

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas  
Facultad de Ingeniería Química  
Instituto de Física del Litoral**



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

**MODELIZACIÓN AB-INITIO DE NANOSISTEMAS  
BASADOS EN GRAFENO Y  
HETEROESTRUCTURAS ESPINTRÓNICAS**

**Sindy Julieth Rodríguez Sotelo**

Director de Tesis:  
Dr. Eduardo A. Albanesi

Lugar de Realización: Instituto de Física del Litoral  
2019



*A mi familia, con mucho amor. Este es el resultado de un esfuerzo conjunto.  
Mamá aunque no entiendas mucho de lo que está escrito en esta tesis, ten la  
plena seguridad que sin tu ayuda no se hubiera logrado, tu eres mi efecto  
mariposa: “El batir de las alas de una mariposa puede provocar un huracán  
en otra parte del mundo”.*



## Resumen

El grafeno es un alótropo bidimensional del carbono, con propiedades físicas y químicas excepcionales, es un material flexible, liviano, transparente, con alta movilidad de carga y gran área superficial, entre otras. Desde su obtención experimental en el 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov, hasta la fecha, ha sido un material prometedor con múltiples aplicaciones en campos como la electrónica, bioingeniería, biomedicina y nanotecnología.

Particularmente, en la construcción de biosensores, el grafeno es un material que ofrece muchas ventajas, ya que, es sensible, selectivo, de bajo ruido electrónico intrínseco y además, biocompatible. Trabajos experimentales y teóricos dan cuenta de la facilidad del grafeno para adsorber bacterias, células e incluso moléculas, hecho que permite estudiar qué propiedades específicas modifica el material luego de la adsorción, información útil para la eventual funcionalización y caracterización de un biosensor basado en grafeno. Trabajos en esta dirección, con nucleobases de ADN han sido explorados por diversos investigadores.

Dependiendo del tipo de interacción generada entre el grafeno y las moléculas de interés biológico, los mecanismos o modos de sensado pueden ser: ópticos, magnéticos, mecánicos y electrónicos. De acuerdo a la literatura, en los últimos años ha ganado gran interés el desarrollo de transistores de efecto de campo basados en grafeno (GFETs), que son dispositivos electrónicos con tres contactos metálicos (fuente “source”, drenaje “drain d” y compuerta “gate”) y un canal de grafeno. Al aplicar voltajes de polarización tanto en el drenaje como en la compuerta, es posible medir la respuesta del dispositivo, obteniendo la conductancia y las curvas de corriente características, antes y después de la interacción entre la superficie de grafeno con biomoléculas.

En este trabajo se estudiaron teóricamente los efectos que produce la fisisorción de diez aminoácidos en las propiedades electrónicas del grafeno, para evaluar su eventual aplicación en un detector de aminoácidos. Para ello se modeló un dispositivo que comprende dos electrodos de grafeno (fuente R y drenaje L) conectados a un canal de grafeno. Dependiendo del aminoácido adsorbido sobre el canal, se pueden modelar los efectos en las propiedades eléctricas, debido a las diferencias en la transferencia de carga, la concentración de dopaje, el tipo de dopante y la generación de dipolos eléctricos locales. Se calcularon las curvas de transmisión y de corriente-voltaje características de cada sistema, considerando voltajes de polarización positivos y negativos (entre -2 y 2 V).

Esta tesis se dividió en seis capítulos a saber: i) Introducción, ii) Conceptos teóricos, iii) Descripción de los sistemas modelados, iv) Resultados y discusión de adsorción de aminoácidos, v) Efecto de la adsorción de aminoácidos en el transporte electrónico de una hoja de grafeno y, vii) Conclusiones.

### **Enfoque teórico/computacional**

Para el desarrollo de esta tesis se utilizaron algunos de los fundamentos teóricos aceptados en la actualidad para el modelado de materiales, como son la Teoría de la Densidad Funcional (DFT) junto con las Funciones de Green fuera del Equilibrio (NEGF). La combinación de estos formalismos teóricos, resulta ser adecuada para modelar sistemas que consisten en materiales conductores (o semiconductores) entre dos electrodos sometidos a una diferencia de potencial. En el capítulo 2 de la presente tesis, se abordará con más detalle el enfoque teórico usado. El software implementado fue OpenMx, un código para el cálculo de la estructura electrónica de diversos materiales en la nanoescala, que ha dado excelentes resultados acordes con valores experimentales. Una de las ventajas de éste software es que permite realizar el modelado de sistemas para estudiar propiedades de transporte electrónico, implementando el formalismo de DFT+NEGF. En el capítulo 3, se presentan los detalles computacionales y la descripción de los sistemas modelados.

## **Secuencia de ejecución de la tesis**

Uno de los objetivos principales del trabajo, consistió en determinar los efectos de la adsorción de diez aminoácidos en las propiedades electrónicas del grafeno: histidina (His), alanina (Ala), ácido aspártico (Asp), tirosina (Tyr), arginina (Arg), glicina (Gly), ácido glutámico (Glu), fenilalanina (Phe), prolina (Pro) y lisina (Lys). Con el fin de obtener información completa, tanto del proceso de adsorción, así como también de sus efectos en las propiedades electrónicas del grafeno, el desarrollo de la tesis se llevó a cabo en dos etapas: i) Resultados y discusión de adsorción de aminoácidos y, ii) Efecto de la adsorción de aminoácidos en el transporte electrónico de una hoja de grafeno. En la primera etapa, se estudió la adsorción de aminoácidos sobre una hoja de grafeno, se reportó valores para las energías y distancias de adsorción, configuraciones geométricas de equilibrio, densidades de carga y densidades de estado para cada sistema. En la segunda etapa, se calcularon las propiedades de transporte electrónico de una hoja de grafeno, antes y después de la adsorción de aminoácidos, donde se modeló un dispositivo de tres regiones: electrodo izquierdo (L), centro (C) y electrodo derecho (R). Los electrodos L/R corresponden a láminas de grafeno con 20 átomos de carbono cada uno. La región central de dispersión, contiene una hoja de grafeno con la molécula adsorbida (obtenida en la primera etapa). Se realizó el cálculo de la transmisión y de las curvas corriente-voltaje en una hoja de grafeno, antes y después de la adsorción de aminoácidos. En los capítulos 4 y 5 se presentan las discusiones de los resultados para cada etapa.

## **Datos significativos y hallazgos importantes**

**Sobre el estudio de adsorción.** Entre los principales hallazgos producto de la investigación realizada, se pueden mencionar los siguientes: i) los aminoácidos se fisisorben sobre el grafeno a distancias inferiores a los 4 Å, donde, la naturaleza de sus cadenas laterales juega un papel preponderante en las configuraciones de equilibrio, así por ejemplo, los aminoácidos con cadenas laterales aromáticas, tienden a orientarse paralelamente a la hoja de grafeno. Este resultado es acorde a un trabajo reciente de autoensamblado de tirosina sobre grafeno realizado por Krebs y colaboradores; ii) durante los procesos de fisisorción el grafeno puede

donar o aceptar electrones, en el caso de grafeno como aceptor, se modificó la naturaleza semi metálica del material. En todos los procesos de interacción se reportó la conformación de dipolos locales longitudinales y transversales entre la moléculas y los enlaces p del grafeno, esto concuerda con estudios experimentales realizados por Kumar Mallineni y colaboradores; iii) las densidades de estados muestran la importancia de la inclusión de los grupos carboxilo y amino, ya que los estados cercanos a la energía de Fermi provienen en su mayoría de estos grupos funcionales.

**Sobre el estudio de transporte.** En cuanto al estudio de los efectos de la fisiorción de aminoácidos en las propiedades electrónicas del grafeno, se pueden mencionar los siguientes aportes: i) los perfiles de las curvas I-V son diferentes para cada aminoácido, lo que deja en evidencia la potencialidad del material en la construcción de dispositivos selectivos de sensado; ii) las curvas de transmisión se modifican para cada aminoácido dependiendo del potencial de polarización, así por ejemplo, aminoácidos como Phe y Asp, tienen una mayor transmisión para voltajes de polarización negativa, mientras que, la Lys permite mayor transmisión para voltajes positivos; iii) se observó una asimetría en los perfiles de las curvas de corriente-voltaje, lo que da lugar a otras posibles aplicaciones de aminoácidos en la construcción de nanodispositivos electrónicos basados en grafeno, como por ejemplo, desarrollo de diodos rectificadores moleculares; iv) los aminoácidos Phe y Lys absorbidos sobre grafeno, presentan un comportamiento claro de diodo rectificador, en el primer caso, se inhibe el paso de corriente para voltajes de polarización positivos, mientras que se permite en valores negativos. En el segundo caso, se presenta el proceso inverso.

### **Publicaciones y divulgación de resultados**

A lo largo de doctorado se publicaron cuatro artículos de revista, un capítulo de libro y, una parte de libro. Se participó en dos eventos científicos-tecnológicos con publicación. Se presentaron diez trabajos en eventos científicos.

### **Premios y Distinciones**

Ganadora del concurso “Tesis en 3 minutos” de la Universidad Nacional del Litoral año 2017.



## **Abstract**

Graphene is a bidimensional of carbon allotrope, with unique physical and chemical properties. The graphene is a flexible material, lightweight, transparent, with high charge mobility and high surface area, among others. Since the experimentally obtainment of graphene in 2004 by Andre Geim and Konstantin Novoselov, the graphene has become in a promising material with applications in electronic, bioingner, biomedicine and nanotechnology.

Particularly, in the biosensors building, the graphene is a material with numerous advantages: is sensitive, have a low electronic noise and is biocompatible. Severals theoretical and experimental works have reported the ability of graphene to adsorb bacteria, cells and molecules, thus making it possible to study the graphene properties before and after of adsorption process (and obtain information to functionalize and characterize the graphene-based biosensors). Works about of the DNA nucleobases have studied by several researchers.

According to the interaction between graphene and biomolecules, the sensing mode can be: optical, magnetic, mechanical and electronic. In the literature, the field effect transistors based on graphene (GFETs) have gained great interest in recent years. The GFETs are electronic devices with three metallic lead (source, drain and gate) and one graphene chanel. When a voltage is applied in the drain (or gate), is possible evaluate of the electrical conductivity (or current) of the graphene before/after of the adsorption processes.

In this work we have studied theoretically the effects in the electronics properties of the graphene due to the adsorption process with ten amino acids. We have modeled a device with two graphene based-leads (source R and drain L) connected to a graphene channel. According to the amino acid adsorbed on the channel, we can modeled the effect in the electric properties due to the charge transfer, the doping concentration and the formation of the local dipoles. We calculated the

characteristic transmission and current-voltage curves (we considered positives and negatives polarization voltages: between -2 and 2 V).

This work have divided in six chapters: i) introduction, ii) theoretical concepts, iii) description of the modeled systems, iv) Results and discussion about the amino acids absorbed, v) Effects in the electronic transport of the a graphene sheet due to the amino acid adsorption and, vi) conclusions.

### **Theoretical/Computational approach**

We used Density Functional Theory (DFT) and Non-equilibrium Green Function (NEGF) for the calculations in this work. The DFT+NEGF combination is the correct theoretical formalism for the conductor materials study (or semiconductors materials) between two electrodes. In the chapter 2 we approach with more details the theoretical framework.

The implemented software was OpenMx. The methods and algorithms used in OpenMX has several advantages to investigate electronic structure properties of nanoscale materials, where the theoretical results are according to experimentally works. One of the advantages offered by OpenMx is the combination DFT+NEGF for the study of the electronic transport properties. In the chapter 3 we presented the computational details about the modeled systems.

### **Sequence of execution of this thesis**

One of the main objectives was study the effect on the graphene electronic transport properties due to adsorption of amino acids: histidine (His), alanine (Ala), aspartic acid (Asp), tyrosine (Tyr), arginine (Arg), glycine (Gly), glutamic acid (Glu), phenylalanine (Phe), proline (Pro) and lysine (Lys). With the aim to obtained total information about the adsorption processes and graphene electronic transport properties, we have developed this work in two stages: i) Results and discussion about to the amino acids adsorbed and, ii) Effects on the graphene electronic transport properties due to the adsorbed amino acids. In the first stage, we studied the amino acids adsorption on graphene and, we reported the adsorptions energies and distances, the equilibrium geometric configuration, the

charge densities and the density of states for each system. In the second stage, we calculated the electronic transport properties in a layer of graphene before and after of the amino acid absorption. We modeled a device with three regions: left electrode (L), center (C) and right electrode (R). The L/R electrodes are graphene sheets with 20 carbon atoms each one. The central scattering region has a graphene sheet with adsorbed molecule (obtained in the first stage). We calculated (before and after of the amino acids absorbed), the transmission and the current-voltages curves. In the chapters 4 and 5 we reported the results for each stages.

### **Significant data**

**Adsorption study.** The major research findings are: i) the distance between amino acid and graphene sheet does not exceed the 4 Å, where, the side chain for each amino acid play a role important in the equilibrium configurations, e.g., the amino acids with aromatic side chains are oriented parallel to graphene sheet. This result is according to experimentally work by Krebs et al.; ii) the graphene can be an electron donor/acceptor. When, the Arg and Lys are adsorbed, changed the semi-metallic nature of the graphene. In all adsorption processes we reported the formation of longitudinal and transverse dipoles between molecules and graphene p-bonds, this result is according to experimentally work Kumar Mallineni et al. iii) the density of states show the important role of the inclusion of the carboxyl and amine groups, since the states near the Fermi energy are originated by this functional groups.

**Transport study.** In the study of the effects of the amino acids physisorbed in the electronic transport in the graphene, we reported that: i) the profiles of the curves I-V are different for each adsorbed amino acid, this show the potentiality of graphene in the biosensors building; ii) the transmission changes for each amino acid and depends of polarization voltage, e.g. the Phe and Asp adsorbed amino acids have a major transmission when the polarization voltages are negatives, while that Lys has a major transmission when the polarization voltages are positives; iii) the curves profiles I-V are asymmetric for the some molecules, this has application in the construction of graphene-based electronic

nanodevices, e.g., in the rectifier diodes; iv) the Phe and Lys adsorbed amino acids on graphene show the typical behaviour for the rectifier diode, Phe amino acid inhibits the currents when the polarization voltages are positive, while the Lys amino acid allows the current when the polarization voltages are negative.

### **Publications and dissemination**

We have written four articles in journals, one book chapter and one part of the book. We have participated in two scientific events with publication and we presented ten works in scientist events.

### **Awards and distinctions**

Three Minute Thesis (3MT) award winner, 2017 (Universidad Nacional del Litoral).

## Agradecimientos

Expreso mis más sinceros agradecimientos al Dr. Eduardo Albanesi, Director de esta tesis de doctorado, quien es parte fundamental de mi formación académica, además me permitió ser parte de su grupo de trabajo. Quiero expresar mis agradecimientos al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Física del Litoral (IFIS) y a la Universidad Nacional del Litoral por brindarme sus instalaciones.

Aprovecho este espacio para agradecer a las personas que con su cariño me impulsaron a continuar. No es fácil estar lejos de casa, de mi país, de mis costumbres, pero afortunadamente di con un grupo de trabajo ideal. Mi compañero de oficina, mi amigo y mi confidente Jorge Navarro —o George Clooney como muchos lo conocen—, infinitas gracias por todo. A Carlos Zandalazini compañero de GMC, y al hacker del grupo Leo. A Jorge Caram e Irene, mis amigos tucumanos, los quiero mucho, me adoptaron y siempre me sentí parte de su familia. A Luisina y Lucas, que son realmente fuera de este mundo, su personalidad me asombró desde el primer día que compartimos. A mi amigo Ariel, que se encargó de mantenerme tranquila en días de mayor crisis, siempre con una buena actitud y una sonrisa en la cara (quién puede pensar que un par de puños y patadas al aire pueden calmar a cualquiera). A la tigresa del oriente, Adriana, somos el grupo ideal, entre fierros y agua, el polo a tierra que nos unió (y aún nos une) es el deporte. Como no agradecer a Matías Sojcak, que aunque no te guste figurar o aparecer en ninguna parte, dejó contancia acá que no tengo palabras para agradecerte lo que has hecho por mí.

A mis hermosas hermanas y a mi mamita linda, esto es por todas (mami, en este viaje no sólo aprendí algo sobre materia condensada, cuántica o grafeno, tienes que estar tranquila, porque aprendí a cocinar, a pagar los recibos, a organizar mi casa, hacerme cargo de mi vida, y siempre, siempre estuviste ahí)!!!



# Índice general

<b>Índice de figuras</b>	<b>xvii</b>
<b>Índice de cuadros</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Nociones básicas de Grafeno . . . . .	1
1.2 Funcionalización: Grafeno como Biosensor . . . . .	5
1.3 Transistores de Efecto de campo . . . . .	8
1.4 Objetivos de la Tesis . . . . .	12
1.4.1 Objetivos Generales . . . . .	14
1.4.2 Objetivos Específicos . . . . .	14
<b>2 Conceptos teóricos</b>	<b>15</b>
2.1 Teoría de la Funcional densidad . . . . .	15
2.1.1 DFT-D3: GGA semiempírico . . . . .	22
2.1.2 El método de campo autoconsistente (SCF) . . . . .	23
2.1.3 Solución de Ecuaciones de KS para partícula simple . . . . .	25
2.1.3.1 Pseudopotenciales . . . . .	26
2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio . . . . .	27
2.2.1 NEGF para un sistema con electrodos . . . . .	28
2.2.1.1 Matriz densidad en equilibrio . . . . .	32
2.2.1.2 Matriz densidad fuera del equilibrio . . . . .	34
2.2.1.3 DFT+NEGF . . . . .	35

## ÍNDICE GENERAL

---

<b>3</b>	<b>Descripción de los sistemas modelados</b>	<b>37</b>
3.1	Aminoácidos . . . . .	37
3.2	Detalles computacionales . . . . .	40
3.2.1	Caracterización de la supercelda para adsorción . . . . .	41
3.2.1.1	Metodología para determinar la energía y distancia de adsorción . . . . .	44
3.2.2	Caracterización de la supercelda para cálculos de Transporte . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión de Adsorción de aminoácidos</b>	<b>49</b>
4.1	Resultados de Configuración más estable . . . . .	49
4.2	Densidad de Carga . . . . .	56
4.3	Densidad de Estados . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Efecto de la adsorción de aminoácidos en el transporte electrónico de una hoja de grafeno</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>73</b>
<b>A</b>	<b>Autoensamblaje molecular sobre grafeno</b>	<b>77</b>
A.1	Introducción . . . . .	78
A.2	Proceso experimental de elaboración de las SAMs . . . . .	79
A.3	Objetivos . . . . .	80
A.3.1	Detalles computacionales . . . . .	80
A.4	Resultados parciales sistemas sin cobalto . . . . .	82
A.5	Resultados parciales sistemas con cobalto . . . . .	84
<b>B</b>	<b>Publicaciones</b>	<b>87</b>
B.1	Revistas . . . . .	87
B.2	Capítulo de libro . . . . .	88
B.3	Parte de libro . . . . .	88
B.4	Trabajos en Eventos Científicos-Tecnológicos Publicados . . . . .	88
	<b>Bibliografía</b>	<b>99</b>

# Índice de figuras

1.1	(a) Grafeno (b) Primera zona de Brillouin del grafeno (espacio recíproco) y (c) Bandas de energía teóricas para grafeno (se observa una dispersión lineal cerca a los puntos de alta simetría K y K')	3
1.2	Conductividad, Adaptado de la Ref. [1]	4
1.3	Dispositivo tipo GFET.	9
1.4	(a) y (b) Curvas de transferencia para GFET, (c) Curvas de corriente vs $V_b$ experimentales, para un dispositivo de detección bacteriana ( <i>Bacillus cereus</i> ) . Adaptado de referencia [2] y [3], respectivamente.	10
1.5	Dispositivo para registrar señales a nivel celular, adaptado de referencia [4]	11
2.1	Ciclo autoconsistente (SCF).	24
2.2	Esquema de pseudopotenciales $V^{PS}$ y pseudofunciones de onda $\varphi^{PS}$ (líneas punteadas). Las funciones reales y las pseudofunciones coinciden a partir del radio de corte $r_c$ . $V^{PS}$ y $\varphi^{PS}$ carecen de nodos en la región del <i>core</i> [5].	27
2.3	Configuración de un sistema típico para ser tratado por el método de NEGF. La periodicidad del sistema se da en el plano yz, donde la región central C es una región extendida que contiene $C_0$ , $L_0$ y $R_0$ . Los electrodos R y L son infinitos a lo largo del eje x.	30
3.1	Esquema de la estructura general de Aminoácidos. Grupos funcionales y cadena lateral.	38

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

3.2	Aminoácidos considerados en este trabajo. (Derecha) Los átomos de la cadena lateral se resaltaron con color verde en esta figura, con el fin de facilitar al lector el reconocimiento de las cadenas laterales características de cada molécula. . . . .	39
3.3	Aminoácidos considerados en este trabajo.(Derecha) Los átomos de la cadena lateral se resaltaron con color verde en esta figura, con el fin de facilitar al lector el reconocimiento de las cadenas laterales características de cada molécula. . . . .	40
3.4	Energía total vs. Energía cut-off. Grafeno. . . . .	42
3.5	Energía total vs. separación entre capas de grafeno (parámetro $c$ ). El desacople entre capas se puede observar a partir de los 6 Å. . . . .	42
3.6	Energía total vs. Lado de celda cúbica. Histidina. . . . .	43
3.7	Supercelda histidina sobre grafeno. Los átomos de oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno, se representan con color rojo, café, rosado y gris, respectivamente. . . . .	43
3.8	Alanina sobre grafeno (a) grupo -COOH enfrentado a la hoja de grafeno (b) grupo -NH <sub>2</sub> enfrentado a la hoja de grafeno (c) grupos -COOH y -NH <sub>2</sub> enfrentados a la hoja de grafeno. . . . .	45
3.9	Ácido Aspártico sobre grafeno (a) grupos -COOH y cadena lateral enfrentados a la hoja de grafeno (b) grupo -COOH enfrentado a la hoja de grafeno (c) grupos -COOH y -NH <sub>2</sub> enfrentados a la hoja de grafeno. . . . .	45
3.10	Esquema cualitativo de la curva de energía de interacción vs. distancia entre substrato-adsorbato. . . . .	46
3.11	Supercelda para cálculos de transporte. (a) esquema de supercelda, (b) vista lateral, (c) vista superior. La región C extendida comprende las regiones: C <sub>0</sub> (determinada en la primera etapa del trabajo), L <sub>0</sub> y R <sub>0</sub> . . . . .	47
4.1	Configuraciones de Equilibrio para cada sistema considerado, vista superior. . . . .	50
4.2	Configuraciones de Equilibrio para cada sistema considerado, vista lateral. . . . .	51
4.3	Configuración de Equilibrio para la molécula de Histidina. El anillo imidazol se encuentra inclinado 17.38°. . . . .	52

4.4	Energía y distancia de Adsorción para aminoácidos adsorbidos sobre grafeno. El diagrama de barras se divide en dos partes: <i>superior</i> , corresponde a los resultados de $d^{ads}$ (Å) para cada aminoácido; <i>inferior</i> , $E^{ads}$ (eV) de cada aminoácido, valores más negativos de $E^{ads}$ , corresponden a sistemas más estables. Se comparan los resultados de este trabajo (barras sólidas), con los datos reportados por otros autores (barras con patrones). Autores de las Ref. [6] y la Ref. [7] realizan estudios con hojas de grafeno dopadas con hidrógeno y considerando sólo las cadenas laterales (CL), respectivamente. Las distancias reportadas en la Ref. [6] corresponden a la distancia más cercana entre el aminoácido y el grafeno, mientras que, las distancias reportadas por la Ref. [7] son las distancias interplanares promedio. Las distancias reportadas en este trabajo corresponden a la distancia entre el centro geométrico de la molécula y el grafeno . . . . .	53
4.5	Densidad de Carga. Las regiones color cyan corresponden a $D > 0$ , es decir, alta densidad electrónica luego de la fisisorción; las regiones color magenta corresponden a $D < 0$ , regiones de baja densidad electrónica. . . . .	57
4.6	Densidad de Estados para el grafeno antes del proceso de adsorción. La densidad de estados total del grafeno se representa por el color gris sólido. La contribución de los estados $p_z$ , $p_y + p_x$ y $s$ , se representan por la línea verde, línea negra y azul sólido, respectivamente. . . . .	59
4.7	Densidad de estado de los sistemas luego de llevarse a cabo el proceso de adsorción. La densidad de estados total del grafeno antes de la adsorción (grafeno puro), se representa por el color gris sólido. . . . .	60
4.8	Densidad parcial de estados (PDOS). La densidad de estados total para cada sistema AA/Grap, se representa con color cyan. Se reporta la contribución a la DOS de las cadenas laterales (CL con línea verde), los grupos carboxilo (línea color magenta) y grupos amino (color azul sólido). Se incluye en cada gráfica la DOS del grafeno antes de la adsorción (línea sólida negra) . . . .	62
5.1	Dispositivos modelados (vista superior). La región C de cada dispositivo se determinó en el capítulo 4. . . . .	64
5.2	Transmisión de los sistemas modelados para voltajes bias de -0.8 V, -1.5 V, -2 V, 0.8 V, 1.5 V y 2 V. . . . .	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

5.3	Curva de corriente-voltaje para los dispositivos modelados ( $V_b$ entre 0 V y 1 V). . . . .	66
5.4	(a) Curva de corriente-voltaje para los dispositivos modelados ( $V_b$ entre -2 V y 2 V). (b) diferencia de corriente entre el grafeno antes y después de la adsorción con cada aminoácido $\Delta I = I_{Grap} - I_{AA/Gra}$ . . . . .	67
5.5	Porcentaje de incremento/decrecimiento de la señal de grafeno $\%PI$ , para voltajes de polarización de -1.5 V, -1 V y 1 V. . . . .	71
A.1	Ligandos usados en el modelado de autoensamblaje molecular sobre grafeno. Átomos de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) en color café, gris y azul, respectivamente. En la imagen se destacan los grupos nitrilos, importantes en el proceso de autoensamblado. . . . .	79
A.2	Redes experimentales autoensambladas. (a) P3 autoensamblado sobre grafeno; (b) P6 autoensamblado sobre grafeno; (c) P3 y Co sobre grafeno; P6 y Co sobre grafeno. . . . .	81
A.3	Sistemas sin Co. (a) P3 sobre grafeno: estructura tipo chevron; (b) P6 sobre grafeno: compacta hexagonal. El substrato de grafeno en los dos casos se ha representado en color verde. . . . .	82
A.4	P6 sobre grafeno. Arriba: vista frontal de las moléculas, se observa claramente la rotación de los anillos. Abajo: esquema del acoplamiento dipolar paralelo (resaltado en rojo) y antiparalelo (resaltado en gris). . . . .	83
A.5	Sistemas con Co (a) P3 sobre grafeno disposición cuadrada; (b) P3 sobre grafeno disposición entrelazada; (c) P6 sobre grafeno compacta hexagonal y, (d) P6 sobre grafeno disposición entrelazada. . . . .	85

# Índice de cuadros

1.1	Comparación entre procesos de Adsorción física y química [8, 9] . . . . .	6
1.2	Energías y distancias de adsorción para diferentes biomoléculas. Nucleobases: adenina (A), guanina (G), timina (T), citosina (C), uracil (U); aminoácidos: histidina (His), alanina (Ala), ácido aspártico (Asp), tirosina (Tyr), valina (Val), arginina (Arg), asparginina (Asn) and cisteína (Cys); neurotransmisores: dopamina (DA). La transferencia de carga del grafeno hacia las moléculas, en esta tabla se define como un valor positivo (negativo cuando las moléculas transfieren carga al grafeno). Los datos obtenidos en esta tesis se presentan y discuten con más detalle en el capítulo 4 —aquí sólo presentamos algunos datos calculados para His y Ala—. * distancia del átomo de carbono o hidrógeno más cercano a la superficie de grafeno. . . . .	7
1.3	Propiedades de algunos transistores de efecto de campo construidos con diferentes materiales (Seifert M. <i>et al.</i> )[10]. Se toma como referencia la biocompatibilidad y la flexibilidad del silicio (denotado con Ref.), los símbolos + y - indican mayor y menor, respectivamente. . . . .	12
4.1	Energía y distancia de Adsorción para aminoácidos adsorbidos sobre grafeno. Autores de las Ref. [6] y la Ref. [7] realizan estudios con hojas de grafeno dopadas con hidrógeno y considerando sólo las cadenas laterales (CL), respectivamente . . . . .	55
5.1	<i>Superior</i> : Valores de la diferencia de corriente $\Delta I$ de los dispositivos modelados en este trabajo. <i>Inferior</i> : Valores de la diferencia de corriente registrados en dispositivos tipo GFET experimentales. . . . .	69
A.1	Sistemas sin Co. $\theta$ es el ángulo entre los vectores $\vec{a}$ y $\vec{b}$ . . . . .	84

## ÍNDICE DE CUADROS

---

A.2 Sistemas con Cobalto en fase gas. . . . .	84
---	----

# Introducción

En las últimas décadas, ha incrementado el interés por estudiar teórica y experimentalmente, las interacciones generadas entre nanoestructuras basadas en grafeno y diferentes moléculas orgánicas, debido a las potenciales aplicaciones en el desarrollo de dispositivos de sensado en biomedicina, entre otros. Gracias a la alta sensibilidad eléctrica, propiedades físicas y químicas y, a la versatilidad para funcionalizar el material, el grafeno, es un candidato para la construcción de biosensores tanto a escala celular como molecular [11].

## 1.1 Nociones básicas de Grafeno

En el 2004 Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron obtener experimentalmente grafeno, una hoja de carbono de un átomo de espesor, estable a temperatura ambiente y con propiedades físicas y químicas únicas [1, 12].

Muchos investigadores habían estudiado por décadas los films ultra delgados y, desde sus experiencias, las monocapas eran imposibles de fabricar por diferentes razones: i) experimentalmente, evaporar películas metálicas de unos nanómetros de espesor daba como resultado formación de islas producto de la minimización de la energía en los sistemas y, a temperatura ambiente el material podría modificar sus propiedades físicas y químicas al reaccionar con el aire —el oro por ejemplo, material inerte, se oxida parcialmente en el aire—, ii) teóricamente el grafeno aislado podría ser termodinámicamente inestable. De acuerdo a

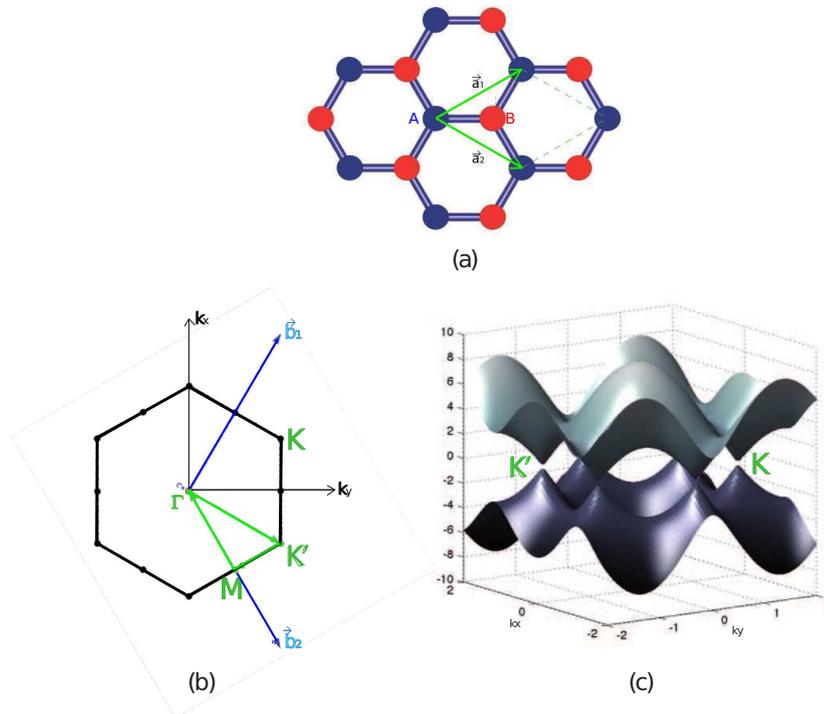
## 1. INTRODUCCIÓN

---

lo anterior, sintetizar por primera vez un cristal bidimensional, constituyó un gran descubrimiento para la época, Geim y Novoselov obtuvieron grafeno en principio, por exfoliación de grafito, usando cinta scotch para transferir y aislar una capa ultradelgada proveniente del material. Fabricaron contactos eléctricos con pintura de plata en los extremos de la capa y midieron algunas propiedades eléctricas. El grafeno exhibió alta conductividad, lo cual abrió el camino para la caracterización posterior de otras propiedades. En la actualidad hay diferentes técnicas para su obtención experimental y, aunque es más reactivo que el grafito, la interacción con el aire es débil, por lo que no influye en su red cristalina y no destruye su alta conductividad. En el año 2010 Geim y Novoselov obtuvieron el premio Nobel de Física por su descubrimiento.

El grafeno es un alótropo de carbono con átomos dispuestos en una red hexagonal similar a un panal de abejas. La celda unidad contiene dos átomos ubicados en los sitios A y B, ver Fig. (1.1(a)). Los orbitales  $s$  y los orbitales degenerados  $p_x$  y  $p_y$  son los responsables de la hibridación  $sp^2$  que da lugar a una estructura trigonal plana con formación de enlaces  $\sigma$ , este tipo de enlace es el responsable de la fortaleza de la estructura de la red —con una separación entre átomos de carbono de  $1.42 \text{ \AA}$ —. De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, las bandas  $\sigma$  están llenas y conforman una banda de valencia profunda. El orbital  $p_z$ , perpendicular a la estructura planar, puede unirse mediante enlace covalente a otros átomos de carbono conformando enlaces  $\pi$ , cada uno con un electrón, por lo que la banda  $\pi$  está semillena (electrones deslocalizados).

