



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**ESTUDIO CUANTO-MECÁNICO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE LA INTERACCIÓN
DE RADÓN (^{222}Rn) CON GRAFENO**

TRABAJO DE TITULACIÓN

TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Presentado previo a la obtención del título de:

BIOFÍSICO

AUTOR: PEDRO IVAN BORJA URREA

TUTOR: Dr. RICHARD PACHACAMA

RIOBAMBA-ECUADOR

2018

© 2018, **Pedro Ivan Borja Urrea**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

El tribunal de Trabajo de titulación certifica que: El trabajo de investigación: ESTUDIO CUANTO-MECÁNICO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE LA INTERACCIÓN DE RADÓN (^{222}Rn) CON GRAFENO, de responsabilidad del Señor Pedro Ivan Borja Urrea , ha sido minuciosamente revisado por los miembros del Tribunal, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Richard Pachacama.

**DIRECTOR DEL TRABAJO
DE TITULACIÓN**

Dr. Cristian Vacacela.

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Dr. Bolívar Flores.

PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Yo Pedro Ivan Borja Urrea, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Pedro Ivan Borja Urrea

020228351-1

DEDICATORIA

A Dios, a mi madre Isabel Urrea y a mi padre Ángel Borja por su infinito apoyo, a mis hermanas y hermanos que me brindaron su amor y confianza constantemente, a mi esposa e hija por dedicarme a diario su amor incondicional, A todos mis amigos con los cuales he compartido momentos inolvidables.

Pedro

AGRADECIMIENTO

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y a cada uno de los docentes de la carrera de Biofísica por impartir sus conocimientos, al Dr. Richard Pachacama y PhD. Cristian Vacacela, quienes con sus conocimientos y experiencias supieron guiarme para el desarrollo de mi trabajo de titulación.

Pedro

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xiii	
ABSTRACT.....	xiv	
INTRODUCCIÓN	1	
CAPITULO I		
1	MARCO REFERENCIAL	2
1.1	Identificación del problema.....	2
1.2	Formulación del Problema	2
1.3	Justificación	3
1.4	Antecedentes	3
1.5	Objetivos	5
1.5.1	Objetivo General	5
1.5.2	Objetivos Específicos	5
CAPITULO II		
2	MARCO TEÓRICO	6
2.1	Radón (^{222}Rn)	6
2.2	Grafeno	6
2.3	Teoría del Funcional de la Densidad	7
2.4	Fundamentación Teórica.....	8
2.5	Los Teoremas de Hohenberg – Kohn	9
2.6	El formalismo de Kohn- Sham.....	11
2.7	El ciclo auto-consistente de Kohn-Sham	13
2.8	Aproximaciones DFT	14
2.9	Intercambio y correlación	14
2.10	Abinit.....	16

CAPITULO III

3	METODOLOGÍA Y MODELOS	17
3.1	Construcción de las superceldas de grafeno 4x4	17
3.2	Interacción del radón con las diferentes estructuras moleculares de grafeno...	20
3.3	Método computacional.....	23
3.4	Cálculo de la energía de Adsorción y densidades de estados	24

CAPITULO IV

4	ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS	26
4.1	Resultados y Discusión.....	26
4.1.1	Cálculos DFT a nivel de aproximación de gradiente generalizado (GGA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.	26
4.1.2	Cálculos DFT a nivel de aproximación de densidad local (LDA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.	28
4.1.3	Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.	29
4.1.4	Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con las estructuras moleculares de grafeno con sus respectivas vacancias y el radón.	32
4.1.5	Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con la estructura molecular de óxido de grafeno y radón.	33
4.1.6	Densidad de estados (DOS)	34

CONCLUSIONES.....	38
--------------------------	-----------

RECOMENDACIONES.....	39
-----------------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con GGA	26
Tabla 2-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con LDA	28
Tabla 3-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con vdW-GGA	29
Tabla 4-4: Energías y distancias de adsorción en el sitio C con las respectivas vacancias.....	32
Tabla 5-4: Energías y distancias de adsorción en el sitio C con óxido de grafeno	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Estructura del grafeno	7
Figura 2-2: Diagrama de flujo del Procedimiento coherente de Kohm Sham	12
Figura 3-3: Supercelda de grafeno 4x4 con 32 átomos de carbono	17
Figura 4-3: Sitios de adsorción de átomos y moléculas sobre grafeno	18
Figura 5-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V1.....	18
Figura 6-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V2.....	19
Figura 7-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V3.....	19
Figura 8-3: Oxido de grafeno con un grupo epóxido.....	20
Figura 9-3: Supercelda de grafeno 4x4 con el radón en el sitio C a una distancia de 3.8 Å... 20	
Figura 10-3: Supercelda de grafeno 4x4 con el radón en el sitio T a 3.8 Å de distancia..... 21	
Figura 11-3: Supercelda de grafeno 4x4 con el radón en el sitio B a 3.8 Å de distancia 21	
Figura 12-3: Grafeno con una vacancia V1 y el radón en C a 3.8 Å de distancia 22	
Figura 13-3: Grafeno con una vacancia V2 y el radón en C a 3.8 Å de distancia 22	
Figura 14-3: Grafeno con una vacancia V3 y el radón en C a 3.8 Å de distancia 22	
Figura 15-3: Oxido de grafeno con un grupo epóxido y el radón en C a 3.8 Å de distancia.... 23	
Figura 16-3: Estructura molecular estable para el cálculo de densidad de estados con LDA .. 24	
Figura 17-3: Estructura molecular estable para el cálculo de densidad de estados con GGA .. 25	

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con LDA.....	27
Gráfico 2-4: Distancias de adsorción en los sitios C, T y B con LDA.....	27
Gráfico 3-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con GGA.	28
Gráfico 4-4: Distancia de adsorción en los sitios C, T y B con GGA.....	29
Gráfico 5-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con VdW-GGA.	30
Gráfico 6-4: Distancia de adsorción en los sitios C, T y B con vdW-GGA.....	30
Gráfico 7-4: Comparación de las energías de adsorción en el sitio más estable C.	31
Gráfico 8-4: Comparación de las distancias de adsorción en el sitio más estable.	31
Gráfico 9-4: Energías de adsorción con las diferentes vacancias.	32
Gráfico 10-4: Comparación de las energías de adsorción en el sitio C con las diferentes estructuras moleculares.	33
Gráfico 11-4: Comparación de las distancias de adsorción en el sitio C con las diferentes estructuras moleculares.	34
Gráfico 12-4: Densidad de estados del grafeno intrínseco.....	34
Gráfico 13-4: Densidad de estados del grafeno/radón con LDA.	35
Gráfico 14-4: Densidad de estados del grafeno/radón con GGA.....	35
Gráfico 15-4: Comparación de las densidades de estado del grafeno intrínseco y grafeno/radón.....	36

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A: Coordenadas de la supercelda de grafeno 4x4.

Anexo B: Input para los cálculos DFT de las optimizaciones geométricas.

Anexo C: Input para los cálculos de densidades de estado.

Anexo D: Posters de la investigación presentados en congresos internacionales.

LISTA DE ABREVIATURAS

Rn:	Radón
Po:	Polonio
DFT:	Teoría del funcional de la densidad, siglas en inglés
LDA:	Aproximación de densidad local, siglas en inglés
GGA:	Aproximación de gradiente generalizado, siglas en inglés
GO:	Oxido de grafeno, siglas en inglés
V_{ext} :	Potencial externo
HK:	Hohenberg-Kohn
V_{eff} :	Potencial efectivo
KS:	Kohn-Sham
V_{KS} :	Potencial de Kohn-Sham
V_{xc} :	Potencial de intercambio y correlación
Å:	Angstroms
DOS:	Densidades de estado, siglas en inglés
E_{ads} :	Energía de adsorción
vdW-GGA:	Interacciones de van der Waals-aproximación de gradiente generalizado
ETOTAL:	Energía Total
eV:	Electronvolts
meV:	Milielelectronvolts
E_F :	Energía de Fermi

RESUMEN

El objetivo fue realizar un estudio cuanto-mecánico de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción de Radón (^{222}Rn) con grafeno. Los cálculos fueron realizados con la teoría del funcional de densidad (DFT), usando la aproximación de densidad local (LDA), aproximación de gradiente generalizado (GGA) y un funcional híbrido (vdW-GGA). Se analizó la interacción Radón/grafeno en tres sitios conformacionales: C (Centro de un hexágono), T (Sobre un átomo de carbono) y B (sobre un enlace entre átomos de carbono). Para tomar en cuenta los defectos topológicos se consideró vacancias cercanas al sitio C, y para considerar el bajo grado de oxidación, se usó el óxido de grafeno. Mediante la energía de enlace se determinó que el sitio más estable para la adsorción del radón es en la posición C, independiente de la estructura molecular considerada. Los resultados obtenidos con los funcionales fueron los siguientes: con LDA se obtuvo una energía de adsorción de -841.8 meV a una distancia de 3.56 Å, con GGA se obtuvo una energía de enlace de -722.5 meV y una distancia de 4.16 Å, finalmente, considerando la interacción de van der Waals la energía de enlace obtenida es de -584.7 meV a una distancia de 3.9 Å. Creando defectos topológicos la energía de adsorción obtenida es de -584.7 meV y una distancia de 3.9 Å y en el óxido de grafeno, la energía de enlace es de -539.0 meV y una distancia de 3.81 Å. EL espectro de la densidad de estado (DOS) de la interacción Radón/grafeno, indica que el cono de Dirac en el grafeno, es ligeramente afectado y se evidencia dos picos a -17.5 eV y -3.5 eV, los cuales están ausentes en el grafeno intrínseco, concluyendo que existe adsorción de Radón sobre grafeno. Es recomendable realizar un estudio de estructura de bandas.

Palabras clave: <BIOFÍSICA>, <MECÁNICA CUÁNTICA >, <PROPIEDADES ELECTRÓNICAS>, <TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD >, <PROPIEDADES ESTRUCTURALES>, <GRAFENO>, <DENSIDAD DE ESTADOS>, <ENERGIA DE ADSORCIÓN>, <FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO>.

SUMMARY

The main purpose of this study was to conduct a quantum-mechanical study of the electronic and structural properties of the interaction of radon (^{222}Rn) with graphene. The calculations were based on the functional density theory (DFT), using the local density approximation (LDA), generalized gradient approximation (GGA) and a hybrid functional (vdW-GGA). The radon/graphene interaction was analyzed in three conformational sites: C (center of a hexagon), T (on a carbon atom), and B (on a bond between carbon atoms). In order to take into account the topological defects, vacancies near to site C were chosen, and, to consider the low degree of oxidation, graphene oxide was used. Through the binding energy, it was determined that the most stable site for the adsorption of radon is in the C position, independently of the molecular structure considered. The results coming from the functional ones reported an energy of adsorption of -841.8 meV with LDA at a distance of 3.56 Å, whereas with GGA the binding energy was of -722.5 meV, and a distance of 4.16 Å. Finally, considering the Van der Waals interaction, the bond energy reached is -584.7 meV at a distance of 3.9 Å. By creating topological defects, the obtained adsorption energy is -584.7 meV and a distance of 3.9 Å and e is graphene oxide, the binding energy is -539.0 meV and a distance of 3.81 Å. The spectrum of the density of state (DOS) of the interaction Radon / graphene, indicates that the cone of Dirac in graphene, is slightly affected and evidences two peaks at -17.5 eV and -3.5 eV, which are absent in the intrinsic graphene, concluding that there is adsorption of radon on graphene. It is advisable to carry out a study of band structure.

Key Words: <BIOPHYSICS>, <QUANTIC MECHANICS>, <ELECTRONIC PROPERTIES>
<FUNCTIONAL DENSITY THEORY>, <STRUCTURAL PROPERTIES>, <GRAPHENE>,
<DENSITY OF STATES>, <ENERGY OF ADSORPTION>, <PHYSICS OF THE SOLID
STATE>

INTRODUCCIÓN

El radón se adhiere con gran facilidad a las partículas que permanecen suspendidas en el aire; al inhalarlas se producen pequeñas explosiones en el interior de los alvéolos es decir en las cavidades donde existe un intercambio gaseoso entre el aire inhalado y la sangre, con lo que se trastorna el ADN de las células y se genera cáncer pulmonar. (Reyna & López, 2002, pp. 1-3).

El grafeno es un nuevo material nanométrico bidimensional obtenido en 2004 por exfoliación micromecánica del grafito en una hojuela cuasiplana con pequeñas ondulaciones, dando la apariencia de un panal de abejas con un grosor de un átomo de carbono (0.1nm) (Rodríguez & Vasilieva, 2008, pp. 1-2), este material tiene propiedades mecánicas, químicas, ópticas muy importantes las cuales permiten prometedoras aplicaciones como la adsorción de moléculas y átomos. (Larré, 2012, pp. 1-17)

El grafeno tiene excelentes propiedades de adsorción y se ha utilizado en aplicaciones relacionadas con la sorción y separación de algunos gases como el Xenón y Kriptón. Las propiedades del grafeno pueden ajustarse mediante el dopaje y la incorporación de defectos en la red de grafeno. (Vazhappilly, et al., 2017, pp. 1-2)

La adsorción de átomos y moléculas en el grafeno tiene aplicaciones en sensores, electrónica, catálisis y gestión de desechos nucleares. Los cálculos DFT periódicos se realizaron en una red de grafeno utilizando una supercelda de 32 átomos. Las interacciones átomo / molécula con grafeno se puede calcular por los métodos post Hartree-Fock (HF) y la teoría funcional de la densidad (DFT), Los métodos posteriores a HF son generalmente aplicables solo a sistemas no extendidos como el benceno. La precisión de los cálculos DFT depende significativamente del tipo de funcional de correlación e intercambio empleado y las interacciones de dispersión se toman en cuenta en las simulaciones, generalmente se usa la aproximación de gradiente generalizado (GGA), la aproximación de densidad local (LDA) y las que incluyen las interacciones de van der walls (vdW) (Vazhappilly, et al., 2017, p. 6)

Debido a los daños que produce el radón sobre la salud de los seres vivos y a las grandes propiedades y aplicaciones que posee el grafeno, en este trabajo se realiza una investigación teórica-computacional de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción del radón con grafeno usando la teoría del funcional de densidad DFT y determinar la capacidad de adsorción del radón sobre el grafeno, se investiga considerando defectos topológicos y bajo grado de oxidación.

CAPITULO I

1 MARCO REFERENCIAL

1.1 Identificación del problema

El radón es un elemento químico y radiactivo, pertenece a los gases nobles de la tabla periódica. Está presente en forma gaseosa en la naturaleza. (Sixto, 2017, p. 1) Procede del decaimiento radiactivo del Uranio, y está presente en diferentes tipos de construcciones ejemplo, construcciones antiguas hechas con materiales volcánicos como tufo y granito. Estudios previos han evidenciado que el radón al ser un “gas”, puede transportarse a través del agua contaminando la comida que ingerimos y el aire que respiramos, lo cual se traduce en un riesgo radiológico de gran interés. (Sixto, 2017, p. 1).

En los países industrializados las personas pasan más de un 75% en ambientes cerrados, incrementado su tiempo de exposición al radón. De la misma manera, el interés científico y médico ha crecido debido al peligro que representa la acumulación del radón en el interior de edificios, casas u otras construcciones antiguas (museos, iglesias, etc.), lo cual ha ocasionado perjuicios en los seres vivos, en particular el radón es conocido por ser la segunda causa de muerte por cáncer de pulmón. (Cárcel, 2007, pp. 28-29).

El periodo de desintegración del radón es aproximadamente 3.8 días, tiempo suficiente para ser transportado por el agua e ingresar en cualquier tipo de construcción. A esto se debe agregar, que la desintegración del radón produce descendientes radiactivos como el polonio (218-Po) y polonio (214-Po), los cuales son la principal fuente de exposición humana a la radiación alfa (partículas de alta energía compuesta de dos protones y dos neutrones), lo que ocasiona daños en el organismo humano por una alteración celular en la zona respiratoria, generando cáncer de pulmón (Cárcel, 2007, pp. 28-29).

Existen varias técnicas para la detección y mitigación del radón basadas en captura y acumulación ejemplo, mediante cajas con carbón activado. Los átomos de radón se adsorben en la superficie del carbón activado. De esta manera, la interacción observada entre el carbón activado y el radón, también podría esperarse en otros materiales o sustancias orgánicas basados en carbono, como el humo del tabaco (Sandén, 2011, pp. 1-2).

Recientemente se ha propuesto para la adsorción del Rn un novedoso material llamado “grafeno”, el cual es un nanoestructura en forma de panal de abeja hecha de átomos de carbono con propiedades físicas y químicas únicas, sin embargo, no existe un estudio a nivel experimental o teórico que corrobore esta idea. Por otra parte, estudios teórico-computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad han demostrado una excelente interacción entre el hidrogeno molecular y grafeno, determinado así, la capacidad de almacenamiento o acumulación del hidrogeno en esta nanoestructura (Robalino, 2015, pp. 1-10). También se ha demostrado la adsorción de algunos gases nobles, metales pesados, fármacos y colorantes en el grafeno, lo cual impulsa a realizar un estudio cuanto-mecánico para determinar la capacidad de captura y acumulación del radón en el grafeno.

1.2 Formulación del Problema

Determinar la capacidad de adsorción del radón en el grafeno mediante cálculos cuanto-mecánicos.

