

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Ingeniería Física



Tesis para optar el Título Profesional de:

Ingeniero Físico

Titulada:

Estudio Computacional sobre el Desarrollo de Dispositivos Basados en Grafeno

Presentada por:

Edson Pazur Bellido Sosa

Asesor:

Juan Martín Rodríguez Rodríguez

LIMA-PERU

2012

**Digitalizado por:**

Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse

**Estudio Computacional sobre el Desarrollo de Dispositivos Basados en Grafeno**

**Edson Pazur Bellido**

**2012**

## RESUMEN

Grafeno es un material prometedor para muchas aplicaciones tecnológicas. Para llevar a cabo estas aplicaciones, nuevas técnicas de fabricación que permitan un control preciso de las propiedades físicas, así como integración a gran escala entre dispositivos individuales son necesarias. En este trabajo, se realizan una serie de estudios para desarrollar dispositivos basados en grafeno. Usando dinámica molecular estudiamos un método de fabricación tipo “bottom-up”, analizamos el plegamiento controlado de las estructuras de grafeno impulsado por las interacciones moleculares con nano-gotas de agua considerando dos casos: en uno analizamos el plegado de varias estructuras de grafeno en suspensión y en el otro caso interacciones con sustratos tales como  $\text{SiO}_2$ , HMDS y IPA sobre  $\text{SiO}_2$ . Cuando el grafeno está sobre  $\text{SiO}_2$ , la atracción entre el grafeno y el sustrato impide el plegado, pero si el sustrato tiene HMDS o IPA, la interacción entre el grafeno y el sustrato es débil, y dependiendo de la geometría del grafeno, el plegado es posible. También analizamos el uso de nano-capsulas de carbono como dispositivos de administración de drogas terapéuticas. También se evalúan las características de los dispositivos basados en grafeno, modelamos los modos de vibración de flexión de cintas de grafeno con dimensiones diferentes. Las frecuencias resonantes de las cintas y la relación entre el tamaño de la cinta y sus frecuencias resonantes son calculados. La interacción de un dispositivo vibrónico de grafeno con moléculas agua y IPA son simuladas y demuestran que este dispositivo puede ser utilizado como un sensible sensor vibrónico molecular que es capaz de distinguir la naturaleza química de la molécula detectada. Además, las propiedades eléctricas del dispositivo vibrónico de grafeno con borde tipo sillón y tipo zig-zag se calculan, esta última tiene el potencial para generar señales eléctricas THz como se demuestra en este trabajo.

## DEDICATORIA

A mis amados padres y hermana, Amador, Tula y Yemid, por su amor, comprensión, guía y apoyo incondicional. Ustedes son mi fuente de inspiración y fortaleza, sin ustedes nada de esto sería posible.

**NOMENCLATURA**

1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
vdW	van der Waals
NEMS	Sistema nano-electromecánico
GNR	Nano-cinta de grafeno
CNS	Nano-pergamino de carbono
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silicio
IPA	Alcohol isopropílico
HMDS	Hexametildisilazano
DFT	La teoría de funcionales de la densidad
KS	Kohn-Shan
HOMO	El más alto orbital molecular ocupado
LUMO	El más bajo orbital molecular desocupado
MD	Dinámica molecular
CM	Mecánica clásica

## INDICE

<b>CAPITULO I INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación y objetivos.....	1
1.2. Antecedentes e importancia .....	3
1.2.1. Doblamiento activado del grafeno .....	3
1.2.2. NEMS basados en grafeno.....	5
1.2.3. Vibronica.....	6
1.3. Outline.....	7
<b>CAPITULO II METODOS COMPUTACIONALES .....</b>	<b>10</b>
2.1. Dinámica molecular .....	10
2.2. Teoría del funcional de la densidad.....	12
2.3. Cálculos de transporte electrónico .....	15
<b>CAPITULO III PLEGADO DE GRAFENO .....</b>	<b>18</b>
3.1. Introducción .....	18
3.2. Metodología .....	19
3.3. Resultados .....	22
3.4. Conclusiones .....	36
<b>CAPITULO IV DISPOSITIVOS VIBRONICOS EN BASE A GRAFENO.....</b>	<b>38</b>
4.1. Introducción .....	38
4.2. Metodología .....	39
4.3. Resultados .....	42
4.4. Transporte eléctrico en grafeno.....	47

4.5. Conclusiones .....	51
<b>CAPITULO V CONCLUSIONES.....</b>	<b>52</b>
<b>APENDICE.....</b>	<b>55</b>
A. Cálculos en Gaussian .....	55
B. Cálculos en GENIP .....	63
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>67</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema que muestra la investigación llevada a cabo en este trabajo, que se divide en dos partes principales, los métodos de fabricación y dispositivos basados en grafeno.....	8
Figura 2. Cargas parcial de las estructuras de grafeno (A), de IPA (B), de agua (C), HMDS (D) y SiO <sub>2</sub> (E). Todos las cargas están en unidades e/100, los átomos están codificados por color: el C del grafeno (marrón), IPA y HMDS C (verde), H (blanco), O (rojo), N (azul), Si (magenta).....	20
Figura 3. Dinámica del proceso de plegado de la cinta de 10x1 nm <sup>2</sup> (A) y de la cinta de 40x1 nm <sup>2</sup> (B).....	24
Figura 4. Dinámica del proceso de plegado impulsado por la interacción entre el grafeno y la nano-gota a los 0, 25, 50 y 200 ps (A), y las evoluciones temporales de la energía de van der Waals (B), la energía de Coulomb (C), y la energía de par durante la simulación de dinámica molecular (D).....	26
Figura 5. Dinámica del plegado de la estructura de doble-lamina cuando no esta soportada.....	27
Figura 6. Simulación del plegado de estructuras de grafeno no soportadas, para un sistema con grafenos en forma de flor (A) y de un sistema de doble-lamina de grafeno (B).....	29
Figura 7. Interacción de la estructura en forma de flor de grafeno con una nano-gota sobre SiO <sub>2</sub> (A), sobre una capa de IPA apoyada en SiO <sub>2</sub> (B), y sobre una capa de HMDS apoyado en SiO <sub>2</sub> (C). La interacción del sistema en forma de flor defectuoso sobre SiO <sub>2</sub> (D), sobre la capa IPA apoyada en SiO <sub>2</sub> (E), y sobre la capa de HMDS soportado en SiO <sub>2</sub> (F).....	32

- Figura 8. Interacción de la estructura de doble-lamina con una nano-gota de agua sobre SiO<sub>2</sub> (A), sobre una capa de IPA soportado sobre SiO<sub>2</sub> (B), y sobre una capa de HMDS soportado sobre SiO<sub>2</sub> (C). La interacción del sistema de doble-lamina defectuoso sobre SiO<sub>2</sub> (D), sobre la capa de IPA apoyada en SiO<sub>2</sub> (E), y sobre la capa de HMDS soportado en SiO<sub>2</sub> (F)..... 33
- Figura 9. Simulación del plegado de la estructura de grafeno en forma de flor, formando una nano-capsula, los círculos negros muestran la formación de enlaces covalentes (A). Evolución de la energía potencial durante el proceso de plegado de la estructura de grafeno en forma de flor, las flechas rojas muestran los puntos donde un enlace covalente es formado (B)..... 35
- Figura 10. Dinámica del proceso de encapsulado y del proceso de liberación del Cisplatín. En la parte superior izquierda se muestra el Cisplatín. .... 36
- Figura 11. Modelo usado para simular un dispositivo vibrónico de grafeno..... 41
- Figura 12. Las cintas de grafeno con borde en zig-zag (A) y con borde en forma de sillón (B), con sus respectivos modelos utilizados para las simulaciones de dinámica molecular y para el cálculo del transporte eléctrico..... 42
- Figura 13. Frecuencia vs longitud para  $f_0$  (A),  $f_1$  (B),  $f_2$  (C) y  $f_3$  (D), así como la comparación con CM para  $f_0$  (A) y  $f_1$  (B), así como el ajuste lineal para  $f_2$  (C) y  $f_3$  (D)..... 45
- Figura 14. Frecuencia versus número de moléculas de agua (A) y moléculas de IPA (B). El cuadrado rojo representa la frecuencia del sensor vibrónico grafeno cuando no hay moléculas en contacto. .... 47

Figura 15. Curvas corriente-voltaje del dispositivo vibrónico de grafeno con borde de sillón (A) y con borde en zigzag (C). HOMO-LUMO o brecha de energía en función de la tensión aplicada en el dispositivo vibrónico de grafeno con borde de sillón (B) y con borde en zigzag (D).....	49
Figura 16. Corriente en función del ángulo de un dispositivo vibrónico con borde en zigzag a 1V (A). Amplitud de oscilación y de corriente en función del tiempo en un generador vibrónico de THz (B).....	51

## LISTA DE TABLAS

<p>Tabla 1. Parámetros de Lennard-Jones que se utilizan para simular el sustrato SiO<sub>2</sub>, las estructuras de grafeno, la película de HMDS, las nano-gotas de agua, y el IPA. Para HMDS el tipo de átomo llamado H-N representa el átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno (Figura 2D) y para el IPA el tipo de átomo llamado H-O representa el hidrógeno unido al átomo de oxígeno (Figura 2B). .....</p>	19
<p>Tabla 2. Parametros armónicos para los enlaces usados para simular HMDS .....</p>	20
<p>Tabla 3. Parámetros armónicos para los ángulos usados para simular HMDS .....</p>	21
<p>Tabla 4. Parametros armónicos para los enlaces usados para simular Cisplatin .....</p>	22
<p>Tabla 5. Parámetros armónicos para los ángulos usados para simular Cisplatin.....</p>	22
<p>Tabla 6. Parámetros Tersoff utilizados para simular los dispositivos vibrónicos de grafeno. ....</p>	39
<p>Tabla 7. Parámetros de enlace y ángulo utilizados para simular el IPA.....</p>	40
<p>Tabla 8. Parámetros de Lennard-Jones utilizados para simular los dispositivos vibrónicos de grafeno y las moléculas que interactúan (el agua y el IPA). Para el IPA el tipo de átomo llamado HO representa el hidrógeno unido al átomo de oxígeno, también las cargas para H y C varían dependiendo de la posición y se puede ver en la figura 2 (58).....</p>	40
<p>Tabla 9. Dimensiones de los dispositivos vibrónicos de grafeno, su frecuencia de resonancia fundamental (<math>f_0</math>), y la primera (<math>f_1</math>), segunda (<math>f_2</math>) y tercera (<math>f_3</math>) frecuencia de resonancia.....</p>	43

# CAPITULO I

## INTRODUCCION

### 1.1. Motivación y objetivos

Nano-materiales de carbono han atraído un gran interés desde el descubrimiento de los carbón nanotubos en 1991 por Iijima [1] debido a sus propiedades físicas únicas [2-7]. Más tarde, Novoselov *et al.* propuso un método sencillo para aislar una sola capa del grafito, obteniendo una nueva forma alotrópica de carbono llamado grafeno, que es un verdadero material de dos dimensiones (2D) estable a temperatura ambiente [6]. Esta capa de carbono tienen un átomo de espesor y extraordinarias propiedades físicas [5, 6]. Por ejemplo, tiene un módulo de Young de 1 TPa [7], una movilidad electrónica de  $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [8]. El grafeno es considerado un material prometedor para muchas aplicaciones tecnológicas tales como transistores de alta velocidad con frecuencias operativas tan altas como 50 GHz [9, 10], electrodos transparentes para pantallas táctiles [11] y materiales compuestos basados en grafeno [12]. Para que la electrónica basada en grafeno sea factible, necesitamos nuevas técnicas de fabricación que nos permita un control preciso de las partes del sistema integrado y al mismo tiempo permita integración a gran escala entre ellos.

En este trabajo, estudiamos un método de fabricación tipo “bottom-up” en el que se aprovecha las interacciones de van der Waals (vdW) entre las moléculas y las capas de grafeno [13]. Se estudian las condiciones en las que un grupo de moléculas son capaces de competir con las interacciones de vdW entre una capa de grafeno el medio que lo rodea. En nuestro caso se analizan dos casos: en el primero el medio esta formado por capas de grafeno y moléculas de agua, en el otro caso el medio es un sustrato en el que el grafeno esta soportado, estas interacciones determinaran si finalmente el grafeno puede ser doblado o no. Mediante este método, es posible formar estructuras tridimensionales (3D), que podrían tener

aplicaciones en varias áreas, incluyendo nano-electrónica. También, estas estructuras y en particular las nano-capsulas puede ser usadas para transportar medicamentos. En este trabajo se analizara el uso del plegado para formar nano-capsulas que sean capaces de mantener su contenido de maneras estable y a la vez sean capaces de liberar el medicamento cuando sea requerido.

Si las interacciones de vdW entre la lámina de grafeno y el grupo de moléculas que la rodean no son lo suficientemente fuertes como para producir el doblado del grafeno, las interacciones ciertamente perturbaran su estabilidad. Esta perturbación puede ser detectada por un cambio en la frecuencia natural de vibración de la capa de grafeno. Y podemos usar el cambio en la frecuencia para identificar la naturaleza de la molécula que crea la perturbación. Por lo tanto, podemos fabricar un sensor molecular basado en grafeno con muy alta sensibilidad midiendo de la frecuencia vibratoria de una lámina de grafeno. Este tipo de sensor nano-mecánico basado en grafeno tendrá una sensibilidad mucho mayor que los convencionales sistemas nano-electromecánicos (NEMS), hechos de materiales como silicio [14], debido a que el cambio en la frecuencia no sólo se debe a un cambio en el masa del resonador, sino también a las interacciones de vdW que son considerables en pequeñas laminas de grafeno.

Las frecuencias a las que vibran los resonadores dependerán de su tamaño, a medida que el tamaño del resonador disminuye la frecuencia natural aumenta. Podemos deducir que un resonador basado en nano-cintas de grafeno (GNRs) tendrá frecuencias vibratorias muy altas [15]. Esta alta frecuencia de vibración puede ser utilizada en generadores de alta frecuencia que podrían llegar al rango de Terahertz. Estos dispositivos en el rango de Terahertz pueden tener varias aplicaciones en áreas tales como imágenes médicas, seguridad, comunicación y como herramienta de análisis en química y la física.

## 1.2 Antecedentes e importancia

### 1.2.1. Doblamiento activado del grafeno

Estudios recientes de plegamiento de grafeno han demostrado que las áreas dobladas de grafeno muestran diferentes propiedades electrónicas en comparación con los de grafeno [16, 17]. Estas estructuras plegadas de grafeno tienen el potencial para formar una nueva familia de nano-estructuras de carbono en 3D y ser utilizados en muchas aplicaciones incluyendo la electrónica [13, 18]. Una de las más interesantes de estas nuevas estructuras es el nano-pergamino de carbono (CNS), que es una capa de grafeno envuelto en espiral con una estructura tubular parecida a la de un nanotubo de carbono de pared múltiple (MWCNT), debido a que sus propiedades electrónicas son intermedias entre el grafeno y nanotubos de carbono [16, 18]. Por ejemplo, los CNS con borde tipo sillón son metálicos o semimetálicos en función de sus tamaños. Y los CNS con borde tipo zigzag son semiconductores.

Los CNS se pueden obtener con una técnica simple desarrollada por Xie *et al.* [18]. El primer paso consiste en seleccionar una mono-capa de grafeno adecuada mediante microscopía óptica o espectroscopia Raman [18]. Una vez que las muestras son seleccionadas, una gota de alcohol isopropílico (IPA) en solución (IPA / agua ~ 1:3) se coloca sobre la mono-capa de grafeno. Los bordes del grafeno comienzan a enrollarse, cuando el proceso de enrollamiento se detiene, otra gota de pura de IPA se añade. El proceso continua hasta que toda la capa de grafeno esta enrollada y forma un CNS.

Con el fin de diseñar nano-estructuras de carbono como los CNS, podríamos usar la misma técnica que Xie *et al.* utilizo, pero en una forma más controlable. De esta manera podríamos crear estructuras tales como cápsulas, sándwiches y otros, cambiando los parámetros del proceso de plegado. Un intento de encontrar los parámetros de plegado de grafeno es el trabajo de cálculo realizado por Patra *et al.* [13]. Ellos sugieren un método para controlar con precisión la fabricación de nano-estructuras de carbono usando nano-gotas de

agua. En su trabajo se probó la activación y guía del plegado de grafeno en diferentes formas utilizando nano-gotas de agua. Por ejemplo, se pliega una estructura de grafeno formada por dos láminas rectangulares unidas por una estrecha franja. En sus simulaciones, se coloca una nano-gota de agua por encima del centro de las laminas a una temperatura de 300 K, y después de 250 ps las dos laminas se unen con la gota y se doblan conectadas por la franja formando una estructura en forma de sándwich. Del mismo modo, un sistema formado por un grafeno en forma de estrella con cuatro cuchillas conectadas a una lámina central y con una gota de agua por encima de dicha lámina fue probado. La gotita se une por interacciones vdW con la lámina central e induce flexión en las cuatro cuchillas y finalmente se pliega en una estructura cerrada, con la nano-gota en su interior formando una cápsula de grafeno.

Para GNRs Patra *et al.* [13] encontró cuatro casos diferentes en función del ancho de la cinta y el radio de la nano-gota. A las cuatro "fases" se les llama de no-plegamiento, de deslizamiento, de enrollamiento, y de cerrado. La fase de no-plegamiento se produce cuando la gota es pequeña en comparación con la nano-cinta, y se hace muy difícil para la pequeña gota inducir el plegado de la cinta. En el caso de deslizamiento, el extremo donde la gotita de agua es posicionada se empieza a doblar rápidamente alrededor de la gota formando una estructura de lazo tocando la superficie de la cinta, y comienza a deslizarse rápidamente sobre la superficie. Cuando el radio de la nano-gota es mayor que el ancho de la nano-cinta, la fase de enrollamiento es dominante, en este caso la cinta se enrolla alrededor de la gota formando un cilindro circular cerrado que empieza a rodar rápido sobre la cinta hasta que llegar al otro extremo de la cinta. Finalmente, en la fase de cerrado la cinta se pliega por los dos lados de la gota y la cinta comienza a "cerrarse" cuando los dos lados se tocan entre sí.

En resumen, Patra *et al.* [13] han demostrado que las interacciones de vdW entre un grupo de moléculas de agua y estructuras de grafeno son capaces de superar la barrera de potencial de plegado en las estructuras de grafeno y formar estructuras estables o

metaestables como sándwiches, cápsulas, lazos y anillos. Sin embargo, si tenemos en cuenta una nano-estructura de grafeno soportado sobre un sustrato, la interacción entre el grafeno y el sustrato aumenta la barrera de potencial que debe ser superado por las fuerzas de Coulomb y las fuerzas de vdW entre el grafeno y la nanogota, este nuevo escenario también es investigado en este trabajo.

### 1.2.2. NEMS basados en grafeno

Los sistemas nano-electromecánicos (NEMS) son ampliamente utilizados en diversos campos que van desde la medición cuántica a la biotecnología [14, 19-21]. Cuanto más pequeño sea el NEMS, más susceptibles son sus propiedades físicas a la perturbación externa de esta manera mejorando su sensibilidad; este hecho abre la posibilidad de usar los NEMS para aplicaciones como espectrometría de masas, la detección de movimiento cuántico y procesamiento de señales de radiofrecuencia. En los últimos años los investigadores han desarrollado resonadores más pequeños que llegan al límite siendo estos 1D y 2D que se fabrican a partir de nanotubos de carbono y grafeno, respectivamente.

Una caracterización de resonadores de grafeno fue hecho por Bunch *et al.* [15]. Ellos suspendieron laminas de grafeno mecánicamente exfoliadas sobre zanjas predefinidas grabadas en una superficie de SiO<sub>2</sub>. Las láminas de grafeno se sujetaron a la superficie de SiO<sub>2</sub> por un lado tipo voladizo o por ambos lados por atracción de vdW, y algunos dispositivos tenían electrodos de oro que eran los contactos eléctricos. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones de vacío. Los resonadores se accionan mediante modulación óptica o modulación eléctrica.

En las mediciones de amplitud versus frecuencia en las láminas suspendidas, se observan resonancias múltiples, donde la más prominente se asocia con el modo de vibración fundamental. En las mediciones de 33 resonadores, con espesores que van desde una sola

capa atómica a láminas de 75 nm de espesor, la frecuencia de los modos fundamentales  $f_0$  varía de 1 a 170 MHz, donde el modo de resonancia fundamental  $f_0$  viene dada por:

$$f_0 = \left\{ \left[ A(E/\rho)^{1/2} t/L^2 \right]^2 + A^2 0.57T/\rho L^2 w t \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Donde  $E$  es el módulo de Young,  $\rho$  es la densidad de masa;  $T$  es la tensión en el resonador;  $t$ ,  $w$  y  $L$  son las dimensiones de la lamina de grafeno suspendido; y el coeficiente de sujeción  $A$ , es de 1,03 para vigas sujetadas por ambos lados y 0,162 para los de tipo voladizo [15]. De la ecuación 1, podemos predecir que en el límite cuando la tensión es pequeña, la frecuencia de resonancia  $f_0$  cambia como  $t/L^2$ . Incluso cuando un resonador no está siendo impulsado, seguirá oscilando debido a un desplazamiento térmico de  $x_{th} = (k_B T/k_{eff})^{1/2}$ , donde  $k_{eff} = m_{eff} \omega_0^2$  es la constante efectiva de resorte [15].

Dos aplicaciones de resonadores nano-mecánicos son la detección ultrasensible de fuerza y detección de masas muy pequeñas. El alto módulo de Young, la masa extremadamente baja, y gran área superficial hacen que estos dispositivos sean ideales para la detección molecular. En este trabajo, se estudia NEMS de GNR, como se ha descrito anteriormente, que se supone tienen una sensibilidad muy alta y frecuencias resonantes muy altas debido a su pequeño tamaño.