Este cristal bidimensional, es un semiconductor de gap cero (i.e., un semimetal) y sus propiedades electrónicas se originan principalmente por los electrones deslocalizados perpendiculares a la estructura planar [13]. En los puntos de alta simetría K y K' de la primera zona de Brillouin del espacio recíproco (ver Fig. (1.1)), la estructura de bandas presenta una relación de dispersión lineal cerca a la energía de Fermi, lo que conlleva a tener portadores de carga con masa efectiva cero “Fermiones de Dirac”. Entre las propiedades electrónicas del grafeno tenemos:



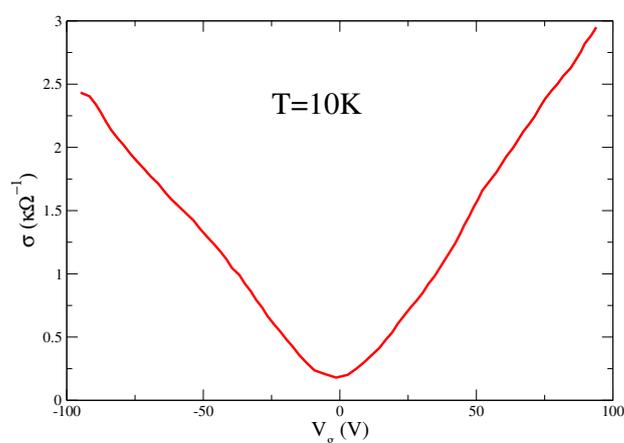
**Figura 1.1:** (a) Grafeno (b) Primera zona de Brillouin del grafeno (espacio recíproco) y (c) Bandas de energía teóricas para grafeno (se observa una dispersión lineal cerca a los puntos de alta simetría  $K$  y  $K'$ )

- Bajo ruido electrónico y transporte balístico. En el grafeno, los portadores de carga a temperatura ambiente son débilmente dispersados, con una longitud de dispersión mayor a los 300 nm [14, 15].
- Excelente conductividad eléctrica (1738 S/m) [16]. De acuerdo a la conductividad medida en transistores de efecto de campo basados en grafeno, la conductividad incrementa linealmente con el voltaje gate  $V_g$  para las dos polaridades, donde la conductividad nunca cae por debajo de un mínimo (valor correspondiente a la unidad cuántica de conductancia), incluso cuando las concentraciones de portadores de carga tienden a cero Fig. (1.2) [1].
- Gran área superficial ( $2630 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) y características ambipolares [17]. En el grafeno se puede controlar fácilmente la densidad de portadores (electrones o huecos) mediante el uso de un campo eléctrico [18].

## 1. INTRODUCCIÓN

---

- Alta movilidad de carga. Experimentalmente, se ha medido una movilidad de  $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para una o tres capas de grafeno a temperatura ambiente, mientras que, para una hoja simple de grafeno a temperaturas cercanas a los 0 K la movilidad llega a los  $230000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [19] (100 veces mayor que el silicio).



**Figura 1.2:** Conductividad, Adaptado de la Ref. [1]

La combinación de todas las propiedades electrónicas y su alta relación señal a ruido, le confieren al grafeno la capacidad de detectar cambios pequeños en las concentración de carga locales. Teórica y experimentalmente se ha mostrado que el grafeno interactúa con diferentes células, átomos o biomoléculas mediante fuerzas van der Waals y enlaces covalentes estables y, podría llegar a responder electrónicamente de manera diferente a cada compuesto, de tal forma que pueda usarse como un sensor altamente específico [20]. Adicionalmente, se han reportado cambios en el nivel de dopaje y en las propiedades electrónicas del grafeno en diferentes procesos de adsorción con diversas biomoléculas [9].

Estudiar y cuantificar los efectos electrónicos debidos a la interacción con diversos adsorbatos puede proporcionar herramientas para el desarrollo e implementación de dispositivos de detección basados en grafeno. Pero, ¿Cuáles son los fenómenos que subyacen a la transferencia de carga entre el grafeno y las biomoléculas? ¿Cómo funcionalizar el grafeno para hacerlo más selectivo y sensible a algunas biomoléculas? A continuación se expondrá algunas ideas básicas sobre la funcionalización del grafeno.

### 1.2 Funcionalización: Grafeno como Biosensor

Independientemente de la aplicación biomédica requerida, la funcionalización de cualquier material de sensado es importante para incrementar la selectividad y sensibilidad de los dispositivos. En la literatura se consideran tres enfoques para mejorar la sensibilidad, especificidad y biocompatibilidad del grafeno a diversas biomoléculas o átomos: (1) *funcionalización covalente*, (2) *funcionalización por dopaje* y, (3) *funcionalización no covalente* [18, 21, 22].

La *funcionalización covalente* es una técnica basada en la modificación de restos residuales sobre la superficie de grafeno (por ejemplo, el óxido de grafeno). Por otro lado, la *funcionalización por dopaje*, consiste principalmente en la sustitución de átomos de carbono de la red cristalina del grafeno. En la funcionalización (1) y (2), se altera inevitablemente la estructura electrónica original y las propiedades físicas del grafeno, modificando, por ejemplo, los enlaces  $sp_2$  en  $sp_3$ , causando una disminución severa en la movilidad del portador [18]. Un tema importante sobre el dopaje consiste en controlar el tipo de dopaje, así como también la ubicación y concentración de dopantes. La lámina de grafeno puede doparse con electrones (dopaje tipo n) o agujeros (dopaje tipo p), métodos que han sido ampliamente estudiados [8].

La *funcionalización no covalente* se lleva a cabo por interacciones entre el grafeno y biomoléculas como ADN y péptidos, mediante fuerzas hidrofóbicas, van der Waals, electrostáticas y apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Este tipo de funcionalización a diferencia de la covalente y por dopaje, resulta ser más conveniente porque las propiedades intrínsecas del grafeno original se conservan. En este caso, se llevan a cabo principalmente procesos de fisisorción. En el cuadro. 1.1 se presentan las características de dos procesos de adsorción que pueden presentarse entre grafeno y moléculas, átomos o impurezas.

Diversos mecanismos basados en la funcionalización no covalente se han aplicado en el suministro de fármacos y genes, imágenes, ingeniería de tejidos y detección, ya que ofrece la posibilidad de adsorber de forma reversible moléculas en la superficie del grafeno sin alterar la red electrónica. Teóricamente, se han estudiado interacciones de diversas moléculas orgánicas con grafeno por sus potenciales aplicaciones en la construcción de dispositivos de sensado. En el cuadro. 1.2 se sintetizan algunos resultados de las energías y distancias de adsorción de nucleótidos de ADN, aminoácidos y neurotransmisores. De acuerdo a los resultados: i) hay una fisisorción fuerte entre nucleobases-grafeno y aminoácidos-grafeno, con distancias de adsorción superiores a los 2.8 Å, ii) el grafeno es un donador electrónico

## 1. INTRODUCCIÓN

---

débil y, iii) las interacciones no covalentes preservan la estructura hexagonal característica del grafeno.

**Cuadro 1.1:** Comparación entre procesos de Adsorción física y química [8, 9]

Proceso de adsorción	Energía de enlaces	Longitud de enlaces	Modificación estructural
Física	10-100meV	$>2.5 \text{ \AA}$	No
Química	$> 500\text{meV}$	$1-2.5 \text{ \AA}$	Si

Experimentalmente, se ha explorado la funcionalización por interacción con varias moléculas policíclicas, derivados de pireno, ADN, aptámeros, fármacos aromáticos, colorantes, biomoléculas y polímeros. Algunos trabajos se describen brevemente a continuación:

- Las moléculas policíclicas tienen una afinidad con el plano basal del grafeno y el grafito, donde las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  juegan un papel importante en la estabilidad de diferentes estructuras. Ghosh et al. [23] funcionalizó el grafeno utilizando moléculas de carboxilatos (moléculas con una gran superficie plana y aromática y altamente soluble en agua), una fuerte interacción no covalente con el grafeno se generó debido a la transferencia de carga. Esta funcionalización permitió estabilizar de grafeno (incluso de algunas capas) en soluciones acuosas.
- Chen et al. [24] confirmó la efectividad de la funcionalización no covalente del grafeno mediante la fabricación de la unión p-n de grafeno. En su trabajo, la característica tipo n o p para el grafeno bipolar, se moduló dopando una sola capa de grafeno con moléculas que donan o retiran electrones. Las moléculas 1,5 diaminonaftaleno (DAN) y 1-nitropireno (NP) fueron donadores de electrones (dopante de tipo n) y atrapadores de electrones (dopante de tipo p), respectivamente. Chen et al. reportó que los anillos aromáticos son responsables de la asociación de la molécula dopante con el grafeno, probablemente a través del apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

## 1.2 Funcionalización: Grafeno como Biosensor

**Cuadro 1.2:** Energías y distancias de adsorción para diferentes biomoléculas. Nucleobases: adenina (A), guanina (G), timina (T), citosina (C), uracil (U); aminoácidos: histidina (His), alanina (Ala), ácido aspártico (Asp), tirosina (Tyr), valina (Val), arginina (Arg), asparaginina (Asn) and cisteína (Cys); neurotransmisores: dopamina (DA). La transferencia de carga del grafeno hacia las moléculas, en esta tabla se define como un valor positivo (negativo cuando las moléculas transfieren carga al grafeno). Los datos obtenidos en esta tesis se presentan y discuten con más detalle en el capítulo 4 —aquí sólo presentamos algunos datos calculados para His y Ala—. \* distancia del átomo de carbono o hidrógeno más cercano a la superficie de grafeno.

Ref	Método	Trans.Carga	$D^{ads}$ (Å)	$E^{ads}$ (eV)	Biomolécula
[25]	MP2	—	3.50	0.94	A
[26]	GGA-vdW	0.03	3.29	1.00	
[27]	DFT-vdW	—	3.5	0.63	
[25]	MP2	—	3.50	1.07	G
[26]	GGA-vdW	0.03	3.26	1.18	
[27]	DFT-vdW	—	3.45	0.74	
[25]	MP2	—	3.50	0.80	C
[26]	GGA-vdW	0.03	3.27	0.93	
[27]	DFT-vdW	—	3.51	0.58	
[25]	MP2	—	3.50	0.74	U
[27]	DFT-vdW	—	3.49	0.54	
[25]	MP2	—	3.5	0.83	T
[26]	GGA-vdW	0.03	3.29	0.95	
[27]	DFT-vdW	—	3.53	0.60	
[28]	B3LYP-D3	—	3.36*	0.63	His
[29]	DFT-D3	0.18	2.97	1.49	
[28]	B3LYP-D3	—	2.63*	0.35	Ala
[29]	DFT-D3	0.10	3.15	0.91	
[6]	B3LYP	—	3.21	3.79	Asp
[29]	DFT-D3	0.17	4.00	1.17	
[6]	B3LYP	—	3.07	3.89	Val
[6]	B3LYP	—	3.14	4.21	Arg
[28]	B3LYP-D3	—	3.05 *	1.66	
[28]	B3LYP-D3	—	2.65 *	0.51	Asn
[28]	B3LYP-D3	—	3.45 *	0.44	Cys
[30]	DFT-D2	0.25	3.18	0.74	DA
[31]	GGA	0.01	2.84	0.46	

- Con el objetivo de detectar la actividad de fosfolipasa D, Si-Jia Liu et al. [32] fun-

## 1. INTRODUCCIÓN

---

cionalizó el grafeno con fosfolípidos. Debido a la hidrofobicidad de la superficie de grafeno, las interacciones hidrofóbicas entre las colas de lípidos y el grafeno condujo un nanoensamblaje. En este trabajo se demostró que este nanoconjunto se puede adaptar a un novedoso biosensor de fluorescencia para ensayo de actividad de la fosfolipasa D mediante el uso de fosfoproteína marcada con fluoresceína lípido para la funcionalización.

En síntesis, son muchos los fenómenos que subyacen en los procesos de funcionalización no covalente, como la interacción  $\pi$ - $\pi$  que estabiliza estructuras complejas, autoensamblaje molecular y la transferencia de carga hacia o desde el grafeno. Estudiando y analizando todas las interacciones generadas entre el grafeno y biomoléculas será posible desarrollar sensores de gran precisión con aplicaciones en control y diagnóstico de enfermedades para biomedicina. En la actualidad existen diversos métodos (eléctricos, electroquímicos, de fluorescencia, entre otros) para lograr el reconocimiento de biomoléculas de manera precisa, y en tiempo real. Dentro del enfoque de detección eléctrica, una posibilidad es la fabricación de transistores de efecto de campo basados en grafeno (GFETs) [33].

### 1.3 Transistores de Efecto de campo

El dopaje de grafeno y la generación de dipolos eléctricos locales, son producto de los diferentes fenómenos que subyacen en los procesos de adsorción, tales como la transferencia de carga entre adsorbatos y sustratos, sin embargo, ¿es posible que la transferencia de carga pueda modificar las propiedades electrónicas en el grafeno? De acuerdo a trabajos experimentales y teóricos, la movilidad electrónica del grafeno cerca de la superficie es extremadamente sensible a los cambios de carga locales, por lo que varias propiedades electrónicas podrían alterarse en el proceso de adsorción —incluso cambios en el carácter semi metálico del grafeno— [34]. Uno de los dispositivos empleados para determinar los cambios en las propiedades electrónicas de grafeno, son los transistores de efecto de campo.

Los transistores de efecto de campo basados en grafeno (GFET por sus siglas en inglés graphene-based field-effect transistor) son dispositivos electrónicos con tres contactos metálicos (fuente “source”, drenaje “drain d” y compuerta “gate” ) y un canal de grafeno, los cuáles han sido estudiados para la detección de varias biomoléculas, ver Fig. (1.3) [35, 36, 37, 38]. Al aplicar voltajes de polarización tanto en el drenaje d como en la puerta g (la fuente está

### 1.3 Transistores de Efecto de campo

conectada a tierra y, el canal de grafeno y la compuerta están expuestos a un electrolito), es posible medir la respuesta del dispositivo, caracterizando la conductancia y las curvas de corriente antes y después de la interacción de la superficie del grafeno con biomoléculas [38]. Dependiendo de la biomolécula adsorbida, se pueden medir diferentes efectos en las propiedades eléctricas, debido a las diferencias en la transferencia de carga, la concentración de dopaje, el tipo de dopante y la generación de dipolos eléctricos locales. Además, en los GFET, las concentraciones de los portadores de carga se modifican por la presencia de un campo eléctrico externo, donde los electrones podrían reemplazarse por agujeros y viceversa [39, 40].

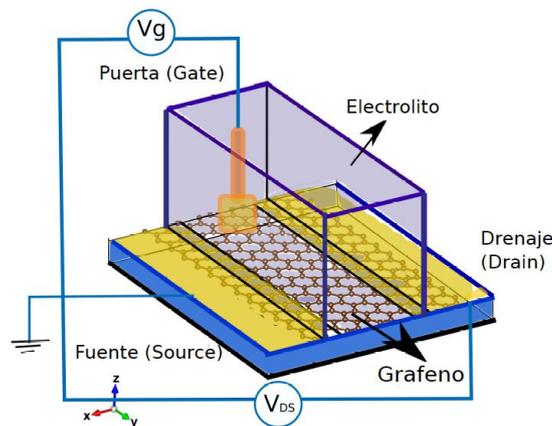


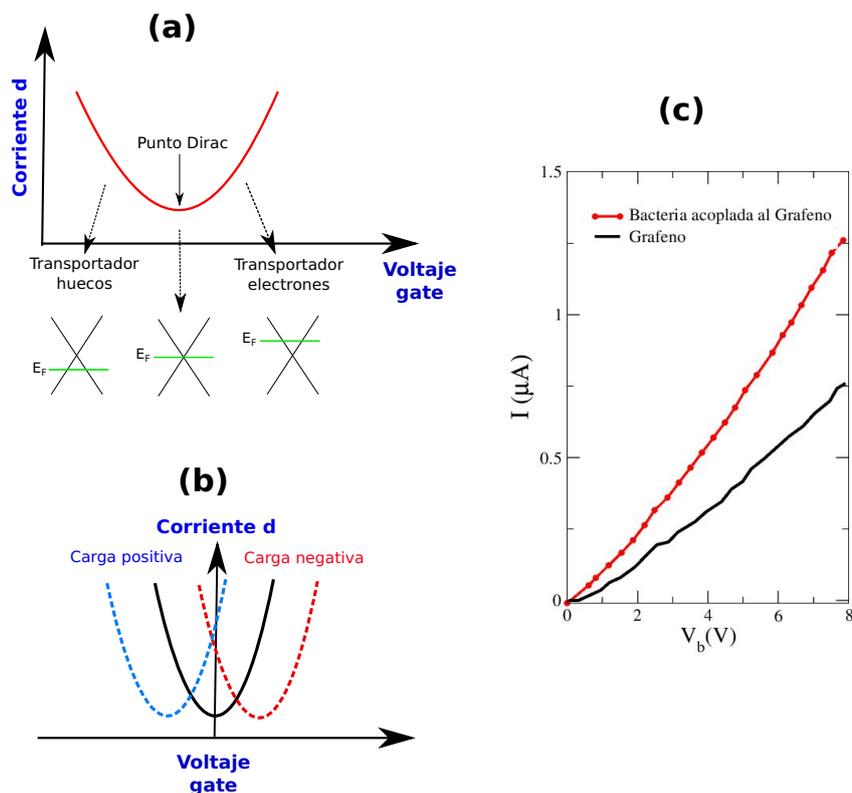
Figura 1.3: Dispositivo tipo GFET.

En los dispositivos GFET el modo de detección es eléctrico, por lo que deben caracterizarse las curvas corriente vs voltaje ( $I$ - $V$ ) antes y después de que el grafeno haya adsorbido biomoléculas. Dos curvas típicas pueden llegar a analizarse: i) corriente drenaje vs el voltaje gate ( $I$  vs  $V_g$ ) y, ii) corriente vs tensión de polarización (ó voltaje bias  $V_b$ ).

En las primeras, el  $V_g$  tiene influencia en la conductancia a través de cambios en la movilidad de carga [2]. Gráficamente, en una curva  $I$  vs  $V_g$  (o curva de transferencia) el valor mínimo de conductancia corresponde al mínimo de transportadores de carga cerca al punto de Dirac (ver, Fig. (1.4)(a,b)). A la izquierda del punto neutral, los transportadores son mayoritariamente huecos, mientras que a la derecha son electrones. El desplazamiento del nivel de Fermi se observa por desplazamientos de las curvas de transferencia —y consecuentemente con el punto neutral— a lo largo del eje  $V_g$ . Debido a la interacción con los diferentes

## 1. INTRODUCCIÓN

analitos, las curvas y sus respectivos puntos de Dirac pueden desplazarse horizontalmente, convirtiéndose así, en una herramienta de detección.

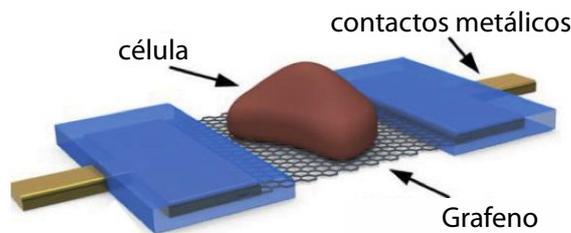


**Figura 1.4:** (a) y (b) Curvas de transferencia para GFET, (c) Curvas de corriente vs  $V_b$  experimentales, para un dispositivo de detección bacteriana (*Bacillus cereus*). Adaptado de referencia [2] y [3], respectivamente.

En las segundas, se aplica una tensión de polarización  $V_b$  entre dos terminales —diferencia de potencial entre la fuente y el drenaje  $V_{DS}$ — [2, 41]. En esta configuración se omite el electrodo puerta o gate y, los cambios en la conductancia o resistencia del dispositivo, indican alteraciones físicas y químicas de las propiedades de la superficie (ver Fig. (1.4)(c)).

En la actualidad, hay un avance en el desarrollo experimental y teórico de dispositivos GFET ya que, abarca la detección de señales a nivel celular e incluso molecular (biomoléculas como la glucosa o nucleobases de ADN). Mohanty et al., [3] fabricó y funcionalizó un dispositivo tipo GFET para la detección de la bacteria *Bacillus cereus*, en su trabajo se reportan cambios en las curvas I-V debido a la sensibilidad del dispositivo al exponerse a la bac-

teria (ver Fig. (1.4)(c)). Hess *et al.* [4] utilizando transistores de grafeno, registró potenciales de acción de células excitables, demostró biocompatibilidad en la interfaz neurona-electrodo y caracterizó la relación señal a ruido del dispositivo ver Fig. (1.5). Se reportó que el grafeno es un material prometedor para el diseño de nuevas prótesis neuronales, que tendrían como función no sólo el registro de actividad eléctrica sino la estimulación [42]. Por otro lado, a escalas aún menores, pruebas experimentales de sensores químicos de nanotubos de carbono, para moléculas pequeñas como NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> han demostrado la alta sensibilidad en la estructura electrónica del grafeno cuando adsorbe diferentes moléculas en su superficie [43].



**Figura 1.5:** Dispositivo para registrar señales a nivel celular, adaptado de referencia [4]

En el cuadro (1.3), se listan algunas propiedades de los transistores de efecto de campo con diferentes materiales propuestos para aplicaciones en bioelectrónica. El grafeno exhibe una biocompatibilidad comparable con el diamante y el AlGaIn/GaN, aunque cuenta con mayor movilidad de carga — 33 veces más que el diamante y 3 veces más que el AlGaIn/GaN—, capacitancia interfacial<sup>1</sup> y flexibilidad [10]. Además, los GFET tienen notables ventajas sobre dispositivos equivalentes basados en nano tubos de carbono; son fáciles de fabricar, y la naturaleza ambipolar del grafeno tiene una capacidad inherente para responder tanto a los adsorbatos cargados negativa como positivamente [45].

<sup>1</sup>Se puede entender como la propiedad de almacenar carga eléctrica cuando hay una diferencia de potencial entre dos superficies, por unidad de área. Se tiene que  $\frac{1}{C} = \frac{4\pi d}{\epsilon} + \frac{1}{C_i}$  (donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material aislante), la capacitancia depende del espesor dieléctrico, cuando  $d \rightarrow 0$  se tiene la capacitancia interfacial [44].

## 1. INTRODUCCIÓN

---

**Cuadro 1.3:** Propiedades de algunos transistores de efecto de campo contruidos con diferentes materiales (Seifert M. *et al.*) [10]. Se toma como referencia la biocompatibilidad y la flexibilidad del silicio (denotado con Ref.), los símbolos + y - indican mayor y menor, respectivamente.

Material	Movilidad de carga $\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Capacitancia interfacial ( $\mu$ F/cm <sup>2</sup> )	Biocompatibilidad	Flexibilidad
Silicio	450	0.35	Ref.	Ref.
Diamante	120	2	+	-
AlGaIn/GaN	1200	0.32	+	-
Grafeno	4000	2	+	+

Teóricamente, Lee et al. [26] modeló un dispositivo tipo GFET para estudiar los efectos de la adsorción de nucleótidos de ADN (Adenina (A), citosina (C), guanina (G) y timina (T)) en la conductancia de nanocintas de grafeno. El modelado se llevó a cabo a través de cálculos de primeros principios y funciones de Green fuera del equilibrio. Los resultados sugieren que la detección de A, C, G y T puede ser monitoreada por los cambios en la conductancia de la nanocinta de grafeno luego de adsorber cada nucleótido. En esta misma dirección, cambios en las curvas I-V de nanocintas de grafeno debido a la adsorción de nucleótidos fueron reportados por Song et al. [46].

Los dispositivos GFETs son muy versátiles, por lo que aún es necesario estudiar diferentes mecanismos de optimización, como por ejemplo, estudiar la maximización de los efectos de las biomoléculas en los canales de conducción (adaptando la geometría del dispositivo), o explorar el control de la selectividad y sensibilidad del dispositivo mediante la manipulación de la conductividad del grafeno.

En este trabajo proponemos el modelado teórico de un dispositivo tipo GFETs para evaluar su eventual sensibilidad a diferentes aminoácidos y, valorar su potencial aplicación como secuenciador de proteínas.

### 1.4 Objetivos de la Tesis

Las proteínas de todos los seres vivos son indispensables ya que, cumplen una gran variedad de tareas en el funcionamiento de cada organismo y además, todos los procesos biológicos

dependen de la presencia o la actividad de este tipo de moléculas —desde funciones estructurales, tales como el colágeno que integra las fibras altamente resistentes en tejidos de sostén, hasta funciones de transporte en la sangre como la hemoglobina—.

Las proteínas se encuentran conformadas por largas cadenas de aminoácidos y cualquier modificación en la secuencia de los mismos, afecta directamente la correcta función de la proteína. Conocer la secuencia de aminoácidos es de relevancia ya que: i) brinda información sobre su función, estructura e historia —mecanismos de acción—, ii) posibilita elaborar nuevas proteínas con nuevas funciones (sólo modificando el orden de los aminoácidos), iii) contribuye en el conocimiento de las reglas que gobiernan el plegamiento de las cadenas polipeptídicas, iv) juega un rol importante en el estudio de enfermedades genéticas, una alteración en la secuencia de tan sólo un aminoácido tiene consecuencias nefastas, como por ejemplo, la anemia falciforme (producción anormal de glóbulos rojos) o, la osteogenia imperfecta (también llamada huesos de cristal) donde ocurre el cambio del aminoácido glicina por una cisteína en una posición específica de la proteína<sup>[1]</sup>.

De acuerdo a lo anterior, resulta útil pensar en la fabricación de dispositivos que permitan conocer rápidamente la secuencia de aminoácidos en una proteína. Aprovechando las propiedades del grafeno en el desarrollo de diversos mecanismos de detección eléctrica a escala molecular, en este trabajo se estudió teóricamente los efectos que produce la fisisorción de aminoácidos en las propiedades electrónicas del grafeno, para evaluar su eventual aplicación en un secuenciador de proteínas. Para ello, se modeló mediante funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF por sus siglas en inglés Non-Equilibrium Green's Function), un dispositivo tipo GFET con dos electrodos de grafeno y, se calcularon curvas de corriente vs voltaje bias ( $I-V_b$ ) para determinar si el dispositivo respondía eléctricamente diferente con cada aminoácido (i.e., si es selectivo a cada aminoácido).

---

<sup>1</sup>Determinar la secuencia de un aminoácido en las proteínas permite por un lado caracterizarlas y detectar anomalías moleculares responsables de diferentes enfermedades y, por el otro, controlar la calidad de proteínas producidas en ingeniería genética. En 1945 W.H. Stein y S. Moore realizaron el primer análisis completo de aminoácidos de una proteína la b-lactoglobulina, utilizando métodos químicos y microbiológicos. Estas técnicas, y otras equivalentes, fueron utilizadas por diferentes grupos de investigadores. Sin embargo, determinar la secuencia completa de una proteína era una tarea que demandaba varios años. CH Li, por ejemplo, demoró diez años para establecer la de la hormona de crecimiento humana. A partir de 1950 el método de degradaciones de Edman ha sido utilizado para secuencia cadenas largas, donde los grupos terminales se etiquetan y se separan del péptido sin afectar los enlaces. Una de las limitaciones de éste método, es que no es 100 % confiable.

## 1. INTRODUCCIÓN

---

### 1.4.1 Objetivos Generales

- Modelizar el comportamiento electrónico de diversas estructuras basadas en grafeno mediante teoría de la funcional densidad y funciones de Green fuera del equilibrio.
- Simular la adsorción de moléculas biológicas en grafeno para aplicaciones en nano dispositivos<sup>1</sup>.
- Estudiar del transporte cuántico en nanosistemas para aplicaciones en nanobiosensores.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la fisisorción de aminoácidos sobre una superficie de grafeno mediante cálculos de primeros principios, para determinar las configuraciones de equilibrio, energías y distancias de adsorción, densidades de estado y transferencia de carga entre substratos y adsorbatos.
- Modelar un dispositivo tipo GFET implementando funciones de Green fuera del equilibrio, para estudiar los efectos que produce la fisisorción de aminoácidos en las propiedades de transporte electrónico del grafeno.
- Evaluar la posibilidad de su usar grafeno en la construcción de un secuenciador de proteínas mediante el análisis de la curvas de transmisión y de corriente vs voltaje de polarización.

El modelado se llevó a cabo considerando la adsorción de diez aminoácidos: histidina (His), alanina (Ala), ácido aspártico (Asp), tirosina (Tyr), arginina (Arg), ácido glutámico (Glu), glicina (Gly), fenilalanina (Phe), prolina (Pro) y Lisina (Lys). En el capítulo tres se expondrá en detalle la estructura interna de los aminoácidos contemplados en el estudio.

En el anexo B, se presentan los trabajos publicados en el marco del desarrollo de ésta tesis.

---

<sup>1</sup>En el anexo A, se presenta otra aplicación de la adsorción de moléculas sobre grafeno, mediante: *Auto-ensamblaje molecular sobre grafeno*. Esta estrategia de funcionalización, permite estudiar nuevos materiales para el desarrollo de sensores y dispositivos de almacenamiento de energía.

## Conceptos teóricos

El modelado computacional del dispositivo tipo GFET, se desarrolló dentro del enfoque de la teoría de la funcional densidad en combinación con funciones de Green fuera del equilibrio. En este capítulo se describirán los fundamentos y conceptos teóricos sobre los cuales basamos los cálculos *ab initio* en el presente trabajo.

### 2.1 Teoría de la Funcional densidad

La teoría de la funcional densidad (DFT de sus siglas en inglés “Density functional theory”), es un método de la mecánica cuántica, para resolver sistemas de muchos cuerpos que incluye la correlación electrónica (interacciones entre los electrones) en los cálculos de la estructura electrónica del estado fundamental de moléculas y sólidos.

El estudio de muchos cuerpos, conlleva a considerar  $N$  electrones en presencia de  $M$  núcleos, examinando a su vez, cómo se organizan las partículas de tal forma que permanezcan estables en el tiempo. Desde la mecánica cuántica significa resolver en principio, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\{\xi_{\vec{r}}\}, \{\xi_{\vec{R}}\}, t)}{\partial t} = \hat{H}_T \psi(\{\xi_{\vec{r}}\}, \{\xi_{\vec{R}}\}, t) \quad (2.1)$$

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

La autofunción  $\psi(\{\xi_{\vec{r}}\}, \{\xi_{\vec{R}}\}, t)$  es dependiente del tiempo  $t$  y de las coordenadas espaciales y de espín de todas las partículas, tanto electrones  $\{\xi_{\vec{r}}\}$ , como núcleos  $\{\xi_{\vec{R}}\}$ .  $\hat{H}_T$  es el operador hamiltoniano total:

$$\begin{aligned} \hat{H}_T = & \sum_{\alpha=1}^M \left( \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{-|e|(Z_{\alpha}|e|)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{(-|e|)(-|e|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1; \beta \neq \alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{(Z_{\alpha}|e|)(Z_{\beta}|e|)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde,  $M$  denota cantidad de núcleos, siendo  $\vec{R}_{\alpha}$ ,  $Z_{\alpha}$  y  $m_{\alpha}$  la posición, carga y masa nuclear respectivamente.  $N$  hace referencia a la cantidad de electrones,  $\vec{r}_i$  y  $m_i$  a la posición y masa del  $i$ -ésimo electrón.

Cada uno de los términos de la ec. (2.2) corresponde a un tipo de interacción entre las partículas que componen el sistema:

- $\hat{E}_{cn}$  es el operador de energía cinética de los núcleos

$$\hat{E}_{cn} = \sum_{\alpha=1}^M \left( \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) \quad (2.3)$$

- $\hat{E}_{ce}$  es el operador de energía cinética de los electrones

$$\hat{E}_{ce} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) \quad (2.4)$$

- $\hat{V}_{en}$  es el operador de energía potencial electrón-núcleo

$$\hat{V}_{en} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{-|e|(Z_{\alpha}|e|)}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right] \quad (2.5)$$

- $\hat{V}_{ee}$  es el operador de energía potencial electrón-electrón

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{(-|e|)(-|e|)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (2.6)$$

- $\hat{V}_{nn}$  es el operador de potencial núcleo-núcleo

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1; \beta \neq \alpha}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{(Z_\alpha|e|)(Z_\beta|e|)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \right] \quad (2.7)$$

El operador hamiltoniano total  $\hat{H}_T$ <sup>1</sup> se escribe de forma más compacta:

$$\hat{H}_T = \hat{E}_{cn} + \hat{E}_{ce} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.8)$$

La ec. (2.1) es imposible de resolver por métodos analíticos y numéricos, por lo que es necesario: i) considerar que el hamiltoniano total es independiente del tiempo, de tal forma que, la función de onda se puede expresar como el producto de dos funciones, una que dependa de las coordenadas espaciales (electrónicas y nucleares) y otra, de las coordenadas temporales, siendo  $\psi_T(\{\xi_{\vec{r}}\}, \{\xi_{\vec{R}}\}, t) = \psi_T(\{\xi_{\vec{r}}\}, \{\xi_{\vec{R}}\})\chi(t)$ . Esto permite separar variables y obtener una ecuación independiente del tiempo y, ii) recurrir a la aproximación de Born-Oppenheimer para núcleos fijos<sup>2</sup>, y, solucionar la ecuación de Schrödinger para electrones y núcleos por separado. Además por considerar los núcleos fijos, el término  $\hat{V}_{nn}$  del hamiltoniano electrónico tendrá un valor constante. Lo anterior permite orientar el problema y resolver una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, para núcleos fijos, donde la autofunción electrónica dependerá de 3N coordenadas y de las interacciones electrón-electrón, y no de todas las coordenadas espaciales, de espín y temporales de núcleos y electrones de la ec. (2.1). En síntesis, los estudios teóricos de las propiedades electrónicas estáticas independientes del tiempo, se reducen a resolver la ecuación exclusivamente para electrones:

<sup>1</sup>Una primera aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, consiste en no incluir interacción entre espines e interacciones espín-órbita, por lo que, el hamiltoniano total  $\hat{H}_T$  no las considera.

<sup>2</sup>Teniendo en cuenta que el movimiento del núcleo es menor en comparación con los electrones, y que la razón entre la masa del protón y el electrón da cuenta de un núcleo muy masivo, 1:1836, Born y Oppenheimer en 1927 proponen separar el movimiento de electrones y núcleos. Mediante cálculos semiclásicos, comparan las escalas de energías de i) un electrón que tiene una transición entre dos estados sucesivos, ii) energía rotacional del núcleo y, iii) energía vibracional del núcleo. Se encuentra que la energía del electrón es mucho mayor que la energía vibracional y rotacional del núcleo.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right] \sum_{i \neq j; j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.9)$$

Donde  $V_{ext}$  de la ec. (2.9) es el potencial electrostático generado por los núcleos de la ec. (2.5), por notación en este documento se asume  $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{en}$ .

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de la ec. (2.9), es válida para N electrones que interactúan con M núcleos fijos y puede ser resuelta a través de diferentes aproximaciones. Cuando el enfoque del problema consiste en hallar inicialmente la mejor función de onda  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  para describir el sistema de partículas, se trabaja desde la aproximación de Hartree-Fock. Si el tratamiento se centra en la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  como variable elemental, se está situado en el formalismo de la DFT.

Muchos observables experimentales dependen de la densidad electrónica, lo que permite pensar que el cálculo de  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  arroja más información de la requerida en la práctica. Uno de los primeros trabajos en esta dirección, fue desarrollado por L.H. Thomas y E. Fermi (1927), quienes calcularon todas las propiedades de interés, partiendo de la densidad electrónica [47].

Basados en esta idea Pierre Hohenberg y Walter Kohn demuestran que la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  del estado fundamental determina unívocamente un potencial externo  $V_{ext}$ , suficiente para construir todo el operador Hamiltoniano de la ec. (2.9), y finalmente obtener todas las propiedades del estado fundamental [48]. En síntesis,  $\rho(\vec{r})$  da cuenta de todas las propiedades del estado fundamental, o en otras palabras, las propiedades del estado fundamental son funcionales de  $\rho(\vec{r})$ .