1.3 Justificación

En Ecuador y en todo el mundo, existen construcciones muy antiguas cuyas estructuras no pueden ser modificadas, por ejemplo, las iglesias son patrimonio cultural. En este tipo de edificaciones para mitigar el riesgo radiológico producido por el radón, hasta el momento la única solución viable es la captura y acumulación de radón tratando de eliminar o disminuir al máximo el tiempo de exposición al mismo. En el presente proyecto de titulación se investiga a nivel teórico-computacional la capacidad del grafeno para capturar y acumular el radón. Este tipo de investigación no se ha realizado en Ecuador o en el resto del mundo por lo que podría ser considerado como una nueva técnica de mitigación del radón.

El presente trabajo motivara la investigación teórico-computacional dentro del área de la Nanociencia y Nanotecnología en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, y dentro del Physics Research Group de la Facultad de Ciencias (ESPOCH).

1.4 Antecedentes

A partir del 2004, los materiales basados en carbono han creado un gran interés en la comunidad científica. Materiales como fibras de carbono, nanotubos, carbón activado, y grafeno, han sido

considerados ideales para una amplia gama de aplicaciones como: adsorción de moléculas o átomos, nano-compuestos, dispositivos electrónicos, súper-capacitores, celdas solares. Particularmente el grafeno está caracterizado por sus propiedades electrónicas, estructurales y químicas sorprendentes. (Conte & Priosini, 2004, pp. 1-8)

En 2008, se reportaron resultados de la investigación: Adsorción de H₂O, NH₃, CO, NO₂ y NO en grafeno; realizaron cálculos a nivel de aproximación de gradiente generalizado (GGA) y aproximación de densidad local (LDA) usando el paquete computacional Abinit con la teoría del funcional de la densidad (DFT) y una supercelda de grafeno de 4x4 que comprende 32 átomos de carbono. Analizaron la adsorción de las diferentes moléculas en tres sitios B(sobre un enlace entre carbonos), T(sobre un átomo de carbono) y C(sobre un sitio Hueco), donde el sitio de adsorción más estable es C con los siguientes valores respectivos: H₂O (E_a= 47 meV, d=3.50 Å), NH₃(E_a= 31 meV, d=3.81 Å), CO(E_a= 14 meV, d=3.74 Å), NO₂(E_a= 67 meV, d=3.83 Å) y NO(E_a= 29 meV, d=3.76 Å). (Leenaerts, et al., 2008, pp. 1-6)

En 2011, resultados preliminares demostraron que los átomos de radón se adsorben sobre las superficies de carbón activado lo cual es una estructura que tiene la capacidad de adsorber las moléculas y átomos corroborando en este trabajo que los átomos de radón se absorben adecuadamente, el cual es considerado como un método de mitigación del radón debido a que una de las propiedades del carbón activado es adsorber moléculas y átomos en su estructura porosa en la cual se adhieren los átomos de radón. Este hecho permite corroborar que la adsorción del radón, también tendría lugar en otros compuestos orgánicos. (Sandén, 2011, pp. 1-2)

En 2013, realizaron estudios sobre Potenciales globales para la interacción entre gases raros y superficies a base de grafeno, los gases raros para el estudio fueron He, Ne, Ar, Kr; los resultados para todos los sistemas analizados mostraron que el sitio C es el preferido para la adsorción, a pesar que las barreras de difusión son bajas. (Bartolomei, et al., 2013, pp. 1-10)

En 2014, Mediante el uso de simulaciones de dinámica, estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales del grafeno en el cual determinaron que el mismo se mantiene a temperatura ambiente, Basándose en los cálculos de energía de enlace, se han explorado en primer lugar las configuraciones estables de átomos de O adsorbidos sobre grafeno posteriormente, descubrieron dos tipos de estructuras geométricas del grafeno con relación O y C y ambas presentan simetrías rectangulares con todos los átomos de C en hibridaciones sp³, además las estructuras de bandas muestran que son semiconductores. (Zhang, et al., 2014, pp. 1-6)

En 2016, Realizaron estudios mediante métodos Ab-initio sobre: La adsorción de moléculas de CO y CO₂ en grafeno. Los resultados muestran que la quimisorción de las moléculas posiblemente ocurra sólo en el grafeno con vacancia es decir considerando defectos topológicos, la respuesta del grafeno con vacancia para la detección de la molécula de CO se confirmó por el aumento de la conductancia con la dosis creciente de gas CO. La selectividad se investigó probando la detección de ocho gases diferentes (es decir, CO, CO₂, N₂, O₂, H₂O, H₂S, H₂ y NH₃), encontraron tres gases que presentan fisisorción (N₂, H₂O y H₂S) y los otros cinco gases alteran la quimisorción (CO, CO₂, O₂, H₂ y NH₃). La quimisorción de la molécula de CO es distinta por ser directa y no implicar disociación. Este hecho hace que el grafeno defectuoso tenga la más alta sensibilidad y selectividad hacia la detección de moléculas de CO. (Tit, et al., 2016, pp. 1-38)

Estos estudios previos, han sido tomados como base para el desarrollo de la presente investigación.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Realizar un estudio cuanto-mecánico de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción de Radón (²²²Rn) con grafeno.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Efectuar cálculos cuanto-mecánicos usando la teoría del funcional de la densidad a nivel de la Aproximación de Densidad Local (LDA) y Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).
- Estudiar diferentes estructuras de grafeno considerando defectos topológicos o bajo grado de oxidación.
- Explorar la interacción de Radón (²²²Rn) con las estructuras de grafeno que muestren mayor estabilidad electrónica.

CAPITULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Radón (^{222}Rn)

El radón es un elemento químico, es considerado como una emanación gaseosa producto de la desintegración radiactiva del radio, Es muy radiactivo y se desintegra con la emisión de partículas alfa y es el elemento más pesado del grupo de los gases nobles. (Lenntech, 2012, p. 1)

El radón tiene 22 isotopos que han sido sintetizados por medio de reacciones realizadas en aceleradores lineales y ciclotrones pero ninguno de estos isótopos tiene una vida tan larga como el radón. Toda superficie expuesta al radón se recubre con un depósito activo que consta de un conjunto de productos filiales. En las radiaciones de este depósito están presente tres tipos de rayos energéticos alfa, beta y gamma. La configuración electrónica del radón es estable y le otorga las propiedades químicas características de los gases nobles fundamentales. Se ha estudiado el espectro del radón, que es semejante al de los demás gases inertes. (Lenntech, 2012, p. 1)

2.2 Grafeno

Novoselov y Geim en el año 2004 aislaron la hoja de grafeno, esta estructura es casi bidimensional ya que puede tener una superficie de varios centímetros cuadrados y su espesor es de 1 átomo de carbono. Debido a sus experimentos con grafeno se les otorgó el premio Nobel de Física en 2010. El grafeno posee impresionantes propiedades mecánicas y electrónicas, además se puede obtener grafeno de alta calidad mediante procesos mecánicos y químicos simples como la exfoliación mecánica, la deposición química de vapor, entre otras. (Beltrán, et al., 2011, pp. 1-9)

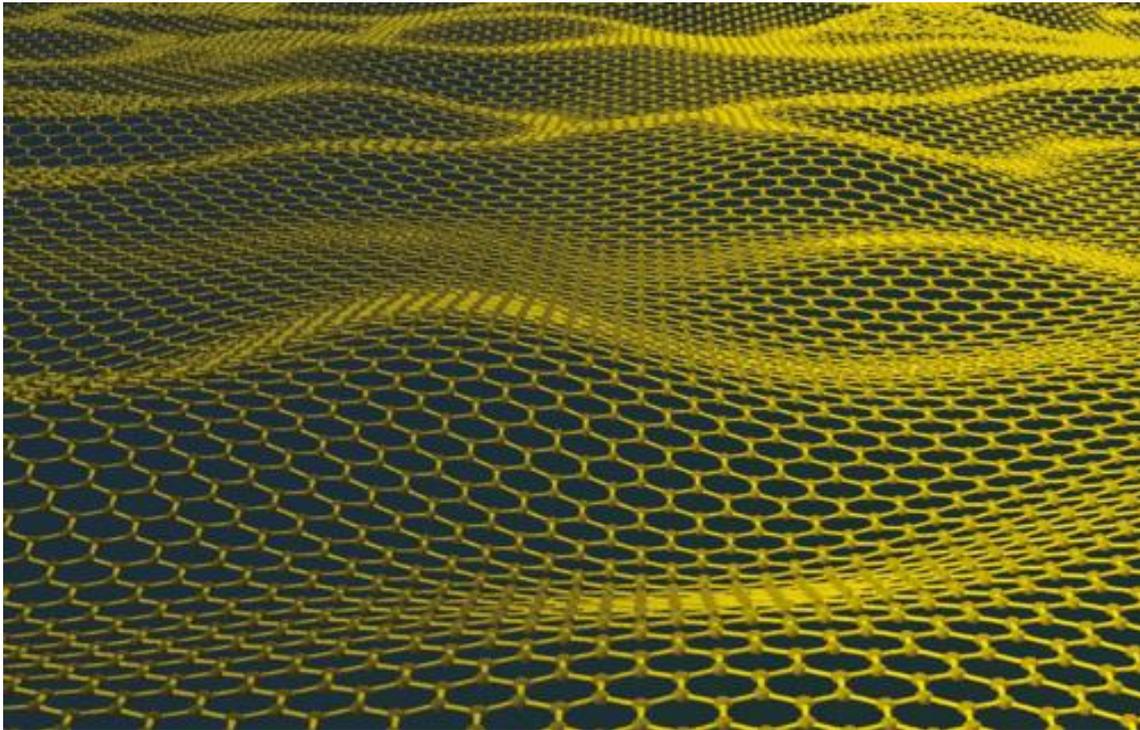


Figura 1-2: Estructura del grafeno
Fuente: <http://fisquiweb.es/PNob/PNobF10.htm>

El óxido de grafeno (GO) es una lámina de grafeno funcionalizada con distintos grupos oxigenados, actualmente el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos aleatoriamente en la lámina de óxido de grafeno; generalmente estos grupos oxigenados son hidroxilos y epóxidos. (González, 2016, p. 1)

2.3 Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad, es un método alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. La resolución de la ecuación de Schrödinger describe de forma exacta el comportamiento de sistemas pequeños, su capacidad de predicción está limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver numéricamente o menos aun analíticamente, debido a esto DFT reformula el problema para ser capaz de obtener por ejemplo: la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de la función de ondas. (Loperena, 2015, p. 1)

La densidad electrónica depende exclusivamente del conjunto de variables x, y, z y eventualmente puede separarse en dos contribuciones en sistemas polarizados, una para electrones de espín $\frac{1}{2}$ y

otra para electrones de espín $-1/2$, al contrario de la función de onda que depende de $3N$ variables o $4N$ variables si contamos con el espín. (García, 2001, pp. 1-10)

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una de las herramientas computacionales más usadas para el estudio de las propiedades electrónicas en equilibrio de muchos sistemas electrónicos, así como una amplia variedad de nanomateriales. (E.S. Kryacho, 2014, pp. 1-10)

DFT trabaja a gran velocidad y garantiza alta eficiencia computacional, generalmente resulta ser bastante útil para determinar varias propiedades físicas como: longitudes enlace, frecuencias de vibración, constantes elásticas con errores de menos del 1%. Los distintos enfoques de la DFT son altamente aplicables en física del estado sólido, ciencia de los materiales, y muchos otros campos. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.4 Fundamentación Teórica

Un sistema que contiene N electrones interactuando entre sí a través de la interacción de Coulomb, y moviéndose dentro de un potencial V_{ext} externo, es descrito por el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_c} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad [1]$$

Si se usan unidades atómicas la ecuación [1] puede representarse de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad [2]$$

La ecuación [2] no se puede resolver de forma exacta para lo cual aplicamos DFT para el desarrollo de la misma, que establece que todas las propiedades relevantes y observables del estado fundamental de un sistema de muchos electrones dependen solamente de la densidad de electrones de estado fundamental. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Thomas y Fermi propusieron un modelo estadístico en 1927 para aproximar la distribución de equilibrio de electrones en un átomo de muchos electrones. Este modelo representó la energía electrónica total en función de la densidad electrónica $n(r)$ así:

$$T_{TF}[n] + \frac{3^{5/3}\pi^{4/3}}{10} \int d^3r n^{5/3}(\mathbf{r}) \quad [3]$$

La ecuación [3] puede ser combinada con las expresiones clásicas para las interacciones núcleo-electrón y electrón- electrón, ambas en términos de $n(\mathbf{r})$, para obtener el funcional de energía total.

$$ETF[n] = T_{TF}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad [4]$$

En la ecuación [4] el segundo término es la interacción del electrón con el potencial externo y el tercer término representa la interacción clásica de Coulomb entre dos densidades de carga (Energía de Hartree). (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Posteriormente, Dirac añadió un término a esta función para tener en cuenta la interacción de intercambio entre electrones, debido al principio de exclusión de Pauli, obteniendo como resultado el funcional de la energía total de Thomas-Fermi-Dirac:

$$E_{TFD}[n] = E_{TF}[n] - \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} \quad [5]$$

En esta ecuación el último término es una aproximación del intercambio de energía. El problema con el modelo de Thomas- Fermi es que se basa en aproximaciones que son realmente demasiado rigurosas para obtener buenos resultados en el caso de los átomos simples, sin embargo su idea de expresar la energía total como funcional de la densidad electrónica resultó ser muy útil. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.5 Los Teoremas de Hohenberg – Kohn

La DFT está basada en los dos teoremas de Hohenberg – Kohn que permiten la construcción de una teoría exacta para sistemas de muchos cuerpos aplicable a todo sistema de interacción electrónica cuyo Hamiltoniano tiene la forma de la ecuación [2] anteriormente mencionada.

Teorema 1

Si los Estados Fundamentales de dos sistemas de electrones, cada uno conteniendo N Electrones, uno con potencial externo $V_1(\mathbf{r})$ y el otro con potencial externo $V_2(\mathbf{r})$, los sistemas tienen la

misma densidad de electrones $n_o(\mathbf{r})$, entonces los dos potenciales externos sólo se diferencian por un Constante aditiva C, representado de la forma:

$$V_1(\mathbf{r}) = V_2(\mathbf{r}) + C \quad [6]$$

Este teorema indica el potencial externo $V_{ext}(r_i)$, entonces la ecuación hamiltoniana para muchos cuerpos (2.1) está determinada únicamente por la densidad de electrones del estado fundamental $n_o(r_i)$. El hamiltoniano está totalmente determinado, a excepción de un cambio constante en la energía, por lo que son las funciones de onda de muchos cuerpos (estado fundamental y estados excitados). Todas las propiedades del sistema se determinan por la densidad electrónica del estado fundamental $n_o(\mathbf{r})$. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Una de las secuelas más importantes es que todas las cantidades se pueden expresar como funcional de la densidad de electrones. Esto permite definir el Funcional de energía total $E_{[n]}$ como:

$$E_{[n]} = T_{[n]} + E_{int[n]} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad [7]$$

En la que escribimos explícitamente como funcionales la parte de energía cinética de la energía total, $K[n]$, y la parte de la interacción electrón-electrón $E_{int}[n]$. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Teorema 2

Para cada potencial externo V_{ext} , la energía total $E_{[n]}$, denotada por [7], alcanza su mínimo global para la densidad del estado fundamental n_o y el valor $E_{[n_0]}$ es la energía del estado fundamental del sistema. De forma que el funcional de la energía total, por la definición universal del funcional de Hohenberg – Kohn se expresa de la forma:

$$F_{HK[n]} = T_{[n]} + E_{int[n]} \quad [8]$$

Se entiende que [8] es la misma para todo sistema de muchos electrones, independientemente del potencial externo que actúe sobre ellos. En este punto es interesante notar que los dos teoremas de H-K y toda la teoría de DFT pueden aplicarse a todos los muchos problemas que involucren muchos cuerpos. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.6 El formalismo de Kohn- Sham

La teoría de Hohenberg-Kohn es casi exacta pero no puede ser explotada en la práctica porque la ecuación exacta del funcional de Hohenberg-Kohn [8] se desconoce. En el caso del modelo de Thomas-Fermi, el problema radica tanto en el término de la energía cinética $K_{[n]}$ como en el término de interacción electrón-electrón E_{int} . (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Por lo tanto se debe modelar la naturaleza de la interacción de electrones de muchos cuerpos y declararla como funcional de la densidad de electrones. Por otra parte, el término de energía cinética puede calcularse explícitamente como la suma de un cuerpo, pero no puede expresarse fácilmente como un funcional de la densidad electrónica.

El formalismo de Kohn-Sham consiste en reemplazar el sistema de N-electrones que interactúan, por un sistema de N-electrones que no interactúan, en el que los electrones que no interactúan se mueven en un potencial externo efectivo (V_{eff}) que depende de la densidad de electrones.

Para llevar a cabo esta sustitución son necesarias dos hipótesis consistentes con los teoremas de Hohenberg-Kohn:

1. La densidad de estado fundamental del sistema interactuante de N-electrones bajo un potencial externo V_{EXT} debe ser representable por una densidad de estado fundamental de un sistema auxiliar no interactuante.
2. El hamiltoniano auxiliar no interactuante H_{aux} , tiene el operador de energía cinética usual y un potencial efectivo V_{eff} .

