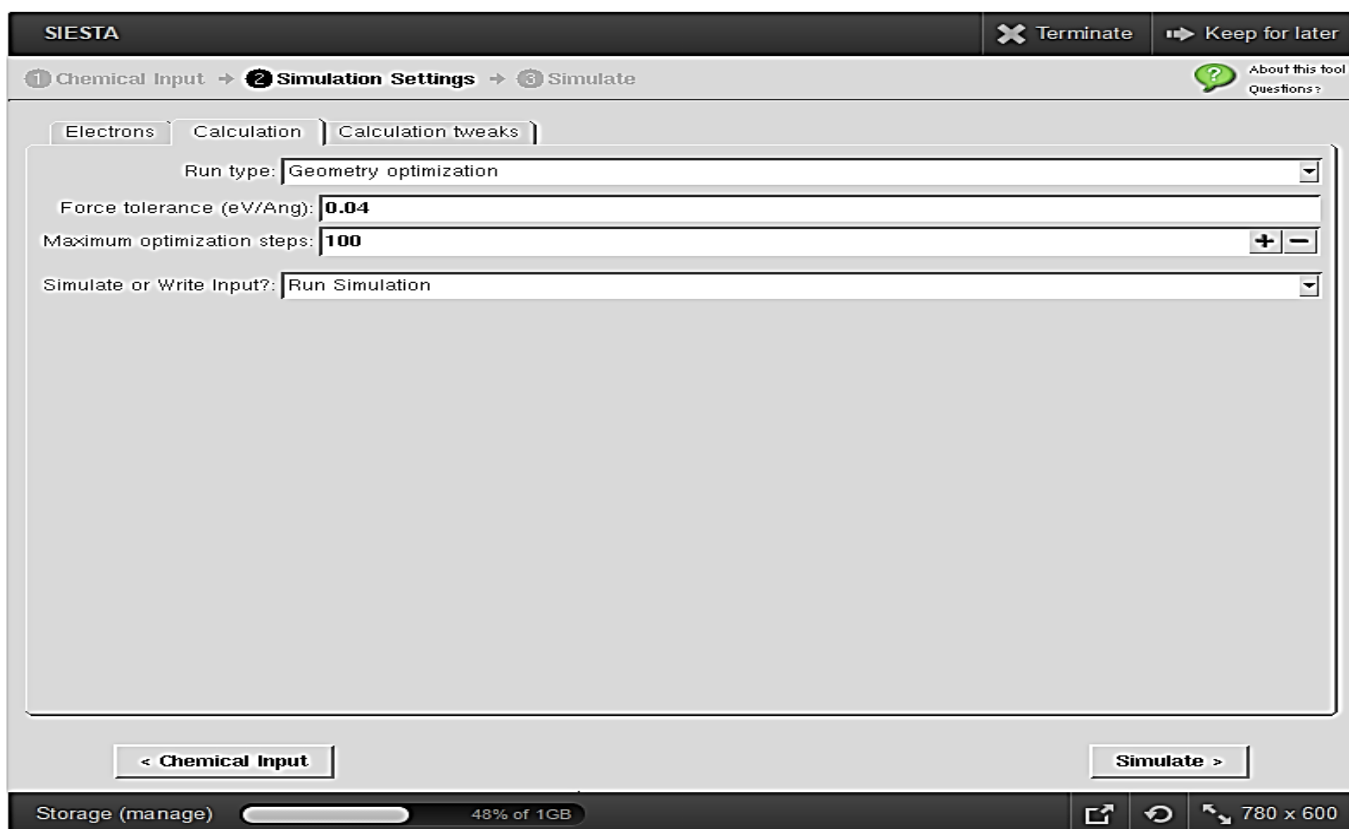


En “Simulation Settings” existen tres opciones para poner todos los parámetros que necesitamos para realizar los cálculos:

