



**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

Departamento de Física

Simulación por ordenador de la  
interacción de moléculas  
pequeñas con nanoestructuras de  
carbono



**UNIVERSIDAD DE BURGOS**

Departamento de Física

Simulación por ordenador de la  
interacción de moléculas  
pequeñas con nanoestructuras de  
carbono

M<sup>a</sup> Isabel Gómez Ayala  
Burgos, 22 de diciembre de 2015

D. NICOLÁS ALEJANDRO CORDERO TEJEDOR, Profesor Titular de Universidad de Física Aplicada de la Universidad de Burgos

CERTIFICA

que la presente memoria, titulada

SIMULACIÓN POR ORDENADOR DE LA INTERACCIÓN DE MOLÉCULAS PEQUEÑAS CON NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

ha sido realizada bajo su supervisión por D<sup>a</sup> MARÍA ISABEL GÓMEZ AYALA y constituye la Tesis Doctoral de la interesada para optar al grado de Doctora por la Universidad de Burgos en el Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería del Medio Ambiente.

Y para que conste en cumplimiento de la Ley vigente, presenta ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos la referida Tesis, firmando el presente certificado,

en Burgos, a 23 de octubre de 2015



Nicolás A. Cordero Tejedor

A Luis, Bruno e Issa, mis amores, mi soporte y lo más importante de mi vida y ...



Ahora tengo la ocasión de expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que durante mi larga carrera profesional me han acompañado y animado día tras día, y la voy a aprovechar. Gracias Luis Román ... tantos años y aún nos seguimos tratando con cariño ... un milagro. Luis Andrés y Fernando G. Reguera, trabajar con vosotros codo con codo ha sido un placer. Iván y Juanjo, he recuperado recientemente vuestra proximidad y me encanta. Andrés, atleta, esprintar junto a ti cada febrero olímpico me trae siempre buenos recuerdos. Marimar, Jesús, Rolando, Guillermo, Gus qué cerca hemos estado estos años ... os oigo a través de las paredes. En esta nueva etapa que ahora afronto os van a sustituir en mi entorno, no en mi corazón, Marifé, Alfonso, Manolo, Isabel y Ángel, nuevas relaciones, casi recién estrenadas, que están ya empezando a ser muy divertidas. A tres compañeros especiales un recuerdo especial; Vulpi, por tus continuos ánimos vespertinos, Pedro, por haber compartido conmigo las “ligaduras fuertes” TB y tener siempre los ordenadores a punto, y Alfredo, hemos hablado, poco pero muy provechosamente, de computación y de muchas otras cosas. Nos queda mucho tiempo por delante y vamos a continuar. A los compañeros de Ciencias, Verónica, Ramón y Ángel, queridos, si os hubiera tenido más cerca os habría dado más la lata ... una lástima. Ileana, a ti, desde lejos, he conseguido dártela. Gracias por atenderme. A Chus, Teresa, Rosa, Arancha y Fernando Herrera, muchas gracias por estar ahí siempre. Me habéis hecho las cosas mucho más fáciles y agradables de lo que os podéis imaginar.

La vida sigue adelante y se van dejando trocitos de uno atrás ...

Un recuerdo especial para Fermín Herrero, mi compañero de fatigas del alma. Contigo empecé, hace ya muchos años, esta lenta labor que me ha traído hasta aquí. Ahora estoy segura de que desde allá donde estés te alegraras de ver que la vida me ha permitido culminarla. Soy una afortunada. Tu no pudiste. La compañía de Dorita, la alegría de Clara y los consejos de Julia, mi física favorita, siempre me hacen bien.

Con todo cariño recuerdo una de las etapas más ajetreadas de mi vida. Entre 2001 y 2007, escuela nueva, asignatura nueva, muchos, muchos alumnos, horarios tardíos y tu, Carmen M<sup>a</sup>, ahí, a mi lado, siempre, dispuesta a un café con charleta reconstituyente. Qué buenos ratos hemos pasado juntas. Tu te fuiste buscando una nueva vida y yo me quedé aquí organizando la mía. Casi todos los días me acuerdo de ti y te deseo lo mejor.

A Reinaldo Pis-Díez tengo que agradecerle mi adiestramiento en DFTB+. El programa es más rápido y me ha permitido ganar tiempo para hacer otras cosas que también me gustan ... que la vida no es solo grafeno, moléculas surfactantes y potenciales de intercambio y correlación.

Sin duda alguna una de las cosas más importantes en el éxito de esta empresa ha sido la confianza que mi director de tesis ha tenido en mi durante estos últimos años. Yo he flaqueado, tu no. Sin tu apoyo tranquilo y continuo esto no sería una realidad. Haber llegado hasta aquí me hace muy feliz y no hubiera sido posible sin tu trabajo, tus conocimientos, tu entusiasmo y tu generosidad. Gracias Nicolás.

---

# Índice

---

## Índice

<b>Introducción</b>	3
<b>1. El carbono y las nanoestructuras de carbono</b>	9
1.1. El carbono	9
1.2. Las nanoestructuras de carbono	10
1.3. El grafeno	11
1.4. Métodos de obtención del grafeno	12
1.5. Propiedades electrónicas del grafeno. Aplicaciones	13
1.6. Propiedades mecánicas y térmicas del grafeno. Aplicaciones	15
1.7. El grafeno y el agua	16
Referencias del capítulo 1	17
<b>2. Métodos y técnicas computacionales utilizadas</b>	23
2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	25
2.1.1. Funcionales	32
2.1.2. Variación funcional	33
2.1.3. Derivación funcional	33
2.1.4. Los Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.1.5. Las ecuaciones de Kohn-Sham	38
2.2. Método semiempírico de enlaces fuertes TB (Tight-Binding)	44
2.2.1. Teoría básica TB	45
2.2.1.1. El Hamiltoniano Tight-Binding	46
2.2.1.2. Modelo de energía total	47
2.2.1.3. Procedimiento Tight-Binding	48
2.2.2. Métodos Tight-Binding	52
2.2.2.1. Diagonalización de la matriz	52
2.2.2.2. Métodos recursivos	54
2.2.2.3. Métodos de minimización	55
2.2.3. Tight-Binding <i>ab initio</i>	57
2.3. Programas utilizados	60
2.3.1. Dacapo	60
2.3.2. DFTB+	62
Referencias del capítulo 2	63

<b>3. Efecto surfactante del ácido sulfúrico sobre grafeno bicapa</b>	67
3.1. Introducción	67
3.2. Detalles computacionales	68
3.3. Análisis de los resultados	70
Conclusiones	79
Referencias del capítulo 3	79
<b>4. Interacción de bisulfato sódico con grafeno monocapa y bicapa</b>	85
4.1. Introducción	85
4.2. Detalles computacionales	86
4.3. Interacción de bisulfato de sodio con una sola lámina de grafeno	88
4.4. La interacción con la bicapa de grafeno (BLG)	93
Conclusiones	96
Referencias del capítulo 4	97
<b>5. Interacción de nanocintas bicapa de grafeno con moléculas de agua</b>	101
5.1. Introducción	101
5.2. Detalles computacionales	102
5.3. Diseño de las nanocintas bicapa de grafeno	103
5.4. Separación inicial de las dos cintas de la bicapa	109
5.5. Deformación de los enlaces carbono-carbono en los bordes de las cintas	112
5.6. Elección de la orientación respecto de la bicapa de la molécula de agua	114
5.7. Energía de enlace por molécula de agua para las cintas bicapa	118
5.8. Densidades de estados electrónicos (DOS) y transferencias de carga	123
5.9. Agua intercalada	127
Conclusiones	130
Referencias del capítulo 5	131
<b>Conclusiones</b>	135
<b>Anexos</b>	139

---

# Introducción

---

## Introducción

En el momento de comenzar a redactar esta introducción y mientras recababa ideas e información sobre el tema del que trata esta tesis doctoral observé que con solo remitirme a los últimos 10 años, desde la aparición del grafeno como material aislado y estable en 2004 hasta el momento, la evolución de la ciencia y de la tecnología se torna enorme y sorprendente. Una búsqueda rápida por la red de redes, *World Wide Web* o 'red informática mundial', cuya propia aparición data de los últimos años del pasado siglo pero cuyo desarrollo vertiginoso se encuentra también dentro del periodo de estos 10 últimos años, nos devuelve una cantidad ingente de reseñas. En buena parte de ellas aparece como descubrimiento, invención o aplicación tecnológica relevante alguna vertiente de la nanotecnología. La palabra "nanotecnología" hace referencia al submúltiplo de la unidad fundamental de longitud del Sistema Internacional de unidades (SI), equivalente a  $10^{-9}$  m (una millonésima parte de un milímetro) , magnitud del orden de las dimensiones de átomos y moléculas. Estamos, por tanto, hablando de tecnología a nivel atómico, de construir materiales colocando, ordenando y distribuyendo directamente sus átomos a nuestra voluntad. El interés de esto radica, entre otras cosas, en el hecho sorprendente de que las propiedades de los materiales a nivel macroscópico habitual o incluso a nivel microscópico ( $1 \mu\text{m}$ , un micrómetro, equivalente a  $10^{-6}$  m) no se mantienen a medida que se disminuye el tamaño de la muestra, sino que en muchos casos se produce una discontinuidad con un brusco cambio de sus propiedades.

En los años 80, con el desarrollo simultáneo de las microscopías de efecto túnel STM (1981) y de fuerza atómica AFM (1986), se abrió la posibilidad no solo de observar, sino también de manipular sistemas a escala atómica, es decir de "ver" y "tocar" átomos. La reciente puesta en marcha de la técnica de Phase Imaging AFM (2007) ha dado un nuevo impulso al trabajo experimental y ha abierto un amplio rango de posibilidades nanotecnológicas. La nanociencia podría, en

efecto, transformar la forma en la que vivamos en los próximos 10 años por caminos que nos resultan difíciles de imaginar.

Muchas de las aplicaciones de las nanoestructuras de carbono, especialmente aquellas que están relacionadas con sus propiedades electrónicas y de conducción, necesitan que las estructuras estén individualizadas, pero las técnicas de producción habituales y actualmente más extendidas las consiguen normalmente agrupadas en multicapas o en racimos y haces. Por lo tanto, para impulsar las aplicaciones industriales de estas estructuras a gran escala, se necesita diseñar procedimientos que permitan conseguir las de forma aislada. Existen varias formas de separar las estructuras de carbono múltiples en sus componentes individuales (grafito y multicapas de grafeno en monocapas de grafeno, haces de nanotubos en tubos aislados ...). Básicamente existen tres procedimientos <sup>1</sup>: funcionalización química, sonicación y el uso de surfactantes. La funcionalización habitualmente cambia las propiedades de las nanoestructuras <sup>2-4</sup> y la sonicación las rompe <sup>5,6</sup>. Por lo tanto parece que el uso de surfactantes, también llamados compuestos tensoactivos, pueda ser el procedimiento candidato a convertirse en productor de nanoestructuras a gran escala.

Hasta donde nosotros sabemos, existen escasos resultados de simulación computacional que expliquen el efecto surfactante del ácido sulfúrico en las nanoestructuras de carbono. De entre ellos cabe destacar el estudio de la interacción del ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) con una lámina de grafeno (MLG) <sup>7</sup>. El primer objetivo del trabajo que aquí se presenta es contribuir, en la medida de nuestras posibilidades, a un mejor conocimiento de la interacción entre láminas de grafeno y ciertas moléculas. Así, tras dos capítulos previos, uno de conceptos generales sobre los compuestos de carbono y otro sobre los procedimientos de computación utilizados, en el capítulo tres, analizamos la manera de comportarse el ácido sulfúrico cuando se encuentra entre dos láminas de grafeno con objeto de entender su efecto surfactante.

En el capítulo cuatro se presentan los resultados del estudio de cómo la presencia de un átomo de sodio en el bisulfato sódico altera el efecto del ácido sulfúrico tanto sobre una sola capa de grafeno como sobre un conjunto de dos láminas. Se comprueba que el efecto surfactante se refuerza, produciéndose un desacoplamiento de las dos láminas alterando su comportamiento electrónico. Además, el intercalado de las moléculas separa las dos láminas reduciendo la interacción entre ellas y haciendo más fácil su separación. Este hecho explica el efecto surfactante de las moléculas que contienen un grupo sulfúrico y un átomo de sodio, cuyo efecto tensoactivo ayuda a exfoliar las láminas del grafito y a separar los haces de nanotubos.

En ambos casos se ha utilizado para realizar todos los cálculos la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) implementada en el código Dacapo <sup>8</sup>. Ambos estudios han dado lugar a sendos artículos publicados en Physical Review B <sup>9</sup> y en Journal of Nanoparticle Research <sup>10</sup> respectivamente.

En el quinto y último capítulo de este trabajo se presenta un estudio de la interacción entre moléculas de agua y diversos tipos de nanocintas bicapa de grafeno. Nuestro objetivo en este caso es obtener los resultados necesarios para ser capaces de discriminar el efecto debido al agua del debido a los componentes activos en aquellos casos en los que estos últimos estén disueltos o mezclados con agua. Para realizar estos cálculos se ha utilizado el programa DFTB+. Se trata de un código basado en el método de ligaduras fuertes (método Tight-Binding o TB) con información obtenida a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Con su utilización se ha conseguido disminuir los tiempos de cálculo sin perder precisión en los resultados obtenidos. En estos momentos este trabajo se encuentra pendiente de publicación.

#### REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

- <sup>1</sup> L. Vaisman, H. D. Wagner y G. Marrom, Adv. Colloid Interface Sci. **128-130**, 37 (2006).
- <sup>2</sup> A. Garg y S. B. Sinnott, Chem. Phys. Lett **295**, 273 (1998).



- 3 J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley y J. M.  
Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536 (2001).
- 4 T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer y D. Poulidakos, *Nanotechnology*  
**20**, 405704 (2009).
- 5 R. M. L. K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris y S.C. Tsang, *Carbon*  
**34**, 814 (1996).
- 6 Y. Hernandez y otros, *Nature Nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- 7 N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 485705 (2007).
- 8 <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/dacapo>.
- 9 I. G. Ayala, N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Physical Review B* **84**, 165424  
(2011).
- 10 I. G. Ayala y N. A. Cordero, *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1 (2012).

---

# 1. El carbono y las nanoestructuras de carbono

---

# 1. El carbono y las nanoestructuras de carbono

## 1.1. El carbono

El carbono, de símbolo C, es el elemento químico de número atómico 6. Existen tres isótopos naturales  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , ambos estables, y el  $^{14}\text{C}$ , radiactivo, de unos 5730 años de vida media<sup>1</sup>.

Como miembro del Grupo 14 del sistema periódico el carbono es un elemento no metálico y tetravalente. Cada átomo de carbono tiene seis electrones que en el estado fundamental ocupan los orbitales atómicos  $1s^2$ ,  $2s^2$  y  $2p^2$ . Dos de ellos ocupan el orbital  $1s^2$  y junto con el núcleo atómico forman el llamado *core* del átomo. Los otros cuatro son los electrones de valencia que ocupan los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ , y  $2p_z$ . Las funciones de onda de los electrones de valencia pueden hibridarse de diferentes maneras. La mezcla del orbital  $2s$  con 1, 2, o los 3 orbitales  $2p$  se denomina hibridación  $sp^n$  (con  $n = 1, 2, 3$ ). Cuando un orbital  $sp^n$  enlaza con otro orbital de su misma especie, forman enlaces  $\sigma$ . Los orbitales  $p$  que no hibridan con los  $s$  son perpendiculares a estos y pueden enlazar con un orbital  $p$  de otro átomo de carbono formando un enlace débil  $\pi$ . Los orbitales  $\sigma$  son los principales responsables de la unión entre los carbonos y los orbitales  $\pi$  dan fundamentalmente lugar a las propiedades de transporte que aparecen en materiales compuestos por carbono ya que los electrones que se asignan a ellos están deslocalizados por todo el material debido al bajo valor de su energía de enlace. Los tipos de hibridación que se pueden dar en el carbono son, por tanto:

- Hibridación  $sp$ , con dos enlaces  $\sigma$  y dos enlaces  $\pi$ . Estos enlaces forman cadenas de polímeros como por ejemplo el acetileno ( $\text{HC} = \text{HC}$ ).
- Hibridación  $sp^2$ , tienen tres orbitales  $\sigma$  enlazantes en el mismo plano y uno  $\pi$  perpendicular. El grafito y el grafeno son formas características de este tipo de hibridación.

- La hibridación  $sp^3$  que da lugar a cuatro orbitales  $\sigma$ . Es la hibridación que caracteriza al diamante, cuyos átomos se enlazan de manera tetragonal.

El carbono es uno de los pocos elementos conocidos desde la antigüedad. Forma parte de todos los seres vivos siendo el pilar básico de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos orgánicos de carbono y este número aumenta en unos 500.000 compuestos por año. Además, constituye el 0,2 % de la corteza terrestre <sup>2</sup>. En la naturaleza puede encontrarse en distintas formas alotrópicas entre las que se incluyen, sorprendentemente, una de las sustancias más blandas, el grafito, y la más dura, el diamante y, desde el punto de vista económico, un material de los más baratos, el carbón, y uno de los más caros, el diamante.

### 1.2. Las nanoestructuras de carbono

Si aún no era suficiente esto para considerar el carbono como uno de los elementos más importantes en el desarrollo de nuestra civilización y en el transcurrir de nuestra vida cotidiana, en los últimos 20 años el avance de las microscopías y el desarrollo de nuevas técnicas experimentales le han convertido en el único elemento que de manera muy versátil es capaz de formar diferentes arquitecturas a escala nanométrica desde fullerenos y nanotubos hasta láminas de grafeno, nanocintas y nanoesponjas y una larga serie de variantes que está en continuo crecimiento <sup>3</sup>.

El término grafeno se emplea para referirse a una capa de grafito cuando esta está aislada y separada de las demás, es decir, una lámina de espesor monoatómico de átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal simple, análoga a la estructura de un panal de abejas. Cada átomo de carbono forma con los átomos adyacentes 3 enlaces  $\sigma$  a  $120^\circ$  y cada uno de ellos de  $1,42 \text{ \AA}$  de longitud. En el grafito cada lámina de grafeno enlaza mediante enlaces  $\pi$  débiles con láminas adyacentes de modo que la interacción entre los átomos de carbono en cada plano es fuerte y el enlace entre láminas es débil. El grafeno puede considerarse como el material base para otras nanoestructuras de carbono. A partir de grafeno se pueden obtener nanocintas de grafeno y nanotubos de

carbono, que forman cristales cuasi unidimensionales con una geometría lineal a lo largo del borde de la cinta y del eje del tubo, respectivamente. Cortando el grafeno en trozos de formas diversas, se obtienen los llamados copos de grafeno (puntos cuánticos que se comportan como sistemas cuasi cerodimensionales) <sup>4, 5</sup>.

Un nanotubo de carbono se puede entender como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma formando un cilindro hueco de diámetro nanométrico que puede llegar a medir algunos centímetros de longitud. Hay muchas formas de enrollar una lámina para formar un cilindro. Por consiguiente, hay muchos tipos de nanotubos. Un nanotubo de carbono puede ser metálico o semiconductor dependiendo de la forma en la que se enrolla, es decir, de su quiralidad y de su diámetro <sup>6,7</sup>.

### **1.3. El grafeno**

Ya hace más de cincuenta años que el grafeno viene siendo objeto de estudio teórico <sup>8-10</sup> pero se pensaba que los cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables <sup>11-14</sup> y, por lo tanto, se consideraba que el grafeno era un material bidimensional 2D puramente teórico <sup>15</sup> y que no podía encontrarse en la naturaleza aislado <sup>16</sup>. Pero hace solo diez años se consiguió aislar por primera vez grafeno mediante exfoliación mecánica usando cinta adhesiva (“scotch-tape-method” o STM) <sup>17,18</sup>. El procedimiento, que aprovecha las débiles interacciones cohesivas entre los planos atómicos que forman el grafito, se debe al grupo de K. Novoselov y A. K. Geim que lo propusieron en 2004. Mediante esta técnica en 2005 aislaron por primera vez grafeno monocapa haciéndose por ello merecedores del premio Nobel de Física en 2010. Como es evidente, este procedimiento casi artesanal es de difícil implantación industrial para producir grafeno a gran escala. En su lugar se están investigando caminos alternativos para el aislamiento masivo del grafeno.

#### 1.4. Métodos de obtención del grafeno

Los primeros intentos de aislar grafeno se realizaron mediante exfoliación química y consistieron en intercalar diferentes sustancias en grafito, siguiendo los pasos de Schafhäütl que fue el primero en observar la dilatación del grafito al sumergirlo en ácido sulfúrico <sup>19</sup>. Esta técnica normalmente produce nuevos materiales 3D <sup>20</sup> pero si las moléculas intercaladas son suficientemente grandes las distancias entre los planos atómicos aumentan tanto que cuando se eliminan estas moléculas se obtienen materiales semisólidos compuestos por hojas de grafeno apiladas y enrolladas <sup>21-23</sup>. Sin embargo, el carácter incontrolable de estos materiales hizo que el interés por ellos fuera escaso hasta después de los resultados de Novoselov y Geim en el año 2005.

Los métodos actuales de obtención son variados y objeto de constante investigación. Se pueden clasificar en métodos de crecimiento y de exfoliación a partir de materiales grafiticos.

De entre los primeros cabe destacar procedimientos, por una parte, a través de la formación de óxido de grafeno por métodos sonoquímicos <sup>24</sup> y, por otra, de crecimiento epitaxial por deposición química de vapores (CVD son sus siglas inglés) de hidrocarburos sobre sustratos metálicos seguido por la deposición paralela de un soporte aislante sobre grafeno y la posterior eliminación química del sustrato. Ambos métodos parecen ofrecer una alternativa viable a gran escala <sup>25, 26</sup>.

También se ha intentado hacer crecer láminas de grafeno usando técnicas similares a las empleadas para crecer nanotubos <sup>27</sup>, pero normalmente se obtienen láminas con más de cien capas <sup>28</sup>.

Por otra parte, dado que en el grafito la interacción entre láminas es débil se pensó que otro posible camino para la obtención de grafeno podría ser la separación a partir del grafito de capas monoatómicas mediante procesos físicos, (exfoliación micromecánica, y sonicación) o químicos (funcionalización química y uso de surfactantes) o la exfoliación químico-térmica de grafito para

obtener láminas delgadas compuestas por entre 20 y 100 capas atómicas llamadas grafito expandido <sup>29</sup>.

La sonicación, que consiste en la aplicación de ondas de frecuencia ultrasónica que provocan la exfoliación del grafito en grafeno, es más viable como método de producción masiva que otras técnicas pero suele destruir las estructuras nanométricas <sup>30</sup>. La funcionalización química, consistente en la incorporación de grupos funcionales reactivos, a menudo cambia las propiedades de las nanoestructuras. Por lo tanto, hoy por hoy, el uso de surfactantes parece ser la mejor manera de obtener nanoestructuras de carbono de alta calidad y en grandes cantidades.

Entre las mejores moléculas capaces de dispersar nanoestructuras de carbono están el dodecilsulfato sódico (SDS) ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ), el dodecilsulfonato de sodio (NaDDBS) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$ ) y el poliestireno-sulfonato de sodio (NaPSS) ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$ )<sub>n</sub> <sup>31-33</sup>.

Desde hace algunos años se está estudiando la obtención de grafeno a partir de la apertura longitudinal de nanotubos y nanofibras <sup>34-37</sup>. Para ello se parte de nanofibras de carbono, con estructura de hélice cónica multicapa hueca <sup>38</sup> producidas mediante el método de catalizador flotante de níquel, usando como fuente de carbono gas natural y como gas portador hidrógeno, sometiénolas a oxidación con  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  y a ultrasonificación posterior.

### 1.5. Propiedades electrónicas del grafeno. Aplicaciones

Las especiales propiedades electrónicas de grafeno monocapa se deben, por una parte, a que cerca del nivel de Fermi las bandas de valencia y de conducción son prácticamente cónicas, con lo que las relaciones de dispersión alrededor del punto K son lineales <sup>39</sup>, y por otra, a la alta concentración de portadores de carga (hasta  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) con gran movilidad (más de  $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a temperatura ambiente) <sup>18, 25, 29</sup> lo que se traduce en la presencia de transporte

balístico en el régimen submicrométrico (hasta 0,3  $\mu\text{m}$  a 300K). De hecho, la interacción a baja energía de los electrones con el potencial periódico de la red hexagonal puede describirse mediante cuasi partículas (llamadas fermiones de Dirac en dimensión (2+1)) con una velocidad efectiva de aproximadamente  $10^6 \text{ ms}^{-1}$ . Estas propiedades parecen ser bastante estables <sup>40</sup>. Por ejemplo, la adsorción de ácido sulfúrico no cambia su carácter semiconductor de gap nulo <sup>33</sup>.

En la mayor parte de los materiales, la evolución de las propiedades desde una monocapa (2D) hasta una lámina delgada de cristal (3D) es suave y las características del sólido macroscópico solo se alcanzan para láminas de decenas o centenares de capas atómicas. El grafito es una excepción: la distancia de apantallamiento en él es de tan sólo unos 5 Å, equivalente a menos de dos capas de espesor, <sup>41</sup> y la estructura electrónica cambia rápidamente aproximándose al límite tridimensional para 10 capas atómicas <sup>42</sup>. El grafeno y la bicapa de grafeno (dos láminas de grafeno en apilamiento AB) son semiconductores de gap nulo (o, lo que es lo mismo, semimetales de solapamiento nulo). Además, el grafeno bicapa es, por el momento, el único material conocido en el que la estructura de bandas electrónicas cambia significativamente por efecto del campo eléctrico y su gap puede ajustarse de forma continua entre 0 y 0,3 eV usando  $\text{SiO}_2$  como dieléctrico <sup>43</sup>. A partir de tres capas se produce solapamiento apreciable de las bandas de valencia y de conducción <sup>17, 42</sup>. Puede hablarse, por lo tanto, de tres tipos de cristales bidimensionales de grafito, o a veces también llamados grafenos, en función del número de capas atómicas: monocapa, bicapa y de pocas capas (entre 2 y 10).

Estas extraordinarias características electrónicas del grafeno hacen que las aplicaciones propuestas inicialmente tengan que ver con ellas. Se ha usado para hacer plásticos conductores <sup>44</sup>, se ha propuesto como alternativa al silicio para hacer circuitos con transistores de un único electrón, como sustituto de las nanocintas de carbono para aumentar la eficiencia de las baterías y de los nanotubos como sensor de gas o para almacenamiento de hidrógeno <sup>45</sup>. Incluso se ha hablado del uso de grafeno en la computación cuántica para hacer qubits



de espín debido a su acoplamiento espín-órbita extremadamente débil y a la ausencia de la interacción hiperfina <sup>46</sup>. Por otra parte, cálculos recientes indican que el uso de nanocintas de grafeno multicapa puede resultar más ventajoso para la construcción de transistores de efecto de campo (FET) que el uso de grafeno monocapa o de nanotubos de carbono <sup>47-49</sup>. Las nanocintas multicapa parecen tener ventajas desde el punto de vista del almacenamiento de energía frente a otros tipos de nanoestructuras de carbono por su gran capacidad electroquímica <sup>50</sup>.

### **1.6. Propiedades mecánicas y térmicas del grafeno. Aplicaciones.**

Tanto el grafeno, como las nanocintas y los nanotubos, tienen unas propiedades mecánicas y térmicas que destacan por encima de las del resto de materiales, debido a la fortaleza del enlace carbono-carbono. Son maleables y pueden estirarse hasta el 20% antes de la rotura con una rigidez de 40 N/m. Poseen un módulo de Young altísimo, con valores por encima del TPa, 100 veces más alto que el acero, lo que ha hecho que por ejemplo los nanotubos de carbono formen parte de resinas sintéticas para hacer materiales más fuertes, resistentes y ligeros. Tienen una conductividad térmica con los mayores valores medidos por el momento. Por ejemplo, en grafeno se han alcanzado los  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y se pueden esperar de manera razonable valores cercanos a  $6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para nanotubos.

Una de las primeras aplicaciones del grafeno basada en sus propiedades mecánicas fue una membrana formada por el ensamblado de láminas de óxido de grafeno que ha sido bautizada con el nombre de “papel de óxido de grafeno” y que supera en rigidez y resistencia a otros tipos de “papeles”. Las nanocintas de óxido de grafeno multicapa pueden considerarse por lo tanto como nanotiras de papel de óxido de grafeno. Este nuevo compuesto se ha obtenido por exfoliación sonoquímica de óxido de grafito para obtener láminas de óxido de grafeno <sup>51</sup> que se ensamblan posteriormente <sup>52</sup>. El óxido de grafito, o ácido grafitico, fue descubierto en 1855 por Brodie al oxidar grafito con  $\text{KClO}_3/\text{HNO}_3$  y obtener un compuesto amarillento que contenía carbono, hidrógeno y oxígeno

<sup>53</sup>. Desde 1945 se han propuesto hasta ocho modelos diferentes para su estructura <sup>54-61</sup> y en la actualidad se admite que su fórmula empírica es  $C_8O_2(OH)_2$ . Si embargo las propiedades de este compuesto dependen de las condiciones de preparación <sup>62</sup>. Nos encontramos, por tanto, ante un sistema cuya compresión es todavía muy pobre <sup>63</sup>.

### 1.7. El grafeno y el agua

Hay publicados pocos resultados de simulaciones computacionales sobre la interacción del agua con diferentes materiales de carbono planos, pero en la mayoría de los casos, o bien se han empleado potenciales empíricos para obtenerlos <sup>64-71</sup>, o se ha aproximado la lámina grafénica infinita por pequeños agregados de carbono terminados por átomos de hidrógeno o flúor <sup>72,73</sup>. Se ha publicado un cálculo sobre la formación de grupos OH y agua en la interacción de oxígeno e hidrógeno con grafeno basado en primeros principios (DFT) <sup>74</sup>. Sin embargo, en ese estudio se supone que todos los átomos están situados en el mismo lado del grafeno, lo que no ocurre en una lámina aislada. Además el funcional de intercambio y correlación empleado (PBE) es del tipo GGA y estos funcionales no reproducen bien la atracción entre láminas de grafeno que origina el grafito <sup>75</sup>, por lo que los resultados no son extrapolables a bicapas o a papel de óxido de grafeno.

En conclusión, el grafeno es en estos momentos un material en auge y con mucho futuro. El estudio computacional de procedimientos fiables y poco agresivos para el medio ambiente que permitan su obtención a partir de grafito, un material abundante y barato, es muy adecuado para apoyar el desarrollo experimental de técnicas de fabricación de grafeno a escala industrial.

El estudio computacional del mecanismo tensoactivo que los compuestos con un grupo sulfúrico juegan en la separación de láminas de grafeno ofrece muchas variantes que deben ser completadas.

Siendo ya el ácido sulfúrico un buen agente surfactante por sí solo se ha comprobado que la incorporación de un átomo de sodio refuerza su efecto. Mediante simulación computacional se puede clarificar el papel que este átomo juega en el dispersado de nano-estructuras de carbono.

En muchos casos los compuestos activos responsables del efecto surfactante pueden emplearse disueltos o mezclados con agua. Es relevante discriminar los efectos tensoactivos del agua y de los compuestos activos en la obtención de las nano estructuras aisladas. El análisis computacional puede ser de gran ayuda.

#### REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 1

- 1 <http://www.webelements.com/carbon/>.
- 2 <http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>.
- 3 M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado y otros Nano Today **5**, 351 (2010).
- 4 T. Garcia, N. A. Cordero y E. Romera, Physical Review B **89**, 075416 (2014).
- 5 T. Garcia, S. Rodriguez-Bolivar, N. A. Cordero y E. Romera, Journal of Physics-Condensed Matter **25**, 235301 (2013).
- 6 N. A. Cordero y J. A. Alonso, Journal of Physical Chemistry C **114**, 17249 (2010).
- 7 M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell y L. A. Girifalco, Physical Review B **78**, 115430 (2008).
- 8 P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- 9 J. W. McClure, Phys. Rev. **104**, 666 (1956).
- 10 J. C. Slonczewski y P. R. Weiss, Physical Review **109**, 272 (1958).
- 11 R. E. Peierls, Ann. I. H. Poincare **5**, 177 (1935).
- 12 L.D.Landau y E. M. Lifshitz, *Statistical Physics (Part I)* Pergamon, Oxford (1980).
- 13 N. D. Mermin, Phys. Rev **176**, 250 (1968).
- 14 L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1937).
- 15 E. Fradkin, Physical Review B **33**, 3273 (1986).
- 16 A. M. Affoune y otros, Chem. Phys. Lett **348**, 17 (2001).
- 17 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva y A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- 18 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos y A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).

- 19 C. Schafhaeutl, J. Prakt. Chem. **21**, 129 (1840).
- 20 M. S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, Advances in Physics **51**,1-186 (2002).
- 21 H. Shioyama, J. Mater Chem. **20**, 499 (2001).
- 22 L. M. Viculis, J. J. Mack y R. B. Kaner, Science **299**, 1361 (2003).
- 23 S. Horiuchi y otros, Appl. Phys. Lett. **84**, 2403 (2004).
- 24 S. Stankovich y otros, Carbon **45**, 1558 (2007).
- 25 T. A. Land y otros, Surf. Sci. **264**, 261 (1992).
- 26 A. Nagashima y otros, Surf. Sci. **291**, 93 (1993).
- 27 L. Xuesong y otros, Science **329**, 1312 (2009).
- 28 A. Krishnan y otros, Nature **388**, 451 (1997).
- 29 Y. Ohashi, T. Hironaka, T.Kubo, K. Shiiki, TANSO (The Carbon Society of Japan) **1997**, 235 (1997)
- 30 K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris y S. C. Tsang, Carbon **34**, 814 (1996).
- 31 I. G. Ayala, N. A. Cordero y J. A. Alonso, Physical Review B **84**, 165424 (2011).
- 32 I. G. Ayala y N. A. Cordero, Journal of Nanoparticle Research **14**, 1 (2012).
- 33 N. A. Cordero y J. A. Alonso, Nanotechnology **18**, 485705 (2007).
- 34 A. L. Elias y otros, Nano Letters **10**, 366 (2010).
- 35 A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macías y J. Campos-Delgado, Nano Lett. **9(4)**, 1527 (2009).
- 36 D. V. Kosynkin y otros, Nature **458**, 872 (2009).
- 37 L. Jiao y otros, Nature **458**, 877 (2009).
- 38 J. Vera-Agullo y otros, Carbon **45**, 2751 (2007).
- 39 J. C. Charlier y otros, Rev. Mod. Phys. **79**, 677 (2007).
- 40 *Physics of Graphene*, H.Aoki y M.S. Dresselhaus, Springer (2014).
- 41 S. V. Morozov y otros, Phys. Rev. B **72**, 211401 (2005).
- 42 B. Partoens y F. M. Peeters, Phys. Rev. B **74**, 075704 (2006).
- 43 E. V. Castro y otros, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- 44 J. W. Evans y otros, Surf. Sci. Reports, **61**, 1 (2006).
- 45 O. Sofo y otros, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- 46 A. K. Geim y K. S. Novoselov, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- 47 Y. Ouyang y otros, 2009 IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM09 (2009).
- 48 Y. Ouyang y otros, Nano Research **3**, 8 (2010).
- 49 L. Liao y otros, Nano Lett. **10**, 1917 (2010).
- 50 M. S. Goh y M. Pumera, Chemistry – An Asian Journal **5**, 2355 (2010).
- 51 S. Stankovich y otros, Carbon **45**, 1558 (2007).
- 52 D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, Nature **448**, 457 (2007).
- 53 B. Brodie, Ann. Chim. Phys **59**, 466 (1860).
- 54 G. Ruess, Colloid & Polymer Science **110**, 17 (1945).
- 55 A. Clauss, U. Hofmann y A. Weiss, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **61**, 1284 (1957).
- 56 W. Scholz y H. P. Boehm, Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie **369**, 327 (1969).
- 57 T. Nakajima, T. Ino, N. Watanabe y H. Takenaka, Carbon **26**, 397 (1988).
- 58 M. Mermoux, Y. Chabre y A. Rousseau, Carbon **29**, 469 (1991).

- 59 K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **54**, 17954 (1996).
- 60 H. He, T. Rieddl, A. Lerf y J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **100**, 19954 (1996).
- 61 A. Lerf, H. He, M. Forster y J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4477 (1998).
- 62 A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo y H. P. Boehm, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 1106 (2006).
- 63 D. D. L. Chung, *Journal of Materials Science* **37**, 1475 (2002).
- 64 T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe y P. Koumoutsakos, *Water-carbon interactions: Potential energy calibration using experimental data*, NSTI (2003).
- 65 P. Koumoutsakos, J. Walther, T. Werder, U. Zimmerli y R. Jaffe, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **225**, U705 (2003).
- 66 T. Werder, J. H. Walther, R. L. Jaffe, T. Halicioglu y P. Koumoutsakos, *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 14090 (2008).
- 67 A. Pertsin y M. Grunze, *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1357 (2004).
- 68 M. Grunze y A. Pertsin, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **227**, U860 (2004).
- 69 A. Pertsin y M. Grunze, *Journal of Chemical Physics* **125**, 1357 (2004).
- 70 M. A. Razak, D. D. Do y G. R. Birkett, *Adsorption Journal of the International Adsorption Society* **17**, 385 (2011).
- 71 T. Ohba y K. Kaneko, *Molecular Physics* **105**, 139 (2007).
- 72 B. Collignon, P. N. M. Hoang, S. Picaud y J. C. Rayez, *Chemical Physics Letters* **406**, 430 (2005).
- 73 I. W. Sudiarta y D. J. W. Geldart, *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 10501 (2006).
- 74 A. Jelea, F. Marinelli, Y. Ferro, A. Allouche y C. Brosset, *Carbon* **42**, 3189 (2004).
- 75 N. Ooi, A. Rairkar y J. B. Adams, *Carbon* **44**, 231 (2006).

---

## 2. Métodos y técnicas computacionales utilizados

---

## 2 Métodos y técnicas computacionales utilizados

Desde la antigüedad el estudio de la materia ha sido uno de los principales motivos de interés para la comunidad científica. La verdadera revolución en este campo se produce a principios del siglo XX con el desarrollo de la Mecánica Cuántica y el refinamiento de la Mecánica Estadística que han permitido establecer una base científica poderosa sobre la que cimentar el estudio de los nuevos materiales. Por supuesto, dado el carácter empírico de la ciencia en general y de la Física en particular, uno de los pilares fundamentales de su desarrollo lo constituye la experimentación. A medida que las innovaciones tecnológicas han ido avanzando, en la misma proporción han ido contribuyendo al progreso de la ciencia mediante su aplicación al diseño y realización de nuevos experimentos. No obstante, ello supone en muchos casos un alto consumo de tiempo, de recursos humanos y un notable coste económico y medioambiental. Como alternativa, y de manera paralela, se puede abordar el estudio de la materia y de sus propiedades desde un punto de vista teórico, utilizando como herramienta fundamental el cálculo computacional. Las simulaciones por ordenador se han convertido a lo largo de los últimos años en una herramienta comúnmente utilizada en muchos campos de la Física y de la Química, y en particular, se aplica con gran éxito al estudio de sistemas materiales tales como los sólidos cristalinos o amorfos, líquidos, aleaciones, multicapas, polímeros, ... .

En el campo de la electrónica se han producido enormes avances con la aparición de un sinnúmero de aparatos que nos han cambiado la vida y que están íntimamente ligados al desarrollo de dispositivos de un tamaño cada vez más y más reducido, que realizan cada vez más tareas, más rápido y con menos consumo. Una de las primeras consecuencias de todo esto es que la palabra microelectrónica ha caído en desuso, rindiéndose, para ser sustituida por el término nanoelectrónica, dentro del ya imparable mundo de la nanociencia y

nanotecnología, términos referentes al estudio, la manipulación y el diseño a nivel atómico, átomo a átomo.

Los materiales de tamaño nanométrico presentan propiedades que no se obtienen como extrapolación del comportamiento de los correspondientes sólidos macroscópicos. Por ejemplo, el grafito, que es un conjunto macroscópico de láminas de grafeno apiladas, no es en general un buen conductor. Si embargo, una sola lámina de grafeno se comporta como un excelente conductor a temperatura ambiente, uno de los mejores por el momento. Por ello nuevos y relevantes avances en el futuro inmediato serán posibles solamente si se conoce a fondo el comportamiento de la materia a escala nanométrica y es en este objetivo donde se adapta como anillo al dedo la investigación a través de la simulación por ordenador, investigación relativamente barata y segura si bien siempre limitada por los modelos teóricos utilizados y por la capacidad de las máquinas con las que se efectúan los cálculos.

En este capítulo se expone la base de los métodos que hemos empleado a lo largo de este trabajo para calcular la geometría y las propiedades electrónicas de las láminas de grafeno y de las moléculas con las que interactúan.

En la Figura 2.1 se presenta una visión general de los modelos más utilizados para la simulación, desde los métodos clásicos de aplicación de las ecuaciones en sus formulaciones lagrangiana y hamiltoniana pasando por métodos probabilísticos tipo Monte Carlo hasta los métodos no variacionales típicos de la mecánica molecular cuántica.

Los dos programas utilizados para realizar los cálculos presentados en este trabajo son implementaciones de métodos variacionales. Uno de ellos, DACAPO, utiliza la Teoría del Funcional de la Densidad DFT, método “*ab initio*” basado en la densidad de estados electrónico con utilización de pseudopotenciales semiempíricos y el otro DFTB+, utiliza el método de variacional semiempírico de ligaduras fuertes (Tight Binding).



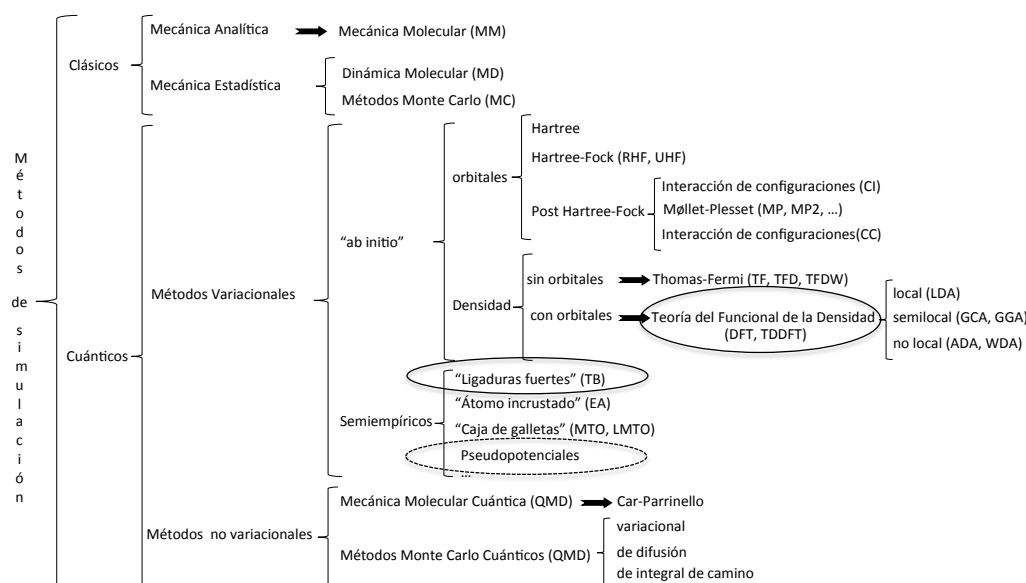


Figura 2.1.- Resumen los métodos de simulación actuales.