Estas suposiciones permiten expresar el H_{aux} que también puede depender de los grados de libertad del spin σ , así:

$$H_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad [9]$$

Con la primera suposición la densidad electrónica se toma como la suma de las densidades de un electrón dadas por los módulos cuadrados de las funciones de onda de un electrón N.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i^{N'} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad [10]$$

Y podemos escribir el funcional de la energía total como:

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n] + \int d^3V_{EXT}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad [11]$$

En la ecuación [] se usa el funcional de la energía cinética no interactuante.

$$T_s[n] = \sum_{\sigma} \sum_i^N |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad [12]$$

Que es un funcional de n debido a la dependencia de la densidad está implícita en el una de las funciones de onda, $\psi_i^{\sigma} = \psi_i^{\sigma}[n]$ y también depende explícitamente de la energía de interacción electrón-electrón clásica $E_{Hartree}$:

$$E_{Hartree}[n] = \int d^3(r_1)d^3(r_2) \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad [13]$$

Todas las otras interacciones electrón -electrón de muchos cuerpos están incluidas en el llamado término de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$.

Esta nueva formulación del problema permite establecer una investigación iterativa de la densidad del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ en un ciclo autoconsistente. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

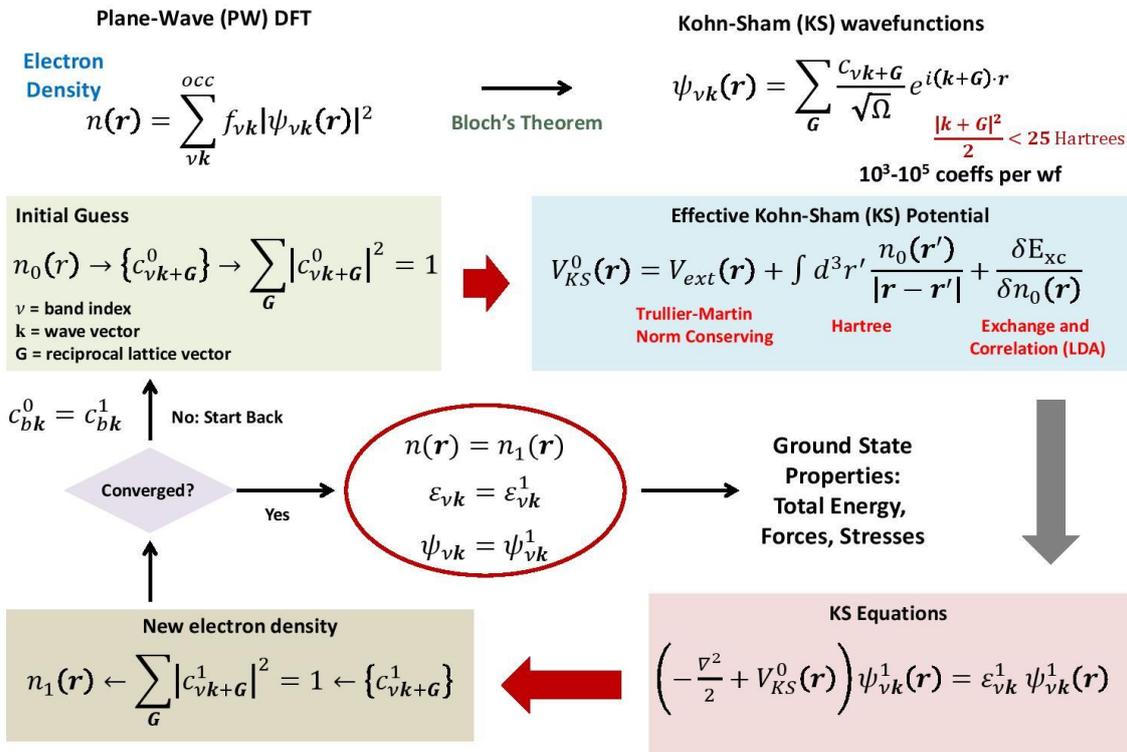


Figura 2-2: Diagrama de flujo del Procedimiento coherente de Kohm Sham
 Fuente: (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.7 El ciclo auto-consistente de Kohn-Sham

El ciclo autoconsistente de KS es bastante similar al ciclo de Hartree-Fock. Para calcular el estado fundamental de muchos átomos de electrones. El paso preliminar del ciclo es una estimación inicial de la densidad electrónica total $n(\mathbf{r})$. La densidad electrónica inicial puede usarse entonces para calcular la energía total para la primera etapa. En este punto el siguiente paso sería operar una variación en la densidad electrónica que reduce la energía total. Sin embargo, esta operación no es posible porque no es posible tener una expresión simple de la parte cinética como una funcionalidad de densidad. El problema se transfiere entonces a la función de onda que explora la ecuación [12] y en la ecuación [10]. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

El mínimo de la energía total se puede obtener igualando a cero la variación de la energía total con respecto a la función de onda:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = 0 \quad [14]$$

Sujeto a la condición de ortonormalización se tiene la expresión

$$\langle \delta \psi_i^\sigma | \delta \psi_i^{\sigma'} \rangle = \int d^3 r \psi_i^{\sigma*}(r) \psi_j^\sigma(r) = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad [15]$$

Las ecuaciones (3.14) y (3.15) se pueden juntar, agregando los multiplicadores de Lagrange ϵ_i^σ y se observa lo siguiente:

$$\frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \delta \psi_i^\sigma(r) \text{ y } \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(r)} = \psi_i^\sigma(r) \quad [16]$$

Para formar una ecuación similar a Schrödinger:

$$(H_{KS}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(r) = 0 \quad [17]$$

Donde el hamiltoniano Kohn-Sham es dado por:

$$H_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma \quad [18]$$

Y el potencial de Kohn-Sham V_{KS} no es más que el potencial efectivo definido en la ecuación [19] como se puede apreciar a continuación:

$$V_{KS}^{\sigma} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + V_{hartree}(r) + V_{xc}^{\sigma}(r) \quad [19]$$

Volviendo al ciclo autoconsistente, la conjetura inicial de la densidad electrónica se conecta a la ecuación [19] para obtener el potencial KS. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Entonces se calcula el Hamiltoniano KS y se resuelve la ecuación KS para obtener los autovalores ϵ y las funciones propias ψ . Las eigen-funciones se utilizan entonces para calcular una nueva densidad electrónica $n(r)$ usando la ecuación [10], mediante el cual se recalcula el potencial KS y así sucesivamente. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

El ciclo se llama autoconsistente porque la densidad electrónica obtenida en el ciclo i^{th} es necesaria para obtener el potencial en $(i + 1)^{th}$. El ciclo se detiene cuando se satisface un criterio de convergencia. Hay muchas opciones posibles para establecer un criterio de convergencia, una posible elección es que la diferencia en dos cantidades de salida (por ejemplo, la energía total, las energías orbitales o la densidad misma) calculada con las densidades electrónicas de dos (o más) etapas posteriores es menor que un valor (pequeño) dado. La última densidad electrónica es la salida principal del ciclo autoconsistente y se utiliza para obtener todas las demás cantidades interesantes. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.8 Aproximaciones DFT

Para resolver problemas prácticos con el método DFT descrito anteriormente, son necesarias algunas aproximaciones, las cuales se describen posteriormente. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.9 Intercambio y correlación

La primera aproximación que encontraremos es la más importante desde un punto de vista fundamental, Se trata directamente del funciona Hohenberg y Kohn. Como se dijo en la ecuación (2.2) la aplicación directa de los teoremas de Hohenberg-Kohn en la solución del problema de muchos electrones es imposible debido a la dificultad en expresar el término de energía cinética como una funcionalidad de densidad y en el modelado de la complicada interacción electrón-electrón de muchos cuerpos. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

El formalismo de Kohn-Sham permite simplificar la parte de la energía cinética, pero todavía no se ha hecho nada para la parte de interacción electrón-electrón Ya hemos dicho que la

funcionalidad exacta de Hohenberg-Kohn no se conoce; Parte desconocida en la funcionalidad de Hohenberg-Kohn es en el término que denominamos término de intercambio y correlación, E_{xc} , en la ecuación funcional de energía total [11], o el potencial de correlación y intercambio, V_{xc} , al determinar el potencial efectivo de Kohn-Sham descrito en la ecuación [19]. Este término puede ser reescrito como:

$$E_{xc}[n] = \int d^3 r n(r) \epsilon_{xc}([n], r) \quad [20]$$

Donde la E_{xc} es una energía por partícula y es una función complicada de la posición r y de los valores de la densidad y de las derivadas de densidad $\{n(r); \nabla n(r)\}$ calculado en principio para todo r . (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

No existe la mejor correlación de intercambio funcional, ya que cada situación física divergente tiene su propia aproximación y por lo tanto su mejor correlación de intercambio funcional, pero los funcionales pueden agruparse en clases de acuerdo con algunas de sus características principales. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Una de estas clases son los funcionales locales. Un funcional es local si ϵ_{xc} es una función de la posición r y de la densidad electrónica (y eventualmente sus derivadas) calculada en la misma posición r . (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

Los funcionales locales son, por ejemplo, los funcionales que utilizan la aproximación de densidad local (LDA) y su generalización para incluir la dependencia de ϵ_{xc} en las derivadas de la densidad, denominada gradiente de aproximación generalizado (GGA), en el caso de LDA y GGA La energía de intercambio y correlación está dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3 r n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(n(r), r) \quad [21]$$

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r n(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(r), |\nabla n|, \dots, r) \quad [22]$$

En el caso de un funcional no local es posible escribir una expresión simple como la ecuación [21] o la ecuación [22] porque el cálculo de $\epsilon_{xc}([n], r)$ incluye la evaluación de la densidad n , y eventualmente sus derivadas, ∇n en r y en otros puntos $\{r_i\}$. Otra clase de funcionalidad de densidad se obtiene si el término de correlación de intercambio depende explícitamente de los orbitales de un electrón, obteniendo una denominada dependiente orbital funcional. Entre ellos, se menciona el método LDA + U, en el que un término potencial artificial (U) que actúa sólo en

orbitales localizados (como los orbitales d y f) se agrega a un estándar LDA. Finalmente, en los denominados funcionales híbridos, donde un término de densidad no local se combina con el término de intercambio Hartree-Fock exacto. (Vacacela, 2017, pp. 1-10)

2.10 Abinit

ABINIT es un paquete computacional que permite encontrar la energía total, la densidad de carga y la estructura electrónica de los sistemas de electrones y núcleos (moléculas y sólidos periódicos) dentro de la Teoría Funcional de Densidad (DFT), utilizando pseudopotenciales (o datos atómicos PAW) y una base de onda plana. ABINIT también optimiza la geometría según las fuerzas y tensiones DFT, o realiza simulaciones de dinámica molecular utilizando estas fuerzas, o genera fonones, cargas efectivas nacidas y tensores dieléctricos, basados en la Teoría de Perturbación Funcional de Densidad. Los estados y espectros excitados se pueden calcular dentro de la teoría de la perturbación de muchos cuerpos (la aproximación de GW y la ecuación de Bethe-Salpeter). DFT + U y la teoría del campo dinámico están disponibles para materiales fuertemente correlacionados. Además del código principal de ABINIT proporciona diferentes programas de utilidad. (Gonze, 2017, p. 1)

CAPITULO III

3 METODOLOGÍA Y MODELOS

En este capítulo se detalla minuciosamente los modelos moleculares y el método computacional empleado para el desarrollo de la investigación.

1. Construcción de la supercelda de grafeno 4x4 tomando en consideración las distancias entre Carbonos de 1.42 Angstroms aproximadamente, la supercelda de grafeno 4x4 con sus respectivas vacancias, la supercelda de grafeno 4x4 con un grupo oxigenado denominado óxido de grafeno debido al bajo grado de oxidación del mismo y la supercelda de grafeno 4x4 con un átomo de radón en los diferentes sitios posibles de adsorción.
2. Optimizaciones geométricas de las estructuras anteriormente mencionadas en el punto 1.
3. Cálculos de las energías de adsorción y de las densidades de estado (DOS), lo cual permite determinar la estructura más estable para la adsorción de Radón.

3.1 Construcción de las superceldas de grafeno 4x4

Para la construcción de los modelos moleculares usamos como guía diferentes publicaciones en las cuales generalmente utilizan una red de grafeno que comprende 32 átomos dispuestos en forma hexagonal, esta estructura posee el número de átomos necesarios para realizar interacciones con otros átomos o moléculas, en esta investigación se realiza una interacción con Radón.

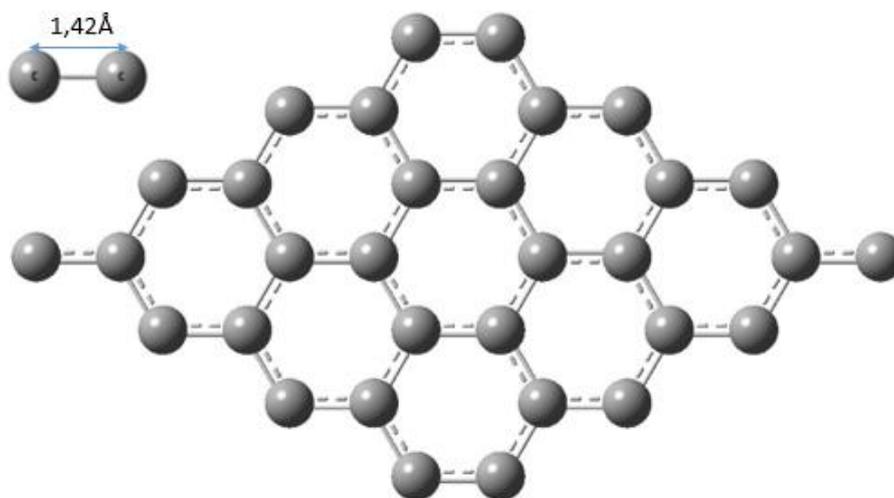


Figura 3-3: Supercelda de grafeno 4x4 con 32 átomos de carbono
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

En una supercelda de grafeno existes tres sitios para la adsorción de moléculas o átomos, C (denominado sitio hueco, en el centro de un hexágono de la red de grafeno), T (sobre un átomo de carbono de la red de grafeno) y B (sobre un enlace entre dos átomos de carbono de la red de grafeno) como se puede apreciar en la figura 4-3.

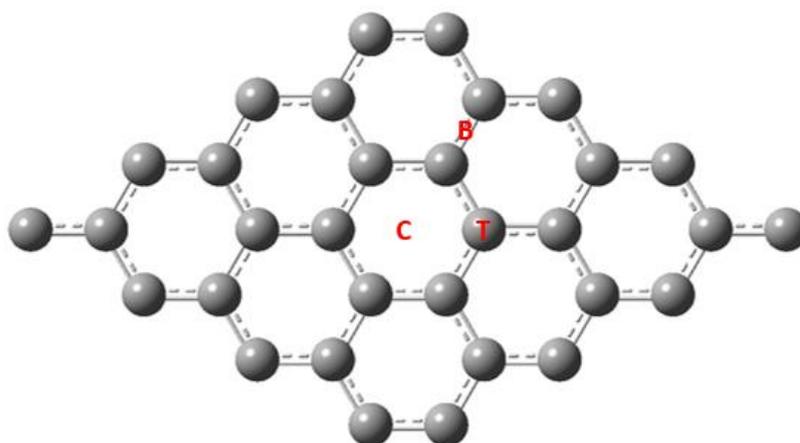


Figura 4-3: Sitios de adsorción de átomos y moléculas sobre grafeno
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Para considerar los defectos topológicos, los cuales indican daños en la red de grafeno se extrajeron tres átomos de carbono respectivamente de diferentes sitios, a continuación se detalla cada una de las vacancias en la supercelda de grafeno 4x4.