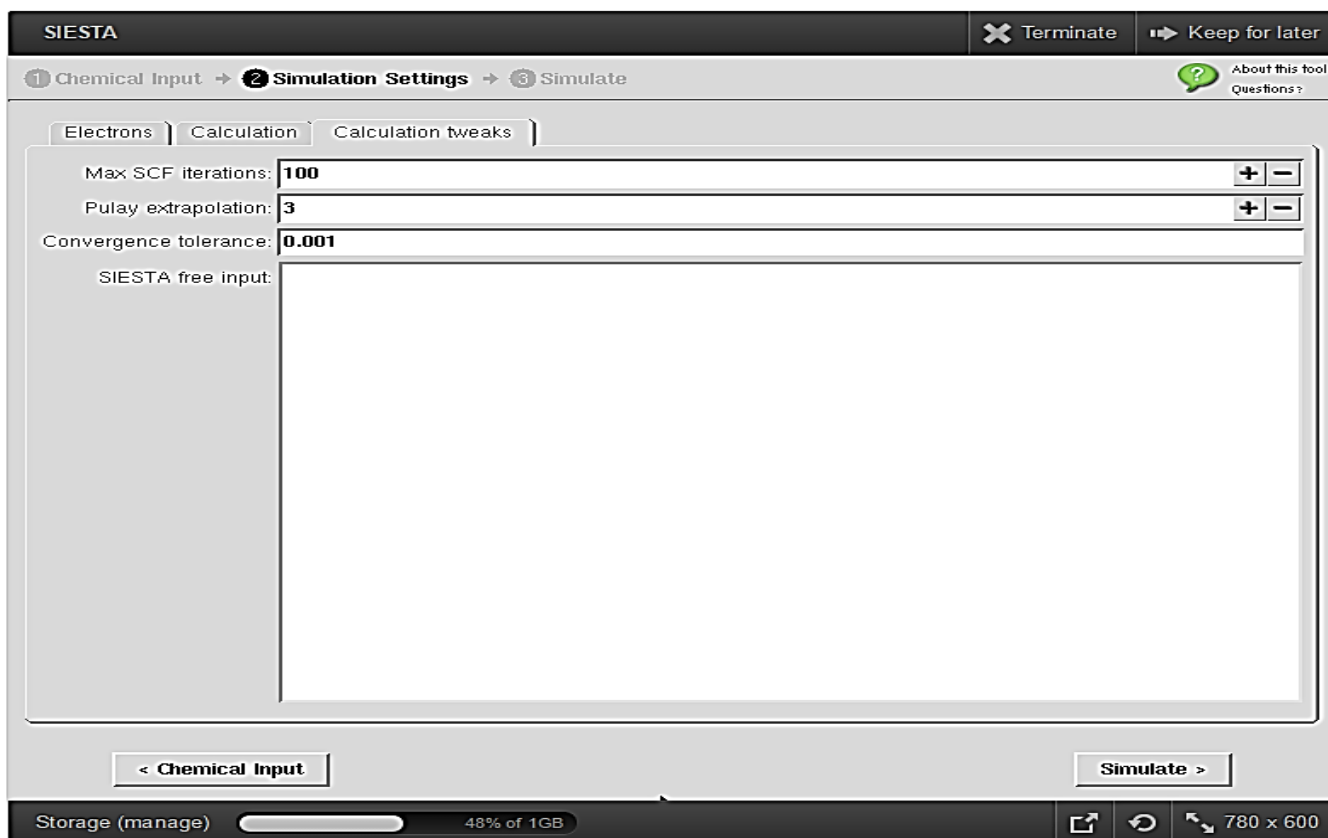
- Electrons



- Calculation



- Calculation tweaks



- c) Al escribir todos los parámetros, por último se da click en “Simulate” para correr los cálculos.

The screenshot displays the SIESTA web interface. At the top, the title bar reads "SIESTA" and includes buttons for "Terminate" and "Keep for later". Below the title bar, a navigation menu shows three steps: "1 Chemical Input", "2 Simulation Settings", and "3 Simulate". The "3 Simulate" step is highlighted with a red box and a red arrow pointing to it. To the right of the navigation menu is a "Questions?" icon. The main content area has two tabs: "Load Chemical" and "Chemical Coordinates". Below the tabs, there is a banner for "siesta A linear-scaling density-functional method" and a logo for "NCN ChemSorter". Underneath, there are two dropdown menus: "Load from an Example Category:" with the value "Benzene Derivative Molecules" and "Load a sample Benzene Derivative:" with the value "Uploaded data". At the bottom right of the main content area, there is a "Simulation Settings >" button. The bottom status bar shows "Storage (manage)" with a progress indicator at "48% of 1GB", and system icons for window management and a resolution of "780 x 600".