Lo que resta de este capítulo es un resumen de ambos procedimientos, DFT y TB, que sirve para entender de forma básica su fundamento.

## 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad <sup>1</sup>, (DFT son sus siglas en inglés), es un método muy exitoso para sistemas de muchas partículas: produce predicciones razonablemente exactas con un consumo de tiempo aceptable, simplificando el complejo problema de múltiples electrones gracias a la aproximación del potencial de intercambio-correlación, que reduce las interacciones de muchos electrones a un modelo simple de un solo cuerpo.

Para tener una primera idea básica de lo que es la DFT, es útil dar un paso atrás y recordar algunos conceptos de Mecánica Cuántica elemental. Por ella sabemos que toda la información acerca de un determinado sistema está contenida en su *función de onda*  $\Psi$  que se calcula a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, en la mayoría de los casos están implicados átomos y moléculas cuya interacción no depende del tiempo por lo

que es suficiente la aplicación de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para un sistema aislado atómico o molecular en su forma independiente del tiempo y no relativista, esta ecuación, en notación de Dirac, toma la forma,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

donde  $E$  es la energía del sistema,  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  la función de onda y  $\hat{H}$  el operador Hamiltoniano. Para un sistema de átomos constituido por núcleos y electrones interactuando unos con otros, el Hamiltoniano del sistema real se escribe de la forma,

$$\hat{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{m' \\ m \neq m'}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|} \quad (2.2)$$

en la que se ha tomado  $4\pi\epsilon_0 = 1$  y los términos expresan, respectivamente, de izquierda a derecha y por orden, la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones y las interacciones electrostáticas entre los núcleos, entre los electrones y entre núcleos y electrones. En principio, resolviendo la ecuación de Schrödinger se obtiene la función de onda  $\Psi$  y, a partir de ella, toda la información del sistema. Pero resolver esta ecuación para sistemas con más de dos o tres átomos es una empresa irrealizable en la práctica. Born y Oppenheimer realizaron una aproximación al planteamiento de la ecuación de Schrödinger, utilizando un criterio intuitivo, basado en la diferencia de masa que existe entre los núcleos atómicos y los electrones. Los núcleos tienen una masa mucho mayor que los electrones y, por lo tanto, se mueven mucho más despacio por lo que es factible pensar que el movimiento de los núcleos es comparativamente lo suficientemente lento como para considerar que la nube de electrones es arrastrada de manera “instantánea” por el movimiento de los núcleos, de tal forma que, en cada instante, los electrones adoptan la configuración de equilibrio correspondiente a la de los núcleos atómicos en ese instante. De acuerdo con esta consideración se puede resolver el problema electrónico considerando fijos los núcleos. Esta es la llamada aproximación de

Born-Oppenheimer <sup>2</sup>, fundamental en la Mecánica Cuántica. De acuerdo con ella se puede factorizar la función de onda,

$$\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n) = \Theta(\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) \quad (2.3)$$

donde  $\Theta(\mathbf{R}_i)$  corresponde a los núcleos y  $\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)$  a los electrones. Así, la ecuación de Schrödinger se desdobra en dos, una electrónica,

$$\hat{H}_e \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) = E \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) \quad (2.4)$$

con,

$$\hat{H}_e = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{nn' \\ n \neq n'}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|} \quad (2.5)$$

y otra nuclear,

$$\hat{H}_n \Theta(\mathbf{R}_i) = \left[ \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_i) \right] \Theta(\mathbf{R}_i) = E_n \Theta(\mathbf{R}_i) \quad (2.6)$$

Para el caso de  $N$  electrones la ecuación de Schrödinger electrónica se escribe,

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.7)$$

donde  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  es la interacción de Coulomb electrón-electrón dada por,

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.8)$$

Este operador es el mismo para cualquier sistemas de partículas con interacción de Coulomb, de la misma manera que el operador energía cinética,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.9)$$

es el mismo para cualquier sistema no relativista. Por lo tanto, el hecho de que nuestro sistema sea un átomo, una molécula o un sólido depende solo del potencial  $v(\mathbf{r}_i)$ . Por ejemplo, para un átomo,

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{Qe}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \quad (2.10)$$

donde  $Q$  es la carga del núcleo y  $\mathbf{R}$  su vector de posición. Cuando se trata de un solo átomo, si se toma el origen de coordenadas en el núcleo, entonces  $\mathbf{R}$  será cero. Para una molécula o un sólido se tiene,

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{ik} \frac{Q_k e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (2.11)$$

donde la suma en  $k$  se extiende sobre todos los núcleos del sistema, cada uno con su carga  $Q_k = Z_k e$  y su posición  $\mathbf{R}_k$ . Es solo la disposición espacial de  $\mathbf{R}_k$ , junto con las correspondientes condiciones de contorno, lo que distingue, fundamentalmente, una molécula de un sólido. Se puede decir que  $\hat{T}$  y  $\hat{U}$  son “universales” mientras que  $\hat{V}$  depende del sistema. Del mismo modo, es solo el término  $\hat{U}$  el que distingue la relativamente sencilla ecuación de Schrödinger para una sola partícula de la compleja forma que toma para un sistema de muchos cuerpos.

El enfoque mecánico-cuántico habitual de la ecuación de Schrödinger (ES) se resume en la siguiente secuencia,

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{ES}} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \cdot | \Psi \rangle} \text{observables} \quad (2.12)$$

es decir, se especifica el sistema a través de  $v(\mathbf{r})$ , se introduce en la ecuación de Schrödinger para la función de onda  $\Psi$  y, luego, se calculan los observables mediante el cálculo de los valores esperados de los operadores con esta función de onda. Uno de los observables que se calculan de esta manera, de gran importancia para la DFT, es la densidad de partículas que designaremos como  $n(\mathbf{r})$ <sup>1</sup> y cuya definición es,

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.13)$$

función de tres variables espaciales,  $x, y, z$  a través de  $\mathbf{r}$ , que cumple la condición de normalización,

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.14)$$

Durante décadas se han desarrollado muchos métodos poderosos para resolver la ecuación de Schrödinger. De entre ellos, en física del estado sólido es popular para abordar este problema la *teoría de la perturbación diagramática* (basada en los diagramas de Feynman y las funciones de Green), mientras que en la Química Cuántica se usa la *interacción de configuraciones* fundamentada en la expansión sistemática de los determinantes de Slater. El problema de estos métodos es la gran demanda de potencia computacional que requieren: es prácticamente imposible aplicarlos eficientemente en sistemas grandes y complejos. No sería factible calcular las propiedades químicas de una molécula de 100 átomos mediante *interacción de configuraciones* ni la estructura electrónica de un semiconductor usando nada más que las funciones de Green.

Una estimación de la complejidad de esta tarea es imaginar la representación en el espacio real de la función de onda  $\Psi$  en el que cada coordenada se discretiza mediante el uso de 20 puntos de malla, lo que no es mucho. Para  $N$  electrones,  $\Psi$  se convierte en una función de  $3N$  coordenadas, ignorando el espín y considerandola real. Por lo tanto,  $\Psi$  está definida en un espacio de configuraciones  $3N$  dimensional y se requieren  $20^{3N}$  variables para describir la

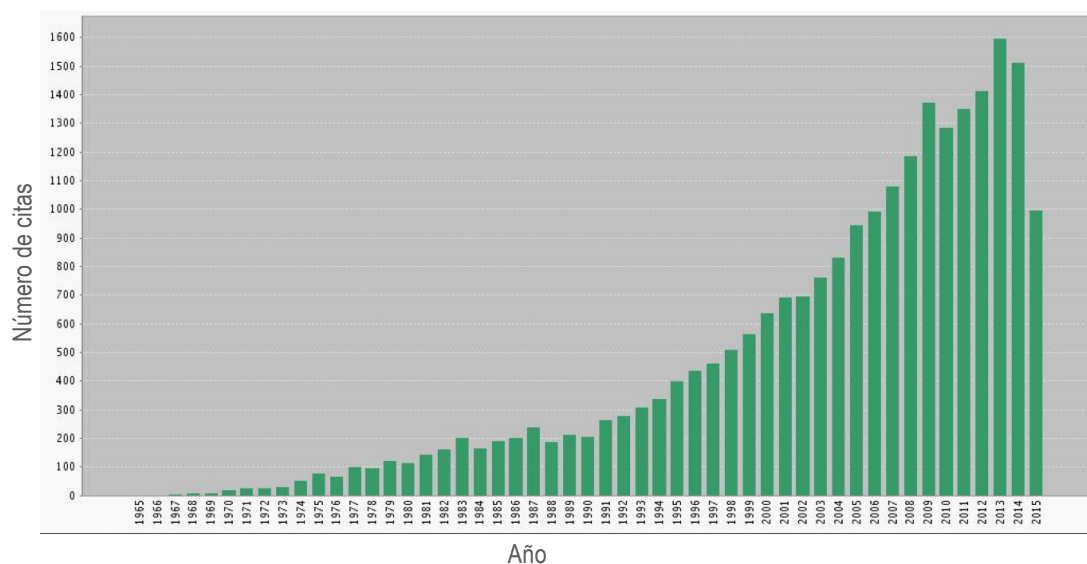
<sup>1</sup> En muchos casos se denota por  $\rho(\mathbf{r})$ .

función de onda en la malla. La densidad de partículas  $n(\mathbf{r})$  es una función de tres coordenadas y su descripción para la misma malla requiere  $20^3$  valores. Para  $N=10$  electrones la función de onda requiere  $20^{30}/20^3 = 20^{27} \approx 10^{35}$  veces más espacio que el cálculo de la densidad de partículas. El uso inteligente de las propiedades de simetría puede reducir esta proporción pero el cálculo de la función de onda completa en el problema de muchos-cuerpos sigue siendo inaccesible para sistemas reales con más de unos pocos electrones.

Es aquí donde la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) proporciona una alternativa viable y muy versátil. La exactitud o precisión es un concepto relativo. Como teoría, DFT es formalmente exacta. Su comportamiento en las aplicaciones reales depende de la calidad de las aproximaciones de los funcionales de la densidad empleados. Como ya sabemos, para un pequeño número de partículas o para sistemas con simetrías especiales se puede obtener la solución esencialmente exacta de la ecuación de Schrödinger y ningún funcional aproximado puede competir con la solución exacta. Para sistemas más realistas, los funcionales de la densidad recientes proporcionan una precisión bastante alta <sup>3</sup>. Las longitudes de enlace en las moléculas se puede predecir con un error de menos de 0,001 nm, las constantes de red de los sólidos con un error promedio de menos de 0,005 nm y las energías de enlace moleculares con menos de 0,2 eV. Como referencia para estimar la exactitud del cálculo, conviene recordar que la molécula de agua, tiene una energía total de 2081,1 eV. Sin embargo, ¡el valor de la banda prohibida (gap) en un sólido puede presentar un error de un 100%! .

DFT reconoce explícitamente que los sistemas de Coulomb no relativistas se caracterizan sólo por su potencial  $v(\mathbf{r})$  y suministra una receta para manejar los operadores universales  $\hat{T}$  y  $\hat{U}$  de una vez por todas. Además, DFT proporciona una forma sistemática de reducir un problema de muchos-cuerpos con interacción electrón-electrón, a uno de un solo cuerpo interactuando con un potencial y sin interacciones electrónicas. Todo esto se hace mediante la promoción de la densidad de partículas  $n(\mathbf{r})$  de sólo uno de entre muchos

observables a la situación de variable clave, en la que se pueda basar el cálculo de todos los demás observables. Este enfoque constituye la base de la gran mayoría de los cálculos de las propiedades electrónicas en física y en química. Mucho de lo que sabemos acerca de las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los materiales se ha calculado utilizando DFT y el grado en que DFT ha contribuido al estudio de las moléculas quedó reconocido en la concesión del Premio Nobel de Química en 1998 a Walter Kohn <sup>4</sup>, el padre fundador de DFT, y a John Pople <sup>5</sup>, figura clave en la implementación de DFT en la química computacional. En la Tabla 2.1 se refleja el crecimiento paulatino del número de citas del artículo de Hohenberg y Kohn <sup>1</sup> en las últimas décadas.



**Tabla 2.1.- Número de citas del artículo de Hohenberg y Kohn en publicaciones científicas. La expectativa del 2015 será previsiblemente alcanzar una cifra próxima a la de los años anteriores 2013 y 2014. (Fuente: *Web of Science*)**

En el artículo “*The top 100 papers*” <sup>6</sup>, publicado en la revista *Nature* en el año 2014 se considera la DFT como el concepto más citado en las ciencias físicas. Doce artículos entre los 100 más citados hacen referencia a la Teoría del Funcional de la Densidad encontrándose dos de ellos entre los 10 primeros.

El enfoque de la DFT se puede resumir en la siguiente secuencia,

$$n(\mathbf{r}) \Rightarrow v(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.15)$$

Es decir, conocer la densidad de partículas  $n(\mathbf{r})$  permite conocer el potencial y la función de onda  $\Psi$ , consecuentemente, el resto de observables. Aunque esta secuencia describe la estructura conceptual de la DFT, en realidad no representan realmente el camino que siguen sus aplicaciones actuales que no hacen uso explícito de las funciones de onda de muchos cuerpos. A continuación pasamos a exponer su estructura conceptual y algunas de las formas en las que aparece en distintas aplicaciones; pero antes de entrar de lleno en la Teoría del Funcional de la Densidad, introduzcamos una herramienta matemática necesaria: el *funcional*.

### 2.1.1 Funcionales

Como indica la secuencia (2.15), y demostraremos en el apartado 2.1.4, la función de onda está determinada por la densidad, de modo que se puede escribir,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[n(\mathbf{r})] \quad (2.16)$$

lo que quiere decir que la función de onda  $\Psi$  es función de  $3N$  variables espaciales y también es un funcional de  $n(\mathbf{r})$ .

Un funcional  $F[n]$  se puede definir, en un lenguaje matemático relajado, como una *regla* para asignar a una función un número, de la misma manera que una función  $y = f(x)$  es una *regla* para asignar a un número ( $x$ ) otro número ( $y$ ). Un ejemplo sencillo de lo que es un funcional es el número de partículas,

$$N = N[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

que es una regla para obtener el número de partículas  $N$  a partir de la función  $n(\mathbf{r})$ . Observar que el nombre dado al argumento de  $n$  es completamente irrelevante puesto que el funcional depende solamente de la función en sí



misma, no de su variable. Por lo tanto no es necesario distinguir  $F[n(\mathbf{r})]$  de  $F[n(\mathbf{r}')]$ .

### 2.1.2 Variación funcional

Dada una función de una variable,  $y = f(x)$ , cabe pensar en dos tipos de variación de  $y$ , uno asociado con  $x$  y otro con  $f$ . Para una dependencia funcional  $f(x)$  dada, la diferencial ordinaria  $dy$  mide cómo cambia  $y$  como resultado de una variación de  $x$  entre  $x$  y  $x+dx$ . De la misma manera, para un valor fijo de  $x$ , la variación funcional  $\delta y$  mide cómo cambia el valor de  $y$  en ese punto como resultado de la variación en la forma de la función  $f(x)$ . Esta es la variación estudiada en el *calculo variacional*.

### 2.1.3 Derivación funcional

La derivada ordinaria  $\frac{df}{dx}$  mide el cambio de primer orden de  $y = f(x)$  al variar  $x$ ; es decir la pendiente de la función  $y = f(x)$  sobre el eje  $x$ ,

$$f(x + dx) = f(x) + \frac{df}{dx} dx + O(dx^2) \quad (2.18)$$

La derivada funcional mide, de la misma manera, el cambio de primer orden que sufre el funcional, al variar la función,

$$F[f(x) + \delta f(x)] = F[f(x)] + \int s(x) \delta f(x) dx + O(\delta f^2) \quad (2.19)$$

donde aparece la integral porque la variación del funcional  $F$  se calcula a partir de la variación de la función en todos los puntos del espacio. Este coeficiente de primer orden (o *pendiente* del funcional)  $s(x)$ , se define como la *derivada del funcional* o *derivada variacional*:

$$s(x) = \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \quad (2.20)$$

La derivada *funcional* permite estudiar cómo cambia el funcional mientras cambia la forma de la función de la que depende. La expresión general para obtener la derivada variacional de  $F$  respecto a la función  $n(x)$  de la que depende es <sup>7</sup>,

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial n''} - \frac{d^3}{dx^3} \frac{\partial f}{\partial n'''} + \dots \quad (2.21)$$

donde las primas sobre las “ $n$ ” indican las sucesivas derivadas ordinarias de la función  $n(x)$ . Esta expresión se utiliza frecuentemente en DFT para obtener los potenciales de intercambio y correlación ( $x_c$ ) a partir de las energías  $E_{xc}$ .

#### 2.1.4 Los Teoremas de Hohenberg-Kohn

El fundamento de la DFT, y de hecho lo que ha hecho posible el desarrollo de este método, es un par de ingeniosos, y aparentemente sencillos, teoremas enunciados y probados por los científicos Hohenberg y Kohn en 1964 <sup>1, 8</sup>. Sigamos sucintamente la exposición por ellos entonces realizada.

##### Primer teorema de Hohenberg y Kohn:

*“La densidad electrónica del estado fundamental,  $n(\mathbf{r})$ , de un sistema finito de fermiones, determina de forma única, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  al que está sometido el sistema.”*

En este enunciado “*de forma única*” significa salvo una constante aditiva. Por otra parte, si el estado fundamental fuera degenerado, entonces la densidad  $n(\mathbf{r})$  hace referencia a “cualquier” densidad electrónica compatible con el estado fundamental.

Desde su publicación en 1964 el primer teorema de Hohenberg y Kohn ha sido analizado a fondo y existen varias demostraciones alternativas. De entre ellas elegimos la dada por los autores en el artículo original.

Sea  $n(\mathbf{r})$  la densidad en el estado fundamental de un conjunto de  $N$  electrones sometidos a un potencial externo  $v_1(\mathbf{r})$ , correspondiente al estado fundamental de función de onda  $\Psi_1$  y energía  $E_1$ . Entonces,

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \quad (2.22)$$

donde  $\hat{H}_1$  es el Hamiltoniano correspondiente a  $v_1(\mathbf{r})$  y  $\hat{T}$  y  $\hat{U}$  son los operadores energía cinética y energía de interacción entre electrones, respectivamente. Supongamos ahora que existe otro segundo potencial  $v_2(\mathbf{r})$  distinto de  $v_1(\mathbf{r}) + cte$ , con función de onda  $\Psi_2 \neq e^{i\theta}\Psi_1$ , que da lugar a la misma densidad  $n(\mathbf{r})$ . Entonces,

$$E_2 = \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle \quad (2.23)$$

Como hemos supuesto un estado fundamental no degenerado, es obligada la condición,

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle &= \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle - \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \Rightarrow \\ \Rightarrow E_1 < E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Razonando de la misma forma pero a partir del segundo potencial  $v_2(\mathbf{r})$  (distinto de  $v_1(\mathbf{r}) + cte$ ),

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \Rightarrow E_2 < E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Sumando las dos últimas desigualdades llegamos a,

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.26)$$

Concluimos pues, por reducción al absurdo, que no puede haber dos potenciales diferentes  $v_1(\mathbf{r})$  y  $v_2(\mathbf{r})$ , ( $v_2(\mathbf{r})$  distinto de  $v_1(\mathbf{r}) + cte$ ), que conduzcan a la misma densidad electrónica en el estado fundamental, con lo que queda probado el primer teorema de Hohenberg y Kohn.

Desgraciadamente, aunque este primer teorema prueba rigurosamente la existencia de un único funcional de la densidad electrónica para el estado fundamental, no dice nada de cómo es realmente este funcional. El segundo teorema define una importante propiedad de este funcional.

### Segundo teorema de Hohenberg y Kohn

*“La energía del estado fundamental  $E_0 = E[\Psi_0]$  de un sistema finito de fermiones sometido a un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es un funcional de la densidad electrónica  $n_0(\mathbf{r})$  asociada a dicho estado fundamental. Esta densidad electrónica  $n_0(\mathbf{r})$  es la que minimiza el funcional de la energía.”*

Efectivamente, de acuerdo con el primer teorema, se puede asegurar que la energía, y en particular la energía del estado fundamental, es un funcional de la densidad electrónica:

$$E_0 = E[\Psi]_{\Psi=\Psi_0} = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

De acuerdo con las relaciones del funcional de la densidad para la energía,

$$E_0 = E[\Psi_0] < E[\Psi] + \int n(\mathbf{r})[v_0(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

Es decir,

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] = E[\Psi] &\Leftrightarrow v_0(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) \\ E[\Psi_0] < E[\Psi] &\Leftrightarrow v_0(\mathbf{r}) \neq v(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Como la relación entre la densidad electrónica y el potencial externo es biyectiva:

$$\begin{aligned} E[\Psi_0] = E[\Psi] &\Leftrightarrow n_0(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \\ E[\Psi_0] < E[\Psi] &\Leftrightarrow n_0(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Con lo que queda probado que la densidad de electrones en el estado fundamental minimiza el valor de la energía.

Con estos dos teoremas, el formidable problema de minimizar el funcional  $E[\Psi]$  dependiente de la función de onda  $3N$  dimensional, ha quedado transformado en el *aparentemente* trivial problema de encontrar el mínimo de un funcional  $E[n(\mathbf{r})]$  con respecto a una función  $n(\mathbf{r})$  de tan solo tres coordenadas,

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.31)$$

Si la función de onda  $\Psi$  es un funcional de la densidad electrónica, la energía cinética y la energía potencial también lo son. Podemos entonces definir el llamado potencial Hohenberg-Kohn (HK) como,

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

que es un funcional universal válido para un sistema de cualquier número finito de partículas y sometido a cualquier potencial externo. De esta forma, definimos para un potencial externo  $v(r)$  el funcional de la energía de la forma,

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

Si  $F[n(\mathbf{r})]$  fuera un funcional de la densidad conocido, el problema de determinar la energía y la densidad electrónica del estado fundamental para un potencial externo dado estaría resuelto.

### 2.1.5 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Como hemos visto los teoremas de HK garantizan que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico puede determinarse mediante la minimización del funcional,

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

Sin embargo, nada dice sobre la forma y propiedades del funcional  $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})]$ . Por tanto, a la hora de aplicar DFT la verdadera dificultad radica en la determinación del propio funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  y se deben hacer aproximaciones.

En el invierno de 1964 Walter Kohn y su doctorando Lu Sham se pusieron a la labor de deducir las ecuaciones de Hartree a partir del segundo teorema HK. Como culminación de su trabajo <sup>9</sup> desarrollaron una herramienta poderosa para la aplicación de la DFT. Este procedimiento consiste en una transformación del sistema real de electrones interactuantes en un sistema ficticio de electrones no interactuantes, suponiendo que la densidad del estado fundamental del sistema interactuante real es la misma que la del sistema de electrones no interactuantes o ficticio. Veremos que la implementación práctica del método de

Kohn y Sham solo exige la aproximación del funcional de la energía de intercambio-correlación (xc), el cual ha de describir todos los efectos de muchos cuerpos asociados a la interacción entre electrones.

Teniendo en cuenta que normalmente el término de la energía cinética es más importante que el de intercambio y correlación propusieron en su método separar el primero en dos partes, la primera de ellas (y más importante energéticamente hablando) calculable exactamente y la segunda asimilable dentro del término de intercambio y correlación. Para ello compararon el problema real del gas electrónico con el de un gas de electrones no interactuantes. De esta manera todas las partículas son independientes, por lo que utilizaremos el subíndice  $s$  (single-particle). La energía del estado fundamental de este nuevo sistema corresponderá, de acuerdo con el segundo teorema de HK, a la minimización del funcional:

$$E_{v_s}[n] = \int v_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[n(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

sujeto a la condición de normalización,

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.36)$$

o, de manera equivalente, a la resolución de las ecuaciones Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[ E_{v_s}[n] - \mu_s \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (2.37)$$

es decir,

$$\frac{\delta T_s(n)}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu_s = 0 \quad (2.38)$$

La ventaja que presenta este sistema no interactuante es que cada partícula obedece la ecuación de Schrödinger de forma independiente a las demás; es decir, han de verificarse las  $N$  ecuaciones,

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

con,

$$\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

La hipótesis de Kohn y Sham es que para cualquier densidad del estado fundamental del sistema interactuante, existe un sistema no interactuante con la misma densidad en su estado fundamental.

Si definimos la energía de intercambio-correlación de la forma,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - E_H[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] \quad (2.41)$$

la energía total del sistema interactuante se escribirá como,

$$E_v[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

La minimización de este funcional es equivalente a la ecuación de Euler-Lagrange,

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [E_v[n] - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}] = 0 \quad (2.43)$$

que, definiendo el potencial de intercambio y correlación  $v_{xc}([n];\mathbf{r})$  como,



$$v_{xc}([n]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.44)$$

adopta la forma,

$$\frac{\delta T_s[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}([n]; \mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.45)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación precedente y  $\frac{\delta T_s(n)}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu_s = 0$  tienen la misma densidad como solución, se tiene,

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}([n]; \mathbf{r}) \quad (2.46)$$

eligiendo  $\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc}([n]; \mathbf{r}) = 0$  con lo que  $\mu = \mu_s$

Por lo tanto, la solución al problema de partículas interactuantes es equivalente a la del caso de partículas no interactuantes definido por las ecuaciones tipo Schrödinger conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}([n]; \mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

con  $\sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$ .

El precio que hay que pagar para poder calcular de forma exacta la mayor parte de la contribución debida a la energía cinética es la inclusión de orbitales<sup>8</sup>. Este inconveniente se ve ampliamente compensado por la precisión que el método de Kohn y Sham permite alcanzar en los cálculos y que ha llevado a la DFT más allá del modelo de Thomas- Fermi.

La expresión exacta del funcional de la energía de intercambio y correlación de  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  y, consecuentemente, del potencial  $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , cuya existencia garantiza el teorema de Hohenberg-Kohn, no es en general conocida. Afortunadamente hay un caso para el que este funcional puede ser deducido de forma exacta: el gas de electrones homogéneo. En un sistema tal la densidad electrónica es constante en todos los puntos del espacio,  $n(\mathbf{r})=\text{cte}$ . Esta situación es el límite de cualquier material real, ya que son las variaciones de la densidad electrónica que definen los enlaces químicos las que marcan las diferencias entre unos materiales y otros y donde radica su interés. Pero el gas de electrones homogéneo proporciona una manera práctica de resolver de hecho las ecuaciones de Kohn-Sham. Para ello elegimos el potencial de intercambio y correlación como el potencial de intercambio-correlación correspondiente al gas de electrones homogéneo en cada punto:

$$v_{xc}[n(\mathbf{r})] = v_{xc}^{\text{gas de electrones homogéneo}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.48)$$

Esta aproximación usa solo la densidad local para definir el potencial aproximado de intercambio y correlación y por eso se llama *aproximación local de la densidad*. Esta aproximación se conoce como LDA (Local Density Approximation) o, en la versión de espín polarizado como LSDA (Local Spin-Density Approximation)<sup>1, 8-11</sup> y fue la primera aproximación propuesta. A pesar de ser una aproximación muy simple da buenos resultados<sup>12, 13</sup>. La LDA nos proporciona una forma de resolver la ecuaciones de Kohn-Sham pero es crucial recordar que los resultados así obtenidos no resuelven realmente la ecuación de Schrödinger porque no se ha empleado el valor exacto del funcional de intercambio-correlación.

Por supuesto, LDA no es el único camino de aproximación al potencial de intercambio y correlación que se ha probado en DFT. El desarrollo de funcionales que describan más fielmente la naturaleza constituye uno de los campos de investigación más importante y activo de la Química Cuántica. El tipo de funcionales mejor conocido después del LDA usa información tanto del valor

local de la densidad como de su forma de variación, es decir, de su gradiente. Son las *aproximaciones semilocales* de la densidad, llamadas, de forma genérica, *aproximaciones en gradientes*. Como hay muchas maneras diferentes de incluir información sobre el gradiente de la densidad en los funcionales, existe un gran número de funcionales distintos. Entre ellos cabe destacar GEAs (Gradient Expansion Approximations)<sup>14</sup> y GGAs (Generalized Gradient Approximations)<sup>15-20</sup>. Dos de los funcionales más extendidos son el funcional Perdew-Wang<sup>21</sup>(PW91) y el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>18</sup> (PBE).

Hay docenas de otros funcionales GGA funcionando y en desarrollo. El uso de diferentes funcionales puede dar lugar a diferencias en los resultados obtenidos para una configuración concreta de átomos por lo que es necesario especificar en cada caso no solo el hecho de que sea un cálculo DFT sino también el funcional empleado. El hecho de que los funcionales GGA empleen información sobre la forma en que varía la densidad electrónica sugiere la posibilidad de construir funcionales cada vez más sofisticados que requieran otros tipos de información física de los sistema en estudio. De hecho se puede gradualmente ir construyendo una serie jerarquizada de funcionales que incluyen cada vez más y más información física del sistema.

Puede parecer que dado que las aproximaciones semilocales, GEA y GGA, incluyen más información física que las aproximaciones locales, LDA y LSDA, las primeras den resultados más exactos, pero lamentablemente esto no siempre es así y la elección del tipo de aproximación en cada caso depende del sistema en estudio y de los resultados que se busquen.

El diagrama de la Figura 2.2 ayuda a recordar la idea de que la DFT describe un problema matemático definido con precisión solo una vez que se ha especificado el funcional de intercambio y correlación. Antes de elegir un funcional, es muy importante entender las similitudes y diferencias entre los diversos funcionales que son de uso común. John Perdew y colaboradores<sup>22</sup> realizaron una clasificación útil de estos funcionales utilizando como símil el relato bíblico del Génesis, en el que Jacob ". . . tuvo un sueño . . . una escalera

entre la tierra y el cielo . . . por la que los ángeles de Dios subían y bajaban." La escalera de Jacob, ilustra la secuencia de los funcionales para la DFT. Peldaños más altos representan funcionales que incluyen cada vez más información física como paso hacia el "método perfecto" en el que la ecuación Schrödinger se resuelve sin aproximaciones, de manera exacta. Para completar la metáfora, las personas que realizan cálculos DFT son los ángeles moviéndose arriba y abajo entre los funcionales, según les convenga en cada caso.

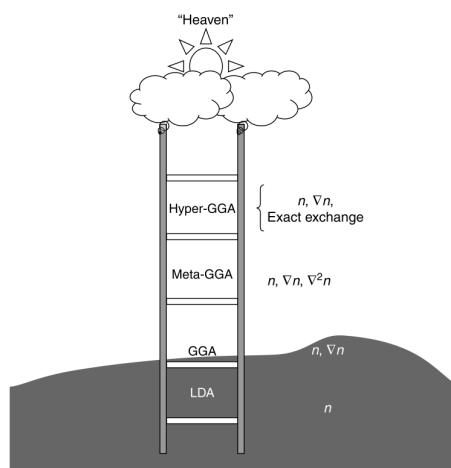


Figura 2.2.- Ilustración de la clasificación de Perdew de los funcionales de intercambio y correlación usando la imagen bíblica de la escalera de Jacob que une, peldaño a peldaño, la tierra con el cielo. (Fuente: <sup>23</sup>)

## 2.2 Método semiempírico de enlaces fuertes TB (Tight-Binding)<sup>24, 25</sup>

Este método es una alternativa intermedia entre la resolución de la ecuación de Schrödinger en el marco de la aproximación Born-Oppenheimer y la resolución directa de dicha ecuación utilizando las leyes de la Mecánica Cuántica, lo que constituye la base de los métodos "ab initio" o de primeros principios. Involucra la resolución de ecuaciones en las que se tiene en cuenta la estructura electrónica del sistema pero, a diferencia de los métodos de primeros principios, emplea algún tipo de aproximación. De esta forma quedan caracterizados algunos de los aspectos importantes que se pierden en la descripción mediante potenciales empíricos, tales como la naturaleza cuántica del enlace,

describiéndose correctamente, no solo la interacción entre los pares de átomos, sino que también se reproduce el carácter angular del mismo. De igual modo, también da cuenta del llenado electrónico en los estados enlazantes y antienlazantes de un sistema, controlándose las fuerzas del enlace y también los cambios energéticos que en él se producirían debido a las posibles variaciones en la configuración del sistema. A diferencia de los métodos “*ab initio*” la metodología Tight-Binding hace uso de una serie de parámetros que serán distintos en función de la naturaleza del sistema a estudiar, lo que se traduce en una pérdida de transferibilidad. Sin embargo, se gana en rapidez de cálculo, además de ofrecer la posibilidad de describir sistemas con un mayor número de átomos.

### 2.2.1 Teoría básica TB

Los estados electrónicos de un sistema están caracterizados por una función de onda generada por una combinación lineal de otras que constituyen una base del espacio de las funciones de onda atómicas, es decir, aquellas que son características de un átomo. En ellas, mientras que la dependencia angular se asemeja a un orbital atómico, la dependencia radial puede ser bastante diferente. Habitualmente se suele limitar el número de funciones de onda que constituyen la base únicamente a las que poseen una importancia relevante en la formación de los enlaces, es decir, aquellas que son las más externas del átomo. Así, si se considera  $\psi^{(n)}$  la función de onda del n-ésimo estado propio del sistema a describir y  $\phi_{i\alpha}$  la i-ésima función de la base elegida, se tiene,

$$\psi^{(n)} = \sum_{i\alpha} c_{i\alpha}^{(n)} \phi_{i\alpha} \quad (2.49)$$

donde el subíndice  $i$  denota la posición del átomo en cuestión y  $\alpha$  la simetría del orbital atómico correspondiente, que adopta distintos valores dependiendo de su naturaleza angular (s, p, d, ...). Los coeficientes del desarrollo  $c_{i\alpha}^{(n)}$  se calculan sustituyendo la función de onda  $\psi_{i\alpha}$  en la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi^{(n)} = E^{(n)}\psi^{(n)} \quad (2.50)$$

siendo  $\hat{H}$  el Hamiltoniano del sistema y  $E^{(n)}$  la energía del n-ésimo estado propio.

La idea de la metodología Tight-Binding es la de reemplazar el Hamiltoniano exacto por uno parametrizado, es decir, uno en el que los elementos de la matriz del Hamiltoniano en la base utilizada puedan escribirse en función de una serie de parámetros que deberán ser ajustados previamente. Los estados propios del Hamiltoniano se obtendrán resolviendo la ecuación característica del sistema. Son numerosas las contribuciones al estudio del formalismo Tight-Binding. Es necesario destacar que lo que en realidad diferencia a esta diversidad de metodologías entre sí es la manera con la que se trata el problema energético. En el trabajo de Goringe y otros <sup>26</sup>, se resumen de forma excelente diferentes métodos Tight-Binding que aparecen en la literatura.

### 2.2.1.1 El Hamiltoniano Tight-Binding

Los orígenes de la metodología Tight-Binding estuvieron centrados en el estudio que llevaron a cabo Slater y Koster sobre la estructura electrónica en sistemas extensos. En particular, para sistemas periódicos y utilizando el modelo propuesto por Bloch (suma de Bloch), Slater y Koster dedujeron que los elementos de matriz del Hamiltoniano, expresados en una base formada por funciones de onda ortogonales, se escriben,

$$H_{i\alpha j\beta} = \sum_{\mathbf{R}_i} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \times \int \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H} \phi_{j\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

La estrategia fundamental y que, de algún modo, define la metodología Tight-Binding, es la de reemplazar en esta ecuación la integral por cierto parámetro que dependa solamente de la distancia internuclear  $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$  y de la forma de las funciones de onda utilizadas. La primera aproximación adoptada es conocida

como *aproximación a dos centros*, en la que el término potencial del Hamiltoniano es sustituido por una función potencial que solamente depende de los átomos  $i$  y  $j$ , en los que los orbitales estarán localizados. La siguiente aproximación sería la de incluir en la parte potencial del Hamiltoniano un término extra, que infiera cierto carácter no local, sugerido por la influencia del resto de los átomos del sistema. Es lo que se conoce como *aproximación a tres centros*. En conclusión, se podría afirmar que el modelo Tight-Binding es más eficaz cuanto mejor sea la parametrización escogida para los elementos de matriz del Hamiltoniano.

### 2.2.1.2 Modelo de energía total

Aunque en un principio la metodología Tight-Binding estaba diseñada para el estudio de la estructura de bandas de sistemas periódicos, rápidamente se reafirmó como un nuevo método atomístico. En este sentido, disponer del conocimiento de la energía de configuración de un sistema atómico sería imprescindible a la hora de definir sus propiedades, tanto estáticas como dinámicas. Desde una óptica atomística, el valor de esta energía se puede escribir como una contribución de dos términos,

$$E_{\text{total}} = E_{\text{banda}} + E_{\text{rep.}} \quad (2.52)$$

el primero la energía de estructura de la banda y el segundo un término repulsivo con forma de potencial de pares y que, por tanto, dependerá de la distancia entre cada par de átomos.

El hecho de añadir el término repulsivo a la energía de banda, se interpreta como un efecto proporcionado por la diferencia entre las energías de interacción electrostática ion-ion y electrón-electrón. Posteriormente se demostró, mediante argumentos de Mecánica Cuántica fundamentados en la formulación del Funcional de la Densidad, que esta aproximación en la expresión de la energía es bastante adecuada.

### 2.2.1.3 Procedimiento Tight-Binding

La variedad de metodologías Tight-Binding están caracterizadas, principalmente, por la manera de calcular los sumandos que conforman la energía total del sistema y, especialmente, la energía de estructura de banda. Los valores propios del Hamiltoniano definen un rango de energías que dan lugar a lo que se conoce como *banda de energía*. Por consiguiente, el valor de la energía de estructura de banda se calcula directamente como una suma de los valores propios del Hamiltoniano asociados a los estados ocupados,

$$E_{\text{banda}} = 2 \sum_n E^{(n)} f_n \quad (2.53)$$

donde  $E^{(n)}$  y  $f_n$  son, respectivamente, el valor propio y el número de ocupación asociados al estado propio  $n$ -ésimo. De esta manera, tomando como temperatura electrónica 0K,  $f_n$  tomará valor 1 para los estados ocupados y 0 para los desocupados. El factor 2 da cuenta de la degeneración de espín. Los valores propios de  $E^{(n)}$  se calculan utilizando la ecuación (2.50) que junto con la ecuación (2.49) configuran un sistema de ecuaciones algebraicas,

$$\sum_{j\beta} (H_{i\alpha j\beta} - E^{(n)} S_{i\alpha j\beta}) c_{j\beta}^{(n)} = 0 \quad (2.54)$$

donde  $H_{i\alpha j\beta}$  es el elemento  $i\alpha j\beta$  de la matriz del Hamiltoniano, expresado en la base de las funciones de onda elegida y que se calcula mediante la ecuación,

$$H_{i\alpha j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \hat{H} \phi_{j\beta} d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

y  $S_{i\alpha j\beta}$  es la matriz de solapamiento entre los orbitales de la base, calculada a partir de la integral,

$$S_{i\alpha j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \phi_{j\beta} d\mathbf{r} \quad (2.56)$$



Si la base está formada por  $N$  funciones de onda se tendrán  $N$  ecuaciones seculares. El inconveniente radica en que este proceso requiere un número de operaciones elevado que escala con  $N^3$ , de manera que si el tamaño del sistema aumenta, el proceso de cálculo se dispara. La manera más habitual de proceder es mediante el uso de aproximaciones que permitan reducir el número de las operaciones involucradas.

Normalmente, la primera aproximación que se suele imponer es la de utilizar una base constituida por funciones de onda ortogonales, es decir, que se verifique,

$$S_{i\alpha j\beta} = \int \phi_{i\alpha}^* \phi_{j\beta} d\mathbf{r} = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \text{ y } \alpha=\beta \\ 0 & \text{si } i \neq j \text{ o } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.57)$$

Esta puede ser construida mediante un proceso de ortogonalización a partir, por ejemplo, de una base formada por funciones de onda atómicas que, a priori, no son ortogonales. De esta manera, las integrales de solapamiento son nulas, con lo que el sistema a resolver  $\sum_{j\beta} (H_{i\alpha j\beta} - E^{(n)} S_{i\alpha j\beta}) c_{j\beta}^{(n)} = 0$  se simplifica notablemente. Sin embargo, el precio a pagar es una reducción de la transferibilidad del método entre sistemas de distinta naturaleza.