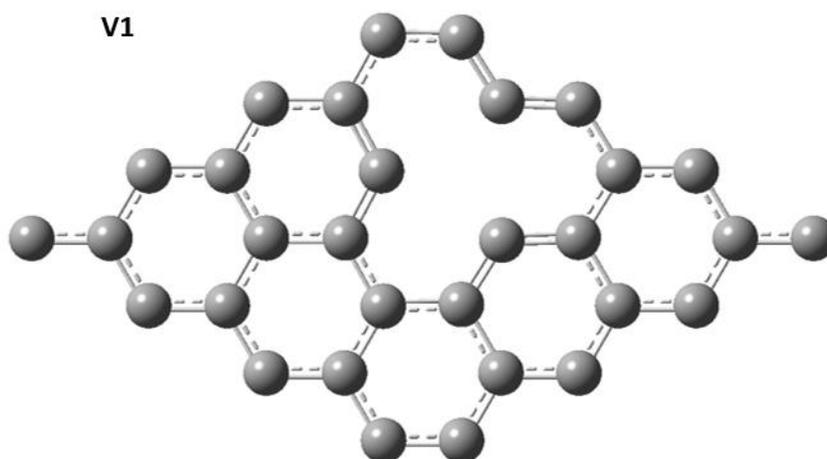


Figura 5-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V1
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

V2

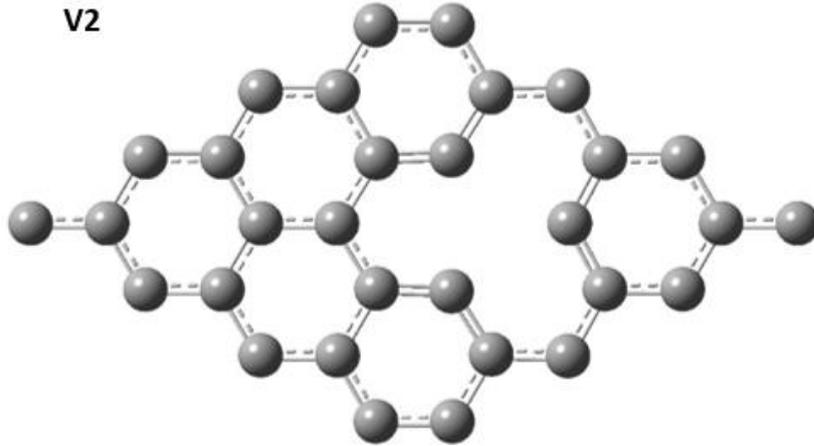


Figura 6-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V2
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

V3

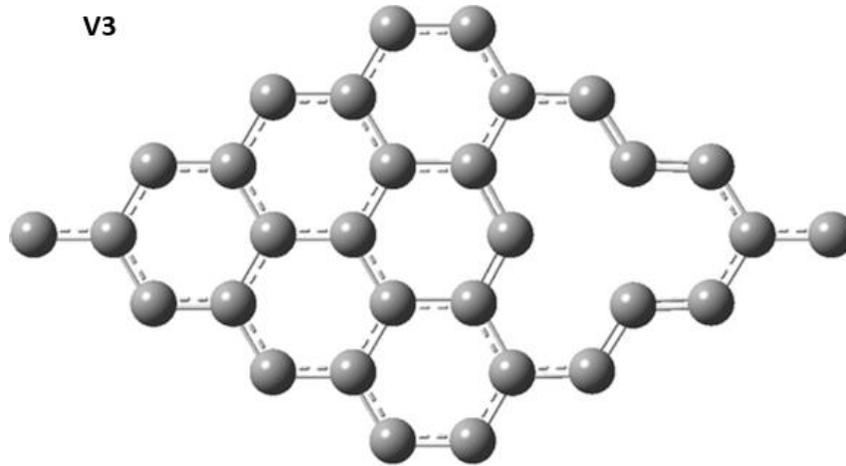


Figura 7-3: Supercelda de grafeno 4x4 con una vacancia V3
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Al considerar el bajo grado de oxidación se toma en consideración grupos oxigenados generalmente hidroxilos y epóxidos. En esta investigación se consideró un grupo epóxido, es decir un oxígeno en la estructura del grafeno.

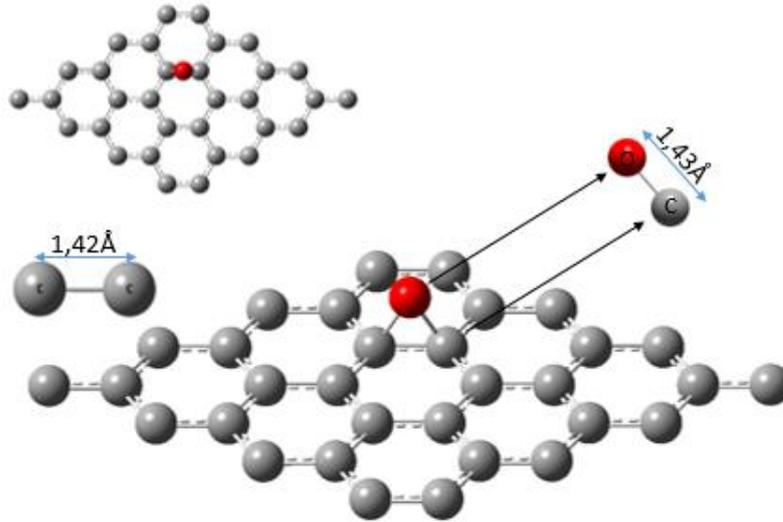


Figura 8-3: Oxido de grafeno con un grupo epóxido
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

3.2 Interacción del radón con las diferentes estructuras moleculares de grafeno

Para encontrar los sistemas moleculares más estables se realiza la interacción del radón con las diferentes estructuras de grafeno, teniendo en cuenta defectos topológicos y bajo grado de oxidación. El radón se ubica en los diferentes sitios C, T y B en cada una de las estructuras y mediante optimizaciones geométricas se obtiene la energía más baja donde cada átomo se encuentra en equilibrio. El radón se coloca a una distancia de 3.8 \AA de la supercelda de grafeno 4×4 como se detalla a continuación:

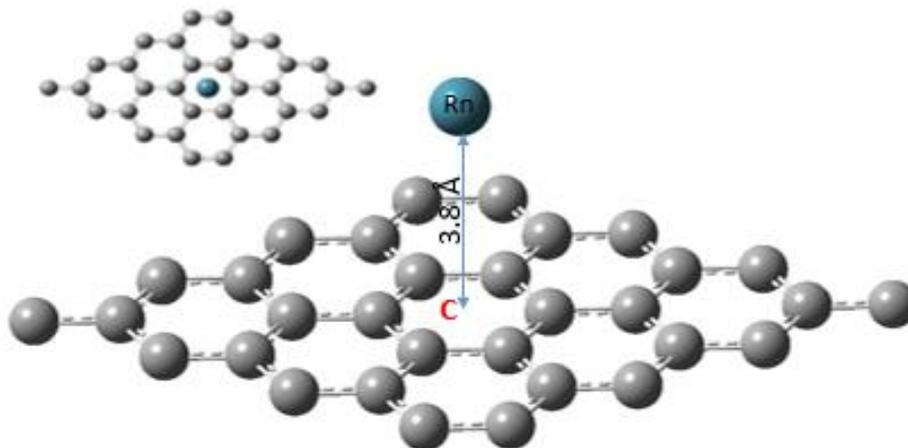


Figura 9-3: Supercelda de grafeno 4×4 con el radón en el sitio C a una distancia de 3.8 \AA
Realizado por: Pedro Borja, 2018

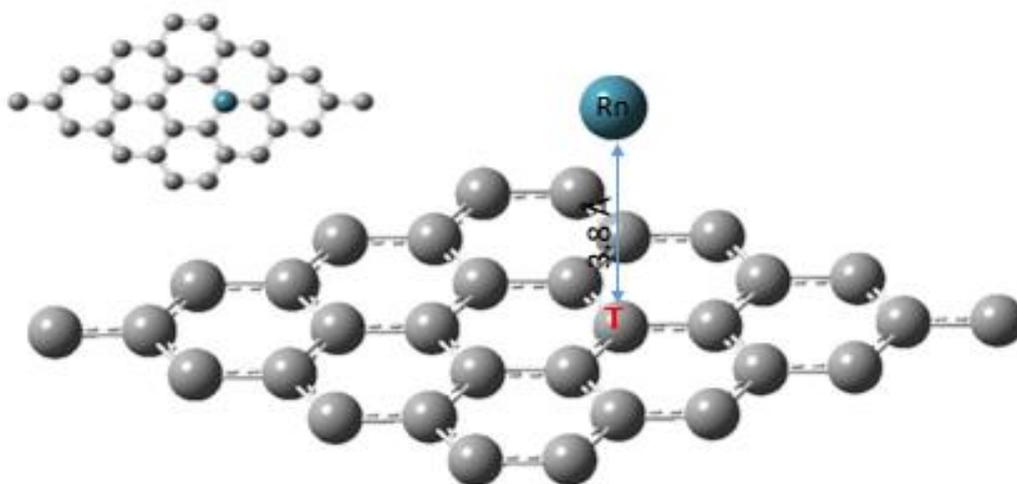


Figura 10-3: Supercelda de grafeno 4x4 con el radón en el sitio T a 3.8 Å de distancia.
Realizado por: Pedro Borja, 2018

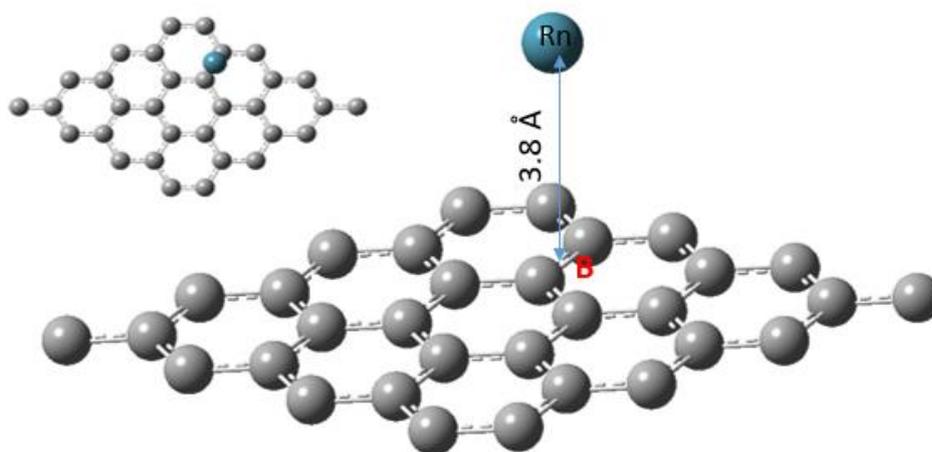


Figura 11-3: Supercelda de grafeno 4x4 con el radón en el sitio B a 3.8 Å de distancia.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

El sitio más estable para la adsorción del radón es C debido a que la energía de adsorción es más baja, por lo tanto se coloca el radón en esa posición en las diferentes estructuras del grafeno con vacancia a una distancia de 3.8 angstroms, a continuación se ilustran en las siguientes figuras.

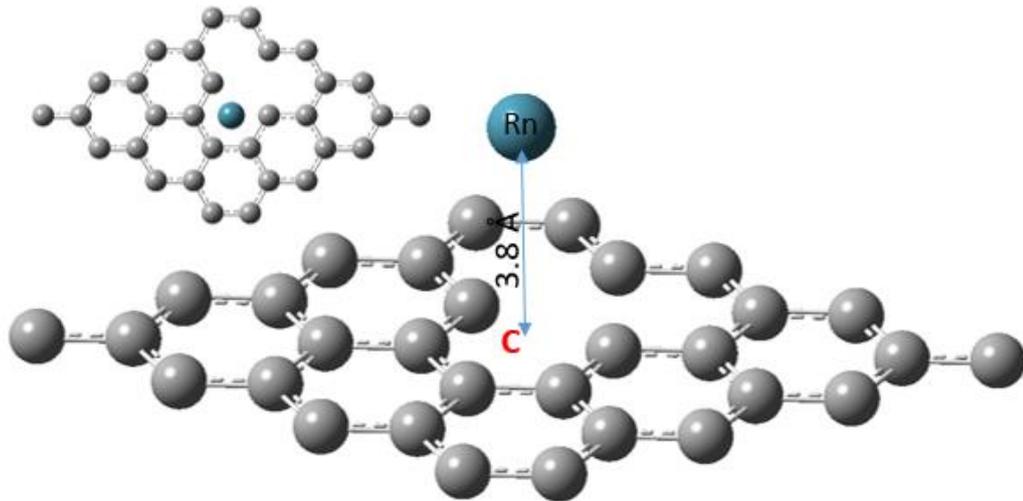


Figura 12-3: Grafeno con una vacancia V1 y el radón en C a 3.8 Å de distancia
 Realizado por: Pedro Borja, 2018

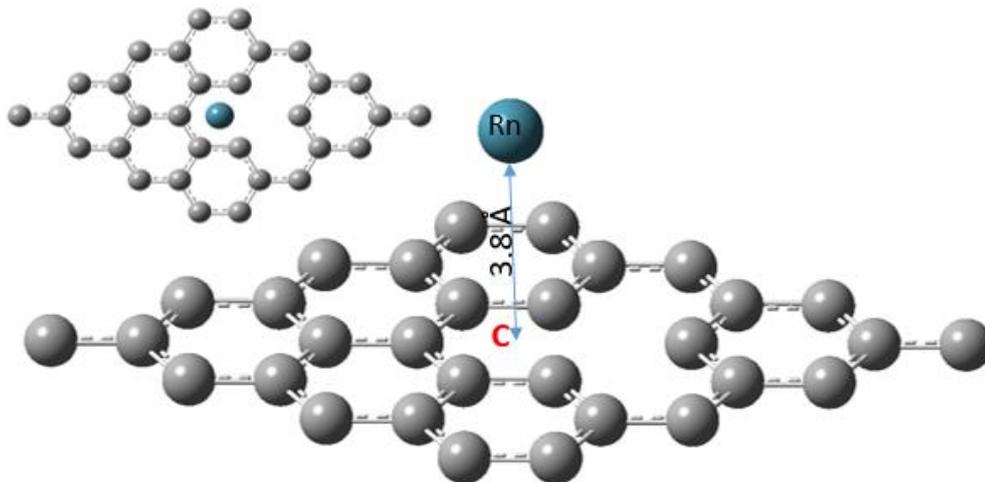


Figura 13-3: Grafeno con una vacancia V2 y el radón en C a 3.8 Å de distancia
 Realizado por: Pedro Borja, 2018

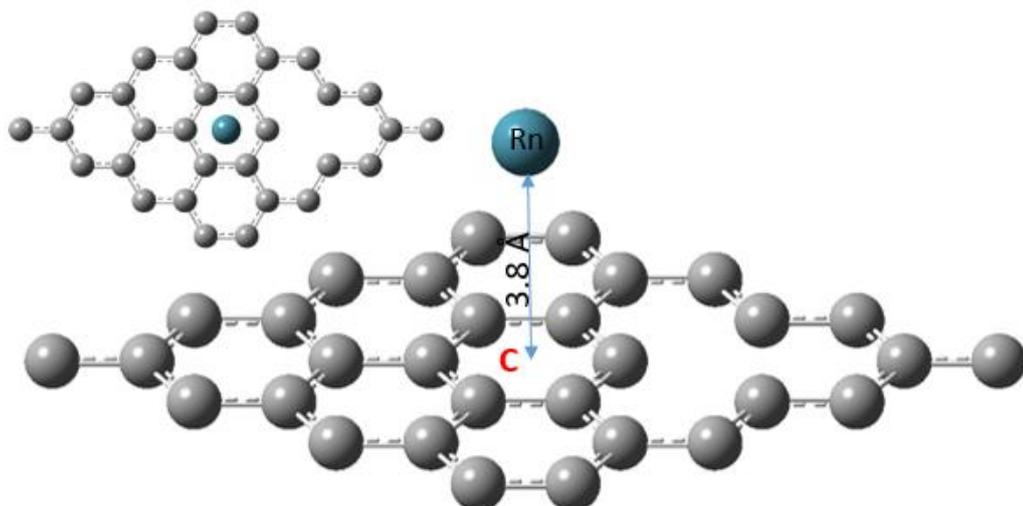


Figura 14-3: Grafeno con una vacancia V3 y el radón en C a 3.8 Å de distancia
 Realizado por: Pedro Borja, 2018

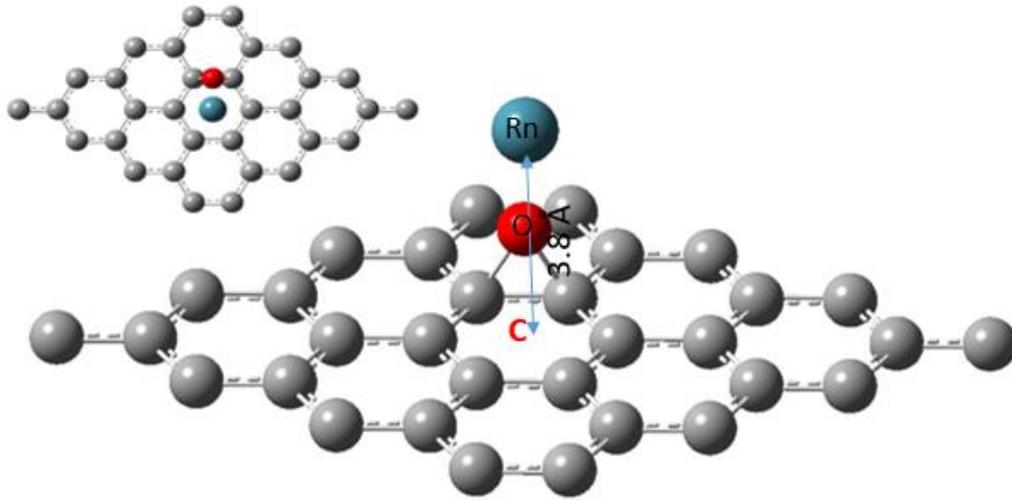


Figura 15-3: Oxido de grafeno con un grupo epóxido y el radón en C a 3.8 Å de distancia.