### 1.2.3. Vibronica

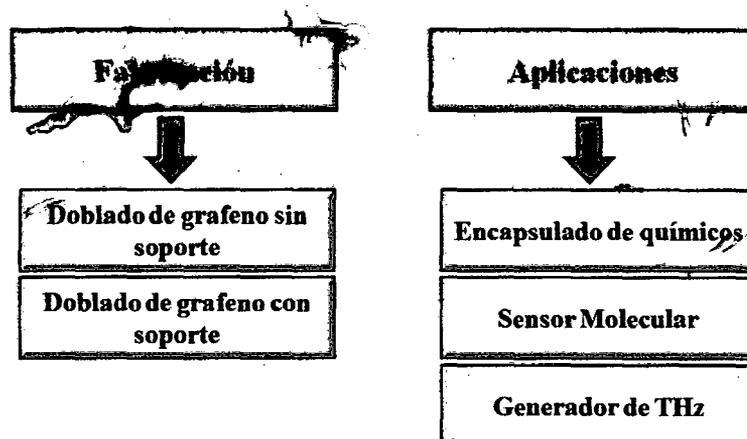
En la electrónica actual la información está codificada en corriente de electrones. La codificación de la información requiere un gran número de electrones para ser capaz de distinguir la señal del ruido natural. En la transmisión de este gran número de electrones una gran cantidad de energía se disipa. Por esta razón, los investigadores están buscando nuevas formas de transmitir y codificar la información con bajo consumo de energía. Una de estas nuevas formas de transferir y codificar la información, descrito por Seminario *et al.* [22-24],

se llama "Vibronica". Esta técnica utiliza los estados vibracionales intrínsecos de las moléculas como portador en lugar de electrones.

En su trabajo, se utiliza una molécula biológica (ALA30) para las simulaciones de dinámica molecular. Se introdujo una señal de entrada moviendo mecánicamente un átomo en un extremo de la molécula. Y las señales de salida fueron tomadas en el centro de la molécula midiendo el cambio en la longitud del enlace. La entrada es una secuencia de triángulos y cuadrados y fue modulada con una señal sinusoidal con una frecuencia correspondiente al modo de estiramiento de un enlace carbono-carbono. La señal de salida es demodulada y mostró la misma señal de entrada con una amplitud ligeramente inferior debido a la atenuación en el cable molecular. En resumen, se demostró que la información puede ser transmitida a través de cables moleculares utilizando vibraciones moleculares con una potencia de disipación muy baja ( $\sim 50$  NW) mientras se trabaja a frecuencias muy altas (20 THz), haciendo de esta técnica una buena candidata para su uso en tecnología de la información en el futuro.

### **1.3. Outline**

En este trabajo, realizamos una serie de estudios destinados a desarrollar los dispositivos basados en grafeno comenzando por definir y proponer los procedimientos de fabricación, siguiendo por el estudio de las características específicas del dispositivo, para finalmente llegar a probar el desempeño del dispositivo, como se muestra en la Figura 1:



**Figura 1.** Esquema que muestra la investigación llevada a cabo en este trabajo, que se divide en dos partes principales, los métodos de fabricación y dispositivos basados en grafeno.

Un resumen de la teoría de dinámica molecular, así como el formalismo de los métodos de mecánica cuántica para la optimización de la geometría molecular, y el cálculo del transporte de electrones que se utiliza en este trabajo se describe en el capítulo II.

Dos posibles métodos de fabricación de nano-estructuras de carbono son analizados en el capítulo III. En el primero se analiza la interacción de múltiples estructuras de grafeno con varias nano-gotas de agua en suspensión. En el segundo la interacción de las hojas de grafeno apoyado sobre el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), con moléculas de agua, alcohol isopropílico (IPA), y hexametildisilazano (HMDS) es estudiada utilizando simulaciones de dinámica molecular. En esta sección, se simula la formación de rollos, cápsulas, anillos y sándwiches por plegado de las láminas de grafeno. Se espera que estas estructuras tengan propiedades físicas diferentes que las de grafeno debido al estiramiento de los enlaces carbono-carbono y la interacción entre las capas. También, en este capítulo se estudia el posible uso de nano-capsulas de carbono para el transporte y administración de químicos.

En el capítulo IV, utilizando simulaciones de dinámica molecular se modelan los modos vibracionales de flexión (bending) de varias láminas de grafeno con diferentes tamaños. Calculamos las frecuencias de resonancia de GNRs y encontramos una relación entre el tamaño de la cinta y la frecuencia. También simulamos la interacción de cintas de grafeno con las moléculas de agua e IPA, la interacción de la molécula y la cinta grafeno

cambia la frecuencia de vibración natural de la cinta. Este cambio en la frecuencia se puede utilizar para determinar el tipo de molécula presente en el sistema. Las cintas de grafeno se modelan entre electrodos de oro que se utilizan como contactos para calcular la corriente eléctrica a través de las GNRs.

Finalmente en el capítulo V, presentamos las conclusiones de este trabajo, así como sugerencias para futuras investigaciones.

## CAPITULO II

### METODOS COMPUTACIONALES

#### 2.1. Dinámica molecular

Dinámica molecular simula los movimientos físicos de partículas (generalmente átomos) que interactúan por un período de tiempo. Las trayectorias de las partículas son determinado por las ecuaciones de movimiento de Newton, donde la energía potencial (campo de fuerza) entre las partículas que interactúan en el sistema determina la fuerza entre los átomos y sus trayectorias.

$$V = \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (2)$$

En este trabajo se utilizan dos campos de fuerza en función del sistema a ser modelado. Para modelar grafeno y estructuras de carbono se usa el ampliamente utilizado potencial de tres cuerpos Tersoff ( $V_{ij}^{Tersoff}$ ), el cual incorpora la dependencia de orden de enlace en el medio ambiente local [25-28]. El potencial Tersoff tiene cuatro términos,

$$V_{ij}^{Tersoff} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (3)$$

$f_C$  es una función suave de corte para limitar el alcance del potencial y va de 0 a 1 en un rango pequeño  $D$  alrededor de  $R$ , que es la distancia de alcance del potencial.

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & ; r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi r - R}{2D}\right) & ; R - D < r < R + D \\ 0 & ; r > R + D \end{cases} \quad (4)$$

Las funciones,  $f_R(r) = Ae^{-\lambda_1 r}$  y  $f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r}$  son funciones del tipo Morse repulsivas y atractivas, respectivamente. La función  $b_{ij}$  es la medida de orden de enlace,

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \zeta_{ij}^n\right)^{\frac{1}{2n}} \quad (5)$$

Y depende de la función  $\zeta$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq ij} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{-[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^m]} \quad (6)$$

donde la función  $g(\theta)$  se define como

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left( 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{|d^2 + (\cos\theta - h)^2|} \right) \quad (7)$$

donde  $\theta$  representa el ángulo entre los enlaces  $ij$  y  $ik$  y  $m, \gamma, \lambda_3, C, d, H, N$  y  $\beta$  son parámetros elegidos para ajustarse a la energía de cohesión, el módulo de bulk, y constante de red de varios politipos de carbono, dependiendo de su número de coordinación [27].

Para modelar el plegamiento de grafeno, y en general para modelar las moléculas involucradas en este trabajo, se utiliza el campo de fuerza CHARMM [29]. Este campo de fuerza tiene dos componentes principales, las interacciones que forman enlaces químicos y las interacciones que no forman enlaces o interacciones intermoleculares. Para las interacciones que forman enlaces, consideramos el potencial de enlace,

$$V_{Bond}(r_i) = \frac{1}{2} k_i^b (r_i - r_i^0)^2 \quad (8)$$

donde  $k_i^b$  y  $r_i^0$  son la constante de fuerza del enlace y la distancia de equilibrio del enlace, respectivamente. También se tienen en cuenta los ángulos,

$$V_{Angle}(\theta_i) = \frac{1}{2} k_i^\theta (\theta_i - \theta_i^0)^2 \quad (9)$$

donde  $k_i^\theta$  es la constante de fuerza del ángulo entre enlaces y  $\theta_i^0$  es el ángulo de equilibrio.

Finalmente, se consideran los diedros o torsiones,

$$V_{Dihedral}(\phi_i) = k_i^\phi [1 + \cos(n_i \phi_i - \delta_i)] \quad (10)$$

donde  $k_i^\phi$  es la constante de fuerza de diedro y  $n_i$  y  $\delta_i$  son la multiplicidad y la fase de diedro, respectivamente.

Para las interacciones intermoleculares, tenemos en cuenta el potencial de Lennard-Jones,

$$V_{LJ}(r_{i,j}) = 4\epsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (11)$$

donde  $\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$  es el valor mínimo de energía potencial y se define para cada par de átomos, y  $\sigma_{i,j} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$  se define como las distancias donde el potencial es cero.

También se consideran las interacciones de Coulomb en los cálculos,

$$C(r_{i,j}) = C q_i q_j / r_{i,j} \quad (12)$$

donde  $q_i$  es la carga de cada átomo,  $C = 1/4\pi\epsilon = 1.44 \text{ nmV/e}$  es la constante de Coulomb, y  $\epsilon$  es la permitividad del vacío. Los potenciales intermoleculares se ven afectados por una función de conmutación:

$$S(r_{i,j}) = [r_{out}^2 - r_{i,j}^2]^2 [r_{out}^2 + 2r_{i,j}^2 - 3r_{in}^2] / [r_{out}^2 - r_{in}^2]^3 \quad (13)$$

Esta función lleva suavemente la energía y la fuerza a cero entre una posición interior ( $r_{in}$ ) y otra exterior ( $r_{out}$ ). Cuando  $r < r_{in}$ , los potenciales Lennard-Jones y de Coulomb no se ven afectados por la función de conmutación, y cuando  $r_{in} < r < r_{out}$  todos los componentes se ven afectados por la función de conmutación  $S(r_{i,j})$ .

## 2.2. Teoría del funcional de la densidad

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es un método de la mecánica cuántica para investigar la estructura electrónica de un sistema con muchos átomos como las moléculas y las fases de estado sólido. Las propiedades de un sistema se pueden predecir mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\psi \quad (14)$$

donde  $\Psi$  describe la función de onda de las partículas,  $E$  es la energía de la molécula y  $H$  es el operador hamiltoniano del sistema. El hamiltoniano completo tiene dos términos, uno de la energía cinética ( $T$ ) y otro de la energía potencial ( $V$ ) de los electrones ( $e$ ) y de los núcleos ( $n$ ), se puede escribir como:

$$H = T + V = T^e(\vec{r}) + T^n(\vec{R}) + V^{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) + V^e(\vec{r}) + V^n(\vec{R}) \quad (15)$$

El término correspondiente a la energía cinética nuclear ( $T^n$ ), en la ecuación 15, se puede despreciar usando la aproximación de Born-Oppenheimer [30, 31], la que considera que la masa de los núcleos es mayor que la masa de electrones y por tanto se mueve muy lentamente con respecto a los electrones. El cálculo de la función de onda electrónica completa es computacionalmente muy costoso. Si consideramos un sistema con  $n$  electrones, la función de onda del sistema molecular es una función de  $3n$  coordenadas espaciales y  $n$  coordenadas de spin. El teorema de Hohenberg-Kohn establece que todas las propiedades de un sistema molecular en el estado fundamental y en los estados excitados están determinadas por la densidad de probabilidad de electrones en el estado fundamental [32], que es una función de sólo 3 variables. Este teorema permite calcular las propiedades de un sistema molecular mediante el cálculo de la densidad de probabilidad de electrones en lugar de la costosa función de onda, por lo tanto, DFT permite estudiar grandes sistemas moleculares.

El método de Kohn-Sham permite encontrar la densidad de probabilidad electrónica sin tener que encontrar primero la función de onda de todo el sistema, teniendo solo que calcular la función de onda de un sistema donde los electrones no interactúan entre si [33]. En este método, la densidad de electrones de un sistema de electrones que interactúan entre si, está representado por la densidad de electrones de un sistema equivalente donde los electrones no interactúan y están bajo el efecto de un potencial efectivo  $v_s$ . Así, el problema de interacción de múltiples electrones se divide en varios problemas de un solo electrón que no interactúan, y que se rigen por la ecuación de Kohn-Sham (KS):

$$\hat{h}^{KS}(r)\theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(r) \quad (16)$$

donde el hamiltoniano KS de un electrón  $\hat{h}^{KS}$  se define como:

$$\hat{h}^{KS}(r) = -1/2 \nabla_r^2 + v_s(r) \quad (17)$$

y el potencial efectivo externo es definido como:

$$v_s(r) = -\sum_b \frac{Z_b}{|r-r_b|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc} \quad (18)$$

donde  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc}(r) \equiv \delta E_{xc}[\rho(r)]/\delta\rho(r) \quad (19)$$

El potencial externo ( $v_s$ ) se puede encontrar resolviendo la ecuación 17 auto-consistentemente, los orbitales moleculares KS ( $\theta_i^{KS}$ ), que se muestra en la ecuación 16, se expanden en términos de orbitales de tipo gaussiana.

$$\theta_i^{KS}(r) = \sum_{r=1}^B c_{ri} \chi_r \quad (20)$$

donde  $B$  es el número de funciones de base del sistema molecular,  $c_{ri}$  son los coeficientes de expansión del conjunto de funciones base y  $\chi_r$  son las funciones que tienen la forma cartesiana general:

$$\chi_r = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (21)$$

donde  $n$ ,  $m$  y  $l$  son números enteros no negativos,  $\alpha$  es un exponente de orbital positivo,  $c$  es una constante de normalización,  $r$  es la coordenada radial y  $x$ ,  $y$  y  $z$  son las coordenadas cartesianas de origen que se encuentra en el núcleo. Insertando la ecuación 20 en la ecuación 16 y aplicando el principio variacional, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\langle \chi_r | \hat{h}^{KS} | \chi_s \rangle C = \langle \chi_j | \chi_k \rangle E^{KS} C \quad (22)$$

donde  $C$  es una matriz compuesta de los coeficientes de expansión  $c_{ri}$ , y  $E^{KS}$  es una matriz diagonal compuesta de todos los valores propios (energías) de la ecuación de KS. Los coeficientes de expansión ( $c_{ri}$ ) de los orbitales moleculares se encuentran al resolver la ecuación 22 iterativamente [34]. Las densidades de probabilidad de electrones, que se define como:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (23)$$

y los nuevos orbitales moleculares de KS (ecuación 20) son obtenidos durante cada proceso iterativo hasta que la auto-consistencia es alcanzada. Siguiendo el procedimiento previamente descrito, todas las propiedades de un sistema molecular pueden ser obtenidas.

El término correspondiente a la energía cinética nuclear ( $T^n$ ), en la ecuación 15, se puede despreciar usando la aproximación de Born-Oppenheimer [30, 31], la que considera que la masa de los núcleos es mayor que la masa de electrones y por tanto se mueve muy lentamente con respecto a los electrones. El cálculo de la función de onda electrónica completa es computacionalmente muy costoso. Si consideramos un sistema con  $n$  electrones, la función de onda del sistema molecular es una función de  $3n$  coordenadas espaciales y  $n$  coordenadas de spin. El teorema de Hohenberg-Kohn establece que todas las propiedades de un sistema molecular en el estado fundamental y en los estados excitados están determinadas por la densidad de probabilidad de electrones en el estado fundamental [32], que es una función de sólo 3 variables. Este teorema permite calcular las propiedades de un sistema molecular mediante el cálculo de la densidad de probabilidad de electrones en lugar de la costosa función de onda, por lo tanto, DFT permite estudiar grandes sistemas moleculares.

El método de Kohn-Sham permite encontrar la densidad de probabilidad electrónica sin tener que encontrar primero la función de onda de todo el sistema, teniendo solo que calcular la función de onda de un sistema donde los electrones no interactúan entre si [33]. En este método, la densidad de electrones de un sistema de electrones que interactúan entre si, está representado por la densidad de electrones de un sistema equivalente donde los electrones no interactúan y están bajo el efecto de un potencial efectivo  $v_s$ . Así, el problema de interacción de múltiples electrones se divide en varios problemas de un solo electrón que no interactúan, y que se rigen por la ecuación de Kohn-Sham (KS):

$$\hat{h}^{KS}(r)\theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(r) \quad (16)$$

donde el hamiltoniano KS de un electron  $\hat{h}^{KS}$  se define como:

$$\hat{h}^{KS}(r) = -1/2 \nabla_r^2 + v_s(r) \quad (17)$$

y el potencial efectivo externo es definido como:

$$v_s(r) = -\sum_b \frac{Z_b}{|r-r_b|} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc} \quad (18)$$

donde  $v_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación

$$v_{xc}(r) \equiv \delta E_{xc}[\rho(r)]/\delta\rho(r) \quad (19)$$

El potencial externo ( $v_s$ ) se puede encontrar resolviendo la ecuación 17 auto-consistentemente, los orbitales moleculares KS ( $\theta_i^{KS}$ ), que se muestra en la ecuación 16, se expanden en términos de orbitales de tipo gaussiana.

$$\theta_i^{KS}(r) = \sum_{r=1}^B c_{ri} \chi_r \quad (20)$$

donde  $B$  es el número de funciones de base del sistema molecular,  $c_{ri}$  son los coeficientes de expansión del conjunto de funciones base y  $\chi_r$  son las funciones que tienen la forma cartesiana general:

$$\chi_r = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (21)$$

donde  $n$ ,  $m$  y  $l$  son números enteros no negativos,  $\alpha$  es un exponente de orbital positivo,  $c$  es una constante de normalización,  $r$  es la coordenada radial y  $x$ ,  $y$  y  $z$  son las coordenadas cartesianas de origen que se encuentra en el núcleo. Insertando la ecuación 20 en la ecuación 16 y aplicando el principio variacional, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\langle \chi_r | \hat{h}^{KS} | \chi_s \rangle C = \langle \chi_j | \chi_k \rangle E^{KS} C \quad (22)$$

donde  $C$  es una matriz compuesta de los coeficientes de expansión  $c_{ri}$ , y  $E^{KS}$  es una matriz diagonal compuesta de todos los valores propios (energías) de la ecuación de KS. Los coeficientes de expansión ( $c_{ri}$ ) de los orbitales moleculares se encuentran al resolver la ecuación 22 iterativamente [34]. Las densidades de probabilidad de electrones, que se define como:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (23)$$

y los nuevos orbitales moleculares de KS (ecuación 20) son obtenidos durante cada proceso iterativo hasta que la auto-consistencia es alcanzada. Siguiendo el procedimiento previamente descrito, todas las propiedades de un sistema molecular pueden ser obtenidas.

### 2.3. Cálculos de transporte electrónico

Para calcular el transporte electrónico en grafeno, se usa un procedimiento desarrollado para el cálculo del transporte en una molécula, este procedimiento se denomina GENIP [35]. Este procedimiento usa la matriz hamiltoniana obtenida de nuestros cálculos DFT, donde, en el caso de un sistema no periódico, unos cuantos átomos metálicos son incluidos al sistema a estudiar para que forme los contactos eléctricos. Con este procedimiento, la estructura electrónica y el acoplamiento entre el sistema y los contactos puede ser bien descrito. Las funciones de Green para un sistema aislado y semi-infinito son usados para modelar los contactos macroscópicos usados en la interface. De esta manera, los electrones fluyen si pueden dejar el contacto, luego estos pasan a alguno de los canales electrónicos disponibles en el sistema para luego llegar al otro contacto.

La corriente en el sistema dependerá de la función de transmisión  $T(E, V)$  y de la distribución de Fermi-Dirac  $f_i(E, V_i)$  en los contactos:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) [f_1(E, V_1) - f_2(E, V_2)] dE \quad (24)$$

La función de transmisión puede ser calculada usando la función de Green:

$$T(E) = \text{Trace}(\Gamma_1 G_M \Gamma_2 G_M^+) \quad (25)$$

Donde  $\Gamma_i$  describe el acoplamiento en el contacto  $i$ , y  $G_M$  es la función de Green retrasada del sistema estudiado incluyendo el efecto de los contactos, y  $G_M^+$  es la función adjunta. La función de Green  $G$  para todo el sistema en forma de matriz puede ser partida de la siguiente manera [35, 36]:

$$G(E) = \begin{bmatrix} g_1^{-1} & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^+ & E - H_C & -\tau_2^+ \\ 0 & -\tau_2 & g_2^{-1} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} G_1 & G_{1M} & G_{12} \\ G_{S1} & G_M & G_{M2} \\ G_{21} & G_{2M} & G_2 \end{bmatrix} \quad (26)$$

donde  $g_i$  representa los contactos y  $\tau_i$  describe el acoplamiento entre el sistema estudiado y los contactos metálicos.  $H_C$  es el hamiltoniano del sistema aislado y  $E$  es la energía de los electrones [36]. Se realizan cálculos DFT para obtener los elementos de la ecuación 26

usando el software comercial “Gaussian”. El hamiltoniano Kohn-Sham [33] de un sistema conectado a átomos del metal que representan a los contactos se puede dividir en [35]:

$$H_{KS} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{1M} & H_{12} \\ H_{M1} & H_{MM} & H_{M2} \\ H_{21} & H_{2M} & H_{22} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Los subíndices 1 y 2 se refieren a los contactos y  $M$  en el sistema estudiado.  $H_{KS}$  describe las matrices de acoplamiento y ofrece comparaciones válidas entre varios sistemas.  $H_{MM}$  es asignado a  $H_C$ ;  $H_{iM}$  y  $H_{Mi}$  se asignan a  $\tau_i$  y a  $\tau_i^+$ , respectivamente. Las matrices de acoplamiento  $H_{iM}$  y  $H_{Mi}$  y representan el acoplamiento a un continuo geoméricamente y electrónicamente perfecto. En situaciones reales este no es el caso, generalmente el contacto no esta perfectamente acoplado con el sistema. Para considerar las condiciones reales, un factor de acoplamiento es introducido como parámetro de ajuste [37] afectando a las matrices de acoplamiento. Generalmente, se adopta un factor de acoplamiento de 0,5 [35], lo que indica que la mitad del continuo está en contacto directo con el sistema. Entonces tenemos:

$$G_M[E - H_M] = I \quad (28)$$

donde  $H_M$  is

$$H_M = H_{MM} - H_{M1}g_1H_{1M} - H_{M2}g_2H_{2M} \quad (29)$$

$g_i$  para el contacto metálico se puede aproximar como una matriz diagonal con cada elemento proporcional a su densidad local de estados [37]. El acoplamiento entre los contactos y el sistema estudiado está dada por:

$$\Gamma_j = i[\Sigma_j - \Sigma_j^+] \quad (30)$$

donde  $\Sigma_j$  es:

$$\Sigma_j = \tau_j^+ g_j \tau_j \quad (31)$$

El potencial químico del sistema ( $\mu$ ) se fija al nivel de Fermi de los contactos de metal cuando no se aplica ningún campo externo. La energía de Fermi para el contacto continuo es constante y  $\mu$  no se utiliza como un parámetro ajustable. El voltaje aplicado desplaza el nivel

de Fermi en los contactos ( $E_{f1}$  y  $E_{f2}$ ) arriba y abajo y  $\mu$  se trasladará al medio. Esto es equivalente a usar  $\mu$  como un nivel de referencia y los niveles de Fermi de los contactos cambiantes hacia arriba y hacia abajo. Ambas situaciones son equivalentes y no cambian la física del proceso, sin embargo por razones prácticas se prefiere cambiar el nivel de Fermi en los contactos, por lo tanto  $E_{f1} = \mu - \frac{1}{2}eV$  y  $E_{f2} = \mu + \frac{1}{2}eV$  define los límites de energía para el cálculo de la corriente [35].