Bajo este punto de vista, la energía de estructura de banda se escribe,

$$E_{banda} = 2 \sum_{i\alpha j\beta} \sum_n c_{i\alpha}^{(n)} c_{j\beta}^{(n)*} f_n H_{j\beta i\alpha} = 2 \sum_{i\alpha j\beta} n_{i\alpha j\beta} H_{j\beta i\alpha} \quad (2.58)$$

donde  $n_{i\alpha j\beta}$  es el elemento  $i\alpha j\beta$  de la matriz densidad definida como,

$$n_{i\alpha j\beta} = \sum_n c_{i\alpha}^{(n)} c_{j\beta}^{(n)*} f_n \quad (2.59)$$

En notación matricial se puede escribir el valor de esa energía como,

$$E_{\text{banda}} = 2\text{Tr}[n\mathbf{H}] \quad (2.60)$$

donde Tr representa la traza de las matrices densidad ( $n$ ) y Hamiltoniano ( $\mathbf{H}$ )

$$n_{i\alpha j\beta} = \sum_n c_{i\alpha}^{(n)} c_{j\beta}^{(n)*} f_n \quad (2.61)$$

El significado de la matriz densidad aparece claramente a partir de la expresión de la densidad de carga electrónica  $n(\mathbf{r})$ ,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{i\alpha j\beta} \sum_n c_{i\alpha}^{(n)} c_{j\beta}^{(n)*} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r})^* f_n = \sum_{i\alpha j\beta} n_{i\alpha j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r})^* = \\ &= \sum_{i\alpha} n_{i\alpha i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^* + \sum_{i\alpha < j\beta} [n_{i\alpha j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r})^* + n_{j\beta i\alpha} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^*] \end{aligned} \quad (2.62)$$

De la ecuación anterior se deduce que la densidad de carga electrónica puede ser expresada como una combinación lineal de las densidades de carga atómicas (término  $n_{i\alpha i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^*$ ) y una suma de las densidades de carga asociadas al enlace (término  $n_{i\alpha j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r})^* + n_{j\beta i\alpha} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^*$ ). De esta manera los elementos de la matriz densidad jugarían el papel de los coeficientes de este desarrollo. Así pues, los términos diagonales  $n_{i\alpha i\alpha}$  corresponderán a la cantidad de carga electrónica asociada con el orbital  $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ . Para un mejor entendimiento de los términos no diagonales de la matriz densidad  $n_{i\alpha j\beta}$  se construyen los orbitales enlazantes  $b(\mathbf{r})$  y antienlazantes  $a(\mathbf{r})$ , a partir de los orbitales de base atómica  $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$  y  $\phi_{j\beta}(\mathbf{r})$ ,

$$b(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) + \phi_{j\beta}(\mathbf{r})] \quad (2.63)$$

$$a(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) - \phi_{j\beta}(\mathbf{r})] \quad (2.64)$$

La cantidad de carga electrónica con la que contribuye el estado  $n$ -ésimo en el orbital enlazante responde a,

$$\begin{aligned}
N_{\text{enlaz.}} &= f_n \langle \psi^{(n)} | b(\mathbf{r}) \rangle \langle b(\mathbf{r}) | \psi^{(n)} \rangle = f_n \left\{ \int \psi^{(n)}(\mathbf{r})^* b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \times \left\{ \int b(\mathbf{r})^* \psi^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = \\
&= \frac{f_n}{2} \left[ c_{i\alpha}^{(n)*} c_{i\alpha}^{(n)} + c_{j\beta}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} + \left( c_{i\alpha}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} + c_{j\beta}^{(n)*} c_{i\alpha}^{(n)} \right) \right] \quad (2.65)
\end{aligned}$$

De la misma manera se calcularía la cantidad de carga electrónica con la que contribuye el estado  $n$ -ésimo en el orbital antienlazante, resultando,

$$N_{\text{antienlaz.}} = \frac{f_n}{2} \left[ c_{i\alpha}^{(n)*} c_{i\alpha}^{(n)} + c_{j\beta}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} - \left( c_{i\alpha}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} + c_{j\beta}^{(n)*} c_{i\alpha}^{(n)} \right) \right] \quad (2.66)$$

La diferencia de carga total entre los estados enlazantes y antienlazantes es igual a la suma extendida a todos los estados ocupados,

$$N_{\text{enlaz.}} - N_{\text{antienlaz.}} = f_n \left[ c_{i\alpha}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} + c_{j\beta}^{(n)*} c_{i\alpha}^{(n)} \right] \quad (2.67)$$

Se observa entonces que  $n_{i\alpha j\beta} + n_{j\beta i\alpha}$  resulta ser la diferencia entre el número de electrones en situación enlazante y en situación antienlazante, asociada a los orbitales  $\phi_{i\alpha}$  y  $\phi_{j\beta}$ . Si la base elegida estuviera formada por orbitales reales, la densidad de carga del enlace, segundo término de la suma de la ecuación,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha i\alpha} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^* + \sum_{i\alpha < j\beta} \left[ n_{i\alpha j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{j\beta}(\mathbf{r})^* + n_{j\beta i\alpha} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})^* \right] \quad (2.68)$$

sería proporcional a  $n_{i\alpha j\beta} + n_{j\beta i\alpha}$ .

A los elementos no diagonales ( $n_{i\alpha j\beta}$ ) de la matriz densidad se les llama *órdenes de enlace*. A medida que la banda de energía se va llenando con electrones, el orden de enlace y, por lo tanto, la densidad de carga del enlace, alcanzará un valor máximo en el momento en que todos los estados de enlace estén ocupados. De la misma manera, el orden de enlace irá disminuyendo a medida que los estados antienlazantes vayan ocupándose, con posibilidad de alcanzar

un valor nulo en el momento en que la banda se completase y convivan más estados antienlazantes que enlazantes. Así por ejemplo, estos argumentos explicarían de alguna forma el aumento en la cohesión observado a lo largo de las series  $4d$  y  $5d$  en los metales de transición hasta que se alcanza un máximo hacia la mitad de las series, situación en la que la banda  $d$  estaría semillena y ocupados todos los estados enlazantes. También explicarían la disminución en la cohesión cuando comienzan a rellenarse las zonas altas de la banda a medida que los estados antienlazantes se van ocupando <sup>27</sup>.

## 2.2.2 Métodos Tight-Binding

Planteadas las líneas básicas de la modelización Tight-Binding, la siguiente etapa a seguir estará caracterizada por las diferentes metodologías que se pueden aplicar a la hora de resolver el problema del cálculo de la energía del sistema y, en especial, la parte concerniente a la estructura de banda, así como, la obtención de una expresión para las fuerzas interatómicas que se generan cuando el sistema abandona la situación de equilibrio.

### 2.2.2.1 Diagonalización de la matriz

Conocidos los elementos de la matriz del Hamiltoniano, se puede realizar la diagonalización de forma directa, con lo que se obtendrían los valores propios  $E^{(n)}$  junto con los coeficientes del desarrollo de las funciones propias  $c_{i\alpha}^{(n)}$ . El inconveniente, como ya se ha mencionado con anterioridad, es que el orden del número de operaciones a realizar es del orden de  $N^3$ . No obstante, este debería ser el procedimiento recomendado si la pretensión es realizar cálculos de la estructura de banda, o de la densidad de estados, con exactitud.

En el proceso de determinación de las fuerzas interatómicas surgen dos contribuciones, una debida a la energía de la estructura de banda y otra proporcionada por el potencial repulsivo. Por definición, la fuerza que actúa sobre el átomo  $i$  se calcula como una suma de ambas aportaciones,

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{banda}} + \mathbf{F}_i^{\text{rep.}} \quad (2.69)$$

siendo,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{\text{banda}} &= -\nabla_i E_{\text{banda}} \\ \mathbf{F}_i^{\text{rep.}} &= -\nabla_i E_{\text{rep.}} \end{aligned} \quad (2.70)$$

La contribución debida a la parte repulsiva, simplemente se calcula mediante la derivación de la función repulsiva de pares respecto a las diferentes coordenadas espaciales que determinan la posición del átomo en cuestión. Por otro lado, la fuerza debida a la estructura de banda se determina mediante la aplicación del teorema de Hellmann-Feynman. Para el caso general en el que la descripción se esté realizando en términos de una base formada por funciones de onda no ortogonales, según este teorema, se deberá verificar que,

$$\nabla_i E^{(n)} = 2f_n \mathbf{C}_n^t (\nabla_i \mathbf{H} - E^{(n)} \nabla_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_n \quad (2.71)$$

donde  $\mathbf{C}_n$  es la representación vectorial del estado propio  $n$ -ésimo,  $\mathbf{H}$  es la matriz del Hamiltoniano y  $\mathbf{S}$  la de solapamiento. Se deduce de esta expresión que las cantidades con las que hay que operar son matrices cuyos elementos son las derivadas, respecto a las coordenadas espaciales, de los elementos de la matriz del Hamiltoniano y de la de solapamiento.

Por motivos de efectividad, la tendencia es intentar reducir el orden de cálculo y, para ello, se recurre a diversos métodos aproximativos. Estos pueden ser clasificados en dos grandes tipos: *métodos recursivos* (por ejemplo utilizando series de fracciones continuas) y *métodos de minimización*, que resuelven el problema mediante técnicas de minimización aplicadas sobre funcionales energéticos. Analizaremos de manera breve las características principales de cada uno de estos métodos.

### 2.2.2.2 Métodos recursivos

En general, este tipo de métodos resuelven el problema del alto coste operacional evitando tener que diagonalizar la matriz del Hamiltoniano. Para ello se recurre al uso de funciones que, en términos físicos, sean capaces de reproducir el comportamiento de las magnitudes que se determinan durante el procedimiento Tight-Binding.

Desde el punto de vista energético, y planteando el problema desde un punto de vista atomístico, es conveniente expresar la energía de estructura de banda en función de la densidad de estados,  $n(E)$

$$E_{\text{banda}} = \int^{E_f} E n(E) dE \quad (2.72)$$

A su vez, esta densidad de estados total se puede escribir como una suma de densidades locales,  $n_{i\alpha}(E)$

$$n(E) = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha}(E) \quad (2.73)$$

Las aproximaciones aplicadas provienen del hecho de suponer que la densidad de estados local posee una fuerte dependencia con el entorno próximo. De esta manera, dicha densidad local puede ser construida en términos, por ejemplo, de funciones de Green <sup>28</sup>, que a su vez pueden ser escritas en forma de fracciones continuas. Por consiguiente, la energía de estructura de banda quedaría convenientemente definida de manera recursiva en función de fracciones continuas. El cálculo de las fuerzas se efectuaría a través de la derivación, respecto a las coordenadas atómicas, de la energía de banda así descrita.

Otra alternativa sería la de utilizar como fundamento de la metodología Tight-Binding la matriz densidad. Como se deduce de la ecuación,

$$E_{banda} = 2 \sum_{i\alpha j\beta} \sum_n c_{i\alpha}^{(n)*} c_{j\beta}^{(n)} f_n H_{j\beta i\alpha} = 2 \sum_{i\alpha j\beta} n_{i\alpha j\beta} H_{j\beta i\alpha} \quad (2.74)$$

la energía de la estructura de banda se puede obtener como un producto de la matriz densidad y de la matriz asociada al Hamiltoniano. Una consecuencia inmediata es que es innecesario efectuar el cálculo de las funciones propias  $\psi^{(n)}$  del Hamiltoniano, siempre que se puedan determinar los elementos de la matriz densidad, surgiendo, como consecuencia final, una reducción evidente en el orden del número de operaciones. De entre las más importantes aproximaciones cabe destacar aquellas en las que se escriben los elementos de la matriz densidad en términos de funciones de Green, con lo que, tanto la energía como las fuerzas, quedarían completamente determinadas.

### 2.2.2.3 Métodos de minimización

Los métodos de minimización están basados en las ideas con las que Car y Parrinello <sup>29</sup> contribuyeron a la simulación dentro de la física de la materia condensada. En su trabajo proponen que los coeficientes del desarrollo de las funciones propias del Hamiltoniano pueden considerarse como las variables de un problema de minimización. Esta idea de alguna forma también se ha podido trasladar a Hamiltonianos Tight-Binding <sup>30</sup>. En esencia, el ingenioso método consiste en suponer que el espacio de las fases definido por los grados de libertad iónicos de un sistema, se pueden ampliar con nuevas variables dinámicas relacionadas con los coeficientes del desarrollo de los estados propios del Hamiltoniano (grados de libertad electrónicos). El cálculo de estos coeficientes se efectúa tras la resolución de las ecuaciones del movimiento, una vez generadas a través de un procedimiento variacional a partir de un Lagrangiano ficticio que los incorpora. Estas ecuaciones diferenciales pueden ser resueltas mediante métodos numéricos típicos de dinámica molecular. Desafortunadamente el método aquí propuesto no supone una reducción considerable en el número de operaciones, que es proporcional al cuadrado del número de orbitales base que se hayan utilizado en la descripción.

Existen diferentes métodos destinados a disminuir el número de operaciones que se basan en la minimización de ciertos criterios formales. Entre ellos cabe destacar el método de los orbitales localizados<sup>31 32</sup> y el método de la matriz densidad<sup>33, 34</sup>. El primero se fundamenta en el manejo de un funcional energético de modo que cuando se minimiza respecto a los coeficientes del desarrollo de los estados propios, se obtiene la energía del estado fundamental. Imponiendo una condición de localización de los orbitales en ciertas regiones del espacio, se consigue reducir el orden de las operaciones hasta  $O(N)$ . El segundo método está basado en tomar como filosofía de la fundamentación de la teoría Tight-Binding la matriz densidad, que a temperatura cero se reduce a una suma de estados ocupados,

$$\rho_{i\alpha,j\beta} = \sum_n^v c_{i\alpha}^{(n)} c_{j\beta}^{(n)*} \quad (2.75)$$

donde  $v$  es el número de estados ocupados. Desde esta perspectiva, la energía de estructura de la banda y el número total de electrones del sistema se escriben,

$$\begin{aligned} E_{\text{banda}} &= 2\text{Tr}[\rho\mathbf{H}] \\ n_e &= 2\text{Tr}[\rho] \end{aligned} \quad (2.76)$$

El objetivo es calcular la matriz densidad (ecuación 2.75), minimizando la energía de estructura de banda (ecuación 2.76) respecto a los elementos  $\rho_{i\alpha,j\beta}$  atendiendo a dos restricciones fundamentales: la matriz densidad debe constituir una representación de una base formada por estados ortogonales y el número de electrones debe ser el correcto. Este par de restricciones son posibles imponiendo ciertas condiciones algebraicas a la matriz densidad y utilizando un Hamiltoniano levemente modificado. De esta manera se formula un funcional que debe ser sometido a un proceso de minimización, cuyos cálculos serán de orden  $O(N^3)$ . Es posible reducir el coste computacional mediante una elección hábil de los elementos de la matriz densidad, es decir,



usando matrices densidad con un número adecuado de ceros en sus elementos, de modo que las operaciones involucradas durante el proceso escalen con  $O(N)$ . Este propósito se consigue echando mano de criterios físicos tales como que entre átomos separados más allá del rango limitado por cierta función de corte, los elementos de la matriz densidad sean nulos. El cálculo de las fuerzas se efectúa de manera exacta atendiendo al teorema de Hellmann-Feynman, independientemente de la forma que adopte la matriz densidad. Es necesario comentar que la elección del algoritmo utilizado para el proceso de minimización posee una notable importancia en relación a la estabilidad ya que de alguna forma influye en la evaluación de los mínimos energéticos.

### 2.2.3 Tight-Binding *ab initio*

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la limitación más importante de los cálculos Tight-Binding aflora por los problemas de transferibilidad que acontecen en el momento de describir sistemas de distinta naturaleza. Debido a ello es necesario realizar tantos ajustes de los parámetros involucrados en los elementos de matriz del Hamiltoniano como sistemas diferentes se pretendan modelizar. La forma de efectuar su ajuste para realizar un cálculo concreto de la estructura electrónica suele resultar una tarea exigente por lo que conviene buscar alternativas que atenúen este inconveniente.

Mediante cálculos *ab initio* uno puede obtener datos sobre la estructura de banda y utilizarlos en el proceso de ajuste de los elementos de matriz del Hamiltoniano pero también existe la alternativa de utilizar este tipo de cálculos para determinar directamente los elementos de la matriz. *Porezag et al*<sup>35</sup> proponen un método por el cual mediante DFT se pueden calcular directamente los elementos de matriz del Hamiltoniano evitando así la necesidad de manejar complicados métodos de ajuste. El procedimiento seguido por estos autores se describe en los tres pasos fundamentales descritos a continuación.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup> Este es el procedimiento implementado en DFTB+

- Paso 1: Creación de los pseudoátomos

En primer lugar se parte de una base formada por funciones de onda pseudoatómicas escritas en términos de orbitales tipo Slater y armónicos esféricos,

$$\phi_v(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha,l,m}^v a_{nm} r^{l+n} e^{-\alpha r} Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \quad (2.77)$$

Esta base es utilizada para resolver de manera autoconsistente una ecuación modificada de tipo Kohn-Sham,

$$\left[\hat{T} + V_{\text{psat}}(\mathbf{r})\right]\phi_v(\mathbf{r}) = \varepsilon_v^{\text{psat}} \phi_v(\mathbf{r}) \quad (2.78)$$

donde el potencial  $V_{\text{psat}}(\mathbf{r})$  está definido por,

$$V_{\text{psat}}(\mathbf{r}) = V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \left(\frac{\mathbf{r}}{r_0}\right)^N \quad (2.79)$$

donde los potenciales  $V_{\text{nuc}}$ ,  $V_{\text{H}}$  y  $V_{\text{xc}}$  son, respectivamente, los potenciales, nuclear, de Hartree y de intercambio y correlación. El último sumando tiene como misión forzar que la función de onda no esté localizada en zonas alejadas de los núcleos. Consecuencia de ello es que la densidad electrónica tendrá una apariencia más comprimida que en el caso del átomo libre. Una buena elección de los parámetros contenidos en este último término es  $N = 2$  y  $r_0 = 2r_{\text{cov}}$  donde  $r_{\text{cov}}$  es el radio covalente del elemento concreto.

- Paso 2: Cálculo de los elementos de la matriz

Utilizando las soluciones  $\{\phi_v(\mathbf{r})\}$  de la ecuación modificada de tipo Kohn-Sham (2.78), se procede con el mecanismo de parametrización Tight-Binding. Se

construye para cada estructura un potencial efectivo escrito como la suma de potenciales esféricos de tipo atómico,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_k V_0^{(k)}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) \quad (2.80)$$

donde  $\mathbf{R}_k$  es la posición del átomo  $k$  y  $V_0^{(k)}$  es el potencial de Kohn-Sham para un pseudoátomo neutro originado a partir de la densidad de carga electrónica en forma comprimida, es decir, la expresión del potencial pseudoatómico sin el último sumando. Empleando este potencial, los elementos de matriz del Hamiltoniano se calculan,

$$H_{i\alpha,j\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{i\alpha} & \text{si } \beta=\alpha \text{ y } j=i \\ \langle \phi_{i\alpha} | T + V_0^{(j)} | \phi_{j\beta} \rangle & \text{si } j \neq i \\ 0 & \text{resto} \end{cases} \quad (2.81)$$

Los índices  $i$  y  $j$  indican el átomo sobre el que están centrados los potenciales y las funciones de onda. Los índices  $\alpha$  y  $\beta$  hacen referencia al tipo de simetría del orbital. Los términos diagonales de la matriz corresponden a los valores propios del Hamiltoniano del átomo libre, asegurándose así la verificación del caso límite, que es el átomo aislado. Se observa que la aproximación es a dos centros, con lo que los elementos de matriz solamente dependen de las distancias entre cada par de átomos.

- Paso 3: Cálculo de la parte repulsiva

Una vez caracterizado el Hamiltoniano, el cálculo de la energía de estructura de banda es inmediato, por ejemplo, diagonalizando la matriz. La parte repulsiva es determinada como la diferencia entre la energía total, calculada de manera

autoconsistente ( $E_{\text{total}}^{\text{AC}}$ ) y la energía de estructura de banda ( $E_{\text{banda}}$ ) en función de las distancias interatómicas,

$$E_{\text{rep.}}(R) = E_{\text{total}}^{\text{AC}}(R) - E_{\text{banda}}(R) \quad (2.82)$$

Utilizando este resultado es conveniente dar al potencial repulsivo cierta forma funcional, de modo que pueda ser tratado de manera analítica a la hora de la determinación de su contribución, por ejemplo, a las fuerzas o a las propiedades elásticas. La tendencia es escribir este término como una suma de polinomios o en forma exponencial, haciendo intervenir cierto radio de corte, de manera que se pueda garantizar un comportamiento suave en todo su recorrido.

## 2.3 Programas utilizados

### 2.3.1 Dacapo

El código Dacapo <sup>36</sup> DFT ha sido desarrollado por el Centro de Física de Materiales a escala Atómica (CAMP) de la Universidad Tecnológica de Dinamarca en Copenhague. Su objetivo es ayudar a describir la estructura y el comportamiento dinámico de los sistemas atómicos. Dacapo utiliza superceldas, una base de ondas planas para los electrones de valencia y describe las interacciones núcleo-electrones con pseudo-potenciales ultrasuaves de Vanderbilt.

Las leyes de la Mecánica Cuántica que rigen la conducta electrónica de átomos y moléculas son las mismas para todos los sistemas. Por lo tanto, el código cubre un amplio espectro de situaciones que va desde el cálculo de la reactividad y la difusión de portadores en superficies metálicas a la actividad química biomolecular. Con base en la descripción cuántica del movimiento electrónico se calculan la energía y las fuerzas que actúan sobre un conjunto de átomos y, a continuación, utilizando esta información, se determinan tanto las estructuras de equilibrio como determinados parámetros característicos de los procesos

atómicos y moleculares. El proceso característico que básicamente sigue este código sigue los siguientes pasos:

- 1.- A partir de la geometría inicial, aportada de una forma u otra por el usuario o por la salida de un cálculo anterior, el programa calcula la densidad electrónica inicial  $n(\mathbf{r})$  a partir de la superposición de las densidades individuales de los átomos.
- 2.- De acuerdo con el valor de la densidad inicial  $n(\mathbf{r})$  calcula el Hamiltoniano del sistema.
- 3.- A partir de este Hamiltoniano inicial resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham y obtiene los orbitales de prueba que dan lugar a un nuevo valor de la densidad electrónica  $n'(\mathbf{r})$ .
- 4.- A partir de la comparación de los dos valores de la densidad,  $n(\mathbf{r})$  y  $n'(\mathbf{r})$ , se inicia un proceso iterativo del calculo anterior hasta que, de acuerdo con el criterio de convergencia definido, se considera el cálculo convergido consiguiéndose la autoconsistencia electrónica y se calcula el valor de la energía total del sistema  $E(n)$  para esa geometría.

Este sería el final de un cálculo para una geometría fija. Si lo que se persigue es dejar evolucionar el sistema (o parte de sus componentes) hasta encontrar la geometría de equilibrio, el cálculo debe continuar. Se miden las tres componentes de las fuerzas sobre todos los átomos y se modifica la geometría en el sentido por ellas indicado. Con esta nueva geometría se repite el proceso anterior (pasos 1 a 4) hasta conseguir nuevamente la autoconsistencia electrónica y se calcula la energía total del sistema  $E'(n)$ . La geometría de equilibrio está definida como la geometría que minimiza el valor de la energía; por lo tanto este proceso se repetirá hasta encontrar la configuración de mínima energía local.

En general, este programa puede realizar los cálculos autoconsistentes utilizando tanto la Aproximación de Densidad Local (LDA) como varios tipos de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGAs) para los potenciales de intercambio y correlación, utilizando algoritmos iterativos actualizados. En nuestro caso hemos elegido utilizar LDA porque describe bien las interacciones entre estructuras de grafeno <sup>37</sup> y es capaz de interpretar su comportamiento mejor que las aproximaciones en gradientes (GGAs) <sup>38,41</sup>.

### 2.3.2 DFTB+

El método de Ligaduras Fuertes basado en el Funcional de la Densidad (DFTB) <sup>39</sup> tiene su fundamento en la expansión de segundo orden de la energía total de Kohn-Sham obtenida con DFT con respecto a las fluctuaciones de carga. La aproximación de orden cero es equivalente a un cálculo estándar no autoconsistente TB, mientras que para segundo orden se puede calcular una expresión libre de parámetros lista para determinar fácilmente los valores generalizados de los elementos matriciales del Hamiltoniano. Estos se modifican mediante una redistribución autoconsistente de cargas de Mulliken (SCC).

Además de la habitual estructura de bandas y de los términos de las fuerzas repulsivas de corto alcance, la energía final de Kohn-Sham adicionalmente incluye la interacción coulombiana entre las fluctuaciones de carga. A grandes distancias esto explica las fuerzas electrostáticas de largo alcance entre dos cargas puntuales y de modo aproximado incluye contribuciones de autointeracción de un átomo dado si las cargas se encuentran en un mismo átomo. Debido al complemento de SCC, DFTB puede aplicarse con éxito a los problemas donde las deficiencias de TB sin SCC son evidentes <sup>35</sup>.

El código DFTB+ <sup>40</sup> por nosotros empleado, es una implementación del método de DFTB anteriormente comentado, desarrollado por varios grupos liderados por Balint Aradi de la Universidad de Bremen en Bremen, Alemania y Ben Hourahine de la Universidad de Strathclyde en Glasgow, Reino Unido. Este código es probablemente una de las más versátiles implementaciones de DFTB

con algunas prestaciones no disponibles en otros código hasta el momento. Presenta utilidades similares a los paquetes de simulación cuántica *ab initio* pero es entre uno y dos ordenes de magnitud más rápido. Con él se puede, entre otras cosas, optimizar la estructura de moléculas y sólidos y obtener densidades de estados electrónicos y estructuras de bandas.

## REFERENCIAS DEL CAPÍTULO 2

- 1 P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical Review B* **136**, B864 (1964).
- 2 M. Born y R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **84**, 457 (1927).
- 3 K. Capelle, *Brazilian Journal of Physics* **36**, 1318 (2006).
- 4 W. Kohn, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1253 (1999).
- 5 J. A. Pople, *Reviews of Modern Physics* **71**, 1267 (1999).
- 6 R. Van Noorden, B. Maher y R. Nuzzo, *Nature* **514**, 550 (2014).
- 7 R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, (1989).
- 8 N. A. Cordero, *Funcionales de Intercambio y de Correlación en la Teoría del Funcional de la Densidad: Aplicaciones a Átomos y a Moléculas Diatómicas* Servicio de publicaciones de la Universidad de Valladolid (1997).
- 9 W. Kohn y L. J. Sham, *Physical Review* **140**, 1133 (1965).
- 10 L. Hedin y B. I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 2064 (1971).
- 11 U. von Barth y L. Hedin, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **5**, 1629 (1972).
- 12 O. Gunnarsson, M. Jonson y B. Lundqvist, *Physical Review B* **20**, 3136 (1979).
- 13 O. Gunnarsson, M. Jonson y B. Lundqvist, *Solid State Communications* **24**, 765 (1977).
- 14 M. Rasolt y D. Geldart, *Physical Review Letters* **35**, 1234 (1975).
- 15 D. C. Langreth y J. P. Perdew, *Physical Review B* **21**, 5469 (1980).
- 16 D. C. Langreth y M. Mehl, *Physical Review B* **28**, 1809 (1983).
- 17 J. P. Perdew, *Physical Review B* **33**, 8822 (1986).
- 18 J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- 19 A. D. Becke, *Physical Review A* **38**, 3098 (1988).
- 20 C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Physical Review B* **37**, 785 (1988).
- 21 J. P. Perdew y Y. Wang, *Physical Review B* **45**, 13244 (1992).
- 22 J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. M. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria y G. I. Csonka, *Journal of Chemical Physics* **123**, 6 (2005).
- 23 D. S. Sholl y J. A. Steckel, *Density Functional Theory*. Wiley Publication (2009).
- 24 P. Koskinen y V. Mäkinen, *Computational Materials Science* **47**, 237 (2009).
- 25 P. M. Marcos Villa, *Estudio Teórico de las Propiedades Estructurales y Dinámicas de Agregados de Carbono y Carbono-Silicio*, Valladolid (2002).

- 26 C. M. Goringe, D. R. Bowler y E. Hernandez, Reports on Progress in  
Physics **60**, 1447 (1997).
- 27 J. Friedel y JM. Ziman, *The Physics of Metals* Cambridge University Press  
London (1969).
- 28 R. Haydock, en *Tight-Binding Approach to Computational Materials  
Science*, P. E. A. Turchi, A. Gonis y L. Colombo (1998), Vol. 491, p. 35.
- 29 R. Car y M. Parrinello, Physical Review Letters **55**, 2471 (1985).
- 30 K. Laasonen y R. M. Nieminen, Journal of Physics-Condensed Matter **2**,  
1509 (1990).
- 31 F. Mauri, G. Galli y R. Car, Physical Review B **47**, 9973 (1993).
- 32 P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach y R. M. Martin, Physical Review  
B **48**, 14646 (1993).
- 33 X. P. Li, R. W. Nunes y D. Vanderbilt, Physical Review B **47**, 10891 (1993).
- 34 M. S. Daw, Physical Review B **47**, 10895 (1993).
- 35 D. Porezag, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert y R. Kaschner, Physical  
Review B **51**, 12947 (1995).
- 36 <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/dacapo>.
- 37 L. A. Girifalco y M. Hodak, Physical Review B **65**, 125404 (2002).
- 38 M. Hasegawa, K. Nishidate y H. Iyetomi, Physical Review B **76**, 115424  
(2007).
- 39 <http://www.dftb.org>.
- 40 <http://www.dftb-plus.info/>.
- 41 W. Yanwei, L. Xiao y otros, Journal of Physical Chemistry C **119**, 15831  
(2015).



---

### 3. Efecto surfactante del ácido sulfúrico sobre grafeno bicapa

---

### 3 Efecto surfactante del ácido sulfúrico sobre grafeno bicapa

#### 3.1 Introducción

Uno de los principales problemas que en este momento está dificultando el uso industrial a gran escala de nanotubos, nanocintas, y en general, de nanoestructuras de carbono, ralentizando el avance y beneficio que esto podría aportar, es su insolubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos. Básicamente existen tres procedimientos para separar nanoestructuras de carbono <sup>1</sup>: funcionalización química, sonicación y el uso de surfactantes. La funcionalización habitualmente cambia las propiedades de las nanoestructuras <sup>2-4</sup> y la sonicación las rompe <sup>5,6</sup>. Por lo tanto parece que el uso de surfactantes es el procedimiento candidato a convertirse en productor de nanoestructuras a gran escala. Entre las mejores moléculas dispersantes de nanoestructuras de carbono se encuentran el dodecilsulfato de sodio (SDS) <sup>7</sup>, el dodecylbencenosulfonato de sodio (NaDBS) <sup>8</sup> y el poliestireno-sulfonato de sodio (NaPSS) <sup>9</sup>; todos ellos tienen en común un grupo sulfúrico. El ácido sulfúrico es de por sí ya un buen dispersante de nanotubos y mezclado con ácido clorosulfónico es capaz de exfoliar copos de grafeno a partir de grafito <sup>10</sup>. En un trabajo previo se ha estudiado ya la interacción del ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con una lámina de grafeno (MLG) <sup>11</sup> pero con objeto de entender mejor el efecto surfactante es necesario analizar la manera de comportarse de este ácido cuando se encuentra entre dos láminas de grafeno. Ya hace 175 años que Schafhäutl <sup>12</sup> detectó la dilatación que sufría el grafito al ser expuesto a ácido sulfúrico en ebullición. Desde entonces se han publicado numerosos artículos sobre el intercalado de compuestos en grafito (GICs) <sup>13, 14</sup> y en particular de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> GIC <sup>15-19</sup>. Sin embargo, hasta donde nosotros sabemos, no existen resultados de simulación computacional que expliquen el efecto surfactante del ácido sulfúrico en las nanoestructuras de carbono.

Es por esto por lo que en este capítulo abordamos el estudio de la interacción entre ácido sulfúrico y grafeno bicapa (BLG), calculando geometrías y energías

de equilibrio, transferencias de carga y densidades de estados. Hemos elegido apilamiento hexagonal simple o AA en lugar de AB (la forma de apilamiento habitual de Bernal para el grafito <sup>20</sup>) porque esta es la disposición que se encuentra frecuentemente en los compuestos intercalados de grafito <sup>13</sup> y, en particular, cuando se intercala ácido sulfúrico <sup>21</sup>. Este apilamiento está presente también en el grafito de crecimiento epitaxial <sup>22</sup>, en nanopelículas de carbono crecidas desde óxido de grafito <sup>23</sup> y en algunas bicapas de grafeno (BLGs) de tamaño finito <sup>24</sup>. En cualquier caso el apilamiento elegido para estudiar el problema no es crucial puesto que todas las BLGs cuando la separación entre las láminas es mayor de 4Å tienen casi la misma energía de equilibrio <sup>25-27</sup> y la misma estructura de bandas <sup>28</sup>.

### 3.2 Detalles computacionales

Hemos utilizado la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) <sup>29</sup> con la Aproximación Local de la Densidad (LDA) <sup>30</sup> empleando el código DACAPO <sup>31</sup>. En general, este programa puede realizar los cálculos autoconsistentes utilizando para los potenciales de intercambio y correlación tanto la Aproximación de Densidad Local (LDA) como varios tipos de Aproximación de Gradiente Generalizado (GGAs). En nuestro caso hemos optado por utilizar LDA porque es capaz de describir las interacciones entre estructuras de grafeno <sup>32</sup> y de interpretar su comportamiento mejor que las aproximaciones de gradiente generalizado <sup>33,46</sup>. DACAPO utiliza superceldas, una base de ondas planas para los electrones de valencia y describe las interacciones entre el *core* y los electrones de valencia con pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt <sup>34</sup>. En el caso del azufre el pseudopotencial usado contiene correcciones no lineales para la interacción entre el núcleo y los electrones de valencia. Hemos fijado un corte de ondas planas de 350 eV y un corte de densidad de 500 eV. Las energías totales convergen a  $10^{-5}$  eV y todas las posiciones atómicas se relajan hasta que cada una de las componentes cartesianas de la fuerza sobre cada átomo está por debajo de 0.05 eV/Å. En trabajos anteriores se han utilizado técnicas similares para estudiar la interacción de ácido sulfúrico con grafeno <sup>11</sup> de átomos de Li

con grafeno <sup>35</sup> y de átomos de Li <sup>36</sup> y moléculas surfactantes que tienen un grupo sulfúrico con un nanotubo de carbono (5, 5) <sup>37</sup>.

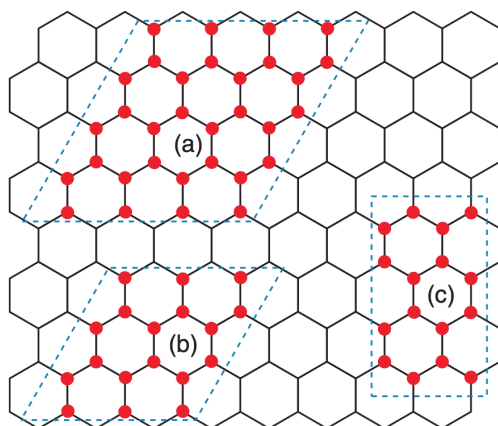


Figura 3.1.- Celdas de grafeno usadas para las diferentes concentraciones de ácido.

Para poder estudiar diferentes concentraciones de ácido hemos usado distintas superceldas de grafeno, una hexagonal y dos ortorrómbicas. Su estructura se puede ver en la Figura 3.1. La supercelda *a* tiene 32 átomos de carbono en cada capa y colocando una molécula de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en ella conseguimos una baja concentración de una molécula de ácido por cada 64 átomos de carbono. Se obtiene concentración media, una molécula de ácido por cada 36 carbonos, colocando una molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la supercelda *b* que tiene 18 átomos de carbono por capa. Cuando la concentración aumenta aún más la interacción entre moléculas de ácido conduce a la formación de una estructura cercana a la de un cristal de ácido sulfúrico. Afortunadamente la celda unitaria ortorrómbica de grafeno que contiene 16 átomos de carbono marcados con la *c* en la Figura 3.1 y la celda unidad monoclinica para el cristal ácido sulfúrico a baja temperatura (C2/fase c) tienen longitudes rectangulares muy similares <sup>11</sup>. Por lo tanto, es posible estudiar las concentraciones de ácido superiores con un número manejable de átomos. Poniendo dos moléculas de ácido en la supercelda *c* tenemos una capa de moléculas de ácido (una molécula de ácido por cada 16 átomos de carbono en la bicapa de grafeno), mientras que la colocación de cuatro moléculas de ácido en la misma supercelda proporciona dos capas de moléculas de ácido (una molécula de ácido por cada 8 átomos de

carbono en la bicapa de grafeno). Esta será la máxima concentración que estudiemos. La altura de estas superceldas es de 30 Å para evitar interacciones entre las celdas contiguas en la dirección del eje  $z$ .

El número de puntos  $k$  en el espacio recíproco se ha elegido siguiendo el criterio de Monkhorst-Pack<sup>38</sup>. Para la optimización de la geometría y para el cálculo de la energía de equilibrio y de la transferencia de carga se han utilizado 2x2x1 puntos  $k$  para la supercelda  $a$ , 4x4x1 para la supercelda  $b$  y 4x2x1 para la supercelda  $c$ . Para obtener la densidad de estados electrónicos (DOS) estos números se han incrementado hasta 18x18x1 para la supercelda  $a$ , 24x24x1 para la supercelda  $b$  y 32x18x1 para la supercelda  $c$ .

### 3.3 Análisis de los resultados

Hemos estudiado la adsorción de ácido sulfúrico tanto colocando las moléculas de ácido sobre la parte externa de la bicapa (BLG) como intercalándolas entre las dos capas (Fig. 3.2). Nuestro objetivo es entender de qué manera el efecto surfactante de este ayuda a separar y solubilizar las láminas y nanocintas de carbono, en particular, y las nanoestructuras gráficas, en general. Hemos utilizado BLG en apilamiento AA por las razones ya anteriormente comentadas. La distancia de equilibrio entre las dos hojas de grafeno que hemos obtenido es de 3,6 Å, en buena concordancia con cálculos anteriores de AA-BLG 3.59 Å,<sup>39</sup> y grafito AA 3.57 Å,<sup>25</sup> y con la distancia experimental entre capas en grafito AA de 3.55 Å<sup>22</sup>.

Cuando el ácido en baja concentración es adsorbido en la parte externa de la bicapa, se obtiene las dos configuraciones de equilibrio mostradas en la parte superior de la Figura 3.2. Ambas tienen la misma energía total y corresponden a los dos isómeros *cis* y *trans* de la molécula de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En ambos casos, el proceso de adsorción no cambia la distancia entre capas con respecto a la BLG aislada (esto también es cierto para el resto de las concentraciones estudiadas).

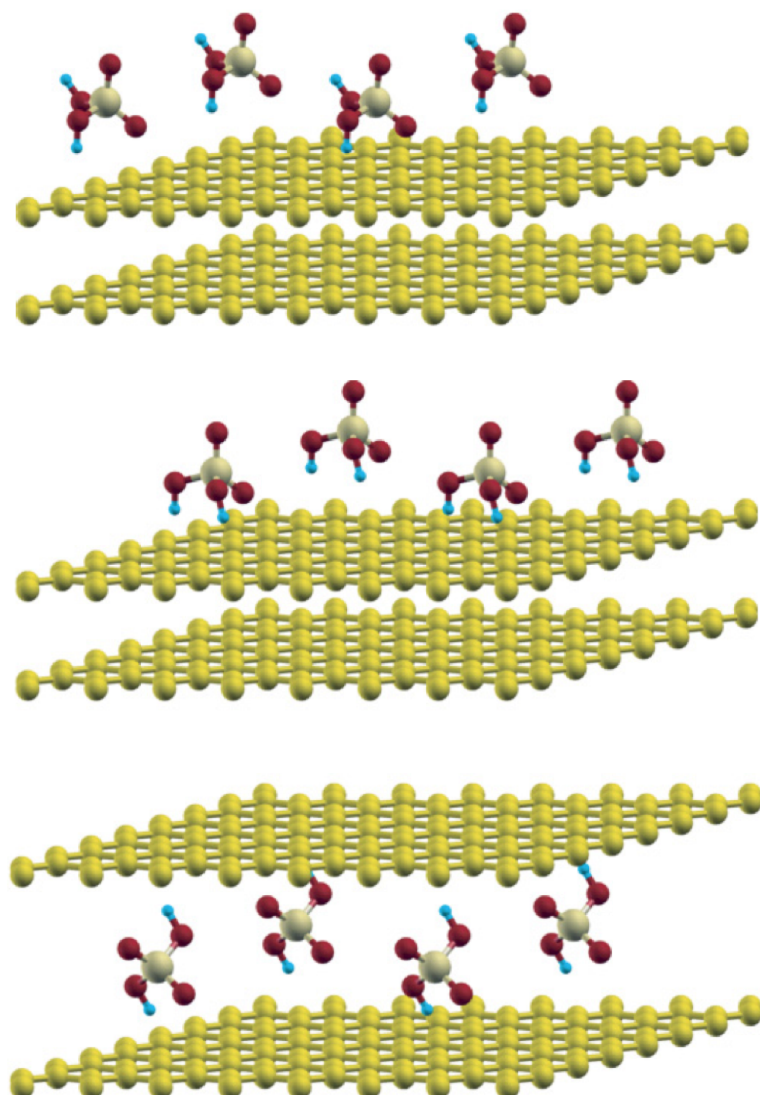


Figura 3.2. (2x2x1) superceldas BLG con ácido sulfúrico en baja concentración. Las dos figuras superiores muestran las configuraciones de equilibrio para los isómeros *trans* (arriba) y *cis* (centro) en el exterior de la bicapa. La imagen inferior es la configuración de equilibrio con las moléculas intercaladas.

La molécula aislada del isómero *trans* de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es más estable que la correspondiente *cis*. La diferencia de energía entre ambas es del orden de 70 meV. Sin embargo, el isómero *cis* tiene sus dos átomos de H apuntando hacia el BLG mientras que el isómero *trans* tiene sólo uno. Esto permite una mayor transferencia electrónica desde la capa de grafeno hacia el isómero *cis*, lo que se traduce en una energía de enlace 70 meV mayor. Esta energía de enlace mayor

equilibra la diferencia de energía entre los isómeros *cis* y *trans* aislados. Esta compensación también se produce en la adsorción del ácido sulfúrico por grafeno multicapa (MLG). La energía de adsorción por molécula de ácido se define como,

$$E_{\text{ads}} = \frac{E(\text{BLG}) + E(\text{H}_2\text{SO}_4) - E(\text{BLG} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{ads.})}{\text{numero de moléculas de H}_2\text{SO}_4 \text{ en la supercelda}} \quad (3.1)$$

Como puede verse en la Tabla 3.1 los valores son iguales para ambos isómeros.

Concentración de ácido	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta Q_{\text{ads}}$ (e)	$d_{\text{int}}$ (Å)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$\Delta Q_{\text{int}}$ (e)
baja (isómero <i>cis</i> )	0,34	0,18			
baja (isómero <i>trans</i> )	0,34	0,13	7,6	0,09	0,48
media	0,33	0,10	7,6	0,24	0,39
máxima (1 capa)	0,52	0,04	8,0	0,52	0,17
máxima (2 capas)			11,9	0,95	0,03

Tabla 3.1.- Energías de absorción ( $E_{\text{ads}}$ ) y de intercalado ( $E_{\text{int}}$ ) por molécula, transferencia electrónica del grafeno a cada molécula de ácido en la adsorción ( $\Delta Q_{\text{ads}}$ ) y en el intercalado ( $\Delta Q_{\text{int}}$ ) y distancia grafeno-grafeno en la configuración de intercalado. Para el cálculo de las energías de adsorción y de intercalado se ha tomado como referencia la energía del isómero *trans* de la molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aislada (ver texto).

La energía de referencia  $E(\text{H}_2\text{SO}_4)$  en la ecuación es en todos los casos la energía de la configuración más estable de la molécula aislada, es decir, la del isómero *trans*. La transferencia de carga desde la lámina hasta cada molécula de ácido, calculada usando el análisis de Mulliken <sup>40</sup>, se da también en la Tabla 3.1.

En la parte inferior de la Figura 3.2 se muestra la geometría de equilibrio cuando la molécula de ácido se encuentra entre las láminas de la bicapa. En este caso la energía mínima corresponde al isómero *trans* que se coloca en una posición de equilibrio con una cierta simetría con un átomo de hidrógeno apuntando hacia cada lámina de grafeno. La correspondiente energía de intercalado por molécula de ácido se define como,

$$E_{\text{int}} = \frac{E(\text{BLG}) + E(\text{H}_2\text{SO}_4) - E(\text{BLG} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ int.})}{\text{numero de moléculas de H}_2\text{SO}_4 \text{ en la supercelda}} \quad (3.2)$$

y la transferencia electrónica desde la bicapa hasta cada molécula de ácido se da también en la, ya citada, Tabla 3.1. La energía de referencia  $E(\text{H}_2\text{SO}_4)$  es, así mismo, la correspondiente al isómero *trans* aislado.