Realizado por: Pedro Borja, 2018

3.3 Método computacional

Para los cálculos cuánticos de estructura electrónica se utiliza el paquete computacional Abinit, cuya función principal es encontrar la energía total del sistema, la densidad de carga y la estructura electrónica de un sistema molecular o cristalino, Dentro de Abinit está incorporado la teoría del funcional de la densidad (DFT) la misma que trabaja con funciones de onda plana, así como diferentes funcionales como: aproximación de gradiente generalizado (GGA), aproximación de densidad local (LDA) y el funcional híbrido vdW-GGA que toma en consideración las interacciones de van der Waals. Además se consideró una energía de corte de 680 eV (Leenaerts, et al., 2008, pp. 1-6)

Las interacciones electrón-núcleo es remplazada utilizando pseudopotenciales de norma conservada del tipo Troullier-Martins. Para las optimizaciones geométricas se emplea una malla de Monkhorst de $7 \times 7 \times 1$, para la densidad de estados (DOS) una malla de Monkhorst de $21 \times 21 \times 1$ y la distancia fuera del plano de 20 angstrom, la cual ha demostrado ser un valor suficiente para realizar cálculos de convergencia. (Leenaerts, et al., 2008, pp. 1-6)

3.4 Cálculo de la energía de Adsorción y densidades de estados

Las optimizaciones geométricas dan a conocer las energías totales de las diferentes estructuras moleculares independientemente con el radón en las diferentes posiciones de interacción. Para ello se emplea la fórmula [23] la cual se detalla a continuación. (Vazhappilly, et al., 2017, p. 6)

$$E_{ads} = E_{(GN+Rn)} - E_{GN} - E_{Rn} \quad [23]$$

Donde:

E_{ads} : Energía de adsorción.

$E_{(GN+Rn)}$: Energía total de la interacción Radón/grafeno

E_{GN} : Energía total del grafeno.

E_{Rn} : Es la energía total de un átomo de Radón.

Para los cálculos de las densidades de estado se considera las coordenadas de las estructuras moleculares optimizadas más estables es decir las que contienen el radón en la posición C para realizar una comparación con la densidad de estados del grafeno puro.

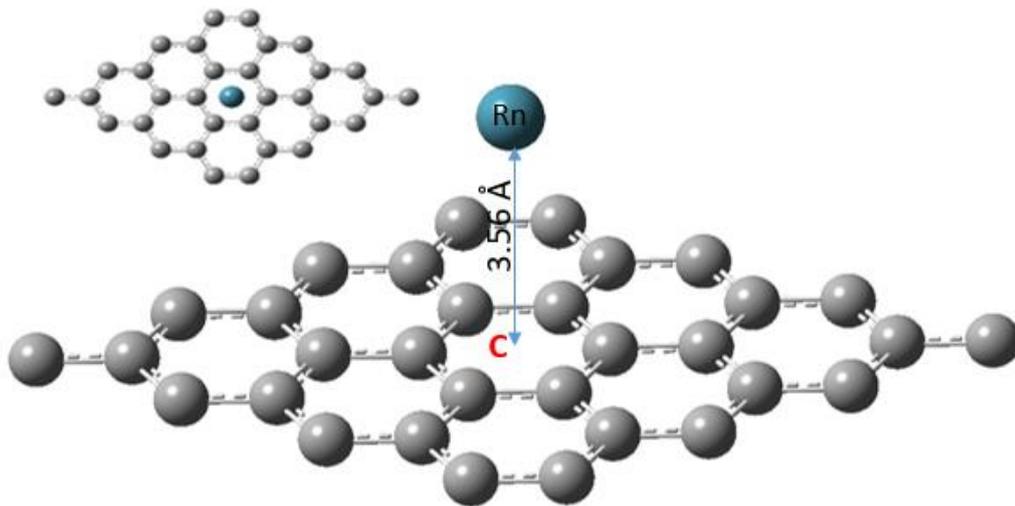


Figura 16-3: Estructura molecular estable para el cálculo de densidad de estados con LDA
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

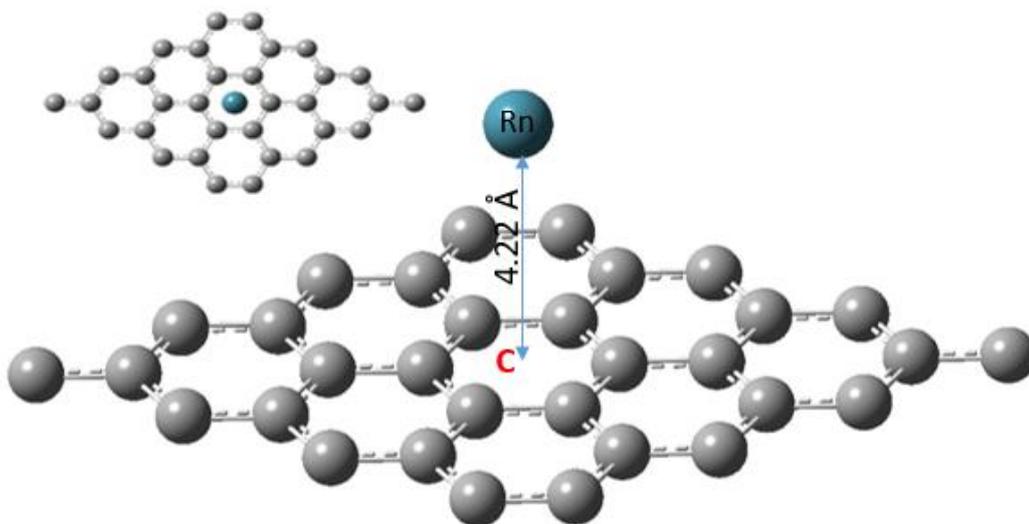


Figura 17-3: Estructura molecular estable para el cálculo de densidad de estados con GGA
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

CAPITULO IV

4 ANALISIS E INTERPRETACION DE RESULTADOS

En el presente capítulo se da a conocer los resultados obtenidos de las interacciones del radón con las estructuras de grafeno incluido la del óxido de grafeno mediante cálculos con la teoría del funcional de la densidad (DFT), con los diferentes funcionales: Aproximación de densidad local (LDA), Aproximación de gradiente generalizado (GGA) y un funcional híbrido que toma en cuenta las interacciones de van der Waals vdW-GGA. También se presenta la densidad de estados (DOS) de las estructuras moleculares con el radón en el sitio más estable para su adsorción.

4.1 Resultados y Discusión

4.1.1 Cálculos DFT a nivel de aproximación de densidad local (LDA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.

Tabla 1-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con LDA

Funcional	Grafeno ETOTAL (meV)	Rn ETOTAL (meV)	Posición del Rn	Grafeno+Rn ETOTAL (meV)	Energía de adsorción (meV)	Distancia de adsorción (Å)
LDA	-5256786.533	-485224.753	C	-5742853.133	-841.846	3.56
LDA	-5256786.533	-485224.753	T	-5742846.137	-834.850	3.60
LDA	-5256786.533	-485224.753	B	-5742847.129	-835.842	3.59

Realizado por: Pedro Borja, 2018

El sitio de adsorción más estable mediante cálculos a nivel de aproximación de densidad local (LDA) es C, con una energía de adsorción de -841.846 meV, como se puede apreciar en el Gráfico 1-4.

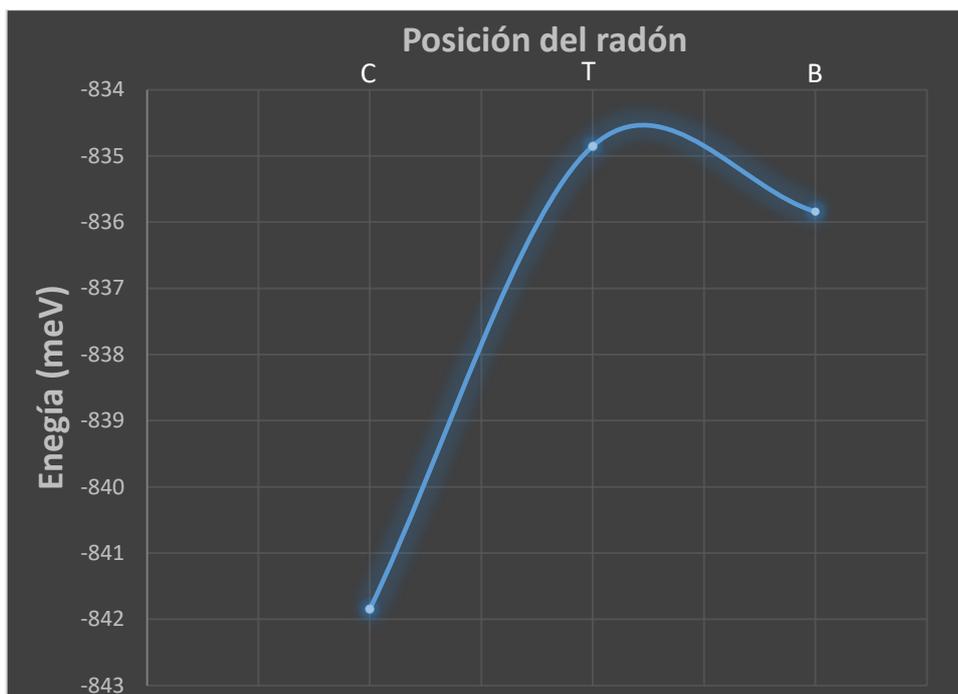


Gráfico 1-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con LDA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

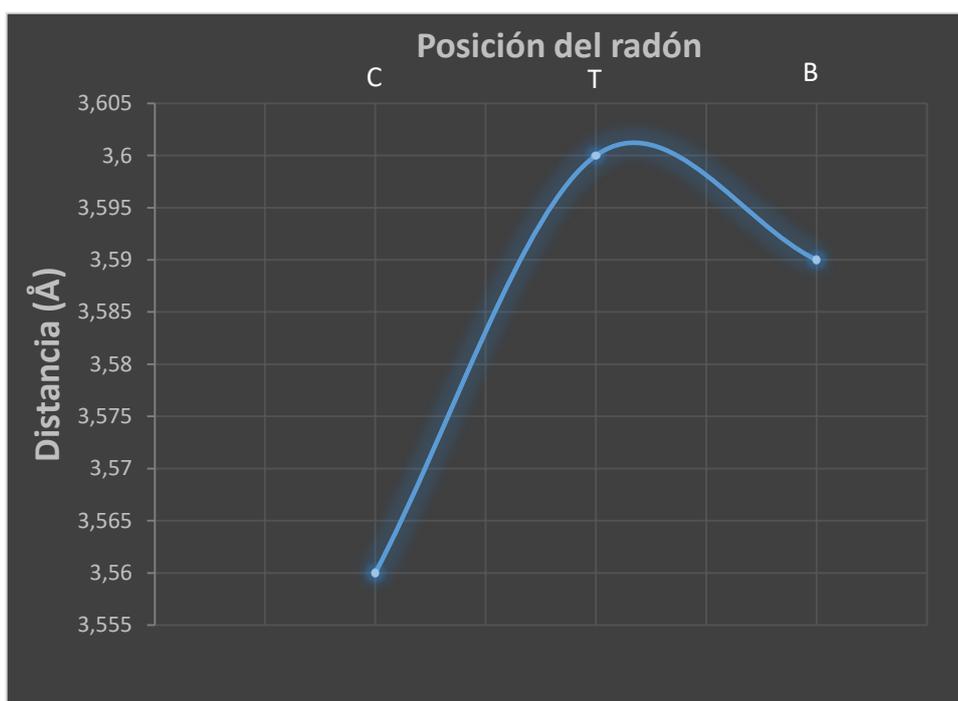


Gráfico 2-4: Distancias de adsorción en los sitios C, T y B con LDA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

La distancia más estable a la que se adsorbe el radón es en el sitio C a 3,56 Å de acuerdo al comportamiento de la curva en el gráfico 2-4.

4.1.2 Cálculos DFT a nivel de aproximación de gradiente generalizado (GGA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.

Tabla 2-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con GGA

Funcional	Grafeno ETOTAL (meV)	Rn ETOTAL (meV)	Posición del Rn	Grafeno+Rn ETOTAL (meV)	Energía de adsorción (meV)	Distancia de adsorción (Å)
GGA	-5276362.562	-487459.700	C	-5764544.860	-722.597	4.16
GGA	-5276362.562	-487459.700	T	-5764543.179	-720.9165	4.22
GGA	-5276362.562	-487459.700	B	-5764543.585	-721.3225	4.20

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

De acuerdo a los cálculos DFT, con la aproximación de gradiente generalizado la estructura más estable para la adsorción del radón es en el sitio C con una energía de -722.597 meV (gráfico 3-4), la distancia de adsorción con GGA presenta un comportamiento similar a la curva de las energías de adsorción (gráfico 4-4).

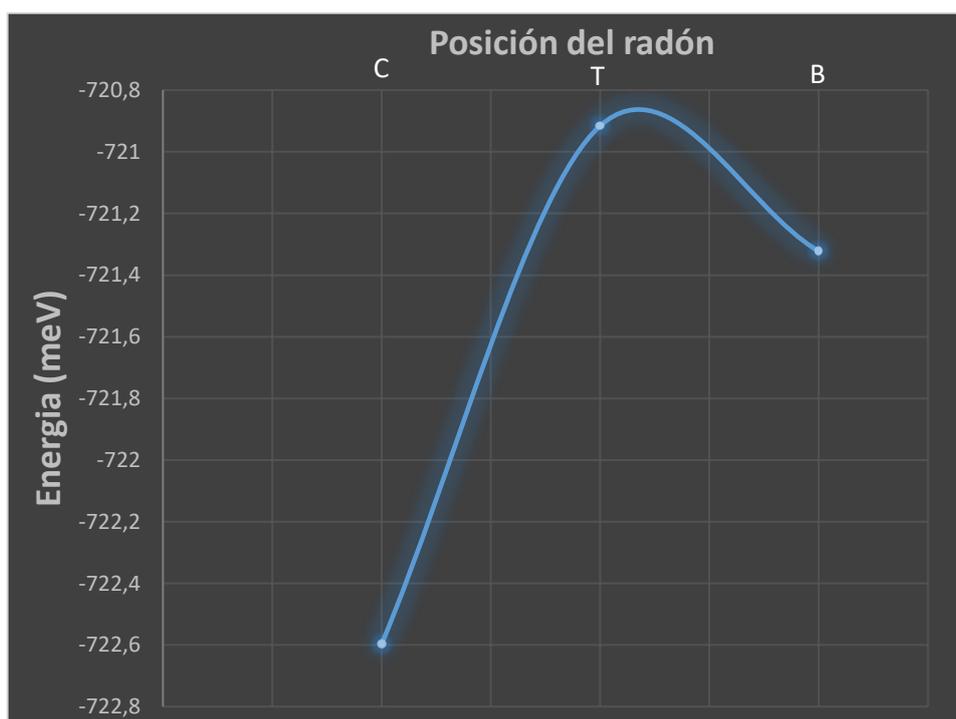


Gráfico 3-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con GGA.

Realizado por: Pedro Borja, 2018.



Gráfico 4-4: Distancia de adsorción en los sitios C, T y B con GGA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

4.1.3 Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con las estructuras moleculares de grafeno y radón.

Tabla 3-4: Energías y distancias de adsorción en los sitios (C, T y B) con vdW-GGA

Funcional	Grafeno ETOTAL (meV)	Rn ETOTAL (meV)	Posición del Rn	Grafeno+Rn ETOTAL (meV)	Energía de adsorción (meV)	Distancia de adsorción (Å)
vdW- GGA	-5454382.984	-504701.909	C	-5959667.631	-582.7379	3.99
vdW- GGA	-5454382.984	-504701.909	T	-5959666.651	-581.7579	4.00
vdW- GGA	-5454382.984	-504701.909	B	-5959666.884	-581.991	4.00

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Tomando en consideración las interacciones de van der Waals, el sitio más estable para la adsorción del radón es C con una energía de -582.7379 meV (gráfico 5-4) y la distancia más estable para la adsorción es a 3.99 Å. (gráfico 6-4).