## CAPITULO III

### PLEGADO DE GRAFENO

#### 3.1. Introducción

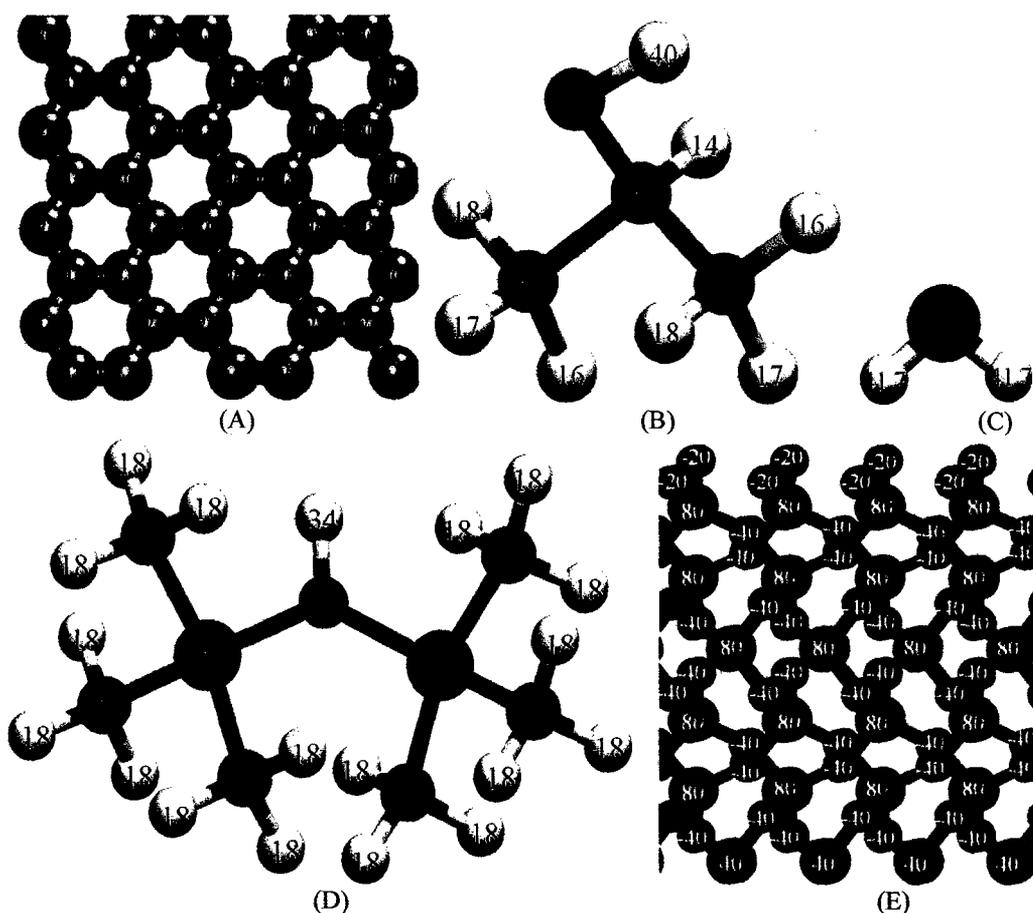
Recientemente, una lamina de grafeno envuelto formando una estructura tubular (nano-pergamino) fue fabricado a partir de laminas de grafeno individuales con la ayuda de una solución de IPA y agua [18]. Del mismo modo, otros tipos de nano-estructuras de carbono, tales como cápsulas, sándwiches y anillos pueden ser fabricados; estas estructuras pueden adoptar algunas de las propiedades tanto de grafeno como de nanotubos de carbono [18, 38]. Patra *et al.* sugieren un método para controlar con precisión la fabricación de tales nano-estructuras usando nano-gotas agua [13]. El método se basa en la capacidad que tiene un grupo de moléculas de agua para cruzar la barrera de potencial de deformación grafeno. Sin embargo, el modelo propuesto no es realista y presentaría grandes dificultades experimentales. En este trabajo sugerimos un modelo más realista simulando múltiples sistemas que interactúan entre ellos que seria un modelo mas realista y experimentalmente reproducible. También, si queremos plegar una sola estructura de grafeno esto podría realizarse sobre un superficie, sin embargo, si tenemos en cuenta una lamina de grafeno sobre un sustrato, la interacción entre el grafeno y el sustrato aumenta la barrera de potencial que debe ser superada por las fuerzas de Coulomb y/o de van der Waals entre el grafeno y la nano-gota de agua. En este capítulo, también se analizara teóricamente la interacción entre una nano-gota y estructuras de grafeno apoyados en sustratos tales como SiO<sub>2</sub>, IPA sobre SiO<sub>2</sub>, y una película de HMDS sobre SiO<sub>2</sub>. Finalmente también se analizara el uso del plegado para formar nano-capsulas que sean capaces de administrar drogas para uso terapéutico.

### 3.2. Metodología

Realizamos simulaciones de dinámica molecular con el programa LAMMPS [39]. La interacción atómica es modelada con el campo de fuerza CHARMM [29]. Los parámetros de campo de fuerza para las estructuras moleculares están adaptados de trabajos anteriores [13, 40-45]. Los parámetros de Lennard-Jones se muestran en la Tabla 1 y las cargas parciales se muestran en la Figura 2. Las cargas para las estructuras de grafeno y para el sustrato de SiO<sub>2</sub> se calculan mediante simulaciones de mecánica molecular utilizando el campo de fuerza MMFF94 en el programa Spartan'08, para IPA y HMDS las cargas se calculan utilizando cálculos DFT con la funcional híbrida B3PW91 [46, 47] y el conjunto base 6-31G(d) [48], y para modelar el agua se usaron los valores del modelo TIP3.

**Tabla 1.** Parámetros de Lennard-Jones que se utilizan para simular el sustrato SiO<sub>2</sub>, las estructuras de grafeno, la película de HMDS, las nano-gotas de agua, y el IPA. Para HMDS el tipo de átomo llamado H-N representa el átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno (Figura 2D) y para el IPA el tipo de átomo llamado H-O representa el hidrógeno unido al átomo de oxígeno (Figura 2B).

Modelo	Tipo de átomo	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)
SiO <sub>2</sub>	O	-0.152	3.154
	Si	-0.300	3.826
Grafeno	C	-0.070	3.550
HMDS	N	-0.200	3.296
	H-N	-0.022	2.352
	Si	-0.300	3.409
	C	-0.110	3.564
	H	-0.022	2.352
H <sub>2</sub> O	O	-0.152	3.151
	H	-0.046	0.400
IPA	C	-0.020	4.054
	H	-0.022	2.352
	O	-0.152	3.154
	H-O	-0.046	0.400



**Figura 2.** Cargas parcial de las estructuras de grafeno (A), de IPA (B), de agua (C), HMDS (D) y SiO<sub>2</sub> (E). Todos las cargas están en unidades e/100, los átomos están codificados por color: el C del grafeno (marrón), IPA y HMDS C (verde), H (blanco), O (rojo), N (azul), Si (magenta).

Para HMDS, los parámetros armónicos de los enlaces y los ángulos se calculan mediante el programa de FUERZA [43-45], que es un procedimiento que toma el tensor Hessiano, que es calculado usando DFT, y con este se calculan los parámetros del campo de fuerza. La Tabla 2 muestra los parámetros de enlace y la Tabla 3 muestra los parámetros de ángulo.

**Tabla 2.** Parametros armónicos para los enlaces usados para simular HMDS

Tipo de Enlace	Constante de fuerza (kcal/mol)	Distancia de enlace (Å)
H-C	356.28	1.0967
C-Si	169.90	1.8893
Si-N	226.62	1.7517
H-N	493.17	1.0156

**Tabla 3.** Parámetros armónicos para los ángulos usados para simular HMDS

Tipo de ángulo	Constante de fuerza (kcal/mol)	Angulo (grados)
H-C-H	44.08	107.6
Si-C-H	55.29	111.3
C-Si-C	121.23	109.1
N-Si-C	122.99	109.8
Si-N-Si	134.75	133.7
H-N-Si	42.23	113.0

Los archivos de entrada de las estructuras modeladas en este trabajo se construyen utilizando Spartan'08, Packmol [49], Ampac GUI 9 y software casero. Dos GNRs se modelan, la primera cinta con un tamaño de  $10 \times 1 \text{ nm}^2$ , y la segunda de  $40 \times 1 \text{ nm}^2$ . Para la segunda cinta el campo de fuerza tiene un alcance interior y exterior de 398 y 400 Å, respectivamente. Una estructura en forma de flor con dimensiones de  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  se construye, esta tiene dos de los pétalos con bordes en zigzag y dos pétalos con bordes de sillón, una nano-gota (140 moléculas de agua) se coloca en el centro de la estructura de grafeno (Figura 4A). También se construye una estructura con dos laminas de  $3 \times 2 \text{ nm}^2$  conectados por un puente de  $2 \times 0,7 \text{ nm}^2$ ; una nano-gota con 472 moléculas de agua se coloca sobre el puente (Figura 5A). La estructura de  $\text{SiO}_2$  tiene unas dimensiones de  $8 \times 8 \times 1 \text{ nm}^3$ . Durante las simulaciones, la base del  $\text{SiO}_2$  se fija para simular una estructura continua.

Las simulaciones se llevan a cabo con un paso de tiempo de 1fs, con un alcance del campo de fuerza interior y exterior de 60 y 65 Å, respectivamente. Después de una minimización, las simulaciones siguen una rampa de temperatura, con un termostato matemático Nose-Hoover [50], desde 10 K a 300 K y un tiempo de amortiguación de 100 fs. Seguidamente, los sistemas se mantienen a 300 K con el mismo tiempo de amortiguación, hasta que los sistemas alcanzan el equilibrio. Para la estructura con forma de flor, cálculos ab-initio se realizaron para obtener la energía de enlace del sistema, el método y el conjunto base utilizados son de Hartree-Fock y 3-21G, respectivamente. Este método es elegido por ser apropiado para estructuras moleculares de gran tamaño.

Para simular el proceso de encapsulado de drogas se usa el potencial de Tersoff [25-28] ya que este potencial es reactivo y esta especialmente diseñado para estructuras de carbono. La droga usada como prueba del concepto es el Cisplatin, que se muestra en la Figura 10. Esta molecula se simula usando el campo de fuerza CHARMM [29] y los parámetros de simulación son calculados mediante el programa de FUERZA [43-45]. Tabla 4 muestra los parámetros de enlace y Tabla 5 y muestra los parámetros angulares.

**Tabla 4.** Parametros armónicos para los enlaces usados para simular Cisplatin

Tipo de Enlace	Constante de fuerza (kcal/mol)	Distancia de enlace (Å)
Cl-Pt	123.65	2.3210
N-Pt	97.71	2.0951
H-N	469.77	1.0219

**Tabla 5.** Parámetros armónicos para los ángulos usados para simular Cisplatin

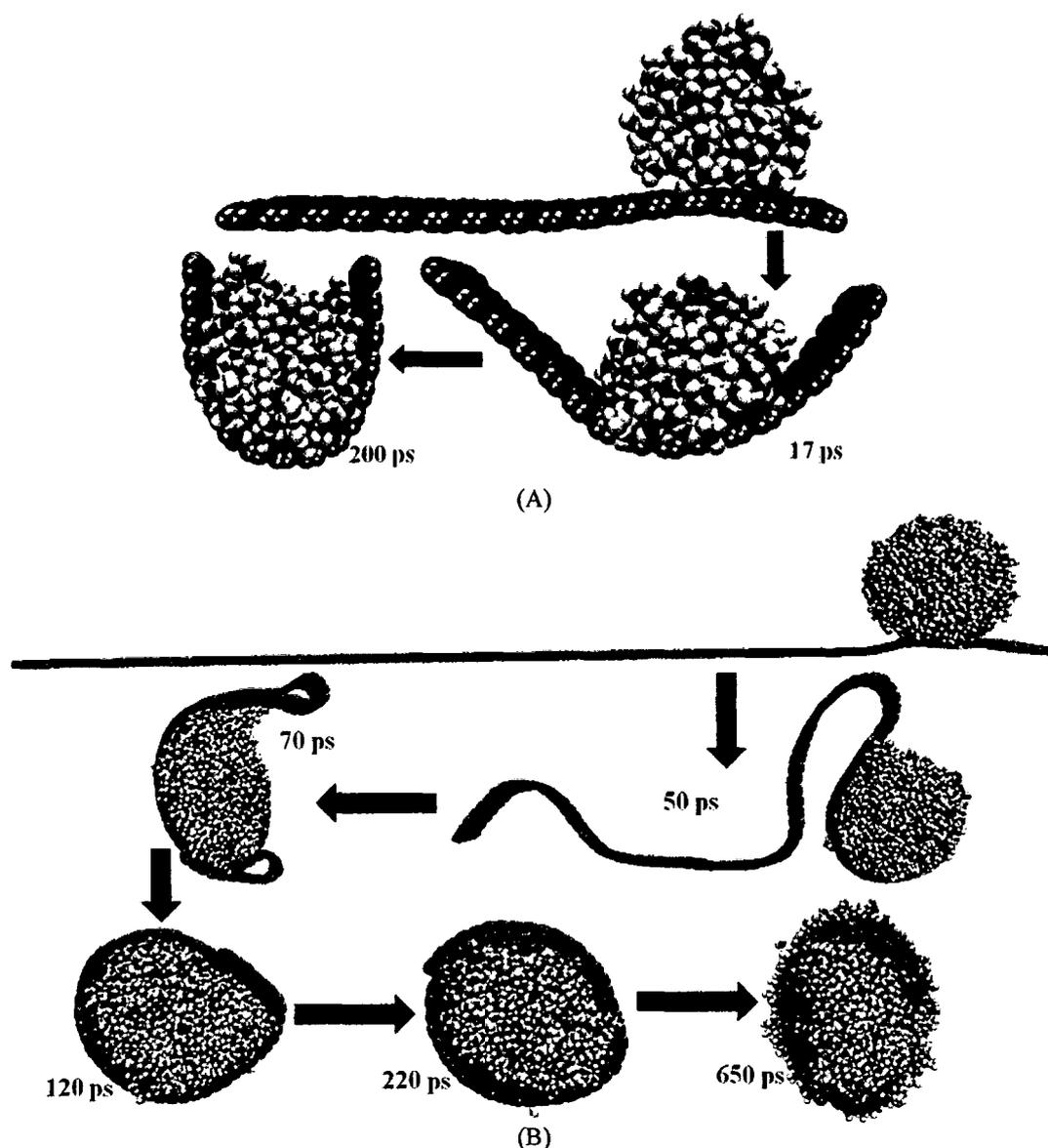
Tipo de ángulo	Constante de fuerza (kcal/mol)	Angulo (grados)
Cl-Pt-Cl	114.12	95.1
Cl-Pt-N	122.28	178.4
Pt-N-H	54.86	110.4
N-Pt-N	131.64	98.3
H-N-H	49.39	108.3
Cl-Pt-N	122.28	83.4

### 3.3. Resultados

Para analizar como las nano-gotas interactúan con estructuras de grafeno, primero analizamos el efecto que tiene una nano-gota en una cinta de grafeno suspendida. Para el caso de la cinta de  $10 \times 1 \text{ nm}^2$  la nano-gota se ubica a un extremo de la cinta y esta formada por 242 moléculas de agua. Como se muestra en la Figura 3A, durante los primeros pasos de calentamiento de la muestra la nano-gota se mueve sobre la cinta ubicándose en el punto medio; seguidamente, la cinta comienza a doblarse por ambos extremos tratando de encerrar a las moléculas de agua que se encuentran en el medio, completándose el doblado después de

23 ps. Una vez que el sistema alcanza los 300 K, no ocurren más cambios conformacionales y el sistema alcanza el equilibrio.

Para el caso de la cinta de  $40 \times 1 \text{ nm}^2$ , la nano-gota de agua esta formada por 2190 moléculas de agua ubicada, al igual que la cinta de  $10 \times 1 \text{ nm}^2$ , en un extremo de la cinta. La Figura 3B muestra la dinámica del proceso de plegado de la cinta, como podemos ver, al igual que en el caso de la cinta de  $10 \times 1 \text{ nm}^2$ , los bordes del GNR comienzan a doblarse y tratan de juntarse a la nano-gota. Sin embargo, esta cinta tiene una longitud mayor a la de la circunferencia de la nano-gota, por lo tanto puede enrollarla completamente. Como vemos después del proceso de calentamiento (50ps), la nano-gota aun no esta completamente enrollada pero las zonas de la cinta aledañas a la gota ya se encuentran en contacto directo con la nano-gota. A los 120 ps de iniciado el proceso de plegado observamos que la gota se encuentra rodeada por la cinta de grafeno, en los pasos siguientes el sistema se estabiliza, la lamina de grafeno se desliza sobre si misma formando una estructura parecida a un carbón nanotubo de multiples capas y alguna de las moléculas de agua escapan y se ubican en la superficie exterior de la estructura de grafeno.

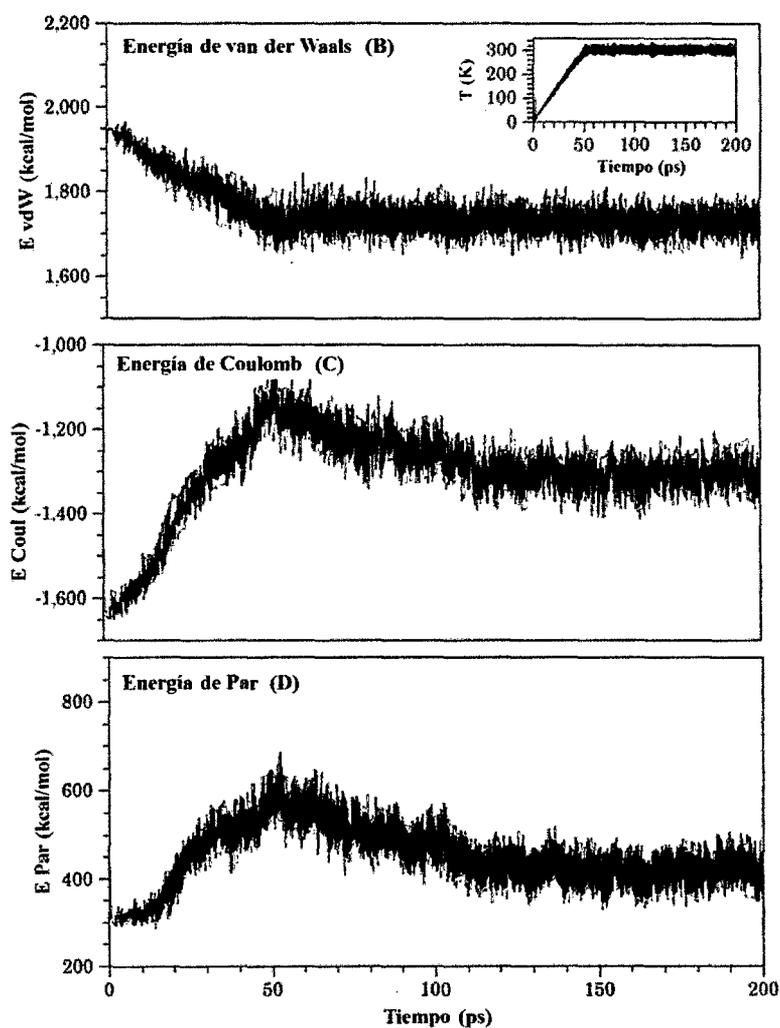
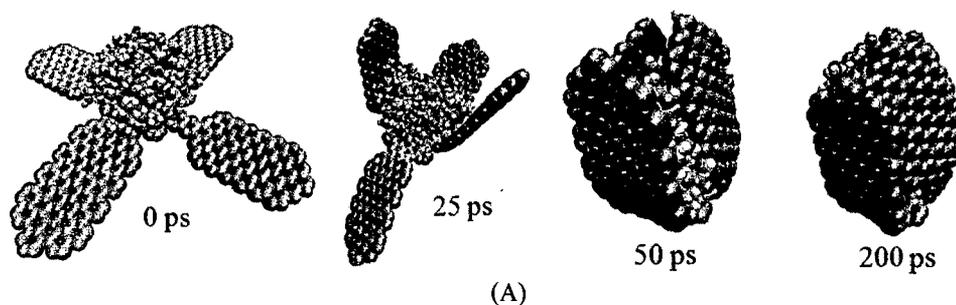


**Figura 3.** Dinámica del proceso de plegado de la cinta de  $10 \times 1 \text{ nm}^2$  (A) y de la cinta de  $40 \times 1 \text{ nm}^2$  (B).

Seguidamente, estudiamos la interacción de la estructura en forma de flor de grafeno y una nano-gota de agua cuando el sistema está aislado y no hay interacción con el sustrato (Figura 4). El sistema se calienta a 300 K, durante los pasos de calentamiento la estructura de grafeno vibra y comienza a acercarse a la nano-gota. A los 25 ps, tres de los cuatro pétalos están parcialmente cerrados, y finalmente a 50 ps, cuando la temperatura alcanza el 300K, los pétalos están completamente cerrados formando una nano-cápsula con las moléculas de agua en su interior. De 50 a 200 ps, la temperatura se mantiene constante a 300 K, la nano-cápsula se estabiliza y algunas moléculas de agua escapan del interior de la capsula.