En 1964 Hohenberg y Khon formularon las ideas esenciales de la DFT mediante la demostración de dos teoremas por *reductio ad absurdum* (reducción al absurdo) [49].

- **Teorema 1.** El potencial externo  $V_{ext}$  es (a menos de una constante) un único funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Dado que  $V_{ext}$  fija el  $\hat{H}$ , es posible ver que el estado fundamental de todas las partículas son funcionales únicas de  $\rho(\vec{r})$ .

*Corolario:* Todas las propiedades del sistema están completamente determinadas por  $\rho(\vec{r})$ .

## 2.1 Teoría de la Funcional densidad

- **Teorema 2.** Se puede definir una funcional universal de energía  $E[\rho]$  válida para cualquier sistema de  $N$  electrones.

De acuerdo al teorema 1 de Hohenberg y Khon, la energía y el número total de electrones  $N$ , que son propiedades del estado fundamental, son a su vez funcionales de la densidad electrónica

$$E = E[\rho] \quad (2.10)$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Además cualquier densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  que obedezca la relación de la ec. (2.11), cumple

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] \quad (2.12)$$

lo que implica a su vez que existe un principio variacional para el funcional de energía verdadero.

Kohn y Sham (KS) en 1965 reformularon el problema, al dejar en evidencia que no es necesario calcular la función de onda completa de  $N$  cuerpos  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  para determinar las propiedades del estado fundamental de un sistema de partículas, basta con hallar la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  [48]. En 1998 Kohn gana el premio Nobel en química por el desarrollo de la Teoría de la Funcional Densidad.

Para definir las bases de la DFT, Kohn y Lu Sham escribieron la energía electrónica total como funcional de  $\rho(\vec{r})$ , y resolvieron una ecuación tipo Schödinger para partículas simples. Dos de los señalamientos más importantes en esta teoría son:

1. La energía electrónica total de la ec. (2.9) es una propiedad fundamental, por tanto, es posible expresarla como un funcional de la densidad electrónica, así:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \left[ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_C(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \xi_{xc}[\rho] \quad (2.13)$$

donde,  $T[\rho]$  corresponde a la energía cinética,  $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}$  energía debida al potencial externo,  $\frac{1}{2} \int V_C(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$  interacciones electrón-electrón y  $\xi_{xc}$  energía de intercambio y correlación.

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

2. Con el fin de simplificar los cálculos y reducir la solución de la ecuación de Schrödinger a  $N$  ecuaciones de una partícula simple, Kohn y Sham introducen el concepto de cuasi electrones, que son fermiones no interactuantes que se mueven en un potencial externo  $V_{eff}$ , construido a partir de la densidad total del sistema real, es decir, la densidad electrónica del sistema real, es igual a la de los cuasi electrones [47].

En este orden de ideas, al aplicar el principio variacional para la energía total como funcional de la densidad, llevar a cabo un estudio de propiedades electrónicas en el marco de la DFT, implica resolver las ecuaciones de Kohn y Sham (KS) para cuasi electrones:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

siendo  $V_{eff}$ , el potencial efectivo de KS deducido a partir de la comparación de los resultados de aplicar el principio variacional para el sistema real y el de cuasi electrones<sup>1</sup>. Matemáticamente la expresión para el potencial efectivo es de la forma:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

donde

- $V_{ext}(\vec{r})$  es el operador de interacción núcleo-electrón.

<sup>1</sup>Aplicando el principio variacional  $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$ , con la restricción  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$  a través de multiplicadores de Lagrange, se tiene para el sistema real:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left[ E - \mu \left( \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0$$

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} = \mu$$

Y para los cuasi electrones

$$\frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu$$

Donde el multiplicador de Lagrange  $\mu$  es por construcción el potencial químico. Al igualar las expresiones del sistema real y cuasielectrones, se define  $V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + \frac{\delta \xi_{xc}}{\delta \rho} + \left[ \frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta \tilde{T}}{\delta \rho} \right]$

- $V_C(\vec{r})$  es el operador de interacción electrón-electrón. Puede obtenerse desde la ecuación de Poisson dadas las apropiadas condiciones de frontera

$$\nabla^2 V_C(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \quad (2.16)$$

- $V_{xc}(\vec{r})$  término de correlación e intercambio.

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.17)$$

$$E_{xc} = \xi_{xc} + (T - \tilde{T}) \quad (2.18)$$

En DFT se incluye el término del potencial de correlación electrónica e intercambio, el primero hace referencia a la interacción coulombiana electrón-electrón, mientras que el segundo corresponde a la definición dada desde la aproximación de Hartree-Fock. El potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}$ , y la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ , integran además en forma aproximada la diferencia de energía cinética entre el sistema de  $N$  electrones interactuantes  $T$ , con el de  $N$  cuasi electrones no interactuantes  $\tilde{T}$ .

El estado fundamental para este sistema se encuentra dado por la ocupación de las  $N$  partículas simples en los orbitales energéticamente más bajos, y la densidad electrónica total está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

Por construcción, esta densidad es igual a la densidad electrónica del sistema real de interés, sin embargo, los orbitales de partículas simples  $\psi_i$  y las energías  $\epsilon_i$  no son en principio definidos para los electrones del sistema real. A pesar de ello los resultados de cálculos realizados por DFT demuestran que constituye una muy buena aproximación.

La energía total de los cuasi electrones es la suma de las energías para partículas simples  $\epsilon_i$  de los orbitales ocupados, sin embargo, la energía total del sistema de electrones es igual a:

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \int \rho(\vec{r}) \left[ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_C(\vec{r}) \right] d(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

Mediante la ec. (2.14) y la ec. (2.15) la energía electrónica total del sistema se puede escribir como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \left[ \frac{1}{2} V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] d(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

Es importante resaltar, que el hamiltoniano de las ecuaciones de KS queda determinado a partir de  $\rho_0$ , tal y como se indica en la ec. (2.14), donde todos los términos son funcionales de la densidad de carga. Sin embargo, el hamiltoniano incluye variables de intercambio y correlación  $V_{xc}$  y  $E_{xc}$  que no tienen forma exacta como funcionales de  $\rho(\vec{r})$ . Esto conlleva a seleccionar alguna aproximación desde el formalismo de la DFT, para enunciar completamente la energía electrónica total. Cabe señalar, que si se conociera la forma exacta de  $V_{xc}(\vec{r})$  y  $E_{xc}$ , se tendría la solución verdadera para la energía y propiedades fundamentales del sistema en estudio.

Entre las diferentes aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación se tienen la aproximación densidad local LDA y gradiente generalizado GGA. Existen otro tipo de aproximaciones meta-GGA, híbridos, y DFT que incluye interacciones tipo van der Waals (DFT+vdW), entre muchas otras.

### 2.1.1 DFT-D3: GGA semiempírico

El origen de la interacción de van der Waals entre dos fragmentos que no están unidos químicamente, es producto del acoplamiento del campo eléctrico generado por las fluctuaciones en la densidad electrónica entre fragmentos. Este efecto en la correlación dinámica, no es capturado por los funcionales locales y semilocales habituales, tales como LDA y GGA, y no está relacionado con el intercambio, de modo que el  $E_x$  por sí solo tampoco ayuda. A grandes distancias, las interacciones de van der Waals se modelan como interacciones dipolo-dipolo clásica, que decae como  $C_n/R^n$ . El potencial de Lennard-Jones es ampliamente utilizado para representar las interacciones no enlazantes en estos contextos [50].

Las interacciones débiles no covalentes responsables de la complejidad de las macromoléculas o interacciones intramoleculares, corresponden a los enlaces de hidrógeno (o

puentes de hidrógeno) y fuerzas de van der Waals (vdW). Estas últimas incluyen interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión de London. Interacciones de este tipo entre átomos y moléculas juegan un papel importante en muchos sistemas químicos y, junto con la interacción electrostática y de intercambio-repulsivo controlan la estabilidad, por ejemplo, de estructuras como ADN, proteínas, y formación de agregados, entre otras.

Las aproximaciones de intercambio y correlación LDA o GGA-PBE, no describen completamente vdW [51, 52]. Por tal motivo, se llevaron a cabo cálculos teniendo en cuenta interacciones de largo alcance, usando la aproximación semiempírica de S. Grimme. DFT-D3 [53] [54], que implementa el programa OpenMX.

La idea general de la DFT-D3 propuesta por Grimme en el año 2010, consiste en reemplazar los efectos de correlación electrónica no local, de largo y medio alcance del gradiente convencional, por términos que dependen de un coeficiente de dispersión por par de electrones  $C_n R^{-n}$ . La base fundamental está en las series de Becke desarrolladas en 1997 [55].

La energía total será de la forma:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (2.22)$$

siendo  $E_{KS-DFT}$  la energía obtenida del autoconsistente de las ecuaciones de Kohn y Sham para DFT, y  $E_{disp}$  es la corrección de dispersión empírica.

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp}(R_{AB}) \quad (2.23)$$

La suma sobre todos los pares de átomos del sistema. Donde,  $C_n^{AB}$  es la media (isotrópica) del coeficiente de dispersión de orden  $n$  (ordenes  $n = 6, 8, 10, \dots$ ) para cada par de electrones  $AB$  [ $Jnm^6 mol^{-1}$ ].  $R_{AB}$  es la distancia interanuclear.  $s_n$  es un factor de escala que depende del funcional densidad.  $f_{damp}$  es una función de amortiguación para pequeños valores de  $R$ . Los valores empíricos de  $C_6$  y los radios de van der Waals se listan en el trabajo desarrollado por S. Grimme [54].

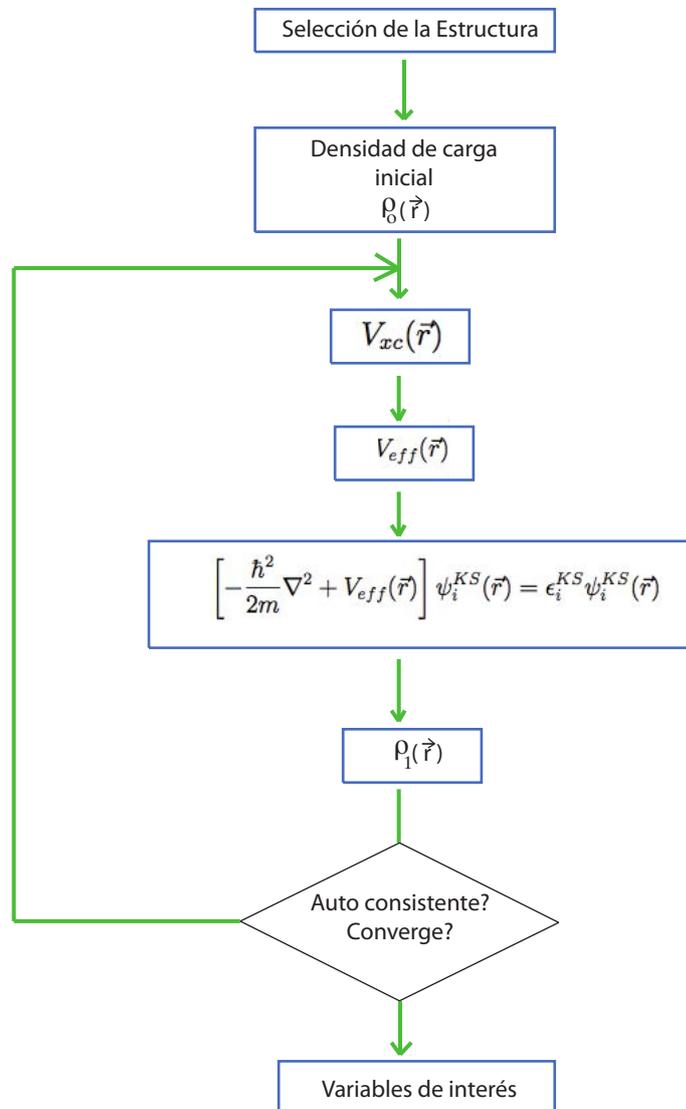
### 2.1.2 El método de campo autoconsistente (SCF)

Las ecuaciones de Kohn y Sham, ec. (2.14) y ec. (2.19), se resuelven mediante el método de campo auto consistente (SCF), en la Fig. (2.1) se presenta un esquema del método de SCF,

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

para la solución de las ecuaciones de KS. Tenemos:



**Figura 2.1:** Ciclo autoconsistente (SCF).

- Se parte de una densidad de carga inicial  $\rho_0(\vec{r})$ .
- Se calcula el  $V_{eff}$ , ya que es funcional de  $\rho_0(\vec{r})$  (adoptando una aproximación de correlación e intercambio).
- Conocido  $V_{eff}$ , el hamiltoniano queda definido para resolver las ecuaciones de KS.

- La solución de KS arroja resultados para autofunciones  $\psi$  y autovalores  $\epsilon$ , que sirven para hallar una nueva densidad electrónica  $\rho_1(\vec{r})$
- Con la nueva  $\rho_1(\vec{r})$  se re-calcula el potencial efectivo  $V_{eff}$  y se repite el proceso, hasta que las densidades de entrada y de salida sean iguales ( su diferencia igual o menor a un cierto valor de tolerancia) considerando el cálculo convergido.
- Cuando se obtenga el valor para  $\rho(\vec{r})$  convergido, se calculan todas las propiedades que dependen de esta magnitud (DOS, bandas de energía, etc) y que son de interés para el sistema en estudio.

### 2.1.3 Solución de Ecuaciones de KS para partícula simple

Los métodos DFT para cálculo de estructura electrónica, se basan en la expansión en alguna base de las eigenfunciones  $\psi_i$  de la ecuación de KS, así

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_b} C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (2.24)$$

donde  $\phi_j(\vec{r})$  son las funciones base,  $C_{ij}$  los coeficientes de expansión y  $N_b$  el número de bases  $\phi_j(\vec{r})$ . La densidad electrónica, también se puede escribir en términos de esta expansión de la siguiente forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j,k=1}^{N_b} C_{ij}^* C_{ik} \phi_j^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Una vez se determinan las bases  $\phi_j$ , se definen los elementos de la matriz de overlap  $\mathbf{S}$  y los elementos de la matriz del hamiltoniano  $\mathbf{H}$ :

$$S_{jk} = \langle \phi_j | \phi_k \rangle \quad (2.26)$$

$$H_{jk} = \langle \phi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_C + V_{xc} | \phi_k \rangle \quad (2.27)$$

Diagonalizando la ecuación secular:

$$\boxed{H \cdot C_i = \epsilon_i \cdot S \cdot C_i} \quad (2.28)$$

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

se obtienen las energías  $\epsilon_i$  de KS y, los orbitales de las ecuaciones ec. (2.14) y ec. (2.24). Usando ahora ec. (2.25) se re-calcula  $V_C$  y  $V_{xc}$ , y se sigue el procedimiento SCF.

Existen diversos métodos DFT que se diferencian unos de otros, por el tipo de representación que realizan de los potenciales y las funciones base. El desarrollo de los métodos tiene como objetivo minimizar el costo computacional y de programación, manteniendo la precisión en los cálculos. Entre los métodos más conocidos se tienen el LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), el APW (Augmented) y el de pseudopotenciales.

En este trabajo se adopta el método de pseudopotenciales.

### 2.1.3.1 Pseudopotenciales

Los estados electrónicos de un átomo se clasifican en i) *estados de core*, que son los electrones que se encuentran altamente localizados cerca a los núcleos atómicos y no participan en los enlaces químicos, ii) *estados de valencia*, son los electrones de las capas externas semi-lenas de los átomos, responsables de los enlaces químicos y, iii) *estados de semi-core*, son localizados y polarizables pero no están directamente relacionados a los enlaces químicos [50].

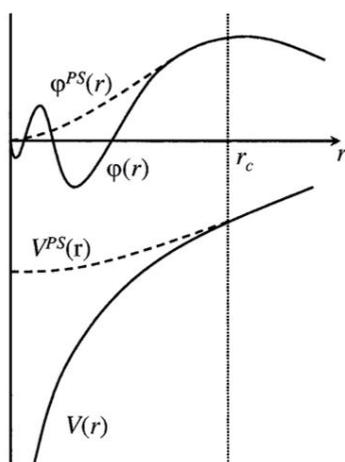
Los electrones del *core*, interactúan fuertemente con el núcleo y no responden con eficiencia a los electrones de valencia, por lo que podrían llegar a considerarse fijos. Por otro lado, los electrones de valencia son sensibles al entorno atómico, lo que conlleva a que la densidad de carga varíe para el electrón que está aislado en su estado fundamental. Además los electrones de valencia se ven afectados por los electrones de *core* mediante un potencial externo.

Con el fin de agilizar los tiempos de cálculo y reducir el tratamiento matemático a sólo los electrones de valencia, el efecto del *core* sobre los electrones de valencia, se representa mediante un pseudopotencial (aproximación de *core* congelado), que no es más que un potencial de interacción que actúa sólo sobre los electrones de valencia. De esta manera, se eliminan estados centrales y oscilaciones de ortogonalización en las funciones de onda de valencia, ver Fig. (2.2) [5].

Los pseudopotenciales son una buena aproximación de la función de onda a partir del radio de corte  $r_c$  (medido desde el núcleo). Para que describan correctamente el interior de la esfera de radio  $r_c$ , se construye un pseudopotencial que reproduzca una pseudofunción de onda que no tenga nodos en el interior de la esfera, pero que conserve la norma, es decir, que a pesar de que la densidad de carga verdadera y la pseudodensidad de carga no sean iguales

## 2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio

en la región del core, la carga integrada sobre dicha región sea la misma en los dos casos, se tienen pseudopotenciales *ab initio* conservadores de la norma.



**Figura 2.2:** Esquema de pseudopotenciales  $V^{PS}$  y pseudofunciones de onda  $\varphi^{PS}$  (líneas punteadas). Las funciones reales y las pseudofunciones coinciden a partir del radio de corte  $r_c$ .  $V^{PS}$  y  $\varphi^{PS}$  carecen de nodos en la región del *core* [5].

## 2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio

En esta sección se presenta una introducción de los conceptos teóricos relacionados al estudio del transporte electrónico a escala molecular, donde las leyes físicas que gobiernan la conducción eléctrica se describen haciendo uso de la mecánica cuántica.

Teóricamente existen diferentes enfoques para abordar problemas de transporte cuántico: i) *Métodos semiempíricos*, los cuáles no son autoconsistentes y son basados en parámetros tight-binding para expresar el Hamiltoniano y el sistema molecular aislado. ii) *Método de superceldas*, las cuáles son basadas en la solución de las ecuaciones de Khon-Sham con condiciones periódicas de contorno. Los estados de dispersión o de scattering son determinados mediante técnicas recursivas (este método no describe sistemas con diferentes electrodos ni los sistemas bajo un potencial bias externo). iii) *El método jellium de Lippman-Schwinger*, donde los electrodos son descritos en términos del modelo jellium y las ecuaciones de Khon-Sham son resueltas autoconsistentemente para la estructura abierta. La densidad de carga se describe desde las regiones de dispersión del dispositivo. Este método no tiene en cuenta los

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

estados ligados que existen dentro del dispositivo (sólo usa los estados de dispersión para construir la densidad de carga y el potencial). iv) *Las funciones de Green fuera del equilibrio* (NEGF por sus siglas en inglés non-equilibrium Green's function) [56]. Este esquema ofrece muchas ventajas ya que la densidad de carga es determinada desde la teoría propuesta por Keldysh [57], además permite estudiar esquemas típicos de dispositivos con dos electrodos conectados a una región central (tratados por el mismo marco teórico) y, se pueden introducir efectos de múltiples cuerpos, e.g., electrón-fonón o electrón-electrón, en forma de autoenergías sin desviarse sensiblemente del marco teórico [58].

En la presente tesis, el estudio se dirige hacia la descripción de la estructura electrónica y las propiedades de transporte de uniones moleculares con electrodos de grafeno, dichos sistemas no son finitos ni periódicos, lo cuál hace complejo aplicar sólo la teoría de la DFT —además, el sistema está fuera del equilibrio cuando se aplica un voltaje bias—. De acuerdo a lo anterior, la teoría más conveniente para abordar el problema de transporte, es la combinación DFT+NEGF.

A continuación se explicará brevemente el modelo teórico.

### 2.2.1 NEGF para un sistema con electrodos

El estudio de transporte, se enfoca en el modelado de un canal de grafeno acoplado a dos electrodos del mismo material, en este caso, se asume que los electrones de la hoja de grafeno se transmiten a través del sistema sin sufrir dispersión inelástica (es decir, el transporte se da en el régimen balístico). Una vez el grafeno ha adsorbido una molécula o es dopado, los electrones que viajan a través del sistema experimentan una dispersión, incrementando la probabilidad de que algunos electrones no puedan ser transmitidos [56].

En este orden de ideas, el formalismo teórico se basa en el transporte elástico, es decir, en ausencia de excitaciones vibracionales. En el régimen de acoplamiento fuerte —que es el caso a tratar en este trabajo—, los orbitales de la molécula se hibridizan con los de los contactos, y los electrones pueden viajar de forma coherente de un electrodo a otro. Por lo tanto, los estados propios de la molécula aislada ya no presentan una base adecuada para la descripción del transporte, siendo la corriente dominada por los procesos de tunel elásticos, donde no existen los modos de vibración. Debe aclararse que, en la implementación de NEGF

## 2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio

en este trabajo, no incorpora los efectos de decoherencia por eventos de scattering inelásticos (pérdida de la memoria de fase por interacción con fonones, o con los electrodos)<sup>[1]</sup>.

La coherencia del movimiento de los electrones, que no se observa en los sistemas macroscópicos, es notoria en nanoestructuras y, surgen varios fenómenos interesantes, como la cuantificación de la conductancia, las características inusuales de tensión de corriente no lineal y el efecto de bloqueo de Coulomb.

Abordar el estudio del transporte electrónico en la nanoescala desde el método de las NEGFs tiene múltiples ventajas, ya que permite: a) analizar desde el mismo marco teórico todas las partes que constituyen un dispositivo de dos electrodos conectados a una región central; b) determinar la estructura electrónica de la región central auto consistentemente, combinando cálculos *ab initio* por DFT o Hartree-Fock; c) introducir los efectos de múltiples cuerpos (como por ejemplo, electrón-fonón, electrón-electrón) mediante auto energías. A continuación, se realiza una breve descripción del fundamento teórico implementado por Ozaki et al [58, 60]. que se enfoca en el transporte coherente y que es fundamento de los resultados presentados en el capítulo cinco de ésta tesis.

El problema central consiste en describir el transporte electrónico de dispositivos de dos electrodos conectados a una región central, que se someten a una diferencia de potencial entre los electrodos. Este problema se considera fuera del equilibrio y, puede abordarse perturbativamente partiendo de la solución para el problema sin potencial aplicado. En la Fig. (2.3) se representa el esquema de un sistema general compuesto de tres celdas: izquierda ( $L_i$ ), central ( $C_0$ ) y derecha ( $R_i$ ). Para construir la función de onda  $\psi_{\sigma\mu}^{(k)}$  de todo el sistema (zona central y electrodos) se usa una base de pseudo potenciales atómicos (PAOs)  $\phi_{i\alpha}$ :

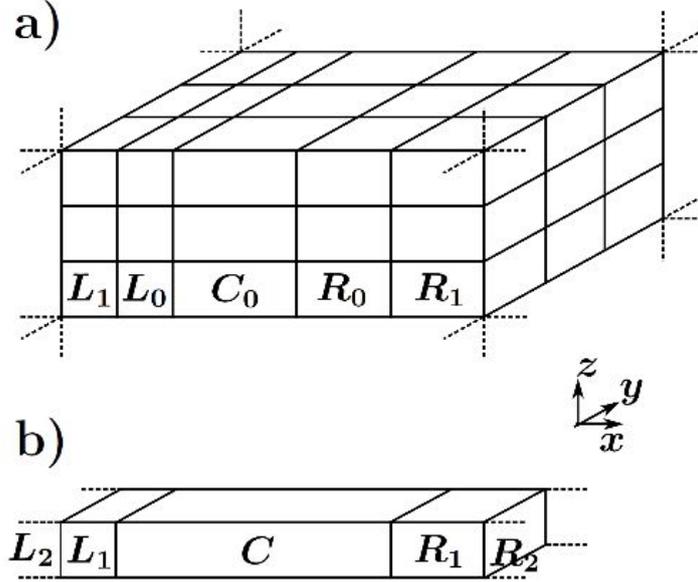
$$\psi_{\sigma\mu}^{(k)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \sum_{i,\alpha} c_{\sigma\mu,i\alpha}^{(k)} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}_n) \quad (2.29)$$

Donde  $\sigma$  denota el espín (UP o DOWN),  $\mu$  es el índice de banda,  $\mathbf{R}_n = l_b\mathbf{b} + l_c\mathbf{c}$  es el vector de red,  $\mathbf{k} = k_b\tilde{\mathbf{b}} + k_c\tilde{\mathbf{c}}$  es el vector de onda de Bloch (con  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  vectores base de la red en el plano  $yz$ , y  $\tilde{\mathbf{b}}$  y  $\tilde{\mathbf{c}}$  sus recíprocos), los números  $c_{\sigma\mu,i\alpha}^{(k)}$  son los vectores a determinar auto consistentemente, los vectores  $\tau_i$  dan las posiciones atómicas, el índice  $\alpha$  barre todos los orbitales utilizados para describir cada átomo. De acuerdo al método descrito, se adopta periodicidad en el plano  $yz$ , quedando  $x$  libre de esa restricción. Considerando la variación

---

<sup>1</sup>Si se requiere estudiar los efectos de decoherencia en NEGF, un modelo a estudiar, puede ser el desarrollado por D/Amato-Pastawski [59]

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS



**Figura 2.3:** Configuración de un sistema típico para ser tratado por el método de NEGF. La periodicidad del sistema se da en el plano yz, donde la región central C es una región extendida que contiene C<sub>0</sub>, L<sub>0</sub> y R<sub>0</sub>. Los electrodos R y L son infinitos a lo largo del eje x.

total de la energía con DFT de un sistema expresado por las funciones de KS con respecto a los coeficientes  $c$ , se obtiene la ecuación matricial KS.

$$H_{\sigma}^{(\mathbf{k})} c_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})} = \varepsilon_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})} S^{(\mathbf{k})} c_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})} \quad (2.30)$$

Donde  $c_{\sigma\mu}^{(\mathbf{k})}$  es un vector columna con los coeficientes  $\{c_{\sigma\mu,i\alpha}^{(\mathbf{k})}\}$ , la matriz del Hamiltoniano  $H_{\sigma}^{(\mathbf{k})}$ , y la de solapamiento (que se debe a la no-ortogonalidad de los PAOs),  $S^{(\mathbf{k})}$ , se definen como:

$$H_{\sigma,i\alpha j\beta}^{(k)} = \sum_n e^{i.k.R_n} h_{\sigma,i\alpha j\beta R_n} \quad (2.31)$$

$$S_{i\alpha j\beta}^{(k)} = \sum_n e^{i.k.R_n} s_{i\alpha j\beta R_n} \quad (2.32)$$

Donde  $h_{\sigma,i\alpha j\beta R_n}$  y  $s_{i\alpha j\beta R_n}$  son los elementos de matriz del Hamiltoniano y la matriz de solapamiento entre dos orbitales,  $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i)$  y  $\phi_{j\alpha}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_n)$ . Ahora se considera una región central extendida C compuesta por C<sub>0</sub>, L<sub>0</sub> y R<sub>0</sub> como se muestra en la figura.



## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

$$H_{\sigma,s}^{(\mathbf{k})} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & & 0 \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \\ & H_{32} & H_{33} & \ddots \\ 0 & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

$$S_s^{(\mathbf{k})} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & \\ & S_{32} & S_{33} & \ddots \\ 0 & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

donde  $s = L, R$ . El subíndice  $i$  que aparece en los elementos  $H_{ij}$  (o  $S_{ij}$ ) se refiere a la celda  $L_i$  (o  $R_i$ ). Todas las celdas  $L_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) son idénticas entre sí, al igual que las de  $R_i$  entre sí (aunque L y R pueden ser diferentes entre ellos) y son calculadas (densidad electrónica, hamiltoniano y matriz densidad) por separado de la región central, por un cálculo estándar con condiciones periódicas en 3D, es decir, sin tener en cuenta la región central. Esta suposición es aceptable si la región central se diseña de modo tal que cerca de lo frontera con los electrodos, la diferencia sea mínima, por tal motivo se debe recurrir a la región C extendida.

### 2.2.1.1 Matriz densidad en equilibrio

Si el Hamiltoniano y la matriz de solapamiento asociadas a la ec. (2.34) son dependientes de  $\vec{k}$ , esto implica que la función espectral de Lehmann de la función de la región central es un número complejo. Entonces la matriz densidad  $\rho_{\sigma,\mathbf{R}_n}^{(eq)}$ , donde uno de sus orbitales asociados se encuentra en la celda central y otro en la celda ubicada en  $\mathbf{R}_n$ , se puede expresar por medio de funciones de Green retardada y avanzada,  $G_{\sigma,C}^{(\mathbf{k})}(E+i0^+)f(E-\mu)$  y  $G_{\sigma,C}^{(\mathbf{k})}(E-i0^+)f(E-\mu)$ , respectivamente, según:

$$\rho_{\sigma,\mathbf{R}_n}^{(eq)} = \frac{1}{V_c} \int_{BZ} dk^3 (\rho_{\sigma,+}^{(\mathbf{k})} - \rho_{\sigma,-}^{(\mathbf{k})}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \quad (2.39)$$

con

$$\rho_{\sigma,\pm}^{(\mathbf{k})} = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_{\sigma,C}^{(\mathbf{k})}(E \pm i0^+) f(E - \mu) \quad (2.40)$$

siendo  $V_c$  el volumen de la celda unidad,  $\int_{BZ}$  la integración sobre la primera zona de Brillouin,  $0^+$  un infinitesimal positivo,  $f$  es la función de distribución de Fermi-Dirac y  $\mu$  el

## 2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio

potencial químico. La integración en el espacio  $k$  se desarrolla numéricamente por medio de una red tipo Monkhorst Pack [61].

Si el Hamiltoniano y las matrices de solapamiento son independientes de  $\mathbf{k}$ , se puede simplificar la matriz densidad de acuerdo a la expresión conocida:

$$\rho_{\sigma,0}^{(eq)} = Im \left[ -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_{\sigma,C}(E + i0^+) f(E - \mu) \right] \quad (2.41)$$

La matriz densidad posibilita el cálculo de la densidad de carga de la región central (C), que a su vez, se descompone en tres contribuciones:

$$\eta(\vec{r}) = \eta^{(CC)}(\vec{r}) + \sum_{s=L,R} 2\eta^{(sC)}(\vec{r}) + \eta^{(ss)}(\vec{r}) \quad (2.42)$$

donde,  $s = L/R$ ,  $\eta^{(CC)}(\vec{r})$ ,  $\eta^{(sC)}(\vec{r})$  y  $\eta^{(ss)}(\vec{r})$  son las contribuciones a la densidad de carga provenientes de las funciones base cuyos orbitales se encuentran ubicadas en la región central (C), electrodo y centro (sC) y electrodos (ss), respectivamente. El factor 2 del segundo término de la ec. (2.42) proviene de considerar la contribución  $\eta^{(Cs)}(\vec{r})$ . Explícitamente cada contribución se define como:

$$\eta^{(CC)}(\vec{r}) = \sum_n \sum_{i\alpha, i\beta} \rho_{\sigma, i\alpha, i\beta, \mathbf{R}_n}^{eq} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \tau_i) \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_n) \quad (2.43)$$

$$\eta^{(sC)}(\vec{r}) = \sum_{nn'} \sum_{i\alpha, i\beta} \rho_{\sigma, i\alpha, \mathbf{R}_n, i\beta, \mathbf{R}_{n'}}^{sC} \phi_{i\alpha}[\mathbf{r} - \tau_i - (\mathbf{R}_n \pm \mathbf{a})] \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_{n'}) \quad (2.44)$$

$$\eta^{(ss)}(\vec{r}) = \sum_{nn'} \sum_{i\alpha, i\beta} \rho_{\sigma, i\alpha, \mathbf{R}_n, i\beta, \mathbf{R}_{n'}}^{ss} \phi_{i\alpha}[\mathbf{r} - \tau_i - (\mathbf{R}_n \pm \mathbf{a})] \phi_{j\beta}[\mathbf{r} - \tau_j - (\mathbf{R}_n \pm \mathbf{a})] \quad (2.45)$$

donde  $\mathbf{a}$  es el vector de red de la celda unitaria para las regiones  $L_0$  y  $R_0$  a lo largo del eje  $x$ . El desplazamiento  $-a(+a)$  denota que la función base está en  $L_1(R_1)$  en la dirección del eje  $x$ . Las densidades  $\rho_{\sigma, i\alpha, \mathbf{R}_n, i\beta, \mathbf{R}_{n'}}^{sC}$  y  $\rho_{\sigma, i\alpha, \mathbf{R}_n, i\beta, \mathbf{R}_{n'}}^{ss}$  son calculadas por DFT convencional con condiciones periódicas 3D (sin que sea necesario aplicar NEGF), siendo aplicadas a los electrodos por separado antes de realizar el cálculo de las funciones Green de la cadena infinita representada en la Fig. (2.3). Consistentemente, el potencial de Hartree en la frontera entre la región central y los electrodos se considera igual a la de los electrodos, es decir, que se toma el potencial de frontera  $C - L(R)_1$  igual a la de la frontera  $L(R)_1 - L(R)_2$ .

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

### 2.2.1.2 Matriz densidad fuera del equilibrio

Basados en la teoría de NEGF desarrollado por Schwinger y Keldysh [57], la matriz densidad fuera del equilibrio de la región central, se evalúa como:

$$\rho_{\sigma, \mathbf{R}_n}^{(neq)} = \rho_{\sigma, \mathbf{R}_n}^{(eq)} + \Delta\rho_{\sigma, \mathbf{R}_n} \quad (2.46)$$

Se adiciona a la matriz densidad en equilibrio  $\rho_{\sigma, \mathbf{R}_n}^{(eq)}$  un término de corrección  $\Delta\rho_{\sigma, \mathbf{R}_n}$ . Se define:

$$\Delta\rho_{\sigma, \mathbf{R}_n} = \frac{1}{V_c} \int_{BZ} dk^3 \Delta\rho_{\sigma}^{(\mathbf{k})} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (2.47)$$

siendo

$$\Delta\rho_{\sigma}^{(\mathbf{k})} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE G_{\sigma, C}^{(\mathbf{k})}(E + i\epsilon) \Gamma_{\sigma, s_1}^{(\mathbf{k})}(E) G_{\sigma, C}^{(\mathbf{k})}(E - i\epsilon) \Delta f(E) \quad (2.48)$$

con

$$\Gamma_{\sigma, s_1}^{(\mathbf{k})}(E) = i\{\Sigma_{\sigma, s_1}^{(\mathbf{k})}(E + i\epsilon) - \Sigma_{\sigma, s_1}^{(\mathbf{k})}(E - i\epsilon)\} \quad (2.49)$$

y

$$\Delta f(E) = f(E - \mu_{s_1}) - f(E - \mu_{s_2}) \quad (2.50)$$

El potencial químico más bajo (sea el  $\mu_R$  o  $\mu_L$ ) se usa para calcular la matriz densidad en equilibrio. Las ec. (2.48) y ec. (2.50) se calculan teniendo en cuenta que  $s_1 = R$  y  $s_2 = L$  si  $\mu_L < \mu_R$  y,  $s_1 = L$  y  $s_2 = R$  si  $\mu_R \leq \mu_L$ .