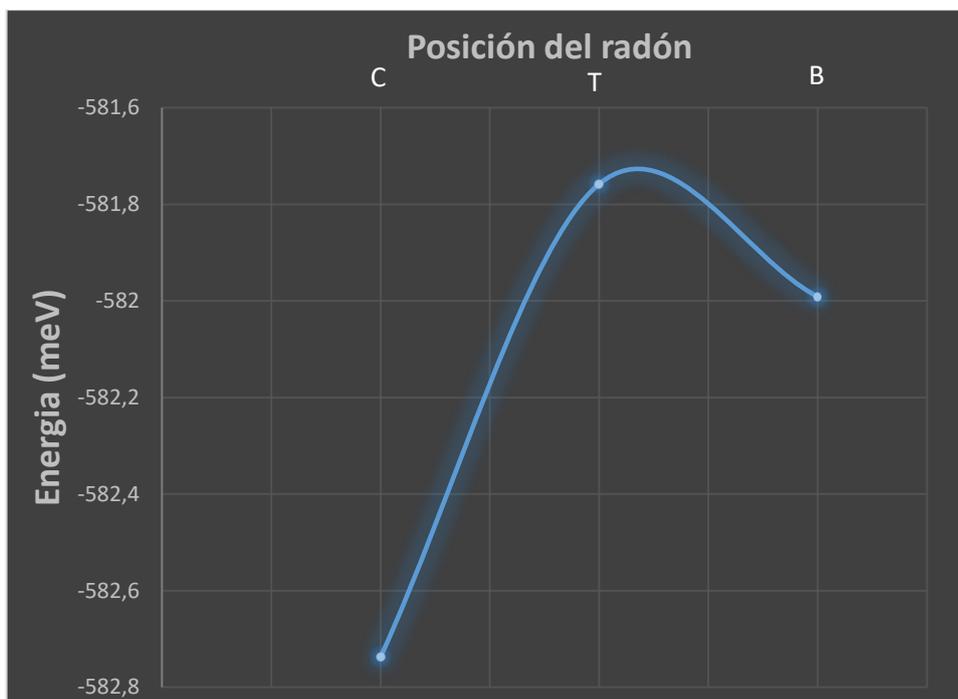


Gráfico 5-4: Energía de adsorción en los sitios C, T y B con VdW-GGA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

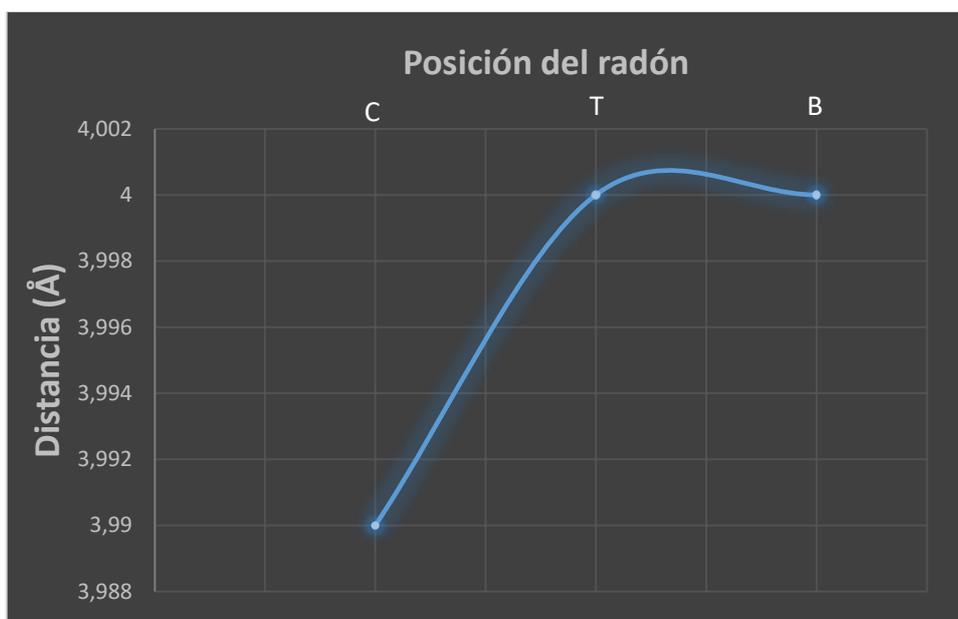


Gráfico 6-4: Distancia de adsorción en los sitios C, T y B con vdW-GGA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Se realizó una comparación de las energías de adsorción y distancias de adsorción en el sitio más estable C con los tres funcionales.

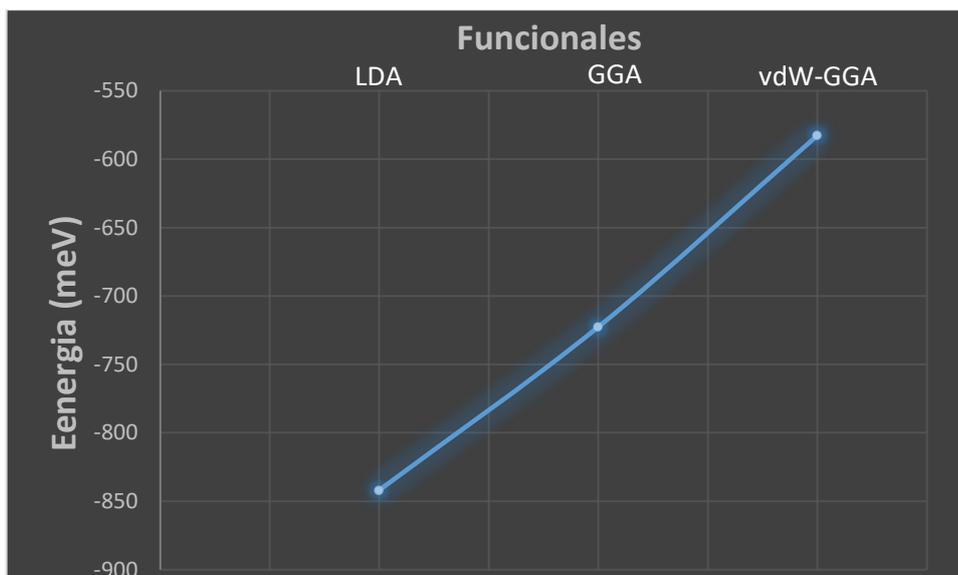


Gráfico 7-4: Comparación de las energías de adsorción en el sitio más estable C.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

En el gráfico 7-4, se puede observar la energía de adsorción de radón en grafeno comparando los tres funcionales utilizados, dando como resultado que el funcional más apropiado para la interacción radón/grafeno es el vdW-GGA.

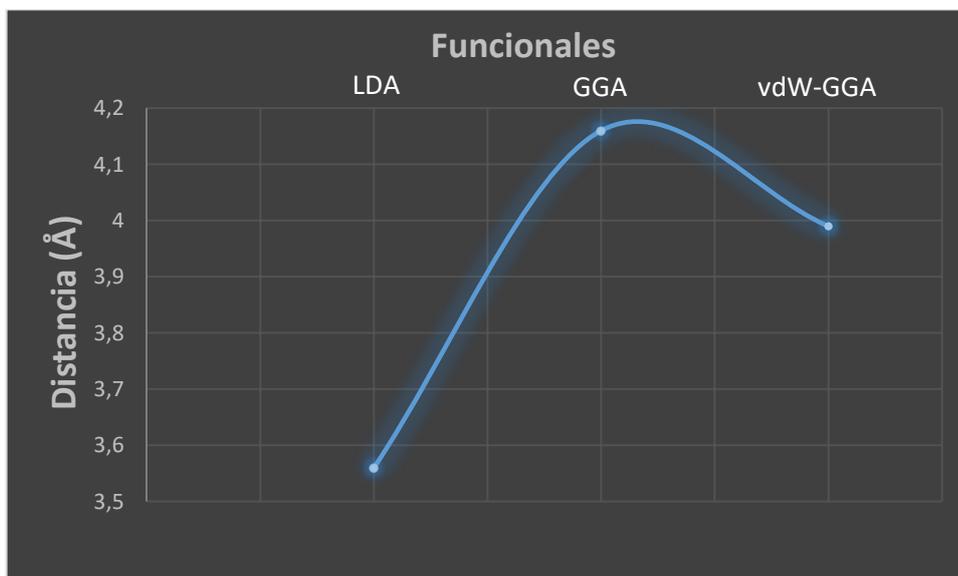


Gráfico 8-4: Comparación de las distancias de adsorción en el sitio más estable.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Los cálculos cuanto-mecánicos considerando defectos topológicos y bajo grado de oxidación se realizaron con el funcional vdW-GGA y el radón en la posición C, debido a que es importante tomar en consideración las interacciones de Van der Waals.

4.1.4 Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con las estructuras moleculares de grafeno con sus respectivas vacancias y el radón.

Tabla 4-4: Energías y distancias de adsorción en el sitio C con las respectivas vacancias

Funcional	# de vacancia	Graphene ETOTAL (meV)	Rn ETOTAL (meV)	Grafeno+Rn ETOTAL (meV)	Energía de adsorción (meV)	Distancia de adsorción (Å)
vdW-GGA	V1	-5275592.056	-504701.909	-5780878.717	-584.751	3.90
vdW-GGA	V2	-5275592.056	-504701.909	-5780878.725	-584.759	3.90
vdW-GGA	V3	-5275592.056	-504701.909	-5780878.724	-584.758	3.90

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

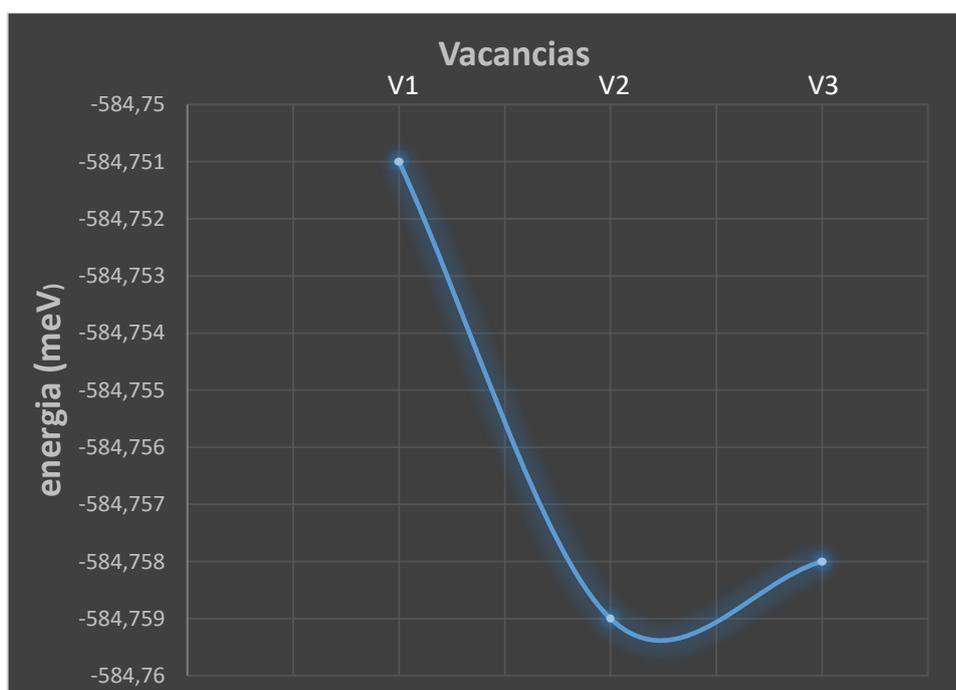


Gráfico 9-4: Energías de adsorción con las diferentes vacancias.

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

El modelo molecular con vacancia más óptimo para la adsorción del radón es el que posee una vacancia V2 como se puede apreciar en el gráfico 9-4.

4.1.5 Cálculos DFT con el funcional híbrido (vdW-GGA), con la estructura molecular de óxido de grafeno y radón.

Los resultados con el óxido de grafeno con el grupo funcional epóxido y el radón en el sitio C fueron los que se muestran en la tabla a continuación:

Tabla 5-4: Energías y distancias de adsorción en el sitio C con óxido de grafeno.

Funcional	Óxido de grafeno ETOTAL (meV)	Rn ETOTAL (meV)	Óxido de grafeno+Rn ETOTAL (meV)	Energía de adsorción (meV)	Distancia de adsorción (Å)
vdW-GGA	-5914117.507	-504701.909	-6419358.456	-539.040	3.81

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

Con el óxido de grafeno también se da adsorción del radón sobre grafeno a una distancia de 3.81 Å con una energía de -539.040 meV.

Al comparar las energías de adsorción en el sitio más estable C, se obtiene que la estructura más óptima para la adsorción es el grafeno con vacancias como se puede apreciar en el gráfico 10-4. y las distancias en el gráfico 11-4.

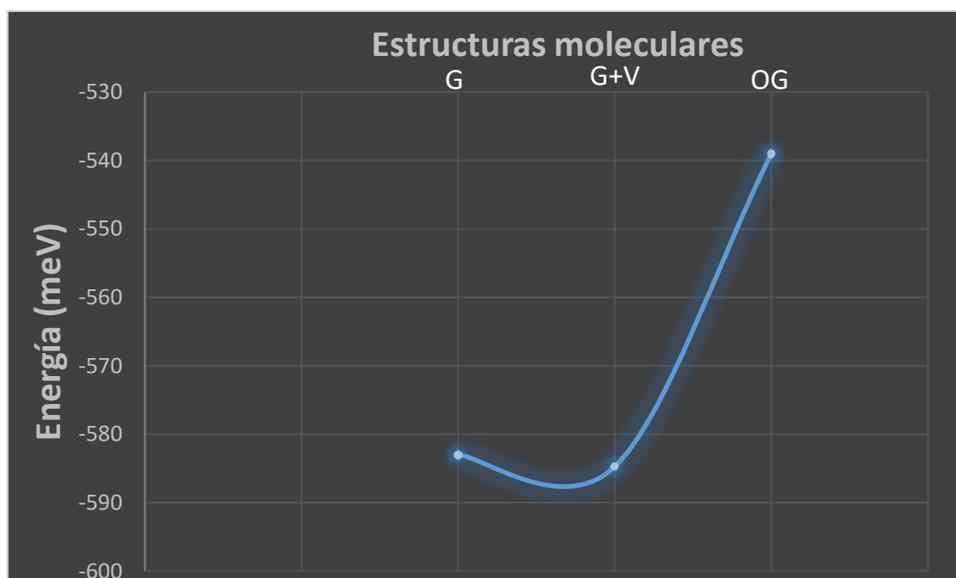


Gráfico 10-4: Comparación de las energías de adsorción en el sitio C con las diferentes estructuras moleculares.

Realizado por: Pedro Borja, 2018.

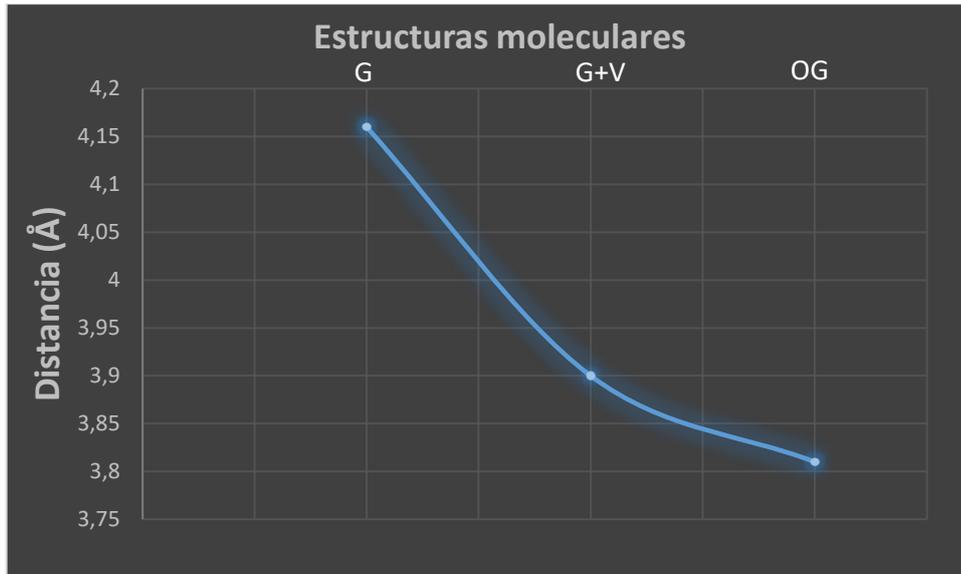


Gráfico 11-4: Comparación de las distancias de adsorción en el sitio C con las diferentes estructuras moleculares.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

1.1.6 Densidad de estados (DOS)

La densidad de estados representa propiedades electrónicas, conos de Dirac donde los electrones se comportan como fermiones, los picos más sobresalientes representan la probabilidad de encontrar electrones en determinadas energías; para el grafeno el cono de Dirac está compuesto por las bandas de conducción y valencia como se puede apreciar en el gráfico 12-4.

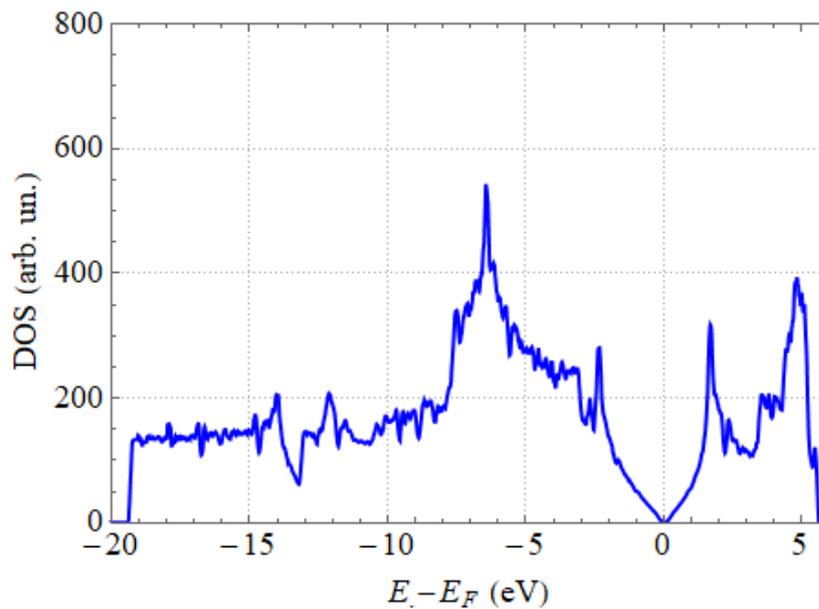


Gráfico 12-4: Densidad de estados del grafeno intrínseco.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

La densidad de estados del sistema grafeno/radón tiene una variación significativa, efectuando los cálculos con la aproximación de densidad local (Gráfico 13-4) y aproximación de gradiente generalizado (Gráfico 14-4)

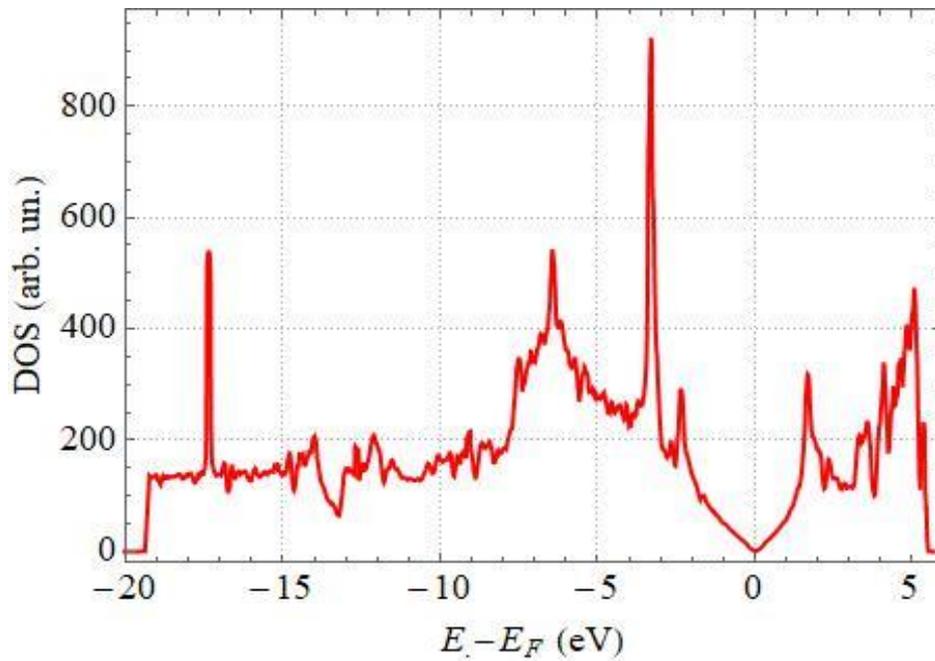


Gráfico 13-4: Densidad de estados del grafeno/radón con LDA.
Realizado por: Pedro Borja, 2018.