Para analizar el proceso de plegado, se analizan las interacciones intermoleculares entre los átomos del sistema conformado por el grafeno y la nano-gota. Durante las etapas de calentamiento (Figura 4), cuando el proceso de plegado se lleva a cabo, la energía vdW disminuye, lo que se produce porque el proceso de cierre de pétalos de la estructura en forma de flor es impulsada por la atracción vdW entre los átomos de carbono del grafeno y las moléculas de agua. Por lo tanto, a medida que los pétalos se acercan a la nano-gota, la energía vdW disminuye hasta que todos los pétalos se cierran. Entre 50 y 200 ps, los pétalos de la nanoestructura permanecen cerrados, por lo tanto, la energía vdW también se mantiene constante. La energía de Coulomb se incrementa entre 0 y 50 ps, esto ocurre porque a medida que los pétalos se acercan a las moléculas de agua, estas tienen menos espacio para moverse y aumenta la repulsión de Coulomb. Sin embargo, entre 50 ps a 200 ps, después de que la nano-gota está completamente dentro de la estructura de grafeno, algunas moléculas de agua se acomodan dentro y otras salen fuera de la estructura, y esto se traduce en una disminución de la energía Coulomb.

La energía de par se define como la energía de las interacciones intermoleculares, que en nuestro caso es la suma de la energía de van der Waals y la energía de Coulomb. A pesar del hecho de que la energía de par aumenta durante el cierre de los pétalos de la estructura de grafeno, la energía disminuye a medida que la nano-cápsula se estabiliza (Figura 4). Para confirmar los resultados, realizamos cálculos ab-initio de la estructura inicial y de la estructura completamente cerrada. Encontramos que la energía de enlace de la estructura inicial y la del grafeno completamente doblado con la nano-gota en el interior son -35,9 y -218,2 kcal/mol, respectivamente. Estos resultados sugieren que el plegado de la estructura de grafeno es impulsado por una disminución en la energía de enlace entre el grafeno y la nano-gota y esto confirma que el proceso es energéticamente favorable.



**Figura 4.** Dinámica del proceso de plegado impulsado por la interacción entre el grafeno y la nano-gota a los 0, 25, 50 y 200 ps (A), y las evoluciones temporales de la energía de van der Waals (B), la energía de Coulomb (C), y la energía de par durante la simulación de dinámica molecular (D).

También se estudia un sistema de doble-lamina con una nano-gota donde el sistema es simulado con los mismos parámetros usados para la estructura en forma de flor; las principales diferencias entre ambas estructuras son que la estructura en doble-lamina tiene un área mayor para interactuar con su entorno y que la nano-gota en sistema de doble-lamina es

más grande que en el sistema en forma de flor. La primera prueba es el plegado del sistema sin sustrato (Figura 5), donde se completa el plegado en un tiempo más corto en comparación con la estructura en forma de la flor, el proceso toma 25 ps durante la etapa de calentamiento. Una vez que la estructura está completamente plegada se estabiliza aún más durante los siguientes pasos de calentamiento y aun mas cuando la temperatura se mantiene constante a 300K.



Figura 5. Dinámica del plegado de la estructura de doble-lamina cuando no esta soportada.

Para llevar al campo experimental el plegado de grafeno, se proponen dos métodos: el primero es el plegado donde las estructuras de grafeno no están soportadas en ningún sustrato, y el segundo el plegado donde el grafeno esta soportado por un sustrato.

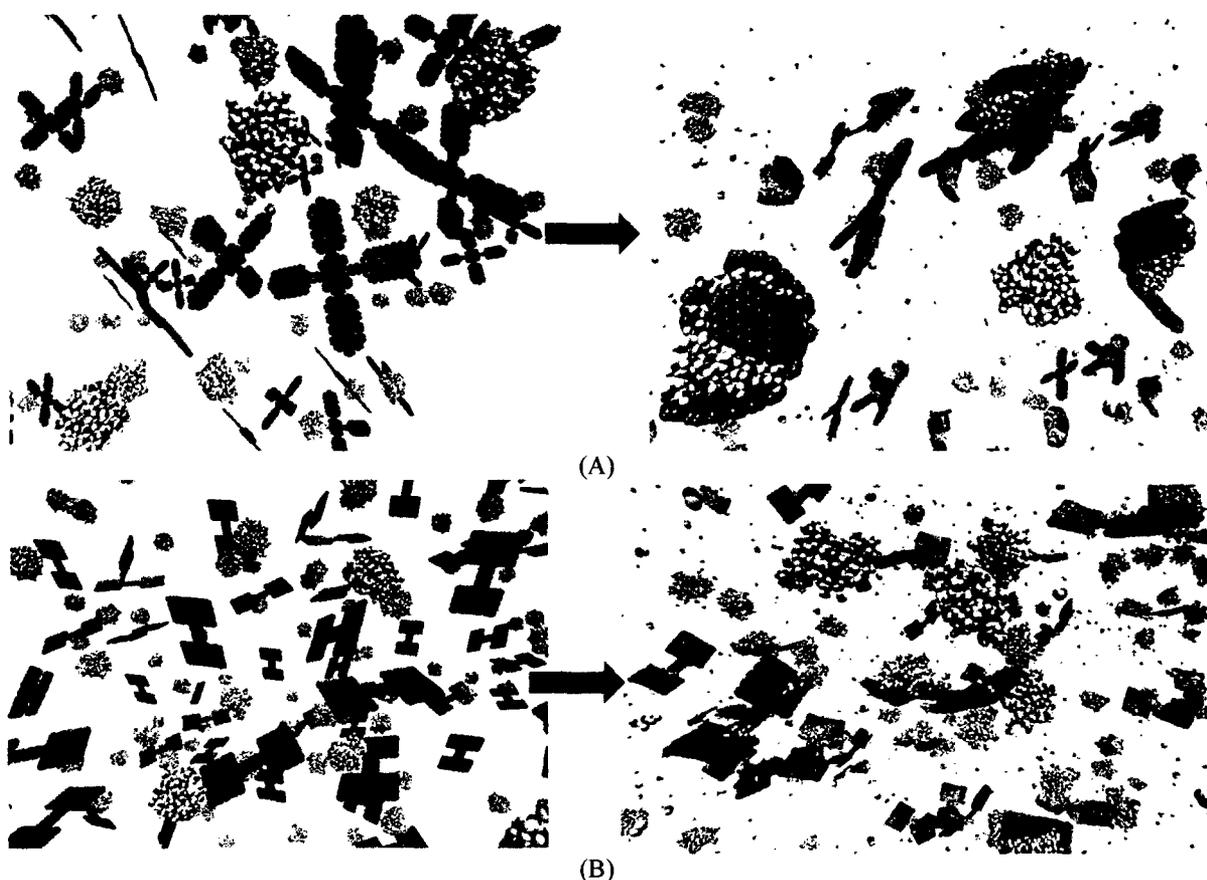
Para el caso del plegado no soportado, experimentalmente es muy complicado poder tener una estructura de grafeno suspendida en vacío, por lo que sería prácticamente imposible poder tener una sola estructura de grafeno con una sola nano-gota suspendida en vacío para poder llevar a cabo el plegado. Sin embargo, hay técnicas de fabricación de grafeno donde estas se forman suspendidas en vacío o en una atmosfera inerte como  $H_2$  y/o  $He$  [51]. También hay técnicas como el pulverizado ultrasónico donde se puede suspender soluciones, esta técnica se podría usar para suspender una solución de grafeno y de esta manera se podría tener muchas estructuras de grafeno suspendidas por un periodo de tiempo [52]. También la técnica de pulverizado ultrasonico puede ser utilizado para suspender y controlar el tamaño de las nano-gotas. Este escenario presenta ciertas diferencias en comparación con el caso del

plegado de estructuras individuales, ya que habrá interacción entre las distintas estructuras presentes en la suspensión así como también con las nano-gotas. Por esto se analiza el plegado de grafeno tomando en cuenta todas las interacciones con su medio ambiente cuando este se encuentra en una suspensión. Las simulaciones para este escenario se realizan teniendo en cuenta condiciones periódicas, esto simula un sistema continuo como sería el caso dentro de una suspensión. Las simulaciones constan de cinco estructuras de grafeno y diez nano-gotas de agua distribuidas aleatoriamente. Se analizan dos tipos de estructuras, la primera es el grafeno con forma de flor y la segunda la estructura de doble-lamina.

Cuando el sistema está conformado por cinco estructuras de grafeno en forma de flor, como se muestra en la Figura 6A, durante los primeros instantes de simulación, se observa que algunas nano-gotas comienzan a acercarse al grafeno y también los grafenos que están más próximos también comienzan a atraerse entre sí. Después de 50 ps, algunas estructuras de grafeno comienzan a doblarse debido a la interacción con las nano-gotas de agua. También se observa que a 300 K algunas moléculas de agua se desprenden de las nano-gotas, sin embargo las nano-gotas mantienen su integridad. Al cabo de 350 ps, se tiene que dos estructuras de grafeno fueron plegadas y formaron nano-capsulas conteniendo moléculas de agua en su interior; una de las estructuras no fue plegada y mantuvo su estructura inicial; y las otras dos estructuras de grafeno se unieron y doblaron encerrando una nano-gota de agua entre las dos. Como el sistema simulado es periódico y se considera las interacciones con los grafenos y las nano-gotas vecinas como ocurriría en un experimento, por lo tanto podríamos decir, como primera aproximación que: en un sistema suspendido de grafenos en forma de flor que interactúa con nano-gotas de agua, el 40% llegó a formar nano-capsulas, un 20% permaneció inalterable, y el 40% restante sufrieron deformaciones no deseadas.

Similarmente al caso del sistema de las estructuras en forma de flor, para el caso del sistema formado por cinco estructuras de doble-lamina (Figura 6B), durante los primeros

instantes de la simulación se observa que las nano-gotas de agua comienzan a acercarse a las estructuras de grafeno. Durante los primeros 50 ps, se observa que tres estructuras de grafeno se atraen entre ellas y a la vez, atraen dos nano-gotas de agua. También, una de las estructuras atrae dos nano-gotas y la quinta estructura permanece libre. Cuando el sistema alcanza los 300 K, el grupo formado por las tres estructuras de grafeno y las dos gotas de agua se acomoda y luego se estabiliza, sin embargo, no hay plegado uniforme. El grafeno con las dos nano-gotas de agua comienza el plegado pero al tener dos gotas sobre su superficie, estas se obstruyen y no permite que el plegado se realice. A la estructura libre se le adhieren algunas moléculas de agua pero esta permanece libre y no hay plegado. Como primera aproximación, se puede decir que para el caso de la estructura de doble-lámina la probabilidad de tener un plegado uniforme es menor del 20%.



**Figura 6.** Simulación del plegado de estructuras de grafeno no soportadas, para un sistema con grafenos en forma de flor (A) y de un sistema de doble-lamina de grafeno (B).

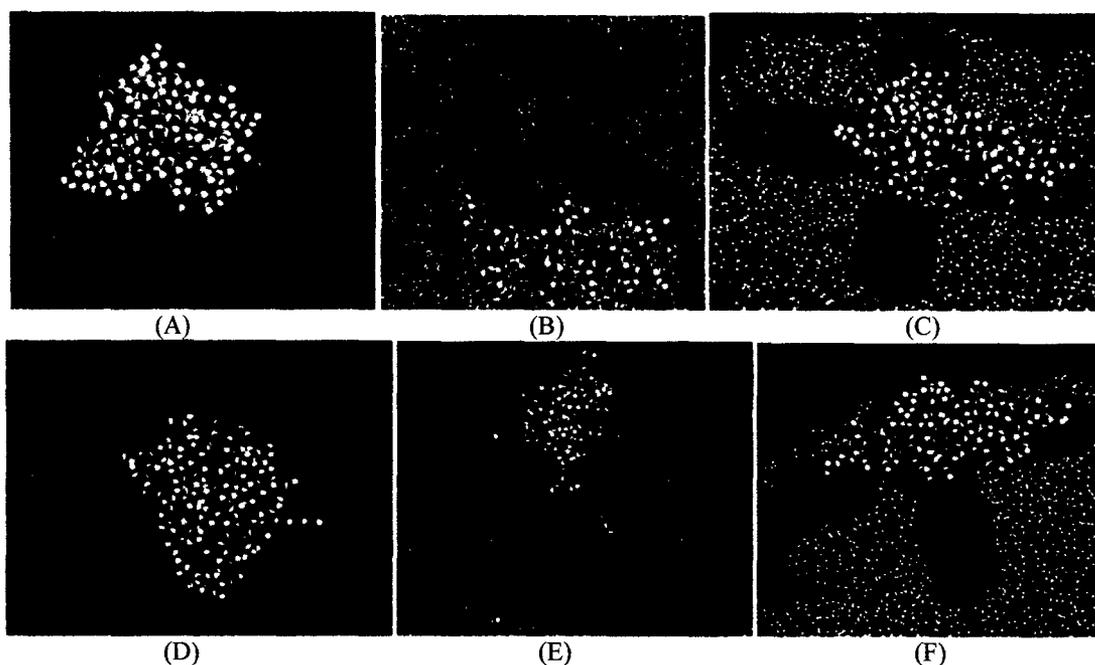
Para el caso del plegado soportado, experimentalmente es más fácil tener estructuras sobre un sustrato ya que en la mayoría de casos estudiados se tiene grafeno depositado sobre una superficie. También es posible controlar el depósito de nano-gotas sobre superficies como es el caso de la técnica conocida como litografía dip pen, por esta razón analizamos el plegado de grafeno sobre varias superficies.

Primero analizamos el sistema conformado por la flor de grafeno y la nano-gota soportado sobre  $\text{SiO}_2$ , usando los mismos parámetros de simulación como en el caso de la estructura sin soporte. Se observa que la interacción entre el grafeno y el sustrato no permite que el proceso de plegado se produzca tal como se muestra en la Figura 7A. Hay tres factores principales que impiden el plegado: la interacción intermolecular entre la nanoestructura de grafeno y el sustrato es más fuerte que la interacción entre el grafeno y moléculas de agua. El segundo factor es que el  $\text{SiO}_2$  es más hidrofílico que el grafeno, y por esta razón, el agua se expande tratando de cubrir la superficie del  $\text{SiO}_2$  evitando el plegado de grafeno. Y el tercer factor es que, dependiendo de la geometría del grafeno y de la nano-gota de agua, el área de contacto entre el grafeno y el sustrato es mayor que el área de contacto entre el grafeno y la nano-gota de agua.

Con el fin de reducir la interacción  $\text{SiO}_2$ -grafeno, un sistema con una capa de IPA en la parte superior de  $\text{SiO}_2$  se usa como sustrato, los resultados son similares al caso sin IPA (Figura 7B). El área de contacto entre la flor de grafeno y el sustrato es mayor en comparación con el área de contacto entre el grafeno y la nano-gota evitando el plegamiento. Para reducir la atracción entre la nano-gota de agua y el sustrato de  $\text{SiO}_2$ , se probó una capa hidrófoba de HMDS sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$ : sin embargo, como en los casos anteriores, el plegado no se produce (Figura 7C).

Simulamos sistemas en los que cambiamos la geometría inicial y movemos la posición del sistema 5 Å lejos del sustrato (que se define como un sistema defectuoso). Esta

geometría está de acuerdo con las mediciones experimentales que muestran que laminas de grafeno soportadas por un sustrato presentan ondulaciones, con una altura en función del sustrato, las alturas máximas varían de 2 a 10 Å [53-55], también se sabe que las superficies del sustrato no son completamente planas y presentan defectos en la escala de algunos nanómetros [56]. Hemos simulado el sistema defectuoso, apoyado en una capa de IPA que esta sobre SiO<sub>2</sub>, ya que las moléculas de IPA apantallan la fuerte interacción entre el grafeno y el SiO<sub>2</sub>, y como la geometría inicial del sistema reduce el área de contacto inicial entre el grafeno y el IPA, la interacción entre las moléculas de agua y el grafeno no se debilita permitiendo el proceso de plegado como se ve en la Figura 7E. Este resultado está de acuerdo con los resultados experimentales de Xie *et al.* [18]; ellos fabricaron CNS utilizando una solución de agua e IPA y la flexión inicial del grafeno que lo separa de la superficie se le atribuyó a la tensión superficial. Por último, se simula el sistema defectuoso apoyado sobre una capa de HMDS en SiO<sub>2</sub>, en este caso, el plegado se inicia, sin embargo, la interacción entre el grafeno y HMDS es más fuerte en comparación con la interacción agua-grafeno y por esta razón el plegado no ocurre (Figura 7F).

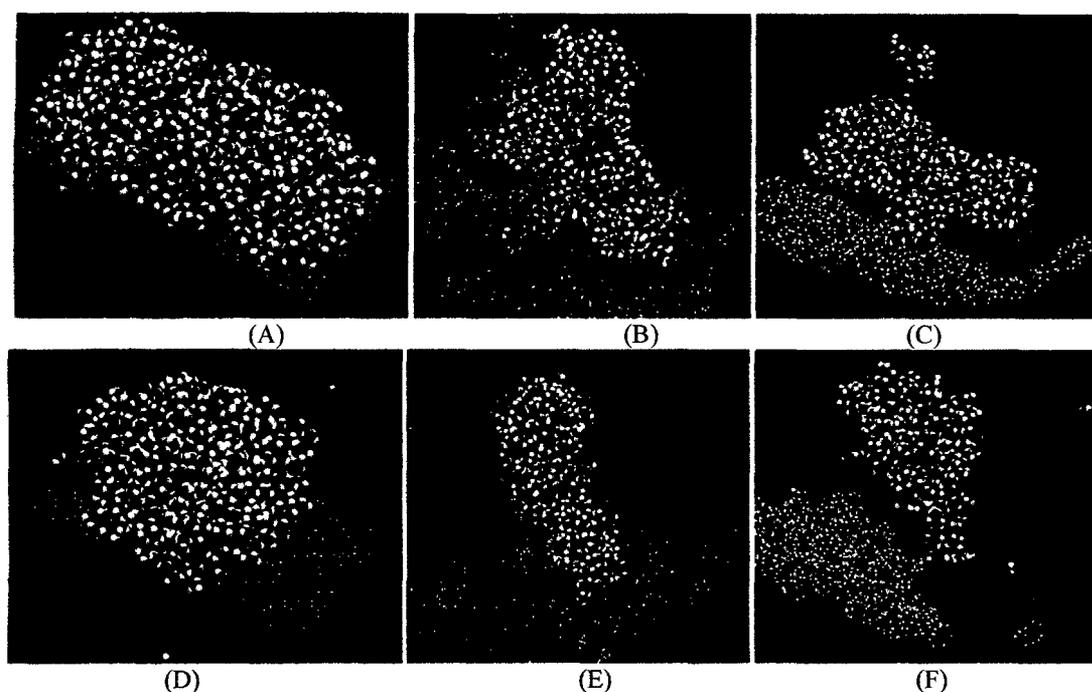


**Figura 7.** Interacción de la estructura en forma de flor de grafeno con una nano-gota sobre  $\text{SiO}_2$  (A), sobre una capa de IPA apoyada en  $\text{SiO}_2$  (B), y sobre una capa de HMDS apoyado en  $\text{SiO}_2$  (C). La interacción del sistema en forma de flor defectuoso sobre  $\text{SiO}_2$  (D), sobre la capa IPA apoyada en  $\text{SiO}_2$  (E), y sobre la capa de HMDS soportado en  $\text{SiO}_2$  (F).

También se realizan simulaciones de la estructura de doble-lamina sobre  $\text{SiO}_2$ , sobre una capa de IPA soportado en  $\text{SiO}_2$ , y sobre una capa de HMDS soportado en  $\text{SiO}_2$ ; como en el caso de la estructura con forma de una flor. Cuando la geometría inicial está en contacto directo con el sustrato, el plegado no se produce (Figura 8A-C). Este resultado es esperado porque la gran superficie de la estructura de doble-lamina interactúa fuertemente con la superficie del sustrato y la interacción de van der Waals entre el grafeno y la nano-gota de agua no puede superar la atracción con el sustrato.