En el contexto de las NEGF se deben tener en cuenta dos suposiciones para resolver adecuadamente la ec. (2.46): i) la ocupación de las funciones de onda incidentes desde la izquierda/derecha obedecen a la función de distribución de Fermi Dirac de dichos electrodos, incluso cuando ya están en la región central; ii) en la región central los estados con energía por debajo del potencial químico menor, están en equilibrio debido a otros obstáculos físicos tales como interacciones electrón-fonón y electrón-electrón los cuáles no se consideran explícitamente en la implementación utilizada. La última suposición permite que los electrones que se encuentren por debajo del menor potencial químico puedan ocupar estados altamente localizados por medio del primer término de la ec. (2.46). Sólo los estados en régimen de energía entre los dos potenciales químicos son tratados como en no equilibrio en los cuáles la contribución de las funciones de onda incidentes desde el electrodo con mayor

## 2.2 Funciones de Green Fuera del Equilibrio

---

potencial químico son tomados en cuenta para formar el término de corrección dado por la ec. (2.47).

Finalmente, en la ec. (2.48), el integrando no es analítico ya que es función de  $Z$  y  $Z^*$ , por lo que no se puede aplicar el método de integración de contorno utilizado en la matriz en equilibrio. En este caso se utiliza un esquema de cuadratura rectangular simple en el eje real con una pequeña parte imaginaria  $\epsilon$ . Dado que el integrando contiene una diferencia entre dos funciones de distribución de Fermi-Dirac, el rango de energía para la integración se reduce ampliamente a un pequeño intervalo.

### 2.2.1.3 DFT+NEGF

Resolver sistemas de transporte cuántico en el marco de referencia de DFT combinado con NEGF puede resumirse en el siguiente bucle iterativo auto consistente [62]:

$$\boxed{n^{in}(r) \Rightarrow DFT \rightarrow H_{KS}[n(r)] \Rightarrow NEGF \rightarrow n^{out}(r)} \quad (2.51)$$

El cálculo parte de una densidad de estados electrónico inicial  $n^{in}(r)$  que se emplea para definir el hamiltoniano de Kohn-Sham  $H_{KS}[n(r)]$  mediante cálculos DFT. Posteriormente la inversa de la matriz permite definir la función de Green retardada cuya integración sobre la energía determina la matriz de densidad a través de la fórmula basada en NEGF. La matriz de elementos  $n^{out}(r) = \langle r|\rho|r \rangle$  será la nueva densidad electrónica para empezar una nueva interacción. Este proceso se repite hasta alcanzar el criterio de convergencia  $\Delta$ , que converge cuando se cumple la condición:  $\rho^{out} - \rho^{in} < \Delta$ . Una vez los resultados convergen es posible obtener la transmisión y la corriente a través del dispositivo de dos electrodos.

La transmisión es evaluada por la fórmula de Landauer [63, 64] para la región central C conectada a dos electrodos:

$$T(E) = \frac{1}{V_c} \int_{BZ} dk^3 T^{(k)}(E) \quad (2.52)$$

Donde

$$T^{(k)}(E) = Tr[\Gamma_{\sigma,L_1}^{(k)}(E)G_{\sigma,C}^{(k)}(E + i\epsilon)\Gamma_{\sigma,R_1}^{(k)}(E)G_{\sigma,C}^{(k)}(E - i\epsilon)] \quad (2.53)$$

En el esquema de Landauer-Büttiker, la corriente  $I$  a través de un conductor se expresa en términos de la transmisión, según:

## 2. CONCEPTOS TEÓRICOS

---

$$I = \frac{2e}{h} \int dET(E)\Gamma f(E) \quad (2.54)$$

La teoría de Landauer-Büttiker es hoy día un formalismo ampliamente utilizado para el cálculo de las propiedades de transporte electrónico de sistemas en la nanoescala. Este formalismo es apropiado para el estudio de los sistemas con electrodos propuestos en el presente trabajo.

# Descripción de los sistemas modelados

En este capítulo se presenta por un lado, algunas nociones básicas sobre la estructura general de los aminoácidos estudiados en esta tesis y, por el otro, la descripción de los parámetros computacionales que se implementaron en las dos etapas del presente trabajo — i) estudio de la adsorción de diez aminoácidos sobre grafeno y, ii) estudio de los efectos de la adsorción de aminoácidos en las propiedades electrónicas del grafeno—.

## 3.1 Aminoácidos

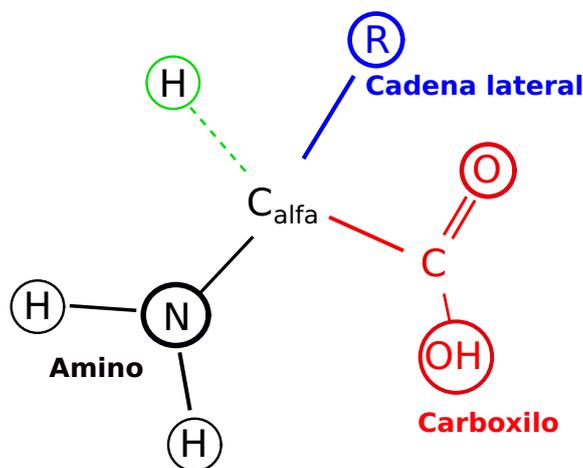
Los aminoácidos son moléculas que conforman a las proteínas. En el genoma humano existen 20 aminoácidos que son los que componen las proteínas y por lo tanto son llamados proteinogénicos (ó alfa-aminoácido). La estructura general de un alfa-aminoácido comprende un carbono central (alfa) unido a un grupo carboxilo (-COOH), un grupo amino (-NH<sub>2</sub>), un hidrógeno y una cadena lateral (o cadena radical R) <sup>1</sup>, ver Fig. (3.1). La cadena lateral es específica para cada aminoácido, determinando la identidad y las propiedades de cada molécula.

---

<sup>1</sup>alfa-aminoácido, también hace referencia a que los grupos funcionales carboxilo y amino están unidos al mismo carbono.

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---

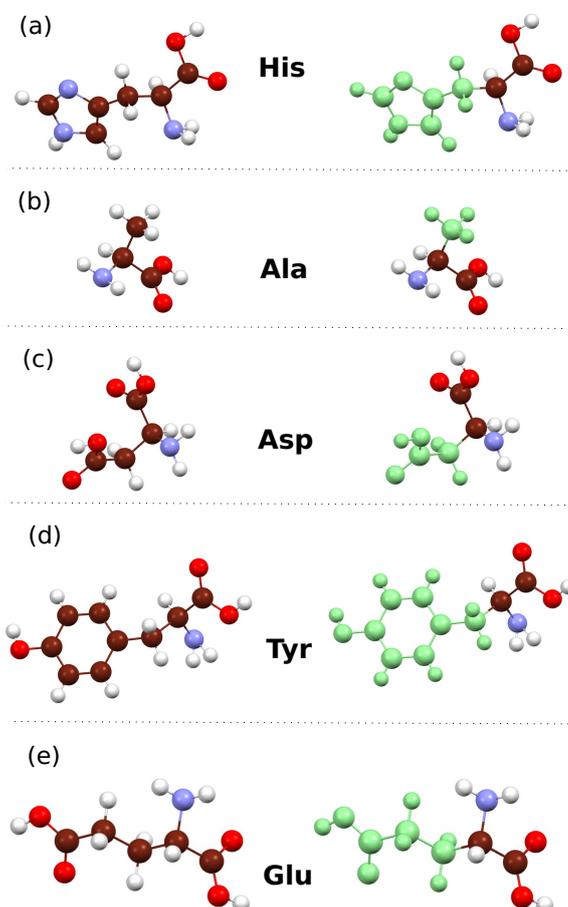


**Figura 3.1:** Esquema de la estructura general de Aminoácidos. Grupos funcionales y cadena lateral.

El estudio de adsorción de moléculas sobre grafeno se llevó a cabo para diez aminoácidos: Histidina (His), Alanina (Ala), Ácido Aspártico (Asp), Tirosina (Tyr), Ácido Glutámico (Glu), Glicina (Gly), Fenilalanina (Phe), Arginina (Arg), Prolina (Pro) y Lisina (Lys). De acuerdo a la cadena lateral que los caracteriza, las moléculas consideradas se agrupan de la siguiente manera: i) aminoácidos ácidos o con carga negativa a pH fisiológico, como en el caso de Asp y Glu, éstas moléculas tienen un segundo grupo carboxilo en su cadena secundaria; ii) aminoácidos aromáticos como Phe y Tyr, que poseen cadenas laterales aromáticas de benceno y fenol, respectivamente; iii) aminoácidos básicos (cadenas laterales muy polares) como Lys, Arg e His; iv) aminoácidos alifáticos que tienen una cadena lateral hidrocarbonada (o en otras palabras, constituidos por carbono e hidrógeno cuyo carácter no es aromático), como la Gly y Ala. La prolina también tiene una cadena lateral de naturaleza alifática, pero difiere de los demás en que su cadena lateral está unida tanto al carbono alfa como al nitrógeno del grupo amino. En la Fig. (3.2) y Fig. (3.3) se presentan los aminoácidos con su cadena lateral característica.

En este trabajo, el modelado de los procesos de adsorción se desarrolló en fase gas —i.e., no se contempló la ionización de los grupos funcionales debido a cambios de pH, puesto que, el aminoácido no se encuentra en solución [65, 66]—, por lo que, se mantienen los grupos funcionales  $-\text{COOH}$  y  $-\text{NH}_2$  en todo los aminoácidos.

La discusión detallada sobre la importancia de incluir los grupos funcionales en este es-

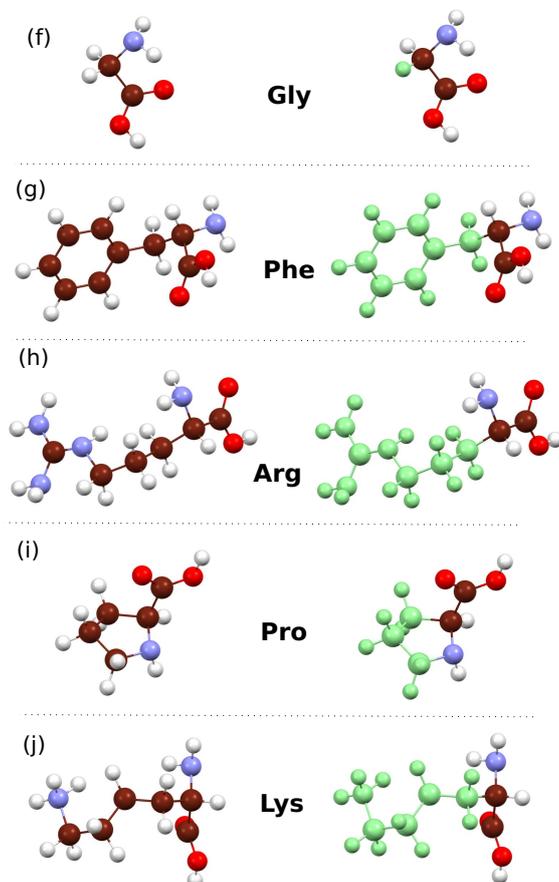


**Figura 3.2:** Aminoácidos considerados en este trabajo. (Derecha) Los átomos de la cadena lateral se resaltaron con color verde en esta figura, con el fin de facilitar al lector el reconocimiento de las cadenas laterales características de cada molécula.

tudio, se llevó a cabo en las referencias [67, 68, 69] —trabajos publicados por los autores de la presente tesis—. Los cálculos teóricos muestran diferencias significativas para energías de adsorción y distancias de adsorción, entre el aminoácido con y sin grupos carboxilo y amino. Considerar el estudio de la biomolécula con  $-\text{COOH}$  y  $-\text{NH}_2$  es relevante, ya que, tal como se mostró para la His, su presencia desplaza los estados que provienen del anillo más cerca a la energía de Fermi del grafeno, lo que favorece la eventual funcionalización y aplicación del grafeno en la construcción de biosensores —se reportan diferencias al comparar las curvas I-V de la His con y sin grupos carboxilo y amino [69]—.

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---



**Figura 3.3:** Aminoácidos considerados en este trabajo. (Derecha) Los átomos de la cadena lateral se resaltaron con color verde en esta figura, con el fin de facilitar al lector el reconocimiento de las cadenas laterales características de cada molécula.

### 3.2 Detalles computacionales

Para las dos etapas propuestas en este trabajo —estudio de adsorción y de transporte electrónico—, los cálculos *ab initio* se llevaron a cabo en el marco de la DFT, mediante la aproximaciones de intercambio y correlación GGA-PBE, con correcciones de dispersión de largo alcance en el esquema DFT-D3<sup>1</sup>. Se usaron pseudopotenciales conservadores de la norma del software OpenMx y se implementó pseudo-orbitales atómicos (PAO) como funciones base para

<sup>1</sup>Como se discutió en el capítulo 2 y, de acuerdo a trabajos teóricos de adsorción de moléculas, el método DFT-D3 mejora la exactitud de los cálculos, demostrando ser consistente con resultados experimentales para sólidos y superficies [70, 71].

expandir la ecuación de Khon-Sham. Un PAO se especifica como H5.0-s1, C5.0-s2p2d1, O6.0-s2p2d1, N6.0-s2p2d, donde H, C, O y N corresponden a los símbolos atómicos y los valores 5.0, 6.0 al radio de cut-off de la función PAO en unidades de a.u. Además, la notación s2p2d1 significa que hay dos estados s, dos estados p y un estado d en la función radial [60, 72].

A continuación se presentan las superceldas para el estudio de adsorción y de transporte.

### 3.2.1 Caracterización de la supercelda para adsorción

El sistema substrato-adsorbato constituido por un aminoácido y una hoja de grafeno, no corresponde propiamente a un cristal, sin embargo, todas las herramientas y aproximaciones que se usan para el estudio de la estructura electrónica de sólidos, pueden implementarse sin problema, ya que, todos los cálculos que se llevan a cabo desde la DFT arrojan información para los electrones de la celda primitiva en la primera zona de Brillouin (1BZ). En este caso, para el sistema en consideración, sólo basta definir una celda unidad que contenga en su interior todos los átomos de la hoja de grafeno y de la biomolécula, en otras palabras una supercelda. Tenemos así, una “estructura cristalina” compuesta por traslaciones de la supercelda, aunque los cálculos obtenidos corresponden a la celda unidad. Para caracterizar correctamente la supercelda y evitar la interacción entre moléculas de celdas vecinas, fue necesario tener en cuenta los siguientes cálculos previos:

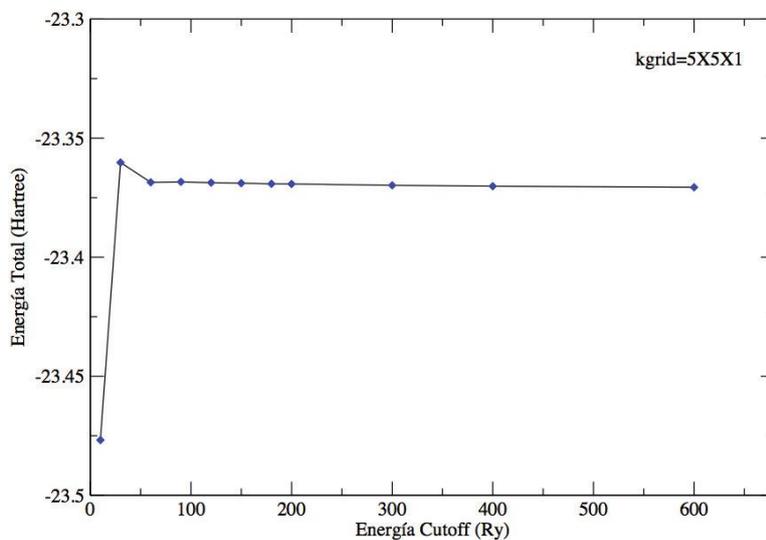
i) Para hoja de grafeno

- **Convergencia de puntos  $k$ .** De acuerdo a cálculos de trabajos anteriores [68], para una hoja de grafeno de 60 átomos de carbono, con dimensiones  $12,78 \text{ \AA} \times 12,2975 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ , la grilla óptima de puntos  $k$  es de  $5 \times 5 \times 1$ .
- **Energía de corte (*cut-off*).** En la Fig. (3.4) se graficó la energía total en función a la energía de corte. La energía total converge para valores de  $180 R_y$ .
- **Distancia entre capas de grafeno desacopladas.** En la Fig. (3.5) se graficó la energía total del grafeno puro en función de la separación entre capas (parámetro  $c$ ), las capas se encuentran desacopladas a partir de los  $6 \text{ \AA}$ .

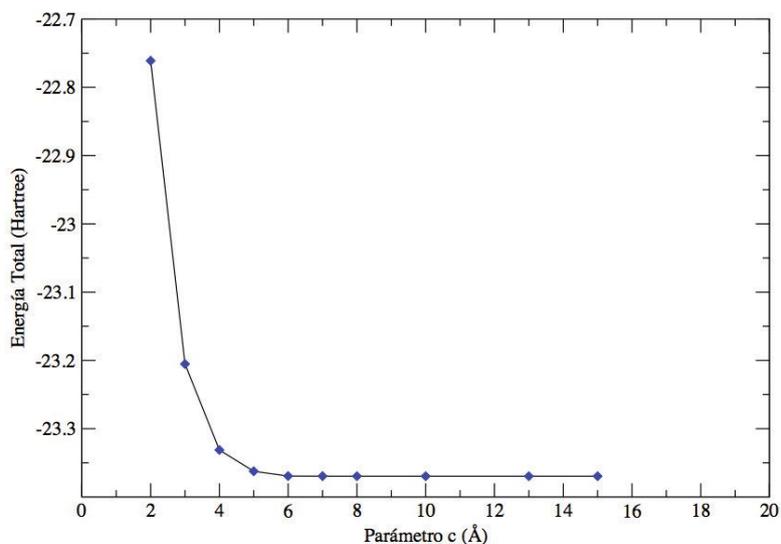
ii) Para los aminoácidos

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---



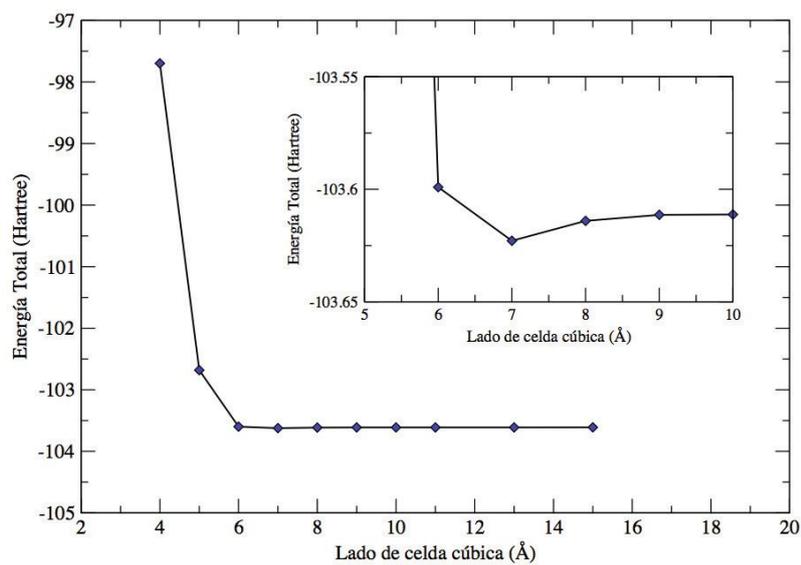
**Figura 3.4:** Energía total vs. Energía cut-off. Grafeno.



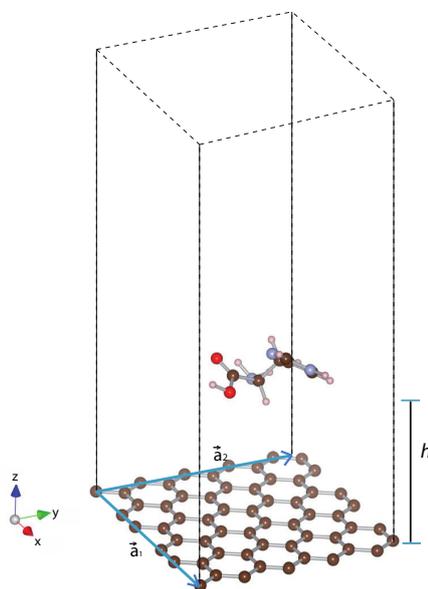
**Figura 3.5:** Energía total vs. separación entre capas de grafeno (parámetro  $c$ ). El desacople entre capas se puede observar a partir de los 6 Å.

- Es conveniente establecer el valor del lado de la celda cúbica para el cual no hay interacción entre moléculas de celdas vecinas, para ello se elaboró una gráfica de energía total de la molécula en función del tamaño de la celda —en este caso particular, presentamos los resultados para His—. De acuerdo con la Fig. (3.6), la energía total de la

molécula converge a partir de una celda de tamaño  $10\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 10\text{\AA}$ .



**Figura 3.6:** Energía total vs. Lado de celda cúbica. Histidina.



**Figura 3.7:** Supercelda histidina sobre grafeno. Los átomos de oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno, se representan con color rojo, café, rosado y gris, respectivamente.

Siguiendo los resultados anteriores, el sistema total sustrato-adsorbato se estudió consi-

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---

derando una celda ortorrómbica simple de lados  $12,78 \text{ \AA} \times 12,2975 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$ , cuya base es una supercelda de grafeno de 60 átomos de carbono. Se consideró una energía cut-off de 180 Ry y una grilla k de  $5 \times 5 \times 1$ , siendo el refinamiento de la grilla para el cálculo de la DOS de  $50 \times 50 \times 1$  puntos k. La distancia de separación entre aminoácidos y grafeno es  $h$ , ver Fig. (3.7). El criterio de convergencia para la relajación fue de  $0.02 \text{ eV/\AA}$  (fuerza máxima entre átomos) para todos los aminoácidos.

#### 3.2.1.1 Metodología para determinar la energía y distancia de adsorción

La energía de interacción ( $E_{int}$ ) y la distancia de adsorción ( $d_{ads}$ ) entre sustrato y adsorbato, se calculó para cada molécula, de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. *Primera Relajación*: Se relajó la molécula —sin sustrato— para eliminar tensiones internas<sup>[1]</sup>.
2. *Segunda Relajación*: La molécula relajada, se ubica a una distancia de  $4.5 \text{ \AA}$  de una hoja de grafeno<sup>[2]</sup>. Se efectuó una segunda relajación de todo el sistema —átomos de la molécula y de la hoja de grafeno—. Se exploró diferentes orientaciones para la molécula con el fin de determinar la configuración de mínima energía —la  $E_{int}$  depende de la disposición atómica—.

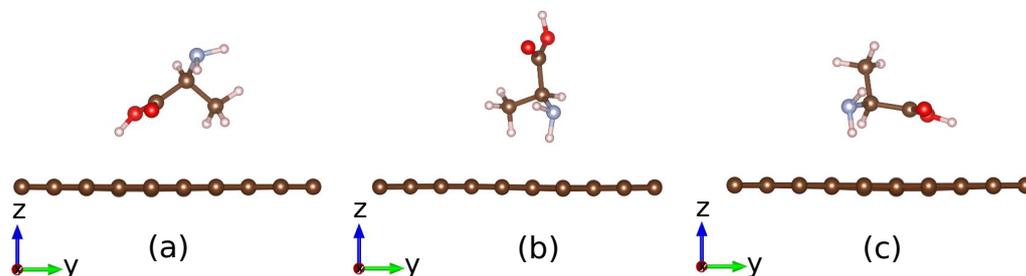
A manera de ejemplo, en la Fig. (3.8), Fig. (3.9) se presentan las configuraciones estudiadas para ALA y ASP, respectivamente. A partir de todas las orientaciones estudiadas para cada aminoácido, se selecciona la configuración de menor energía.

3. *Energía de interacción en función de la distancia entre sustrato-adsorbato*: Se ubicó la molécula —cuya disposición geométrica dió como resultado una minimización de energía— sobre la hoja de grafeno a diferentes distancias, efectuando una relajación completa del sistema. Se obtienen dos datos para cada distancia considerada: i) la distancia media final  $h$  de la molécula (distancia promedio del centro geométrico de la

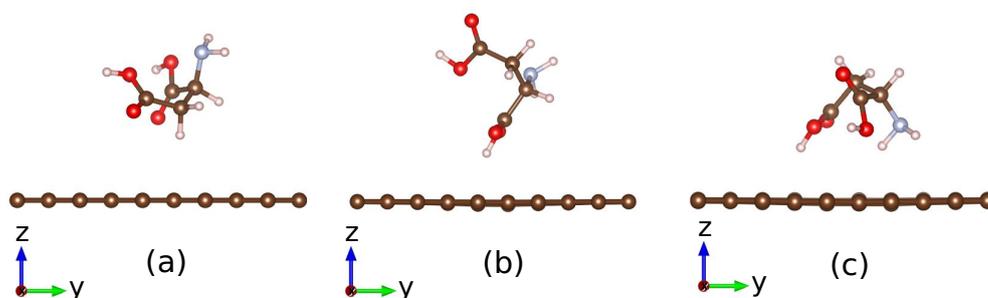
---

<sup>1</sup>La estructura 3D de las moléculas se encuentran disponibles en la base de datos Protein Data Bank PDB <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do> [73]

<sup>2</sup>De acuerdo a estudios teóricos y experimentales, los aminoácidos y las nucleobases del ADN, interactúan con el grafeno a distancias menores a  $5 \text{ \AA}$  [67] [74].



**Figura 3.8:** Alanina sobre grafeno (a) grupo -COOH enfrentado a la hoja de grafeno (b) grupo -NH<sub>2</sub> enfrentado a la hoja de grafeno (c) grupos -COOH y -NH<sub>2</sub> enfrentados a la hoja de grafeno.



**Figura 3.9:** Ácido Aspártico sobre grafeno (a) grupos -COOH y cadena lateral enfrentados a la hoja de grafeno (b) grupo -COOH enfrentado a la hoja de grafeno (c) grupos -COOH y -NH<sub>2</sub> enfrentados a la hoja de grafeno.

molécula en la dirección  $\vec{z}$  con respecto al centro geométrico del grafeno en  $\vec{z}$  y, ii) la energía total  $E^{tot}(h)$  para cada configuración. Con los datos anteriores se elaboró una gráfica de energía de interacción  $E^{int}(h)$  en función de la altura media final  $h$ .

La energía de interacción se define como:

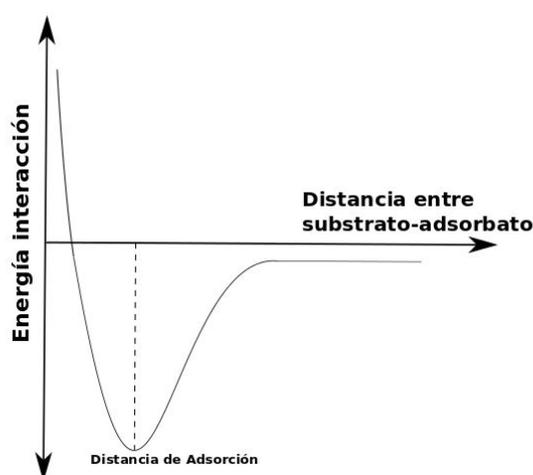
$$E^{int}(h) = E^{tot}(h) - E^{ref} \quad (3.1)$$

<sup>1</sup> Medir la distancia entre la molécula y la hoja de grafeno, tiene algunas variantes. En el proceso de adsorción, la hoja de grafeno se deforma, de tal forma que los átomos de carbono que se encuentran justamente debajo la molécula tienden a alejarse o acercarse (dependiendo de las fuerzas de atracción o repulsión). Los átomos del grafeno que se encuentran lejos de la molécula, es decir, los que se encuentran en los extremos de la base, no se mueven significativamente en el eje  $\vec{z}$ . Por tal motivo la distancia  $h$  se define como la distancia entre el centro geométrico en  $\vec{z}$  de la molécula y el centro geométrico del grafeno en  $\vec{z}$ . El tiempo de cálculo por punto es de 4 a 6 días (cálculos en paralelo en cluster Coyote y Aquiles).

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---

donde  $E^{ref}$  es una energía de referencia, que equivale a la energía total para cuando la distancia de separación entre substrato-adsorbato es de  $h = 12,5 \text{ \AA}$  (el grafeno y la molécula se encuentran lo suficientemente alejados y no se presenta interacción). La energía de adsorción  $E_{ads}$  es el mínimo global de la curva —en la Fig. (3.10) se presenta un esquema cualitativo de la curva de interacción—<sup>1</sup> que resulta de la ec. (3.1).



**Figura 3.10:** Esquema cualitativo de la curva de energía de interacción vs. distancia entre substrato-adsorbato.

En el capítulo 4 se discuten las energías y distancias de adsorción calculadas para cada sistema.

#### 3.2.2 Caracterización de la supercelda para cálculos de Transporte

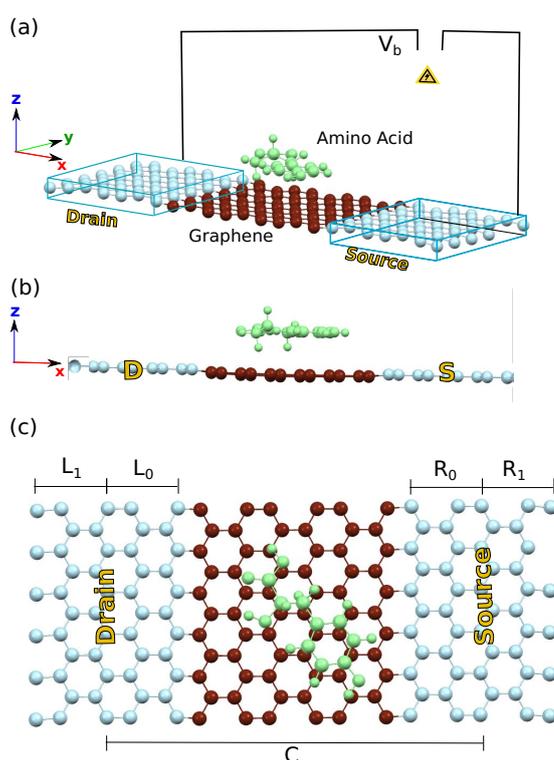
Para el tratamiento de propiedades de transporte electrónico, en este trabajo se estudió un dispositivo tipo GFET como el presentado en la Fig. (3.11). El dispositivo se compone de una celda central  $C_0$  que contiene los átomos de una hoja de grafeno y un aminoácido adsorbido

---

<sup>1</sup> La adsorción se modelizó realizando una relajación de todos los átomos que componen el sistema para cada altura considerada. En la literatura se proponen otros métodos que no relajan completamente el sistema —o relajan parcialmente—. Se llevó a cabo una comparación entre métodos, lo que permitió ratificar la importancia de una relajación total para encontrar el mínimo global de las curvas, con el fin de no recaer en mínimos locales. En la referencia [67], se presenta con más detalle la discusión.

## 3.2 Detalles computacionales

—adoptando las configuraciones de equilibrio del cálculo de adsorción que se llevó a cabo en la primera etapa del trabajo—. La celda extendida C, la cual incluye las celdas de los electrodos  $L_0$  y  $R_0$ , tiene dimensiones de  $21.30 \text{ \AA} \times 12.29 \text{ \AA} \times 25.00 \text{ \AA}$ . Las celdas  $L_{0,1,2,\dots}$  y  $R_{0,1,2,\dots}$  tienen dimensiones de  $4.26 \text{ \AA} \times 12.29 \text{ \AA} \times 25.00 \text{ \AA}$  con 20 átomos de carbono cada uno.



**Figura 3.11:** Supercelda para cálculos de transporte. (a) esquema de supercelda, (b) vista lateral, (c) vista superior. La región C extendida comprende las regiones:  $C_0$  (determinada en la primera etapa del trabajo),  $L_0$  y  $R_0$ .