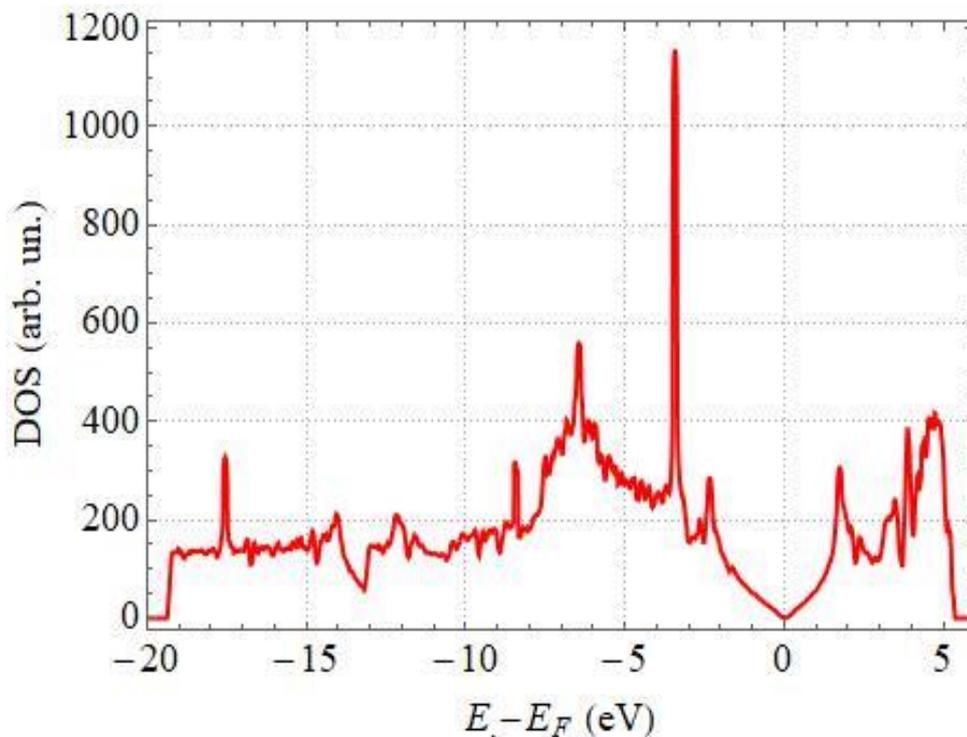


Gráfico 14-4: Densidad de estados del grafeno/radón con GGA.
Realizado por: Pedro Borja, 2017.

La densidad de estados del grafeno esta representado por líneas entre cortadas azules y la densidad de estados del grafeno/radon con líneas rojas como se aprecia en el gráfico 15-4. Se realiza una

comparación entre la densidad de estados del grafeno y la densidad de estados del sistema interactuante grafeno/radon para determinar las diferencias y apreciar la presencia de picos significativos en el caso del sistema grafeno/radon. Los conos de Dirac del grafeno y grafeno/radon no varían pero para el caso del grafeno/radon existe la presencia de picos significativos en -17.5 eV y -3.5 eV, es decir que en esas energía están presentes los electrones cedidos por el átomo de radon al grafeno.

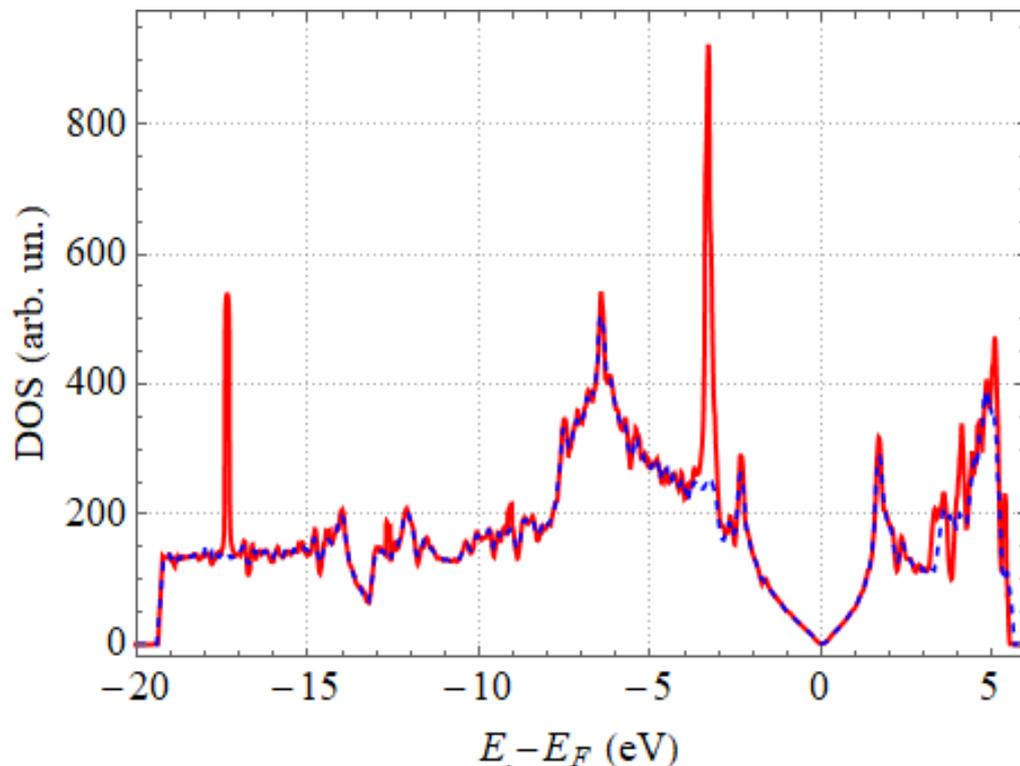


Gráfico 15-4: Comparación de las densidades de estado del grafeno intrínseco y grafeno/radón.

Realizado por: Pedro Borja, 2018

4.2 Hipótesis

El estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción del radón con grafeno permitirá determinar el grado de acumulación del radón en el grafeno.

4.2.1 Comprobación de la hipótesis

La comprobación de la hipótesis, se realizó mediante cálculos DFT de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción del radón con diferentes estructuras de grafeno, las energías de enlace determinan que la posición más estable para la adsorción del radón es C de acuerdo con las diferentes curvas de adsorción y el análisis de densidades de estado da a conocer

la probabilidad de encontrar electrones cedidos por parte del átomo de radón hacia el grafeno, lo cual indica que existe una buena adsorción y acumulación de radón sobre grafeno.

CONCLUSIONES

- Se realizó un estudio cuanto-mecánico de las propiedades estructurales y electrónicas de la interacción de Radón/grafeno tomando en cuenta tres diferentes funcionales: aproximación de densidad local (LDA), aproximación de gradiente generalizado (GGA) y vdW-GGA, este último considera la interacción de van der Waals entre el plano de grafeno y el átomo de Radón.
- Independiente del nivel de teoría usado, i.e., LDA, GGA, vdW-GGA, se pudo corroborar que la posición óptima para la adsorción del Radón en grafeno, es la posición C (centro de un hexágono), dicho sitio es invariante ante los defectos topológicos y grado de oxidación.
- La energía de enlace en el sitio C obtenida con LDA fue de -841.846 meV a una distancia de 3.56 Å, con GGA es -722.597 meV a una distancia de 4.16 Å y con vdW-GGA fue de -582.7379 meV a una distancia de 3.99 Å. De esta manera se pudo corroborar que para evaluar correctamente la interacción Radón/grafeno es necesario considerar las fuerzas van de Waals.
- Las propiedades electrónicas fueron descritas mediante la densidad de estados (DOS), la cual muestra que el cono de Dirac característicos del grafeno es ligeramente afectado, además se evidencia la presencia de dos picos significativos a -17.5 eV -3.5 eV.

RECOMENDACIONES

- Tomar como referencia la presente investigación para posteriores aplicaciones en industrias, Nanociencia y nanotecnología, profundizar el análisis de las propiedades electrónicas de los diferentes modelos moleculares empleados en este trabajo; realizar un estudio de estructura de bandas.
- Se recomienda estudiar el óxido de grafeno considerando los grupos funcionales hidroxilo, y carboxilo para extender el estudio de la presente investigación.

BIBLIOGRAFIA

BARTOLOMEI, M., et al. “Global Potentials for the Interaction between Rare Gases and Graphene-Based Surfaces: An Atom–Bond Pairwise Additive Representation. ”. *The Journal of PHYSICAL CHEMISTRY*, vol.1, nº 1 (2013), (España) pp. 1-10.

BELTRÁN, A., et al. “Obtención del Grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito”. *Ingenierías* , vol.14, nº 52 (México), pp. 1-9.

CÁRCEL JOSÉ. *El gas Radón, un silencioso y peligroso invitado en los hogares* [en línea]. Técnica industrial 272. [Consulta: 18 Noviembre 2017]. Disponible en: <http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/32/33/a33.pdf>

GARCÍA JUAN. *La Teoría del Funcional de la Densidad y la ecuaciones de Kohn -Sham: Aportación de Nuevos Aspectos sobre sus Posibilidades y Limitaciones.* (tesis). (Maestría) Universidad de Alicante, España, 2001, pp. 1-20. [consultado: 5 de noviembre del 2017]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=118564>

GONZÁLEZ M. *Nanotecnología* [en línea]. Innovación tecnológica y transformación social en i-europa.[Consulta: 1 Octubre 2017]. Disponible en: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

GONZE XAVIER. *Abinit* [en línea]. Paquete computacional.[Consulta: 1 septiembre 2017]. Disponible en: <https://www.abinit.org/about>

KRYACHO ,E.S. Energy DensityFunctional Theory of many Electron Systems: *Crystal Research & Technology*, 1990, pp. 1-20.

LEENAERTS, O.,et al. “Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study.”. *PHYSICAL REVIEW B* 77, vol.1, nº 1 (2008), (Bélgica) pp. 1-6.

LEENAERTS, O.,et al. “Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study.”. *PHYSICAL REVIEW B* 77, vol.1, nº 1 (2008), (Bélgica) pp. 1-2.

LENNTECH [en línea]. Radón.[Consulta: 18 Octubre 2017]. Disponible en: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/rn.htm>

LOPERENA J. *DensityFunctionalTheory* [en línea]. Física del estado sólido.[Consulta: 15 Abril 2017]. Disponible en: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

LU, W., et al. “Graphene Oxide as an Ideal Substrate for Hydrogen Storage.”. *ACSNANO*, vol.1, n° 1 (2009), (China) pp. 2295-2296.

REYNA, M.; LÓPEZ, G. “Estudio del efecto del radón en los casos de muerte por cáncer pulmonar en la población de Mexicali, Baja California, México.”. *REVISTA MEXICANA DE INGENIERIA BIOMÉDICA*, vol.23, n° 2 (2002), (México) pp. 1-3.

ROBALINO EMILIO. *Estudio teorico computacional con la teoría del funcional de la densidad de la interacción del hidrogeno molecular en grafeno y óxido de grafeno.* (tesis). (Pregrado) Escuela Superior Politecnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador, 2001, pp. 1-10. [consultado: 15 de noviembre del 2017]. Disponible en:

RODRIGUEZ, C.; VASILIEVA, O. “Propiedades y aplicaciones del grafeno.”. *Ingenierias*, vol.11, n° 38 (2009), (México) pp. 1-2.

SANDÉN MAGNUS. *Capturing radon on tobacco smoke A non-empirical study of the van der Waals binding of radon on smoke.* (tesis). (Maestria). CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2011, pp. 1-2. [consultado: 7 de Octubre del 2017]. Disponible en: <http://studentarbeten.chalmers.se/publication/146547-capturing-radon-on-tobacco-smoke>

SIXTO R. *Foro Nuclear* [en línea]. El radon es perjudicial para nuestra salud.[Consulta: 7 Agosto 2017]. Disponible en: <http://www.foronuclear.org/es/el-experto-te-cuenta/120100-ies-el-radon-perjudicial-para-nuestra-salud>

TIT, N., et al. “Ab-initio Investigation of Adsorption of CO and CO₂ Molecules on Graphene: Role of Intrinsic Defects on Gas Sensing.”. *Elsiever*, vol.1, n° 1 (2016), (Arabia) pp. 1-38.

VACACELA CRISTIAN. *Plasmon phenomena in graphene related and beyond graphene materials: a time dependent density functional theory approach.* (tesis). (Doctoral). Universita Degli Study Della Calabria, Italia, 2017, pp. 1-10

VAZHAPPILLY, T., et al. “Adsorption properties of fission gases Xe and Kr on pristine and doped graphene: A first principle DFT study.”. *Journal of Nuclear Materials*, vol.1, n° 1 (2017), (India) pp. 1-2.

VAZHAPPILLY, T., et al. “Adsorption properties of fission gases Xe and Kr on pristine and doped graphene: A first principle DFT study.”. *Journal of Nuclear Materials*, vol.1, n° 1 (2017), (India) p. 6.

ZHANG, Y.,et al. “. Structures and electronic properties of oxidized graphene from first-principles study.”. *A letter Journal Exploring The Frorntiers of Physics*, vol.1, n° 1 (2014), (China) pp. 1-6.

ANEXOS

Anexo A: Coordenadas de la supercelda de grafeno 4x4

%chk=C:\Users\TOSHIBA\Desktop\EST 2\grafeno.chk

opt pm3 geom=connectivity

Grafeno

```
0 1
C      -1.42000000    0.00000000   -0.00000000
C      -0.71000650    1.22974125    0.00000000
C      -1.42001299    2.45949750    0.00000000
C      -2.84001299    2.45997000    0.00000000
C      -3.55000650    1.22972625    0.00000000
C      -2.84000000    0.00000000   -0.00000000
C      -4.97000650    1.22971875    0.00000000
C      -5.68000000    0.00000000   -0.00000000
C      -4.97000650   -1.22971875    0.00000000
C      -3.55000650   -1.22972625    0.00000000
C      -2.84001299   -2.45997000    0.00000000
C      -1.42001299   -2.45949750    0.00000000
C      -0.71000650   -1.22974125    0.00000000
C       0.71000650   -1.22974125    0.00000000
C       1.42000000    0.00000000   -0.00000000
C       0.71000650    1.22974125   -0.00000000
C      -7.10000000    0.00000000   -0.00000000
C       2.84000000    0.00000000   -0.00000000
C      -0.71001949    3.68926125    0.00000000
C      -0.71001949   -3.68926125    0.00000000
C       1.42001299    2.45949750   -0.00000000
C       1.42001299   -2.45949750    0.00000000
C       3.55000650    1.22972625   -0.00000000
C       3.55000650   -1.22972625    0.00000000
C       5.68000000    0.00000000   -0.00000000
C       0.71001949    3.68926125   -0.00000000
C       2.84001299    2.45997000   -0.00000000
C       4.97000650    1.22971875   -0.00000000
C       0.71001949   -3.68926125    0.00000000
C       2.84001299   -2.45997000    0.00000000
C       4.97000650   -1.22971875    0.00000000
C       7.10000000    0.00000000   -0.00000000
```

Anexo B: Input para los cálculos DFT de las optimizaciones geométricas.