También realizamos simulaciones de la estructura de doble-lamina posicionado a 5 Å del sustrato, como en el caso de la estructura en forma de flor, para todos los sustratos anteriores analizados. Cuando el sistema defectuoso está soportado sobre  $\text{SiO}_2$ , a pesar del hecho de que el plegado del sistema de doble-lamina se produce en un tiempo más corto que en el sistema en forma de flor, la interacción con la superficie de  $\text{SiO}_2$  es más fuerte y no permite el plegado como se muestra en la Figura 8D. Para el sistema defectuoso apoyado sobre una capa de IPA en  $\text{SiO}_2$ , como en el caso del sistema en forma de flor, el proceso de

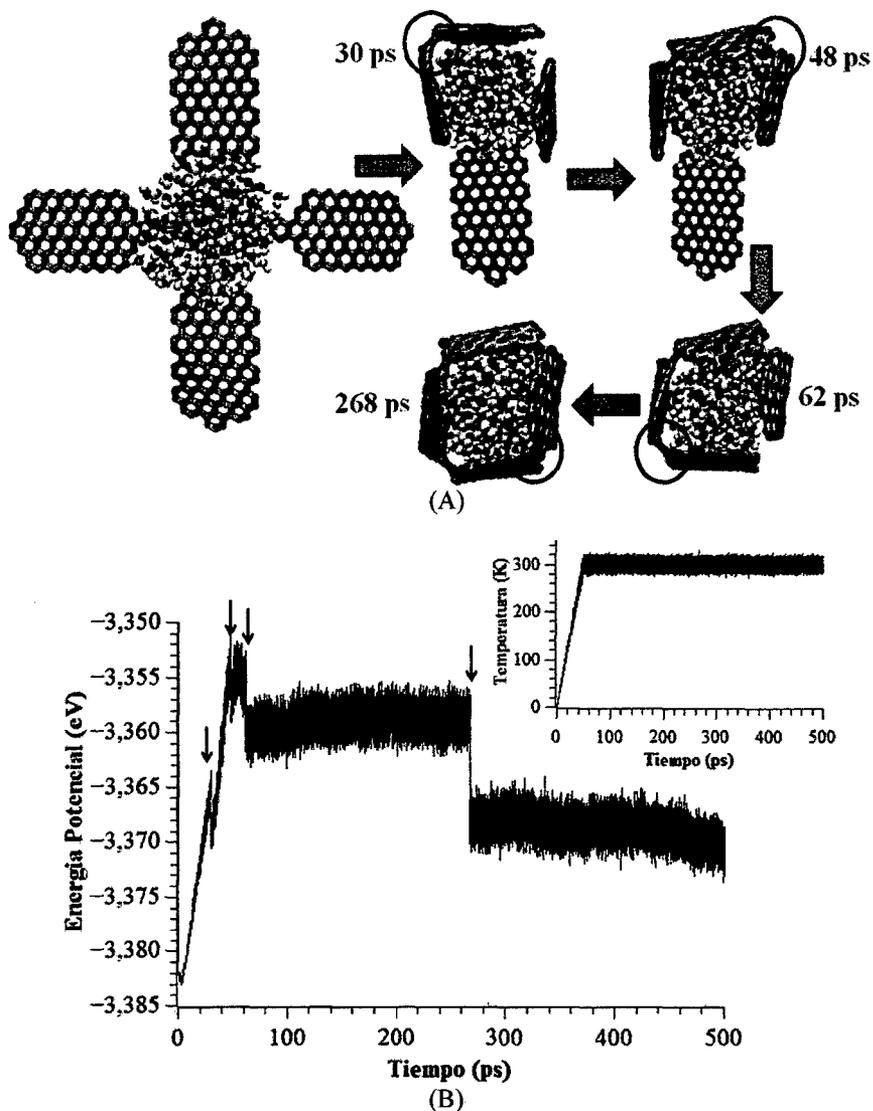
plegado se produce (Figura 8E). Finalmente, en el sistema defectuoso apoyado sobre una capa de HMDS en  $\text{SiO}_2$ , la interacción de van der Waals entre la nano-gota de agua y la gran superficie del grafeno supera la interacción entre el grafeno y HMDS, permitiendo el plegado de grafeno (Figura 8F). El carácter hidrófobo del HMDS no permite que la nano-gota de agua pierda su forma de gota favoreciendo el proceso de plegado. Esta última prueba demuestra la importancia de seleccionar la geometría adecuada de la estructura de grafeno, el tamaño correcto de nano-gota agua, y el sustrato correcto con el fin de controlar el proceso de plegado de nano-estructuras de grafeno.



**Figura 8.** Interacción de la estructura de doble-lamina con una nano-gota de agua sobre  $\text{SiO}_2$  (A), sobre una capa de IPA soportado sobre  $\text{SiO}_2$  (B), y sobre una capa de HMDS soportado sobre  $\text{SiO}_2$  (C). La interacción del sistema de doble-lamina defectuoso sobre  $\text{SiO}_2$  (D), sobre la capa de IPA apoyada en  $\text{SiO}_2$  (E), y sobre la capa de HMDS soportado en  $\text{SiO}_2$  (F).

Analizando el sistema conformado por la flor de grafeno y la nano-gota, observamos que es posible encapsular moléculas de agua. Esto podría ser útil si junto con las moléculas de agua podríamos encapsular drogas para uso terapéutico. Con este propósito el primer paso fue ver si el sistema de encapsulado podría ser mas estable. Esto se podría conseguir

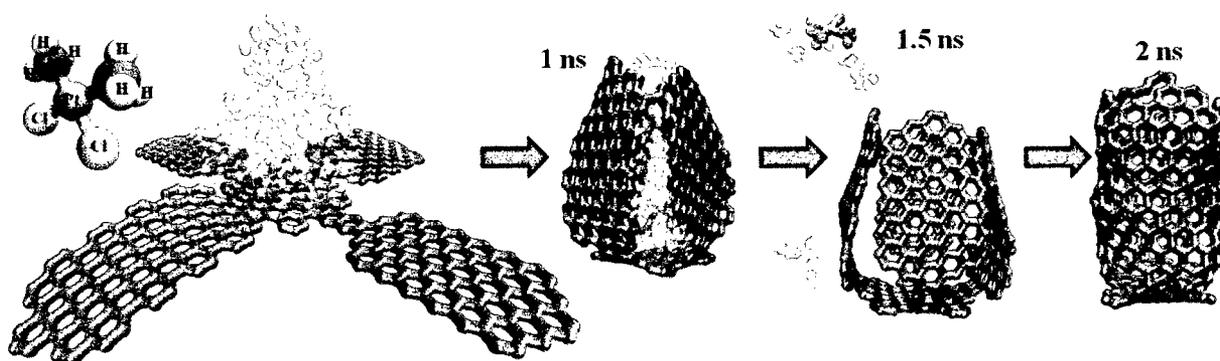
formando enlaces covalentes entre los pétalos de la flor de grafeno para asegurarnos que la estructura no perderá su forma. Para ver si el sistema puede formar estos enlaces de manera natural simulamos el sistema en un potencial reactivo como es el potencial de Tersoff, que esta especialmente formulado para sistemas formados con átomos de carbono. Como se observa en la Figura 9A el proceso de plegado simulado con el potencial de Tersoff promueve la formación de enlaces covalentes. Después de 30 ps se forma el primer enlace, luego otro enlace es formado a los 48 ps y otro a los 62 ps. Finalmente se forman dos enlaces simultáneamente a los 268 ps. Analizando la energía potencial del sistema durante el proceso, observamos en la Figura 9B que cada vez que se forma un enlace covalente la energía disminuye y se observa que cuando se forman dos enlaces simultáneamente como ocurre a los 268 ps de simulación la energía potencial disminuye considerablemente estabilizando aun mas el sistema. Esto demuestra que la nano-capsula de carbono es bastante estable, y tomando en cuenta que el enlace carbono-carbono es muy fuerte, podemos inferir que la estructura de grafeno en forma de capsula se puede mantener estable una vez formado y puede ser utilizado como capsula para transportar y administrar drogas terapéuticas. En la simulación se observo que al cabo de 500 ps el sistema de la capsula con el agua en su interior es estable, sin embargo si queremos usar la capsula para administrar drogas es necesario tener un mecanismo en el cual el contenido pueda ser liberado. Esto puede lograrse calentando la nano-capsula, realizamos simulaciones donde se calienta la capsula y se pudo demostrar que las moléculas de agua son expulsadas de la capsula a una temperatura de  $356 \pm 2$  K, dicha temperatura puede parecer excesiva dentro del cuerpo humano, pero si consideramos la escala nanométrica de la capsula, esta temperatura se puede alcanzar fácilmente con calentamiento con laser pulsado sin ocasionar daños a las células vecinas.



**Figura 9.** Simulación del plegado de la estructura de grafeno en forma de flor, formando una nano-capsula, los círculos negros muestran la formación de enlaces covalentes (A). Evolución de la energía potencial durante el proceso de plegado de la estructura de grafeno en forma de flor, las flechas rojas muestran los puntos donde un enlace covalente es formado (B).

Para probar si es posible encapsular drogas, usamos como prueba Cisplatin que es una droga de quimioterapia basada en platino, usada para tratar varios tipos de cáncer, que incluyen sarcomas, carcinomas y linfomas. Fue una de las primeras drogas anticancerígenas, esta droga reacciona in vivo uniéndose al ADN de la célula cancerígena causándole apoptosis (muerte programada de la célula). Simulamos el proceso de encapsulado del Cisplatin así como el proceso de liberación de la droga. La primera parte de la simulación comprende el proceso de encapsulado y estabilización del sistema, como se observa en la Figura 10 el

sistema conteniendo el Cisplatin tiene un proceso de plegado similar al sistema con solo agua, luego del plegado el sistema es estabilizado a 300 K. Después de 1 ns, el sistema ya se encuentra estable con la droga en su interior y estabilizado por los enlaces Carbono-Carbono de la capsula. Seguidamente simulamos el proceso de liberación de la droga, para esto calentamos el sistema, y como se observa en la Figura 10 al cabo de 0.5 ns de calentamiento se produce la liberación del Cisplatin, también se observo en la simulación que si seguimos el calentamiento una vez que la droga es liberada la capsula forma muchos mas enlaces (15 enlaces mas) volviéndola mucho mas estable, esto es útil para el proceso de eliminación de la capsula, ya que al ser mas estable es muy poco probable que interactúe con su medio ambiente, que en este caso sería el cuerpo del paciente.



**Figura 10.** Dinámica del proceso de encapsulado y del proceso de liberación del Cisplatin. En la parte superior izquierda se muestra el Cisplatin.

### 3.4. Conclusiones

Hemos estudiado el plegamiento de estructura en forma de flor de grafeno y de una estructura formada por dos laminas de grafeno que es impulsado por la fuerza vdW entre los átomos de carbono y moléculas de agua. Se propuso y se demostró que es posible plegar estructuras de grafeno en suspensión, siendo este un caso mas realista que el de una sola estructura suspendida. Se hallo que en un sistema suspendido de grafenos en forma de flor que interactúa con nano-gotas de agua, el 40% llega a formar nano-capsulas, un 20% permanece inalterable, y el 40% restante sufre deformaciones no deseadas. También, para el

caso de la estructura de doble-lámina encontramos que la probabilidad de tener un plegado uniforme es menor del 20%. Se propuso que es posible plegar estructuras de grafeno soportadas sobre un sustrato y se demostró que las interacciones intermoleculares entre una nano-estructura de grafeno y un sustrato de  $\text{SiO}_2$  son lo suficientemente fuertes para evitar que el proceso de plegado. También hemos demostrado que la gran superficie de contacto de un sistema libre de defectos de grafeno apoyado sobre una capa de IPA o HMDS en  $\text{SiO}_2$  no permite el plegado de grafeno. Sin embargo, cuando tenemos un sistema defectuoso sobre una capa de IPA soportado en  $\text{SiO}_2$ , la interacción agua-grafeno supera la interacción sustrato-grafeno promoviendo el proceso de plegado. Además, cuando se utiliza un sustrato hidrófobo de HMDS y la geometría correcta de grafeno con una gran superficie y con el tamaño de nano-gota adecuada, el plegamiento puede ocurrir. En resumen, ya sea por medio del plegado por suspensión de grafeno o con una adecuada selección de sustrato, la geometría de grafeno, y el tamaño de nano-gota; es posible promover el proceso de plegado de grafeno. Esto crea la posibilidad de fabricar de manera controlada cápsulas, pergaminos, sándwiches y anillos basados en grafeno. Finalmente se propuso y se demostró que es posible usar las nano-capsulas de carbono para encapsular drogas, estas capsulas pueden ser transportadas de manera estable y luego pueden liberar su contenido cuando se aplica calor a la zona donde se quiere liberar el contenido. Esto hace las nano-capsulas de carbono perfectas para su uso terapéutico.

## CAPITULO IV

### DISPOSITIVOS VIBRONICOS EN BASE A GRAFENO

#### 4.1. Introducción

NEMS son dispositivos que son investigados y se encuentran en muchos campos hoy en día [14, 19-21, 57]. El rendimiento del dispositivo mejora a medida que aumenta la frecuencia de resonancia y disminuye la masa del NEMS, por lo que los investigadores están trabajando para desarrollar NEMS cada vez más pequeños, sin embargo, el máximo rendimiento de estos dispositivos aún está por lograrse. Este rendimiento definitivo se puede lograr con el desarrollo de NEMS de 1D y 2D, que se fabrican a partir de nanotubos de carbono y grafeno respectivamente.

Una caracterización de resonadores de grafeno fue hecha por Bunch *et al.* [15]. En su trabajo midieron la amplitud y la frecuencia en laminas de grafeno suspendidas y se observaron múltiples resonancias con el modo fundamental de vibración que varía entre 1 y 170 MHz. También encontraron que hay oscilaciones presentes sin ser impulsadas desde el exterior. Estas oscilaciones son vibraciones térmicas naturales y son intrínsecas de las láminas de grafeno.

También, Seminario *et al.* [22-24] han demostrado el uso de modos de vibración intrínsecas para el transporte de información a través de moléculas. En su método, que forma parte del escenario llamado “Vibronica” porque utiliza modos vibracionales como portador, la señal es modulada en un portador en el rango de terahertz que corresponde a una frecuencia resonante intrínseca de una molécula y se recupera mediante técnicas de procesamiento digital de señales.

En este trabajo se estudia las oscilaciones naturales de pequeñas cintas de grafeno que pueden ser utilizados en varios tipos de dispositivos tales como NEMS, que a escalas muy

pequeñas se considera un dispositivo vibrónico. Como se demuestra en este trabajo, estos dispositivos vibrónicos pueden ser utilizados como sensores y generadores de THz, y también tienen el potencial para formar dispositivos capaces de codificar, de transferir y procesar la información [22-24].

#### 4.2. Metodología

Para modelar los dispositivos vibrónicos de grafeno y su interacción con otras moléculas, llevamos a cabo simulaciones de dinámica molecular clásica mediante el programa LAMMPS [39]. Las estructuras de grafeno se modelan utilizando el potencial de Tersoff [25-28], los parámetros utilizados para los dispositivos de grafeno se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Parámetros Tersoff utilizados para simular los dispositivos vibrónicos de grafeno.

Parametro	Valor	Parametro	Valor
$M$	3	$B$	346.7 eV
$\Gamma$	1	$R$	1.95 Å
$\lambda_3$	0.0 Å <sup>-1</sup>	$D$	0.15 Å
$C$	38049	$\lambda_1$	3.4879 Å <sup>-1</sup>
$D$	4.3484	$A$	1393.6 eV
$H$	-0.57058	$B$	1.5724x10 <sup>-7</sup>
$N$	0.72751	$\lambda_2$	2.2119 Å <sup>-1</sup>

Para el estudio de la interacción de los dispositivos vibrónicos con moléculas, se utilizan como prueba moléculas de agua y moléculas de IPA, y éstos se modelan usando el campo de fuerza CHARMM [29]. Para el agua, tenemos que la constante de fuerza de enlace y la distancia de equilibrio para el enlace oxígeno-hidrógeno es de 450 kcal/mol y 0,957 Å, respectivamente, también la constante de fuerza de ángulo es de 55 kcal/mol y el ángulo de equilibrio es 104,5 °. Para el IPA, los parámetros de enlace se enumeran en la Tabla 7. Los parámetros intermoleculares para todas las moléculas están listados en la Tabla 8.

**Tabla 7.** Parámetros de enlace y ángulo utilizados para simular el IPA.

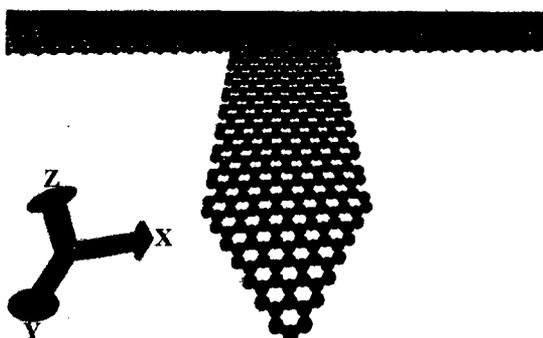
Tipo de enlace	Constante de fuerza (kcal/mol)	Distancia de enlace (Å)	Tipo de ángulo	Constante de fuerza (kcal/mol)	Angulo (°)
C-C	222.5	1.500	C-C-C	53.35	111.5
C-H	309.0	1.111	C-C-H	34.50	110.1
C-O	428.0	1.420	C-C-O	75.70	110.1
O-H	545.0	0.960	C-O-H	57.50	106.0
			H-C-H	35.50	109.0
			H-C-O	45.9	108.9

**Tabla 8.** Parámetros de Lennard-Jones utilizados para simular los dispositivos vibrónicos de grafeno y las moléculas que interactúan (el agua y el IPA). Para el IPA el tipo de átomo llamado HO representa el hidrógeno unido al átomo de oxígeno, también las cargas para H y C varían dependiendo de la posición y se puede ver en la Figura 2 [58].

Modelo	Tipo de átomo	$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	$q_i$ ( $e^+$ )
Grafeno	C	-0.070	3.550	0.0
H <sub>2</sub> O	O	-0.152	3.151	-0.834
	H	-0.046	0.400	0.417
IPA	C	-0.020	4.054	~ -0.3 [58]
	H	-0.022	2.352	~ 0.166 [58]
	O	-0.152	3.154	-0.627
	H-O	-0.046	0.400	0.399

Para construir los archivos de entrada de los dispositivos vibrónicos de grafeno usamos Packmol [49], Ampac GUI 9 y software casero. Los dispositivos simulados son pequeñas cintas vibrónicas de grafeno conectados en un extremo a una lámina de grafeno más grande y libre en el otro extremo (Figura 11). Este tipo de estructura puede ser fabricado por litografía a partir de laminas de grafeno mas grandes, y con las técnicas experimentales actuales las cintas pueden ser tan pequeños como 2,5 nm de ancho [59-61]. En nuestro modelo, la lamina de grafeno grande en un extremo está representado por una estructura de grafeno de  $1,6 \times 15,6 \text{ nm}^2$  con una cinta grafeno en el medio. Veinte diferentes estructuras de grafeno se modelan, donde el tamaño de las cintas varía como se muestra en la Tabla 9. Las coordenadas internas "z" de los átomos son monitoreadas durante las simulaciones, por medio de algoritmos internos del programa LAMMPS, y de esta manera podemos calcular la frecuencia de los modos vibracionales de flexión de cada cinta de grafeno (Figura 11). Las simulaciones comienzan con una minimización de energía, seguido por una rampa de

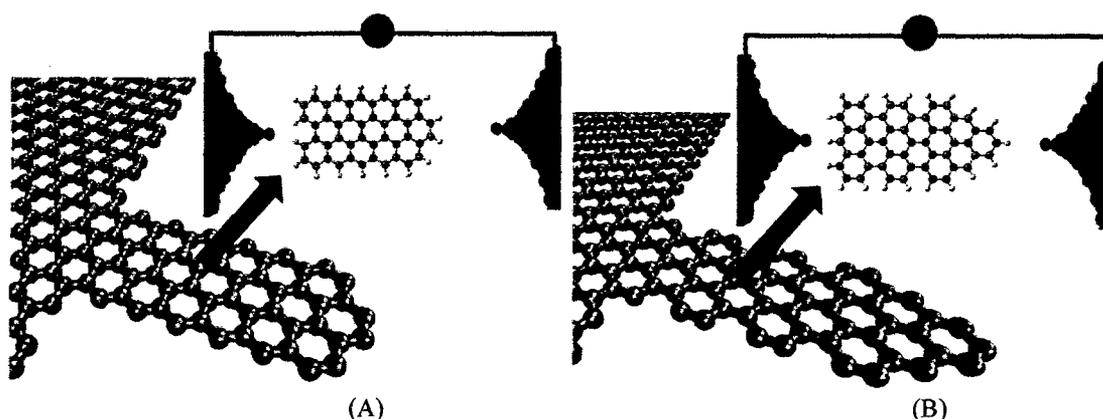
temperatura de 1 K a 300 K. A continuación, los sistemas se mantienen a 300 K por 0,3 ns, tiempo en el cual las estructuras alcanzan el equilibrio; una vez que el sistema está en equilibrio la medición de frecuencia se lleva a cabo por 10 ns. Para la prueba de la interacción entre los dispositivos vibrónicos de grafeno y las moléculas agua y las moléculas del IPA, se tiene un alcance del campo de fuerza interior y exterior de 75 y 80 Å, respectivamente. En las simulaciones, después de que el sistema alcanza 300 K, se esperan 0,5 ns antes de medir la frecuencia por 10 ns. Todas las simulaciones se llevan a cabo con un paso de tiempo de 1 fs y termostato Berendsen [62] con un tiempo de amortiguación de 100 fs.



**Figura 11.** Modelo usado para simular un dispositivo vibrónico de grafeno.

Para el cálculo de las propiedades eléctricas de los dispositivos vibrónicos de grafeno, se utilizó el software comercial llamado Gaussian [63], y dos modelos son considerados uno con borde de sillón y otro con borde de zig-zag, ambos conectados a través de átomos de oro que representan los electrodos como se ve en la Figura 12. Las estructuras están optimizadas por la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando la funcional híbridas B3PW91 [46, 47], el conjunto base 6-31G(d) [48] se utiliza para el carbono y el hidrógeno y el conjunto base Laboratorio Nacional de Los Alamos (LANL2DZ) [64, 65] y los potenciales efectivos de core para los átomos de oro [66] (Apéndice A). En la Figura 12 se muestra las estructuras finales, que son un claro ejemplo del proceso de optimización. Se utiliza un umbral de

convergencia en la matriz de densidad de  $10^{-6}$  y  $10^{-8}$  para la media cuadrática y el máximo error en matriz de densidad entre iteraciones, respectivamente. Para calcular las curvas de voltaje y corriente de las cintas de grafeno, se utiliza un programa desarrollado por nuestro grupo llamado GENIP [35, 67, 68]. Este programa es una combinación de teoría del funcional de la densidad y la función de Green, los formalismos combinados toma en cuenta los estados discretos de los sistemas moleculares y los estados continuos de los contactos de oro.



**Figura 12.** Las cintas de grafeno con borde en zig-zag (A) y con borde en forma de sillón (B), con sus respectivos modelos utilizados para las simulaciones de dinámica molecular y para el cálculo del transporte eléctrico.

### 4.3. Resultados

Calculamos las frecuencias de resonancia de veinte modelos de dispositivos vibrónicos de grafeno, y hasta cuatro picos pueden ser identificados. El pico de frecuencia más baja que es también el de mayor amplitud se asocia con el modo fundamental de vibración. La Tabla 9 muestra las dimensiones y las frecuencias calculadas para cada uno de los veinte dispositivos vibrónicos. A partir de estos resultados, podemos observar que mientras más pequeña sea las cintas de grafeno más alta es la frecuencia de resonancia. La mayor frecuencia calculada es 0,2 THz, que está dentro del rango de operación de la tecnología de THz, que se define por la gama de frecuencias entre 0,1 y 10 THz [69].

**Tabla 9.** Dimensiones de los dispositivos vibrónicos de grafeno, su frecuencia de resonancia fundamental ( $f_0$ ), y la primera ( $f_1$ ), segunda ( $f_2$ ) y tercera ( $f_3$ ) frecuencia de resonancia.