El método de NEGF, permite calcular las corrientes a través de los cálculos SCF a todos los voltajes de polarización, sin embargo, la selección adecuada de los voltajes, depende de la naturaleza de los sistemas en estudio. El modelado que se llevó a cabo en esta tesis, comprendió un rango de voltajes bias entre  $-2 \text{ V}$  y  $2 \text{ V}$ , tal y como ha sido reportado en otros trabajos teóricos [75, 76, 77, 78, 79] <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Si bien, este trabajo constituye un modelado teórico —lo que permite en principio considerar voltajes bias

### 3. DESCRIPCIÓN DE LOS SISTEMAS MODELADOS

---

---

mayores—, no es adecuado hacer un modelado con valores bias mayores a 2 V, ya que, experimentalmente, las nanocintas de grafeno presentan ruptura eléctrica alrededor de los 1.8 V [80]

# Resultados y discusión de Adsorción de aminoácidos

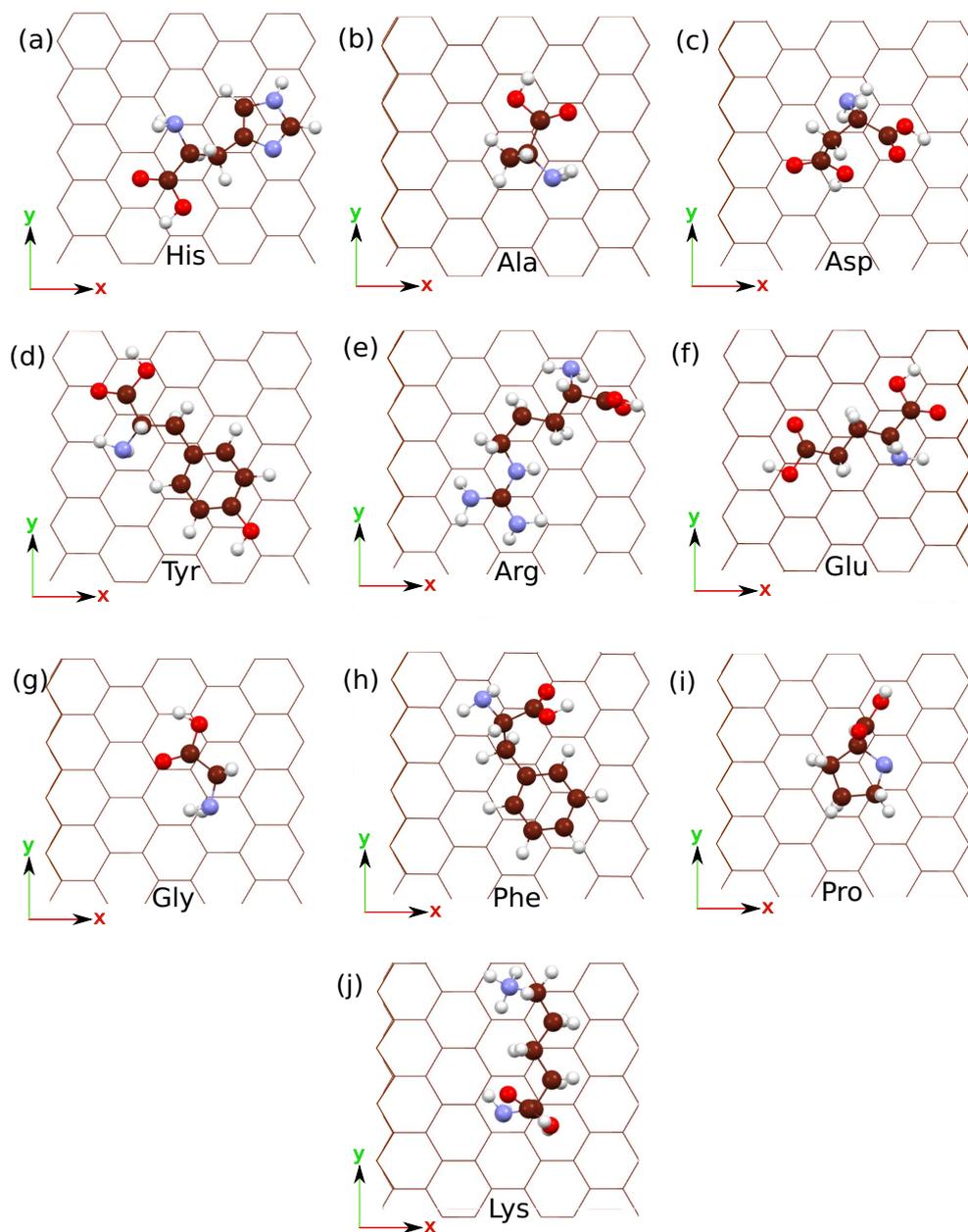
En este capítulo se presentan los resultados del modelado de la adsorción de diez aminoácidos sobre grafeno. Se discuten las configuraciones más estables, las densidades de estado y la transferencia de carga entre substratos y adsorbidos. Para facilitar la lectura de los resultados, en los próximos capítulos se nota His/Gráp, Ala/Gráp, Asp/Gráp, Tyr/Gráp, Arg/Gráp, Glu/Gráp, Gly/Gráp, Phe/Gráp, Pro/Gráp y Lys/Gráp, para hacer referencia a la adsorción sobre grafeno de un aminoácido en particular (i.e., histidina adsorbida sobre grafeno, se nota como His/Gráp).

## 4.1 Resultados de Configuración más estable

Las configuraciones de equilibrio para los diez aminoácidos fisisorbidos se presentan en las Fig. (4.1) y Fig. (4.2).

De acuerdo a las geometrías más estables, se observan diferentes disposiciones de los grupos funcionales (-COOH y -NH<sub>2</sub>) en los procesos de adsorción, es decir, se presentan configuraciones donde los grupos funcionales de los aminoácidos se alejan de la hoja de grafeno, siendo principalmente las cadenas laterales las que dirigen los procesos de adsorción.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS



**Figura 4.1:** Configuraciones de Equilibrio para cada sistema considerado, vista superior.

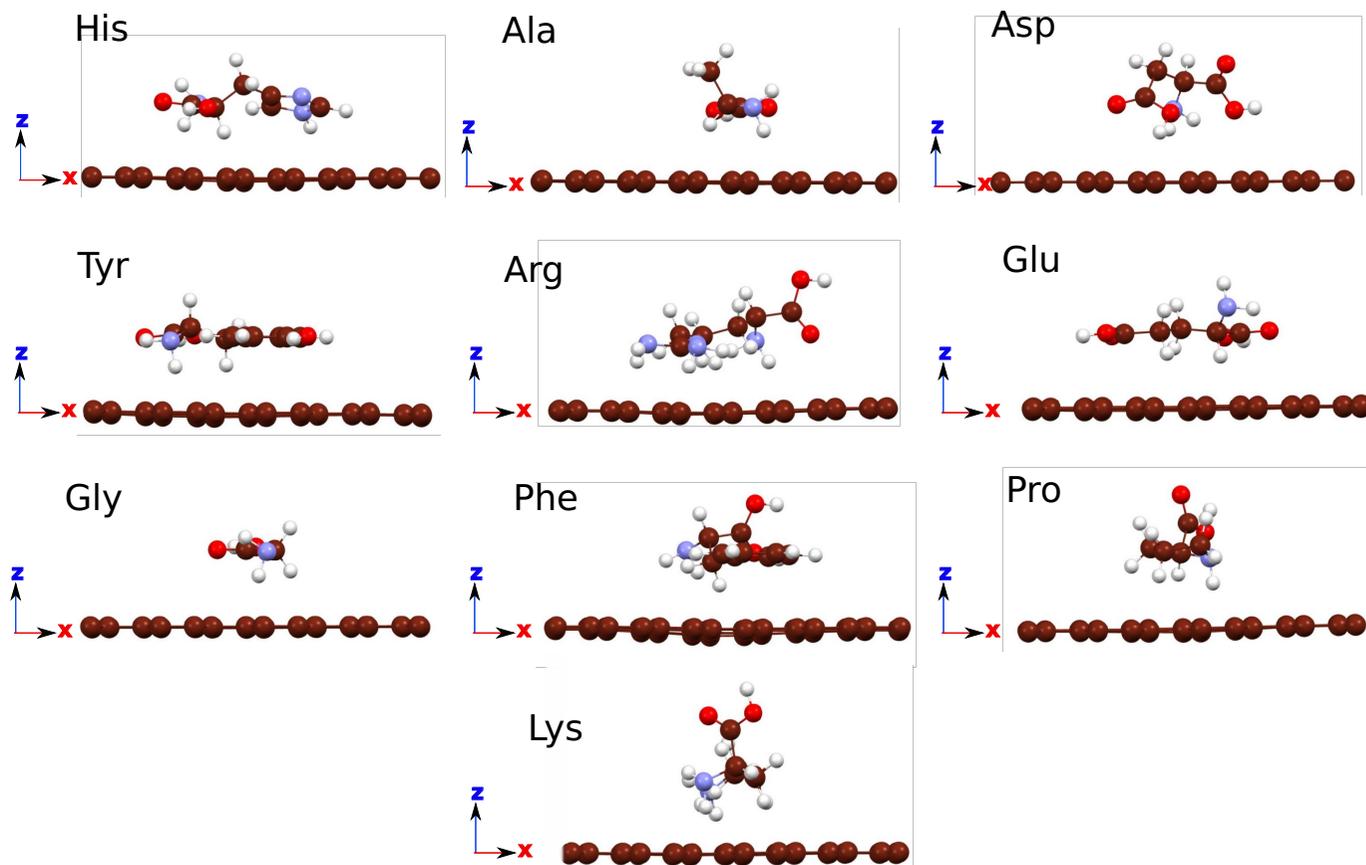
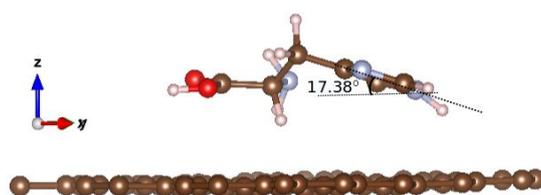


Figura 4.2: Configuraciones de Equilibrio para cada sistema considerado, vista lateral.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS

En los aminoácidos aromáticos como Phe y Tyr, los anillos se orientan paralelamente a la hoja de grafeno luego de la fisisorción, con una disposición geométrica que corresponde al apilamiento tipo AB Bernal [81], bien conocido en la literatura para grafeno bicapa, donde los anillos se centran en un átomo de carbono de la hoja de grafeno que se encuentra debajo, tal y como se muestra en la Fig. (4.1(d) y (h)). Los anillos de His y de Pro no adoptan una configuración totalmente paralela a la hoja del grafeno (se observa una inclinación para el anillo de His de  $17^\circ$  aproximadamente, ver Fig. (4.3)), esto puede deberse a la naturaleza de los anillos, ya que, el anillo imidazol de la histidina es un pentágono nitrogenado y el anillo de la prolina es una pirrolidina (estructura cíclica que está compuesta por un átomo de nitrógeno y cuatro de carbono, no hay presencia de dobles enlaces). En otras palabras, los anillos de Phe y Tyr tienen estructura hexagonal y se componen de carbono e hidrógeno, mientras que, His y Pro son pentágonos que incluyen nitrógenos.

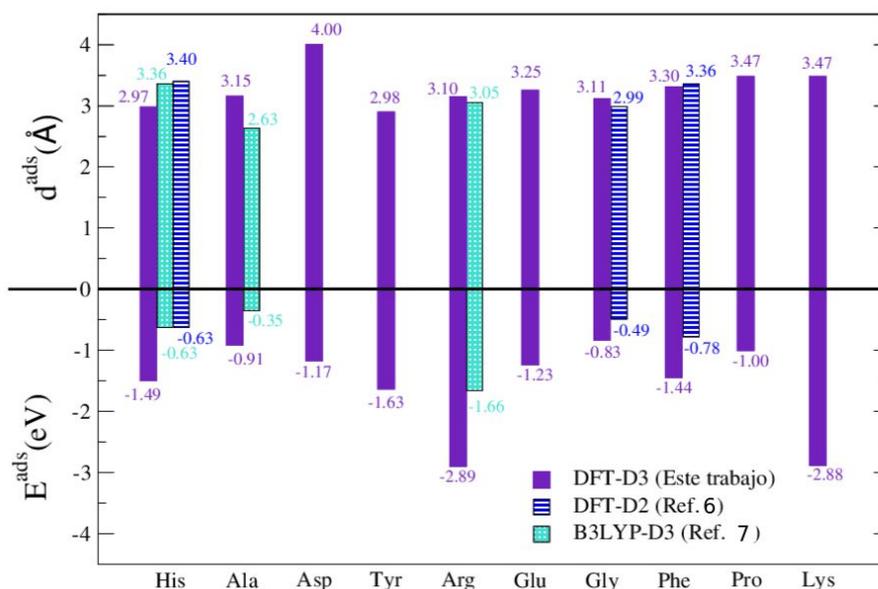
La configuración de equilibrio para Tyr e His calculada predictivamente en este trabajo, es corroborada posteriormente en trabajos experimentales de Krebs y colaboradores [82], quienes reportan una disposición paralela para el anillo de Tyr con respecto al sustrato, mientras que para el anillo de His se reporta una inclinación. Sus estudios se llevaron a cabo mediante un análisis de microscopía de efecto tunel (STM), de un sustrato de grafito altamente orientado (HOPG) con moléculas de His y Tyr adsorbidas.



**Figura 4.3:** Configuración de Equilibrio para la molécula de Histidina. El anillo imidazol se encuentra inclinado  $17.38^\circ$ .

Los aminoácidos no aromáticos como Lys y Arg extienden sus cadenas laterales sobre la hoja de grafeno maximizando las interacciones tipo van der Waals, manteniendo a su vez, a los grupos carboxilos más apartados de la hoja de grafeno. Esto ocurre también con la configuración de equilibrio de la Pro, donde, el grupo carboxilo de aleja de la superficie de grafeno. Aminoácidos como Gly, Ala, Asp y Glu extienden sobre el grafeno sus grupos carboxilo y amino.

## 4.1 Resultados de Configuración más estable



**Figura 4.4:** Energía y distancia de Adsorción para aminoácidos adsorbidos sobre grafeno. El diagrama de barras se divide en dos partes: *superior*, corresponde a los resultados de  $d^{ads}$  (Å) para cada aminoácido; *inferior*,  $E^{ads}$  (eV) de cada aminoácido, valores más negativos de  $E^{ads}$ , corresponden a sistemas más estables. Se comparan los resultados de este trabajo (barras sólidas), con los datos reportados por otros autores (barras con patrones). Autores de las Ref. [6] y la Ref. [7] realizan estudios con hojas de grafeno dopadas con hidrógeno y considerando sólo las cadenas laterales (CL), respectivamente. Las distancias reportadas en la Ref. [6] corresponden a la distancia más cercana entre el aminoácido y el grafeno, mientras que, las distancias reportadas por la Ref. [7] son las distancias interplanares promedio. Las distancias reportadas en este trabajo corresponden a la distancia entre el centro geométrico de la molécula y el grafeno

En el cuadro. 4.1 y, en el diagrama de barras de la Fig. (4.4) se reportan los resultados para la energía y distancia de adsorción de los aminoácidos contemplados en este estudio. De acuerdo a los cálculos se obtiene la siguiente relación para las energías de adsorción: Arg/Grap > Lys/Grap > Tyr/Grap > His/Grap > Phe/Grap > Glu/Grap > Asp/Grap > Pro/Gra > Ala/Gra > Gly/Gra. Los aminoácidos más débilmente absorbidos corresponden a Ala y Gly mientras que los sistemas más estables corresponden a Arg/Grap y Lys/Grap. Este resultado está en correspondencia con los reportes experimentales de la interacción de óxido de grafeno con aminoácidos, Pandit et al. [83] informó que las constantes de ligadura y los cambios de entalpía son mayores para los complejos de Arg y Lys (de doce aminoácidos

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS

---

estudiados), considerándolos como los sistemas más estables [84].

En el cuadro. 4.1 y, en el diagrama de barras de la Fig. (4.4), se incluyen los valores para las energías de adsorción teóricas calculadas por otros autores. Las diferencias notables se deben principalmente a los métodos usados y las estructuras modeladas por cada autor. Por un lado, los valores reportados por Singla y colaboradores [6] basan sus estudios en la corrección DFT-D2 y, por el otro, Tavassoli et al. [7] estudió la interacción de las cadenas laterales de los aminoácidos His y Phe sobre grafeno, sin incluir en sus cálculos los grupos carboxilo y amina —es decir, en sus cálculos representó a los aminoácidos His y Phe mediante un anillo imidazol y un tolueno, respectivamente—. Es necesario tener en cuenta, que: i) el método DFT-D2 considera las interacciones de todos los pares de átomos, mientras que DFT-D3 también considera los tríos de átomos, es decir, tienen en cuenta los efectos de tres cuerpos. DFT-D3 es mucho más apropiado para el estudio de interacción de moléculas con superficies, más aún cuando las fuerzas de largo alcance juegan un papel importante en las configuraciones de equilibrio y adsorción; ii) incluir los grupos carboxilo y amino modifica las energías de adsorción, de acuerdo a los datos del cuadro. 4.1, se evidencia una subestimación del 46 % y 57 % en las energías de adsorción para His y Phe. En la literatura se encuentran trabajos sobre los efectos en las energías de adsorción cuando se incluyen grupos funcionales [69, 85]. Rochefort et al. [85] reportó variaciones en la magnitud de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y en la energía de adsorción cuando hay presencia de grupos funcionales -COOH [1].

De acuerdo a lo anterior, los datos reportados en este trabajo tienen en cuenta los efectos de tres cuerpos y además incluyen todos los átomos de los aminoácidos. Es importante mencionar que en una primera etapa del presente trabajo se estudió la influencia de los grupos carboxilo y amino en la adsorción de His sobre grafeno, por lo que se consideró relevante contemplar las interacciones con los grupos funcionales de los aminoácidos [69]—se reportó modificaciones en transferencia de carga, energía de adsorción, distancia de adsorción e incluso, modificaciones en las propiedades de transporte—.

La distancia de adsorción entre aminoácidos y grafeno no supera los 4 Å. Las distancias reportadas en este trabajo corresponden a la distancia entre el centro geométrico de la

---

<sup>1</sup>Las distancias reportadas en la Ref. [6] corresponden a las distancias más cercanas entre el aminoácido y el grafeno, mientras que, las distancias reportadas por la Ref. [7] son las distancias interplanares promedio. Las distancias reportadas en este trabajo corresponden a la distancia entre el centro geométrico de la molécula y el grafeno.

#### 4.1 Resultados de Configuración más estable

**Cuadro 4.1:** Energía y distancia de Adsorción para aminoácidos adsorbidos sobre grafeno. Autores de las Ref. [6] y la Ref. [7] realizan estudios con hojas de grafeno dopadas con hidrógeno y considerando sólo las cadenas laterales (CL), respectivamente

Aminoácido	$E^{ads}$ (eV)	$d^{ads}$ (Å)	Método	$\Delta Q$ (e)	Grafeno D/A	Grafeno S/M
His	-1.49	2.97	DFT-D3 este trabajo	0.181	D	S
	-0.63 (CL)	3.36*	B3LYP-D3 [7]	—	—	—
	-0.63	3.40**	DFT-D2 [6]	—	—	—
Ala	-0.91	3.15	DFT-D3 este trabajo	0.106	D	S
	-0.35 (CL)	2.63*	B3LYP-D3 [7]	—	—	—
Asp	-1.17	4	DFT-D3 este trabajo	0.173	D	S
Tyr	-1.63	2.98	DFT-D3 este trabajo	0.124	D	S
Arg	-2.89	3.1	DFT-D3 este trabajo	-0.362	A	M
	-1.66 (CL)	3.05*	B3LYP-D3 [7]	—	—	—
Glu	-1.23	3.25	DFT-D3 este trabajo	0.128	D	S
Gly	-0.83	3.11	DFT-D3 este trabajo	0.112	D	S
	-0.49	2.99**	DFT-D2 [6]	—	—	—
Phe	-1.44	3.30	DFT-D3 este trabajo	0.100	D	S
	-0.78	3.36**	DFT-D2 [6]	—	—	—
Pro	-1.00	3.47	DFT-D3 este trabajo	0.128	D	S
Lys	-2.88	3.47	DFT-D3 este trabajo	-0.464	A	M

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS

---

molécula y el grafeno —debido a que la hoja de grafeno sufre deformaciones en el proceso de fisorción, para cada geometría de equilibrio, se determinó la distancia promedio en la dirección  $\vec{z}$  de la hoja de grafeno—. Los valores calculados para distancias y energías de adsorción dan cuenta de la fisorción fuerte que se lleva a cabo en los procesos de interacción entre aminoácidos y grafeno, no se observan formaciones de enlaces químicos entre los aminoácidos y los átomos de carbono de la hoja de grafeno.

### 4.2 Densidad de Carga

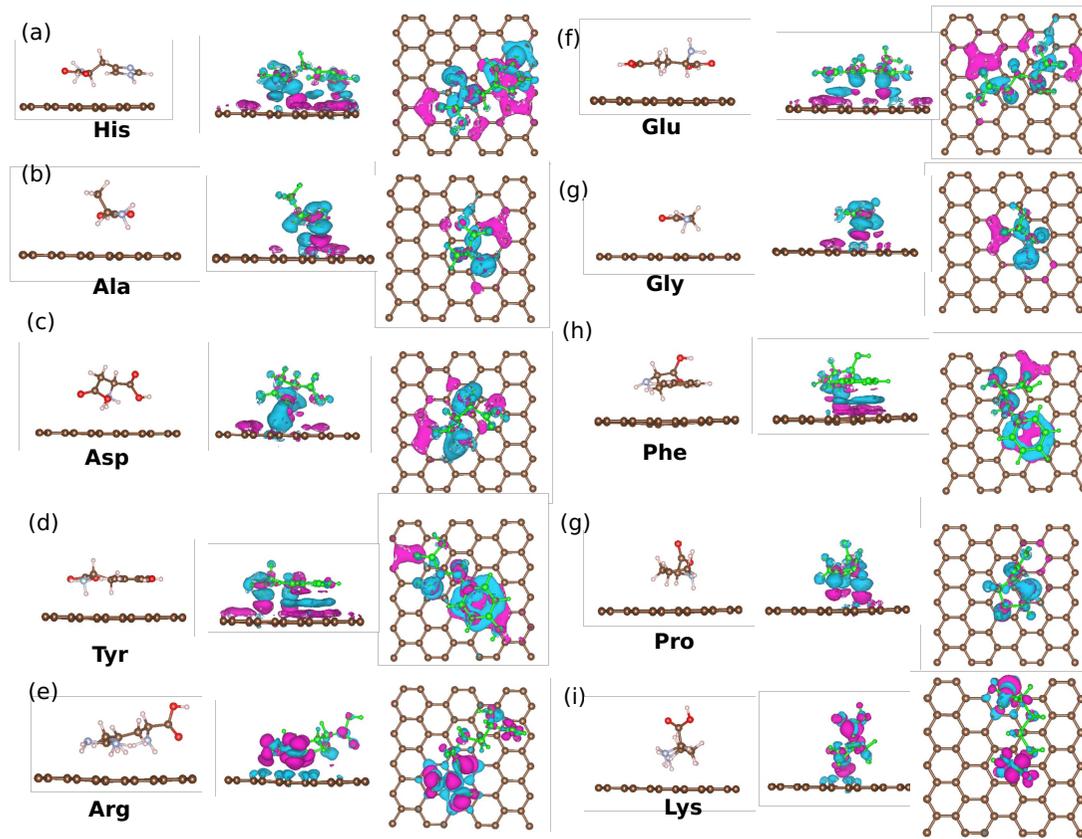
Con el objetivo de determinar si el grafeno es aceptor o donador de electrones en los procesos de fisorción con aminoácidos, se realizó el análisis de carga por “Mulliken population”<sup>[1]</sup> En este trabajo se reporta una transferencia de carga entre 0.18 e y 0.1 e para el caso de grafeno como donador, mientras que, la transferencia de carga desde el aminoácido al grafeno tiene una magnitud de 0.4 e. En el cuadro. 4.1 se presentan los valores de transferencia de carga para cada caso estudiado. Los valores reportados teóricamente, tienen el mismo orden de magnitud de valores medidos experimentalmente para la adsorción de moléculas 7'70'8'80 - tetracyano-p-quinonedimethane (TNCQ) sobre grafeno (se reporta una transferencia de carga de 0.99 e desde el grafeno a la molécula) y, en adsorbatos más pequeños como NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (donde el grafeno dona 0.09 e y 0.025 e, respectivamente). La densidad de carga luego de la fisorción de aminoácidos se calculó mediante la siguiente expresión:

$$D = D_{AA/Gra} - D_{AA} - D_{Gra} \quad (4.1)$$

siendo  $D_{AA/Gra}$  la densidad de carga del aminoácido adsorbido sobre grafeno;  $D_{AA}$  la densidad de carga del aminoácido y,  $D_{Gra}$  la densidad de carga del grafeno. La densidad de carga D para cada sistema, se presenta en la Fig. (4.5). Las regiones color cyan corresponden a  $D > 0$ , es decir, alta densidad electrónica luego de la fisorción; las regiones color magenta corresponden a  $D < 0$ , regiones de baja densidad electrónica.

---

<sup>1</sup>De acuerdo a la literatura, el esquema de Mulliken constituye una opción rápida y barata (computacionalmente) para calcular cargas —puede ser usado para interpretar y predecir el comportamiento reactivo de una amplia variedad de sistemas químicos en reacciones tanto electrofílicas como nucleofílicas— [86, 87].



**Figura 4.5:** Densidad de Carga. Las regiones color cyan corresponden a  $D > 0$ , es decir, alta densidad electrónica luego de la fisorción; las regiones color magenta corresponden a  $D < 0$ , regiones de baja densidad electrónica.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS

---

El grafeno es un donador de electrones cuando adsorbe His, Ala, Asp, Tyr, Glu, Gly, Phe y Pro, además de acuerdo a la redistribución de carga de la Fig. (4.5), en estos casos se observan regiones de alta densidad electrónica a través de los aminoácidos, mientras que, sobre la hoja de grafeno, se visualiza una región de pérdida electrónica. Por otro lado, el grafeno actúa como aceptor de electrones cuando adsorbe Arg y Lys, presentando regiones de alta densidad electrónica sobre la hoja de grafeno.

En los sistemas His/Gra, Ala/Gra, Tyr/Gra, Arg/Gra, Glu/Gra, Phe/Gra, Pro/Gra y Lys/Gra se forman dipolos verticales entre los adsorbatos y la hoja de grafeno —con regiones de baja densidad electrónica sobre la hoja de grafeno para los sistemas semi-metálicos y, regiones de alta densidad electrónica sobre la hoja de grafeno para sistemas metálicos—. En los casos particulares de aminoácidos con anillos aromáticos en sus cadenas laterales, como Phe y Tyr, la formación de dipolos localizados se presenta claramente debajo de sus anillos, dando un claro indicio de las fuerzas tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking que se generan tras la interacción con grafeno.

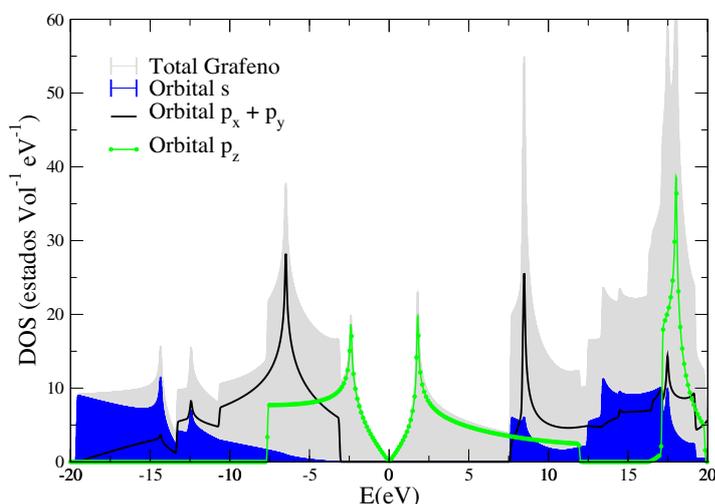
Una polarización de carga horizontal sobre la hoja de grafeno (que forma un dipolo longitudinal sobre la hoja de grafeno) se presenta en la adsorción de Asp y Gly, donde los grupos carboxilo y amino son los responsables de los dipolos transversales que rompen la simetría de dipolo vertical de los demás aminoácidos absorbidos.

Los electrones  $\pi$  delocalizados del grafeno son los que participan en la re-distribución electrónica de los sistemas. Experimentalmente, la formación de dipolos en la interacción entre aminoácidos y grafeno ha sido reportado por Mallineli et al. —en sus trabajos se reporta cargas parciales negativas (o positivas) sobre (o debajo) de una hoja de grafeno en los sitios de adsorción de los aminoácidos— [88].

### 4.3 Densidad de Estados

Con el fin de obtener información de las propiedades físicas de los sistemas estudiados, se calcularon las densidad de estados totales para el grafeno antes y después de la adsorción, ver Fig. (4.6) y Fig. (4.7), respectivamente.

Antes de la adsorción de aminoácidos, el grafeno presenta una densidad de estados que corresponde a un semimetal —sin estados en el nivel de Fermi—, donde los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono, son los que aportan estados en energías entre -5 eV y 5 eV, ver la Fig. (4.6) línea verde. Los estados entre -5 eV y -10 eV son contribuciones de orbitales  $p_x$ ,



**Figura 4.6:** Densidad de Estados para el grafeno antes del proceso de adsorción. La densidad de estados total del grafeno se representa por el color gris sólido. La contribución de los estados  $p_z$ ,  $p_y + p_x$  y  $s$ , se representan por la línea verde, línea negra y azul sólido, respectivamente.

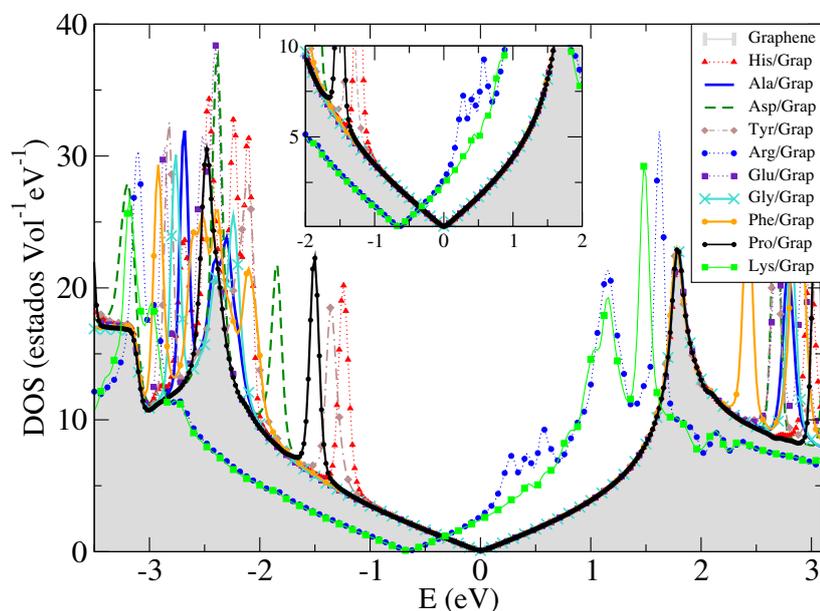
$p_y$  y  $p_z$  ( $p_y + p_x$  línea negra en la Fig. (4.6)). A bajas energías, entre los -20 eV y -10 eV, predominan los estados de los orbitales  $s$ .

Luego de la adsorción, la interacción con los aminoácidos induce la aparición de estados cerca a la energía de Fermi del grafeno en la banda de valencia —entre 0 eV y 2.2 eV—, los picos en energías de -1.2 eV, -1.8 eV, -1.3 eV, -2.11 eV y -1.49 eV provienen de His, Asp, Tyr, Phe y Pro, respectivamente. En el caso de Ala, Glu y Gly los estados más cercanos al nivel de Fermi están a -2.3 eV, los cuales se superponen al primer pico de la banda de valencia de la DOS del grafeno cuando no ha adsorbido moléculas.

El carácter semimetálico del grafeno se modifica cuando adsorbe Lys y Arg. En este caso, el grafeno se metaliza, ya que las moléculas transfieren cargas de -0.464 e y -0.362 e, para Lys y Arg, respectivamente. Los demás aminoácidos considerados His, Ala, Asp, Tyr, Gly, Glu, Phe y Pro, mantienen el carácter semimetálico del grafeno.

Un aspecto relevante, consistió en identificar si los estados cercanos a la  $E_F$  de la banda de valencia provenían de los grupos funcionales -COOH y -NH<sub>2</sub> ó, de las cadenas laterales de las moléculas —lo que podría dar cuenta del papel que desempeñan los grupos funcionales

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS



**Figura 4.7:** Densidad de estado de los sistemas luego de llevarse a cabo el proceso de adsorción. La densidad de estados total del grafeno antes de la adsorción (grafeno puro), se representa por el color gris sólido.

en los procesos de adsorción—. Para ello se calcularon las densidades de estados parciales de los grupos funcionales y las cadena laterales para cada aminoácido fisisorbido, ver la Fig. (4.8).

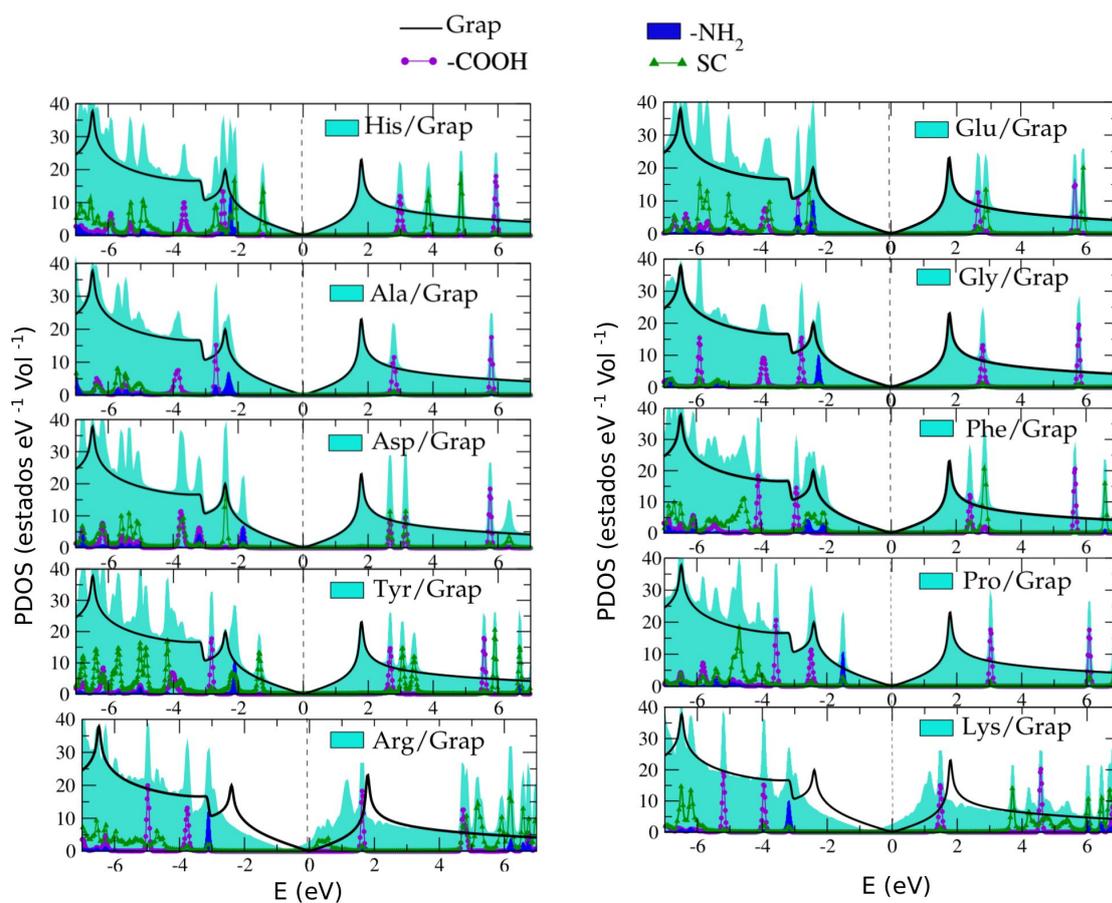
De acuerdo a los cálculos, los picos cercanos a la  $E_F$  provienen principalmente de la interacción con los grupos funcionales, ya que sólo dos de los diez aminoácidos estudiados presentan picos atribuidos únicamente a sus cadenas laterales. Según la Fig. (4.8) los estados provienen de i) cadenas laterales, para His y Tyr, ii)  $-\text{COOH}$  y  $-\text{NH}_2$  para Asp y Ala, iii)  $-\text{NH}_2$  para Arg, Lys, y Gly, iv) cadena lateral y  $-\text{NH}_2$  Glu, Phe y Pro.