A pesar de que la transferencia de carga es mayor que en la adsorción, la energía de intercalado (0,09 eV) es más pequeña que la energía de adsorción (0,34 eV). Esto se debe a la disminución de interacción atractiva entre las láminas de grafeno que están más separadas por la presencia de moléculas de ácido entre ellas. Un punto a destacar es que el proceso de intercalar moléculas de ácido entre las láminas de la bicapa de grafeno es exotérmico, es decir, es más estable la geometría final que los componentes iniciales aislados.

Las configuraciones de equilibrio para concentración media de ácido, sobre y entre BLG, se pueden ver en la Figura 3.3 y las correspondientes energías, transferencias de carga y distancias entre capas se muestran en la Tabla 3.1. La energía de adsorción  $E_{\text{ads}}$  es prácticamente igual que para baja concentración pero la energía de intercalado  $E_{\text{int}}$  es mayor. Una vez que las primeras moléculas han separado las dos láminas de grafeno, es más fácil para las siguientes moléculas colarse en su interior. Además, la interacción entre moléculas de ácido vecinas contribuye a aumentar la energía de intercalado.

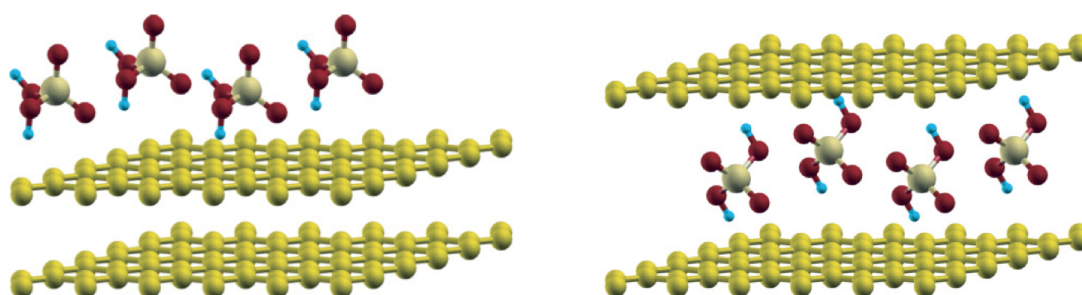


Figura 3.3.- (2x2x1) superceldas de BLG de concentración media de ácido sulfúrico adsorbido (izquierda) e intercalado (derecha)



Las configuraciones de equilibrio para la máxima concentración, lo que se puede entender como una capa completa de moléculas de ácido tanto externa como entre las láminas de grafeno, se muestran en la Figura. 3.4. En este caso las moléculas de ácido rotan con respecto a su orientación en las geometrías de más baja concentración debido a que las fuerzas intermoleculares son fuertes y la capa de ácido adopta una disposición muy similar a la de un plano de un cristal de ácido sulfúrico. Esta rotación coloca a los átomos de oxígeno apuntando hacia las láminas de grafeno y como consecuencia de la presencia del ácido entre las láminas se incrementa ligeramente la distancia entre estas como queda reflejado en los resultados mostrados en la Tabla 3.1. Los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de ácido hacen que mejore la estabilidad del sistema. Ambas configuraciones, adsorbida e intercalada, tiene la misma energía porque la ganancia debida a la mayor transferencia de carga con el ácido intercalado se compensa con la energía necesaria para separar más las dos láminas de grafeno.

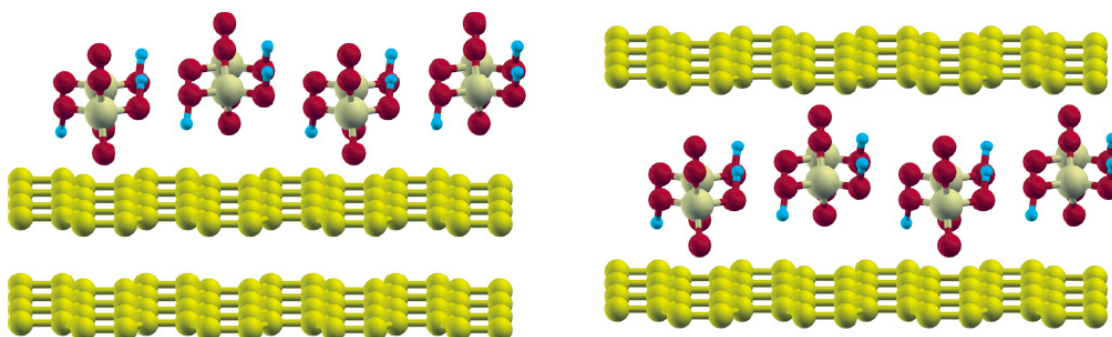


Figura 3.4.- (2x2x1) superceldas para BLG de máxima concentración, una sola capa de ácido sulfúrico, adsorbida (izq.) e intercalada (dch.)

Finalmente, la geometría de equilibrio para dos láminas de ácido en el interior del BLG se muestra en la Figura 3.5 y los correspondientes valores de los parámetros relevantes en la línea inferior de la Tabla 3.1. Las moléculas comienzan a formar un cristal de ácido sulfúrico y la interacción entre ellas es tan fuerte que la energía de intercalado es mayor que para concentraciones

menores a pesar de que la transferencia de carga por molécula desde el grafeno al ácido sea muy pequeña.

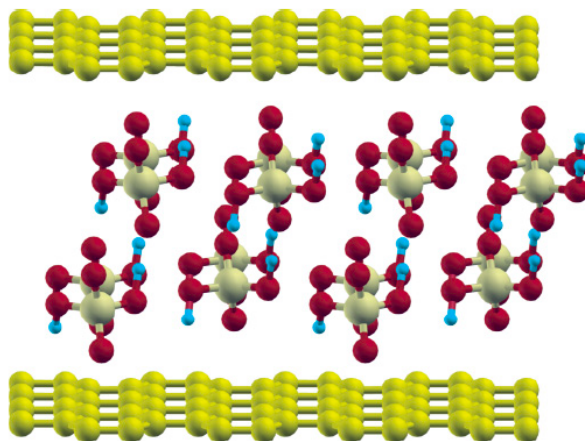


Figura 3.5.- Máxima concentración, dos capas de ácido sulfúrico, intercalado en BLG.

Los datos presentados en la Tabla 3.1 muestran algunas tendencias. La primera característica a destacar es que tanto el proceso de absorción como el de intercalado son exotérmicos. El segundo concierne a la dependencia de diferentes magnitudes con la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cuanto mayor es la concentración de ácido sulfúrico, en primer lugar, más baja es la transferencia de carga por molécula de ácido tanto en la absorción como en el intercalado, en segundo lugar, mayores son las energías tanto de absorción como de intercalado, y en tercer lugar, mayor es la distancia interlaminar después del intercalado. Estas pautas de comportamiento son debidas a que a medida que la concentración de ácido crece, la interacción de las moléculas de ácido entre sí se impone sobre la interacción BLG -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En el caso del intercalado hay también que destacar que la interacción entre las dos láminas de grafeno, separadas más de  $7 \text{ \AA}$ , calculada con DFT estándar y con DFT con corrección de van der Waals, es prácticamente despreciable<sup>27,41</sup>. Las energías de adsorción para la bicapa de grafeno dadas en la Tabla 3.1 son muy similares a las obtenidas para la adsorción por parte de una sola lámina de grafeno<sup>11</sup>, especialmente para media y alta concentración. En el caso de baja

concentración, las energías de adsorción tienen valores cercanos a los obtenidos para la geometría de equilibrio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre la superficie de nanotubos <sup>37</sup>. La tercera característica interesante es que tanto ambas energías de adsorción y de intercalado como el intercambio de carga, no son grandes. Este resultado, y el hecho de que no haya distorsión de las capas de grafeno, parece indicar que no hay una fuerte interacción covalente entre los electrones de los átomos de hidrógeno del ácido y los electrones  $\pi$  de los átomos de carbono de las láminas de grafeno.

Como ya se ha indicado anteriormente, el proceso de intercalado del ácido es exotérmico. La energía liberada por cada molécula intercalada es baja al principio, es decir, para baja concentración, pero una vez que las dos capas de grafeno se han separado 7,6 Å por efecto de este intercalado inicial de baja concentración, se facilita la entrada de moléculas adicionales entre las láminas. Debido a esta facilidad, será posible que se intercale entre las láminas suficiente ácido como para formar una capa completa entre ellas, como se muestra en la imagen de la Figura 3.4 (derecha); entonces la energía de adsorción es de 0,52 eV por molécula y la distancia entre las láminas de grafeno de 8,0 Å. Debemos también destacar que la energía de adsorción en el caso de una capa completa adsorbida es exactamente 0,52 eV por molécula. Esto significa que la configuración de intercalado es energéticamente equivalente a la configuración de adsorción. Cuando el ácido alcanza esta concentración, la protonación de las capas de grafeno (es decir, la transferencia de carga electrónica de las capas de grafeno a las moléculas de ácido) disminuye. La protonación prácticamente desaparece cuando hay dos capas completas de ácido intercaladas (Fig. 3.5). Esto significa que la interacción ácido-grafeno se hace muy pequeña y, por lo tanto, es fácil exfoliar una de las capas de grafeno. Nosotros proponemos que este argumento es válido también para un conjunto de nanotubos de carbono tratados con ácido sulfúrico. El ácido se intercalará fácilmente entre los nanotubos del haz y es previsible que cuando la cantidad de ácido intercalado sea lo suficientemente alta el mismo efecto ayude a separar los nanotubos del haz.

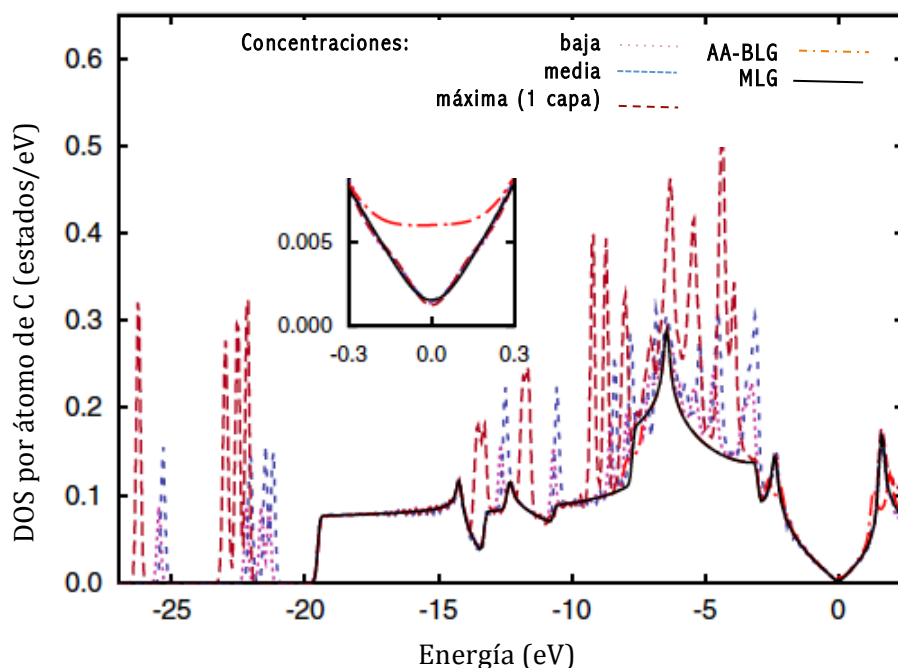


Figura 3.6.- Densidades de estados (DOS) por átomo de carbono de BLG con ácido sulfúrico intercalado (líneas discontinuas). Se dan como referencia las DOS por átomo de carbono para una lámina de grafeno aislada, MLG, (línea continua) y una BLG en apilamiento AA y aislada (línea punteada- discontinua). El origen de energías se ha fijado en la energía de Fermi. La zona ampliada muestra el entorno de la energía de Fermi con mayor detalle.

Para estudiar el efecto que sobre las propiedades electrónicas del BLG pueda tener el intercalado de ácido entre las capas hemos calculado la densidad de estados (DOS) del BLG en apilamiento AA sin y con ácido sulfúrico intercalado. Los resultados se muestran en la Figura 3.6.

La densidad de estados de una bicapa de grafeno en apilamiento AA, BLG-AA, es muy parecida a la correspondiente a una monocapa de grafeno, también mostrada en la figura. Sin embargo, muy cerca de nivel de Fermi la DOS de BLG-AA es casi plana y no se anula (ver la ampliación de la Figura 3.6), como ha sido ya publicado <sup>42, 43</sup>. Esto significa que BLG-AA es un semimetal, de acuerdo con cálculos anteriores <sup>26, 44</sup> y en contraposición con la monocapa, MLG, que se comporta como un semiconductor de ancho de banda cero. Como se puede observar en la ampliación de la Figura 3.6 la DOS de la MLG es muy pequeña pero no exactamente cero en el nivel de Fermi. Ello se debe a que para

representar las densidades de estados es necesario difuminar los autovalores usando gaussianas de anchura finita.

Cuando el ácido sulfúrico es adsorbido por el grafeno aparecen picos en la curvas de las DOS debidos a la presencia de las moléculas de ácido, pero el análisis más interesante es el que corresponde a las proximidades del nivel de Fermi. Como se puede ver en la ampliación de la Figura 3.6, las DOS del BLG es igual que para el MLG. Esto indica que a pesar de que hay transferencia electrónica desde las láminas de grafeno hacia las moléculas de ácido, las dos capas están desacopladas. Para reforzar esta conclusión hemos comparado en la Figura 3.7 la DOS de ácido sulfúrico intercalado en máxima concentración en una BLG con las densidades de estados de dos monocapas de grafeno aisladas más una de ácido sulfúrico desplazando a un origen común el nivel de Fermi de ambos componentes. Es claro, a la vista de la gráfica de la Figura 3.7, que la DOS del sistema intercalado es justamente la suma de las de los tres componentes aislados.

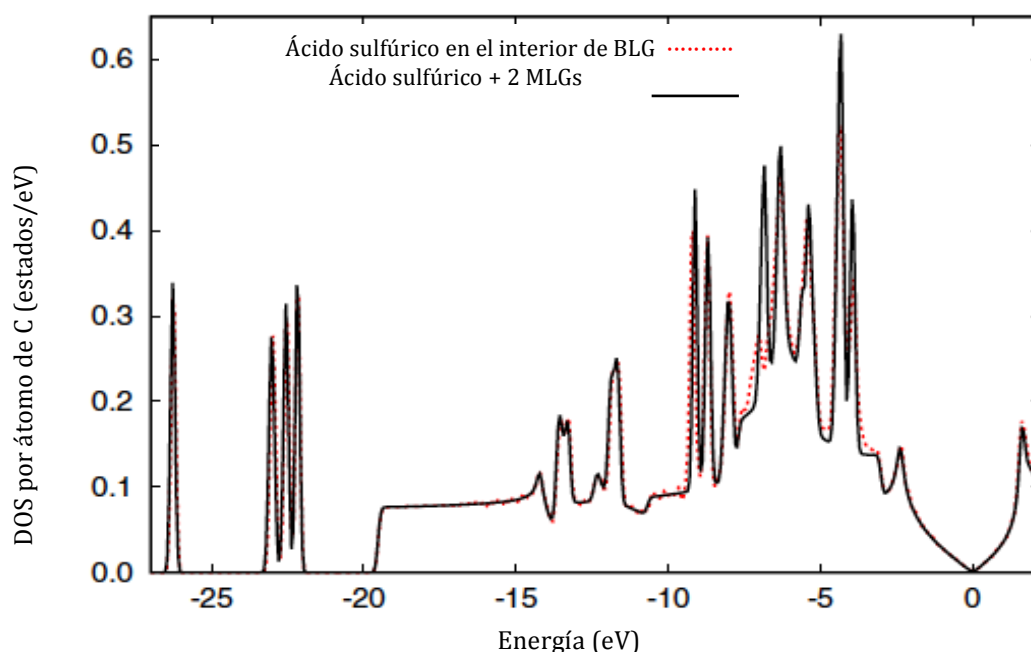


Figura 3.7.- Densidades de estados por átomo de carbono de una capa de ácido sulfúrico intercalada en una bicapa de grafeno (BLG) (línea discontinua). En comparación con la suma de las densidades de estados por átomo de carbono de dos monocapas de grafeno desacopladas más la de una capa de ácido sulfúrico (línea continua). Se ha tomado la energía de Fermi como origen común.

Por lo tanto, los picos agudos, de energías inferiores a 3 eV, que aparecen en el diagrama de densidades de estados del sistema BLG + ácido intercalado que se muestran en la Figura 3.6 corresponden a estados moleculares localizados del ácido sulfúrico que no perturban la DOS de la monocapa de grafeno MLG. Esto corrobora el, antes ya mencionado, hecho de que los enlaces entre los electrones  $s$  del hidrógeno y los orbitales  $\pi$  de los átomos de carbono de las láminas de grafeno, no son covalentes. La transferencia de carga calculada da la medida de la contribución iónica al enlace. Este desacoplamiento de las dos capas de grafeno es similar al que se produce cuando se intercala potasio en grafito <sup>45</sup>, con la diferencia de que en ese caso el potasio actúa como donante de electrones y aquí el ácido sulfúrico es el aceptor.

## Conclusiones

Hemos estudiado la interacción entre ácido sulfúrico y grafeno bicapa. La adsorción del ácido no cambia la distancia interlaminar en el BLG pero el intercalado del ácido aumenta sustancialmente dicha distancia. Esta separación extra de las capas las desacopla y las propiedades del sistema cambian pasando de comportarse como un semimetal a hacerlo como un semiconductor de gap nulo como el grafeno monocapa (MLG). El intercalado de ácido sulfúrico facilita la separación de las dos capas del BLG para obtener grafeno monocapa. Esto justifica el efecto surfactante del ácido sulfúrico en la exfoliación de grafito para la obtención de grafeno monocapa y en la dispersión de nanotubos de carbono. El efecto surfactante del ácido sulfúrico sobre otras nanoestructuras gráficas de carbono debería ser similar.

### *REFERENCIAS CAPITULO 3*

- <sup>1</sup> L. Vaisman, H. D. Wagner y G. Marrom, *Adv. Colloid Interface Sci.* **128-130**, 37 (2006).
- <sup>2</sup> A. Garg y S. B. Sinnott, *Chem. Phys. Lett* **295**, 273 (1998).
- <sup>3</sup> J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley y J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536 (2001).

- 4 T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer y D. Poulidakos, *Nanotechnology* **20**, 405704 (2009).
- 5 R. M. Lago, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris y S.C. Tsang, *Carbon* **34**, 814 (1996).
- 6 Y. Hernandez y otros, *Nature Nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- 7 Y. Kim, S. Hong, S. Jung, M. S. Strano, J. Choi y S. Baik, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1541 (2006).
- 8 O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano y D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13357 (2003).
- 9 D. W. Schaefer, J. M. Brown, D. P. Anderson, J. Zhao, K. Chokalingam, D. Tomlin y J. Ilavsky, *J. Appl. Cryst.* **36**, 553 (2003).
- 10 N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham y A. Sinitskii, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 406 (2010).
- 11 N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 485705 (2007).
- 12 C. Schafhaeutl, *J. Prakt. Chem.* **21**, 129 (1840).
- 13 L. B. Ebert, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **6**, 181 (1976).
- 14 M. S. Dresselhaus y G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **51**, 186 (2002).
- 15 S. Aronson, C. Frishberg y G. Frankl, *Carbon* **9**, 715 (1971).
- 16 S. Aronson, S. Lemont y J. Weiner, *Inorganic Chem.* **10**, 1296 (1971).
- 17 W. R. Salaneck, C. F. Brucker, J. E. Fischer y A. Metrot, *Phys. Rev B* **24**, 5037 (1981).
- 18 C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho y P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1528 (1987).
- 19 A. Moissette, H. Fuzellier, A. B. Dubessy y M. Lelaurain, *Carbon* **33**, 123 (1995).
- 20 J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London A* **106**, 749 (1924).
- 21 W. Z. Rüdorff, *Phys. Chem. B* **45**, 42 (1939).
- 22 J. K. Lee, S. C. Lee, J. P. Ahn, S. C. Kima, J. I. B. Wilson y P. John, *J. Chem. Phys.* **129**, 234709 (2008).
- 23 S. Horiuchi y otros, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1073 (2003).
- 24 Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris y S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009).
- 25 A. N. Kolmogorov y V. H. Crespi, *Phys. Rev. B* **71**, 235415 (2005).
- 26 B. R. K. Nanda y S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **80**, 165430 (2009).
- 27 S. D. Chakarova-Käck y otros, *New J. Phys.* **12**, 013017 (2010).
- 28 S. Okada y T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 050207 (2009).
- 29 P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- 30 W. Kohn y L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- 31 <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/dacapo>.
- 32 L. A. Girifalco y M. Hodak, *Physical Review B* **65**, 125404 (2002).
- 33 M. Hasegawa, K. Nishidate y H. Iyetomi, *Physical Review B* **76**, 115424 (2007).
- 34 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 35 M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **70**, 125422 (2004).
- 36 M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell y L. A. Girifalco, *Physical Review B* **78**, 115430 (2008).

- 37 N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 17249 (2010).
- 38 H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- 39 Y. Xu, X. Li y J. Dong, *Nanotechnology* **21**, 065711 (2010).
- 40 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- 41 L. Spanu, S. Sorella y G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 1964401 (2009).
- 42 J. Feng, L. Qi, J. Y. Huang y J. Li, *Physical Review B* **80**, 235404 (2009).
- 43 S. H. Lee, C. W. Chiu y M. F. Lin, *Physica E* **42**, 732 (2010).
- 44 M. Aoki y H. Amawashi, *Solid State Commun* **142**, 123 (2007).
- 45 C. A. A. Grüneis, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner y T. Pichler, *Phys. Rev. B* **80**, 075431 (2009).
- 46 W. Yanwei, L. Xiao y otros, *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 15831 (2015).



---

## 4. Interacción de bisulfato sódico con grafeno monocapa y bicapa

---

## 4 Interacción de bisulfato sódico con grafeno monocapa y bicapa

### 4.1 Introducción

En este capítulo se estudia el comportamiento tanto de una capa de grafeno como de dos láminas en presencia de moléculas de bisulfato sódico, utilizando para los cálculos la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Las configuraciones de equilibrio, las transferencias de carga electrónica, las energías de equilibrio y las densidades de estados (DOS) se han calculado para los dos isómeros (*cis* y *trans*) del bisulfato y para dos concentraciones diferentes. Cuando la concentración de bisulfato es baja la adsorción de la sal sobre una capa de grafeno no altera sus inusuales propiedades conductoras (se comporta como un semiconductor de ancho de banda prohibida nulo) pero cuando la concentración aumenta el sistema se transforma en un conductor débil. El intercalado del bisulfato de sodio entre las dos capas de grafeno desacopla las dos láminas alterando su comportamiento electrónico y cuando la concentración de bisulfato es alta el sistema se convierte en un semiconductor de banda prohibida nula adoptando el comportamiento propio de una sola lámina. Además, el intercalado de las moléculas separa las dos láminas reduciendo la interacción entre ellas y haciendo más fácil su separación. Este hecho explica el efecto surfactante de las moléculas que contienen un grupo sulfúrico y un átomo de sodio, cuyo efecto tensoactivo ayuda a exfoliar las láminas del grafito o a separar los haces de nanotubos.

Como es bien sabido, muchas de las aplicaciones de las nanoestructuras de carbono, especialmente aquellas que están relacionadas con sus propiedades electrónicas y de conducción, necesitan que las estructuras estén separadas, aisladas, individualizadas, pero las técnicas de producción habituales y actualmente más extendidas las consiguen agrupadas en multicapas o en racimos y haces. Por lo tanto, para impulsar las aplicaciones industriales de estas estructuras a gran escala, se necesita diseñar algún procedimiento para

conseguirlas de forma individualizada. Existen varias formas de separar las estructuras de carbono múltiples en sus componentes individuales (grafito y multicapas de grafeno en monocapas de grafeno, haces de nanotubos en tubos aislados ...). Los sistemas de uso más extendido, como ya se ha comentado en el capítulo anterior, son <sup>1</sup>: la funcionalización química, la sonicación y el uso de surfactantes (tensoactivos). La funcionalización habitualmente altera las propiedades de las nanoestructuras <sup>2-4</sup> y la sonicación las rompe<sup>5,6</sup>. Por lo tanto, el uso de surfactantes parece ser la mejor elección para obtener de manera eficiente y masiva nanoestructuras de carbono aisladas. Entre la mejores moléculas que tienen un efecto tensoactivo adecuado para dispersar nanoestructuras de carbono están el dodecilsulfato de sodio (SDS) <sup>7</sup>, el dodecylbencenosulfonato de sodio (NaDDBS) <sup>8</sup> y el poliestireno-sulfonato de sodio (NaPSS) <sup>9</sup>. Todos ellos tienen en común un grupo sulfonato con un átomo de sodio. El ácido sulfúrico es ya de por si un buen surfactante, pero la presencia de un átomo de sodio junto al grupo sulfúrico parece mejorar su efecto. Nuestra intención es aclarar el papel que este átomo de Na juega en la dispersión de nanoestructuras de carbono. A continuación presentamos los resultados de la simulación por ordenador de la interacción entre bisulfato sódico ( $\text{NaHSO}_4$ ) y una (MLG) o dos (BLG) láminas de grafeno.

#### 4.2 Detalles computacionales

Para realizar los cálculos hemos usado la Aproximación Local de la Densidad (LDA)<sup>10</sup> de la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) <sup>11</sup> a través del código DACAPO <sup>12</sup>. Hemos elegido LDA porque para los compuestos graffíticos funciona mejor que las aproximaciones de gradiente generalizado (GGAs) <sup>13-15</sup> y, además, porque ya se ha empleado con éxito este mismo procedimiento para estudiar la interacción de distintas moléculas con nanoestructuras de carbono <sup>16-20</sup>. Hemos calculado geometrías y energías de equilibrio, intercambios de carga y densidades de estados para diferentes concentraciones y para los dos isómeros (*cis* y *trans*) del  $\text{NaHSO}_4$ .

DACAPO usa superceldas y una base de ondas planas para los electrones de valencia, mientras que las interacciones del *core* con los electrones de valencia se describen mediante pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt <sup>21</sup>. Hemos fijado el corte de ondas planas en 350 eV y el corte de densidad en 500 eV. Las energías totales convergen a  $10^{-5}$  eV y todas las posiciones atómicas se relajan hasta que cada una de las tres componentes cartesianas de las fuerzas sobre cada átomo es menor de 0.05 eV/Å.

Para estudiar las diferentes concentraciones hemos definido dos celdas hexagonales diferentes. Para las geometrías de una sola capa se ha utilizado una supercelda que tiene 32 átomos de carbono y una sola molécula de bisulfato, que llamaremos de baja concentración, y una supercelda que contiene 18 átomos de carbono y una molécula de NaHSO<sub>4</sub>, que llamaremos de alta concentración. Ambas superceldas pueden verse como celdas (a) y (b) en la Figura 3.1 del capítulo anterior. El tamaño de las superceldas en la dirección perpendicular a la lámina es de 30 Å para evitar interacciones entre celdas adyacentes.

Para las geometrías bicapa hemos elegido un apilamiento hexagonal simple AA en vez del apilamiento AB (el apilamiento habitual de Bernal para la estructuras gráficas <sup>22</sup>) ya que es esta la disposición que está presente frecuentemente en muestras de grafito con compuestos intercalados<sup>23</sup>. Este tipo de apilamiento es también el propio en grafito de crecimiento epitaxial <sup>24</sup>, en nanopelículas crecidas a partir de óxido de grafito <sup>25</sup> y en algunos tipos finitos de grafito bicapa (BLGs)<sup>26</sup>. En cualquier caso, el apilamiento elegido para estudiar el problema no es crucial puesto que todos los BLGs tiene casi la misma energía de equilibrio<sup>27-29</sup> y la misma estructura de bandas cuando la separación entre las hojas de grafeno es mayor de 4 Å <sup>30</sup>. Las celdas para estudiar el NaHSO<sub>4</sub> intercalado en BLG son similares a las descritas para MLG pero con dos láminas paralelas cada una. La baja concentración se corresponde con una celda de 64 (32 x 2) átomos de carbono con una molécula de bisulfato y la alta concentración con 36 (18 x 2) átomos de carbono con una molécula de NaHSO<sub>4</sub>.

El número de puntos  $k$  en el espacio recíproco se ha elegido siguiendo el criterio de Monkhorst-Pack <sup>31</sup>. El número de puntos para la optimización de las geometrías y para el cálculo de las energías de equilibrio es de  $2 \times 2 \times 1$  para baja concentración y de  $4 \times 4 \times 1$  para alta concentración. Para calcular las densidades de estados este número se ha incrementado hasta  $24 \times 24 \times 1$  y  $28 \times 28 \times 1$  para baja y alta concentración respectivamente. La transferencia de carga desde el grafeno hacia el bisulfato se ha determinado mediante el análisis de Mulliken <sup>32</sup>. Este análisis no da valores absolutos fiables de la transferencia de carga, pero es adecuado para la comparación de valores relativos.

### 4.3 Interacción de bisulfato de sodio con una sola lámina de grafeno

En la Figura 4.1 pueden verse las dos geometrías optimizadas para baja concentración del isómero *cis* de  $\text{NaHSO}_4$  adsorbido sobre una lámina de grafeno (MLG). Esta figura, como el resto de las de este capítulo, muestra  $2 \times 2 \times 1$  superceldas para poder apreciar los cambios de concentración entre los diferentes sistemas. Los valores correspondientes de las energías de adsorción y de las transferencias de carga se pueden ver en las dos primeras filas de la Tabla 4.1.

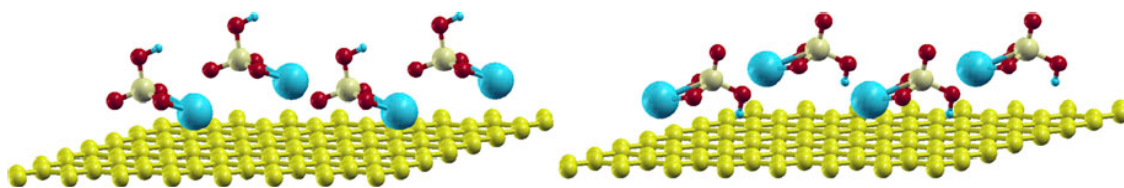


Figura 4.1.- Configuraciones de equilibrio del isómero *cis* del bisulfato sódico adsorbido sobre MLG. A la izquierda con los átomos de Na orientados hacia la lámina y a la derecha con tanto los átomos de Na como los de H orientados hacia la lámina.

Concentración	Isómero	Átomos orientados hacia el grafeno	Energía de adsorción por molécula (eV)	Transferencia de carga por molécula ( <i>e</i> )
Baja	<i>cis</i>	Na	0.50	0.09
Baja	<i>cis</i>	Na y H	0.32	0.14
Baja	<i>trans</i>	Na	0.44	0.11
Baja	<i>trans</i>	H	0.22	0.73
Alta	<i>cis</i>	Na	0.35	0.05
Alta	<i>cis</i>	Na y H	0.10	0.09
Alta	<i>trans</i>	H	0.54	0.04

**Tabla 4.1.-Energía de adsorción y transferencia electrónica desde el MLG hasta cada molécula de bisulfato sódico adsorbido.**

Teniendo en cuenta que solo hay una molécula de sal por celda, la energía de adsorción por molécula se define como la diferencia entre la suma de las energías de los componentes iniciales aislados, una MLG más una molécula de sal, menos la energía de la configuración del conjunto final con la sal adsorbida, calculadas todas ellas en la misma celda unidad,

$$E_{\text{adsorción}} = E(\text{MLG}) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4\text{adsorbido}) \quad (4.1)$$

donde  $E(\text{NaHSO}_4)$  es la energía del isómero más estable en la fase gaseosa, es decir, en este caso del isómero *cis*<sup>19</sup>. La configuración con ambos átomos, Na y H, apuntando hacia la lámina de grafeno es menos estable que aquella en la que solo el átomo de Na apunta al grafeno, a pesar de que la transferencia de carga de la hoja del grafeno a la molécula de sal es mayor.

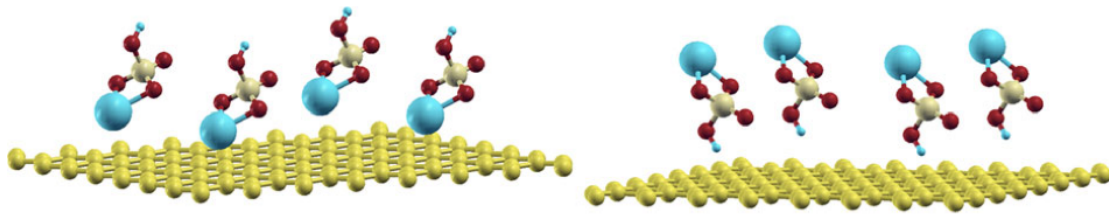


Figura 4.2.- Configuración del isómero *trans* a baja concentración adsorbido sobre MLG. En la figura de la izquierda es el átomo de Na el que apunta hacia el grafeno y en la de la derecha el átomo de H el que se orienta hacia la lámina.

Las configuraciones de equilibrio del isómero *trans* se pueden ver en la Figura 4.2. Los valores de las energías de adsorción y de las transferencias de carga ocupan las filas tercera y cuarta de la Tabla 4.1. Para este isómero la configuración más estable también corresponde a la posición de la molécula de sal con el átomo de Na orientado hacia la lámina de grafeno a pesar de que la transferencia de carga es menor en este caso que cuando es el átomo de H el que apunta hacia el grafeno. Comparando las cuatro configuraciones de equilibrio de baja concentración, la más estable corresponde al isómero *cis* con el átomo de Na apuntado hacia la lámina.

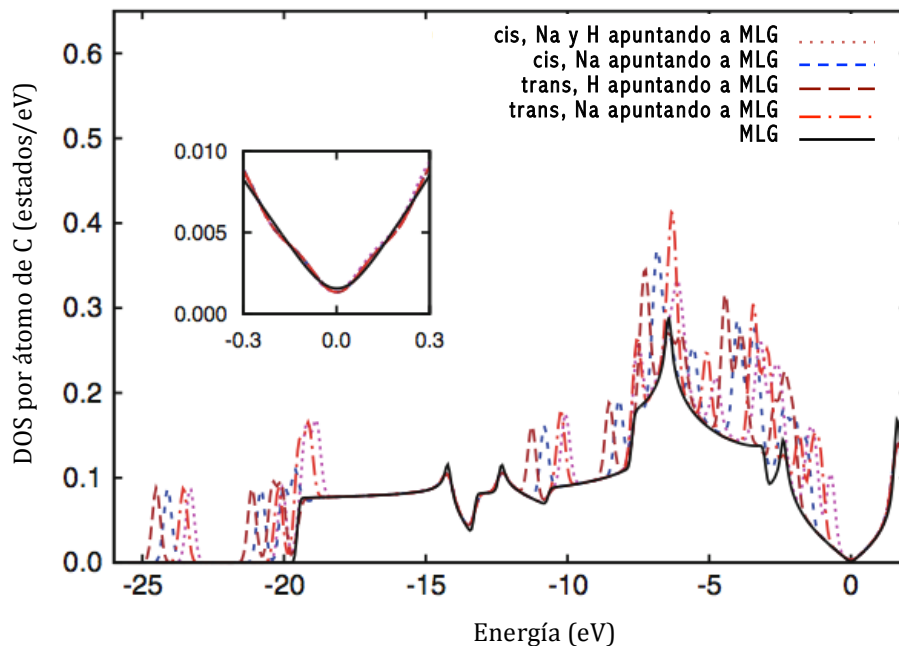


Figura 4.3.- DOS por átomo de C para baja concentración de bisulfato sódico adsorbido sobre MLG. La energía de Fermi se ha tomado como origen. La DOS del MLG aislado se da como referencia. En la vista ampliada se detalla el entorno del nivel de Fermi.

En la Figura 4.3 se pueden ver las densidades de estados electrónicos (DOS) para todas las configuraciones. La presencia de las moléculas de sal incorpora nuevos estados a energías bajas, tanto más bajas cuanto menos próximo de la MLG está el átomo de Na. Estos estados están muy lejos del nivel de Fermi cuando es únicamente el átomo de hidrógeno el que se encuentra apuntando hacia la lámina y se van acercando a dicho nivel cuando algún átomo de Na se coloca más próximo al grafeno. Esto es también lo que ocurre cuando las moléculas de bisulfato de sodio son las adsorbidas por un nanotubo de carbono de pared simple (5, 5)<sup>19</sup>. En cualquier caso, la zona próxima al nivel de Fermi no se ve afectada por la presencia del bisulfato adsorbido y el sistema sigue teniendo comportamiento de semiconductor de ancho de banda prohibida nulo.

Las tres geometrías de equilibrio correspondientes a alta concentración de bisulfato se muestran en la Figura 4.4 y los valores de sus energías de adsorción y de sus transferencias de carga ocupan las tres últimas filas de la Tabla 4.1. El mínimo de energía corresponde, en este caso, al isómero *trans* con el átomo de Na apuntando hacia la lámina de grafeno y, una vez más, esta es la configuración para la cual la protonización de la lámina (es decir, la transferencia de electrones desde el grafeno hacia las moléculas de sal) es la más pequeña. Si comparamos las dos últimas columnas de la Tabla 4.1 queda claro que hay una correlación inversa entre la transferencia de carga y la energía de adsorción. Esto es lo contrario que ocurre en el caso de que sean moléculas de ácido sulfúrico las adsorbidas por una monocapa de grafeno<sup>17</sup>. En este último caso se da una correlación directa entre estas dos cantidades. Para entender este diferente comportamiento debemos de tener en cuenta dos cosas. En primer lugar, el átomo de Na es mayor que el de H y en segundo lugar, la estructura cristalina del bisulfato es diferente de la del ácido sulfúrico<sup>33, 34, 35</sup>. Cuando la concentración del ácido adsorbido sobre la MLG aumenta, comienza a crecer sobre la hoja de grafeno un cristal de ácido sulfúrico porque la celda ortorrómbica del grafeno y la celda monoclinica del cristal de ácido sulfúrico a baja temperatura (fase C2/c) tienen tamaños muy similares<sup>17</sup>. En el caso del bisulfato sódico no se da esta coincidencia de tamaños de red y debido al mayor



tamaño de las moléculas de la sal, estas comienzan a interactuar entre ellas a concentraciones más bajas que en el caso del ácido.

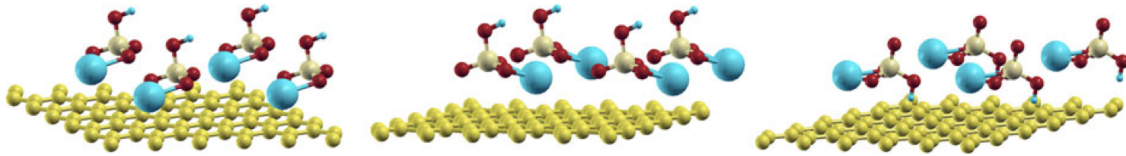


Figura 4.4.- Bisulfato de sodio a alta concentración adsorbido sobre MLG. A la izquierda la configuración de equilibrio del isómero *trans* con el Na apuntando hacia la lámina, en el centro la misma orientación para el isómero *cis* y a la derecha la geometría de equilibrio con ambos átomos, Na e H, apuntando hacia el grafeno.

Esta diferencia queda también clara analizando la estructura electrónica del sistema. Cuando el ácido sulfúrico es adsorbido sobre MLG no se modifica la DOS cerca del nivel de Fermi para ninguna concentración de ácido <sup>17</sup>. La DOS para el bisulfato en alta concentración adsorbido sobre una MLG se puede ver en la Fig. 4.5. Si solo hay átomos de H apuntando hacia la superficie de grafeno la DOS no cambia pero cuando el átomo de Na se orienta hacia la lámina de grafeno el sistema se convierte en conductor débil.

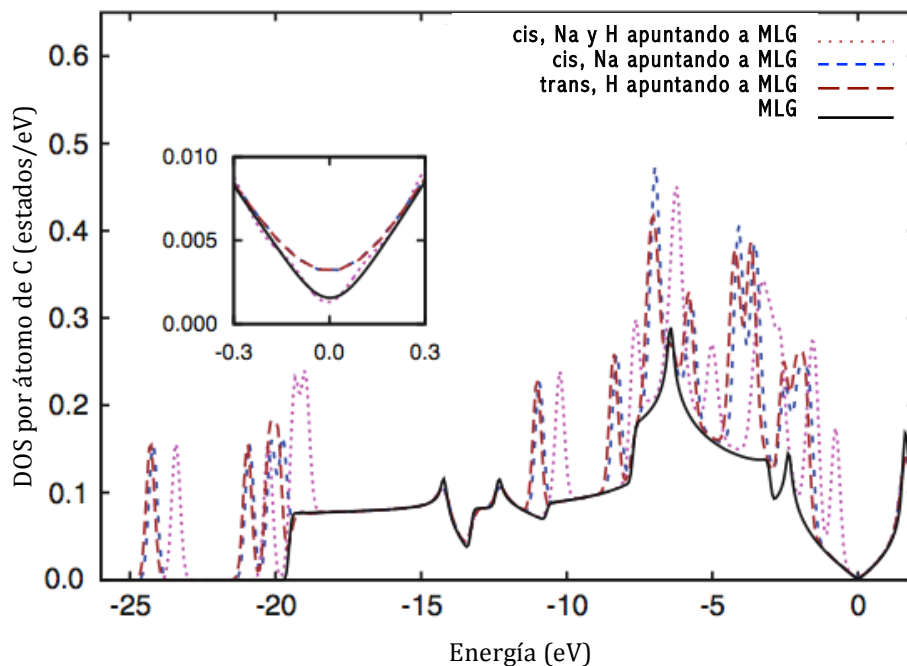


Figura 4.5.- DOS por átomo de C para concentración alta de bisulfato sódico adsorbido sobre MLG. La energía de Fermi se ha tomado como origen. La DOS del MLG aislado se da como referencia. En la vista ampliada se detalla el entorno del nivel de Fermi.

#### 4.4 La interacción con la bicapa de grafeno (BLG)

Para entender mejor el efecto surfactante de las moléculas con un grupo sulfúrico que contiene un átomo de sodio hemos calculado también la acción del bisulfato sódico cuando está intercalado entre dos láminas de grafeno (BLG). Las configuraciones de equilibrio para baja concentración de la sal para los dos isómeros se pueden ver en la Fig. 4.6 y los valores de las energías de adsorción y de las transferencias de carga ocupan las dos primeras filas de la Tabla 4.2.