Ancho (Å)	Largo (Å)	$f_0$ (THz)	$f_1$ (THz)	$f_2$ (THz)	$f_3$ (THz)
7.3	14.6	0.0586	0.1110	0.1458	0.1929
7.3	21.8	0.0421	0.1093	0.1333	0.1792
7.3	29.1	0.0238	0.0992	0.1161	0.1605
7.3	36.4	0.0158	0.0748	0.1115	0.1428
12.1	24.2	0.0323	0.1083	0.1257	0.1686
12.1	36.4	0.0155	0.0768	0.1123	0.1483
12.1	48.5	0.0093	0.0480	0.1073	0.1186
12.1	60.6	0.0060	0.0330	0.0835	0.1111
17.0	33.9	0.0202	0.0902	0.1143	0.1586
17.0	50.9	0.0094	0.0499	0.1089	0.1225
17.0	67.9	0.0049	0.0272	0.0766	0.1101
17.0	84.9	0.0036	0.0195	0.0522	0.0981
21.8	43.6	0.0113	0.0575	0.1107	0.1368
21.8	65.5	0.0055	0.0308	0.0806	0.1110
21.8	87.3	0.0033	0.0192	0.0492	0.0902
21.8	109.1	0.0022	0.0130	0.0325	0.0630
26.7	53.3	0.0088	0.0464	0.1068	0.1164
26.7	80.0	0.0037	0.0211	0.0565	0.1010
26.7	106.7	0.0021	0.0131	0.0323	0.0660
26.7	133.4	0.0013	0.0088	0.0244	0.0440

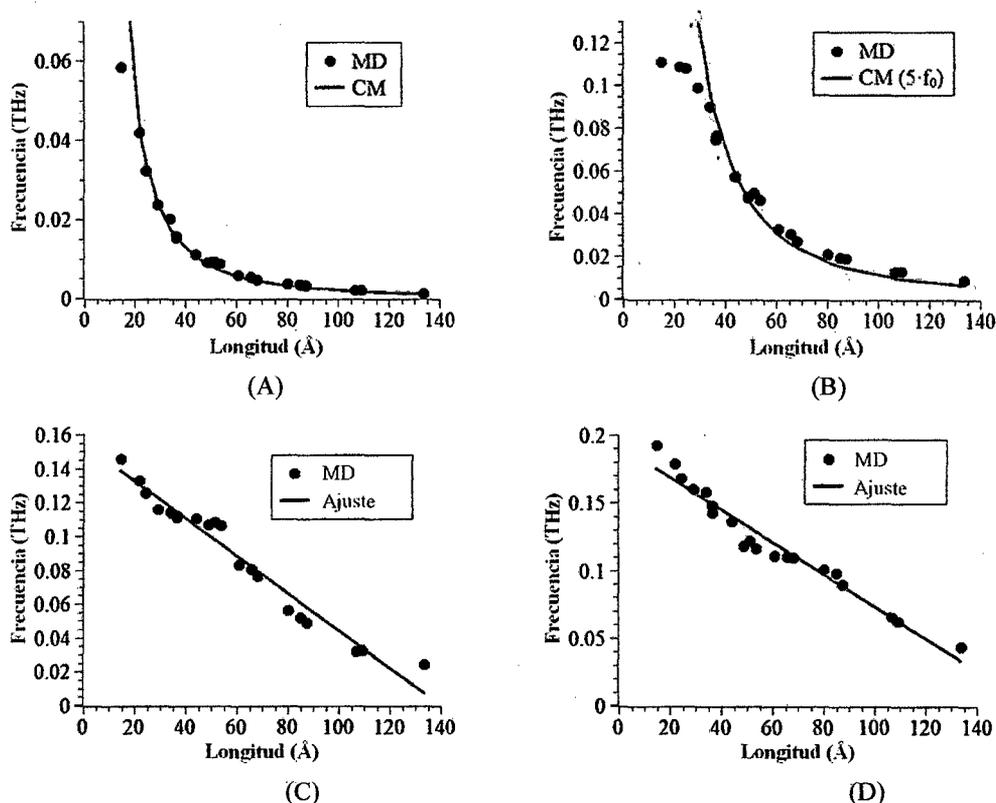
En el modelo de mecánica clásica para resonadores la frecuencia de resonancia fundamental  $f_0$  se define como [15]:

$$f_0 = A(E/\rho)^{1/2} t/L^2 \quad (32)$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $\rho$  es la densidad de masa,  $A$  es el coeficiente de sujeción, y  $t$  y  $L$  son el espesor y la longitud de la cinta grafeno respectivamente. La Figura 13A muestra los valores de la frecuencia fundamental de resonancia ( $f_0$ ) de las veinte cintas de grafeno modeladas en este trabajo, y también la curva del modelo de mecánica clásica (CM). Para el modelo de mecánica clásica el módulo de Young tiene un valor de 1 TPa [7]. Para la densidad tenemos en cuenta la densidad de grafito, que es de 2200 kg/m<sup>3</sup> y el espesor se considera el diámetro de van der Waals de carbono, que es 3,4 Å. El coeficiente de fijación "A" en nuestro caso es 0.028 (obtenido del ajuste), este valor puede variar en los

experimentos en función del material en el que se fija el grafeno, en nuestro caso la fijación se modela como una fila de átomos fijos en el borde de la lámina grande de grafeno.

De la Figura 13A, podemos ver que existe una buena concordancia entre los valores obtenidos por las simulaciones de dinámica molecular y los valores calculados a partir de mecánica clásica. Para longitudes superiores a 30 Å, la primera frecuencia resonante ( $f_1$ ) tiene una tendencia similar a  $f_0$ , donde  $f_1$  es aproximadamente 5 veces  $f_0$  ( $f_1 \approx 5f_0$ ), como se muestra en la curva de la Figura 13B. Para el caso de las frecuencias de resonancia 2 y 3 ( $f_2$  y  $f_3$ ), podemos ver en la Figura 13C y en la Figura 13D que no siguen una tendencia similar a la  $f_0$ . Ellos siguen una tendencia casi lineal a partir de la cual podemos hacer una regresión lineal y extraer relaciones empíricas:  $f_2 = -0.0011L + 0.155$  y  $f_3 = -0.0012L + 0.193$  ( $f_i$  en THz y  $L$  en Å), con valores R-cuadrado de 0,96 y 0,95, respectivamente. Se sugiere que la reducción en los valores de  $f_1$  en las pequeñas cintas de grafeno y la tendencia lineal para  $f_2$  y  $f_3$  se puede atribuir al acoplamiento de los modos de vibración entre la lámina de grafeno grande y las cintas de grafeno.



**Figura 13.** Frecuencia vs longitud para  $f_0$  (A),  $f_1$  (B),  $f_2$  (C) y  $f_3$  (D), así como la comparación con CM para  $f_0$  (A) y  $f_1$  (B), así como el ajuste lineal para  $f_2$  (C) y  $f_3$  (D).

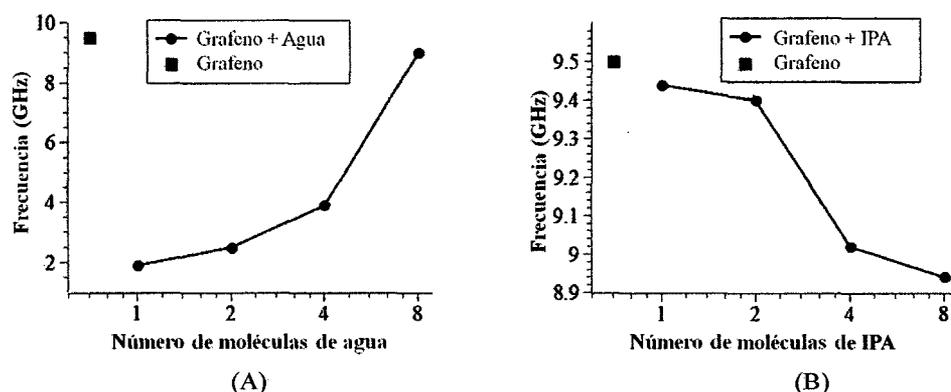
Para probar el uso de estas cintas de grafeno como un sensor molecular, se simula la interacción de una cinta de grafeno con moléculas de agua y moléculas de IPA. La cinta de grafeno utilizada para la prueba es de 17,0 Å de ancho y 50,9 Å de largo. Para probar la sensibilidad de este dispositivo vibrónico grafeno a la presencia de moléculas en su medio ambiente, se mide el cambio en la frecuencia de vibración fundamental para un grupo de moléculas de agua y de IPA. Figura 14 muestra la frecuencia fundamental en función del número de moléculas de agua e IPA que interactúan con la cinta grafeno, así como el valor de la frecuencia cuando la cinta está sola. Podemos ver que para ambas moléculas existe una tendencia completamente distinta, mientras que para el agua la frecuencia aumenta a medida que el número de moléculas de agua en contacto con el dispositivo vibrónico aumenta, para el IPA la frecuencia disminuye a medida que aumenta el número de moléculas del IPA.

Sugerimos que este fenómeno se debe a las características químicas de cada molécula. Para el caso del agua, tenemos un solvente polar que tiene una interacción atractiva muy fuerte entre las moléculas de agua (Coulomb y vdW) y tiene un calor de vaporización de 2,27 MJ/kg. Una molécula de agua cuando está en contacto con el grafeno se pega a la superficie y no se evapora, esta fuerte interacción entre la molécula de agua y el grafeno se refleja en el gran cambio en la frecuencia de resonancia. Cuando el número de moléculas de agua se incrementa, algunas de las moléculas de agua se desprenden de la superficie de grafeno y el tiempo de contacto entre el agua y grafeno se reduce; las moléculas de agua prefieren la interacción con otras moléculas de agua que con la superficie grafeno. Esto se refleja en un aumento en la frecuencia de resonancia a medida que el número de moléculas de agua se incrementa. En el caso del agua, podemos ver que las interacciones vdW juegan un papel importante en el cambio de la frecuencia de resonancia en el dispositivo vibrónico aumentando considerablemente la sensibilidad del sensor molecular. El cambio en la frecuencia debido al cambio de la masa por la presencia de agua en el resonador, como un clásico NEMS opera, es de alrededor de 0,007 GHz para una molécula de agua, podemos ver que es insignificante en comparación con el cambio en la frecuencia debido a las interacciones vdW.

Para el caso de IPA, tenemos un solvente no polar, donde la interacción atractiva entre las moléculas de IPA es principalmente debido a las interacciones vdW y tiene un calor de vaporización de 0,66 MJ/kg, que es mucho menor que el de agua. Las moléculas de IPA no se adhieren a la superficie de grafeno como las moléculas de agua, pero interactúan por cortos períodos de tiempo comportándose como vapor sin haber una interacción preferencial entre las moléculas de IPA como es el caso de las moléculas de agua. En este caso, el cambio en la frecuencia es debido a las interacciones vdW y el cambio de masa en el dispositivo vibrónico, sin embargo los efectos de vdW se vuelve más fuerte que el efecto de la masa a medida que

el número de moléculas aumenta, por ejemplo, el cambio en la frecuencia debido a la masa con una molécula de IPA es de aproximadamente 0,02 GHz y el cambio total es de 0,06 GHz, y el cambio en la frecuencia debido a la masa de 8 moléculas de IPA es de alrededor de 0,18 GHz y el cambio total es de 0,56 GHz.

Con el análisis de estos dos tipos de moléculas, podemos ver que un dispositivo vibrónico de grafeno, como el descrito, es un sensor molecular muy sensible que puede detectar no sólo las moléculas individuales, pero también puede distinguir el tipo de molécula que está detectando. Sin embargo, se necesitan más estudios para estudiar cómo otras moléculas afectarán y cambiarán las frecuencias de resonancia en las pequeñas cintas de grafeno.



**Figura 14.** Frecuencia versus número de moléculas de agua (A) y moléculas de IPA (B). El cuadrado rojo representa la frecuencia del sensor vibrónico grafeno cuando no hay moléculas en contacto.

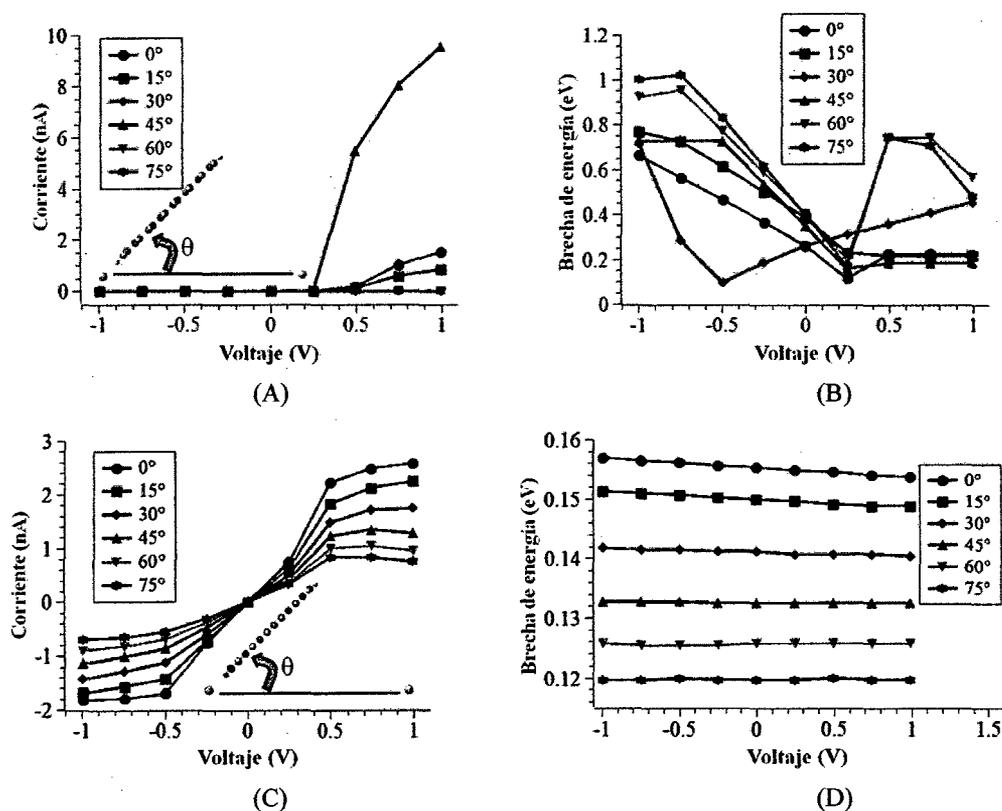
#### 4.4. Transporte eléctrico en grafeno

Calculamos el transporte eléctrico a través del dispositivo vibrónico de grafeno mientras este vibra. Esta vibración está representada por un cambio en el ángulo entre el plano de la cinta grafeno y la línea en la que los electrodos de oro están contenidos. Hay dos tipos de cintas de grafeno que se consideran en este estudio, uno con bordes en zig-zag y otro con bordes de sillón.

Para poder realizar el cálculo con el programa GENIP (Apéndice B), primero se optimiza la estructura bajo la influencia del campo eléctrico al que estaría expuesto cuando existe una diferencia de potencial entre los electrodos, usando el programa "Gaussian". Cada una de estas optimizaciones nos proporciona información sobre las propiedades electrónicas de las cintas de grafeno a cierto voltaje. Luego usando la información de la matriz Hamiltoniana de cada optimización, los niveles energéticos continuos de los contactos y el programa GENIP podemos calcular la corriente eléctrica con respecto al voltaje aplicado como se observa en la Figura 15.

Para el caso de los bordes de sillón, el modelo es de 19.2 Å de ancho y 7,3 Å de largo (Figura 12B). Esta estructura optimizo para la multiplicidad de spin triplete por ser la más estable energéticamente. La Figura 15A-B muestra las curvas de corriente-voltaje de la cinta con borde de sillón, como podemos ver, hay un comportamiento rectificador para los ángulos 0°, 15° y 45°. Se sugiere que este comportamiento se produce por la forma de la cinta donde la polarización de la cinta bajo potencial positivo es más favorable que bajo un potencial negativo promoviendo que el transporte de electrones sea "más fácil" en una dirección. Otra forma de explicar este comportamiento es analizando el HOMO-LUMO o la brecha de energía del dispositivo (obtenido de los cálculos DFT) bajo varios voltajes. Como se muestra en la Figura 15B, para ángulos de 0°, 15° y 45° de la brecha de energía es más pequeña en la región de potencial positivo que para los otros ángulos, siendo la brecha más pequeña brecha a 45°; esto se refleja en la alta corriente en este ángulo. En este tipo de dispositivos, dos características principales determinan la conductividad del dispositivo: una es la probabilidad de tunneling de la cinta grafeno hacia el contacto, en general esta probabilidad disminuye a medida que el ángulo aumenta, y el otro es la brecha de energía. En el caso de las cintas con bordes de sillón, la brecha de energía desempeña el papel fundamental en la determinación de la conductividad del dispositivo.

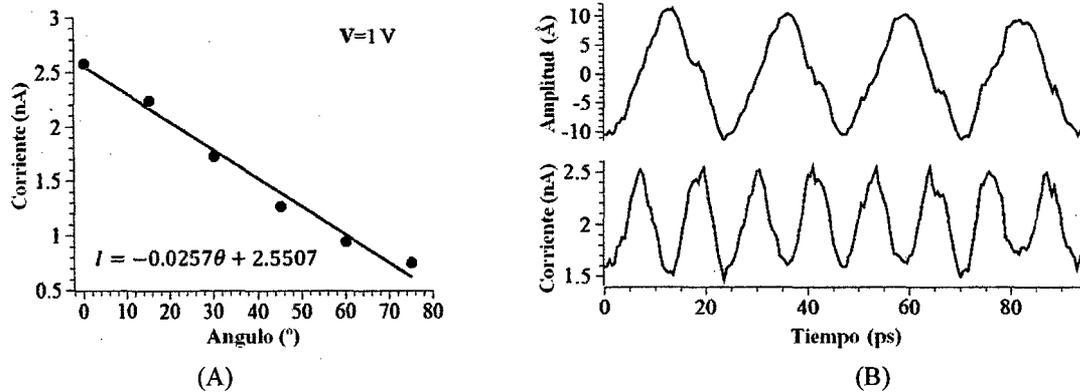
Las cintas en zigzag tienen un comportamiento diferente en comparación con las cintas con borde de sillón como se muestra en la Figura 15C. En primer lugar, esta estructura, de 7,1 Å de ancho y 17,2 Å de largo (Figura 12), llega a la convergencia con la multiplicidad de spin singlete. Este dispositivo en zigzag también presenta una conducción favorable en una dirección pero no es tan evidente como en el caso de la cinta con borde de sillón. La Figura 15D muestra que la brecha de energía no cambió dramáticamente cuando se aplica un voltaje. También podemos ver una disminución monótona de la brecha de energía a medida que el ángulo entre la cinta grafeno y los contactos aumenta, sin embargo, esto no determina la conductividad del dispositivo. Lo que determina las propiedades eléctricas de este dispositivo vibrónico es la disminución de la probabilidad de tunneling, a medida de que el ángulo aumenta, como se ve en la Figura 15C, menor es la corriente a través del dispositivo.



**Figura 15.** Curvas corriente-voltaje del dispositivo vibrónico de grafeno con borde de sillón (A) y con borde en zigzag (C). HOMO-LUMO o brecha de energía en función de la tensión aplicada en el dispositivo vibrónico de grafeno con borde de sillón (B) y con borde en zigzag (D).

El dispositivo vibrónico con borde en zigzag tiene la característica de que en un determinado voltaje de la corriente en el dispositivo es proporcional al ángulo entre el plano de la cinta de grafeno y el de los electrodos, que es al mismo tiempo proporcional a la amplitud de la oscilación. Esta característica del dispositivo en zigzag se puede utilizar para muchos propósitos, por ejemplo, para leer la información que ha sido transportada a través de una lamina de grafeno como una señal vibracional codificada, también para leer los cambios de frecuencia en el sensor molecular de grafeno de una manera mas sencilla y compacta que el uso de la detección óptica. Otra aplicación de este dispositivo puede ser la generación de señales eléctricas en THz utilizando los modos vibracionales intrínsecos de la cinta grafeno. Para probar el uso de la cinta grafeno como un generador de THz, se combina la información obtenida de las simulaciones de dinámica molecular con la información obtenida de los cálculos de transporte eléctrico de la cinta en zigzag.

Figura 16A muestra la corriente como una función del ángulo a 1 V para el dispositivo en zigzag, así como un ajuste de curva de donde se obtiene una relación empírica lineal entre el ángulo y la corriente. De esa relación, podemos calcular cómo la corriente cambiara cuando la cinta de grafeno vibra debido a la excitación térmica. Figura 16B muestra la amplitud de la oscilación y la corriente en función del tiempo, en este dispositivo vibrónico con bordes en zigzag, las frecuencias resonantes de la oscilación mecánica son  $f_1=0.043$  THz,  $f_2=0,107$  THz,  $f_3=0.129$  THz y  $f_4=0.167$  THz, y las frecuencias resonantes de las oscilaciones eléctricas son  $f_1=0,08$  THz,  $f_2=0,21$  THz,  $f_3=0,26$  THz y  $f_4=0,33$  THz, que están dentro del rango de operación de la tecnología THz.



**Figura 16.** Corriente en función del ángulo de un dispositivo vibrónico con borde en zig-zag a 1V (A). Amplitud de oscilación y de corriente en función del tiempo en un generador vibrónico de THz (B).

#### 4.5. Conclusiones

Hemos simulado la vibración térmica natural de varias cintas de grafeno y se calcularon sus frecuencias de resonancia. Se encontró que existe una buena concordancia entre las simulaciones de dinámica molecular y los modelos de mecánica clásica en el cálculo de la frecuencia de resonancia fundamental. También se encontró que la primera frecuencia de resonancia en el modelo del continuo sólo funciona para las cintas de grafeno con longitudes superiores a 30 Å y no funciona para las frecuencias de resonancia 2 y 3, para lo cual se calcularon las relaciones empíricas lineales de la frecuencia con la longitud de la cinta. Hemos demostrado el uso de las cintas de grafeno como sensor molecular con una sensibilidad muy alta que puede reconocer el tipo de molécula que detecta en función de su interacción de van der Waals y las propiedades químicas de la molécula. Este tipo de sensor tiene un gran potencial para formar una nueva generación de espectrómetros moleculares que no sólo detectan la masa de la molécula, sino también su composición química. Finalmente, utilizando un dispositivo de vibrónico grafeno con bordes en zigzag, se demostró que es posible generar de señales eléctricas en THz utilizando sus modos vibracionales intrínsecos que llegan a frecuencias de 0.3 THz. En resumen, se demuestra la gran variedad de aplicaciones de dispositivos vibrónicos de grafeno que se pueden utilizar en muchos campos de la tecnología y la ciencia.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

Este trabajo propone y estudia dos nuevos métodos de fabricación que permiten la formación de estructuras de grafeno de 2D y 3D. También hemos propuesto y estudiado nuevos dispositivos basados en grafeno. Hemos analizado el caso de una nano-capsula para administración de drogas terapéuticas. También, hemos estudiado dispositivos que forman parte de un nuevo escenario llamado "Vibronica", que puede ser complementario a la electrónica tradicional.