Los grupos funcionales juegan un papel preponderante en la aparición los estados cerca al nivel de Fermi, no sólo porque en la mayoría de las moléculas estudiadas hay participación directa —ocho de los diez aminoácidos estudiados introducen estados cerca al nivel de fermi provenientes de los grupos funcionales—, sino porque, tal y como se reportó en los estudios titulados “Computational study of transport properties of graphene upon adsorption of an

amino acid: importance of including  $\text{-NH}_2$  and  $\text{-COOH}$  groups” [69] y “Theoretical study of the adsorption of histidine amino acid on graphene” [68], la inclusión de los grupos funcionales i) aumenta la energía de adsorción y la transferencia de carga y, ii) desplaza hacia la energía de Fermi los estados que provienen de la cadena lateral.

En los artículos referenciados en el párrafo anterior, se sintetizan los resultados de la adsorción de histidina con y sin grupos funcionales, ya que para esa fecha, los primeros trabajos de adsorción de aminoácidos sobre grafeno sólo consideraban los efectos de la cadena lateral (que en este caso específico para histidina, corresponde a un anillo imidazol). Nuestro modelo muestra diferencias significativas para energía de enlace y transferencia de carga entre el aminoácido con y sin grupos carboxilo y amino, además del desplazamiento en 0.29 eV hacia  $E_F$  del pico de la cadena lateral una vez se incluyen los grupos funcionales.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS



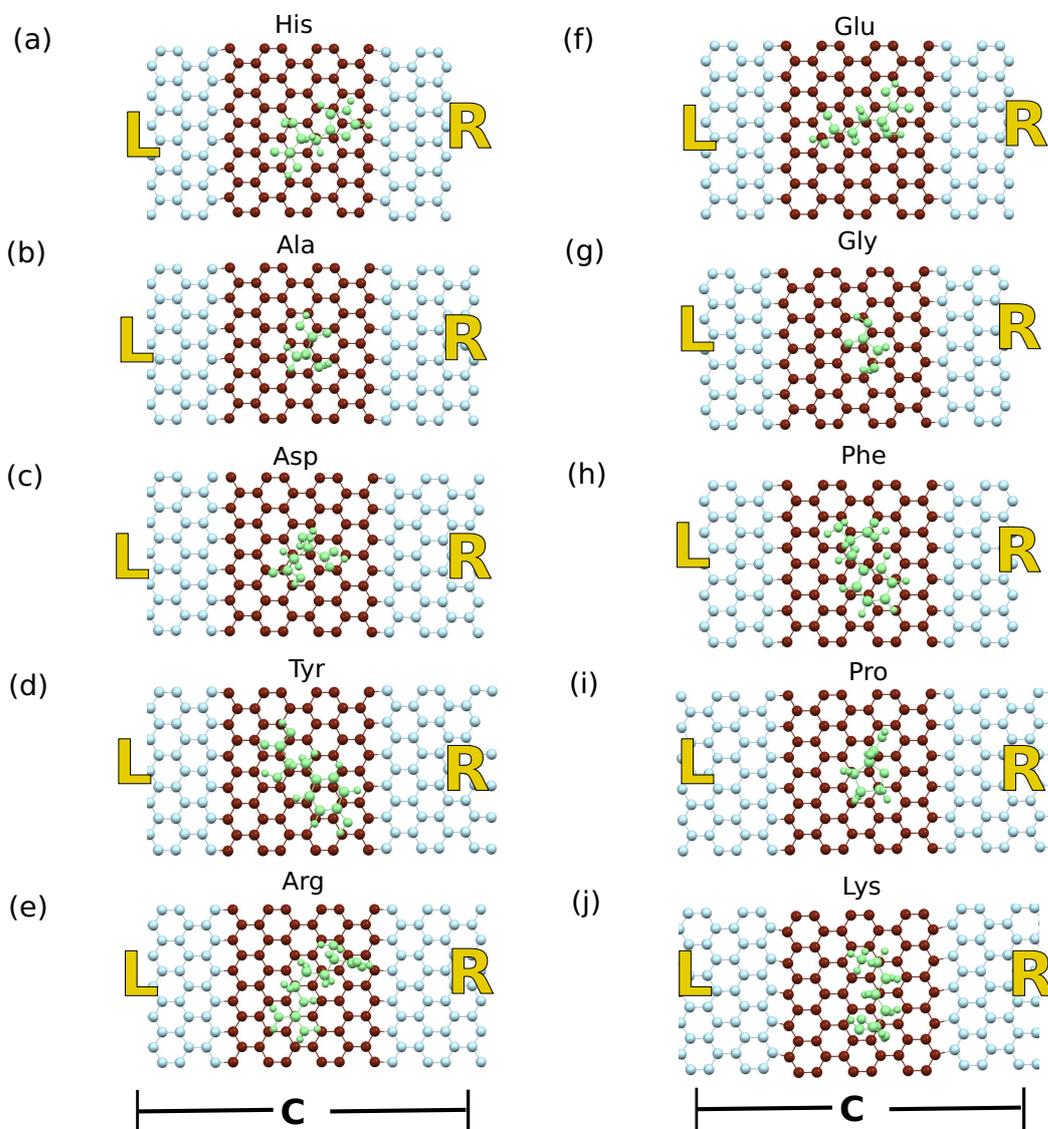
**Figura 4.8:** Densidad parcial de estados (PDOS). La densidad de estados total para cada sistema AA/Grap, se representa con color cyan. Se reporta la contribución a la DOS de las cadenas laterales (CL con línea verde), los grupos carboxilo (línea color magenta) y grupos amino (color azul sólido). Se incluye en cada gráfica la DOS del grafeno antes de la adsorción (línea sólida negra)

# Efecto de la adsorción de aminoácidos en el transporte electrónico de una hoja de grafeno

Con el fin de determinar los efectos de la adsorción de aminoácidos en las propiedades de transporte electrónico de una hoja de grafeno, se calcularon los espectros de transmisión y las curvas de corriente-voltaje para once dispositivos: Grap, His/Grap, Ala/Grap, Asp/Grap, Tyr/Grap, Arg/Grap, Glu/Grap, Gly/Grap, Phe/Grap, Pro/Grap y Lys/Grap (ver, Fig. (5.1)). Tal y como se mencionó en el capítulo 3, las regiones centrales (C) de los dispositivos modelados de la Fig. (5.1), corresponden a las configuraciones de equilibrio presentadas en el capítulo 4. A continuación discutimos los resultados principales del estudio de transporte.

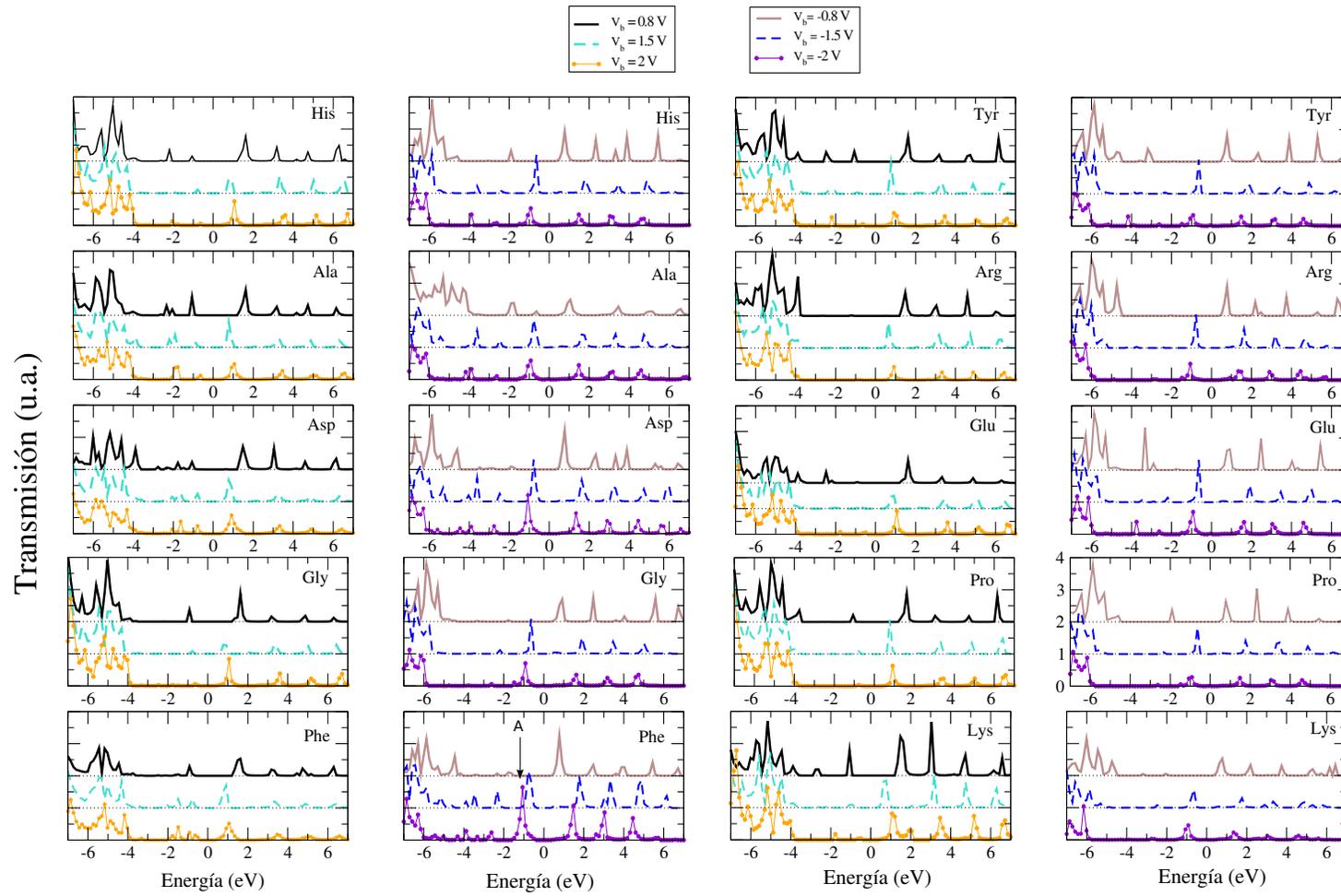
La corriente que fluye a través de cada sistema modelado, se determina mediante la integración de la transmisión electrónica sobre una ventana de tensión. En este orden de ideas, el aumento, disminución o supresión total de picos en las curvas de transmisión, brindará información sobre el incremento o el decrecimiento de la corriente. En la Fig. (5.2) se presentan los espectros de transmisión para los voltajes de polarización de -0.8 V, -1.5 V, -2 V, 0.8 V, 1.5 V y 2 V.

## 5. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS EN EL TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE UNA HOJA DE GRAFENO



**Figura 5.1:** Dispositivos modelados (vista superior). La región C de cada dispositivo se determinó en el capítulo 4.

De acuerdo a los cálculos, la transmisión depende del voltaje de polarización (ó  $V_b$ ) que se implementa para modelar cada dispositivo, ya que, una variación en la magnitud o en la polarización (positiva/negativa) del  $V_b$ , conlleva a que algunos picos de la curva de transmisión de electrones se atenúen, se supriman o aumenten. En el sistema Phe/Grap, por ejemplo, la integración de la transmisión para  $V_b$  positivos es menor que para  $V_b$  negativos.



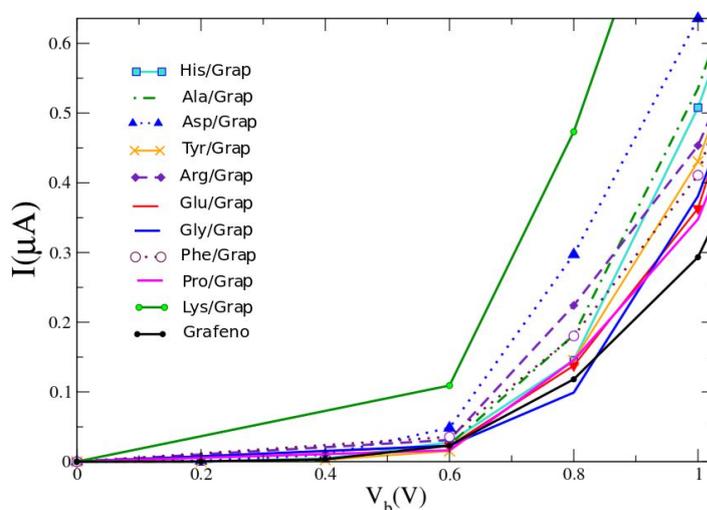
**Figura 5.2:** Transmisión de los sistemas modelados para voltajes bias de -0.8 V, -1.5 V, -2 V, 0.8 V, 1.5 V y 2 V.

## 5. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS EN EL TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE UNA HOJA DE GRAFENO

Analizando específicamente las curvas para voltajes de polarización negativos para Phe (ver, Fig. (5.2)), la integración de la transmisión a  $V_b = -0,8$  V es menor que para  $V_b = -2$  V, donde el pico A (ver, Fig. (5.2) para Phe), aumenta cuando el voltaje aumenta, lo que implica que, bajo un voltaje de polarización de -2 V los electrones con esa energía particular van a tener mayor probabilidad de transmitirse del electrodo izquierdo al derecho.

A diferencia de Phe/Grap, en el sistema Lys/Grap la integración de la transmisión para  $V_b$  positivos es mayor que para  $V_b$  negativos. La dependencia de la transmisión respecto al  $V_b$  se observó también en trabajos sobre sensado de ADN, desarrollados por Souza y colaboradores [89, 90].

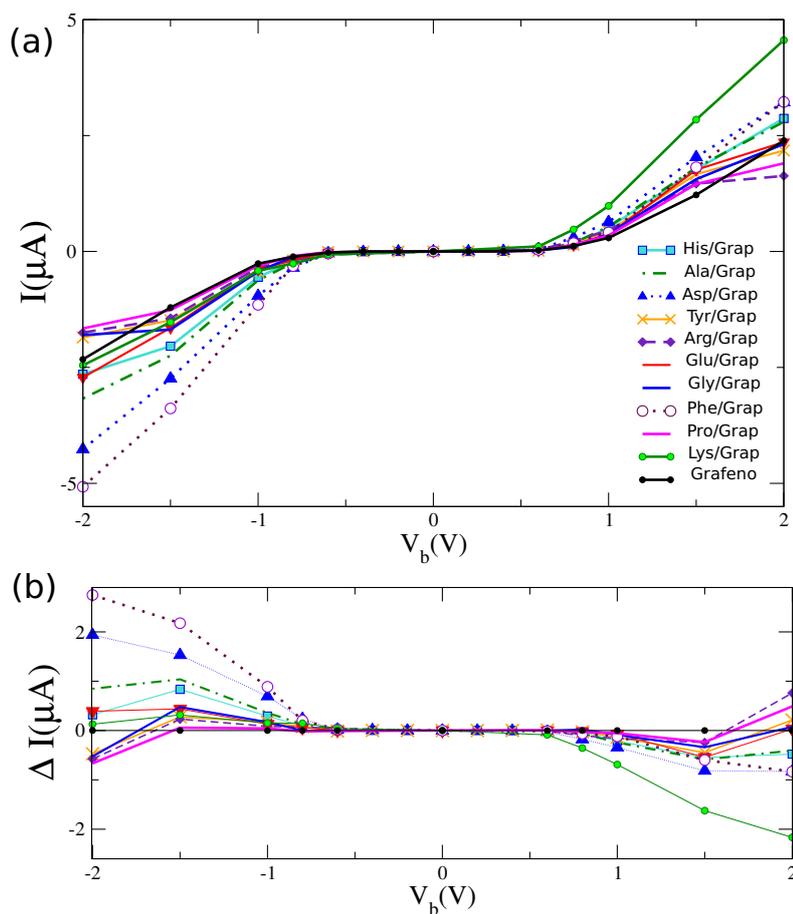
En las Fig. (5.3) y Fig. (5.4a) se presentan las curvas de corriente vs voltaje bias ( $I-V_b$ ) para el grafeno antes y después de la adsorción de cada aminoácido. En la primera figura, se muestran los valores de corriente para voltajes bias entre 0 V y 1 V, mientras que, en la segunda se graficaron los datos para voltajes bias entre -2V y 2V.



**Figura 5.3:** Curva de corriente-voltaje para los dispositivos modelados ( $V_b$  entre 0 V y 1 V).

La curva de corriente para el grafeno antes de la adsorción (línea negra sólida en las Fig. (5.3) y Fig. (5.4a)) corresponde a una curva típica de un dispositivo semiconductor de gap cero, exhibiendo un comportamiento no lineal y simétrico para voltaje bias positivos y negativos —simétrico con respecto a la magnitud de la corriente bajo inversión de voltaje

bias—. Una relación no lineal entre la corriente y el voltaje bias aplicado a una hoja de grafeno, ha sido reportado también por varios autores [76, 77, 78, 79].



**Figura 5.4:** (a) Curva de corriente-voltaje para los dispositivos modelados ( $V_b$  entre -2 V y 2 V). (b) diferencia de corriente entre el grafeno antes y después de la adsorción con cada aminoácido  $\Delta I = I_{Grap} - I_{AA/Gra}$ .

Una vez que se lleva a cabo la adsorción de cada aminoácido, el grafeno presenta cambios significativos en las curvas I-V, producto de la interacción con las moléculas sobre su superficie, donde los orbitales moleculares pueden permitir o inhibir el transporte electrónico a través de la hoja de grafeno. De acuerdo a la Fig. (5.3), los valores de corriente son pequeños cuando el voltaje bias se encuentra entre -0.6 V y 0.6 V —para nueve de los diez aminoácidos estudiados la corriente calculada no supera los  $0.04 \mu\text{A}$ —. Para este mismo

## 5. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS EN EL TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE UNA HOJA DE GRAFENO

---

rango de voltaje de polarización, el sistema Lys/Grap registra un valor de corriente levemente mayor con respecto a los demás sistemas, de  $0.1 \mu\text{A}$ . En la Fig. (5.4a) se observa que para magnitudes de  $V_b$  superiores a los  $0.6 \text{ V}$  la corriente calculada depende de cada aminoácido. Adicionalmente, hay una asimetría en las curvas de corriente respecto a la inversión del voltaje de polarización, esto se debe a las configuraciones de equilibrio que adoptan los aminoácidos al interactuar con el grafeno y la asimetría intrínseca de su densidad de carga.

La asimetría de las curvas I-V son de gran interés en el campo de la electrónica molecular y el estudio de nanodispositivos. Una molécula asimétrica tendrá orbitales moleculares con una distribución de carga asimétrica. Esto en la práctica induce un acoplamiento diferente con los electrodos que puede conducir a un perfil de voltaje asimétrico [91]. Así mismo, hay moléculas que presentan características propias de un diodo rectificador, es decir, que bloquean el transporte de carga en una dirección y permiten el flujo en la dirección opuesta, un ejemplo son las monocapas de moléculas aromáticas ensambladas (SAM) en grafeno que mostraron un comportamiento de diodo molecular [92, 93].

Con el fin de especificar las variaciones de corriente de cada sistema respecto al grafeno sin molécula, se graficó la diferencia de corriente entre el grafeno antes y después de la adsorción con cada aminoácido, se definió la diferencia de corriente ( $\Delta I$ ) como:

$$\Delta I = I_{Grap} - I_{AA/GrA} \quad (5.1)$$

Donde  $I_{Grap}$  es la corriente del grafeno antes de la adsorción y  $I_{AA/GrA}$  es la corriente del grafeno después de adsorber un aminoácido.

En la Fig. (5.4b) se observa que los aminoácidos absorbidos sobre grafeno como la Lisina (Lys) pueden actuar como un diodo rectificador, permitiendo mayor flujo de carga para  $V_b$  positivos y bloqueando para  $V_b$  negativos, se calculó una diferencia de corriente de  $2.19 \mu\text{A}$  y  $0.12 \mu\text{A}$  para voltajes de polarización de  $2 \text{ V}$  y  $-2 \text{ V}$ , respectivamente. Moléculas como fenilalanina (Phe) y ácido aspártico (Asp) presentan un comportamiento inverso al caso de Lys, ya que, permiten mayor paso de corriente para valores negativos de voltaje de polarización e inhiben el paso de corriente para valores positivos —la magnitud de  $\Delta I$  es de  $0.81 \mu\text{A}$  y  $2.74 \mu\text{A}$  para voltajes de polarización de  $2 \text{ V}$  y  $-2 \text{ V}$ , respectivamente—. Los sistemas con perfiles de polarización más simétricos respecto al voltaje de polarización en comparación al resto de aminoácidos son Pro/Grap y Arg/Grap.

De acuerdo a los datos obtenidos, el orden de magnitud de la diferencia de corriente para todos los casos no es menor a los  $\mu\text{A}$ , siendo consistente con datos experimentales de dispositivos tipo FET basados en grafeno. En el cuadro. [5.1](#) podemos referenciar algunas diferencias de potencial medidos para la detección de bacterias y otras biomoléculas.

**Cuadro 5.1:** *Superior:* Valores de la diferencia de corriente  $\Delta I$  de los dispositivos modelados en este trabajo. *Inferior:* Valores de la diferencia de corriente registrados en dispositivos tipo GFET experimentales.

Dispositivo modelado en este trabajo			
$\Delta I(\mu\text{A})$ ( $V_b = -2 \text{ V}$ )	$\Delta I(\mu\text{A})$ ( $V_b = -1.5 \text{ V}$ )	$\Delta I(\mu\text{A})$ ( $V_b = -1 \text{ V}$ )	Aminoácido
0.32	0.83	0.28	His
0.83	1.03	0.34	Ala
1.94	1.54	0.69	Asp
-0.47	0.27	0.17	Tyr
-0.56	0.23	0.08	Arg
-0.53	0.47	0.17	Gly
0.39	0.44	0.13	Glu
2.67	2.15	0.93	Phe
-0.66	0.05	0.03	Pro
0.11	0.31	0.15	Lys

Trabajos Experimentales. Dispositivos basados en grafeno			
Referencias	$\Delta I(\mu\text{A})$	Biomolécula	Tipo de Molécula
<a href="#">[94]</a>	0.05	inmunoglobulina G (IgG)	Proteína
<a href="#">[95]</a>	5	E.Coli	Bacteria
<a href="#">[96]</a>	4	ADN	ácido nucleico
<a href="#">[22]</a>	10	ADN	
<a href="#">[97]</a>	1	ADN	

Un aspecto interesante de analizar, hace referencia a la sensibilidad del dispositivo modelado. En este trabajo, el mecanismo de detección de aminoácido se basa en cambios de corriente, por lo que, identificar los porcentajes de incremento/decrecimiento de la señal de corriente de grafeno una vez adsorbe cada aminoácido, resulta apropiado para dar cuen-

## 5. EFECTO DE LA ADSORCIÓN DE AMINOÁCIDOS EN EL TRANSPORTE ELECTRÓNICO DE UNA HOJA DE GRAFENO

---

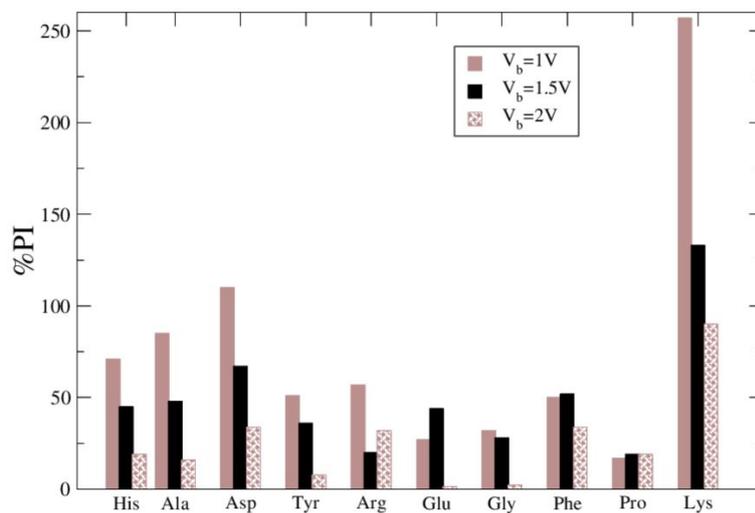
ta de sensibilidad del dispositivo —tal y como lo proponen varios autores, en estudios de transporte de grafeno aplicados al sensado de ADN [89, 90]—. Se define el porcentaje de incremento/decrecimiento de la señal de grafeno, como:

$$\%PI = \left| \frac{\Delta I}{I_{Gra}} \right| * 100 \quad (5.2)$$

donde  $\%PI$  es el porcentaje de incremento de la señal de grafeno,  $\Delta I$  se definió en la ec. (5.1) y  $I_{Grap}$  es la corriente del grafeno antes de la adsorción. En la Fig. (5.5) se presentan los porcentajes de incremento de la señal para voltajes de polarización de 1 V, 1.5 V y 2 V. El  $\%PI$  depende del voltaje bias que se esté considerando, así por ejemplo, a 1 V, el sistema Lys/Grap, presenta un incremento del 257 % de la señal de corriente respecto al grafeno puro, mientras que, el incremento a 1.5 V y 2 V es de 133 % y 90 %, respectivamente —en otras palabras, el dispositivo para Lys/Grap es más sensible a 1 V que a 1.5 V y 2 V—.

Para un voltaje de polarización de 1 V, los sistemas que presentan un incremento de la señal mayor al 75 % son Lys/Grap, Asp/Grap y Ala/Grap con porcentajes de 257 %, 110 % y 85 %, respectivamente. Por otro lado, para un voltaje extremo de 2 V, el porcentaje de incremento para Glu/Gra y Gly/Grap es de aproximadamente del 3 %, lo que convierte a la Glu y Gly en los aminoácido más difícil de distinguir (en comparación al grafeno solo) para ese voltaje.

Las curvas I-V calculadas para el dispositivo propuesto, dan cuenta de las potencialidades del grafeno en la construcción de mecanismos de sensado selectivos y sensibles a pequeñas variaciones de carga locales, ya que, por un lado, se observan diferentes curvas de corriente para cada aminoácido, y por el otro, el orden de magnitud de  $\Delta I$  corresponde a dispositivos experimentales.



**Figura 5.5:** Porcentaje de incremento/decremento de la señal de grafeno  $\%PI$ , para voltajes de polarización de -1.5 V, -1 V y 1 V.



## Conclusiones

En este trabajo se estudió teóricamente mediante cálculos DFT y NEGF, la interacción de diez aminoácidos con una hoja de grafeno. El trabajo se dividió en dos partes i) la adsorción de aminoácidos sobre grafeno (His, Ala, Asp, Tyr, Arg, Gly, Glu, Phe, Pro y Lys) y, ii) estudio del transporte electrónico del grafeno antes y después de la adsorción con cada aminoácido, donde se calcularon curvas de transmisión y corriente-voltaje.

### Sobre el estudio de adsorción

- De acuerdo a los resultados, los diez aminoácidos se fisiorben sobre la superficie de grafeno, es decir, en los procesos de interacción entre sustrato y adsorbato, no se generan enlaces covalentes.
- Las distancias de adsorción no superan los 4 Å—las distancia entre sustrato y adsorbato para cada sistema, se determinó como la distancia entre el centro geométrico de la molécula en z y la hoja de grafeno—.
- Las energías de adsorción presentan el siguiente orden de jerarquía:  $E_{Arg/Grp}^{ads} > E_{Lys/Grp}^{ads} > E_{Tyr/Grp}^{ads} > E_{His/Grp}^{ads} > E_{Phe/Grp}^{ads} > E_{Glu/Grp}^{ads} > E_{Asp/Grp}^{ads} > E_{Pro/Gra}^{ads} > E_{Ala/Gra}^{ads} > E_{Gly/Gra}^{ads}$ . Los cálculos de energía de adsorción concuerdan con resultados experimentales de interacción de aminoácidos y grafeno, donde los sistemas más estables corresponden a Arg/Grp y Lys/Grp.

## 6. CONCLUSIONES

---

- En cuanto a las configuraciones de equilibrio, los aminoácidos se fisisorben sobre grafeno sin un lugar privilegiado para los grupos funcionales, es decir, hay moléculas donde los grupos funcionales se enfrentan a la hoja de grafeno (como en el caso de Tyr, Gly, His ), mientras que en otras moléculas, los grupos funcionales se alejan (como en el caso de la Pro, Lys y Phe), regidos básicamente por la transferencia de carga y los dipolos asociados.
- Los aminoácidos con cadenas laterales aromáticas como His, Tyr y Phe, localizan sus anillos paralelamente a la hoja de grafeno (excepto para el anillo imidazol de His, que presenta un ángulo de inclinación  $17.38^\circ$ ).
- En todos los procesos de fisisorción se calcula una transferencia de carga desde o hacia la hoja de grafeno, con la conformación de dipolos locales longitudinales y transversales entre la moléculas y los enlaces p del grafeno. Experimentalmente, resultados de interacción de aminoácidos con grafeno muestran evidencia de la conformación de dipolos de carga.
- El grafeno es un donador débil de electrones cuando adsorbe His, Ala, Asp, Tyr, Gly, Glu, Phe y Pro, con transferencias de carga hacia las moléculas que no superan los 0.2 e. En el caso específico de Lys y Arg se presenta una transferencia de carga desde las moléculas hacia el grafeno de -0.464 e y -0.362 e, respectivamente. La carga ganada por la hoja de grafeno, se redistribuye sobre la superficie del material, contribuyendo a la formación de dipolos de carga.
- De acuerdo a las densidades de estado totales y locales, los procesos de fisisorción introducen estados cerca al nivel de Fermi del grafeno. Los estados provienen de los grupos funcionales de los aminoácidos y no sólo de las cadenas laterales de los mismos, por lo que toda modelización de éstas moléculas debe incluirlos.
- Los estados de la banda de valencia más cercanos al nivel de Fermi se encuentran en energías de -1.2 eV, -1.8 eV, -1.3 eV, -2.11 eV y -1.49 eV para His, Asp, Tyr, Phe y Pro, respectivamente. En el caso de Ala, Glu y Gly los estados más cercanos al nivel de Fermi están a -2.3 eV, los cuales se superponen al primer pico de la densidad de estados del grafeno cuando no ha adsorbido moléculas.

- 
- En todos los casos, la contribución en la densidad de estados parciales de los grupos carboxilos, se presenta mediante la aparición de dos picos separados 1.2 eV en la banda de valencia (los dos primeros picos más cercanos a la banda de valencia). Específicamente, el pico en -3.8 eV en la PDOS proviene de los grupos carboxilos.
  - La adsorción de Arg y Lys presenta picos en -3.1 eV provenientes de los grupos amino.
  - Los grupos funcionales juegan un papel preponderante en la aparición de los estados cerca al nivel de Fermi, no sólo porque en la mayoría de las moléculas estudiadas hay participación directa —ocho de los diez aminoácidos estudiados introducen estados cerca al nivel de Fermi provenientes de los grupos funcionales—, sino porque, tal y como se reportó en un estudio titulado Computational study of transport properties of graphene upon adsorption of an amino acid: importance of including  $-NH_2$  and  $-CO-OH$  groups publicado en el año 2016, la inclusión de los grupos funcionales aumenta la energía de adsorción y la transferencia de carga.
  - Las densidades de estado muestran la metalización del grafeno luego de la adsorción de Lys y Arg, producto de la transferencia de carga de las moléculas al grafeno. Para el resto de los aminoácidos considerados His, Ala, Asp, Tyr, Gly, Glu, Phe y Pro, se mantiene el carácter semimetálico del grafeno.

### **Sobre el estudio de transporte**

- Se calcularon las curvas de transmisión y corriente-voltaje del dispositivo tipo GFET con electrodos de grafeno. Los perfiles de las curvas I-V son diferentes para cada aminoácido, lo que deja en evidencia la potencialidad del material en la construcción de dispositivos selectivos de sensado.
- Las curvas de transmisión se modifican para cada aminoácido dependiendo del potencial de polarización. Aminoácidos como Phe y Asp tienen una mayor transmisión para voltajes de polarización negativa, mientras que la Lys permite mayor transmisión para voltajes positivos.
- Las diferencias en las curvas de transmisión electrónica para valores de polarización positivos y negativos, son producto de la densidad de carga asimétrica propia de la molécula (la cual se acopla de manera diferente con cada electrodo, mejorando o disminuyendo la transmisión electrónica de un electrodo a otro).

## 6. CONCLUSIONES

---

- Se calcularon las diferencias de corriente, entre el grafeno puro y el sistema aminoácido adsorbido por grafeno. Las diferencias obtenidas en este trabajo, son del mismo orden de magnitud de las medidas experimentales para dispositivos GFET —se han reportado dispositivos sensibles a variaciones de corriente de alrededor de  $0.05 \mu\text{A}$ —. Para un voltaje de polarización de 1.5 V, la menor diferencia de corriente para el dispositivo propuesto es de  $0.22 \mu\text{A}$  y el máximo de  $1.64 \mu\text{A}$ , lo cual lo convierte en perfectamente funcional.
- La asimetría en los perfiles de las curvas de corriente-voltaje develan otras posibles aplicaciones de aminoácidos en la construcción de nanodispositivos electrónicos basados en grafeno, como por ejemplo, desarrollo de diodos rectificadores moleculares. Los aminoácidos Phe y Lys, presentan un comportamiento claro de diodo rectificador, en el primer caso, se inhibe el paso de corriente para voltajes de polarización positivos, mientras que se permite en valores negativos. En el segundo caso, se presenta el proceso inverso.

### **Perspectivas**

Para trabajo futuros, resultaría interesante explorar las propiedades de transporte de sistemas GFET análogos al propuesto en esta tesis. Materiales como el óxido de grafeno pueden llegar a presentar otros comportamientos cuando adsorben aminoácidos.



# Autoensamblaje molecular sobre grafeno

En el marco del desarrollo del último año de doctorado, se inició un trabajo de adsorción de moléculas de Di-carbonitrilo-polifenilo sobre grafeno. Específicamente, el estudio de moléculas autoensambladas. Este trabajo se realizó en colaboración con el investigador Juan Carlos Moreno, quién suministró información de los datos experimentales<sup>[1]</sup>.

Existen diferentes caminos para controlar dispositivos basados en grafeno: determinando cambios en corriente y conductancia, manipulando el spin ó, estudiando la modificación de los valles del espectro de energía de la banda de conducción (esta ultimo llamado valletrónica ó “valeytronic” en inglés) [98, 99]. En el proceso de controlar un dispositivo, dependiendo de la aplicación requerida, la funcionalización del grafeno juega un papel preponderante. En este sentido el autoensamblaje molecular es una estrategia prometedora, ya que, existe una gran variedad de moléculas que se pueden adsorber sobre grafeno—incluso átomos aislados con alto momento magnético—, dando lugar a la exploración de materiales con aplicaciones en la espintrónica.

---

<sup>1</sup>Es necerario aclarar, que presentamos los resultados parciales de los cálculos teóricos, no es un trabajo finalizado.

### A.1 Introducción

La funcionalización de grafeno con moléculas orgánicas ha generado gran interés en el desarrollo de dispositivos híbridos con aplicaciones en electrónica y optoelectrónica. En la actualidad, una estrategia para lograr dicha funcionalización, consiste en formar monocapas autoensambladas de moléculas orgánicas (SAM por sus siglas en inglés Self-assembled monolayers).