Concentración	Isómero	Energía de intercalado por molécula (eV)	Transferencia de carga por molécula ( <i>e</i> )
Baja	<i>cis</i>	0.22	0.14
Baja	<i>trans</i>	0.01	0.18
Alta	<i>cis</i>	0.33	0.09
Alta	<i>trans</i>	0.13	0.10

Tabla 4.2.- Energías de intercalado y transferencias de carga desde BLG por molécula de bisulfato sódico en el interior de una BLG.

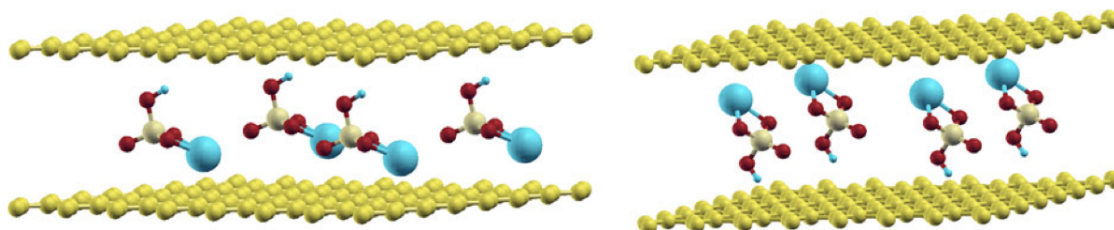


Figura 4.6.- Bisulfato sódico en concentración baja adsorbido en el interior de una BLG. A la izquierda la configuración de equilibrio para el isómero *cis* y a la derecha para el *trans*.

La energía de intercalado por molécula se define como la diferencia entre la energía de la configuración final con la sal intercalada y la suma de las energías de la molécula de bisulfato aislada más la energía de la bicapa de grafeno aislada, todas ellas calculadas en la misma celda <sup>20</sup>,

$$E_{\text{intercalado}} = E(\text{BLG}) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{BLG} + \text{NaHSO}_4 \text{interc.}) \quad (4.2)$$

siendo  $E(\text{NaHSO}_4)$  la energía de isómero *cis* en fase gaseosa<sup>19</sup>. Esta definición significa que la energía de intercalado es positiva cuando la configuración con la sal intercala es más estable que la bicapa con las moléculas de bisulfato en el exterior.

La geometría con el isómero *cis* intercalado es más estable que la del isómero *trans* pero la transferencia de carga es menor para el isómero *cis* que para el *trans*. Esto mismo ocurre cuando la sal se encuentra intercala en concentración alta. Estas últimas geometrías relajadas se muestran en la Figura 4.7. Los valores de las energías de adsorción y de las transferencias de carga ocupan las dos últimas filas de la Tabla 4.2. Cuando la concentración de sal entre las láminas aumenta, la energía de intercalado aumenta ya que este valor representa el balance entre dos energías opuestas: por una parte la energía ganada debido a la interacción entre las moléculas de sal y la bicapa y la energía necesaria para separar las dos láminas de grafeno. Las primeras moléculas intercaladas tienen que separar las láminas para penetrar entre ambas pero, una vez hecho esto, el resto de las moléculas entran más fácilmente en el espacio interlaminar.

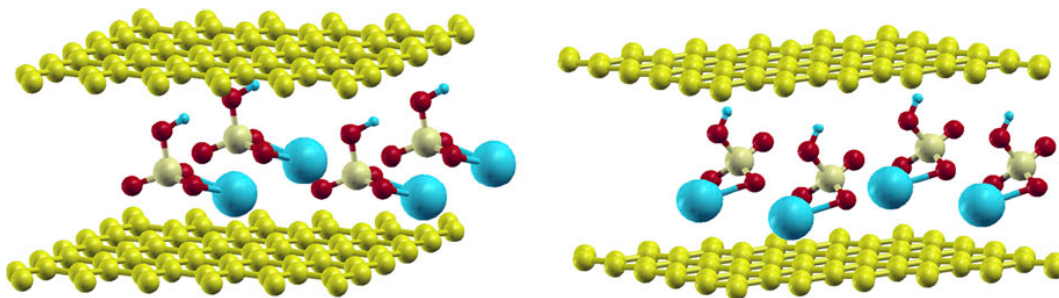


Figura 4.7.- Bisulfato sódico en alta concentración adsorbido sobre una bicapa de grafeno. A la izquierda la configuración de equilibrio para el isómero *cis* y a la derecha para el *trans*.

La transferencia de electrones entre la BLG y la sal disminuye a medida que la concentración aumenta. Esto significa que la interacción mutua entre las propias moléculas del bisulfato gana importancia frente a su interacción con las hojas de grafeno. Para afianzar este razonamiento en la Fig. 4.8 presentamos las DOS para las cuatro configuraciones estudiadas. Mientras la concentración es baja hay cierto acoplamiento entre las dos láminas de grafeno. La densidad de estados para el isómero *cis* en baja concentración es muy parecida, casi idéntica, a la correspondiente a la monocapa de grafeno aislada (MLG), pero no se anula en el nivel de Fermi. Para el isómero *trans*, la DOS en el entorno del nivel de Fermi, es muy parecida a la correspondiente a la bicapa de grafeno aislada (BLG) lo que nos indica que hay acoplamiento eléctrico entre ambas láminas. La situación cambia cuando la concentración de bisulfato aumenta. Las densidades de estados en la proximidad del nivel de Fermi son para ambos isómeros muy parecidas a la de una única lámina de grafeno, lo que nos indica que ambas capas de grafeno están completamente desacopladas.

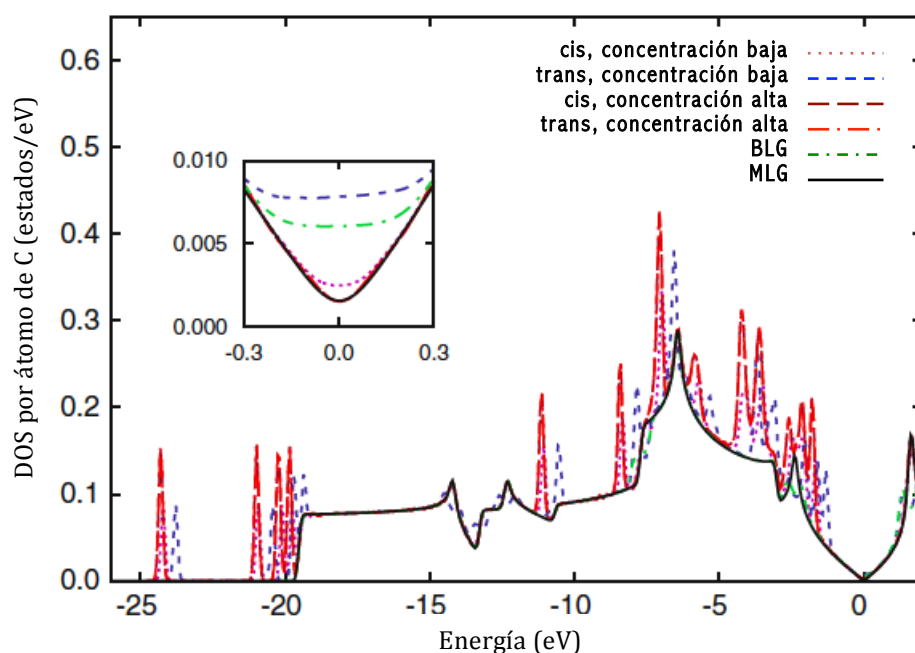


Figura 4.8.- Densidad de estados por átomo de C para bisulfato sódico intercalado en BLG. Se ha tomado como origen la energía de Fermi. Se dan como referencia las DOS de una lámina aislada y de una bicapa de grafeno. En la vista ampliada se detalla el entorno del nivel de Fermi.

Las energías de intercalado obtenidas en este caso son mayores que las que se obtienen cuando el compuesto colocado entre las láminas de grafeno es ácido sulfúrico (0.09 eV para concentración baja y 0.24 para alta, según vimos en el capítulo anterior) <sup>20</sup> lo que indica que la introducción en el espacio interlaminar de bisulfato sódico es energéticamente más barata que la del ácido, quedando así explicadas las mejores propiedades surfactantes del compuesto cuando en lugar de un átomo de sodio la molécula cuenta con átomo de hidrógeno en su lugar.

## Conclusiones

Se ha estudiado computacionalmente, utilizando DFT, la interacción entre grafeno monocapa (MLG) y bicapa (BLG) y moléculas de bisulfato sódico. Se han calculado configuraciones de equilibrio, transferencias de carga, energías de equilibrio y densidades de estados electrónicos para dos concentraciones de sal diferentes, alta y baja, y para los dos isómeros, *cis* y *trans*, del bisulfato sódico. La adsorción de bisulfato de sodio sobre una lámina de grafeno no altera sus inusuales propiedades de conducción (es un semiconductor de banda prohibida nula) cuando la concentración es baja pero a medida que esta aumenta el sistema se convierte en un conductor débil.

La introducción de moléculas de bisulfato sódico entre dos capas de grafeno (BLG) es energéticamente favorable y más fácil que la intercalación de moléculas de ácido sulfúrico en el mismo sistema. Cuando la concentración de sal es alta la protonización de las láminas de grafeno disminuye. Esto significa que la interacción entre la sal y el grafeno es muy pequeña y es fácil exfoliar una de las láminas de grafeno. Este argumento puede ser aplicado también a un haz de nanotubos de carbono. Las moléculas de sal se introducirán entre los nanotubos del haz y este mismo efecto ayudará a separarlos.

REFERENCIAS DEL CAPITULO 4

- 1 L. Vaisman, H. D. Wagner y G. Marrom, *Adv. Colloid Interface Sci.* **128-130**, 37 (2006).
- 2 A. Garg y S. B. Sinnott, *Chem. Phys. Lett* **295**, 273 (1998).
- 3 J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley y J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536 (2001).
- 4 T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer y D. Poulidakos, *Nanotechnology* **20**, 405704 (2009).
- 5 K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris y S. C. Tsang, *Carbon* **34**, 814 (1996).
- 6 Y. Hernandez y otros, *Nature Nanotechnology* **3**, 563 (2008).
- 7 Y. Kim, S. Hong, S. Jung, M. S. Strano, J. Choi y S. Baik, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1541 (2006).
- 8 O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano y D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13357 (2003).
- 9 D. W. Schaefer, J. M. Brown, D. P. Anderson, J. Zhao, K. Chokalingam, D. Tomlin y J. Ilavsky, *J. Appl. Cryst.* **36**, 553 (2003).
- 10 W. Kohn y L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- 11 P. Hohenberg y W. Kohn, *Physical Review B* **136**, B864 (1964).
- 12 <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/dacapo>.
- 13 L. A. Girifalco y M. Hodak, *Physical Review B* **65**, 125404 (2002).
- 14 M. Hasegawa y K. Nishidate, *Phys. Rev. B* **70**, 205431 (2004).
- 15 Y. Wen, X. Liu, X. Duan, K. Cho, R. Chen y B. Shan, *American Chemical Society* **119**, 15831 (2015).
- 16 M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso y L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **70**, 125422 (2004).
- 17 N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 485705 (2007).
- 18 M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell y L. A. Girifalco, *Physical Review B* **78**, 115430 (2008).
- 19 N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 17249 (2010).
- 20 I. G. Ayala, N. A. Cordero y J. A. Alonso, *Physical Review B* **84**, 165424 (2011).
- 21 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 22 J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London A* **106**, 749 (1924).
- 23 W. Z. Rüdorff, *Phys. Chem. B* **45**, 42 (1939).
- 24 J. K. Lee, S. C. Lee, J. P. Ahn, S. C. Kima, J. I. B. Wilson y P. John, *J. Chem. Phys* **129**, 234709 (2008).
- 25 S. Horiuchi y otros, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2403 (2004).
- 26 Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris y S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009).
- 27 A. N. Kolmogorov y V. H. Crespi, *Phys. Rev. B* **71**, 235415 (2005).
- 28 B. R. K. Nanda y S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **80**, 165430 (2009).
- 29 S. D. Chakarova-Käck y otros, *New J. Phys.* **12**, 013017 (2010).
- 30 S. Okada y T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 050207 (2009).
- 31 H. J. Monkhorst y J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- 32 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).

- 33 E. J. Sonneveld y J. W. Visser, *Acta Cryst.* **34**, 643 (1978).  
34 E. J. Sonneveld y J. W. Visser, *Acta Cryst.* **35**, 1975 (1979).  
35 A. R. Lim, *J. Appl. Phys.* **105**, 043511 (2009).

---

## 5. Interacción de nanocintas bicapa de grafeno con moléculas de agua

---



## 5 Interacción de nanocintas bicapa de grafeno con moléculas de agua

### 5.1 Introducción

Una nanocinta es una tira de grafeno de ancho nanométrico cortada en una dirección particular de la red hexagonal. La estructura de los bordes y su anchura determinan sus propiedades <sup>1-4</sup>. Desde hace algunos años se está estudiando la obtención de nanocintas multicapa mediante la apertura longitudinal de nanotubos de carbono multicapa (Fig. 5.1) <sup>5,6</sup>.

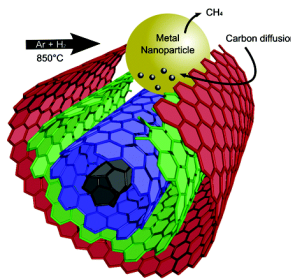


Figura 5.1.- Obtención de nanocintas multicapa a partir de nanotubos. Imagen tomada de Ana Laura Elías †, A.R.B.-M., David Meneses-Rodríguez and others, *Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels*. Nano Lett., 2010 <sup>5</sup>

A partir de las cintas así obtenidas, mediante exfoliación, se pueden obtener cintas mono o bicapa. El presente capítulo relata el estudio realizado sobre el efecto que el agua, presente en las disoluciones de productos exfoliantes que se requiera utilizar, pueda tener en dicho proceso.

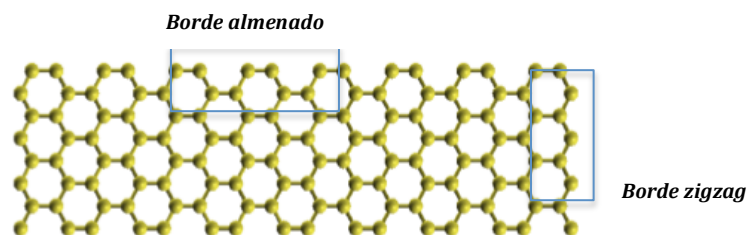


Figura 5.2.- Tipos de borde de cinta, almenado (armchair en inglés) y zigzag.

La interacción de nanocintas bicapa de grafeno con agua es previsible que dependa, por una parte, de las características de la cinta y por otra de la concentración y orientación de las moléculas de agua en sus proximidades. Las características de la cinta que se han mostrado relevantes en el comportamiento que nos ocupa son: el tipo de borde, Fig. 5.2, que puede ser *almenado* (denominado *armchair* en inglés) o en *zigzag*, su anchura y la presencia o no de hidrógeno en sus bordes: borde pasivado o borde no pasivado.

Si bien es cierto que no es posible controlar la cantidad de moléculas de agua en la proximidad de los bordes de una cinta cuando esta, el agua, es la única sustancia presente, es fundamental conocer el efecto que estas moléculas puedan producir sobre las cintas bicapa con objeto de desvincular su efecto de interacción de el ocasionado por agentes químicos surfactantes o de otra naturaleza disueltos en agua.

Hemos, por tanto, procedido a hacer un barrido de todas las posibilidades anteriores de una manera sistemática buscando las combinaciones más prometedoras en orden a su estabilidad.

## 5.2 Detalles computacionales

Todos los cálculos se han realizado utilizando DFTB+. Se trata de un código basado en el método de ligaduras fuertes (método Tight-Binding o TB) con información obtenida a partir de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)<sup>7</sup>. Hemos formado las diferentes geometrías usando condiciones periódicas de contorno a partir del diseño de diferentes superceldas replicadas en las tres direcciones del espacio. La temperatura de Fermi se ha fijado en todos los casos en 20K para suavizar el tránsito entre los estados electrónicos ocupados y los vacantes con el objetivo de agilizar la convergencia de los cálculos sin pérdida significativa de precisión.

### 5.3 Diseño de las nanocintas bicapa de grafeno

En este apartado se pueden ver, en planta, las diversas celdas utilizadas. El eje X marca la anchura de la cinta y el eje Y su eje longitudinal, que denominaremos eje de la cinta. En todos los casos se ha dejado relajar la bicapa y en todas ellas se indica la anchura de cada una de las superceldas una vez convergido el cálculo.

En todos los casos se trata de cintas bicapa en apilamiento AA con una separación inicial del orden de 3,5 Å en la dirección del eje perpendicular al papel, eje Z. Se ha elegido apilamiento hexagonal simple o AA en lugar de AB (la forma de apilamiento de Bernal habitual para el grafito) porque como se ha indicado en capítulos anteriores, esta es la disposición que se encuentra frecuentemente en los compuestos intercalados de grafito. Este apilamiento está presente también en el grafito de crecimiento epitaxial, en nanopelículas de carbono crecidas desde óxido de grafito y en algunas bicapas de grafeno (BLGs) de tamaño finito.

Para cintas de borde almenado se han diseñado tres anchuras de cinta, dimensión en la dirección del eje X, denominadas 3, 6 y 9, haciendo referencia al número de hexágonos completos que en cada caso abarca. El valor inicial  $W_a$  de la anchura para borde almenado se puede calcular en función  $N$ , (Fig. 5.3) que definiremos como el número máximo de átomos de carbono que uno encuentra en un recorrido transversal de la cinta saltando de un carbono al siguiente más próximo en el sentido creciente de la anchura, y de la longitud de enlace carbono-carbono  $d_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ , mediante la expresión:

$$W_a = (N - 1) \times d_{c-c} \times \cos 30^\circ \quad (5.1)$$

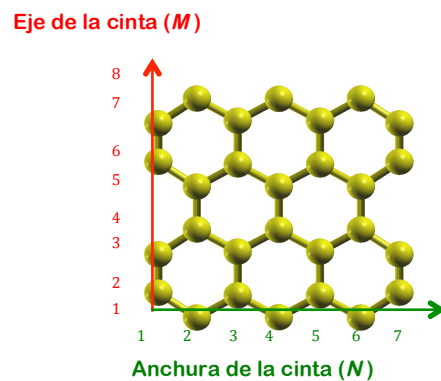


Figura 5.3.- Ejemplo de cinta de borde almenado con  $N=7$  Y  $M=8$

Para cada anchura, variando el tamaño de la celda unidad en la dirección del eje de la cinta, eje Y, y añadiendo posteriormente dos moléculas de agua, una a cada lado de la cinta, se conseguirá variar la concentración de agua. Se han probado tres concentraciones, alta, media y baja, 1, 3 y 5, respectivamente, llamadas así en referencia al número máximo de hexágonos completos en un recorrido de la celda en la dirección de su eje. La denominación de las respectivas celdas básicas para las cintas almenadas se inicia con una "A" seguida de dos números, entre paréntesis y separados por una coma, que hacen referencia, el primero a su anchura y el segundo a la futura concentración de agua en sus bordes. En la Figura 5.4 pueden verse las tres superceldas de borde almenado de anchura 3.

Las dimensiones de las celdas unidad son siempre:  $(60 \text{ \AA}, a, 60 \text{ \AA})$ ; en cada caso  $a$  tiene el valor adecuado para generar la cinta en la dirección del eje Y. Para calcular el parámetro  $a$  en cada celda unidad definimos el parámetro  $M$  como el número máximo de átomos de carbono encontrados en un trayecto en la dirección del eje de la cinta en sentido creciente (Fig. 5.3). Así se tiene:

$$a = \frac{3M}{2} \times d_{c-c} \times \text{sen } 30^\circ \quad (5.2)$$

Para alta concentración,  $a = 4,26 \text{ \AA}$ , para media concentración  $a = 8,52 \text{ \AA}$  y para baja  $a = 12,78 \text{ \AA}$ .

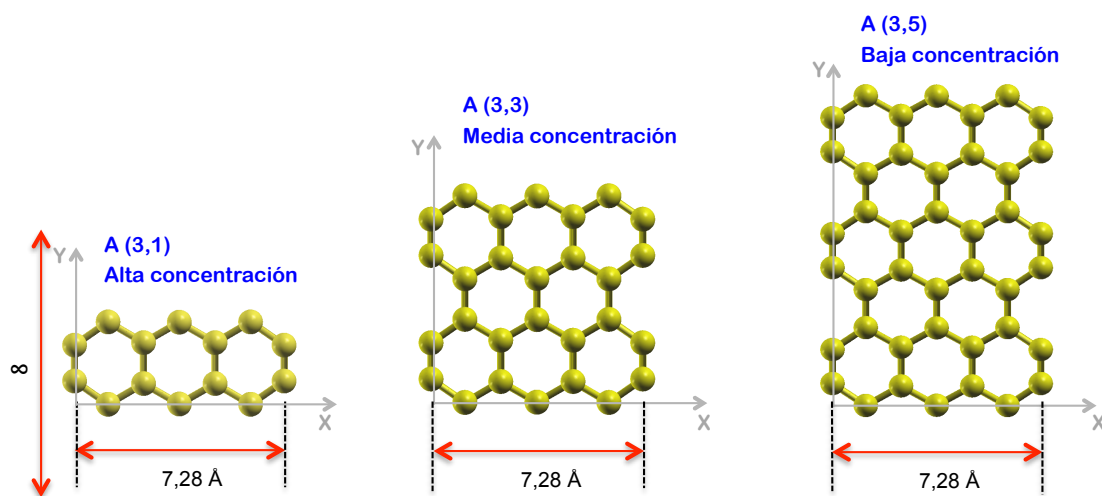


Figura 5.4.- Superceldas de borde almenado de anchura 3.

En las Figuras 5.5 y 5.6 pueden verse las celdas de borde almenado de anchuras 6 y 9, respectivamente, para las tres concentraciones. Las dimensiones de la supercelda son igualmente  $(60 \text{ \AA}, a, 60 \text{ \AA})$  con los mismos valores del parámetro  $a$  que en el caso de las cintas de anchura 3.

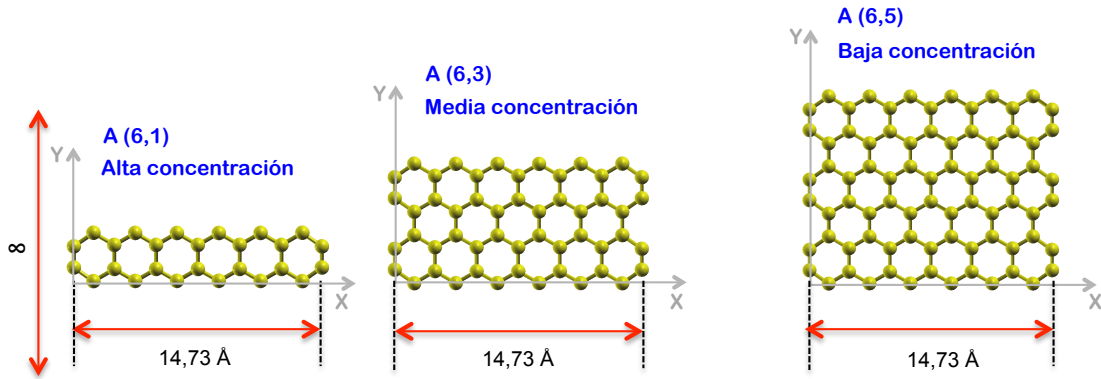


Figura 5.5.- Superceldas borde almenado de anchura 6.

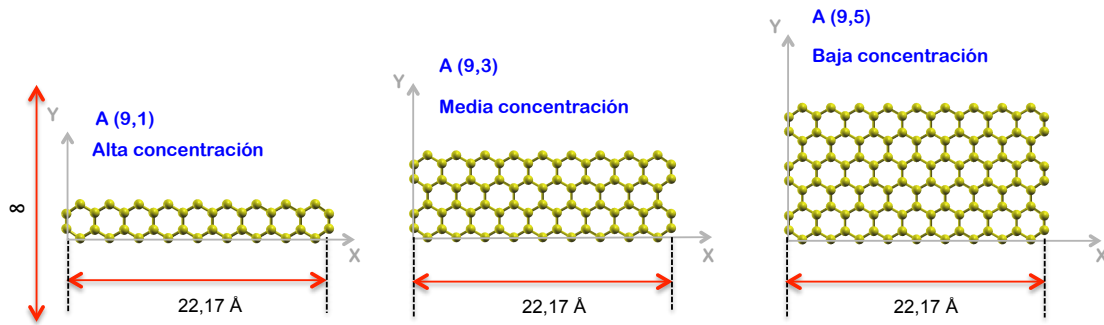


Figura 5.6.- Superceldas de borde almenado de anchura 9.

Para las cintas en zigzag (Fig. 5.7), las dimensiones de las celdas son también  $(60 \text{ \AA}, a, 60 \text{ \AA})$  donde  $a$  es el valor adecuado para generar en cada caso la cinta en la dirección del eje Y. Su expresión en función del número  $M$ , definido tal como hemos hecho para cintas almenadas, tiene la forma :

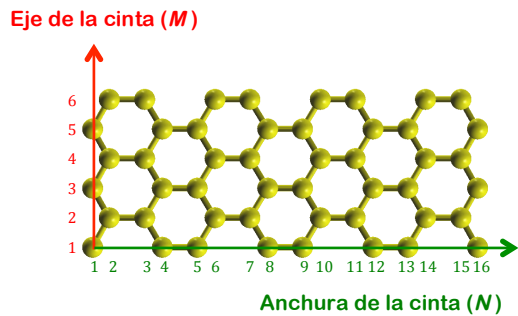


Figura 5.7.- Ejemplo de cinta de borde zigzag con  $N=16$  y  $M=6$ .

$$a = M \times d_{c-c} \times \cos 30^\circ \tag{5.3}$$

Los valores de  $a$  son para alta densidad  $a = 4 \times 1,42 \text{ \AA} \times \cos 30^\circ = 4,92 \text{ \AA}$ , para media  $a = 6 \times 1,42 \text{ \AA} \times \cos 30^\circ = 7,38 \text{ \AA}$  y  $a = 8 \times 1,42 \text{ \AA} \times \cos 30^\circ = 9,38 \text{ \AA}$  para baja.

En las siguientes Figuras 5.8, 5.9 y 5.10 pueden verse las celdas unidad correspondientes a las cintas de borde zigzag. Su identificación en este caso se inicia con una "Z" seguida de los dos dígitos que hacen referencia a su anchura y a la concentración de agua respectivamente.

Como puede observarse, para las cintas de este tipo de borde se ha aumentado la anchura, ahora comprendida entre 16 Å y 32 Å aproximadamente. Se ha tomado esta decisión porque para las geometrías con la molécula de agua contenida en el plano de la lámina de grafeno no se conseguía estabilidad para anchos menores para ninguna de las concentraciones por la tendencia de las cintas bicapa estrechas a formar nanotubos. Sobre este particular volveremos más adelante.

El valor inicial de la anchura de cinta de borde zigzag,  $W_z$ , puede calcularse en función del número de átomos de carbono  $N$  y de la longitud de enlace carbono-carbono  $d_{c-c}$ , mediante la expresión:

$$W_z = N \times d_{c-c} \times \cos 30^\circ \tag{5.4}$$

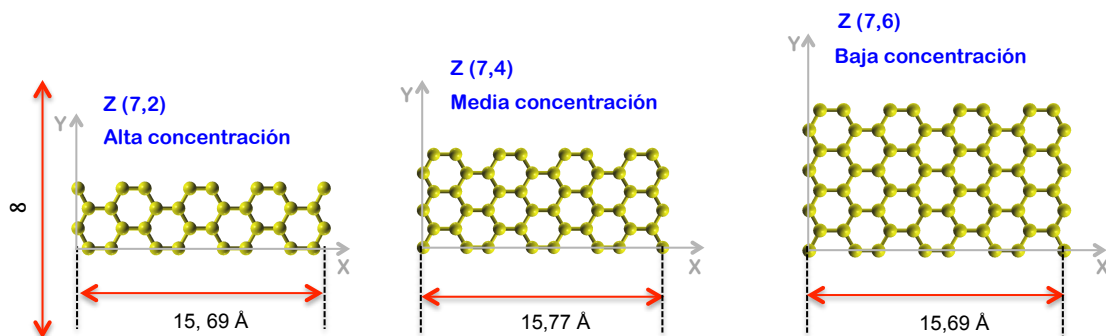


Figura 5.8.- Superceldas de borde zigzag de anchura 7.

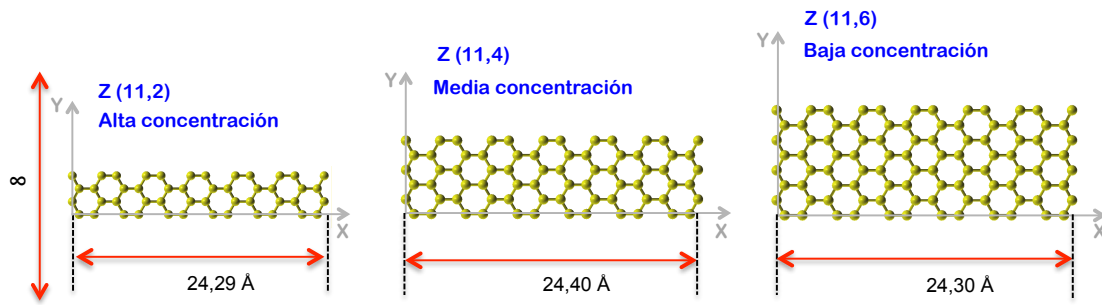


Figura 5.9.- Superceldas de borde zigzag de anchura 11.

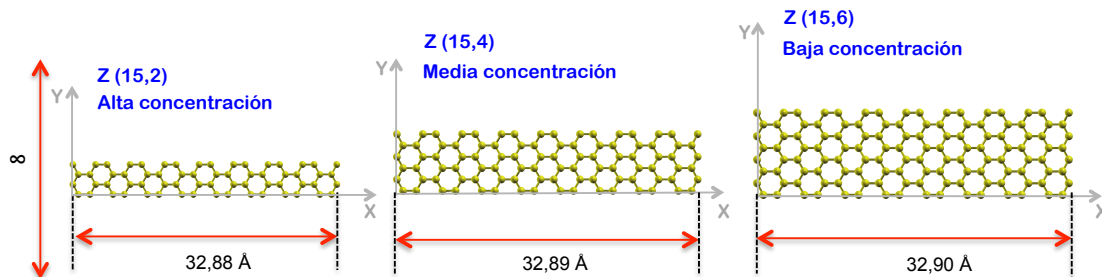


Figura 5.10.- Superceldas de borde zigzag de anchura 15.

Se han formado también geometrías similares pero con los bordes de cinta pasivados, es decir, con un átomo de hidrógeno ligado con cada uno de los átomos de carbono del borde de la cinta. Dado que habitualmente las nanocintas están en contacto con el aire o inmersas en agua, esta será la forma que espontáneamente adquirirán los bordes de cinta. La longitud de estos enlaces, una vez relajada la geometría, ronda  $1\text{Å}$ .

Para la identificación de la celda unidad se ha añadido una "P" a la denominación previa asignada a la correspondiente supercelda de borde sin pasivar. Se pueden ver las celdas unidad para las cintas pasivadas almenadas en las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13.

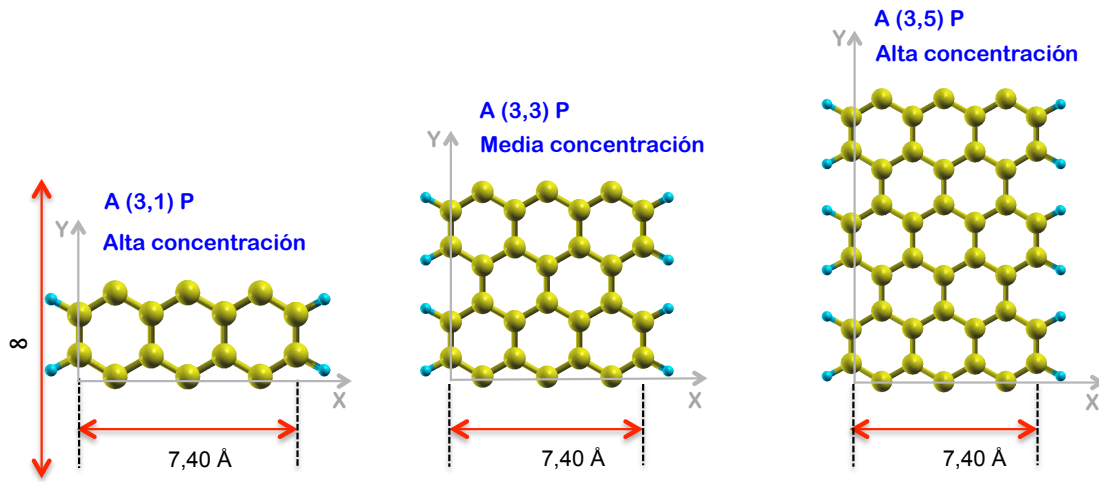


Figura 5.11.- Superceldas de borde almenado pasivado de anchura 3.

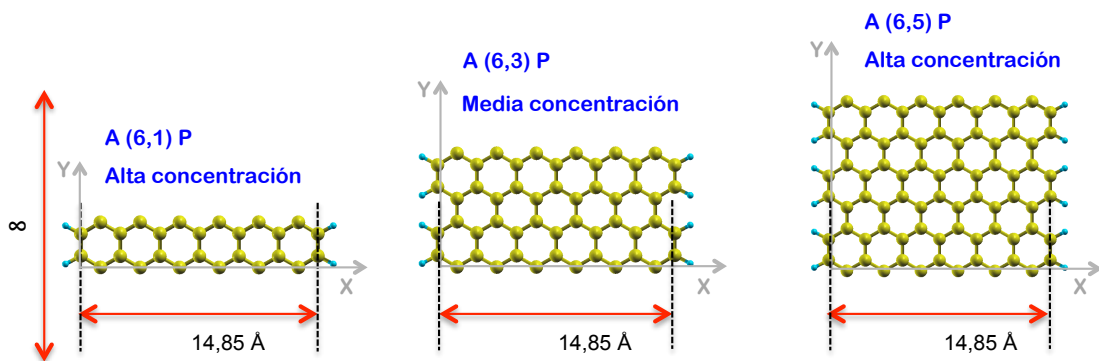


Figura 5.12.- Superceldas de borde almenado pasivado de anchura 6.

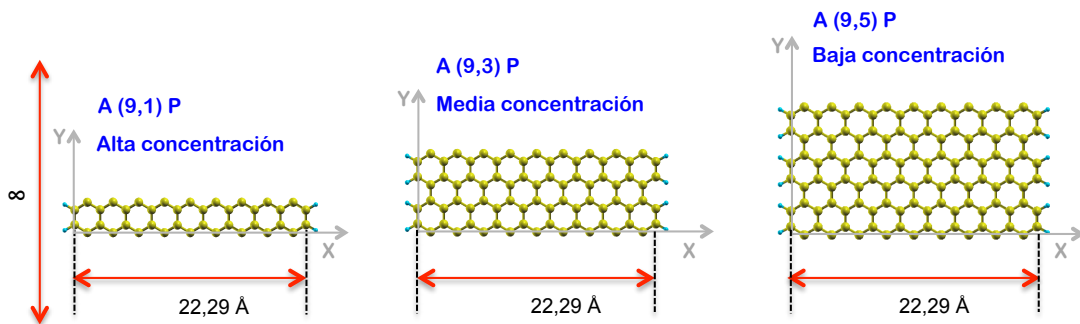


Figura 5.13.- Superceldas de borde almenado pasivado de anchura 9.

En las tres siguientes Figuras 5.14, 5.15 y 5.16, se muestran las celdas unidad de las cintas bicapa de borde en zigzag pasivado, de las tres anchuras diferentes y para las tres concentraciones.



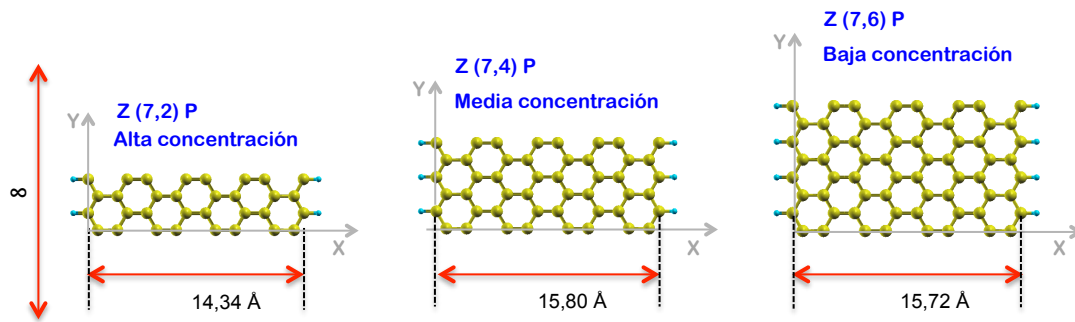


Figura 5.14.- Superceldas de borde en zigzag pasivado de anchura 7.

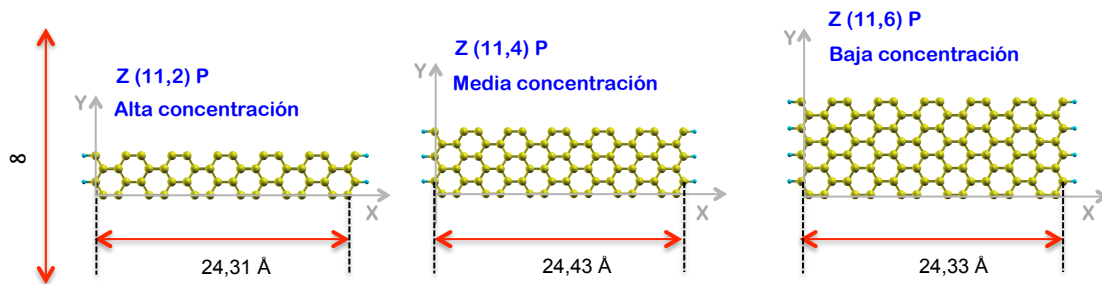


Figura 5.15.- Superceldas de borde en zigzag pasivado de anchura 11.

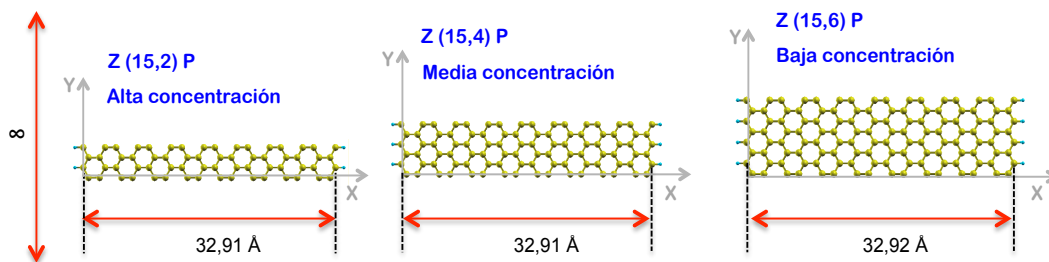


Figura 5.16.- Superceldas de borde en zigzag pasivado de anchura 15.

Disponemos, por tanto, de 12 tipos de cinta diferentes. Y para cada una de ellas tres tamaños de celda unidad que nos permitirán simular tres concentraciones de agua en sus inmediaciones. Dependiendo de la orientación y posición de la molécula de agua respecto de la bicapa se abrirá un abanico de nuevas posibilidades de entre las cuales, como se expondrá más adelante, se han elegido las más estables.

### 5.4 Separación inicial de las dos cintas de la bicapa

En todos los casos la separación de las láminas ronda en el equilibrio los 3,5 Å variando ligeramente en función del tipo de borde y de la anchura de la cinta. En las Tablas 5.1 y 5.2 se muestran los resultados obtenidos expresados en Å. Como no hay ninguna razón para que el tamaño de la supercelda tenga influencia sobre la separación de las láminas, la pequeña variación obtenida en los valores para distintos tamaños de celda (de entre 0,00 Å y 0,11 Å) marca la precisión de nuestros resultados.

<i>Cintas bicapa de borde almenado</i>					
		No pasivadas		Pasivadas	
		Borde	Centro	Borde	Centro
Anchura 3	Concentración				
A(3-1)	Alta	3,58	3,49	3,54	3,47
A(3-3)	Media	3,58	3,49	3,54	3,47
A(3-5)	Baja	3,58	3,49	3,54	3,47
Anchura 6					
A(6-1)	Alta	3,58	3,47	3,54	3,46
A(6-3)	Media	3,58	3,47	3,54	3,46
A(6-5)	Baja	3,57	3,46	3,53	3,46
Anchura 9					
A(9-1)	Alta	3,57	3,47	3,53	3,46
A(9-3)	Media	3,57	3,47	3,53	3,46
A(9-5)	Baja	3,57	3,47	3,53	3,46

Tabla 5.1.- Distancias, expresadas en Å, entre las láminas de la bicapa para cintas almenadas.

<i>Cintas bicapa de borde en zigzag</i>					
		No pasivadas		Pasivadas	
		Borde	Centro	Borde	Centro
Anchura 7	Concentración				
Z(7-2)	Alta	3,52	3,46	2,96	3,48

Z(7-4)	Media	3,57	3,46	2,95	3,49
Z(7-6)	Baja	3,55	3,46	2,99	3,49
Anchura 11					
Z(11-2)	Alta	3,54	3,46	2,93	3,46
Z(11-4)	Media	3,54	3,46	2,95	3,49
Z(11-6)	Baja (6)	3,54	3,46	2,99	3,49
Anchura 15					
Z(15-2)	Alta (2)	3,54	3,47	2,93	3,46
Z(15-4)	Media (4)	3,54	3,47	2,98	3,47
Z(15-6)	Baja (6)	3,54	3,47	3,04	3,46

Tabla 5.2.- Distancias, expresadas en Å, entre las láminas de la bicapa para cintas zigzag.

Fijando, por tanto, el error absoluto de nuestras medidas en  $0,1 \text{ \AA}$ , las Tablas 5.1 y 5.2 quedarían simplificadas y con sus datos redondeados tal como aparecen en las Tablas 5.3 y 5.4.

<i>Cintas bicapa de borde almenado</i>				
	No pasivadas		Pasivadas	
	Borde	Centro	Borde	Centro
Anchura 3 : A (3, y)	3,6	3,5	3,5	3,5
Anchura 6 : A (6, y)	3,6	3,5	3,6	3,5
Anchura 9 : A (9, y)	3,6	3,5	3,5	3,5

Tabla 5.3.- Distancias redondeadas entre nanocintas bicapa almenadas.

<i>Cintas bicapa de borde en zigzag</i>				
	No pasivadas		Pasivadas	
	Borde	Centro	Borde	Centro
Anchura 7 : Z (7, y)	3,6	3,5	3,0	3,5
Anchura 11 : Z (11, y)	3,5	3,5	3,0	3,5
Anchura 15 : Z (15, y)	3,5	3,5	3,0	3,5

Tabla 5.4.- Distancias redondeadas entre nanocintas bicapa de borde zigzag.