Como método de fabricación "bottom-up", hemos estudiado el plegamiento controlado de estructuras de grafeno impulsado por las interacciones moleculares con nanogotas de agua. Se demostró que es posible plegar estructuras de grafeno suspendidas por diferentes métodos experimentales como el pulverizado ultrasónico, siendo este un caso más realista que el de una sola estructura suspendida. Se halló que en un sistema suspendido de grafenos en forma de flor que interactúa con nanogotas de agua, el 40% llega a formar nanocapsulas, un 10% permanece inalterable, y el 40% restante sufre deformaciones no deseadas. También, para el caso de la estructura de doble-lámina encontramos que la probabilidad de tener un plegado uniforme es menor del 20%. Está demostrado que las interacciones intermoleculares entre una nano-estructura de grafeno y  $\text{SiO}_2$  son lo suficientemente fuertes para evitar que el proceso de doblado, también se demuestra que la gran superficie de contacto de un sistema libre de defectos de grafeno apoyado sobre una capa de IPA o HMDS sobre  $\text{SiO}_2$  no permite el doblado del grafeno. Sin embargo, cuando tenemos un sistema defectuoso sobre una capa de IPA en un sustrato de  $\text{SiO}_2$ , la interacción agua-grafeno supera la interacción sustrato-grafeno y se promueve el proceso de plegado. Cuando el sistema está soportado sobre un sustrato hidrófobo de HMDS y se utiliza la geometría correcta de grafeno,

con una gran área superficial, y el tamaño adecuado de nano-gota, el plegado se puede producir. La selección adecuada de sustrato, la geometría de grafeno, y el tamaño de la nano-gota permiten el plegado y se puede abrir la posibilidad de una fabricación controlada de cápsulas, pergaminos, sándwiches y anillos basados en grafeno.

También, se demostró que es posible usar las nano-capsulas de carbono para encapsular drogas, como es el caso del Cisplatino que fue usado como molécula de prueba en este trabajo, estas nano-capsulas pueden ser transportadas de manera estable y luego pueden liberar su contenido cuando se aplica calor a la zona donde se quiere liberar el contenido, la temperatura aproximada de  $356 \pm 2$  K, esta temperatura se puede alcanzar fácilmente por medio de calentamiento con laser pulsado sin ocasionar daños a las células vecinas. Esto hace a las nano-capsulas de carbono perfectas para su uso terapéutico.

En el nuevo escenario llamado “vibrónica”, modelamos la vibración térmica natural de varias cintas de grafeno y se calcularon sus frecuencias de resonancia del modo de flexión. Se encontró que para la frecuencia de resonancia fundamental existe una buena concordancia entre las simulaciones de dinámica molecular y mecánica clásica. Además, para cintas de grafeno con longitudes superiores a  $30 \text{ \AA}$ , la primera frecuencia de resonancia se comporta como se predice en el modelo clásico. Sin embargo, no funciona para las frecuencias de resonancia 2 y 3, para estas se calcularon relaciones empíricas lineales entre la frecuencia y la longitud de la cinta. Se demuestra, con las simulaciones de la interacción del dispositivo vibrónico de grafeno con moléculas de agua y moléculas de alcohol isopropílico, que las cintas de grafeno pueden ser utilizadas como sensor molecular con una muy alta sensibilidad. Estos sensores son capaces de reconocer el tipo de molécula que detectan en función de su interacción de van der Waals con el grafeno y las propiedades químicas de la molécula. También se demostró que este dispositivo vibrónico se puede integrar los sistemas electrónicos actuales utilizando un dispositivo vibrónico con bordes en zig-zag. Se demostró

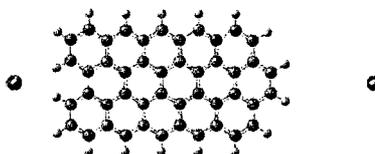
la generación de señales eléctricas en el rango de THz usando los modos vibracionales intrínsecas de las cintas que llegan a frecuencias de 0,3 THz. En general, las cintas de grafeno pueden ser utilizados para fabricar varios tipos de dispositivos vibrónicos como sensores, generadores de THz, y dispositivos para codificar, transferir y procesar información.

Con el fin de implementar los métodos de fabricación y los dispositivos propuestos, se necesitan más estudios. Para el caso del plegado de grafeno, se requieren más estudios teóricos y experimentales, con el fin de definir los parámetros de formación de rollos de carbono, anillos, cápsulas y bocadillos en suspensión así como en diversos sustratos. También, se requiere la implementación experimental y las pruebas de durabilidad así como de toxicidad de las nano-capsulas.

Por último, se requiere la implementación experimental y el testeado de los dispositivos propuestos para confirmar los valores calculados de la sensibilidad del sensor vibrónico molecular y las frecuencias generadas por el generador de THz. También se requieren los estudios teóricos de la transmisión y codificación de información en las estructuras de grafeno. También para el caso del dispositivo vibrónico con borde de sillón, hemos encontrado inusuales propiedades de transporte que tienen que ser investigados.

## APENDICE

En el apéndice incluiré un ejemplo práctico de los archivos de entrada y salida así como algunos gráficos relevantes que no serán referenciados como figuras de la tesis. Como ejemplo tomaremos los cálculos realizados a una cinta de grafeno con borde de zigzag entre dos electrodos de oro como se muestra en la siguiente figura:



### A. Cálculos en Gaussian

Un ejemplo simple de un archivo de entrada para poder realizar cálculos en el programa Gaussian se muestra a continuación:

```
%NProcLinda=6
%chk=zigzag-nem-H-0.chk
%mem=2gb
#p b3pw91 gen pseudo=read field=x+2

zigzag-nem-H-0

0 1
C      5.14644400  2.85618600  0.01956300
C      5.17322400  1.42123600  0.00973700
C      6.37322800  0.69384200  0.00473400
C      3.97350500  3.54357000  0.02448300
C      2.70788000  2.86177500  0.02008300
C      3.93603300  0.71310500  0.00495900
C      2.70899200  1.42214200  0.01002900
C      -2.20388100  1.41993100  0.00969400
C      -0.97342900  0.71545900  0.00532200
C      -3.43246200  0.71875000  0.00461100
C      -4.66121800  1.42819100  -0.00183000
C      1.48152600  0.71577900  0.00520000
C      0.25367900  1.42097600  0.01012900
C      -2.19463900  2.86116600  0.01554200
C      -0.96077900  3.54253200  0.02244900
C      1.50190300  3.54223600  0.02482600
C      0.25752600  2.86217700  0.01999200
C      -3.41783400  3.54385800  0.00703800
C      -4.64387800  2.86599300  -0.00780700
C      -5.87449100  3.57241300  -0.03778500
C      -7.06545200  2.88692900  -0.08112300
C      -7.08309100  1.48183300  -0.08352500
```

C	-5.90913000	0.73309200	-0.01765800
C	2.70899100	-1.42214300	-0.01002900
C	6.37322800	-0.69384500	-0.00473400
C	3.93603200	-0.71310700	-0.00495900
C	5.17322300	-1.42123800	-0.00973700
C	5.14644200	-2.85618800	-0.01956300
C	3.97350300	-3.54357100	-0.02448300
C	2.70787800	-2.86177600	-0.02008300
C	-0.97342900	-0.71545800	-0.00532200
C	-2.20388100	-1.41992900	-0.00969500
C	-3.43246200	-0.71874800	-0.00461200
C	0.25367800	-1.42097600	-0.01012900
C	1.48152500	-0.71577900	-0.00520000
C	-0.96078000	-3.54253100	-0.02244900
C	1.50190100	-3.54223600	-0.02482600
C	0.25752500	-2.86217600	-0.01999200
C	-2.19464000	-2.86116400	-0.01554200
C	-5.90913100	-0.73308900	0.01765800
C	-4.64387800	-2.86599000	0.00780700
C	-3.41783500	-3.54385600	-0.00703800
C	-4.66121800	-1.42818900	0.00183000
C	-7.08309100	-1.48183000	0.08352600
C	-7.06545200	-2.88692600	0.08112300
C	-5.87449200	-3.57241000	0.03778500
H	-8.00827300	-3.42511500	0.12291500
H	-8.04887600	-0.98769500	0.14855600
H	-8.04887600	0.98769800	-0.14855500
H	-8.00827300	3.42511800	-0.12291400
H	-5.85622300	4.65948600	-0.04196000
H	-3.41687400	4.63186500	0.00597900
H	-0.96230000	4.63051300	0.02756000
H	1.50151100	4.63032500	0.03206300
H	3.97223500	4.63096500	0.03186200
H	6.09437200	3.38943000	0.02302300
H	7.31705900	1.23421300	0.00841000
H	7.31705900	-1.23421700	-0.00841000
H	6.09437000	-3.38943300	-0.02302200
H	3.97223200	-4.63096700	-0.03186100
H	1.50150900	-4.63032500	-0.03206400
H	-0.96230200	-4.63051100	-0.02756000
H	-3.41687600	-4.63186300	-0.00597900
H	-5.85622400	-4.65948300	0.04196000
Au	-10.85054200	0.00000000	0.00000000
Au	13.30232800	0.00000000	0.00000000

C H O  
6-31g\*  
\*\*\*\*\*

Au O  
LANL2DZ  
\*\*\*\*\*

Au O  
LANL2DZ

La primera línea “%NProcLinda=6” se ingresa el numero de procesadores usados que en este caso son 6, el comando “NProcLinda” indica que se esta usando el programa “Linda” que es el que se encarga de paralelizar el calculo entre los procesadores usados. La segunda línea “%chk=zigzag-nem-H-0.chk” indica el nombre del archivo donde se guardan los valores obtenidos en los cálculos DFT, tanto los valores finales como los intermedios. En este archivo se encuentran los cálculos de los orbitales moleculares así como el de las energías. La tercera línea “%mem=2gb” indica la memoria RAM disponible para que el sistema guarde los valores intermedios en los cálculos. La cuarta línea “#p b3pw91 gen pseudo=read field=x+2” es una de las mas importantes es donde se especifica el tipo de calculo y los métodos a usar en este caso es un calculo de punto simple (“p”) y se uso el método B3PW91; el siguiente comando indica las bases utilizadas, en este caso es una hibrida y el comando “gen pseudo=read” indica que las bases serán especificadas por atomo mas adelante; el comando “field=x+2” indica que la molécula esta en un campo eléctrico de en la dirección x. La quinta línea es la línea de titulo que es aleatoria y uno puede escribir alguna referencia al cálculo según disponga el usuario. La sexta línea indica la multiplicidad de la molécula en este caso es singlet (s=1). Cabe resaltar que el usuario asigna la multiplicidad que crea conveniente según el número de electrones desapareados e “intuición química”. Para asegurar que la multiplicidad seleccionada es correcta es necesario correr simulaciones con otras multiplicidades y la simulación con menor energía es la multiplicidad más estable. Las siguientes líneas describen la geometría de la molécula en coordenadas cartesianas. Las ultimas líneas indican las bases usadas para cada átomo, en este caso tenemos 6-31g(d) para el carbono, hidrogeno y fosforo; y el LANL2DZ para el oro.

Este tipo de cálculo nos da la información estructural de la molécula así como información sobre la energía y forma de los orbitales moleculares y la distribución de carga. En este caso específico la molécula esta bajo la influencia de un campo eléctrico, y el cálculo

nos da la información electrónica necesaria para poder realizar cálculos de transporte eléctrico. En otras palabras de este calculo podemos extraer la matriz hamiltoniana para el calculo de transporte eléctrico como se describe en el capitulo II.

De este calculo se obtienen dos archivos un archivo esta en código binario y el otro puede ser abierto con un procesador de texto. Un resumen del archivo de salida tipo texto se muestra a continuación. Cabe resaltar que el archivo original es muy extenso y en este resumen se omiten la mayor parte de los valores numéricos obtenidos en el cálculo.

```

Entering Gaussian System, Link 0=g03
Initial command:
/usr/local/g03/l1.exe /tmp/Gau-12001.inp -scrdir=/tmp/
Entering Link 1 = /usr/local/g03/l1.exe PID= 12002.

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2004, Gaussian, Inc.
All Rights Reserved.
*****
Gaussian 03: Mac32-G03RevC.02 12-Jun-2004
15-Oct-2010
*****
%NProcLinda=6
Will use up to 6 processors via Linda.
%chk=zigzag-nem-H-0_F2.chk
%rwf=zigzag-nem-H-0_F2.rwf
%mem=2gb

-----
#p b3pw91 gen pseudo=read SCF=tight field=x+2 Nosymm guess=check geom=
check Int=FMMNAtoms=66
-----

1/29=2,38=1/1;
2/15=1,40=1/2;
3/5=7,11=2,14=1,15=2,16=1,17=8,25=1,30=1,74=-6,106=66/1,2,3;
4/5=1/1;
5/5=2,32=2,38=6/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;
Leave Link 1 at Fri Oct 15 17:17:54 2010, MaxMem= 268435456 cpu: .3
(Enter /usr/local/g03/l101.exe)

-----
zigzag-nem-H-0
-----
Z-Matrix taken from the checkpoint file:
zigzag-nem-H-0_F2.chk
Charge = 0 Multiplicity = 1
C,0,5.146444,2.856186,0.019563
C,0,5.173224,1.421236,0.009737
Recover connectivity data from disk.
Isotopes and Nuclear Properties:

Atom 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

```

lAtWgt= 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12  
 AtmWgt= 12.0000000 12.0000000 12.0000000 12.0000000 12.0000000 12.0000000  
 12.0000000 12.0000000 12.0000000 12.0000000  
 lAtSpn= 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0  
 AtZEff= -3.6000000 -3.6000000 -3.6000000 -3.6000000 -3.6000000 -3.6000000 -3.6000000 -  
 3.6000000 -3.6000000 -3.6000000  
 AtQMom= .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000  
 .0000000 .0000000 .0000000  
 AtGFac= .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 .0000000  
 .0000000 .0000000 .0000000

\*\*\*\*\*

AtQMom= .0000000 .0000000 .0000000 .0000000 54.7000000 54.7000000  
 AtGFac= 2.7928460 2.7928460 2.7928460 2.7928460 .1481590 .1481590

Leave Link 101 at Fri Oct 15 17:17:55 2010, MaxMem= 268435456 cpu: .1

(Enter /usr/local/g03/l202.exe)

Symmetry turned off by external request.

Stoichiometry C46H18Au2

Framework group C1[X(C46H18Au2)]

Deg. of freedom 192

Full point group C1 NOp 1

Z-Matrix orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	5.146444	2.856186	.019563
2	6	0	5.173224	1.421236	.009737
3	6	0	6.373228	.693842	.004734

Rotational constants (GHZ): .1516660 .0074301 .0070832

Leave Link 202 at Fri Oct 15 17:17:55 2010, MaxMem= 268435456 cpu: .1

(Enter /usr/local/g03/l301.exe)

General basis read from cards: (5D, 7F)

Centers: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

Centers: 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40

Centers: 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60

Centers: 61 62 63 64

6-31g\*

\*\*\*\*\*

Centers: 65 66

LANL2DZ

\*\*\*\*\*

The following finite field(s) will be applied:

An electric field of .0002 .0000 .0000

=====  
 Pseudopotential Parameters  
 =====

Center Number	Atomic Number	Valence Electrons	Angular Momentum	Power of R	Exponent	Coefficient	Coordinates
							X
1	6				9.725370	5.397409	.036969
		No pseudopotential on this center.					
2	6				9.775977	2.685747	.018400
		No pseudopotential on this center.					

3 6

12.043656 1.311171 .008946

No pseudopotential on this center.

```

=====
Integral buffers will be 262144 words long.
Raffenetti 2 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned off.
724 basis functions, 1448 primitive gaussians, 774 cartesian basis functions
166 alpha electrons 166 beta electrons
nuclear repulsion energy 5513.1634645218 Hartrees.
IExCor= 408 DFT=T Ex=B+HF Corr=PW91 ExCW=0 ScaHFX= .200000
ScaDFX= .800000 .720000 1.000000 .810000
IRadAn= 0 IRanWt= -1 IRanGd= 0 ICorTp=0
NAtoms= 66 NActive= 66 NUniq= 66 SFac= 1.00E+00 NAtFMM= 66 Big=T
Leave Link 301 at Fri Oct 15 17:17:56 2010, MaxMem= 268435456 cpu: .1
(Enter /usr/local/g03/linda-exe/l302.exel)
NPDDir=0 NMPBC= 1 NCellOv= 1 NCell= 1 NCIECP= 1 NCellD= 1
NCellK= 1 NCellE2= 1 NCellLst= 1 CellRange= .0.
One-electron integrals computed using PRISM.
1 Symmetry operations used in ECPInt.
ECPInt: NShTT= 27966 NPrTT= 188488 LenC2= 17839 LenP2D= 60182.
LDataN: DoStor=F MaxTD1= 6 Len= 172
LDataN: DoStor=T MaxTD1= 6 Len= 172
NBasis= 724 RedAO= T NBF= 724
NBsUse= 724 1.00E-06 NBFU= 724
Precomputing XC quadrature grid using
IXCGrd= 2 IRadAn= 0 IRanWt= -1 IRanGd= 0.
Defaulting to unpruned grid for atomic number 79.
NRdTot= 4382 NPtTot= 584976 NUsed= 604828 NTot= 604844
NSgBfM= 717 722 726 726.
Leave Link 302 at Fri Oct 15 17:18:19 2010, MaxMem= 268435456 cpu: 18.7
(Enter /usr/local/g03/l303.exe)
DipDrv: MaxL=1.
The nuclear repulsion energy is now 5513.1078661115 hartrees.
Leave Link 303 at Fri Oct 15 17:18:21 2010, MaxMem= 268435456 cpu: .7
(Enter /usr/local/g03/l401.exe)
Initial guess read from the checkpoint file:
zigzag-nem-H-0_F2.chk
Guess basis will be translated and rotated to current coordinates.
Leave Link 401 at Fri Oct 15 17:18:32 2010, MaxMem= 268435456 cpu: 10.5
(Enter /usr/local/g03/linda-exe/l502.exel)
Closed shell SCF:
Requested convergence on RMS density matrix=1.00E-08 within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00E-06.
Requested convergence on energy=1.00E-06.
No special actions if energy rises.
Using DIIS extrapolation, IDIIS= 1040.
Two-electron integral symmetry not used.
604827 words used for storage of precomputed grid.
IEnd= 2576921 IEndB= 2576921 NGot= 268435456 MDV= 266475026
LenX= 266475026
Fock matrices will be formed incrementally for 20 cycles.

Cycle 1 Pass 1 IDiag 1:
FoFCou: FMM=T IPFlag= 0 FMFlag= 100000 FMFlg1= 8193
NFxFig= 0 DoJE=F BraDBF=F KetDBF=F FulRan=T.
Symmetry not used in FoFCou.
FMM levels: 10 Number of levels for PrismC: 9
PrismC: NFx= 2048 NFxT= 11 NFxU= 11.
Defaulting to unpruned grid for atomic number 79.

```

E= -2034.22145233235  
 DIIS: error= 8.18E-04 at cycle 1 NSaved= 1.  
 NSaved= 1 IEnMin= 1 EnMin= -2034.22145233235 IErMin= 1 ErrMin= 8.18E-04  
 ErrMax= 8.18E-04 EMaxC= 1.00E-01 BMatC= 2.01E-05 BMatP= 2.01E-05  
 IDIUse=3 WtCom= 9.92E-01 WtEn= 8.18E-03  
 Coeff-Com: .100E+01  
 Coeff-En: .100E+01  
 Coeff: .100E+01  
 Gap= .007 Goal= None Shift= .000  
 RMSDP=7.51E-04 MaxDP=2.54E-01 OVMax= 4.02E-01

Cycle 2 Pass 1 IDIag 1:  
 RMSU= 7.51E-04 CP: 9.98E-01  
 PrismC: NFx= 2048 NFxT= 11 NFxU= 11.  
 E= -2034.12486250717 Delta-E= .096589825178 Rises=F Damp=F  
 DIIS: error= 1.56E-02 at cycle 2 NSaved= 2.  
 NSaved= 2 IEnMin= 1 EnMin= -2034.22145233235 IErMin= 1 ErrMin= 8.18E-04  
 ErrMax= 1.56E-02 EMaxC= 1.00E-01 BMatC= 1.86E-02 BMatP= 2.01E-05  
 IDIUse=2 WtCom= 0.00E+00 WtEn= 1.00E+00  
 Coeff-En: .981E+00 .185E-01  
 Coeff: .981E+00 .185E-01  
 Gap= .007 Goal= None Shift= .000  
 RMSDP=3.81E-04 MaxDP=1.39E-01 DE= 9.66E-02 OVMax= 2.07E-01  
 SCF Done: E(RB+HF-PW91) = -2034.22156225 A.U. after 16 cycles  
 Convg = .3355E-08 -V/T = 2.1063  
 S\*\*2 = .0000  
 KE= 1.838680266484E+03 PE=-1.567291165891E+04 EE= 6.286901964059E+03  
 Leave Link 502 at Fri Oct 15 20:50:33 2010, MaxMem= 268435456 cpu: 12644.2  
 (Enter /usr/local/g03/l601.exe)  
 Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

\*\*\*\*\*

Population analysis using the SCF density.