El autoensamblaje molecular es el proceso de asociación espontánea de moléculas (ó partes de moléculas) para la formación de estructuras más complejas como supramoléculas, estructuras porosas, entre otras. La variedad de moléculas orgánicas y metales utilizados en los procesos de autoensamblado sobre superficies, permite diseñar a “priori” nanoestructuras de poros con dimensiones y geometrías específicas.

De acuerdo a la literatura, entre los conceptos claves para estudiar SAMs sobre diferentes sustratos se tienen:

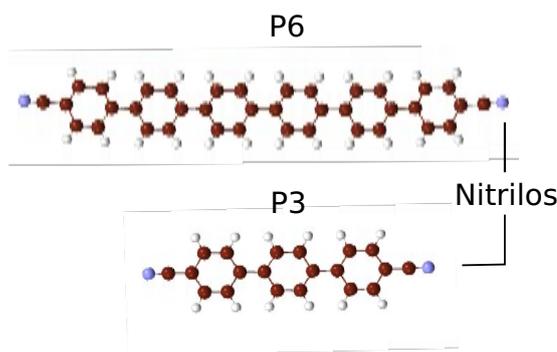
**i. Componentes.** Hace referencia al grupo de moléculas o segmentos (también conocidos como ligandos) que interactúan entre ellas para conformar la SAMs. Los ligandos pueden ser iguales o diferentes, los cuales, por lo general tienen grupos funcionales con mayor afinidad al sustrato. Entre los grupos funcionales típicos se tienen los hidroxilo (-OH), amino (-NH<sub>2</sub>), carboxilo (-COOH) o carbonitrilo (-CN). Cabe mencionar aquí, que hay SAMs que requieren átomos metálicos individuales.

**ii. Interacciones.** El autoensamblado ocurre cuando las moléculas interactúan entre sí a través de un equilibrio de fuerzas atractivas y repulsivas. Estas interacciones son generalmente débiles (es decir, comparables con las energías térmicas) y no covalentes (interacciones de van der Waals y Coulomb, interacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno), aunque también, se pueden contemplar enlaces covalentes relativamente débiles (enlaces de coordinación). Las interacciones se dan entre los ligandos y/o entre ligando y sustrato. En el caso de SAMs con átomos metálicos individuales, se generarán otras interacciones, tales como, metal-ligando, metal-metal y metal-sustrato.

En el último año de doctorado, se llevó a cabo el modelado computacional mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), de la formación de redes autoensambladas con ligandos de Di-carbonitrilo-polifenilo NC-Ph<sub>6</sub>-CN (P6), NC-Ph<sub>3</sub>-CN (P3) sobre un sustrato

## A.2 Proceso experimental de elaboración de las SAMs

de grafeno (ver ligandos en la Fig. (A.1)). Se estudiaron sistemas con y sin interacción metal-ligando. El metal que se usó en el proceso de SAMs fue cobalto.



**Figura A.1:** Ligandos usados en el modelado de autoensamblaje molecular sobre grafeno. Átomos de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) en color café, gris y azul, respectivamente. En la imagen se destacan los grupos nitrilos, importantes en el proceso de autoensamblado.

## A.2 Proceso experimental de elaboración de las SAMs

Las SAMs modeladas, fueron sintetizadas experimentalmente por el instituto de materiales avanzados de la Universidad de Groningen, Holanda<sup>[1]</sup>. De acuerdo a trabajos experimentales y teóricos, las moléculas depositadas sobre superficies poco reactivas, como grafeno, da lugar a SAMs cuyas dimensiones de poro y gran estabilidad dependen principalmente de la interacción entre ligandos, ya que son relativamente fuertes y altamente direccionadas (abarcando interacciones no covalentes, metal-ligando y enlaces de hidrógeno).

En esta sección, se describe brevemente el proceso de síntesis experimental de las moléculas autoensambladas contempladas en este estudio.

1. Preparación del sustrato: se realiza un recocido (annealing) del sustrato a una temperatura de 520 K (este annealing es necesario para remover agua u otras moléculas que podrían haberse adsorbido al grafeno durante el contacto con el aire).

<sup>1</sup> donde el investigador Juan Carlos Moreno y Meike Stööhr se contactaron para llevar a cabo un trabajo conjunto

## A. AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR SOBRE GRAFENO

---

2. Sublimación de moléculas: los ligandos (P6 o P3) se depositaron en el sustrato de grafeno sobre cobre en la dirección (111) en ultra alto vacío (UHV) a temperatura ambiente. Las moléculas se depositaron por sublimación desde una celda Knudsen calibrada para llevar a cabo una cobertura de una monocapa. Las imágenes de microscopía de efecto túnel de barrido (STM, por sus siglas en inglés scanning tunneling microscopy) de las estructuras autoensambladas se muestran en la Fig. (A.2).

En el caso de las SAMs que contemplan átomos individuales, se tiene un proceso posterior adicional: las superficies con las moléculas adsorbidas se exponen por 10 segundos a un rayo de átomos metálicos (átomos de cobalto Co en este caso) generados por un evaporador (todo el proceso se lleva a temperatura ambiente). Las imágenes que STM de las estructuras autoensambladas se muestran en la Fig. (A.2).

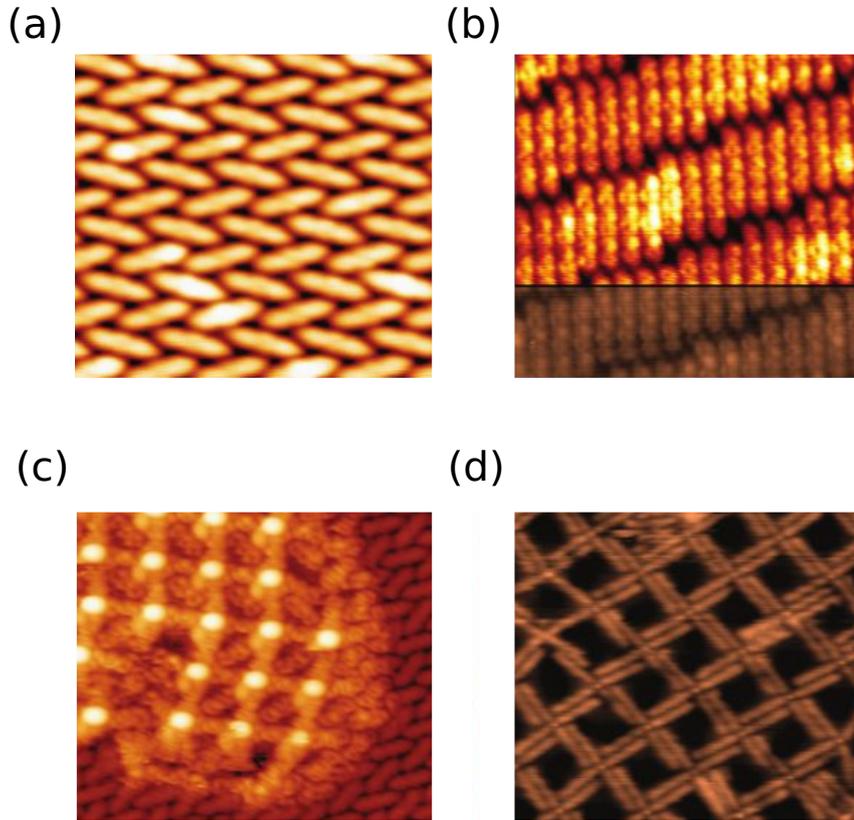
### A.3 Objetivos

Los objetivos se determinaron de acuerdo a cada sistema, ya que se estudiaron estructuras autoensambladas con y sin átomos de Co.

- Sistemas sin interacción metal-ligando (sin Co). Se contemplaron SAMs con ligandos de P3 y P6 por separado. Los objetivos giraron en torno a i) Determinar la distancia de adsorción entre grafeno y moléculas P3. ii) Determinar la orientación teórica de los anillos de la molécula P6 con respecto a la hoja de grafeno.
- Sistemas con interacción metal-ligando (con Co). Se contemplaron SAMs con ligandos de P3 y P6 por separado. i) Determinar la energía total de diferentes redes e identificar configuraciones de mínima energía.

#### A.3.1 Detalles computacionales

El estudio ab initio se enmarca en cálculos DFT, implementando pseudopotenciales conservadores de la norma del software Openmx3.8. El potencial de intercambio y correlación usado fue GGA-PBE con DFT-D3 (que incluye interacciones van der Waals) y, el valor de la energía de corrección para el potencial de Coulomb (U) de los estados d del Co es de  $U=4$  eV. El criterio de convergencia para la relajación fue de  $0.0004 \text{ Har/Bohr}$ .



**Figura A.2:** Redes experimentales autoensambladas. (a) P3 autoensamblado sobre grafeno; (b) P6 autoensamblado sobre grafeno; (c) P3 y Co sobre grafeno; P6 y Co sobre grafeno.

Para calcular la energía y distancia de adsorción —del sistema P3 autoensamblado sobre grafeno— se llevó a cabo dos relajaciones: i) Relajación del substrato, átomos de la hoja de grafeno sin molécula, ii) Relajación parcial, las moléculas se dispusieron a diferentes alturas desde la hoja de grafeno —previamente relajada— y, para cada distancia considerada, se efectuó una segunda relajación parcial, donde sólo los átomos de las moléculas eran libres de moverse.

La energía de interacción se calculó mediante la expresión:

$$E^{Int} = E^{Tot} - E^{Ref} \quad (A.1)$$

Donde  $E^{Tot}$  es la energía total del sistema para una separación substrato-adsorbato  $h$ .  $E^{ref}$  es

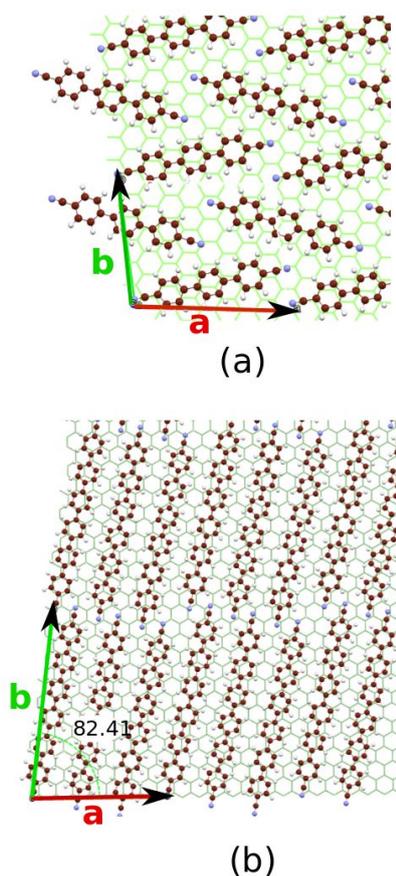
## A. AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR SOBRE GRAFENO

---

la energía total cuando no hay interacción entre sustrato-adsorbato. La energía de adsorción  $E^{ads}$  será el mínimo valor de la energía de interacción.

### A.4 Resultados parciales sistemas sin cobalto

Se determinaron las configuraciones de equilibrio para las moléculas P6 y P3 sobre grafeno. En la Fig. (A.3) se presentan las celdas unitarias para los sistemas considerados (configuraciones de mínima energía) y en el cuadro. A.1 se especifican las dimensiones de la celdas.



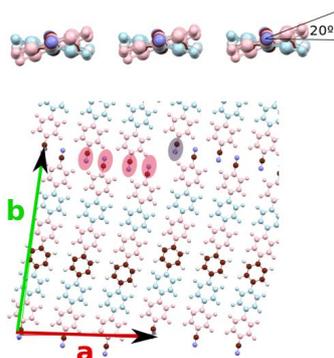
**Figura A.3:** Sistemas sin Co. (a) P3 sobre grafeno: estructura tipo chevron; (b) P6 sobre grafeno: compacta hexagonal. El sustrato de grafeno en los dos casos se ha respresentado en color verde.

Luego de la relajación, para el sistema P3 los anillos fenilos no se giran y los grupos nitrilos se orientan hacia los hidrógenos de moléculas vecinas formando una red tipo chevron.

#### A.4 Resultados parciales sistemas sin cobalto

La distancia de adsorción entre las moléculas y el grafeno fue de 3.26 Å, valores acordes a los reportados experimentalmente.

Para el sistema P6, el autoensamblado presentan un acoplamiento dipolar paralelo de los nitrilos de tres moléculas consecutivas (estructura llamada compacta hexagonal, donde la mayor carga electrónica para el enlace -CN se corresponde al N), en este caso, se presenta un cambio de acoplamiento entre grupos nitrilos que coincide con los desplazamientos de cada paquete de tres moléculas P6. Para P6, los anillos fenilos se giran unos con respecto a otros —20° con respecto al grafeno—, ver Fig. (A.4). Experimentalmente, los anillos fenilos presentan una organización similar a la encontrada en fase gas (orientaciones diferentes para cada anillo fenilo), de tal forma que, hay un desacople entre el substrato y la moléculas (además no hay hibridización con el substrato). Teóricamente, si la distancia entre adsorbato y substrato disminuye —se forza el sistema—, las moléculas tienden a tener una disposición totalmente paralela con respecto a la hoja de grafeno.



**Figura A.4:** P6 sobre grafeno. Arriba: vista frontal de las moléculas, se observa claramente la rotación de los anillos. Abajo: esquema del acoplamiento dipolar paralelo (resaltado en rojo) y antiparalelo (resaltado en gris).

En el cuadro. (A.1) se presentan las distancias de adsorción.

## A. AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR SOBRE GRAFENO

**Cuadro A.1:** Sistemas sin Co.  $\theta$  es el ángulo entre los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ .

Molécula	Dimensiones Celda (Å)	Distancia de adsorción (Å)	Orientación de anillos
P3	$ \vec{a}  = 17,04$ $ \vec{b}  = 13,68$ $ \vec{c}  = 25,00$ $\theta = 98,9$	3.26	0
P6	$ \vec{a}  = 20,48$ $ \vec{b}  = 28,40$ $ \vec{c}  = 25,00$ $\theta = 82,41$	3.5	20°

### A.5 Resultados parciales sistemas con cobalto

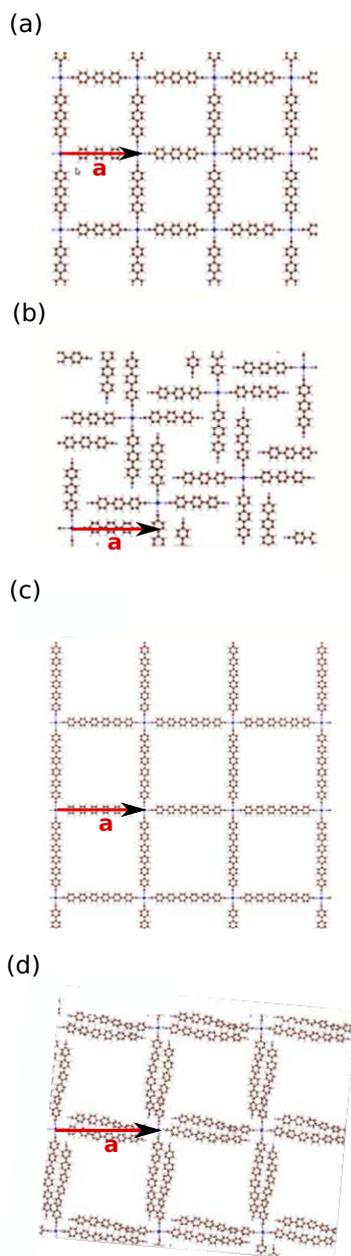
Se estudiaron cuatro configuraciones moleculares de ligandos y Co en fase gas, y se discutió en términos de energía total y densidad de carga la posibilidad de su síntesis experimental.

En la Fig. (A.5) se presentan las cuatro configuraciones, y en el cuadro. (A.2) se presentan el paraámetro de las celdas cuadradas.

**Cuadro A.2:** Sistemas con Cobalto en fase gas.

Sistema	Ligando	Disposición de Ligandos	$ \vec{a} $ Å
P3-Cuadrado	P3	cuadrada	20.97
P3-Inter	P3	intercalada	23.92
P6-Cuadrado	P6	cuadrada	33.77
P6-Inter	P6	intercalada	36.25

P3-Cuadrado: Un átomo de Co central ligado a cuatro moléculas P3. En este complejo no hay interacción entre ligandos. El autoensamblaje da lugar a la formación de una red cuadrada plana con átomos de Co en los vértices.



**Figura A.5:** Sistemas con Co (a) P3 sobre grafeno disposición cuadrada; (b) P3 sobre grafeno disposición entrelazada; (c) P6 sobre grafeno compacta hexagonal y, (d) P6 sobre grafeno disposición entrelazada.

P3-inter: Complejo mononuclear, donde un átomo central de Co se liga a cuatro moléculas P3. El autoensamblaje, lugar a la interacción entre P3 y formación de una red con com-

## A. AUTOENSAMBLAJE MOLECULAR SOBRE GRAFENO

---

plejos intercalados (con nanoporos cuadrados).

**P6-Cuadrado:** Un átomo de Co central ligado a cuatro moléculas P6. En este complejo no hay interacción entre P6. El autoensamblaje da lugar a la formación de una red cuadrada con átomos de Co en los vértices.

**P6-inter:** Complejo mononuclear, donde un átomo central de Co se liga a cuatro moléculas P6 mediante enlaces Co-NC. El autoensamblaje, da lugar a la interacción entre P6 y formación de una red con complejos intercalados (con nanoporos cuadrados).

Todos los sistemas fueron relajados y se calcularon energías totales.

Luego de realizar una relajación total de las moléculas en fase gas, la energía total para cada configuración fue de -10.7 keV, 5 keV, -16 keV y -30 keV para P3-Cuadrado, P3-inter, P6-Cuadrado y P6-inter, respectivamente. Las estructuras con mínima energía corresponden a P3-cuadrado y P6-inter, por tanto, la síntesis experimental es de esperarse. Este resultado es acorde a trabajos experimentales sobre el sistema P6-inter, cuya imagen de microscopía de barrido de efecto túnel (STM) se muestra en la Fig. (A.2). P3-cuadrado y P6-inter son sistemas con número de coordinación 4 para el Co (4:1 ligando/Co), en los dos casos los átomos de Co se disponen en una red cuadrada. La diferencia radica en el número de anillos feniles de los ligandos y la interacción que surge entre ellos.

En el caso de P3-cuadrado, las interacciones metal-ligando, son más fuertes que los enlaces de hidrógeno y las interacciones tipo van der Waals que se pueden generar entre P3, impidiendo la estructura intercalada.

En P6-intercalado al aumentar el número de anillos feniles, el autoensamblaje se encuentra dirigido por un lado, por la interacción metal-ligando con coordinación 4 para Co-NC y, por el otro, por una interacción lateral no-covalente. Los cálculos DFT muestran que la estructura es estable para distancias Co-NC de 1.83 Å.

Como trabajo futuro se plantea continuar en esta línea, para profundizar en la estructura electrónica de éstos materiales de baja dimensionalidad y, determinar propiedades ópticas y de transporte electrónico. Específicamente: para los sistemas más estables con Co, agregar la superficie de grafeno y calcular la transferencia de carga, energías y distancias de adsorción.

# Publicaciones

## B.1 Revistas

- RODRIGUEZ, S.J.; ALBANESI, E.A.. Electronic transport in a graphene single layer: an application in amino acid sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. 21. DOI: 10.1039/C8CP05093G. Este artículo hace parte de la Hot collection 2018 de la revista *Physical Chemistry Chemical Physics* (escogido por los editores y referees), por ser considerado un tema de gran interés en la actualidad.
- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L.; ALBANESI, E.A.. Graphene for amino acid biosensing: Theoretical study of the electronic transport. *APPLIED SURFACE SCIENCE*. ELSEVIER SCIENCE BV. 2017 vol.419 No. p540 - 545. issn 0169-4332.
- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L.; ALBANESI, E.A.. Computational study of transport properties of graphene upon adsorption of an amino acid: importance of including -NH<sub>2</sub> and -COOH groups. *Journal of Computational Electronics*. Springer US. 2016 vol. No. p1 - 6. issn 1572-8137.
- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L.; ALBANESI, E.A.. Theoretical study of the adsorption of histidine amino acid on graphene. *IOP: Institute of Physics IOP*. 2016 vol.705

## **B. PUBLICACIONES**

---

### **B.2 Capítulo de libro**

- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L.; ALBANESI, E.A.. Electronic transport upon adsorption of biomolecules on graphene. Book titled Handbook on the Graphene Materials. En prensa. ISBN 978-1-119-45990-3

### **B.3 Parte de libro**

- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L.; ALBANESI, E.A.. Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption of Histidine on Graphene. VI Latin American Congress on Biomedical Engineering CLAIB 2014, Paraná, Argentina 29, 30 y 31 October 2014. Springer International Publishing. 2014. p140 - 143. ISBN 978-3-319-13116-0

### **B.4 Trabajos en Eventos Científicos-Tecnológicos Publicados**

- RODRIGUEZ, S.J.; MORENO, J.C; ALBANESI, E.A. Modelización de redes bidimensionales autoensambladas de di-carbonitrilo-polifenil y cobalto sobre grafeno. Memorias del 6to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales -JIM, 2017. ISSN/ISBN: 978-950-532-350-0. Buenos Aires, Argentina 2017.
- RODRIGUEZ, S.J.; MAKINISTIAN, L; ALBANESI, E.A. Nanobiosensores por adsorción de moléculas biológicas en grafeno. Séptima Jornada de Divulgación Científica y Académica del Departamento Físico Química. ISBN 978950-698-352-9. Oro Verde, Entre Ríos, Argentina. 2014.

PCCP



PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2019, 21, 597

## Electronic transport in a graphene single layer: application in amino acid sensing

Sindy J. Rodríguez<sup>a</sup> and Eduardo A. Albanesi<sup>b</sup>

We modeled a type of field-effect transistor device based on graphene for the recognition of amino acids with a potential application in the building of a protein sequencer. The theoretical model used was a combination of density functional theory (DFT) with the non-equilibrium Green's function (NEGF) in order to describe the coherent transport in molecular devices. First, we studied the physisorption of each amino acid on a graphene sheet and we reported the adsorption energy, the adsorption distances, the equilibrium configuration and the charge transfer of ten amino acids that can be considered as representative of all of the amino acids: histidine (His), alanine (Ala), aspartic acid (Asp), tyrosine (Tyr), arginine (Arg), glutamic acid (Glu), glycine (Gly), phenylalanine (Phe), proline (Pro) and lysine (Lys). As a result, significant differences were found in the density of states (DOS) after adsorption and there was a change in the semi-metallic character of the graphene due to the lysine and arginine interactions. Furthermore, we noticed changes in the electrical characteristics of the devices, as the amino acids adsorbed onto the surface of the graphene. The curves of current vs. bias voltage ( $I-V_b$ ) display a distinct response for each amino acid, *i.e.* the  $I-V_b$  curves produce a characteristic footprint for each amino acid. We identified a possible rectification mechanism related to the voltage profile asymmetry, where the amino acids can control the transport characteristics in the device, *i.e.* Lys and Phe amino acids physisorbed on graphene act as a molecular diode, where electrons can easily flow in one direction and decrease in the other. This may be promising for the prospect of biosensors: graphene could be used as an amino acid detector.

Received 9th August 2018,  
Accepted 27th November 2018  
DOI: 10.1039/c8cp05093g

rsc.li/pccp

### 1 Introduction

Graphene is a two-dimensional crystal (single layer of carbon atoms) that is stable at room temperature and is a gapless semiconductor.<sup>1,2</sup> The carbon bonds are  $sp^2$  hybridized, where the in-plane  $\sigma$  bonds defined the hexagonal structure and, the delocalized  $\pi$  bonds perpendicular to the planar structure are responsible for the electronics properties of graphene.<sup>3-6</sup> The delocalized electrons give graphene a high electrical conductivity of  $1738 \text{ s m}^{-1}$ ,<sup>7</sup> and a high charge carrier mobility where  $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  is the mobility measured at room temperature for graphene with one or three layers, while a single layer achieved  $230000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  at a temperature near  $0 \text{ K}$ .<sup>8</sup> This endows the graphene with the capacity to form weak interactions with other layers of graphene or several other substrates. Due to the high electrical sensitivity, the high signal-to-noise and the versatility to functionalize the material,

graphene is a candidate for the construction of biosensors at the molecular scale. Some advantages of graphene-based biosensors are: (i) a high surface-to-volume ratio ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>9</sup> which provides high sensitivity to local environmental conditions, which is higher than that of graphite ( $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and CNT ( $1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),<sup>10-12</sup> (ii) graphene does not contain metallic impurities which interfere with the electrochemistry of the material (as occurs with carbon nanotubes CNT), (iii) low resistivity with a value of  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ,<sup>13</sup> (iv) low electrical noise (and low charge-scattering) and ballistic transport<sup>14,15</sup> and, (v) the ease of interactions with biomolecules by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions.<sup>10</sup>

Graphene, as a biosensor, provides a variety of detection mechanisms, including charge transfer,<sup>16</sup> charge scattering and field effect. A graphene field effect transistor (GFET) is a system with a graphene channel between two electrodes, where it is possible regulate the electrical conductivity of the graphene upon the application of an external electric field *e.g.* induced by a charged biomolecule (changes in the charge carrier density and modulations of the channel conductance are generated due to electrical charge redistribution that arises in the substrate-molecule interaction process) and further changes in current can be observed.<sup>17-20</sup> In the diversity of theoretical

<sup>a</sup> Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, Santa Fe, Argentina. E-mail: [sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar](mailto:sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar);  
Fax: +54 342 4559174/7

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, 3101 Oro verde, Argentina



**Electronic transport in a graphene single layer:  
application in amino acid sensing**

**Rodríguez S.J. and Albanesi E.A.**

*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 597-606.

DOI: 10.1039/C8CP05093G



Selected for and featured in:

**2018 PCCP  
HOT Articles**

**View the collection today  
at**

**[rsc.li/pccp](http://rsc.li/pccp)**





## Graphene for amino acid biosensing: Theoretical study of the electronic transport



S.J. Rodríguez<sup>a,\*</sup>, L. Makinistian<sup>c</sup>, E.A. Albanesi<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, 3101 Oro Verde (ER), Argentina

<sup>c</sup> Departamento de Física, e Instituto de Física Aplicada (INFAP), Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Ejército de los Andes 950, D5700BWS San Luis, Argentina

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 7 March 2017

Received in revised form 29 April 2017

Accepted 3 May 2017

Available online 8 May 2017

#### Keywords:

Graphene  
Biosensor  
Amino acid  
Adsorption

### ABSTRACT

The study of biosensors based on graphene has increased in the last years, the combination of excellent electrical properties and low noise makes graphene a material for next generation electronic devices. This work discusses the application of a graphene-based biosensor for the detection of amino acids histidine (His), alanine (Ala), aspartic acid (Asp), and tyrosine (Tyr). First, we present the results of modeling from first principles the adsorption of the four amino acids on a graphene sheet, we calculate adsorption energy, substrate-adsorbate distance, equilibrium geometrical configurations (upon relaxation) and densities of states (DOS) for each biomolecule adsorbed. Furthermore, in order to evaluate the effects of amino acid adsorption on the electronic transport of graphene, we modeled a device using first-principles calculations with a combination of Density Functional Theory (DFT) and Nonequilibrium Greens Functions (NEGF). We provide with a detailed discussion in terms of transmission, current–voltage curves, and charge transfer. We found evidence of differences in the electronic transport through the graphene sheet due to amino acid adsorption, reinforcing the possibility of graphene-based sensors for amino acid sequencing of proteins.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The analysis and quantification of biomolecules is crucial in clinical diagnosis and treatment, for this reason in the last years, the construction of biosensors with biomedical application has gained great importance [1–3]. For building biosensors, it is needed to explore materials with high biocompatibility, sensitivity, selectivity with fast response time, and feasible nanoscale fabrication procedures. Graphene, a single layer of carbon atoms, has exhibited superior physical and chemical properties than other 3D materials, positioning it as a strong candidate for the construction of biosensors [4,5]. This material is characterized as a semi-metal or zero gap semiconductor. As for its electrical properties, it has shown (i) a remarkably high electron mobility at room temperature—with experimentally reported values in excess of  $15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6]—, (ii) low resistivity ( $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ ), (iii) low Johnson noise, which along with its high electron mobility allow it to be utilized as the channel in a field effect transistor (FET), (iv) high surface area

$2620 \text{ m}^2/\text{g}$  for both sides of graphene [7], and  $1310 \text{ m}^2/\text{g}$  for one-side (e.g., supported on a substrate).

Theoretical and experimental advances in structures of graphene-based nanomaterials reported changes in electronic transport properties of a graphene sheet, due to interactions by covalent or non-covalent forces between graphene and several organic molecules [8–12]. Viswanathan et al. [13] described an approach for the development of a graphene-based biosensor platform using glucose as an example of target molecule. The presence of external molecules can vary its conductivity and this variation can either be monitored using a simple chemiresistor or by a transistor based sensor. Ohno et al. [14] investigated graphene field-effect transistors (GFETs) for electrical detection of pH and protein adsorptions, the GFETs thus acted as highly sensitive electrical sensors for detecting biomolecule concentrations. Furthermore, smaller molecules have been sensed: dopamine [15], and nucleotides in a DNA chain, among others. Zou et al. [16] reported a DNA sensor based on graphene, the current signals of the four bases guanine (G), adenine (A), thymine (T) and cytosine (C), were separated efficiently. Zhen et al. [17] developed a novel FET nanobiosensor based on a chemical vapor deposition

\* Corresponding author.

E-mail address: [sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar](mailto:sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar) (S.J. Rodríguez).



## Computational study of transport properties of graphene upon adsorption of an amino acid: importance of including $-\text{NH}_2$ and $-\text{COOH}$ groups

S. J. Rodríguez<sup>1,2</sup> · L. Makinistian<sup>3</sup> · E. Albanesi<sup>1,2</sup>

© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** The effects of histidine and its imidazole ring adsorption on the electronic transport properties of graphene were investigated by first-principles calculations within a combination of density functional theory and non-equilibrium Greens functions. Firstly, we report adsorption energies, adsorption distances, and equilibrium geometrical configurations with no bias voltage applied. Secondly, we model a device for the transport properties study: a central scattering region consisting of a finite graphene sheet with the adsorbed molecule sandwiched between semi-infinite source (left) and drain (right) graphene electrode regions. The electronic density, electrical current, and electronic transmission were calculated as a function of an applied bias voltage. Studying the adsorption of the two systems, i.e., the histidine and its imidazole ring, allowed us to evaluate the importance of including the carboxyl ( $-\text{COOH}$ ) and amine ( $-\text{NH}_2$ ) groups. We found that the histidine and the imidazole ring affects differently the electronic transport through the graphene sheet, posing the possibility of graphene-based sensors with an interesting sensibility and specificity.

**Keywords** Adsorption amino acid · Graphene · NEGF

✉ S. J. Rodríguez  
sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar

<sup>1</sup> Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, 3101 Oro Verde, ER, Argentina

<sup>3</sup> Departamento de Física, e Instituto de Física Aplicada (INFAP), Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Ejército de los Andes 950, D5700BWS San Luis, Argentina

### 1 Introduction

Graphene is a semimetal with zero energy bandgap, and the carbon atoms are arranged in a hexagonal lattice in a single-atom-thick planar sheet. In comparison with other 3D materials, graphene has unique physical and chemical properties: high carrier mobility (can exceed  $\approx 15,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  even under ambient conditions), extremely high surface-to-volume ratio, flexibility, transparency, and biocompatibility, among others [1]. These features make it a good candidate for a new generation of electronic devices and bionic technology. In particular, the construction of nanobiosensors has become increasingly relevant because many biological processes and pharmacological responses may be monitored if biomolecules are detected and quantified [2]. Sensors for biological application must be biocompatible, sensitive, selective, and also with excellent electrical properties (such as a low intrinsic electronic noise): graphene could play an important role in this area. For instance, Baraket et al. [3] showed experimentally that aminated graphene can work as a biologically active field-effect transistor for DNA detection. Also, several theoretical and experimental studies have proposed the use of graphene in the construction of biosensors [2–7], e.g., graphene to detect glucose [8], proteins [9], DNA [10], or even bacteria [11, 12].

Several biomolecules tend to bind to graphene through non-covalent bonds, such as  $\pi$ – $\pi$  stacking interaction. These interactions are relevant in the design and fabrication of nanodevices, because subtle changes in the electronic characteristics of the  $\pi$  systems with graphene can lead to relevant defects in the nanosystem structure and properties [5]. Theoretical studies based on ab initio calculations have been instrumental in understanding the nature of  $\pi$ – $\pi$  interactions. Song et al. [13] reported that oxygen in nucleobases adsorbed on graphene with  $\pi$ – $\pi$  stacking interaction alters the elec-

### Theoretical study of the adsorption of histidine amino acid on graphene

S J Rodríguez<sup>1</sup>, L Makinistian<sup>2</sup> and E Albanesi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IFIS-CONICET, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina and Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, 3101 Oro Verde (ER), Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Física, e Instituto de Física Aplicada (INFAP), Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Ejército de los Andes 950, D5700BWS San Luis, Argentina

E-mail: [sindy.rodriguez@santafe-conicet.gov.ar](mailto:sindy.rodriguez@santafe-conicet.gov.ar)

**Abstract.** Previous studies have demonstrated how the interactions between biomolecules and graphene play a crucial role in the characterization and functionalization of biosensors. In this paper we present a theoretical study of the adsorption of histidine on graphene using density functional theory (DFT). In order to evaluate the relevance of including the carboxyl (-COOH) and amino (-NH<sub>2</sub>) groups in the calculations, we considered i) the histidine complete (i.e., with its carboxyl and its amino groups included), and ii) the histidine's imidazole ring alone. We calculated the density of states for the two systems before and after adsorption. Furthermore, we compared the results of three approximations of the exchange and correlation interactions: local density (LDA), the generalized gradients by Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE), and one including van der Waals forces (DFT-D2). We found that the adsorption energy calculated by DFT-D2 is higher than the other two:  $E_{ads-DFT-D2} > E_{ads-LDA} > E_{ads-GGA}$ . We report the existence of charge transfer from graphene to the molecule when the adsorption occurs; this charge transfer turns up to be greater for the complete histidine than for the imidazole ring alone. Our results revealed that including the carboxyl and amino groups generates a shift in the states of imidazole ring towards  $E_F$ .

#### 1. Introduction

Graphene is a two-dimensional crystal with special chemical and physical properties [1, 2]. Consequently, since its discovery, it has been used in fields such as electronics, biomedicine, biotechnology and pharmacology, among others [3, 4, 5]. For instance, Wang *et al.* [6], in the area of drug delivery devices and molecular transport, reported that graphene could be used as a good vehicle of DNA aptamers into living cells, because it provides effective protection of the oligonucleotides from enzymatic cleavage. Furthermore, Hess *et al.* [7, 8] developed graphene transistor arrays for recording cellular action potentials, which have applications in neural prosthesis. The study suggests the simple integration of graphene electronics with flexible technologies (an important aspect of biomedical implants design), because they prevent severe tissue damage [7].