La única conclusión relevante que podemos extraer de nuestros resultados es que las cintas de borde zigzag pasivadas sufren un acercamiento de las láminas por el borde. Para el resto de las cintas la distancia entre ambas láminas se mantiene alrededor de 3,5 Å tanto en su centro como en los bordes.

### 5.5 Deformación de los enlaces carbono-carbono en los bordes de las cintas

En cuanto a la deformación de los enlaces carbono-carbono el factor determinante parece ser el tipo de borde de cinta. La distancia carbono-carbono no se ve afectada significativamente por la anchura de la cinta y el efecto del pasivado es de orden cuantitativo, es decir, el pasivado de los bordes no modifica el tipo de efecto pero lo atenúa. En las siguientes Figuras 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20, se muestran los valores de las distancias en cada tipo de cinta, distinguiendo el comportamiento de los enlaces oblicuos (a 30° o 60° con el eje de la cinta para almenadas y en zigzag, respectivamente) y paralelos al eje de la cinta, para cintas almenadas, o perpendiculares al eje, para cintas zigzag.

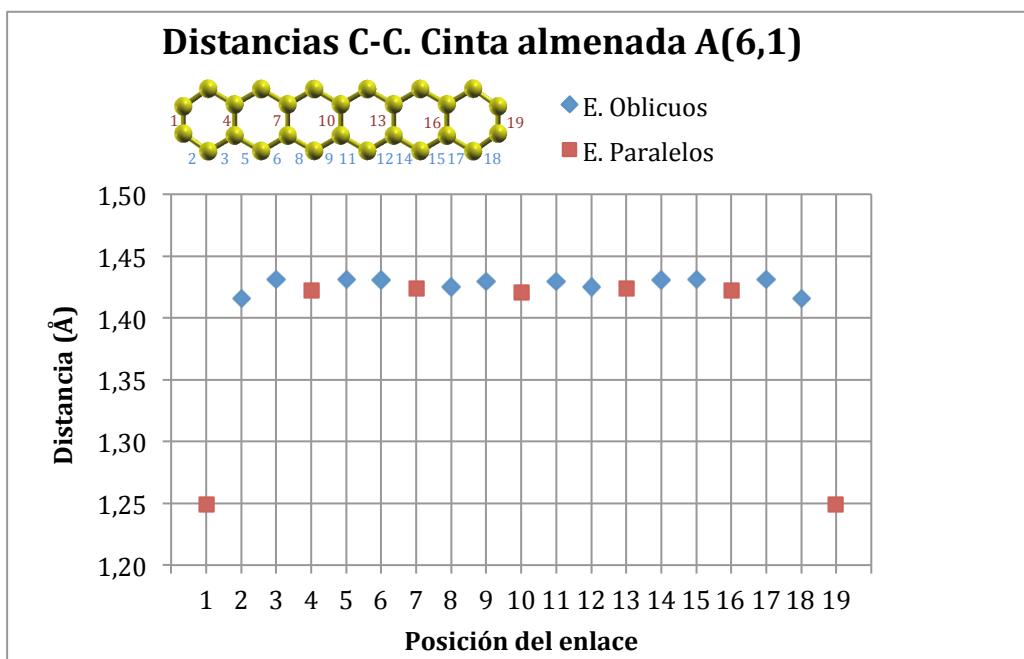


Figura 5.17.- Distancia carbono-carbono en cintas almenadas.

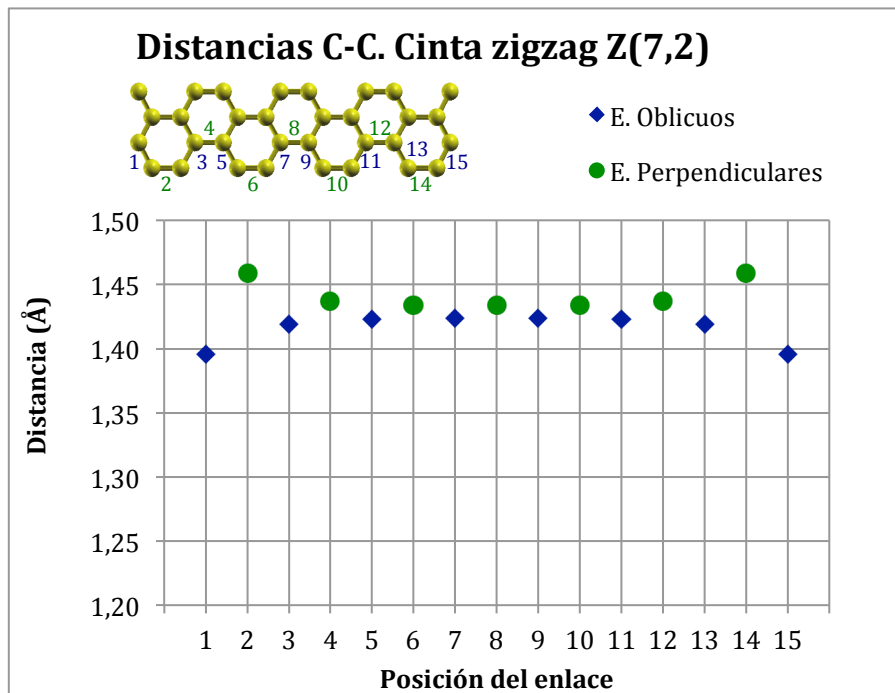


Figura 5.18.- Distancia carbono-carbono en cintas de borde en zigzag.

Las cintas sin átomos de hidrógeno en sus bordes, tanto de borde almenado como en zigzag, sufren una contracción en la distancia entre los átomos extremos de carbono, mayor para el borde almenado ( $\approx 0,2 \text{ \AA}$ ) que para el zigzag ( $\approx 0,04 \text{ \AA}$ ).

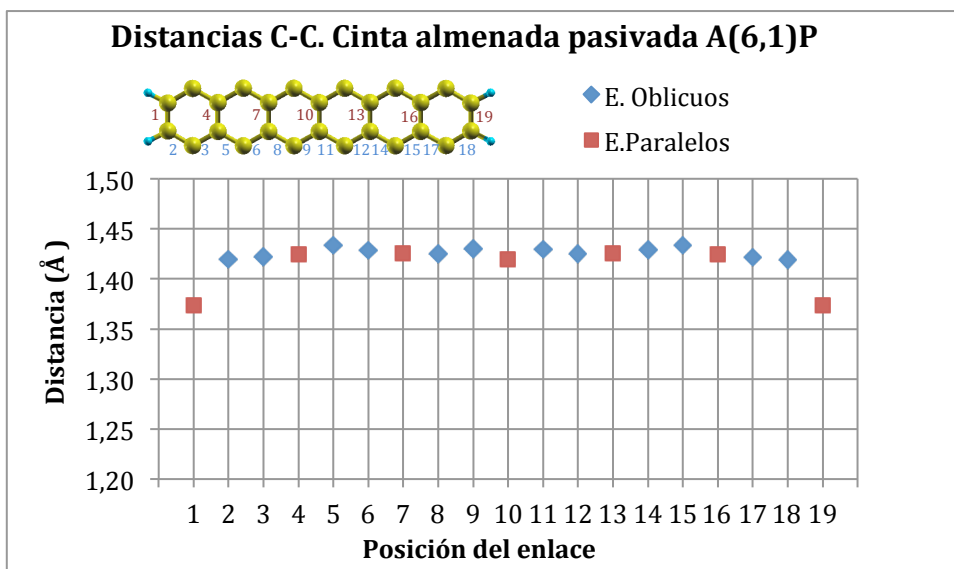


Figura 5.19.- Distancia carbono-carbono en cintas almenadas con los bordes pasivados.

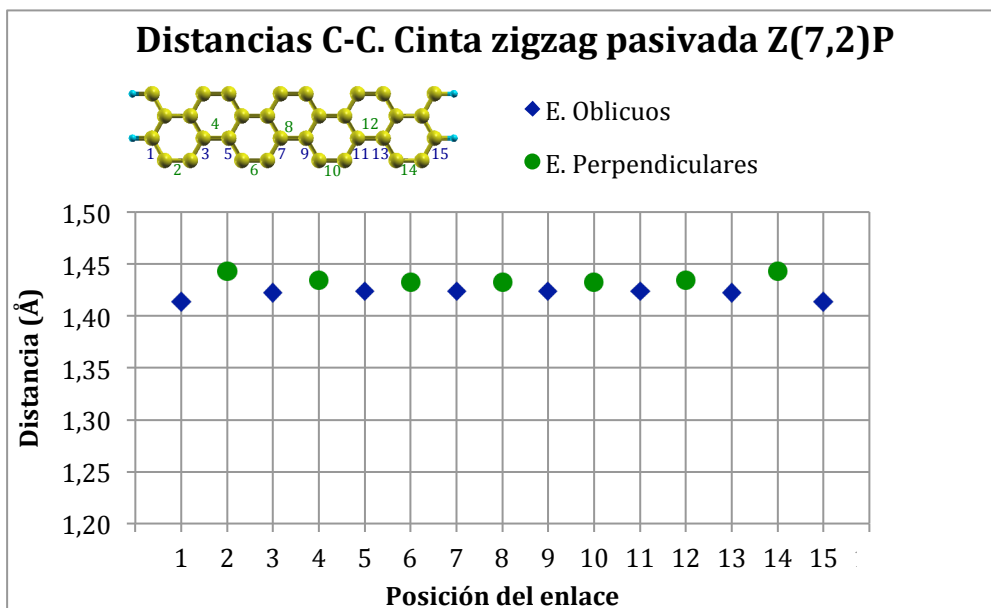


Figura 5.20.- Distancia carbono-carbono en cintas de borde zigzag pasivado.

Como puede observarse, al pasivar los bordes de cinta se atenúan, en ambos tipos, almenado y zigzag, los efectos de contracción de los enlaces extremos carbono-carbono. Los átomos de hidrógeno de alguna manera prolongan la cinta y la estructura hexágonal perfecta del grafeno se conserva mejor en los bordes que en el caso de las cintas no pasivadas.

Una vez configuradas las celdas unidad de las nanocintas de grafeno de dos capas, analizaremos a continuación su interacción con las moléculas de agua colocadas en su entorno.

### 5.6 Elección de la orientación respecto de la bicapa de la molécula de agua

Para establecer la estabilidad de las geometrías cinta bicapa + molécula de agua se ha definido la energía de enlace por molécula de agua colocada en la proximidad del borde de la cinta como,

$$E = \frac{(E_{\text{nanocinta}} + nE_{\text{H}_2\text{O}}) - E_{\text{nanocinta+nH}_2\text{O}}}{n} \quad (5.5)$$

donde  $n$  es el número de moléculas de agua en la supercelda. Así, cuanto mayor es el valor positivo de la energía, más estable es la geometría.

Los primeros cálculos se han realizado cambiando la orientación de las moléculas de agua situadas en la proximidad de las cintas de borde almenado de anchura 3 con objeto de detectar cuáles son las geometrías más favorables a la estabilidad. En la Figura 5.20 se pueden ver las distintas posiciones y orientaciones de las geometrías relajadas para cada configuración.

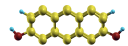
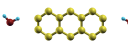
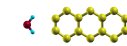
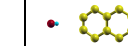

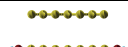

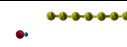

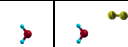
	Disociativa	No disociativas			
	p1H	p1H	p2H	n2H	n0
Planta					
Alzado					

Figura 5.20.- Posición relativa de las moléculas de agua en las superceldas de bordes almenados no pasivados.

Consideración aparte merece la orientación p0, para la que se muestran en la Figura 5.21 la geometría de entrada, con el átomo de oxígeno de la molécula de agua orientado hacia la bicapa, y la geometría relajada. Como puede verse, la molécula de agua gira hasta conseguir el equilibrio en una posición similar a p2H (Fig. 5.20). De hecho la energía de enlace de ambas configuraciones relajadas difiere en aproximadamente 2 meV (92 meV para p2H frente a 90 meV para p0) lo que nuevamente nos aporta una idea sobre de la precisión, en este caso energética, de nuestros cálculos.

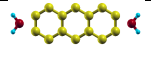
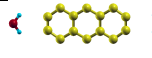
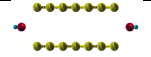
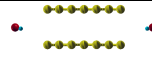
p0	Geometría de entrada	Geometría relajada
Planta		
Alzado		

Figura 5.21.- Orientación p0.

Como vemos en la Figura 5.22, los resultados muestran que las geometrías más estables son aquellas en las que las moléculas de agua se encuentran en un plano paralelo a las láminas de grafeno. De entre ellas, la más estable es la que enfrenta un átomo de hidrógeno hacia el borde de la cinta, geometría p1H, y de entre ellas, la que contiene la molécula en el plano de una de las láminas ya que se produce disociación de la molécula de agua.

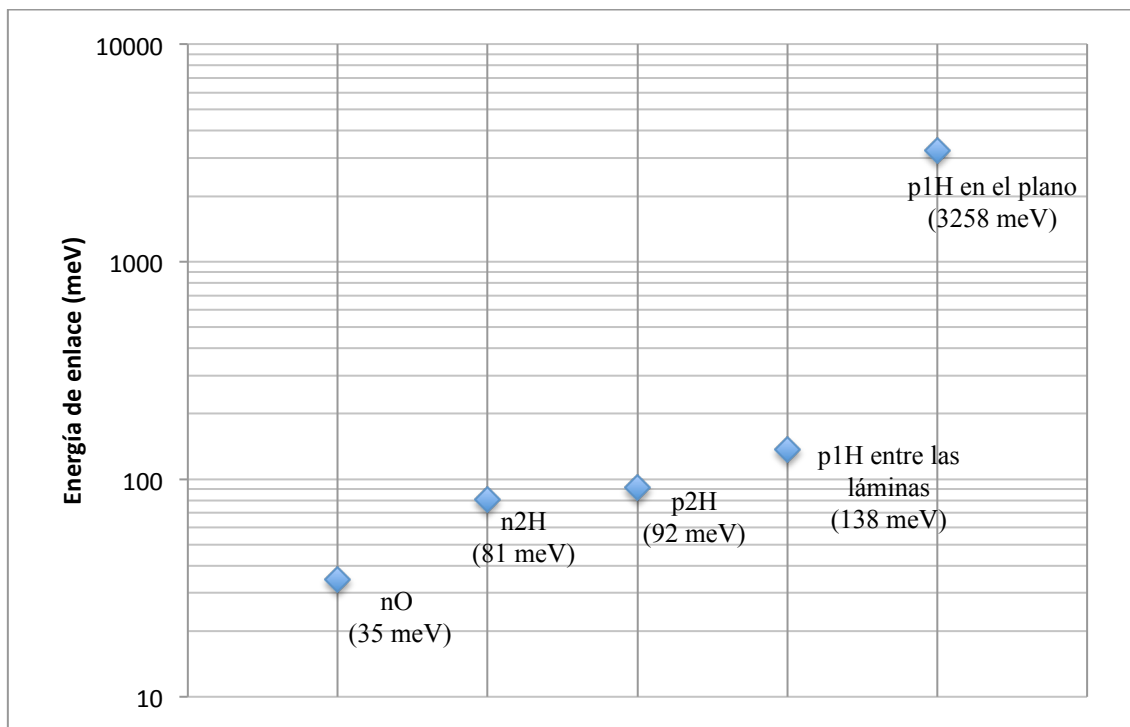


Figura 5.22.- Energía de enlace por molécula de agua para las diferentes orientaciones próximas a cintas de bordes almenados no pasivados. (Nótese la escala logarítmica del eje de ordenadas)

A continuación se ha realizado un estudio similar con cintas de borde almenado pasivado de anchura 3 y baja concentración. En la Figura 5.23 se muestran la



geometrías iniciales y las relajadas para varias orientaciones. En todos los casos las moléculas de agua se encuentran situadas en el plano de una de las láminas ya que las moléculas de agua situadas en el espacio interlaminar dan lugar a geometrías relajadas menos estables.

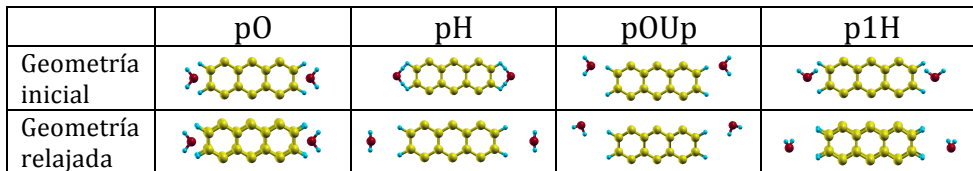


Figura 5.23.- Posición relativa de las moléculas de agua en las superceldas de bordes almenados pasivados.

En la Figura 5.24 se pueden ver las energías de enlace por molécula de agua correspondientes a cada una de las orientaciones. De su observación se concluye que en todos los casos el pasivado de los bordes de las cintas da lugar a energías de enlace menores.

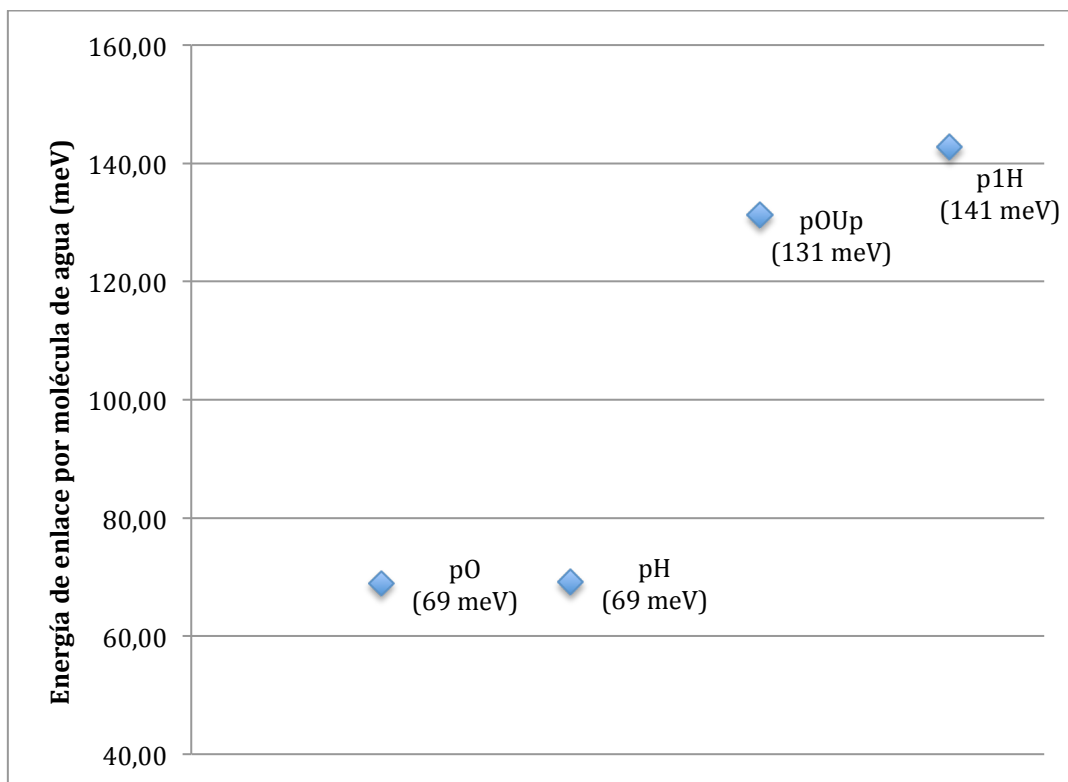


Figura 5.24.- Energía de enlace por molécula de agua para las diferentes orientaciones próximas a cintas de bordes almenados pasivados.

A la vista de los resultados obtenidos en este calculo preliminar, será la posición denominada p1H la elegida como posición inicial para estudiar la relajación de las cintas en presencia de moléculas de agua, tanto para cintas no pasivadas como pasivadas ya que a partir de ella se obtienen las geometrías finales más favorables a la estabilidad.

### 5.7 Energía de enlace por molécula de agua para cintas bicapa

En las gráficas siguientes se resumen los resultados obtenidos para los valores de las energías de enlace por molécula de agua para cada tipo de cinta, con las moléculas de agua en orientación p1H colocadas entre láminas o en el plano de una de ellas, en función de su anchura y de la concentración de agua en sus bordes.

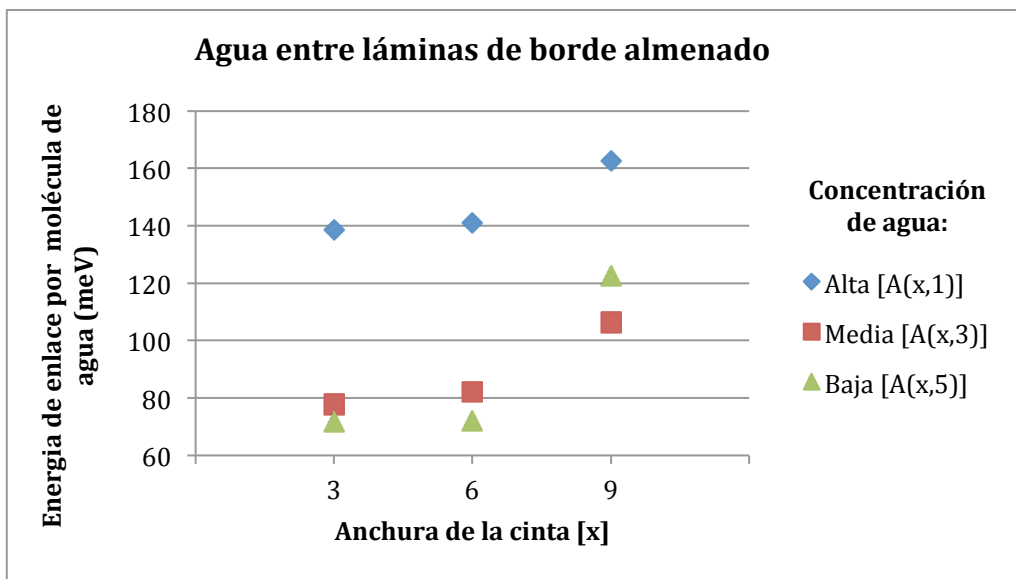


Figura 5.25.- Energía por molécula de agua intercalada entre nanocintas almenadas.

La Figura 5.25 pone de manifiesto que, para cintas almenadas con la molécula de agua situada entre las láminas, una mayor cantidad de agua en los bordes favorece la estabilidad, obteniéndose energías de enlace entre 140 y 160 meV. Para concentraciones media y baja, la energía de enlace es ligeramente menor y muy similar para ambas. La energía de enlace aumenta ligeramente con la anchura de la cinta para las tres concentraciones.

Si la molécula de agua se sitúa en el plano de una de las láminas de la nanocinta, se produce una disociación de la molécula de agua formándose un enlace carbono-hidrogeno (C-H) y otro carbono-hidruro (C-OH) en carbonos contiguos. En la Figura 5.26 puede verse la geometría relajada, para anchura 3 y alta concentración. El resto de las situaciones son muy similares. Se observa que se produce un pequeño cambio de apilamiento de las dos láminas de la nanocinta. Este efecto disminuye con el aumento de la anchura de la cinta.

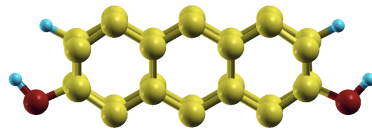


Figura 5.26.- Geometría relajada almenada con las moléculas de agua en el plano de la lámina.

En la Figura 5.27 se muestran los resultados obtenidos para las geometrías con las moléculas de agua en el plano de la lámina. No se observa una tendencia clara de variación de la energía de enlace con la anchura de la cinta, pero sí una disminución con el aumento de la concentración de agua en los bordes. El orden de magnitud de los valores de la energía de enlace es unas veinte veces mayor que para las geometrías con la molécula de agua entre las láminas debido a la disociación de la molécula de agua.

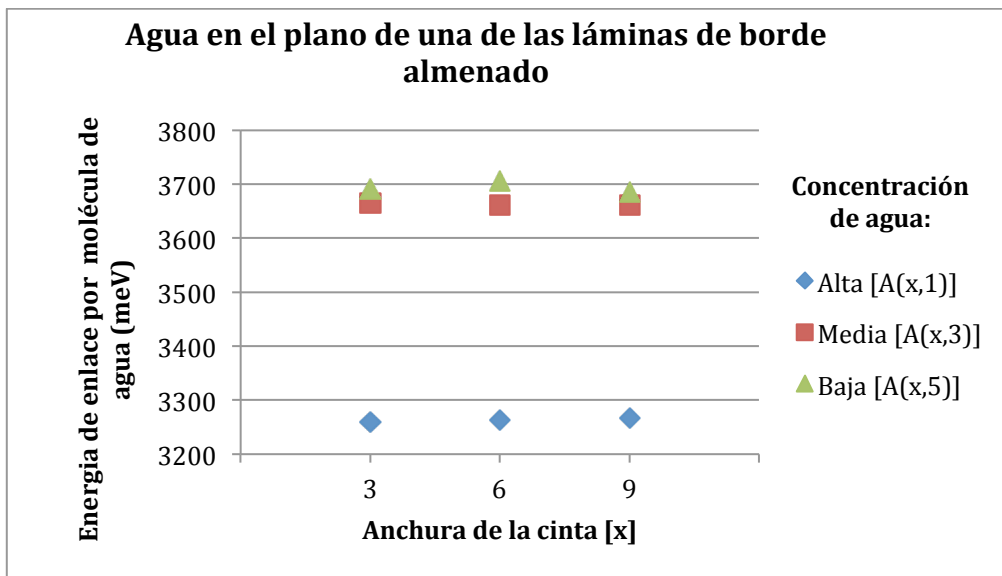


Figura 5.27.- Energía por molécula de agua para borde almenado y en el plano.

Como se puede ver en la Figura 5.28, para las cintas de borde en zigzag con la molécula de agua entre las láminas, los valores de la energía son ligeramente inferiores a los correspondientes a cintas de borde almenado, no se ven casi afectados por la anchura de la cinta, y en cuanto a la concentración de agua en los bordes, se mantiene como concentración más estable la alta y se acentúa la diferencia entre baja y media.

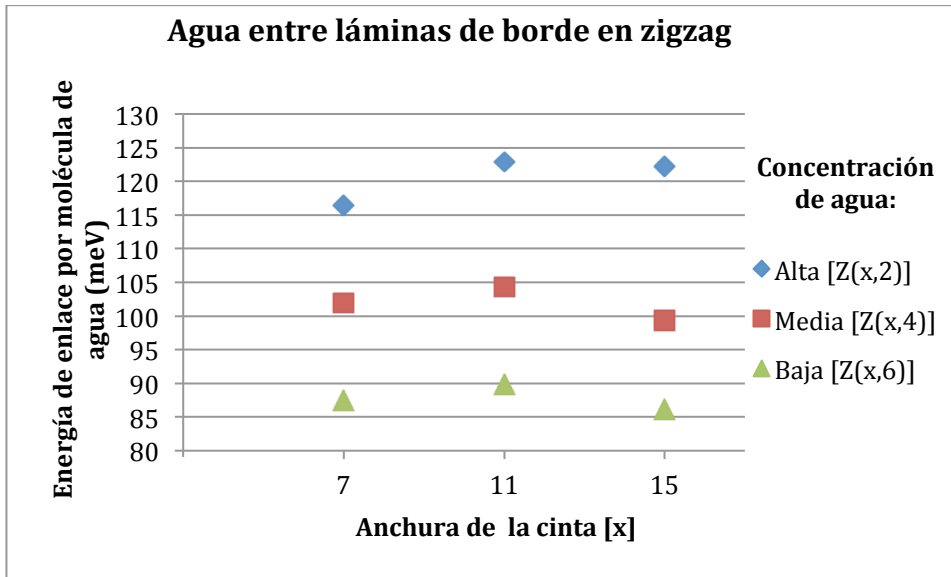


Figura 5.28.- Resultados para cintas de bordes en zigzag con las moléculas de agua entre las láminas.

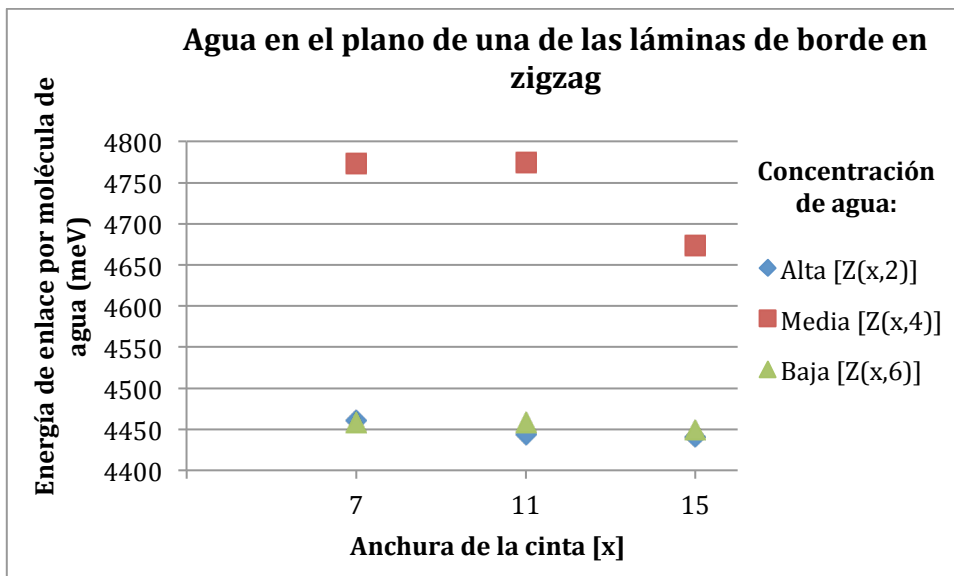


Figura 5.29.- Resultados para cintas de bordes en zigzag con las moléculas de agua en el plano de una de las láminas.

En las cintas de borde en zigzag con la molécula de agua en el plano de la lámina, cuyos resultados pueden verse en la Figura 5.29, se produce nuevamente disociación de la molécula de agua (Fig. 5.30). Los valores de las energías de enlace son del orden de 4000 meV. En este caso las geometrías más estables son las correspondientes a una concentración intermedia debido a la repulsión entre los átomos de hidrógeno en alta concentración. En este caso, al contrario que para las cintas de borde almenado, no se aprecia modificación en el apilamiento de las láminas.

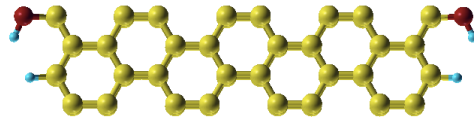


Figura 5.30.- Geometría de borde zigzag relajada.

El resto de las geometrías, todas ellas de bordes pasivados, cuyos resultados se presentan a continuación, son menos estables que las similares no pasivadas. En ningún caso se produce disociación de las moléculas de agua.

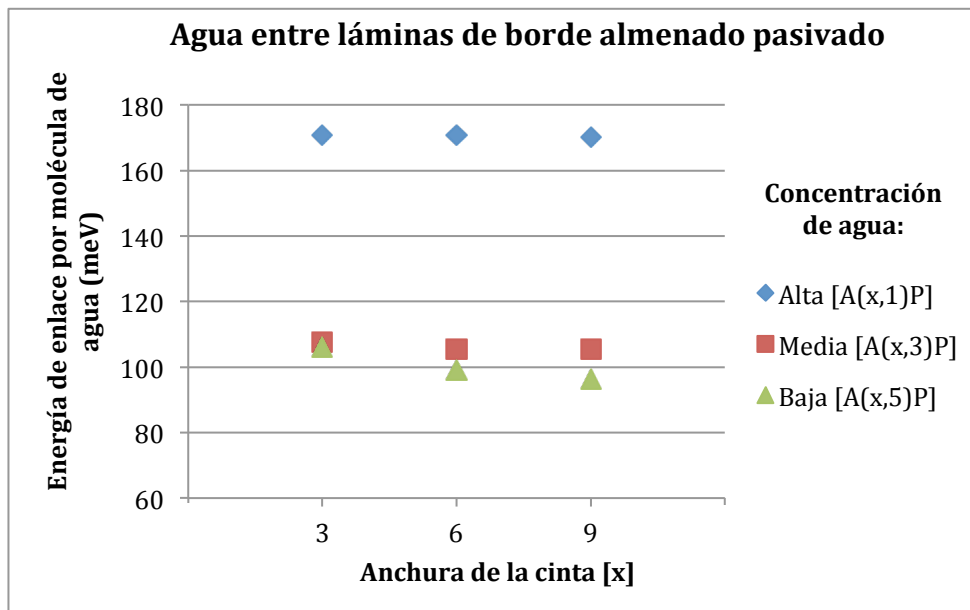


Figura 5.31.- Cintas de borde almenado pasivado con agua entre las láminas.

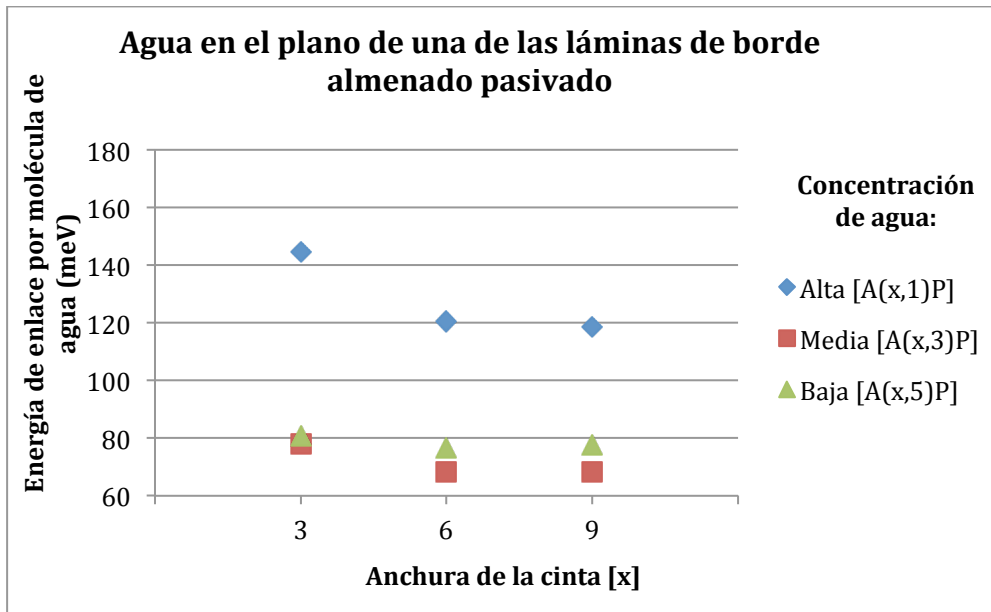


Figura 5.32.- Resultados de borde almenado pasivado en el plano.

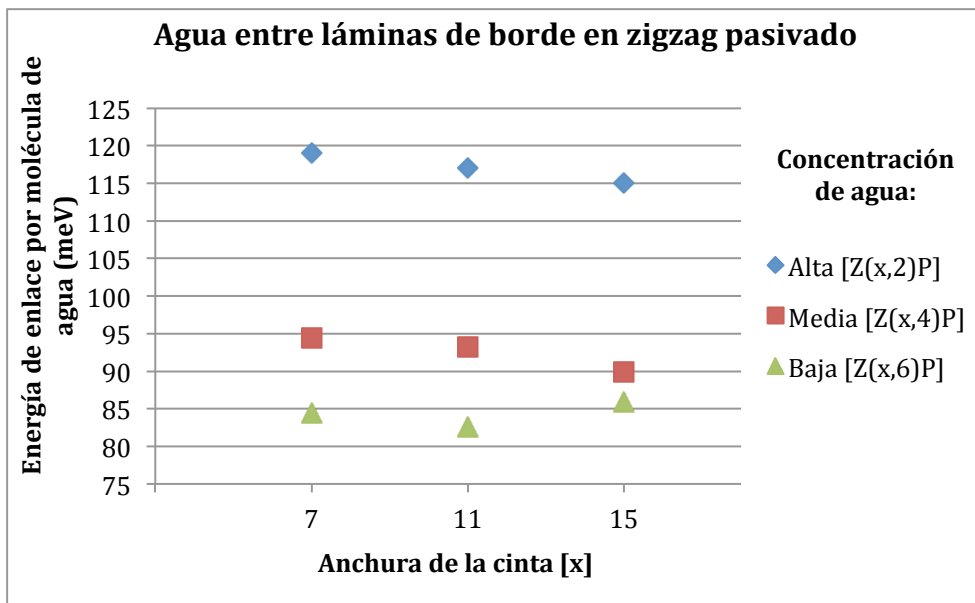


Figura 5.32.- Cintas de borde zigzag pasivado con la molécula de agua entre las láminas.

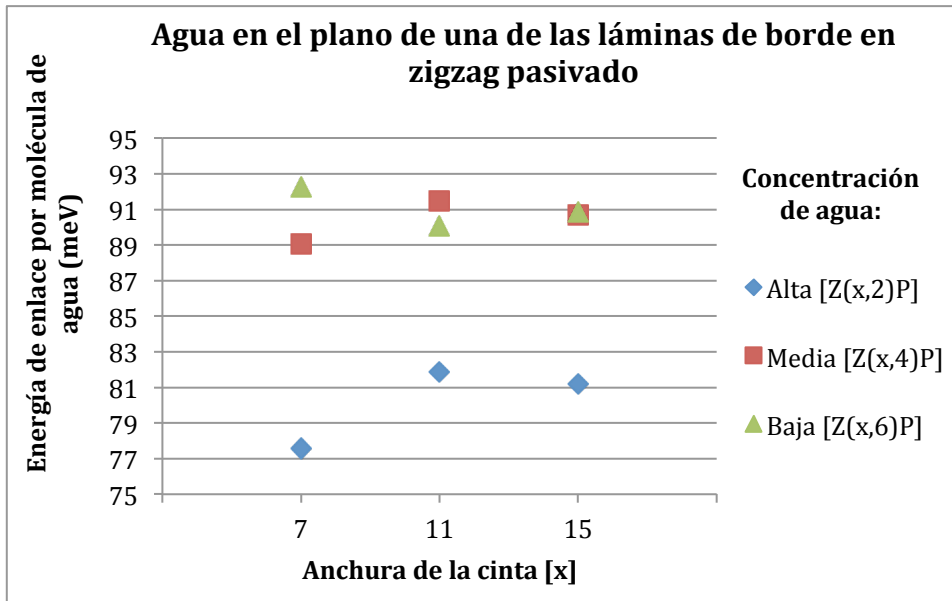


Figura 5.34.- Cintas de borde zigzag pasivado con la molécula de agua en el plano de una de las láminas.

En los tres primeros casos, almenadas de bordes no pasivados y pasivados y en zigzag de bordes no pasivados, mayor presencia de agua en los bordes da como resultado geometrías más estables. Sin embargo, en el caso de cintas zigzag de bordes no pasivados, la situación se invierte, dando como resultado una menor estabilidad al aumentar la cantidad de agua en los bordes.

## 5.8 Densidades de estados electrónicos (DOS) y transferencia de carga.

Para estudiar las densidades de estados (DOS) electrónicos de las nanocintas bicapa <sup>8 9 10</sup> en equilibrio con moléculas de agua en su proximidad hemos decidido escoger la familia de la geometría más estable de todas ellas, Z(11,4), comparando para las cintas de la misma anchura, unos 15Å, y la misma concentración intermedia de agua, cintas almenadas A(6,3) de bordes no pasivados y pasivados y Z(11,4) con bordes no pasivados y pasivados, con las moléculas de agua entre las láminas o en el plano de una de ellas. En las figuras siguientes se presentan los resultados obtenidos. Como puede observarse, la presencia de agua en la proximidad del borde de cinta no altera las

características electrónicas de las cintas: con borde zigzag presentan características de conductor mientras que con borde almenado tiene comportamiento semiconductor con un pequeño gap. La existencia de ese pequeño gap es interesante porque abre la posibilidad de utilizar este tipo de nanocintas como conmutadores lógicos en aplicaciones electrónicas.

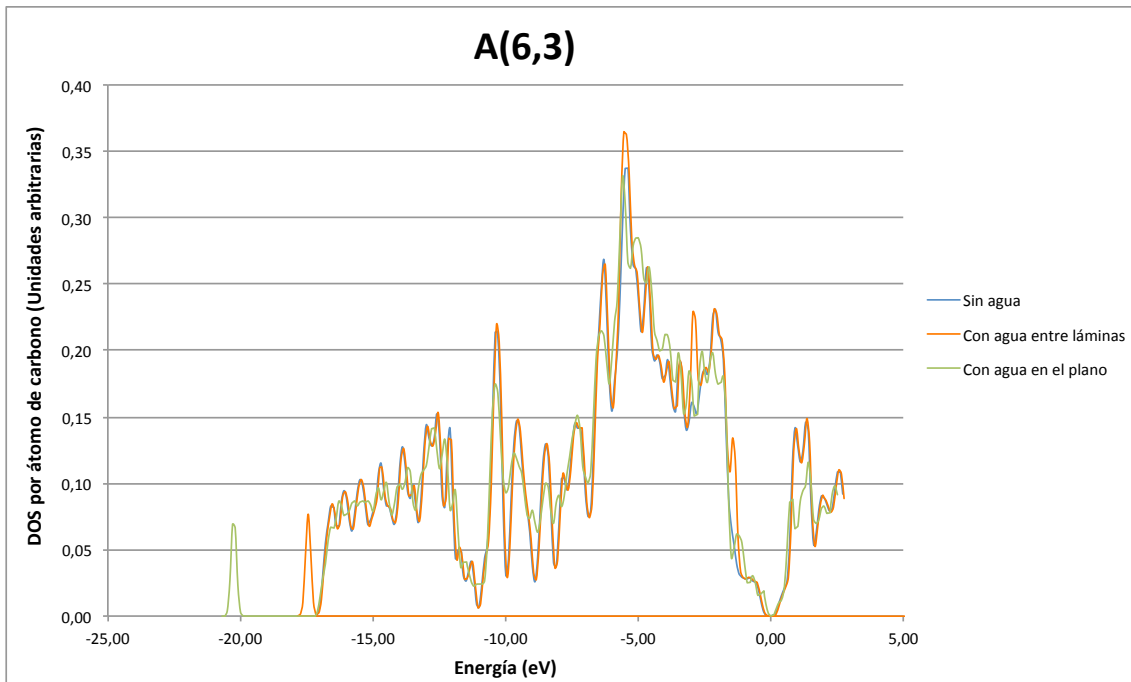


Figura 5.35.- DOS por átomo de carbono de la geometría A(6,3).