Parámetros para la optimización geométrica del sistema grafeno/radón

```
ionmov 3
ntime 20
tolmxf 5.0d-5
xangst -1.42000000 0.00000000 -0.00000000
        -0.71000650 1.22974125 0.00000000
        -1.42001299 2.45949750 0.00000000
        -2.84001299 2.45997000 0.00000000
        -3.55000650 1.22972625 0.00000000
        -2.84000000 0.00000000 -0.00000000
        -4.97000650 1.22971875 0.00000000
        -5.68000000 0.00000000 -0.00000000
        -4.97000650 -1.22971875 0.00000000
        -3.55000650 -1.22972625 0.00000000
        -2.84001299 -2.45997000 0.00000000
        -1.42001299 -2.45949750 0.00000000
        -0.71000650 -1.22974125 0.00000000
        0.71000650 -1.22974125 0.00000000
        1.42000000 0.00000000 -0.00000000
        0.71000650 1.22974125 -0.00000000
        -7.10000000 0.00000000 -0.00000000
        2.84000000 0.00000000 -0.00000000
        -0.71001949 3.68926125 0.00000000
        -0.71001949 -3.68926125 0.00000000
        1.42001299 2.45949750 -0.00000000
        1.42001299 -2.45949750 0.00000000
        3.55000650 1.22972625 -0.00000000
        3.55000650 -1.22972625 0.00000000
        5.68000000 0.00000000 -0.00000000
```


Parámetros para la optimización geométrica del Radón

```
acell 10 10 10
#acell 30 30 30
#acell 50 50 50
rprim 1.0 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
ntypat 1
znucl 86
natom 1
typat 1
ecut 30.0
kptopt 0
nkpt 20
nstep 450
diemac 2.0
ixc 1
prtdos 2
```

Parámetros para la optimización geométrica del grafeno

ionmov	3		
ntime	20		
tolmxf	5.0d-5		
xangst	-1.42000000	0.00000000	-0.00000000
	-0.71000650	1.22974125	0.00000000
	-1.42001299	2.45949750	0.00000000
	-2.84001299	2.45997000	0.00000000
	-3.55000650	1.22972625	0.00000000
	-2.84000000	0.00000000	-0.00000000
	-4.97000650	1.22971875	0.00000000
	-5.68000000	0.00000000	-0.00000000
	-4.97000650	-1.22971875	0.00000000
	-3.55000650	-1.22972625	0.00000000
	-2.84001299	-2.45997000	0.00000000
	-1.42001299	-2.45949750	0.00000000
	-0.71000650	-1.22974125	0.00000000
	0.71000650	-1.22974125	0.00000000
	1.42000000	0.00000000	-0.00000000
	0.71000650	1.22974125	-0.00000000
	-7.10000000	0.00000000	-0.00000000
	2.84000000	0.00000000	-0.00000000
	-0.71001949	3.68926125	0.00000000
	-0.71001949	-3.68926125	0.00000000
	1.42001299	2.45949750	-0.00000000
	1.42001299	-2.45949750	0.00000000
	3.55000650	1.22972625	-0.00000000
	3.55000650	-1.22972625	0.00000000
	5.68000000	0.00000000	-0.00000000
	0.71001949	3.68926125	-0.00000000


```
-7.1008138968E-01  3.6893220043E+00  8.6706102602E-03
-7.1008138968E-01 -3.6893220043E+00  8.6706102602E-03
1.4198152952E+00  2.4593655767E+00  6.9259509961E-03
1.4198152952E+00 -2.4593655767E+00  6.9259509961E-03
3.5495791642E+00  1.2297854669E+00  8.6692472680E-03
3.5495791642E+00 -1.2297854669E+00  8.6692472680E-03
5.6794719100E+00  0.0000000000E+00  1.0439910934E-02
7.1008138968E-01  3.6893220043E+00  8.6706102602E-03
2.8398616461E+00  2.4597694167E+00  8.6676678322E-03
4.9696588463E+00  1.2297612888E+00  9.8937153672E-03
7.1008138968E-01 -3.6893220043E+00  8.6706102602E-03
2.8398616461E+00 -2.4597694167E+00  8.6676678322E-03
4.9696588463E+00 -1.2297612888E+00  9.8937153672E-03
7.0995439752E+00  0.0000000000E+00  9.8862723423E-03
```

```
occopt 3
tsmear 0.01
ecut 30
nstep 450
diemac 10000.0
kptopt 1
ngkpt 21 21 1
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
toldfe 1.0e-11
prtdos 2
```



```
-7.1008138968E-01 -3.6893220043E+00 8.6706102602E-03
1.4198152952E+00 2.4593655767E+00 6.9259509961E-03
1.4198152952E+00 -2.4593655767E+00 6.9259509961E-03
3.5495791642E+00 1.2297854669E+00 8.6692472680E-03
3.5495791642E+00 -1.2297854669E+00 8.6692472680E-03
5.6794719100E+00 0.0000000000E+00 1.0439910934E-02
7.1008138968E-01 3.6893220043E+00 8.6706102602E-03
2.8398616461E+00 2.4597694167E+00 8.6676678322E-03
4.9696588463E+00 1.2297612888E+00 9.8937153672E-03
7.1008138968E-01 -3.6893220043E+00 8.6706102602E-03
2.8398616461E+00 -2.4597694167E+00 8.6676678322E-03
4.9696588463E+00 -1.2297612888E+00 9.8937153672E-03
7.0995439752E+00 0.0000000000E+00 9.8862723423E-03
1.0951349307E-19 -5.3168736114E-19 3.5586688727E+00
```

```
occopt 3
tsmear 0.01
ecut 30
nstep 450
diemac 10000.0
kptopt 1
ngkpt 21 21 1
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
toldfe 1.0e-11
prtdos 2
```

ANEXO D: Posters de la investigación presentados en congresos internacionales.



DFT study of Rn adsorption on graphene

Pedro Borja¹, Talia Tene¹, Hannibal Brito², Cristian Vacacela Gomez¹

¹Physic Research Group, Polytechnic School of Chimborazo, Panamericana Sur Km 1 ½, Riobamba ECO60155, Ecuador.

²Grupo de Investigación Ambiental y Desarrollo de la ESPOCH, Panamericana Sur Km 1 ½, Riobamba ECO60155, Ecuador.

ivan333pedro@gmail.com



Abstract

Radon (Rn-222) is a natural radioactive gas and shows a radiological risk to humans and other mammals. Rn-222 is the first cause of lung cancer in non-smokers and the second one in smokers. This radioactive gas is present in different kind of buildings increasing the exposition time within closed environments. Several mitigation technics of Rn-222 have been proposed in the past decades as interchange of air to reduce its concentration (which consist in the structural modification of the buildings), however, this process can be very expensive.

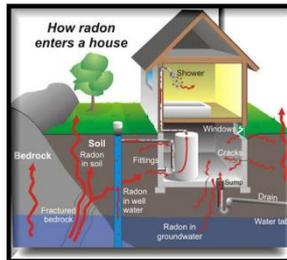
A suitable technic is Rn-222 capture in carbon materials. Here, we present a theoretical investigation of radon interaction with graphene. The structural and electronic properties of Rn-222/graphene are scrutinized by using density functional calculations at level of the local density approximation (LDA).

The preliminary results allow us to predict the optimal structural conformation of graphene to be used in a novel technic for Rn capture and accumulation.

MOTIVATION

RADON

In industrialized countries people spend more than 75% in closed environments, increasing their exposure time to 222-Rn.



GRAPHENE

Parameter	Value
Current density	~10 ³ A/cm ²
Thermal conductivity	~5000 W/mK
Strength	~130 GPa
Modulus (E100)	~1 TPa
Modulus (E200)	~200 GPa
Modulus (E300)	~100 GPa
Modulus (E400)	~50 GPa
Modulus (E500)	~25 GPa
Modulus (E600)	~12 GPa
Modulus (E700)	~6 GPa
Modulus (E800)	~3 GPa
Modulus (E900)	~1.5 GPa
Modulus (E1000)	~0.7 GPa

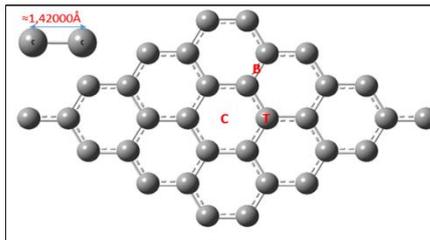
The thinnest and the hardest material ever built
the BEST Electrical - Mechanical - Thermal material ever!

METHODOLOGY

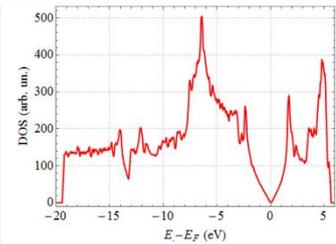
We used the theory of density function (DFT), to find the total energies within a 4x4 graphene cell. We study radon in three positions: C (Center), T (on a carbon atom) and B (On a graphene network link) to determine the best adsorption site. The DFT calculations were made at the level of GGA (Generalized Gradient Approximation), LDA (Local Density Approximation), a hybrid potential that takes into account Van Der Waals forces. Pseudopotential and flat wave functions were also employed. The adsorption energy was determined with the following equation:

$$E_{bind} = E_{(radon+graphene)} - E_{graphene} - E_{radon}$$

Possible Adsorption Positions in Graphene



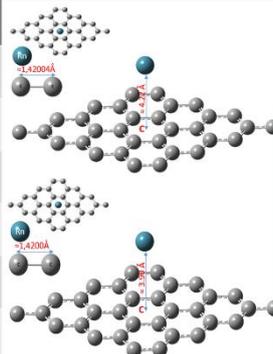
DOS of Graphene



RESULTS

Functional	Graphene E10TAL(Hartree)	Rn E10TAL(Hartree)	Radon Position	Graphene+Rn E10TAL(Hartree)	Adsorption energy (meV)	Adsorption distance (Å)
GGA	193.90276393	-17.913815081	C	-211.84313398	-180.6425	4.22
GGA	193.90276393	-17.913815081	T	-211.84307221	-180.2250	4.20
GGA	193.90276393	-17.913815081	B	-211.843068711	-180.3250	4.16
vdW-GGA	200.44489433	-18.547454613	C	-219.01376414	-145.6843	3.99
vdW-GGA	200.44489433	-18.547454613	T	-219.01372816	-145.4396	4.00
vdW-GGA	200.44489433	-18.547454613	B	-219.01358087	-144.4375	4.00

Representation of the most stable adsorption position (C)



OUTLOOK

Based on Density Functional Theory calculations, we have explored the structural properties of Rn on graphene.

The binding energy analysis shows that the most stable position for the adsorption of the Rn gas on the graphene is the C.

GGA results predict an adsorption energy of -180.64 meV with a distance around 4.22 Å. At the same time by using GGA including the van der Waals dispersion, it is predicted an adsorption energy of -145.68 meV at a distance around 3.99 Å.

These values approximate studies that have been carried out with other noble gases because the Radon is being investigated recently in this work.

REFERENCES:

- [1] Malaika, N., Camus-Radon, A. M., Nyberg, F., Ahrens, W., Constantinescu, V., Mukherjee, A., and Menezes, A. (2000). Lung cancer risk in nonsmokers and GSTM1 and GSTT1 genetic polymorphism. *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 9(8), 827-833.
- [2] Sesana, L., Caprioli, E., and Marazzan, G. M. (2003). Long period study of outdoor radon concentration in Milan and correlation between its temporal variations and dispersion properties of atmosphere. *Journal of Environmental Radioactivity*, 65(2), 147-160.
- [3] Khan, K., Khan, H. M., Tufail, M., Khatibeh, A. J. A. H., and Ahmad, N. (1998). Radiometric analysis of Hazara phosphate rock and fertilizers in Pakistan. *Journal of Environmental Radioactivity*, 38(1), 77-84.
- [4] Vacacela Gomez, C., Robalino, E., Haro, D., Tene, T., Escudero, P., Haro, A., and Orbe, J. (2016). Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide for Different Degree of Oxidation. *Materials Today: Proceedings*, 3(3), 796-802.

Acknowledgment to Physics Research Group and Faculty of Science - ESPOCH

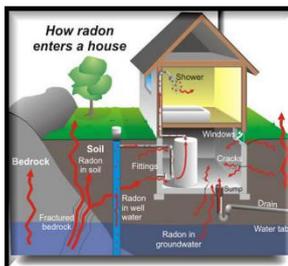
Abstract

Radon (Rn) is a natural radioactive gas and shows a radiological risk to humans and other mammals. Rn is the first cause of lung cancer in non-smokers and the second one in smokers. This radioactive gas is in different kind of buildings increasing the exposition time within closed environments. Here, we present a theoretical investigation of radon interaction with graphene, due to graphene is a novel nanomaterial characterized by unique physical and chemical properties. The structural and electronic properties of Rn/graphene are scrutinized by using density functional calculations at level of the local density approximation (LDA). The interaction of radon with graphene is analyzed at approximately three sites, C (Graphene Center), T (On a graphene atom) and B (on a graphene bond); radon collects at a distance of 3.8 angstroms in the different sites of the graphene supercell. We use a set of flat waves with a cut energy of 816 eV and pseudopotentials of the Troullier-Martins type. For geometrical optimizations a Monkhorst Pack (MP) mesh of 7 x 7 x 1 is used, for the density of states (DOS) a MP mesh of 21 x 21 x 1 and the distance outside the 20 angstrom plane, which has been shown to be a sufficient value to perform convergence calculations.

MOTIVATION

RADON

In industrialized countries people spend more than 75% in closed environments, increasing their exposure time to Rn.



GRAPHENE

Parameter	Value
Current density	107 A/cm ²
Element conductivity	10800 W/mK
Young modulus	11.7 Pa
Modulus (200K) (in GPa)	10.200 - 120.000 GPa
Modulus (200K) (in GPa)	100.000 - 1000.000 GPa

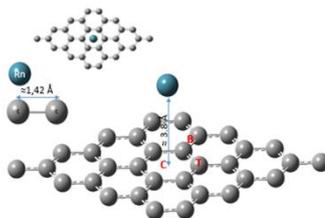
The Winner and the hardest material ever with the BEST Electrical-Mechanical-Thermal material ever!

METHODOLOGY

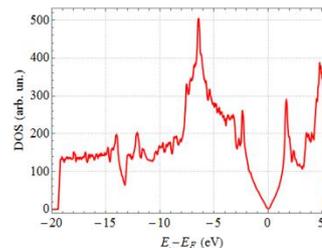
The Abinit computational package is used, within which we work with the density functional theory (DFT), using a set of flat and pseudopotential waves. Geometric optimization calculations are performed to obtain the structures with the lowest energies and the total energies of the system. The calculations of the state densities (DOS) are carried out with which the electronic properties are known, for the calculation of the adsorption energies the following equation is applied:

$$E_{ads} = E_{(GN+Rn)} - E_{GN} - E_{Rn}$$

Possible Adsorption Positions in Graphene

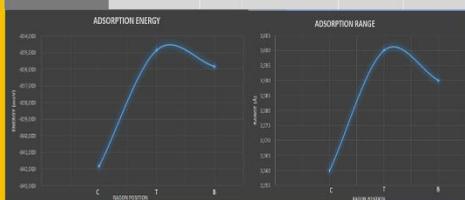


DOS of Graphene

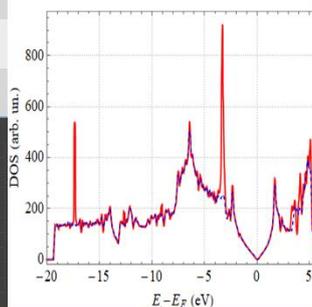


RESULTS

Graphene	Rn	Rn	Graphene+Rn	Adsorption Energy (meV)	Adsorption Distance (Å)
ETOTAL (meV)	ETOTAL (meV)	Position	ETOTAL (meV)		
-5256786.533	-485224.753	C	-5742853.133	-841.846	3.56
-5256786.533	-485224.753	T	-5742846.137	-834.850	3.60
-5256786.533	-485224.753	B	-5742847.129	-835.842	3.59



Density of states graphene/radon



OUTLOOK

Based on Density Functional Theory calculations, we have explored the structural properties of Rn on graphene.

The binding energy analysis shows that the most stable position for the adsorption of the Rn gas on the graphene is the C.

The most stable site for the adsorption of Radon on Graphene is C with energy of -841.846 meV and a distance of 3.56 Å corroborating that it is the most feasible for the adsorption of radon.

These values approximate studies that have been carried out with other noble gases because the Radon is being investigated recently in this work.

REFERENCES:

- [1] Malats N., Camus-Radon, A. M., Nyberg, F., Ahrens, W., Constantinescu, V., Mukeria, A., and Menezes, A. (2000). Lung cancer risk in nonsmokers and GSTM1 and GSTT1 genetic polymorphism. *Cancer Epidemiology and Prevention Biomarkers*, 9(8), 827-833.
- [2] Sesana, L., Caprioli, E., and Marazzan, G. M. (2003). Long period study of outdoor radon concentration in Milan and correlation between its temporal variations and dispersion properties of atmosphere. *Journal of Environmental Radioactivity*, 65(2), 147-160.
- [3] Vacacela Gómez, C., Robalino, E., Haro, D., Tene, T., Escudero, P., Haro, A., and Orbe, J. (2016). Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide for Different Degree of Oxidation. *Materials Today: Proceedings*, 3(3), 796-802.
- [4] Leenaerts, O., Partoens, B., and Peeters, F. (2008). Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical review*, B 77, 125416

Acknowledgment: To Physics Research Group and Faculty of Science - ESPOCH