In the area of molecular biology and nanomaterials, different studies have been developed on the adsorption of biological molecules on graphene sheets and carbon nanotubes [9, 10, 11, 12]. Graphene sensors can provide high sensitivity, selectivity and low intrinsic electronic noise, which is a great advantage over other materials [3]. Chemical sensors of carbon nanotubes for small



Content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 3.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/). Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Published under licence by IOP Publishing Ltd

1

## Electronic Transport upon Adsorption of Biomolecules on Graphene

S.J. Rodríguez<sup>\*1</sup>, L. Makinistian<sup>2</sup> and E.A. Albanesi<sup>1,3</sup> Q1

<sup>1</sup>Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes, Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup>Departamento de Física, e Instituto de Física Aplicada (INFAP), Universidad Nacional de San Luis-CONICET, Ejército de los Andes, San Luis, Argentina

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde (ER), Argentina

### Q2 Abstract

The construction of sensors plays an important role in electronics and bioelectronics because of their wide range of novel applications for biomedical research, food quality control, and environmental monitoring. The sensors for biological application demand materials with special properties, such as: sensitivity, selectivity, biocompatibility, high electronic mobility, low electronic noise, and chemical functionality. Due to its unique physical and chemical properties, graphene has emerged as a suitable candidate for making sensors. The electronic properties of graphene are extremely sensitive to environmental perturbations such as electronic doping and molecular adsorption. Several biomolecules interact with graphene through noncovalent bonds, and these interactions can modify the electron density and conductivity in the graphene allowing the detection of the molecules. In the fabrication of electronic components like field-effect transistors (FETs) with the adoption of thin layers of graphene, which consist of two terminals, the source and drain, and a gate that controls the resistance of the device, the highly mobile electrons at or near its surface are extremely sensitive to local charge changes. As a result, the molecules acquire charge when adsorbed, and their binding to a graphene-based gate will disrupt the flow of the electrons. Studying and quantifying the electronic effects due to interaction between substrates and adsorbates can provide tools for the construction of nanographene-based sensing devices. But, what are the phenomena that underlie the charge transfer between graphene and biomolecules? The different effects generated in the adsorption process of biomolecules and the modification and response of the electrical properties of the graphene, are presented in this review. The chapter has four sections: i) introduction, where the generalities and basic notions of the electronic properties for graphene are presented, together with a brief fundamental of electronic transport based on nonequilibrium Green's functions, and the experimental approaches to current-voltage curves in FET devices; ii) computational modeling of adsorption and devices; iii) experimental realization of devices; and iv) conclusions and final remarks.

### Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption of Histidine on Graphene

S.J. Rodríguez, L. Makinistian, and E.A. Albanesi

Instituto de Física del Litoral (CONICET-UNL), Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina, and Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, 3101 Oro Verde, Argentina

{sindy.rodriguez,lmakinistian,eduardo.albanesi}@santafe-conicet.gov.ar

**Abstract**— The possibility of utilizing graphene as a biosensor has received a considerable attention in recent years. Here, we present results on the molecular dynamics of the adsorption of the aminoacid histidine on graphene, based on *ab initio* calculations within a pseudopotentials approach. Taking into consideration the amine and carboxylic groups of the aminoacid (not only the imidazole ring), we calculate the adsorption energy and final mean distance to the graphene sheet, along with the slight deformation of the graphene. Furthermore, we provide with a detailed discussion on two ways of calculating (and presenting) the adsorption curve (interaction energy vs. mean distance), depending on how relaxation of atomic positions is included in the calculations.

**Keywords**— graphene-based biosensors, hisidine aminoacid, Density Functional Theory.

#### I. INTRODUCTION

Graphene is one very particular allotropic form of carbon (the others being amorphous carbon, graphite, and diamond), since it consists of a single atomic layer, i.e., it is a two-dimensional material. Even though this material had been theoretically known and studied for decades, it has received an enormous amount of attention since the works of A. Geim [1] and K. Novoselov [2], who received the Nobel Prize in 2010 for their experimental achievements regarding the material.

The possibility of using graphene as a chemical sensor has been studied for several years now (e.g., Refs. [3, 4]) and it is based on the fact that graphene is intrinsically a low-noise material [5]. While the adsorption of histidine on graphene, along with the other three aromatic aminoacids (phenylalanine, tyrosine, and tryptophan), has already been studied by *ab initio* calculations [6], in that work only the imidazole ring was taken into consideration; while that is, indeed, the distinctive residue of histidine, the molecule in its physiological form does also have an amino and a carboxylic group. In fact, the latter has been reported to bear a critical effect on the electronic properties of graphene near the Fermi energy [7]. Hence, we decided to undertake the study of the adsorption process considering the complete molecule (in its

non-protonated state) and focusing on the energetics and the geometrical changes during the process of adsorption.

#### II. COMPUTATIONAL DETAILS

Figure 1 shows a molecule of histidine at a mean distance  $h$  from a sheet of graphene (periodic conditions make the graphene sheet infinite). The lateral dimensions chosen for the supercell ( $12.78 \times 12.29 \times 25 \text{ \AA}$ ) guarantee the decoupling of adjacent occurrences of the molecule, while the height of  $25 \text{ \AA}$  allows us to locate the molecule far enough from the graphene, so a reference energy ( $E^{ref}$ ) can be determined for the latter calculation of the interaction energy (attraction if far enough, and rejection if too close);  $E^{int}(h) = E^{tot}(h) - E^{ref}$ , where  $E^{ref} = E^{tot}(h = 12.5 \text{ \AA})$ . The adsorption energy is that of the interaction at the global minimum of the curve  $E^{int}(h)$ .

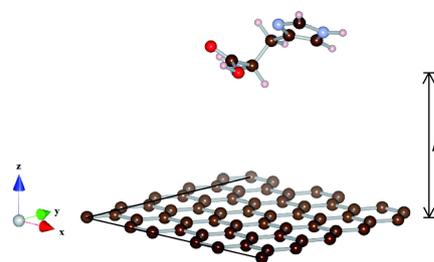


Fig. 1: The histidine molecule on graphene.

All the calculations were performed within a pseudopotentials approach to the Density Functional Theory, utilizing the OpenMX [8] software suite and adopting a Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA [9]) for the exchange-correlation potential. A cut-off energy of 180 Ry and a k-mesh of  $5 \times 5 \times 1$  were used for the self-consistency, and for the calculation of the densities of states (DOS) the grid was refined up to  $50 \times 50 \times 1$ . For the relaxation, the convergence criterion was of 0.0004 Ha/Bohr.

## B. PUBLICACIONES

---

Séptima Jornada de Divulgación Científica y Académica del Departamento Físico-Química

---

### Nanobiosensores por adsorción de moléculas biológicas en grafeno

---

Sindy J. Rodríguez, Leonardo Makinistian, Eduardo A. Albanesi

Cátedras: Electromagnetismo y Óptica – Fundamentos de Tecnología Cuántica

Grupo de Trabajo: Laboratorio de Ondas y fotones

#### Resumen

El grafeno es una forma alotrópica del carbono, sintetizado por primera vez por Geim y Novoselov en 2004, lo que les valió el Premio Nobel en el año 2010. Este material conforma una red cristalina bidimensional de un sólo átomo de espesor, siendo la disposición espacial de sus átomos semejante a un panal de abejas. Presenta extraordinarias propiedades electrónicas y fisicoquímicas como las de tener portadores de carga con masa efectiva cero con altísima movilidad, coeficiente térmico negativo, ser flexible, transparente, liviano y de extrema dureza, entre otras.

Las múltiples propiedades del grafeno le han abierto una amplia gama de aplicaciones en áreas como la nanotecnología, biomedicina, farmacología, bioelectrónica, entre otras. Particularmente, en la construcción de biosensores, el grafeno es un material que ofrece muchas ventajas, ya que, es sensible, selectivo, de bajo ruido electrónico intrínseco y además, biocompatible. Trabajos experimentales y teóricos dan cuenta de la facilidad del grafeno para adsorber moléculas biológicas, hecho que permite estudiar qué propiedades específicas modifica el material luego de la adsorción, información útil para la eventual funcionalización y caracterización de un biosensor basado en grafeno. Trabajos en esta dirección, con nucleobases de ADN han sido explorados por diversos investigadores.

En este trabajo, se modelizó mediante técnicas basadas en la teoría de la funcional densidad (DFT) la adsorción de un aminoácido sobre grafeno, específicamente, histidina. Se realizaron gráficas de densidades de estados y densidades de carga para el sistema antes y después de la adsorción, con el fin de identificar que átomos de la molécula y del grafeno tienen mayor participación en la redistribución de estados y carga. En los resultados reportados para la energía y distancia de adsorción se compara, por un lado, diferencias entre tres esquemas para la interacción de intercambio y correlación entre electrones: de densidad local (LDA); de gradientes generalizados (GGA-PBE); y de van der Waals (DFT-D2). Por otro lado se estudió la relevancia de la inclusión en los cálculos, de los grupos carboxilo y amino comunes a todos los aminoácidos. A futuro se evaluarán los efectos de la adsorción en el transporte electrónico en el grafeno.

6º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales - JIM 2017  
San Martín, Provincia de Buenos Aires, 17 y 18 de agosto 2017

### MODELIZACIÓN DE REDES BIDIMENSIONALES AUTOENSAMBLADAS DE DI-CARBONITRILLO-POLIFENIL Y COBALTO SOBRE GRAFENO

S.J. Rodríguez<sup>1</sup>; J.C. Moreno<sup>2</sup>; E.A. Albanesi<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física del Litoral IFIS (CONICET-UNL), Güemes 3450, Santa Fe, Argentina,  
[sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar](mailto:sindy.rodriguez@ifis.santafe-conicet.gov.ar)

<sup>2</sup>Yachay Tech University, School of Physical Sciences and Nanotechnology, Urququí, Ecuador.  
[jmoreno@yachaytech.edu.ec](mailto:jmoreno@yachaytech.edu.ec)

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde, Argentina. [eea@ifis.santafe-conicet.gov.ar](mailto:eea@ifis.santafe-conicet.gov.ar)

**Tópico:** T06.08. Ciencia y tecnología de superficies **Categoría:** C3. Estudiante de Posgrado.

#### Resumen

Actualmente, el autoensamblaje de moléculas ha mostrado ser una estrategia efectiva para manipular la propiedades electrónicas de metales. Las moléculas autoorganizadas en una red porosa, funcionan como una barrera de potencial que es capaz de confinar los electrones libres de la superficie de los metales, cambiando así, su estructura de banda. Este enfoque, ha inspirado el estudio de moléculas orgánicas en grafeno, como una posible ruta para modificar sus propiedades eléctricas. Sin embargo, a pesar de la importancia de las redes porosas en grafeno, aún hace falta un claro entendimiento del autoensamblaje de estas moléculas en grafeno. En este trabajo presentamos los resultados de la modelización del autoensamblado de moléculas orgánicas de Di-carbonitrilo-polifenil (NC-Ph<sub>n</sub>-CN, donde n=3 y 6) y cobalto (Co) sobre una hoja de grafeno. Los resultados teóricos desde la teoría de la funcional densidad (DFT), dan cuenta de la diferencia de periodicidad y competencia entre las interacciones no covalentes que dirigen el autoensamblado de redes, al modificar las longitudes de las moléculas orgánicas (NC-Ph<sub>3</sub>-CN y NC-Ph<sub>6</sub>-CN con longitudes de 16.8 Å y 29.6 Å, respectivamente). Todas las redes modeladas tienen un número de coordinación 4, con centros de cobalto en los nodos. Se reportan los resultados de energía de enlace, transferencia de carga y distancias de adsorción. Los resultados teóricos que modelan las configuraciones adoptadas, son acordes a los resultados experimentales y resultan un avance considerable en nuestro entendimiento del autoensamblaje molecular en grafeno.

**Palabras clave:** Grafeno, autoensamblaje, polifenil.  
**Keywords:** Graphene, self-assembly, polyphenol.

#### 1. Introducción

El autoensamblaje molecular sobre superficies planas es un campo que ha despertado un creciente interés en los últimos años. Recientemente, en el 2016 Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart y Bernard L. Feringa, reciben el premio nobel de química, gracias al diseño y la síntesis de máquinas moleculares. La construcción de máquinas moleculares y de redes porosas por autoensamblaje, tienen aplicaciones en el desarrollo de nuevos materiales con múltiples propiedades ópticas y eléctricas, sensores y nuevos sistemas de almacenamiento de energía.

El autoensamblaje molecular es el proceso de asociación espontánea de moléculas para la formación de estructuras más complejas como supramoléculas, estructuras porosas, entre otras [1]. La formación de las redes se encuentra dirigido por las interacciones molécula-molécula y, molécula-sustrato. Cuando las moléculas son depositadas sobre superficies poco reactivas, como grafeno, la estabilidad, dimensión y geometría de los poros, depende principalmente de la interacción entre

moléculas de la capa, ya que son relativamente fuertes y altamente direccionadas, abarcando interacciones no covalentes, metal-ligando y enlaces de hidrógeno [2].

En este trabajo se llevó a cabo un modelado computacional desde la teoría del funcional de la densidad (DFT), de la formación de redes autoensambladas con ligandos de Di-carbonitrilo-polifenil NC-Ph<sub>n</sub>-CN (P6), NC-Ph<sub>3</sub>-CN (P3) y cobalto (Co) sobre un sustrato de grafeno. Se estudiaron: i) cuatro configuraciones moleculares de ligandos y Co en fase gas, se discute en términos de energía total y densidad de carga la posibilidad de su síntesis experimental y, ii) dos configuraciones con sustrato de grafeno, calculando transferencia de carga, energías y distancias de adsorción. Los resultados teóricos permiten comprender, por un lado, el rol que juega el número de anillos fenilos en la geometría de los poros, y por el otro, las interacciones que dirigen el autoensamblado sobre grafeno.

A futuro, se espera funcionalizar el grafeno, de tal forma que, las redes porosas autoensambladas sirvan como máscaras para



# Bibliografía

- [1] Novoselov, K. and Geim, A. and Morozov, S. and Jiang, D. and Zhang, Y. and Dubonos, S. and Grigorieva, I. and Firsov, A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005. [xvii](#), [1](#), [3](#), [4](#)
- [2] Toan, T.T and Mulchandani, A. Carbon nanotubes and graphene nano field-effect transistor-based biosensors. *T.-T. Tran*, 76(1):222–232, 2016. [xvii](#), [9](#), [10](#)
- [3] Mohanty, N. and Berry, V. Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale bio-components. *Nano Letters*, 8(12):4469–4476, 2008. [xvii](#), [10](#)
- [4] Hess, L. and Jansen, M. and Maybeck, V. and Hauf, M. and Seifert, M. and Stutzmann, M. and Sharp, L. and Offenhusser, A. and Garrido, J. Graphene transistor arrays for recording action potentials from electrogenic cells. *Advanced Materials*, 23:5045–5049, 2011. [xvii](#), [11](#)
- [5] Singh, D. and Nordstrom, L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2006. [xvii](#), [26](#), [27](#)
- [6] Singla, P. and Ryaz, M. and Singhal, S. and Goel, N. Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(7):5597–5604, 2016. [xix](#), [xxi](#), [7](#), [53](#), [54](#), [55](#)
- [7] Tavassoli, L. and Darvish, M. and Jahanshahi, M. Trends of amino acid adsorption onto graphene and graphene oxide surfaces: a dispersion corrected DFT study. *RSC Adv.*, 5:92843–92857, 2015. [xix](#), [xxi](#), [53](#), [54](#), [55](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [8] Jiang, D. and Chen, Z. *Graphene Chemistry: theoretical perspective*. John Wiley and Sons, Ltd, United Kingdom, 2013. [xxi](#), [5](#), [6](#)
- [9] Georgakilas, V. and Otyepka, M. and Bourlinos, A. and Chandra, V. and Kim, N. and Kemp, K. and Hobza, P. and Zboril, R. Functionalization of graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.*, 112:6156–6214, 2012. [xxi](#), [4](#), [6](#)
- [10] Hess, L.H. and Seifert, M. and Garrido, J.A. Graphene transistors for bioelectronics. *Proc. IEEE*, 101:1780–1792, 2013. [xxi](#), [11](#), [12](#)
- [11] Ferrari, A.C et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7:4598, 2015. [1](#)
- [12] Novoselov, K. and Geim, A. and Morozov, S. and Jiang, D. and Zhang, Y. and Dubonos, S. and Grigorieva, I. and Firsov, A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *science*, 306:666–668, 2004. [1](#)
- [13] Tuan, D. *Charge and Spin Transport in Disordered Graphene-Based Materials*. Springer, 2016. [2](#)
- [14] Mayorov, A.S. and Gorbachev, R.V. and Morozov, S.V. and Britnell, L. and Jalil, R. and Ponomarenko, L.A. and Blake, P. and Novoselov, K.S. and Watanabe, K. and Taniguchi, T. and Geim, A.K. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano. Lett*, 11:2396–2399, 2011. [3](#)
- [15] Tse, W.K. and Hwang, E.H. and Das Sarma, S. Ballistic Hot Electron Transport in Graphene. *Appl. Phys. Lett*, 93:023128, 2008. [3](#)
- [16] Weiss, N. and Zhou, H. and Liao, L. and Liu, Y. and Jiang, S. and Huang, Y. and Duan, X. Graphene: An emerging electronic material. *Advanced Materials*, 24(43):5782–5825, 2012. [3](#)
- [17] Zhu, Y. and Murali, S. and Cai, W. and Li, X. and Suk, J.W. and Potts, J.R. and Ruoff, R.S. . Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater*, 22:3906–3924, 2010. [3](#)

- [18] Liu, Y. and Dong, X. and Chen, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. *Chem Soc Rev*, 41(6):2283–2307, 2012. [3](#), [5](#)
- [19] Bolotin, K.I. and Sikes, K.J. and Jiang, Z. and Klima, M. and Fudenberg, G. and Hone, J. and Kim, P. and Stormer, H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355, 2008. [4](#)
- [20] Amin, R.K. and Bid, A. Graphene as a sensor. *CURRENT SCIENCE*, 107(c):430–435, 2014. [4](#)
- [21] Saha, B. and Bhattacharyya, P. Adsorption of amino acids on boron and/or nitrogen doped functionalized graphene: A Density Functional Study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1086:45–51, 2016. [5](#)
- [22] Mallakpoura, S. and Abdolmalekia, A. and Borandeha, S. Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. *Applied Surface Science*, 307(307):533–542, 2014. [5](#), [69](#)
- [23] Ghosh, A. and Rao, K. and George, S.J. and Rao, C.N. Noncovalent Functionalization, Exfoliation, and Solubilization of Graphene in Water by Employing a Fluorescent Coronene Carboxylate. *Chem. Eur. J*, 16:2700–2704, 2010. [6](#)
- [24] Cheng, H. and Shiue, R. and Tsai, C. and Wang, W.H. and Chen, Y. High-Quality Graphene p-n Junctions via Resist-free Fabrication and Solution-Based Noncovalent Functionalization. *AcsNANO*, 5:2051–2059, 2011. [6](#)
- [25] Gowtham, S. and Scheicher, R.H. and Ahuja, R. and Pandey, R. and Karna, S.P. Physisorption of nucleases on graphene: Density-functional calculations. *Physical Review B*, 76:033401, 2007. [7](#)
- [26] Lee, E.C. Effects of DNA nucleotide adsorption on the conductance of graphene nanoribbons from first principles. *Applied Physics Letters*, 100:153117, 2012. [7](#), [12](#)
- [27] Le, D. and Kara, A. and Schröder, E. and Hyldgaard, P. and Rahman, T. Physisorption of nucleobases on graphene: a comparative van der Waals study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42):424210, 2012. [7](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [28] Zhiani, R. Adsorption of various types of amino acids on the graphene and boron-nitride nano-sheet, a DFT-D3 study. *Applied Surface Science*, 409:35–44, 2017. [7](#)
- [29] Rodríguez, S.J. and Makinistian, L. and Albanesi, E.A. Graphene for amino acid biosensing: Theoretical study of the electronic transport. *Applied Surface Science*, 419:540–545, 2017. [7](#)
- [30] Fernandez, A.C.R. and Castellani, N.J. Noncovalent Interactions between Dopamine and Regular and Defective Graphene. *ChemPhysChem*, 2017. [7](#)
- [31] Ortiz-Medina, J. and López-Urías, F. and Terrones, H. and Rodríguez-Macías, F.J. and Endo, M. and Terrones, M. Differential response of doped/defective graphene and dopamine to electric fields: A density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(24):13972–13978, 2015. [7](#)
- [32] Liu, S.J. and Wen, Q. and Tang, L.J. and Jiang, J.H. Phospholipid-Graphene Nanoassembly as a Fluorescence Biosensor for Sensitive Detection of Phospholipase D Activity. *Anal. Chem*, 84:5944–5950, 2012. [7](#)
- [33] Hu, Y. et al. *Biocompatible Graphene for Bioanalytical Applications*. SpringerBriefs in Molecular Science, 2015. [8](#)
- [34] Gan, X.R. and Zhao, H.M. A Review: Nanomaterials Applied in Graphene-Based Electrochemical Biosensors. *Sensors and Materials*, 27(2):191–215, 2015. [8](#)
- [35] Zhan, B. and Chen, L. and Jun, Y. and Gareth, J. and Wei, H. and Xiaochen, D. Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing. *Small*, 10(20):4042–4065, 2014. [8](#)
- [36] Yang, W. and Ratinac, K. and Ringer, S. and Thordarson, P. and Gooding, J. and Braet, F. Carbon nanomaterials in biosensors: Should you use nanotubes or graphene. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(12):2114–2138, 2010. [8](#)
- [37] Viswanathan, S. and Narayanan, T. and Aran, K. and Fink, K. and Paredes, J. and Ajayan, P. and Filipek, S. and Miszta, P. and Tekin, C. and Inci, F. and Demirci, U. and Li, P. and Bolotin, K. and Liepmann, D. and Renugopalakrishnan, V. Graphene-protein field effect biosensors: Glucose sensing. *Materials Today*, 18(9):513–522, 2015. [8](#)

- [38] Yan, F. and Zhang, M. and Li, J. Solution-Gated Graphene Transistors for Chemical and Biological Sensors. *Advanced Healthcare Materials*, 3(3):313–331, 2014. [8](#), [9](#)
- [39] Reddy, D. and Register, L. and Carpenter, G. and Banerje, S.K. Graphene field-effect transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(1):019501, 2012. [9](#)
- [40] Green, N.S. and Norton, M. Interactions of DNA with graphene and sensing applications of graphene field-effect transistor devices: A review. *Analytica Chimica Acta*, 853(1):127–142, 2015. [9](#)
- [41] He, Q. and Wu, S. and Yin, Z. and Zhang, H. Graphene-based electronic sensors. *Chem. Sci.*, 3(1):1764–1766, 2012. [10](#)
- [42] Bendali, A. and Hess, L. and Seifert, M. and Forster, V. and Stephan, A. and Garrido, J. and Picaud, S. Purified neurons can survive on peptide-free graphene layers. *Advanced Healthcare Materials*, 2:929–933, 2013. [11](#)
- [43] Schedin, F. and Geim, A.K. and Morozov, S.V. and Hill, E.W. and Blake, P. and Katsnelson, M.I. and Novoselov, K.S. . Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *nature materials*, 6:652–655, 2007. [11](#)
- [44] Krupski, J. *PPS (b)*, 157:199–207, 1990. [11](#)
- [45] Patil, A.B. and Fernandes, F.B. and Bueno, P.R. and Davis, J. Electrochemical sensing of L-histidine based on structure-switching DNazymes and gold nanoparticle-graphene nanosheet composites. *Bioanalysis*, 7:725–742, 2015. [11](#)
- [46] Song, B. and Cuniberti, G. and Sanvito, S. and Fang, H. Nucleobase adsorbed at graphene devices: Enhance bio-sensorics. *Appl. Phys. Lett*, 100:063101, 2012. [12](#)
- [47] Springborg, M. *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science*. Wiley, New York, 1997. [18](#), [20](#)
- [48] Kohn, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter?ave functions and density functionals. *Rev Mod Phys.*, 71:1253–1266, 1999. [18](#), [19](#)
- [49] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev.*, 136:B864–B871, 1964. [18](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [50] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations For Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006. [22](#), [26](#)
- [51] Woods, L.M. and Badescu, C. and Reinecke, T.L. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes. *Physical Review B*, 75:155415–155425(9), 2007. [23](#)
- [52] Ortmann, F. and Schmidt, W.G. and Bechstedt, F. Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite. *Physical Review Letters*, 95:186101–186104, 2005. [23](#)
- [53] Grime, S. and Antony, J. and Ehrlich, S. and Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys*, 132:154104, 2010. [23](#)
- [54] Grime, S. and Ehrlich, S. and Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem*, 32:1456, 2011. [23](#)
- [55] Becke, A. Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J Chem Phys*, 107:8544(20), 1997. [23](#)
- [56] Pomorski, P. and Odbadrakh, K. and Sagui, C. and Roland, C. Nonequilibrium's function modeling of the quantum transport of molecular electronic devices. *Theor. Comput. Chem.*, 17:187–204, 2007. [28](#)
- [57] Keldysh, L.V. Diagram Technique for Nonequilibrium Processes. *Sov. Phys. JETP*, 20:1018, 1965. [28](#), [34](#)
- [58] Ozaki, T and Nishio, K. and Kino, H. Efficient implementation of the nonequilibrium green function method for electronic transport. *Phys Rev B*, 81:035116, 2010. [28](#), [29](#)
- [59] Pastawski, H. and Medina, E. Tight binding methods in quantum transport through molecules and small devices: from the coherent to the decoherent description. efficient implementation of the nonequilibrium green function method for electronic transport. *Revista mexicana de Fisica*, 47:1–23, 2001. [29](#)
- [60] Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from h to kr. *Phys. Rev. B.*, 67:155108, 2003. [29](#), [41](#)

- 
- [61] Monkhorst, J.H and Pack, J.D. Special points for brillonin-zone integrations. *Condensed Matter and Materials Physics*, 13:5188–5192, 1976. [33](#)
- [62] Areshkin, D.A. and Nikolie, B.K. . Electron density and transport in top-gated graphene nanoribbon devices: First-principles green function algorithms for systems containing a large number of atoms. *Phys. Rev. B*, 81:155450, 2010. [35](#)
- [63] Landauer, R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM J. Res. Dev.*, 223:1018, 1957. [35](#)
- [64] Meir, Y. and Wingreen, N.S. Landauer formula for the current through an interacting electron region. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2512–2515, 1992. [35](#)
- [65] Remko, M. and Fitz, D. and Rode, B.M. Effect of Metal Ions (Li+, Na+, K+, Mg2+, Ca2+, Ni2+, Cu2+, and Zn2+) and Water Coordination on the Structure and Properties of L-Arginine and Zwitterionic L-Arginine. *J. Phys. Chem. A*, 112:7652–7661, 2008. [38](#)
- [66] Chappo, C.J and Paul. J.B. and Provencal, K. and Saykally R.J. Is Arginine Zwitterionic or Neutral in the Gas Phase? Results from IR Cavity Ringdown Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:12956–12957, 1998. [38](#)
- [67] Rodríguez, S.J. and Makinistian, L. and Albanesi, E. Molecular dynamics simulation of the adsorption of histidine on graphene. *IFMBE Proc. Springer Series*, 49:140–143, 2015. [39](#), [44](#), [46](#)
- [68] Rodríguez, S.J. and Makinistian, L. and Albanesi, E. Theoretical study of the adsorption of histidine amino acid on graphene. *Journal of Physics*, 705:17–19, 2016. [39](#), [41](#), [61](#)
- [69] Rodríguez, S.J. and Makinistian, L. and Albanesi, E.A. Computational study of transport properties of graphene upon adsorption of an amino acid: importance of including -NH<sub>2</sub> and -COOH groups. *J. Comput Electron*, 16:127–132, 2017. [39](#), [54](#), [61](#)
- [70] Goerigk, L. *A Comprehensive Overview of the DFT-D3 London-Dispersion Correction*. John Fedor, 1 edition, 2017. [40](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [71] Reimers, J. and Li, M. and Wan, D. and Gould, T. and Ford, M. . *Surface Adsorption*. John Fedor, 1 edition, 2017. [40](#)
- [72] Ozaki, T. and Kino, H. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. B.*, 69:195113, 2004. [41](#)
- [73] Berman, H. and Westbrook, J. and Feng, Z. and Gilliland, G. and Bhat, T. and Weissig, H. and Shindyalov, I. and Bourne, P. *The Protein Data Bank*. p, Nucl Acids Res. 28. 235-242., 2000. [44](#)
- [74] Tao, N.J. and Shi, Z. Monolayer guanine and adenine on graphite in nacl solution: A comparative. *J. Phys. Chem.*, 98:1464–1471, 1994. [44](#)
- [75] Rangel, N. and Seminario, J. Vibronics and plasmonics based graphene sensors. *J. Chem. Phys.*, 132:125102, 2010. [47](#)
- [76] Liu, L. and Li, X.F. and Yan, Q. and Li, Q. and Zhang, X. Deng, M. and Qiua, Q. and Luo, Y. Uniform and perfectly linear current–voltage characteristics of nitrogen-doped armchair graphene nanoribbons for nanowires . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:44–48, 2017. [47](#), [67](#)
- [77] Zhang, Y. and Zhou, K. and Xie K. and Zeng J. and Zhang, H. and Peng, Y. Tuning the electronic structure and transport properties of graphene by noncovalent functionalization: effects of organic donor, acceptor and metal atoms. *Nanotechnology*, 21:065201 (7pp), 2010. [47](#), [67](#)
- [78] Kvashnin, A.G. and Kvashnin D.G. and Kvashnina O.P. and Chernozatonskii, L.A. Transport investigation of branched graphene nanoflakes. *Nanotechnology*, 26:385705(6pp), 2015. [47](#), [67](#)
- [79] Sun, J. and Lin, N. and Li, Z. and Ren, H. and Tanga C. and Zhao, X. Electronic and transport properties of graphene with grain boundaries. *RSC Adv.*, 6:1090–1097, 2016. [47](#), [67](#)
- [80] Murali, R. and Yang, Y. and Brenner, K. and Beck, T. and Meindi J.D. Breakdown current density of graphene nanoribbons. *Appl. Phys. Lett.*, 94:243114, 2009. [48](#)

- [81] Castro, N. and Peres, N.M. and Novoselov, K.S. and Geim, A.K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, 2009. [52](#)
- [82] Krebs, E. and Grabill, L. and Riemann. Amino acid nanopatterning on graphite. *Surface Science*, 1(1):16604–16611, 2018. [52](#)
- [83] Pandit, S. and De, M. Interaction of Amino Acids and Graphene Interaction of Amino Acids and Graphene Oxide : Trends in Thermodynamic Properties. *J. Phys. Chem. C*, 121:600–608, 2016. [53](#)
- [84] Zhang, M. and Yin, B. and Wang, X. and Ye, B. Interaction of peptides with graphene oxide and its application for real-time monitoring of protease activity w. *ChemComm*, pages 2399–2401, 2011. [54](#)
- [85] Rochefort, A. and Wuest, J.D. Interaction of Substituted Aromatic Compounds with Graphene. *Langmuir*, 1:210–215, 2009. [54](#)
- [86] Demircioglu, Z. and Kastas, A. and Buyukgungor, O. Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxypheno. *Journal of Molecular Structure*, 1091:183–195, 2015. [56](#)
- [87] Selvaraj, S. and Rajkumar, P. and Kesavan, M. and Gunasekaran, S. and Kumaresan, S. Experimental and theoretical investigations on spectroscopic properties of tropicamide. *Journal of Molecular Structure*, 1173:52–62, 2018. [56](#)
- [88] Mallineni, S. and Shannahan, J. and Raghavendra, A. and Rao, A. and Brown, J. and Podila, R. Biomolecular Interactions and Biological Responses of Emerging Two-Dimensional Materials and Aromatic Amino Acid Complexes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(26):16604–16611, 2016. [58](#)
- [89] Prasongkit, J. and Grigoriev, A. and Pathak, B. and Ahuja, R. and Sheicher, R.H. Theoretical Study of Electronic Transport through DNA Nucleotides in a Double-Functionalized Graphene Nanogap. *J. Phys. Chem. C.*, 117:15421–15428, 2013. [66](#), [70](#)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [90] Souza, L. and Amorim, R.G. and Scopel, W. and Ralph.H Scheicher. Electrical detection of nucleotides via nanopore in hybrid graphene/h-BN sheet. *Nanoscale*, 9:2207–2212, 2017. [66](#), [70](#)
- [91] Reichert, J. and Ochs, R. and Beckmann, D. and Weber, H.B. and Mayor, M. and Lohneysen H.V. Driving current through single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88(17):176804–1, 2002. [68](#)
- [92] Yagmurcukardes, N. and Aydın, H. and Can, M. and Yanılmaz, A. and Mermer, O. and Okur, S. and Selameta, Y. Effect of aromatic sams molecules on graphene/silicon schottky diode performance. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5(7):69–73, 2016. [68](#)
- [93] Rodríguez, S.J. and Albanesi, E.A. Electronic transport in a graphene single layer: application in amino acid sensing. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 21:597–606, 2019. [68](#)
- [94] Mao, S. and Lu, G. and Yu, K. and Bo, Z. Specific protein detection using thermally reduced graphene oxide sheet decorated with gold nanoparticle antibody conjugate. *Adv. Mater.*, 22(1):3521–3526, 2010. [69](#)
- [95] Huang, Y. and Dong, X. and Liu, Y. and Lic, L.J. and Chen, P. Graphene-based biosensors for detection of bacteria and their metabolic activities. *J. Mater. Chem.*, 21(1):12358–12362, 2011. [69](#)
- [96] Dong, X. and Fu, D. and Xu, Y. and Wei, J. and Shi, Y. and Chen, P. and Li, J. Label-free electronic detection of dna using simple doble-walled carbon nanotube resitors. *J. Phys. Chem.*, 112(1):9891–989, 2008. [69](#)
- [97] Hwang, M.T. and Landon, P.B. and Lee, J. and Choi, D. and Mo, A.H. and Glinsky, G. and La, R. Highly specific snp detection using 2d graphene electronics and dna strand displacement. *PNA*, 113(1):201603753, 2016. [69](#)
- [98] Shaibley, J.R and Yu, H. and Clark, G. and Rivera, P. and Ross, J. and Seyler, K. and Yao, W. and Xu, X. Valleytronics in 2d materials. *Nature Reviews Materials*, 1:16055, 2016. [77](#)

- [99] Chen, F. and Choun, M. and Chen, Y.R. and Wu, Y.S. Theory of valley-dependent transport in graphene-based lateral quantum structures. *Condensed Matter and Materials Physics*, 94:112–119, 2016. [77](#)