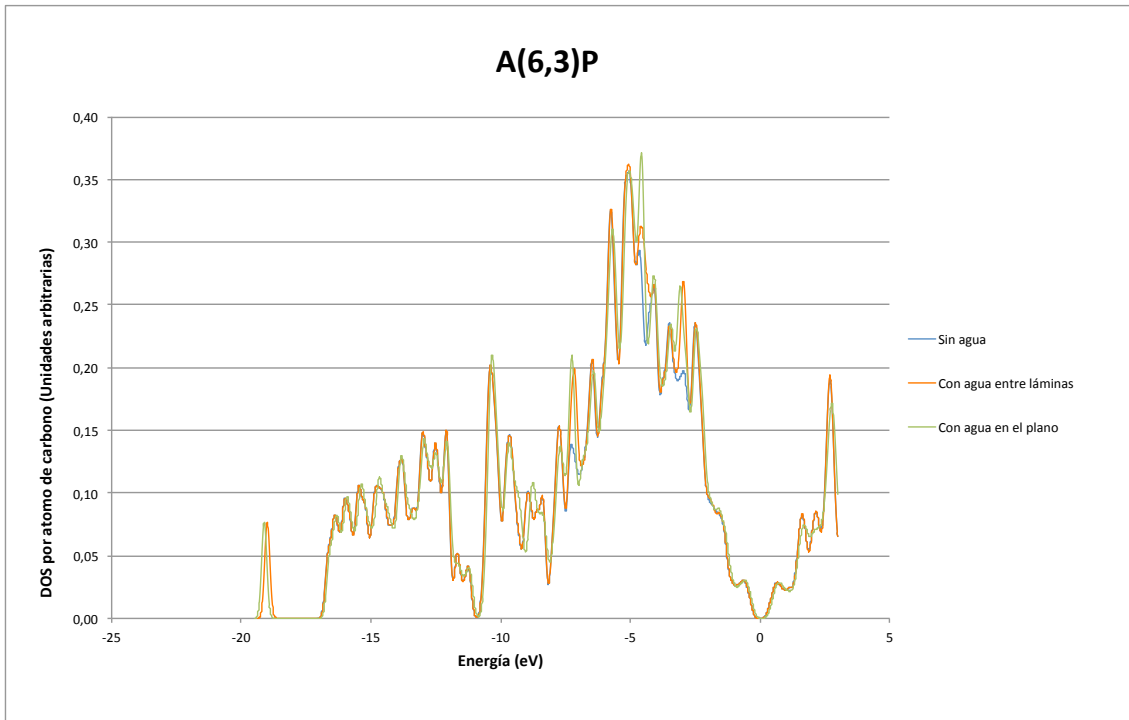


Figura 5.36.- Densidad de estados electrónicos (DOS) de la geometría A(6,3) de borde pasivados.

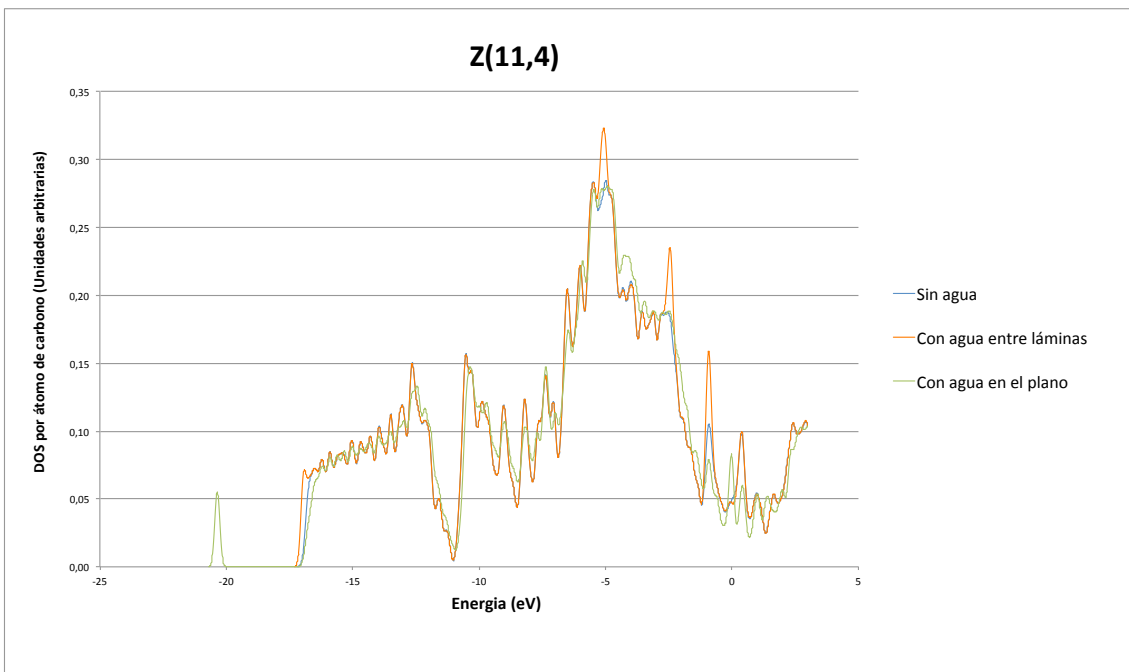


Figura 5.37.- Densidad de estados electrónicos (DOS) de la geometría Z(11,4) de bordes activos.

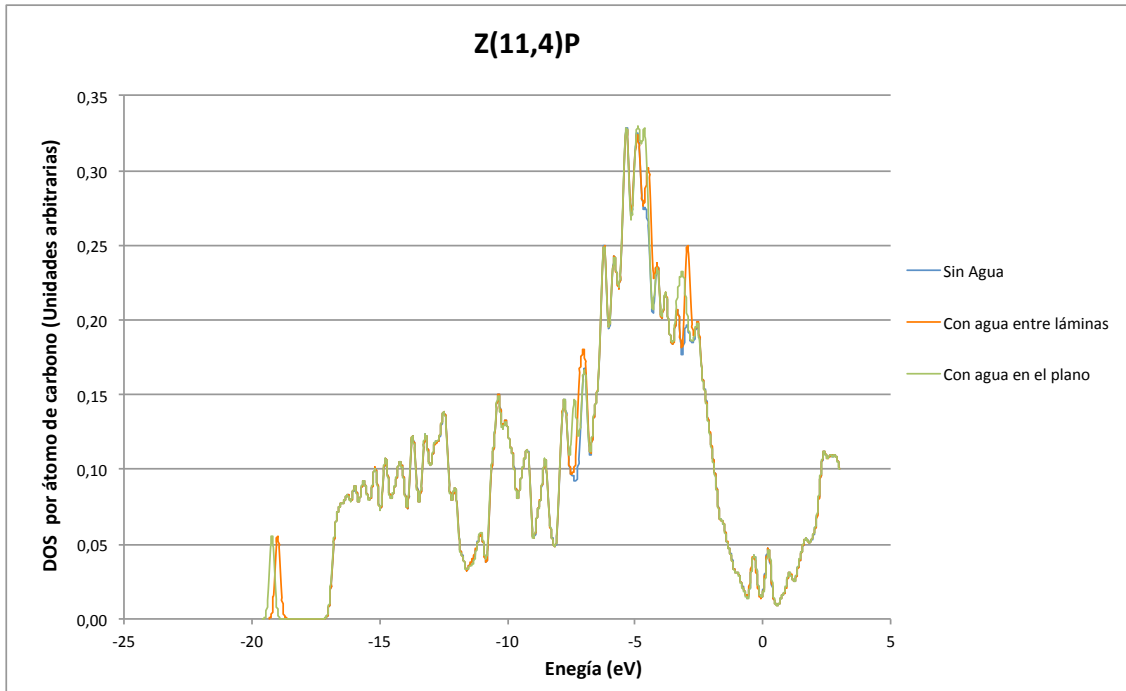


Figura 5.38.- Densidad de estados electrónicos (DOS) de la geometría Z(11,4) de bordes pasivados.

Para las mismas geometrías se ha calculado la transferencia de carga entre la cinta y las moléculas de agua, encontrándose que ésta sólo es relevante en aquellas estructuras en las que se produce disociación de la molécula de agua y el enlace posterior de los iones formados con los átomos de carbono de los bordes. En la Tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos. Para obtener la transferencia de carga por molécula de agua habrá que dividir por, en este caso, dos moléculas de agua por celda

Geometría	Carga final de la cinta de grafeno (e)
A(6,3) con agua entre láminas	0,00
A(6,3) con agua en el plano	-0,13
A(6,3)P con agua entre láminas	0,00
A(6,3)P con agua en el plano	0,00
Z(11,4) con agua entre láminas	-0,01
Z(11,4) con agua en el plano	-0,22
Z(11,4)P con agua entre láminas	0,00
Z(11,4)P con agua en el plano	0,00

Tabla 5.5.- Tráferencia de carga

## 5.9 Agua intercalada

El comportamiento de las cintas bicapa con moléculas de agua en su interior depende drásticamente de la presencia de hidrógeno en el borde de las cintas. En los cálculos siguientes se han relajado solamente las láminas de la cinta bicapa, dejando en posición fija las moléculas de agua.

Para las cintas pasivadas hemos obtenido que, en cuanto a la posición de las moléculas de agua, la única posibilidad de estabilidad se presenta con éstas en el exterior de la bicapa. Ninguna de las configuraciones con las moléculas de agua en el interior de la bicapa es estable, siendo tanto más inestable cuanto más cerca del borde están las moléculas de agua. Para realizar esta comprobación se ha calculado la energía de la serie de configuraciones mostradas en la Figura 5.39.

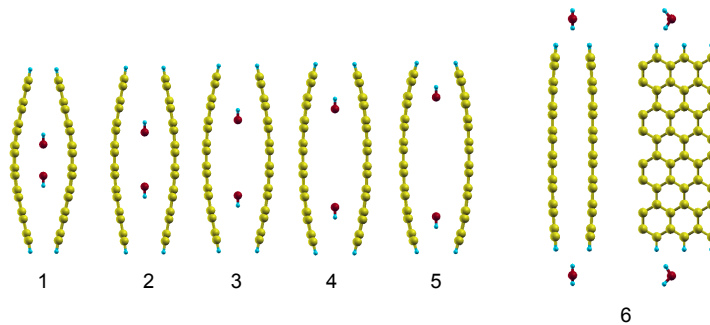


Figura 5.39.- Serie de posiciones de las moléculas de agua.

Como puede verse en la Figura 5.40, el valor de la energía de ligadura presenta un máximo cerca del borde de la bicapa, lo que constituye una barrera de energía.

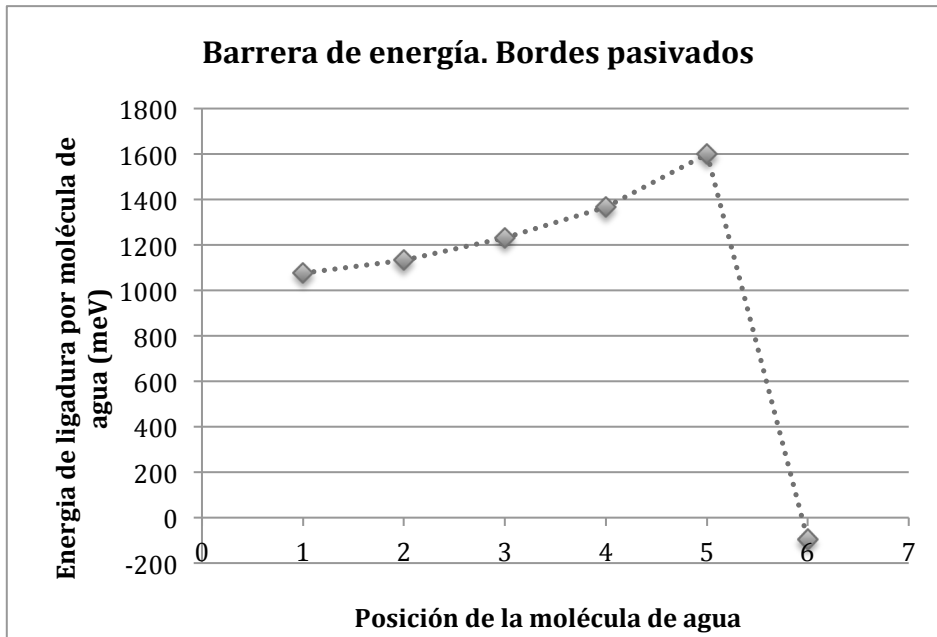


Figura 5.40.- Barrera de energía de ligadura entre las láminas.

En cuanto al comportamiento de las cintas de bordes en zigzag sin pasivar con una sola molécula de agua entre láminas en posiciones sucesivas entre el centro y el borde de la cinta, los resultados se muestran en la Fig. 5.42.

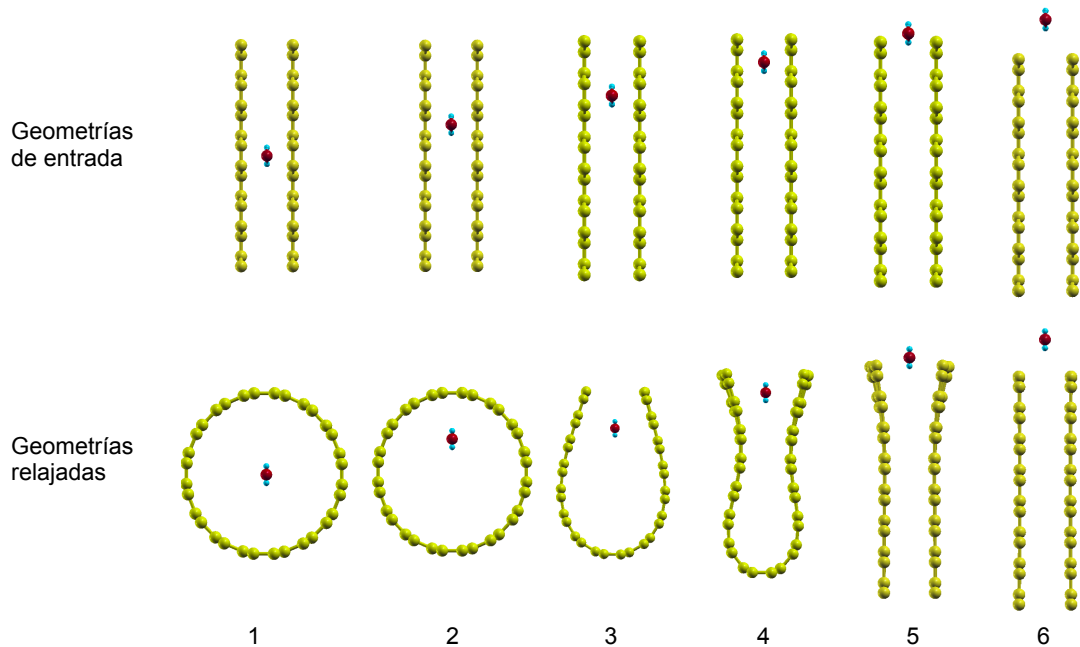


Figura 5.42.- Cintas bicapa con borde zigzag con una molécula de agua intercalada.

Las geometrías energéticamente más favorables son aquellas en las que la molécula de agua se sitúa en posiciones próximas al centro de la bicapa

(posiciones 1 y 2) que durante su proceso de relajación evolucionan hacia nanotubos (Fig. 5.43). Una situación intermedia se obtiene para posiciones paulatinamente más alejadas del centro de la bicapa (posiciones 3 y 4). En estas geometrías se produce el enlace de los bordes de la cinta más alejados de la molécula de agua. Y, finalmente, las posiciones 5 y 6 de la molécula de agua conducen a las geometrías menos favorables energéticamente.

Las energías de enlace están representadas en la Figura 5.42. A medida que la molécula de agua se acerca al borde los resultados se van acercando a los de la configuración Z(7,4) con la molécula de agua entre las láminas. Si solo se dejan relajar las láminas, la geometría que se obtiene es inestable (-661 meV), mientras que si se permite la relajación de toda la geometría, incluida la molécula de agua, se obtiene energía de ligadura positiva (104 meV), es decir, la geometría final es estable. El valor de la energía de ligadura de esta geometría es muy parecido al obtenido para la configuración Z(7,4) con la molécula de agua en posición interlaminar (102 meV), como parece razonable. La diferencia entre ambos valores (2 meV) nos ratifica la precisión energética de nuestros cálculos.

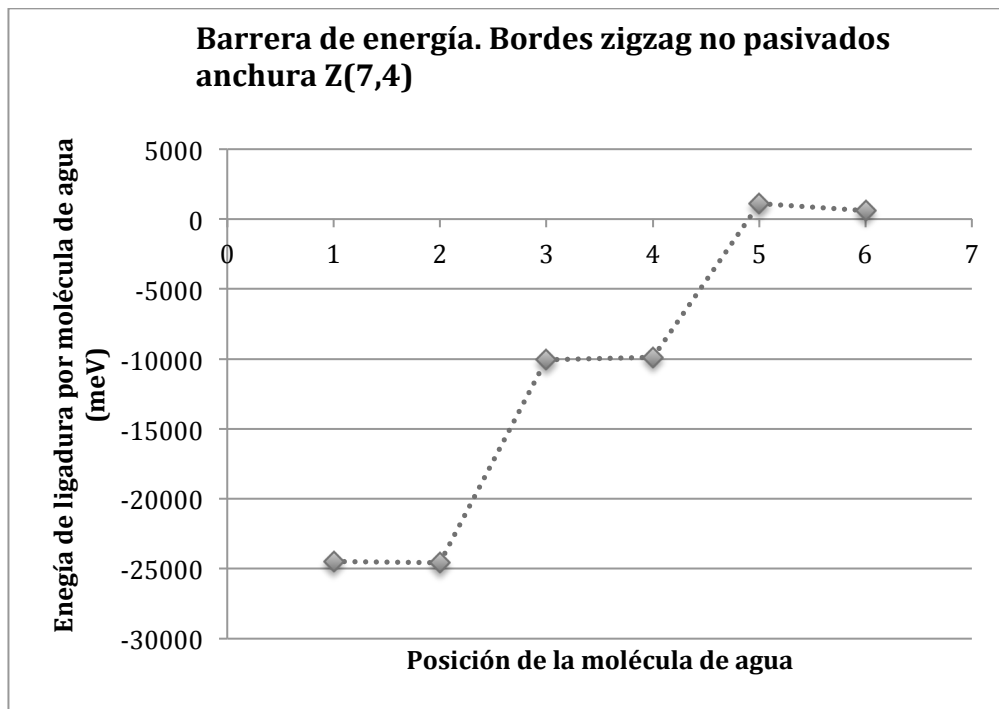


Figura 5.42.- Energía de ligadura por molécula de agua para cin bicapa de borde zigzag sin pasivar.

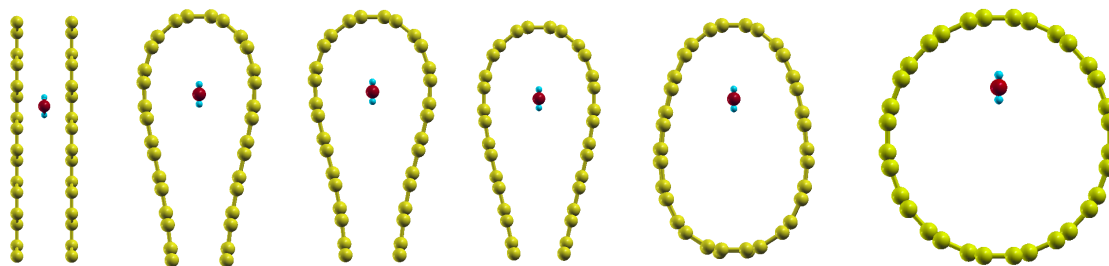


Figura 5.43.- Evolución de cinta bicapa a nanotubo.

## 5.10 Conclusiones

La interacción de agua con cintas de grafeno bicapa presenta una casuística muy amplia. Se han diseñado para su estudio cuatro tipos de cintas bicapa, de borde almenado y en zigzag y con bordes sin pasivar y pasivados, respectivamente, de tres anchuras diferentes y con tres concentraciones de agua.

Antes de ponerlas en presencia de las moléculas de agua las cintas zigzag de borde pasivado al relajarse se acercan por los bordes. El resto de las cintas no responden de esta manera manteniéndose básicamente paralelas (Tablas 5.3 y 5.4).

En las cintas almenadas los enlaces carbono-carbono externos se contraen, haciéndolo de manera mucho más acusada en las cintas de bordes no pasivados (Figs. 5.17 y 5.19). En las de borde en zigzag se mantiene la longitud de los enlaces externos prácticamente sin variación (Figs. 5.18 y 5.20)

Hemos ido eligiendo el camino marcado por las condiciones en que las cintas se ven más afectadas por la presencia de las moléculas de agua y siguiendo este criterio hemos elegido como posición de partida de la molécula de agua la llamada p1H, molécula contenida en el plano de las láminas y con un átomo de H apuntando hacia su borde, (Figs. 5.20 y 5.23) tanto colocada en la región interlaminar como en el plano de una de las láminas.

Las geometrías de mayor estabilidad son las que no tienen hidrógenos enlazados con los carbonos externos (no pasivadas).

Hemos comprobado que las configuraciones más tendentes a la estabilidad son aquellas en las que se produce disociación de la molécula de agua, presentando mayor energía de enlace la de borde en zigzag que la correspondiente almenada (Figs. 5.27 y 5.29). Pero, a pesar de esto, es en la cinta almenada en la que se observa cambio de apilamiento de las láminas, efecto que disminuye a medida que aumenta la anchura de la cinta.

En general, un mayor número de moléculas de agua en los bordes de las cintas conduce a configuraciones más ligadas excepto cuando se produce disociación situación en la que la tendencia es la contraria.

En ningún caso la presencia de agua en la proximidad de la cinta afecta a sus propiedades de conducción.

La transferencia de carga entre el grafeno y el agua solo es relevante en los casos en los que se produce disociación.

Las cintas bicapa de bordes en zigzag con una molécula de agua en su interior evolucionan a un nanotubo cuando la molécula de agua se encuentra próxima al centro de la cinta.

#### REFERENCIAS DEL CAPITULO 5

- 1 K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus y M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **54**, 17954 (1996).
- 2 A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, T. Wassmann, M. Lazzeri y F. Mauri, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (1), 3440 (2010).
- 3 E. Suarez Morell, R. Vergara, M. Pacheco, L. Brey y L. Chico, *Physical Review B* **89**, 205405 (2014).
- 4 A. Yamanaka y S. Okada, *Appl. Phys. Express.* **7**, 125103 (2014).
- 5 A. L. Elia y otros, *Nano Letters* **10**, 366 (2010).
- 6 M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado y otros, *Nano Today* **5**, 351 (2010).

- 7 <http://www.dftb-plus.info/>.
- 8 J. Feng, L. Qi, J. Y. Huang y J. Li, Physical Review B **80**, 165407 (2009).
- 9 T. S. Li, Y. C. Huang, M. F. Lin y S. C. Chang, Philosophical Magazine **90**, 3177 (2010).
- 10 L. Brey y H. A. Fertig, Physical Review B **73**, 235411 (2006).



---

## Conclusiones

---

## Conclusiones

1.- En cuanto a la interacción de ácido sulfúrico con grafeno:

- La adsorción de ácido sulfúrico por parte de una bicapa de grafeno (BLG) no cambia la distancia interlaminar pero el intercalado del ácido aumenta sustancialmente dicha distancia. Esta separación extra de las capas las desacopla y las propiedades del sistema cambian pasando de comportarse como un semimetal a hacerlo como un semiconductor de gap nulo como el grafeno monocapa (MLG).
- El intercalado de ácido sulfúrico facilita la separación de las dos capas del BLG lo que es interesante para obtener grafeno monocapa. Esto justifica el efecto surfactante del ácido sulfúrico en la exfoliación de grafito para la obtención de grafeno monocapa y en la dispersión de nanotubos de carbono. El efecto surfactante del ácido sulfúrico sobre otras nanoestructuras gráficas de carbono debería ser similar.

2.- En cuanto a la interacción de bisulfato de sodio con grafeno:

- La adsorción de bisulfato de sodio a baja concentración sobre una monocapa de grafeno no altera sus propiedades de conducción, se sigue comportando como un semiconductor de banda prohibida nula, pero a medida que la concentración de la sal aumenta el sistema se convierte en un conductor débil.
- La introducción de moléculas de bisulfato sódico entre dos capas de grafeno es energéticamente favorable y más fácil que el intercalado de moléculas de ácido sulfúrico en el mismo sistema.

3.- En cuanto al comportamiento previo a la exposición a moléculas de agua de las cintas bicapa de grafeno:

- Las cintas zigzag de borde pasivado, al relajarse, se acercan por los bordes. El resto de las cintas no responden de esta manera manteniéndose básicamente paralelas.
- En las cintas almenadas los enlaces carbono-carbono externos se contraen, haciéndolo de manera mucho más acusada en las cintas de bordes no pasivados. En las de borde en zigzag se mantiene la longitud de los enlaces externos prácticamente sin variación.

4.- En cuanto al comportamiento de las cintas bicapa de grafeno en presencia de moléculas de agua:

- Las configuraciones más favorables a la estabilidad son aquellas en las que se produce disociación de la molécula de agua, presentando mayor energía de enlace la de borde en zigzag que la correspondiente almenada. A pesar de esto, es la cinta almenada en la que se observa cambio de apilamiento de las láminas, efecto que disminuye a medida que aumenta la anchura de la cinta.
- En general, un mayor número de moléculas de agua en los bordes de las cintas conduce a configuraciones más ligadas excepto cuando se produce disociación situación en la que la tendencia es la contraria.
- En ningún caso la presencia de agua en la proximidad de la cinta afecta a sus propiedades de conducción.
- La transferencia de carga entre el grafeno y el agua solo es relevante en los casos en los que se produce disociación de la molécula de agua.
- Las cintas bicapa de bordes en zigzag con una molécula de agua en su interior evolucionan a un nanotubo cuando la molécula de agua se encuentra próxima al centro de la cinta.

---

# Anexos

---

## **Anexos**

El trabajo desarrollado para realizar esta tesis doctoral ha dado lugar a la publicación de dos artículos (y a dos más que se encuentran en preparación) y a la participación en diversos congresos internacionales. A continuación se pueden consultar los textos originales de los artículos y los resúmenes de las comunicaciones orales y los pósteres presentados.

### **Artículos en revistas del primer cuartil del ISI-JCR**

#### **Interaction of sodium bisulfate with mono and bilayer graphene**

I.G. Ayala, N. A. Cordero y J. A. Alonso

Physical Review B, Volumen: 84, Página inicial: 165424. Fecha: 2011

#### **Surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of bilayer graphene**

I.G. Ayala y N. A. Cordero

Journal of Nanoparticle Research, Volumen: 14, Página inicial: 1071. Fecha: 2012

### **Comunicaciones en Congresos Internacionales**

#### **A DFT study of the interaction of sulfuric acid with bilayer graphene**

Nombre del congreso: Trends in Nanotechnology TNT 2009

Ciudad de realización: Barcelona, España

Fecha de realización: 07/09/2009

Fecha de finalización: 11/09/2009

Autores: Isabel Gómez Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Póster

**A DFT Study of the Interaction of Sodium Bisulfate with Bilayer Graphene**

Nombre del congreso: Villa Conference on Interactions Among Nanostructures

VCIAN 2010

Ciudad de realización: Santorini, Grecia

Fecha de realización: 21/06/2010

Fecha de finalización: 25/06/2010

Autores: Isabel Gómez Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Comunicación oral

**A DFT study of the interaction of sodium bisulfate with monolayer graphene**

Nombre del congreso: Graphene 2011 (Imaginenano 2011)

Ciudad de realización: Bilbao, España

Fecha de realización: 11/04/2011

Fecha de finalización: 14/04/2011

Autores: Isabel Gómez Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Póster

**Interaction of Sodium Bisulfate with Mono- and Bi-layer Graphene**

Nombre del congreso: International Symposium on Clusters and Nanostructures

ISCAN 2011

Ciudad de realización: Richmond, (Virginia), Estados Unidos de América

Fecha de realización: 07/11/2011

Fecha de finalización: 10/11/2011

Autores: Isabel Gómez Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Póster

**Wave packet revivals in graphene nanostructures**

Nombre del congreso: XXI International Fall Workshop on Geometry and Physics 2011

Ciudad de realización:

Burgos, España

Fecha de realización: 30/08/2012

Fecha de finalización: 01/09/2012

Autores: Isabel Gómez Ayala; Trinidad García; Nicolas A. Cordero Tejedor; Elvira Romera.

Tipo de participación: Póster

### **Interaction of water molecules with bilayer graphene nanoribbons**

Nombre del congreso: Graphene Nanoscience: from Dirac Physics to Applications GRANADA 12

Ciudad de realización: Granada, España

Fecha de realización: 09/09/2012

Fecha de finalización: 13/09/2012

Autores: Isabel Gómez Ayala; Reinaldo Pis\_Díez; Nicolas A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Póster

### **Interaction of molecules containing a sulfuric group with graphene nanostructures. A DFT study**

Nombre del congreso: Graphene Nanoscience: from Dirac Physics to Applications GRANADA 12

Ciudad de realización: Granada, España

Fecha de realización: 09/09/2012

Fecha de finalización: 13/09/2012

Autores: Isabel Gómez Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Comunicación oral

### **Surfactant effects in carbon nanostructures**

Nombre del congreso: 2013 Energy Materials Nanotechnology West

Ciudad de realización: Houston (Texas), Estados Unidos de América

Fecha de realización: 07/01/2013

Fecha de finalización: 10/01/2013

Autores: Nicolás A. Cordero Tejedor; Isabel Gómez Ayala; Julio A. Alonso

Tipo de participación: Conferencia invitada

**Behavior of different types of graphene nanoribbons with water molecules**

Nombre del congreso: Graphene 2013 (Imaginenano 2013)

Ciudad de realización: Bilbao, España

Fecha de realización: 23/04/2013

Fecha de finalización: 26/04/2013

Autores: Nicolás A. Cordero Tejedor; Reinaldo Pis-Díez; Isabel Gómez Ayala

Tipo de participación: Póster

**Computer simulation of surfactant effects in carbon nanostructures**

Nombre del congreso: First International meeting of the MULTINANOMAT Network

Ciudad de realización: Burgos, España

Fecha de realización: 17/09/2013

Autores: I.G. Ayala; Nicolás A. Cordero Tejedor

Tipo de participación: Comunicación oral

**Computational study of the interaction of surfactant molecules with carbon nanostructures**

Nombre del congreso: International Symposium on Nanoparticles / Nanomaterials and Applications (ISN2A2014)

Ciudad de realización: Lisboa, Portugal

Fecha de realización: 20/01/2014

Fecha de finalización: 22/03/2014

Autores: Nicolás A. Cordero Tejedor; Isabel Gómez Ayala; Alfredo Bol Arreba; Julio Alfonso Alonso.

Tipo de participación: Conferencia invitada



## Surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of bilayer graphene

Isabel G. Ayala,<sup>1</sup> Nicolás A. Cordero,<sup>1,2,\*</sup> and Julio A. Alonso<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidad de Burgos, C/Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain*

<sup>2</sup>*Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, 3231 Walnut St., Philadelphia, Pennsylvania 19104, USA*

<sup>3</sup>*Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain*

<sup>4</sup>*Donostia International Physics Center, Paseo Manuel de Lardizábal 4, E-20018 San Sebastián, Spain*

(Received 30 December 2010; revised manuscript received 4 August 2011; published 14 October 2011)

The interaction of sulfuric acid molecules with bilayer graphene both adsorbed outside and intercalated inside the bilayer is studied using density functional theory (DFT) calculations. Equilibrium configurations, electron transfers, binding energies, and densities of states are presented for different acid concentrations both inside and outside the bilayer. For low concentrations adsorption is preferred over intercalation, but when the acid molecules form a complete monolayer both sorptions are energetically equivalent. The intercalation of acid molecules separates the two layers, decoupling their electronic behavior, and the system becomes a zero band gap semiconductor like monolayer graphene. The intercalation of the acid reduces the interaction between the two graphene layers. This explains the surfactant effect of sulfuric acid on graphitic nanostructures, which, for instance, helps to exfoliate graphene layers from graphite and to separate the nanotubes of a bundle.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.165424

PACS number(s): 61.48.Gh, 71.20.Tx, 73.22.Pr, 82.70.Uv

### I. INTRODUCTION

One of the main problems that has prevented the large scale industrial use of carbon nanotubes (and other graphitic nanostructures) is their insolubility in either water or organic solvents. The insolubility makes the separation of individual nanotubes from thick nanotube bundles difficult. There are basically three approaches to separate carbon nanostructures<sup>1</sup>: chemical functionalization, sonication, and the use of surfactants. Functionalization often changes the properties of the nanostructures<sup>2-4</sup> and sonication breaks them.<sup>5,6</sup> Therefore surfactants seem to be the best way to obtain isolated carbon nanostructures in large quantities. Among the best molecules for dispersing carbon nanostructures are sodium dodecyl sulfate (SDS),<sup>7</sup> sodium dodecylbenzenesulfonate (NaDDBS),<sup>8</sup> and sodium polystyrene sulfonate (PSS),<sup>9</sup> all of which have in common a sulfuric head group. Sulfuric acid itself is a good nanotube disperser and has been recently reported that mixed with chlorosulfuric acid it is capable of exfoliating graphene flakes from graphite.<sup>10</sup> We had previously studied the interaction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a single graphene sheet also known as monolayer graphene (MLG),<sup>11</sup> but in order to understand the surfactant and separation effects it is necessary to analyze the way this acid behaves when placed in between two carbon nanostructures. Schaffhüttl noted the dilation of graphite during exposure to boiling sulfuric acid 170 years ago<sup>12</sup> and many articles on graphite intercalation compounds (GICs) in general<sup>13,14</sup> and on H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> GIC in particular<sup>15-19</sup> have been published. Nevertheless, to the best of our knowledge, there are no computational simulation results that explain the surfactant effect of sulfuric acid on carbon nanostructures.

We have thus studied the interaction between sulfuric acid and bilayer graphene (BLG), calculating equilibrium geometries, binding energies, charge transfers, and densities of states. We have chosen simple hexagonal or AA stacking instead of AB stacking (the usual Bernal structure found in graphite<sup>20</sup>) because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds<sup>13</sup> and, in particular, in sulfuric acid intercalated graphite.<sup>21</sup> This stacking is also found

in epitaxially grown graphite<sup>22</sup> in carbon nanofilms grown from graphite oxide<sup>23</sup> and in some finite BLGs.<sup>24</sup> In any case the stacking selected to study the problem is not crucial since all BLGs have nearly the same binding energy<sup>25-27</sup> and electron band structure<sup>28</sup> when the separation between the layers is greater than 4 Å. Therefore the results for AB stacking are expected to be similar to those obtained for AA stacking.

### II. COMPUTATIONAL DETAILS

We have used the density functional theory (DFT)<sup>29</sup> in the local density approximation (LDA)<sup>30</sup> as implemented in the DACAPO code.<sup>31</sup> We have chosen LDA because it is capable of giving binding between graphitic structures<sup>32</sup> and performs better than gradient corrected approximations (GGAs) for these systems.<sup>33</sup>

DACAPO uses supercells and a plane wave basis set for the valence electrons, while the valence-core interactions are described with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials.<sup>34</sup> In the case of sulfur the pseudopotential used contains nonlinear core-valence interaction corrections. We have used a plane wave cutoff of 350 eV and a density cutoff of 500 eV. Total energies were converged to 10<sup>-5</sup> eV and all atomic positions were relaxed until the Cartesian forces on each atom were below 0.05 eV/Å. We have previously used similar techniques for studying the interaction of sulfuric acid with graphene,<sup>11</sup> of Li atoms with graphene<sup>35</sup> and of Li atoms<sup>36</sup> as well as surfactant molecules containing a sulfuric group<sup>37</sup> with a (5,5) carbon nanotube.

In order to study different acid concentrations we have used different hexagonal and orthorhombic graphene supercells. These are shown in Fig. 1. Supercell a contains 32 C atoms per layer and putting a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molecule in a graphene bilayer gives a low concentration of one acid molecule per 64 carbon atoms. Medium concentration (one acid molecule per 36 C atoms in the bilayer) was obtained by placing a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molecule in supercell b that has 18 atoms per graphene layer. When the concentration increases further the interaction among acid molecules leads to the formation of a structure close to that of

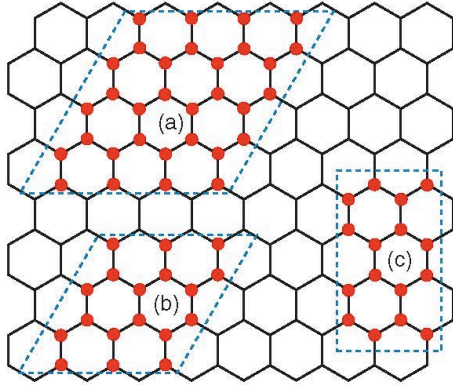


FIG. 1. (Color online) Graphene supercells used for different acid concentrations. Low (medium) concentration corresponds to one acid molecule in supercell **a** (**b**). Maximum concentration is achieved by placing two molecules (for one layer of acid molecules) or four molecules (for two layers of acid molecules) in supercell **c**.

a sulfuric acid crystal. Fortunately the orthorhombic unit cell for graphene containing 16 C atoms labeled **c** in Fig. 1 and the monoclinic unit cell for the low temperature sulfuric acid crystal (C2/c phase) have very similar rectangular lengths.<sup>11</sup> Therefore it is possible to study higher acid concentrations with a tractable number of atoms. Putting two acid molecules in supercell **c** gives one layer of acid molecules (one acid molecule per 16 carbon atoms in the graphene bilayer), while placing four acid molecules in the same supercell leads to two layers of acid molecules (one acid molecule per 8 C atoms in the graphene bilayer). Those are the maximum concentrations we have studied. The height of the three supercells was 30 Å to avoid interactions between adjacent supercells along the *z* axis

The *k*-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst-Pack scheme.<sup>38</sup> The number of points for geometry optimizations as well as for energy and charge transfer calculations was  $2 \times 2 \times 1$  for supercell **a**,  $4 \times 4 \times 1$  for supercell **b**, and  $4 \times 2 \times 1$  for supercell **c**. For calculations of the density of states these numbers were increased to  $18 \times 18 \times 1$  for supercell **a**,  $24 \times 24 \times 1$  for supercell **b**, and  $32 \times 18 \times 1$  for supercell **c**.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

We have studied both the adsorption of sulfuric acid on top of the BLG and the intercalation between the two layers (see Fig. 2) in order to understand how the surfactant effect of this acid helps to separate and solubilize carbon nanotubes and graphitic nanostructures. As a reference we have used AA-stacking BLG. The equilibrium distance between the two A-A graphene sheets we obtained was 3.6 Å, in good agreement with previous calculations on AA-BLG,<sup>39</sup> 3.59 Å, and AA-graphite,<sup>25</sup> 3.57 Å, and with the experimental interlayer distance in AA-graphite,<sup>22</sup> 3.55 Å.

When low concentration acid is adsorbed on top of the bilayer, there are two equilibrium configurations with the same total energy, corresponding to the two isomers, *cis* and *trans*, of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecule. They are shown in the upper row of Fig. 2. In both cases the adsorption process does not change the interlayer distance with respect to pure BLG (this is also true for the rest of the concentrations studied). The *trans* isomer of the free  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecule is more stable than the *cis* isomer by 70 meV.<sup>11</sup> However, the *cis* isomer has its two H atoms pointing toward the BLG while the *trans* isomer has only one. This allows for a greater electron transfer from the graphene layer to the *cis* isomer, that translates into a binding energy 70 meV higher. This bigger binding energy balances the energy difference between the isolated *cis* and *trans* isomers. This

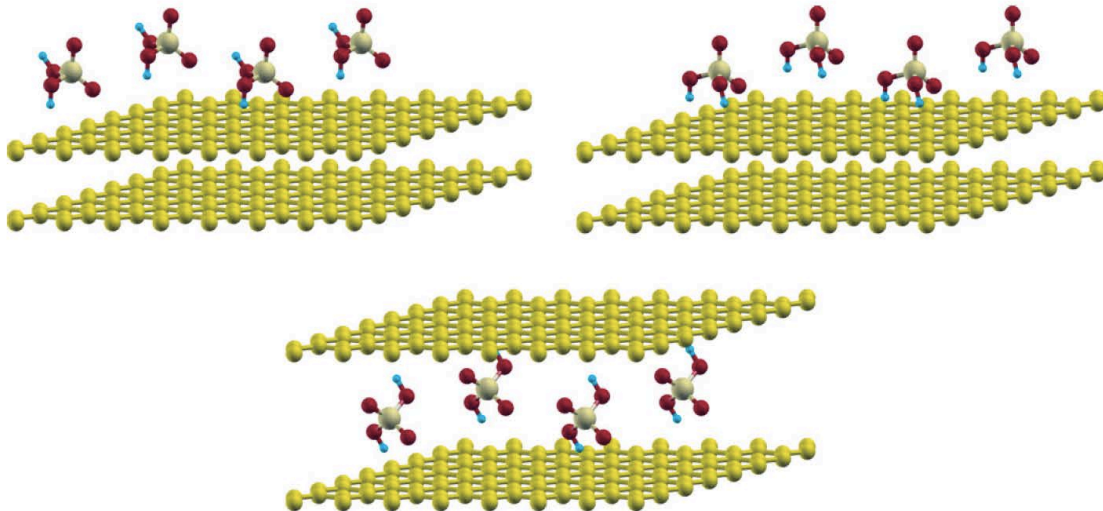


FIG. 2. (Color online) Low concentration of sulfuric acid on BLG ( $2 \times 2 \times 1$  supercells). The upper row shows the adsorbed equilibrium configuration for *trans* (left) and *cis* (right) isomers. The lower row presents the intercalated equilibrium configuration.



TABLE I. Calculated adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) and intercalation ( $E_{\text{int}}$ ) energies per molecule, electron transfer from the graphene bilayer to each acid molecule in the adsorbed ( $\Delta Q_{\text{ads}}$ ) and intercalated ( $\Delta Q_{\text{int}}$ ) configurations, and graphene-graphene distance ( $d_{\text{int}}$ ) in the latter configuration. In the calculation of adsorption and intercalation energies, the trans isomer of the free  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecule is taken as reference (see text).

Acid concentration	$E_{\text{ads}}$ (eV)	$\Delta Q_{\text{ads}}$ (e)	$d_{\text{int}}$ (Å)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$\Delta Q_{\text{int}}$ (e)
low (cis isomer)	0.34	0.18			
low (trans isomer)	0.34	0.13	7.6	0.09	0.48
medium	0.33	0.10	7.6	0.24	0.39
maximum (1 layer)	0.52	0.04	8.0	0.52	0.17
maximum (2 layers)			11.9	0.95	0.03

balancing also occurs in the adsorption of sulfuric acid on MLG<sup>11</sup> but we do not attach any special significance to the fact that the compensation is so precise. The corresponding adsorption energies per acid molecule, defined as

$$E_{\text{ads}} = \frac{E(\text{BLG}) + E(\text{H}_2\text{SO}_4) - E(\text{BLG} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ ads.})}{\text{number of H}_2\text{SO}_4 \text{ molecules in the supercell}}$$

are the same, as shown in Table I. The reference energy  $E(\text{H}_2\text{SO}_4)$  in this equation is in all cases the energy of the most stable conformation of the free molecule, that is, the trans isomer. The electron transfer from the tube to each acid molecule calculated using Mulliken population analysis<sup>40</sup> is also given in this table.