\*\*\*\*\*

Alpha occ. eigenvalues -- -10.22123 -10.22123 -10.22109 -10.22078 -10.22037  
 Alpha occ. eigenvalues -- -10.22032 -10.22031 -10.22006 -10.21981 -10.21978  
 Alpha occ. eigenvalues -- -10.21955 -10.21954 -10.21914 -10.21888 -10.21873

Condensed to atoms (all electrons):

Mulliken atomic charges:

1

1 C -.218218  
 2 C .123596  
 3 C -.239880

Sum of Mulliken charges= .00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:

1

1 C -.035816  
 2 C .123596  
 3 C -.050572

Sum of Mulliken charges= .00000

Charge= .0000 electrons

Dipole moment (field-independent basis, Debye):

X= -5.0502 Y= .0000 Z= .0000 Tot= 5.0502

Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):

XX= -563.8037 YY= -238.4545 ZZ= -314.6043

XY= .0000 XZ= .0000 YZ= -.1919

N-N= 5.513107866111E+03 E-N=-1.567291166281E+04 KE= 1.838680266484E+03

No NMR shielding tensors so no spin-rotation constants.

Leave Link 601 at Fri Oct 15 20:50:44 2010, MaxMem= 268435456 cpu: 10.4

(Enter /usr/local/g03/l9999.exe)

Test job not archived.  
 1\1\GINC-NODE100\SP\RB3PW91\Gen\C46H18Au2\ROOT\15-Oct-2010\0\#P B3PW9  
 1 GEN PSEUDO=READ SCF=TIGHT FIELD=X+2 NOSYMM GUESS=CHECK GEOM=CHECK IN  
 T=FMMNATOMS=66\zigzag-nem-H-0\0,1\C,0,5.146444,2.856186,0.019563\C,0  
 ,5.173224,1.421236,0.009737\C,0,6.373228,0.693842,0.004734\C,0,3.97350  
 5,3.54357,0.024483\  
 \HF=-2034  
 .2215623\RMSD=3.355e-09\Dipole=-1.986889,-0.0000002,0.0000005\PG=C01 [  
 X(C46H18Au2)]\@

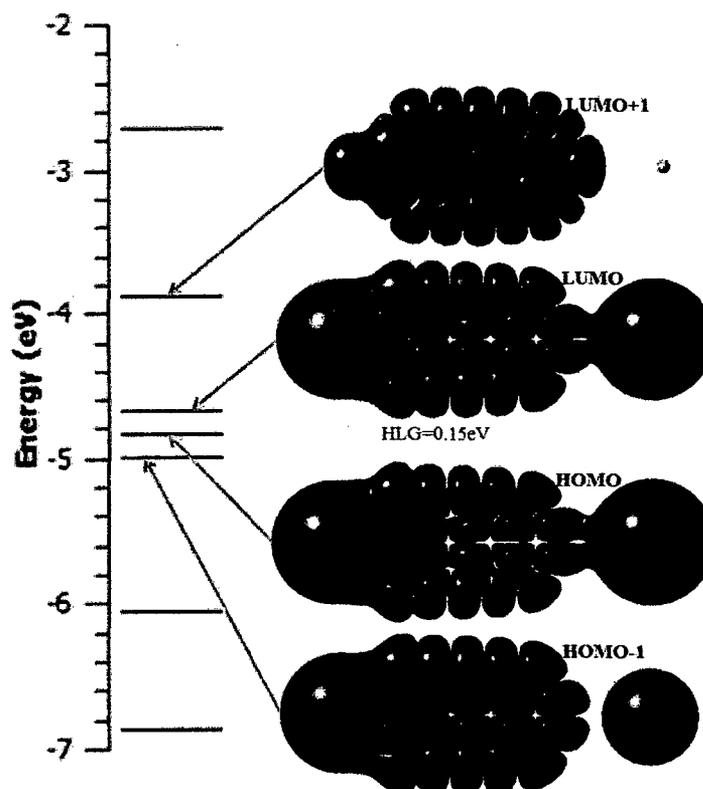
WE HAVE LEFT UNDONE THOSE THINGS WHICH WE OUGHT TO HAVE DONE,  
 AND WE HAVE DONE THOSE THINGS WHICH WE OUGHT NOT TO HAVE DONE.  
 BOOK OF COMMON PRAYER

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 22.9 seconds.

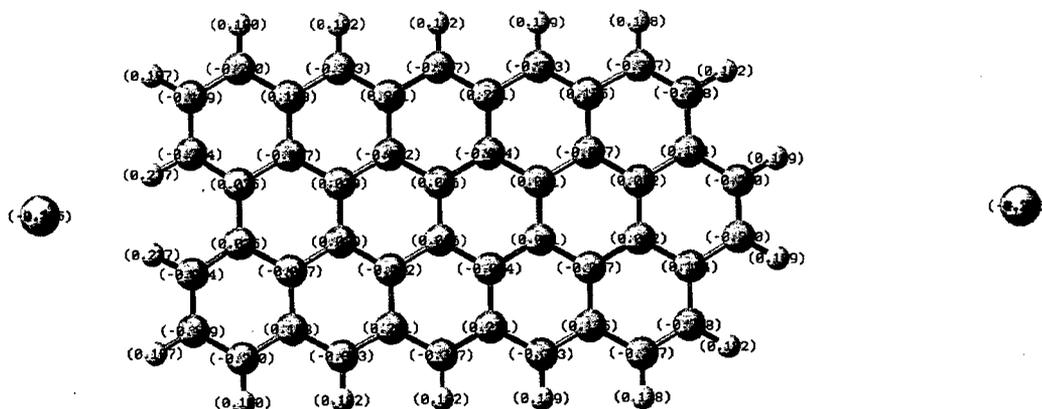
File lengths (MBytes): RWF= 285 Int= 0 D2E= 0 Chk= 29 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Fri Oct 15 20:50:45 2010.

De este extenso archivo de salida se obtienen las energías de los orbitales moleculares así como la distribución de carga y el momento dipolar. Del archivo binario se obtiene la matriz hamiltoniana; de este mismo archivo se obtiene la forma de los orbitales moleculares por medio de un programa visualizador que sea capaz de leer los archivos binarios que Gaussian genera. A continuación se muestran los orbitales moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO y HOMO-1 con sus respectivas energías.



A continuacion se muestra una imagen con la distribucion de carga la unidad es “e” carga de un electron.



## B. Cálculos en GENIP

Para poder realizar el cálculo con el programa GENIP, primero se realizan cálculos de optimización o de punto simple de la estructura bajo la influencia del campo eléctrico al que estaría expuesto cuando existe una diferencia de potencial entre los electrodos, usando el programa “Gaussian” como se explica en la sección A del apéndice. Cada una de estas optimizaciones nos proporciona información sobre las propiedades electrónicas de la molécula a cierto voltaje. Luego usando la información de la matriz Hamiltoniana de cada optimización, los niveles energéticos continuos de los contactos y el programa GENIP podemos calcular la corriente eléctrica con respecto al voltaje aplicado. Un ejemplo de archivo de entrada del programa GENIP con su descripción es el siguiente:

```

4 (numero de procesadores usado en el cálculo)
DFT (Metodo usado para optimizar la molécula)
zigzag-nem-clamped_F (nombre de los archivos de salida de las optimizaciones
moleculares bajo el campo eléctrico)
zigzag-nem-clamped_F (nombre de archivo de salida)
3,1,1
708,M ( numero de bases usadas para la optimizacion de la molécula)
22,L (numero de bases usadas para la optimizacion del contacto izquierdo)
22,R (numero de bases usadas para la optimizacion del contacto derecho)
Au

```

Metal (tipo de atomo usado, y el numero de tipos de orbital usados para el calculo del contacto izquierdo)

3,9,6,4

Au

Metal (tipo de atomo usado, y el numero de tipos de orbital usados para el calculo del contacto derecho)

3,9,6,4

0.5 0.5 (constantes de acoplamiento entre la molécula y los contactos)

-3.953 (nivel de Fermi del contacto izquierdo)

-3.953 (nivel de Fermi del contacto derecho)

Au2F-TR.dat (archivo con la informacion de la densidad de estados de los contactos)

Au2F-CO.dat (archivo con la informacion de la densidad de estados de los contactos)

-8,8,2 (valores indicando el rango de voltajes usados, en este caso va de -8 a 8 variando de 2 en 2)

17.701 (Distancia entre contactos en Å)

Un resumen del archivo de salida de GENIP se muestra a continuacion:

```

-----
                        GENIP Started
***** Version 1.5 - parallelized with OpenMP *****
-----
Parallelized, optimized and translated to Fortran90 by Luis Jauregui
It is working with double real numbers and can work for RHF and UHF
-----
Please, enter the name of your input file (It should be a .txt file)
-----
Number of processors to use =      4
Max Number of processors =      4
Started on      1 /      12 /      2011
at =      13 :      18 :      41
      -20      20      2
broadening = 3.9999999E-02
Using restricted HF
-----
Evaluating for field:      -4
Reading H from file : zigzag-nem-H-0_F-4HA.dat
Reading S from file : zigzag-nem-H-0_F-4S.dat
Reading matrix from : zigzag-nem-H-0_F-4HA.dat
zigzag-nem-H-0_F-4HA.dat matrix dimension =      724 x      724
Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0_F-4HA.dat
Reading matrix from : zigzag-nem-H-0_F-4S.dat
zigzag-nem-H-0_F-4S.dat matrix dimension =      724 x      724
Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0_F-4S.dat
Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues
Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished
Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues
Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished
u11 and u22 are calculated
TF calculation finished
dZ = (0.000000000000000,3.9999999105930328E-002)
Current for Voltage = -0.4967963   V is : -1.7005361377867734E-003 uA
-----
Evaluating for field:      -2
Reading H from file : zigzag-nem-H-0_F-2HA.dat

```

Reading S from file : zigzag-nem-H-0\_F-2S.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F-2HA.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F-2HA.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F-2HA.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F-2S.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F-2S.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F-2S.dat  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 u11 and u22 are calculated  
 TF calculation finished  
 dZ = (0.0000000000000000,3.9999999105930328E-002)  
 Current for Voltage = -0.2483982 V is : -7.5679340991386246E-004 uA

-----

Evaluating for field: 0  
 Reading H from file : zigzag-nem-H-0\_F0HA.dat  
 Reading S from file : zigzag-nem-H-0\_F0S.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F0HA.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F0HA.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F0HA.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F0S.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F0S.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F0S.dat  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 u11 and u22 are calculated  
 TF calculation finished  
 dZ = (0.0000000000000000,3.9999999105930328E-002)  
 Current for Voltage = 0.000000 V is : 0.0000000000000000 uA

-----

Evaluating for field: 2  
 Reading H from file : zigzag-nem-H-0\_F2HA.dat  
 Reading S from file : zigzag-nem-H-0\_F2S.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F2HA.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F2HA.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F2HA.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F2S.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F2S.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F2S.dat  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 u11 and u22 are calculated  
 TF calculation finished  
 dZ = (0.0000000000000000,3.9999999105930328E-002)  
 Current for Voltage = 0.2483982 V is : 7.4400713846380251E-004 uA

-----

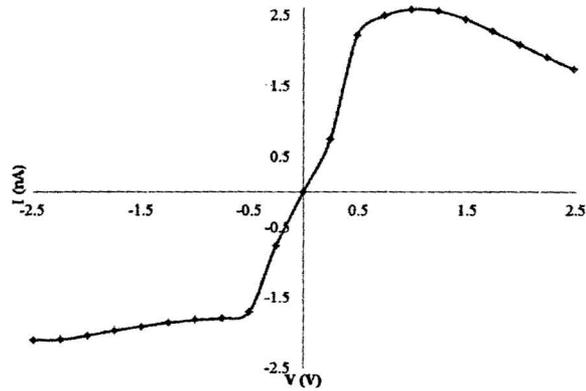
Evaluating for field: 4  
 Reading H from file : zigzag-nem-H-0\_F4HA.dat  
 Reading S from file : zigzag-nem-H-0\_F4S.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F4HA.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F4HA.dat matrix dimension = 724 x 724

Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F4HA.dat  
 Reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F4S.dat  
 zigzag-nem-H-0\_F4S.dat matrix dimension = 724 x 724  
 Finish reading matrix from : zigzag-nem-H-0\_F4S.dat  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 Starting calculation of Eigenvectors and eigenvalues  
 Calculation of Eigenvectors and eigenvalues, finished  
 u11 and u22 are calculated  
 TF calculation finished  
 dZ = (0.000000000000000,3.9999999105930328E-002)  
 Current for Voltage = 0.4967963 V is : 2.2191361680457407E-003 uA

---

Time elapsed = 8596.531691074371  
 Finished on 1 / 12 / 2011  
 at = 15 : 41 : 57

De este archivo de salida obtenemos los valores de corriente y voltaje, una figura de la curva corriente-voltaje se muestra a continuación.



## REFERENCIAS

1. Iijima S (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. (Translated from English) *Nature* 354(6348):56-58 (in English).
2. Che J, Cagin T, & Iii WAG (2000) Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology* 11(2):65-69.
3. Ebbesen TW, *et al.* (1996) Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. (Translated from English) *Nature* 382(6586):54-56 (in English).
4. Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen TW, Yianilos PN, & Treacy MMJ (1998) Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B* 58(Copyright (C) 2009 The American Physical Society):14013.
5. Novoselov KS, *et al.* (2005) Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438(7065):197-200.
6. Novoselov KS, *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306(5696):666-669.
7. Ruoff RS & Lorents DC (1995) Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* 33(7):925-930.
8. Bolotin KI, *et al.* (2008) Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Comm.* 146(9-10):351-355.
9. Lemme MC, Echtermeyer TJ, Baus M, & Kurz H (2007) A graphene field-effect device. (Translated from English) *IEEE Electron Device Lett.* 28(4):282-284 (in English).
10. Lin YM, *et al.* (2009) Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies. (Translated from English) *Nano Lett.* 9(1):422-426 (in English).
11. Bae S, *et al.* (2010) Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. (Translated from English) *Nat. Nanotechnol.* 5(8):574-578 (in English).
12. Stankovich S, *et al.* (2006) Graphene-based composite materials. *Nature* 442(7100):282-286.
13. Patra N, Wang B, & Král P (2009) Nanodroplet Activated and Guided Folding of Graphene Nanostructures. *Nano Lett.* 9(11):3766-3771.
14. Naik AK, Hanay MS, Hiebert WK, Feng XL, & Roukes ML (2009) Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry. (Translated from English) *Nat. Nanotechnol.* 4(7):445-450 (in English).
15. Bunch JS, *et al.* (2007) Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* 315(5811):490-493.
16. Chen Y, Lu J, & Gao ZX (2007) Structural and electronic study of nanoscrolls rolled up by a single graphene sheet. (Translated from English) *J. Phys. Chem. C* 111(4):1625-1630 (in English).
17. Kim K, *et al.* (2011) Multiply folded graphene. (Translated from English) *Physical Review B* 83(24) (in English).
18. Xie X, *et al.* (2009) Controlled Fabrication of High-Quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene. *Nano Lett.* 9(7):2565-2570.
19. Burg T & Manalis S (2003) - Suspended microchannel resonators for biomolecular detection. *Appl. Phys. Lett.* 83(13):2698-2700.
20. LaHaye MD, Buu O, Camarota B, & Schwab KC (2004) Approaching the Quantum Limit of a Nanomechanical Resonator. *Science* 304(5667):74-77.
21. Naik A, *et al.* (2006) Cooling a nanomechanical resonator with quantum back-action. *Nature* 443(7108):193-196.

22. Yan LM, Ma YF, & Seminario JM (2006) Encoding information using molecular vibronics. (Translated from English) *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6(3):675-684 (in English).
23. Seminario JA, Yan LM, & Ma YF (2006) Encoding and transport of information in molecular and biomolecular systems. (Translated from English) *IEEE Trans. Nanotechnol.* 5(5):436-440 (in English).
24. Miao L & Seminario JM (2007) Molecular dynamics simulations of the vibrational signature transfer from a glycine peptide chain to nanosized gold clusters. (Translated from English) *J. Phys. Chem. C* 111(23):8366-8371 (in English).
25. Tersoff J (1988) New Empirical-Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems. (Translated from English) *Physical Review B* 37(12):6991-7000 (in English).
26. Tersoff J (1989) Modeling Solid-State Chemistry - Interatomic Potentials for Multicomponent Systems. (Translated from English) *Physical Review B* 39(8):5566-5568 (in English).
27. Tersoff J (1988) Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous-Carbon. (Translated from English) *Phys. Rev. Lett.* 61(25):2879-2882 (in English).
28. Tersoff J (1988) Empirical Interatomic Potential for Silicon with Improved Elastic Properties. (Translated from English) *Physical Review B* 38(14):9902-9905 (in English).
29. MacKerell AD, *et al.* (1998) All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins†. *J. Phys. Chem. B* 102(18):3586-3616.
30. Ito A, Nakamura H, & Takayama A (2008) Molecular Dynamics Simulation of the Chemical Interaction between Hydrogen Atom and Graphene. (Translated from English) *J. Phys. Soc. Jpn.* 77(11) (in English).
31. Lehtinen O, *et al.* (2010) Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation. (Translated from English) *Physical Review B* 81(15) (in English).
32. Hohenberg P & Kohn W (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* 136(3B):B864.
33. Kohn W & Sham LJ (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* 140(4A):A1133.
34. Szabo A & Ostlund NS (1996) *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, Mineola, NY).
35. Derosa PA & Seminario JM (2001) Electron transport through single molecules: Scattering treatment using density functional and green function theories. (Translated from English) *J. Phys. Chem. B* 105(2):471-481 (in English).
36. Datta S (1995) *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge U.K.).
37. Tian W, *et al.* (1998) Conductance spectra of molecular wires. *J. Chem. Phys.* 109(7):2874-2882.
38. Chen Y, Lu J, & Gao Z (2007) Structural and Electronic Study of Nanoscrolls Rolled up by a Single Graphene Sheet. *J. Phys. Chem. C* 111(4):1625-1630.
39. Plimpton S (1995) Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 117(1):1-19.
40. Cruz-Chu ER, Aksimentiev A, & Schulten K (2006) Water–Silica Force Field for Simulating Nanodevices. *J. Phys. Chem. B* 110(43):21497-21508.

41. Lopes PEM, Murashov V, Tazi M, Demchuk E, & MacKerell AD (2006) Development of an Empirical Force Field for Silica. Application to the Quartz–Water Interface. *J. Phys. Chem. B* 110(6):2782-2792.
42. Chen IJ, Yin D, & MacKerell AD (2002) Combined ab initio/empirical approach for optimization of Lennard-Jones parameters for polar-neutral compounds. *J. Comput. Chem.* 23(2):199-213.
43. Seminario JM (1996) Calculation of intramolecular force fields from second-derivative tensors. *Int J Quantum Chem* 60(7):1271-1277.
44. Reyes LH & Seminario JM (2007) Determination of precise harmonic force constants for alanine polypeptides. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 818(1-3):125-129.
45. Bautista EJ & Seminario JM (2008) Harmonic force field for glycine oligopeptides. *Int J Quantum Chem* 108(1):180-188.
46. Perdew JP & Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* 45(23):13244.
47. Perdew JP, *et al.* (1992) Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* 46(11):6671.
48. Hariharan PC & Pople JA (1972) The effect of d-functions on molecular orbital energies for hydrocarbons. *Chemical Physics Letters* 16(2):217-219.
49. Martínez L, Andrade R, Birgin EG, & Martínez JM (2009) Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* 30(13):2157-2164.
50. Shinoda W, Shiga M, & Mikami M (2004) Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B* 69(13):134103.
51. Subrahmanyam KS, Panchakarla LS, Govindaraj A, & Rao CNR (2009) Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *The Journal of Physical Chemistry C* 113(11):4257-4259.
52. Gilje S, Han S, Wang M, Wang KL, & Kaner RB (2007) A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Lett.* 7(11):3394-3398.
53. Meyer JC, *et al.* (2007) The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446(7131):60-63.
54. Vazquez de Parga AL, *et al.* (2008) Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure. *Phys. Rev. Lett.* 100(5):056807.
55. Ishigami M, Chen JH, Cullen WG, Fuhrer MS, & Williams ED (2007) Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>. *Nano Lett.* 7(6):1643-1648.
56. Johansson S, Schweitz JA, & Lagerlof KPD (1989) Surface-Defects in Polished Silicon Studied by Cross-Sectional Transmission Electron-Microscopy. (Translated from English) *J. Am. Ceram. Soc.* 72(7):1136-1139 (in English).
57. Staufer U, *et al.* (2007) Micro- and nanosystems for biology and medicine. (Translated from English) *Microelectron. Eng.* 84(5-8):1681-1684 (in English).
58. Bellido EP & Seminario JM (2010) Molecular Dynamics Simulations of Folding of Supported Graphene. (Translated from English) *J. Phys. Chem. C* 114(51):22472-22477 (in English).
59. Biró LP & Lambin P (2010) Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control. *Carbon* 48(10):2677-2689.
60. Tapasztó L, Dobrik G, Lambin P, & Biro LP (2008) Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nat. Nanotechnol.* 3(7):397-401.

61. Dobrik G, Tapasztó L, Nemes-Incze P, Lambin P, & Biró LP (2010) Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography. *physica status solidi (b)* 247(4):896-902.
62. Berendsen HJC, Postma JPM, van Gunsteren WF, DiNola A, & Haak JR (1984) Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81(8):3684-3690.
63. Frisch MJ, *et al.* (2009) Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT).
64. Wadt W & Hay P (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* 82(1):284-298.
65. Hay PJ & Wadt WR (1985) *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals* (AIP) pp 299-310.
66. Seminario JM & Tour JM (1997) Systematic study of the lowest energy states of Au<sub>n</sub> (n=1-4) using DFT. *Int J Quantum Chem* 65(5):749-758.
67. Seminario JM, Zacarias AG, & Derosa PA (2002) Analysis of a dinitro-based molecular device. (Translated from English) *J. Chem. Phys.* 116(4):1671-1683 (in English).
68. Seminario JM, De La Cruz C, Derosa PA, & Yan LM (2004) Nanometer-size conducting and insulating molecular devices. (Translated from English) *J. Phys. Chem. B* 108(46):17879-17885 (in English).
69. Ferguson B & Zhang X-C (2002) Materials for terahertz science and technology. *Nature Materials* 1(1):26-33.
70. Edson Bellido (2011) Computational study of the development of graphene based devices (Master's Thesis). Texas A&M University.