The lower part of Fig. 2 shows the equilibrium geometry when the acid molecules go in between the two graphene layers. In this case the minimum energy configuration corresponds to the trans isomer, which forms a symmetrical configuration with one H atom pointing to the upper graphene layer and the other H atom pointing to the bottom layer. The corresponding intercalation energy per acid molecule

$$E_{\text{int}} = \frac{E(\text{BLG}) + E(\text{H}_2\text{SO}_4) - E(\text{BLG} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ int.})}{\text{number of H}_2\text{SO}_4 \text{ molecules in the supercell}}$$

and the electron transfer from the bilayer to each acid molecule are given in Table I. The reference energy  $E(\text{H}_2\text{SO}_4)$  is again that of the isolated trans isomer. In spite of the charge transfer being bigger than in the adsorbed case, the intercalation energy (0.09 eV) is smaller than the adsorption energy (0.34 eV). This is because of the loss of attractive interaction between the two graphene layers due to the large separation induced by the intercalated molecules. A point to notice is that intercalation, starting from the free BLG and acid molecules, is exothermic;

that is, the intercalated compound is more stable than the isolated species.

The equilibrium configurations for medium concentration sulfuric acid on BLG are depicted in Fig. 3 and the corresponding energies, charge transfers, and interplanar distance are given in Table I.  $E_{\text{ads}}$  is practically the same compared to the low concentration case. On the other hand, the intercalation energy  $E_{\text{int}}$  increases. Once the first few acid molecules have separated the two graphene layers, it is easier for additional molecules to go inside. In addition, the interaction between neighbor acid molecules contributes to enhance the intercalation energy.

The equilibrium configurations for a complete sulfuric acid monolayer both inside and outside the BLG are presented in Fig. 4. In this case the acid molecules rotate with respect to lower concentration configurations because the intermolecular interactions are strong, and the acid monolayer adopts a disposition very similar to that of a plane in a sulfuric acid crystal. This rotation puts oxygen atoms pointing to the graphene layers and the interlayer distance increases a little in the intercalated configuration (see Table I). Hydrogen bonding between the acid molecules enhances the stability of the system. The adsorbed and intercalated configurations have the same energy because the energy gain due to the bigger charge transfer in the intercalated configuration is compensated by the energy necessary to separate the two graphene layers.

Finally, the equilibrium geometry for two layers of acid molecules inside BLG is depicted in Fig. 5 and the corresponding parameters appear in the bottom line of Table I. The molecules begin to form a sulfuric acid crystal and the interaction among them is so strong that the intercalation energy is bigger than for lower concentrations, in spite of

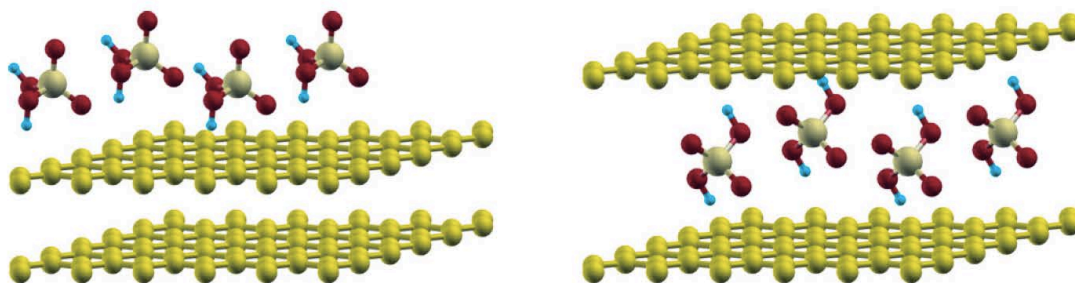


FIG. 3. (Color online) Medium concentration of sulfuric acid adsorbed on (left) and intercalated in (right) BLG ( $2 \times 2 \times 1$  supercells).

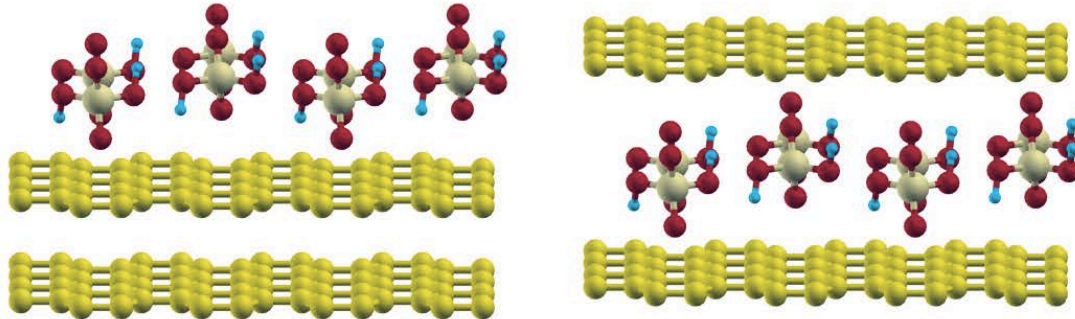


FIG. 4. (Color online) Maximum concentration (one full layer) of sulfuric acid adsorbed on (left) and intercalated in (right) BLG ( $2 \times 2 \times 1$  supercells).

the charge transfer per molecule from the graphene layers to the acid being very small.

The data presented in Table I show some general trends. The first interesting feature to be noticed is that the adsorption and the intercalation processes are exothermic. The second concerns the variation of the different quantities with the concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The higher the sulfuric acid concentration, 1) the lower the electron transfer per acid molecule for both adsorption and intercalation, 2) the higher the adsorption and intercalation energies, and 3) the bigger the interlayer distance after intercalation. These features are due to the fact that, as the sulfuric acid concentration grows, the interaction among the acid molecules becomes increasingly important with respect to the interaction between the acid and the BLG. In the case of intercalation it should also be noticed that the interaction between two graphene sheets separated by more than  $7 \text{ \AA}$  calculated both with standard DFT and with van der Waals corrected DFT methods is nearly negligible.<sup>27,41</sup> The adsorption energies on the BLG given in Table I are very similar to the calculated adsorption energies on a single graphene layer,<sup>11</sup> especially for medium and high acid concentrations. In the case of low concentration, the adsorption energies are also close to the adsorption energies of  $\text{H}_2\text{SO}_4$

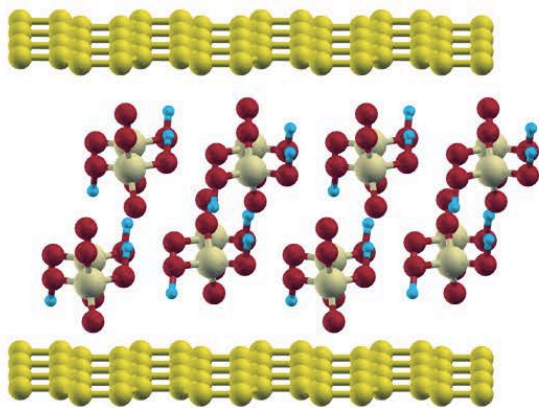


FIG. 5. (Color online) Maximum concentration (two layers) of sulfuric acid intercalated in BLG ( $2 \times 2 \times 1$  supercells).

on the surface of carbon nanotubes.<sup>37</sup> The third interesting feature is that both adsorption and intercalation energies as well as charge transfers are not large. This result, and the fact that there is no distortion of the graphene layers seem to indicate that there is no strong covalent interaction between the  $s$  electrons of the H atoms of the acid and the  $\pi$  electrons of the C atoms in the graphene layers.

As stated above, acid intercalation is an exothermic process. The energy released per intercalated molecule is low at the beginning, that is, for low concentration of the intercalant. But, once the two graphene layers are separated to a distance of  $7.6 \text{ \AA}$  by the effect of the intercalated molecules, intercalation of additional molecules becomes easier. If we assume that, due to this facility, enough acid has been intercalated to form a full acid layer, like in the right panel of Fig. 4, then the intercalation energy is  $0.52 \text{ eV}$  per molecule and the distance between the two graphene layers is  $8.0 \text{ \AA}$ . We can also notice that the adsorption energy in the case of a full adsorbed layer is exactly  $0.52 \text{ eV}$  per molecule. This means that the intercalated configuration is energetically equivalent to the adsorbed configuration. When the acid reaches this concentration the protonation of the graphene layers (that is, the electronic charge transfer from the graphene layers to the acid molecules) diminishes. The protonation nearly vanishes when there are two acid layers intercalated. This means that graphene-acid interaction turns very small and therefore it is easy to exfoliate one of the graphene layers. We propose that this argument applies also to a bundle of carbon nanotubes treated with sulfuric acid. The acid will intercalate easily in between the nanotubes of the bundle and we expect that when the amount of intercalated acid is high enough the same effect helps to separate the nanotubes from the bundle.

In order to study the effect of the intercalation on the electronic properties of BLG we have calculated the density of states (DOS) of AA-BLG with and without intercalated sulfuric acid. The results are presented in Fig. 6. The DOS of the clean graphene bilayer, AA-BLG, is very similar to that of the clean monolayer (also shown in the figure). However, the DOS of AA-BLG very close to the Fermi energy is nearly flat and does not vanish (see inset in Fig. 6), as has been recently pointed out.<sup>42,43</sup> This means that AA-BLG is a semimetal, in agreement with recent calculations,<sup>26,44</sup> and in contrast to MLG, that is a zero band gap semiconductor. Note in the inset



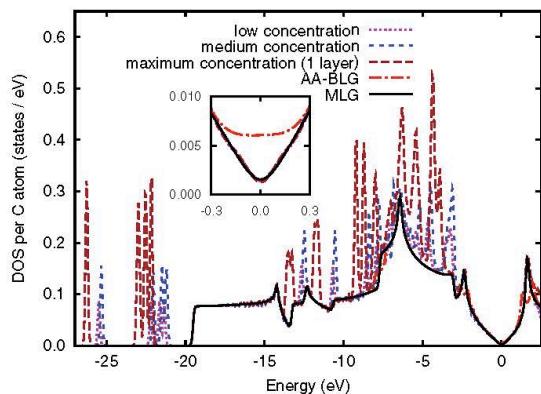


FIG. 6. (Color online) Densities of states per C atom of sulfuric acid intercalated bilayer graphene (dashed lines). The DOS per C atom of a clean graphene monolayer (MLG; solid line) and a clean graphene bilayer (AA-BLG; dotted-dashed line) are given as a reference. The Fermi energy has been used as energy origin. The inset shows the region around the Fermi energy in more detail.

of the figure that the DOS of MLG is very small but not exactly zero at the Fermi energy. The reason is that in order to plot the DOS it is necessary to smear the eigenvalues with finite-width Gaussians.

When sulfuric acid is adsorbed, new peaks appear due to the presence of the molecules, but more interesting is the behavior very close to the Fermi energy. As can be seen in the inset, the DOS of intercalated BLG in this region is the same as that of clean MLG. This indicates that in spite of the electron transfer from the graphene layers to the acid molecules the two layers are decoupled. In order to check this conclusion we have compared in Fig. 7 the DOS of maximum concentration sulfuric acid intercalated BLG with the superposition of the densities of states of two isolated MLGs and an isolated sulfuric acid layer shifted to a common Fermi energy. It is clear from the figure that the DOS of the intercalated system is just the sum of those of the isolated species. Therefore the many sharp peaks that appear for energies below  $-3$  eV in the densities of states of the intercalated systems shown in Fig. 6 correspond to localized sulfuric acid molecular states that do not disturb the DOS of the two MLGs. This result corroborates the above-mentioned fact that the interaction between the  $s$  electrons of the H atoms of the acid and the  $\pi$  electrons of the C atoms in the graphene layers is not covalent. The calculated charge transfer gives a measure of the ionic contribution to the bond. The decoupling of the two MLGs is similar to the one

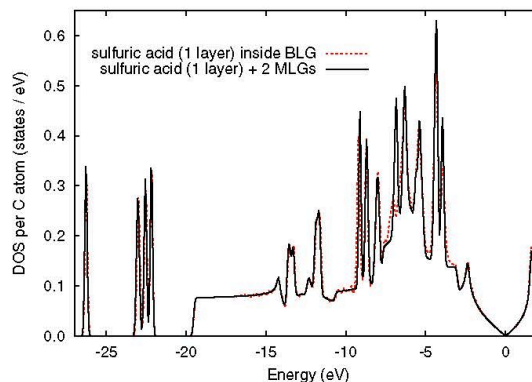


FIG. 7. (Color online) Densities of states per C atom of one layer of sulfuric acid intercalated inside bilayer graphene (dashed lines). The sum of the densities of states per C atom of two isolated graphene monolayers plus the DOS of one layer of sulfuric acid (solid line) is given for comparison. The Fermi energy is taken as energy origin.

observed in experiments with potassium intercalated graphite,<sup>45</sup> though in that case the K acts as an electron donor and here the sulfuric acid is an acceptor.

#### IV. CONCLUSIONS

We have studied the interaction of sulfuric acid with bilayer graphene. The adsorption of the acid does not change the interlayer distance in BLG but the intercalation substantially expands the interlayer distance. This separation of the graphene layers decouples them and the system changes from a semimetal to a zero band gap semiconductor like MLG. The intercalation of the acid makes it easier to pull apart the bilayer to exfoliate monolayer graphene. This justifies the surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of graphene layers from graphite and on the dispersion of carbon nanotubes. The surfactant effect of sulfuric acid on other graphitic-like carbon nanostructures should be similar.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish MICINN and the European Regional Development Fund (Grant No. MAT2008-06483-C03) as well as from Junta de Castilla y León (Grants No. GR23, VA017A08, BU023A08, VA158A11-2, and BU327A11-2).

\*ncordero@ubu.es

<sup>1</sup>L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130**, 37 (2006).

<sup>2</sup>A. Garg and S. B. Sinnott, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 273 (1998).

<sup>3</sup>J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6536 (2001).

<sup>4</sup>T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer, and D. Poulikakos, *Nanotechnology* **20**, 405704 (2009).

<sup>5</sup>K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang, *Carbon* **34**, 814 (1996).

<sup>6</sup>Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko *et al.*, *Nature Nanotech.* **3**, 563 (2008).

<sup>7</sup>Y. Kim, S. Hong, S. Jung, M. S. Strano, J. Choi, and S. Baik, *J. Phys. Chem. B* **110**, 1541 (2006).

- <sup>8</sup>O. Matarredona, H. Rhoads, Z. R. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, and D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13357 (2003).
- <sup>9</sup>D. W. Schaefer, J. M. Brown, D. P. Anderson, J. Zhao, K. Chokalingam, D. Tomlin, and J. Ilavsky, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 553 (2003).
- <sup>10</sup>N. Behabtu *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 406 (2010).
- <sup>11</sup>N. A. Cordero and J. A. Alonso, *Nanotechnology* **18**, 485705 (2007).
- <sup>12</sup>C. Schafhäütl, *J. Prakt. Chem.* **21**, 129 (1840).
- <sup>13</sup>L. B. Ebert, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **6**, 181 (1976).
- <sup>14</sup>M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- <sup>15</sup>S. Aronson, C. Frishber, and G. Frankl, *Carbon* **9**, 715 (1971).
- <sup>16</sup>S. Aronson, S. Lemont, and J. Weiner, *Inorg. Chem.* **10**, 1296 (1971).
- <sup>17</sup>W. R. Salaneck, C. F. Brucker, J. E. Fischer, and A. Metrot, *Phys. Rev. B* **24**, 5037 (1981).
- <sup>18</sup>C. T. Chan, W. A. Kamitakahara, K. M. Ho, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1528 (1987).
- <sup>19</sup>A. Moissette, H. Fuzellier, A. Burneau, J. Dubessy, and M. Lelaurin, *Carbon* **33**, 123 (1995).
- <sup>20</sup>J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London A* **106**, 749 (1924).
- <sup>21</sup>W. Rüdorff, *Z. Phys. Chem. B* **45**, 42 (1939).
- <sup>22</sup>J.-K. Lee, S.-C. Lee, J.-P. Ahn, S.-C. Kim, J. I. B. Wilson, and P. John, *J. Chem. Phys.* **129**, 234709 (2008).
- <sup>23</sup>S. Horiuchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1073 (2003).
- <sup>24</sup>Z. Liu, K. Suenaga, P. J. F. Harris, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009).
- <sup>25</sup>A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi, *Phys. Rev. B* **71**, 235415 (2005).
- <sup>26</sup>B. R. K. Nanda and S. Satpathy, *Phys. Rev. B* **80**, 165430 (2009).
- <sup>27</sup>S. D. Chakarova-Käck, A. Vojvodic, J. Kleis, P. Hylgaard, and E. Schröder, *New J. Phys.* **12**, 013017 (2010).
- <sup>28</sup>S. Okada and T. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 050207 (2009).
- <sup>29</sup>P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- <sup>30</sup>W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- <sup>31</sup>[<https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/Dacapo>].
- <sup>32</sup>L. A. Girifalco and M. Hodak, *Phys. Rev. B* **65**, 125404 (2002).
- <sup>33</sup>M. Hasegawa and K. Nishidate, *Phys. Rev. B* **70**, 205431 (2004).
- <sup>34</sup>D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990); [<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>].
- <sup>35</sup>M. Khantha, N. A. Cordero, L. M. Molina, J. A. Alonso, and L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **70**, 125422 (2004).
- <sup>36</sup>M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. A. Cawkwell, and L. A. Girifalco, *Phys. Rev. B* **78**, 115430 (2008).
- <sup>37</sup>N. A. Cordero and J. Alonso, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17249 (2010).
- <sup>38</sup>H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- <sup>39</sup>Y. Xu, X. Li, and J. Dong, *Nanotechnology* **21**, 065711 (2010).
- <sup>40</sup>R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- <sup>41</sup>L. Spanu, S. Sorella, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 196401 (2009).
- <sup>42</sup>J. Feng, L. Qi, J. Y. Huang, and J. Li, *Phys. Rev. B* **80**, 165407 (2009).
- <sup>43</sup>S. H. Lee, C. W. Chiu, and M. F. Lin, *Physica E* **42**, 732 (2010).
- <sup>44</sup>M. Aoki and H. Amawashi, *Solid State Commun.* **142**, 123 (2007).
- <sup>45</sup>A. Grüneis, C. Attaccalite, A. Rubio, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, and T. Pichler, *Phys. Rev. B* **80**, 075431 (2009).

## Interaction of sodium bisulfate with mono- and bi-layer graphene

Isabel G. Ayala · Nicolás A. Cordero

Received: 15 January 2012 / Accepted: 14 July 2012  
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

**Abstract** The interaction of sodium bisulfate molecules with one and two graphene layers is studied using density functional theory calculations. Equilibrium configurations, electron transfers, binding energies, and densities of states are presented for two different concentrations and for both (*cis* and *trans*) molecule isomers. The adsorption of sodium bisulfate on monolayer graphene does not alter its unusual electrical conducting properties (it is a zero-band-gap semiconductor) when the concentration is low but when the concentration increases the system becomes a very weak conductor. The intercalation of sodium bisulfate inside bilayer graphene decouples the electronic behavior of the two graphene sheets and when the concentration of sodium bisulfate is high the system becomes a zero-band-gap semiconductor like monolayer graphene. Besides the intercalation of the molecules separates the two layers, reducing the interaction between them and making easier their

separation. This fact explains the surfactant effect of molecules containing a sulfuric head with a sodium atom on carbon nanostructures, which helps to exfoliate graphene layers from graphite and to separate the nanotubes in a bundle.

**Keywords** Graphene · Surfactants · Computer simulation · Density functional theory

### Introduction


Many applications of carbon nanostructures especially those related to their electronic properties need isolated structures but common production techniques produce them in bundles. Therefore, the large-scale industrial applications of these structures needs a way to separate them. There are several ways to disentangle carbon nanostructures. The most widely used are (Vaisman et al. 2006): chemical functionalization, sonication, and the use of surfactants. Functionalization usually changes the properties of the nanostructures (Garg and Sinnott 1998; Bahr et al. 2001; Schwamb et al. 2009) and sonication breaks them (Lu et al. 1996; Hernandez et al. 2008). So the use of surfactants seems to be the best choice to obtain isolated carbon nanostructures in large quantities. Among the best surfactant molecules for dispersing carbon nanostructures are sodium dodecyl sulfate (SDS) (Kim et al. 2006), sodium dodecylbenzene

This article is part of the topical collection on nanomaterials in energy, health and environment

I. G. Ayala · N. A. Cordero (✉)  
Departamento de Física, Universidad de Burgos,  
C/ Villadiego s/n, 09001 Burgos, Spain  
e-mail: ncordero@ubu.es

N. A. Cordero  
Department of Materials Science and Engineering,  
University of Pennsylvania, 3231 Walnut St.,  
Philadelphia, PA 19104, USA

Published online: 02 August 2012

 Springer



sulfonate (NaDDBS) (Matarredona et al. 2003) and sodium polystyrene sulfonate (NaPSS) (Schaefer et al. 2003). All of them have in common a sulfonate head group with a Na atom. Sulfuric acid is itself a good surfactant, but the presence of a Na atom in the sulfuric group seems to enhance the surfactant effect. Our aim is to clarify the role this atom plays for dispersing carbon nanostructures. We have previously studied the interaction of sulfuric acid with a graphene sheet (Cordero and Alonso 2007), sulfuric acid, sodium bisulfate, and sodium butyl sulfate with a carbon nanotube (Cordero and Alonso 2010), as well as the behavior of sulfuric acid when in between two graphene sheets (Ayala et al. 2011). We present now computer simulations of the interaction between  $\text{NaHSO}_4$  and monolayer graphene (MLG) as well as bilayer graphene (BLG).

### Computational details

We have used the local density approximation (LDA) (Kohn and Sham 1965) to the Density Functional Theory (DFT) (Hohenberg and Kohn 1964) as implemented in DACAPO (DACAPO <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/Dacapo>). We have chosen LDA because it works better than gradient corrected approximations (GGAs) for graphitic systems (Girifalco and Hodak 2002; Hasegawa and Nishidate 2004)s and we have successfully employed a similar approach for studying the interaction of several molecules with carbon nanostructures (Khantha et al. 2004; Cordero and Alonso 2007; Khantha et al. 2008; Cordero and Alonso 2010; Ayala et al. 2011). We have calculated equilibrium geometries, binding energies, charge transfers, and densities of states for different concentrations and orientations of both (*cis* and *trans*)  $\text{NaHSO}_4$  isomers.

DACAPO uses supercells and a plane wave basis set for the valence electrons, while the valence–core interactions are described with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials (Vanderbilt 1990). We have used a plane wave cutoff of 350 eV and a density cutoff of 500 eV. Total energies were converged to  $10^{-5}$  eV and all atomic positions were relaxed until the Cartesian forces on each atom were below 0.05 eV/Å.

To study different concentrations we have used two different hexagonal supercells. For the monolayer geometries we have used a supercell containing 32

carbon atoms and a sodium bisulfate molecule (low concentration) and a supercell containing 18 C atoms and a  $\text{NaHSO}_4$  molecule (high concentration). The height of the supercells was 30 Å to avoid interactions between adjacent supercells along the axis perpendicular to the graphene sheet.

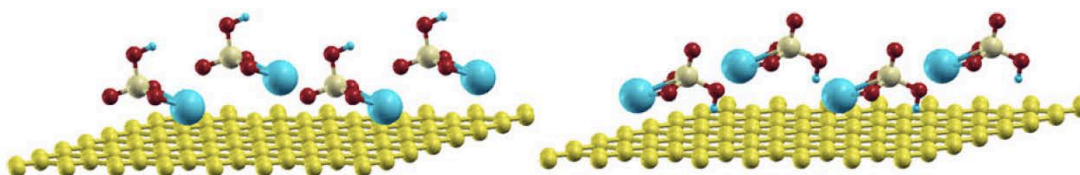
For the bilayer geometries we have chosen simple hexagonal or AA stacking instead of AB stacking [the usual Bernal structure found in graphite (Bernal 1924)] because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds (Ebert 1976) and in particular in sulfuric acid intercalated graphite (Rüdorff 1939). This stacking is also found in epitaxially grown graphite (Lee et al. 2008) in carbon nanofilms grown from graphite oxide (Horiuchi et al. 2003) and in some finite BLGs (Liu et al. 2009). In any case the stacking selected to study the problem is not crucial since all BLGs have nearly the same binding energy (Kolmogorov and Crespi 2005; Nanda and Satpathy 2009; Chakarova-Käck et al. 2010) and electron band structure (Okada and Kobayashi 2009) when the separation between the layers is greater than 4 Å. The cells used to study the intercalation of  $\text{NaHSO}_4$  inside BLG are similar to those described for MLG but with two graphene layers in them. The low concentration corresponds to one sodium bisulfate molecule per 64 ( $2 \times 32$ ) carbon atoms and the high concentration to a  $\text{NaHSO}_4$  molecule per 36 ( $2 \times 18$ ) carbon atoms.

The *k*-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst–Pack scheme (1976). The number of points for geometry optimizations as well as for energy and charge transfer calculations was  $2 \times 2 \times 1$  for low concentration and  $4 \times 4 \times 1$  for high concentration. In order to calculate the density of states these numbers were increased to  $24 \times 24 \times 1$  and to  $28 \times 28 \times 1$ , respectively. Electron transfers from the carbon nanostructures to the sodium bisulfate molecules were determined by a Mulliken population analysis (1955). This analysis does not give reliable absolute values for the charge transfer but it is suitable for comparison of relative values.

### The interaction with MLG

We present in Fig. 1 the two equilibrium geometries for low concentration of the *cis* isomer of sodium bisulfate adsorbed on MLG. The figure





**Fig. 1** Low concentration *cis* sodium bisulfate adsorbed on MLG. The *left panel* shows the equilibrium configuration with the Na atoms pointing to the graphene sheet while the *right one*

presents the equilibrium geometry with both Na and H atoms facing the monolayer

(like the rest of the figures in this paper) shows  $2 \times 2 \times 1$  supercells in order to appreciate the changes in concentration among different systems. The corresponding adsorption energies and electron transfers are given in the first two rows of Table 1.

Taking into account that there is only one salt molecule per cell, the adsorption energy per molecule is defined as the difference between the energy of the adsorbed configuration and the sum of the energies corresponding to the isolated molecule and the isolated MLG calculated with the same cell:

$$E_{\text{adsorption}} = E(\text{MLG}) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4\text{adsorbed}), \quad (1)$$

where  $E(\text{NaHSO}_4)$  is the energy of the most stable isomer in gas phase, i.e., the *cis* conformer (Cordero and Alonso 2010). The configuration with both Na and H atoms pointing to the graphene sheet is less stable than the one with just the Na atom pointing to it in spite of the electron transfer from MLG to the molecules being bigger.

The equilibrium configurations for the *trans* isomer when the concentration is low are presented in Fig. 2 and the corresponding adsorption energies and electron transfers appear in the third and fourth rows in Table 1. For this isomer the most stable configuration also corresponds to the Na atom pointing to the graphene sheet though the electron transfer is smaller than when the H atom faces the sheet. Comparing the four equilibrium configurations for low concentration, the overall minimum is the *cis* isomer with the Na atom pointing to the tube.

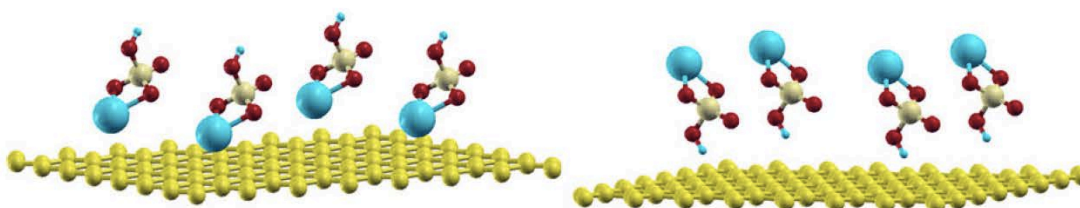
Figure 3 shows the density of states (DOS) for all these configurations. The presence of the salt molecules introduces new low energy states. These states are very far from the Fermi energy when there are only H atoms pointing to the sheet and closer whenever there are Na atoms facing the graphene layer. This is

similar to what happens when sodium bisulfate is adsorbed on a (5,5) single-walled carbon nanotube (Cordero and Alonso 2010). In any case, the region close to the Fermi energy is not affected and the system remains a zero-band-gap semiconductor.

The three equilibrium geometries for high sodium bisulfate concentration are depicted in Fig. 4 and the corresponding energies and charge transfers are given in the three bottom lines in Table 1. The energy minimum corresponds in this case to the *trans* isomer with the Na atom facing the graphene layer and, once again, this is the configuration in which the protonation of the sheet (i.e., the electronic charge transfer from the graphene layer to the sodium bisulfate molecules) is the smallest. Comparing the last two columns in Table 1 it is clear that there is an inverse correlation between the charge transfer and the adsorption energy. This is the opposite of what happens when sulfuric acid adsorbed on MLG (Cordero and Alonso 2007). In that case there is a direct correlation between these two quantities. In

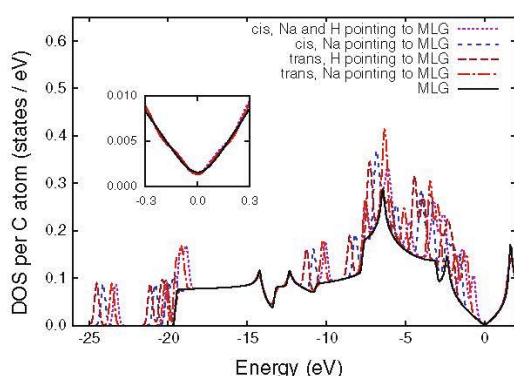
**Table 1** Adsorption energy and electron transfer from MLG to each molecule for sodium bisulfate adsorbed on MLG

Concentration	Isomer	Atom pointing to graphene	Adsorption energy per molecule (eV)	Electron transfer per molecule (e)
Low	<i>cis</i>	Na	0.50	0.09
Low	<i>cis</i>	Na and H	0.32	0.14
Low	<i>trans</i>	Na	0.44	0.11
Low	<i>trans</i>	H	0.22	0.73
High	<i>cis</i>	Na	0.35	0.05
High	<i>cis</i>	Na and H	0.10	0.09
High	<i>trans</i>	Na	0.54	0.04



**Fig. 2** Low concentration *trans* sodium bisulfate adsorbed on MLG. The *left panel* shows the equilibrium configuration with the Na atoms pointing to the graphene sheet while the *right one*

presents the equilibrium geometry with the H atoms facing the monolayer



**Fig. 3** Density of states per C atom of low concentration sodium bisulfate adsorbed on MLG. The Fermi energy has been chosen as energy origin. The DOS of an isolated graphene layer is given as a reference. The *inset* shows the region around the Fermi energy in more detail

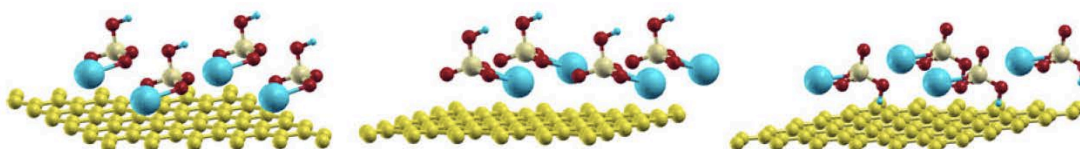
order to understand this difference we have to take into account two facts. First, the Na atom is bigger than the H atom and second, the structure of sodium bisulfate crystals is different from those of sulfuric acid (Sonneveld and Visser 1978; Sonneveld and Visser 1979; Lim 2009). When the concentration of sulfuric acid adsorbed on MLG increases the graphene layer starts to template the growth of a sulfuric acid crystal because the orthorhombic unit cell for graphene and

the monoclinic unit cell for the low temperature sulfuric acid crystal (*C2/c* phase) have very similar rectangular lengths (Cordero and Alonso 2007). For sodium bisulfate there is no such coincidence and the bigger salt molecules start to interact at lower concentrations than in the acid case.

This difference is also clear if we analyze the electronic structure of the system. When sulfuric acid is adsorbed on MLG there is no change in the DOS close to the Fermi energy for any acid concentration (Cordero and Alonso 2007). The DOS for high concentration sodium bisulfate adsorbed on MLG is given in Fig. 5. If there are H atoms pointing to the surface the DOS remains unchanged but if there are only Na atoms facing the graphene sheet the system becomes a very weak conductor.

### The interaction with BLG

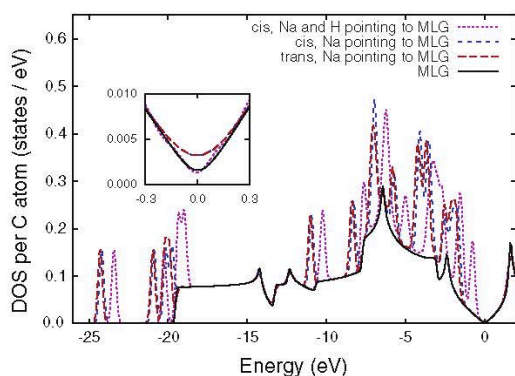
To understand the surfactant effect of molecules with a sulfuric head containing a sodium atom we have calculated the interaction of  $\text{NaHSO}_4$  intercalated in between two graphene layers. The equilibrium configurations for low concentration of both isomers are shown in Fig. 6 and the intercalation energies and electron transfers are given in the two top rows in Table 2.



**Fig. 4** High concentration sodium bisulfate adsorbed on MLG. The *left panel* shows the equilibrium configuration for the *trans* isomers with the Na atoms pointing to the graphene sheet, the

center one presents a similar configuration but for *cis* isomers and the *right panel* shows the equilibrium geometry with both Na and H atoms facing the monolayer





**Fig. 5** Density of states per C atom of high concentration sodium bisulfate adsorbed on MLG. The Fermi energy has been chosen as energy origin. The DOS of an isolated graphene layer is given as a reference. The *inset* shows the region around the Fermi energy in more detail

The intercalation energy per molecule is defined as the difference between the energy of the intercalated configuration and the sum of the energies corresponding to the isolated molecule and the isolated BLG calculated with the same cell (Ayala et al. 2011):

$$E_{\text{intercalation}} = E(\text{BLG}) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{BLG} + \text{NaHSO}_4 \text{intercalated}), \quad (2)$$

where  $E(\text{NaHSO}_4)$  is the energy of the *cis* conformer in the gas phase (Cordero and Alonso 2010). This definition means the intercalation energy is positive when the intercalated configuration is more stable than the molecules being far outside the BLG.

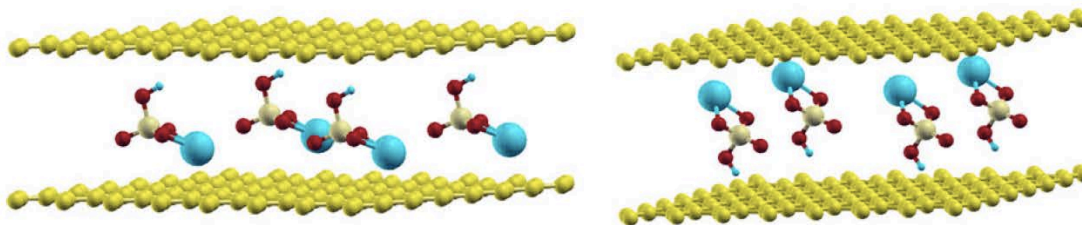
The intercalated configuration with the *cis* isomer is more stable than that with the *trans* conformer while its electron transfer is smaller. The same happens for the high concentration configurations shown in Fig. 7 (see the two bottom rows in Table 2). When the

**Table 2** Intercalation energy and electron transfer from BLG to each molecule for sodium bisulfate intercalated inside BLG

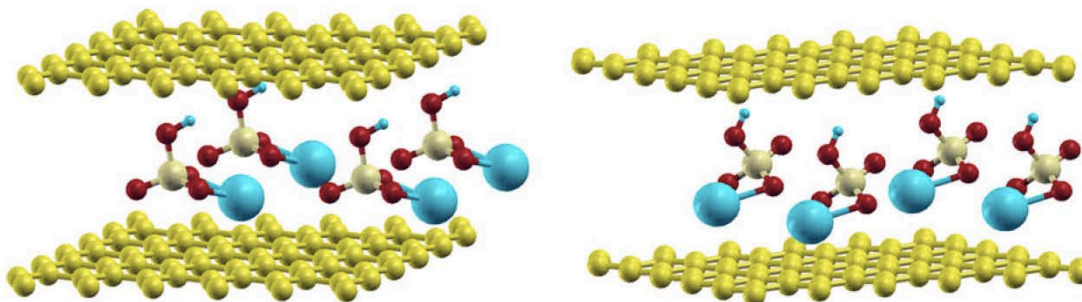
Concentration	Isomer	Intercalation energy per molecule (eV)	Electron transfer per molecule ( <i>e</i> )
Low	<i>cis</i>	0.22	0.14
Low	<i>trans</i>	0.01	0.18
High	<i>cis</i>	0.33	0.09
High	<i>trans</i>	0.13	0.10

concentration increases the intercalation energy increases because this quantity is the balance of two opposite energies: the energy gain due to the interaction of the sodium bisulfate molecules with the graphene layers and the energy needed to separate the two graphene layers. The first intercalated molecules have to separate both layers but once this is done the rest of the molecules can enter easily in between the two layers.

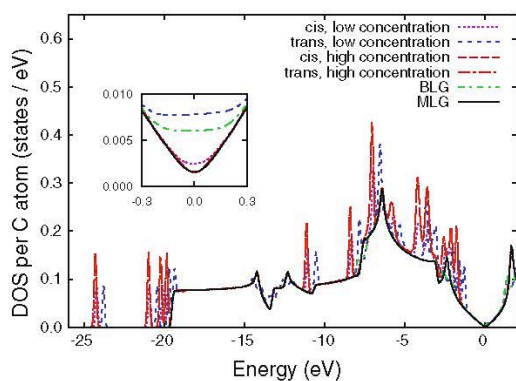
The electron transfer decreases as the concentration grows. This means that the interaction among the salt molecules becomes more important than their interaction with the graphene layers. To check this idea we have plotted in Fig. 8 the DOS for the four high concentration configurations studied. When the concentration is low there is some coupling between the two graphene sheets. The DOS around the Fermi energy for the *cis* isomer is very close to that of MLG but the DOS does not vanish at the Fermi energy. In the case of the *trans* conformer the DOS around the Fermi energy is very similar to that of BLG indicating that there is electrical coupling between the two sheets. The situation changes when the sodium bisulfate concentration is high. The DOS around the Fermi energy for both isomers is the same as that of an isolated MLG proving that the two graphene layers are completely decoupled.



**Fig. 6** Low concentration sodium bisulfate absorbed inside BLG. The *left panel* shows the equilibrium configuration for the *cis* isomer while the *right panel* presents the equilibrium geometry for the *trans* conformer



**Fig. 7** High concentration sodium bisulfate absorbed inside BLG. The *left panel* shows the equilibrium configuration for the *cis* isomer while the *right panel* presents the equilibrium geometry for the *trans* conformer



**Fig. 8** Density of states per C atom of sodium bisulfate intercalated inside BLG. The Fermi energy has been chosen as energy origin. The DOS of an isolated graphene layer and of a bilayer are given as a reference. The *inset* shows the region around the Fermi energy in more detail

The intercalation energies are bigger than those of sulfuric acid (0.09 eV for low concentration and 0.24 eV for high concentration) (Ayala et al. 2011) indicating that the intercalation of sodium bisulfate is energetically easier than that of the acid and explaining the better surfactant properties when a sodium atom is substituted for a hydrogen atom in this molecule.

## Conclusions

The interaction of sodium bisulfate molecules with monolayer and BLG has been studied using DFT, calculating equilibrium configurations, electron transfers, binding energies, and densities of states for two

different concentrations and for both (*cis* and *trans*) molecule isomers.

The adsorption of sodium bisulfate on MLG does not alter its unusual electrical conducting properties (it is a zero-band-gap semiconductor) when the concentration is low but when the concentration increases the system becomes a very weak conductor.

The intercalation of sodium bisulfate molecules inside BLG is energetically favorable and easier than the intercalation of sulfuric acid in the same system. When the salt concentration is high the protonation of the graphene layers diminishes. This means that graphene–salt interaction is very small and it is easy to exfoliate one of the graphene layers. This argument can be extended to a bundle of carbon nanotubes. The molecules will intercalate in between the nanotubes of the bundle and the same effect helps to separate the nanotubes from the bundle.

**Acknowledgments** We gratefully acknowledge financial support from the Spanish Ministry for Science and Innovation and the European Regional Development Fund (Grants MAT2008-06483-C03-02 and MAT2011-22781) as well as from Junta de Castilla y León (Grants BU023A08 and BU327A11-2)

## References

- Ayala IG, Cordero NA, Alonso JA (2011) Surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of bilayer graphene. *Phys Rev B* 84:165424. doi:10.1103/PhysRevB.84.165424
- Bahr JL, Yang JP, Kosynkin DV, Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM (2001) Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode. *J Am Chem Soc* 123:6536–6542
- Bernal JD (1924) The structure of graphite. *Proc R Soc London Ser A* 106:749. doi:10.1098/rspa.1924.0101



- Chakarova-Käck SD, Vojvodic A, Kleis J, Hyldgaard P, Schröder E (2010) Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons and graphene dimers in density functional theory. *New J Phys* 12:013017. doi:10.1088/1367-2630/12/1/013017
- Cordero NA, Alonso JA (2007) The interaction of sulfuric acid with graphene and formation of adsorbed crystals. *Nanotechnology* 18:485705. doi:10.1088/0957-4484/18/48/485705
- Cordero NA, Alonso JA (2010) Interaction of surfactants containing a sulfuric group with a (5,5) carbon nanotube. *J Phys Chem C* 114:17249–17256. doi:10.1021/jp102187j
- Ebert LB (1976) Intercalation compounds of graphite. *Annu Rev Mater Sci* 6(1):181–211. doi:10.1146/annurev.ms.06.080176.001145
- Garg A, Sinnott SB (1998) Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 295:273–278
- Girifalco LA, Hodak M (2002) Van der waals binding energies in graphitic structures. *Phys Rev B* 65(12):125404. doi:10.1103/PhysRevB.65.125404
- Hasegawa Masayuki, Nishidate Kazume (2004) Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys Rev B* 70(20):205431. doi:10.1103/PhysRevB.70.205431
- Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, McGovern IT, Holland B, Byrne M, Gun'ko YK, Boland JJ, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari AC, Coleman JN (2008) High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotech* 3:563–568
- Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 136:B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864
- Horiuchi S, Gotou T, Fujiwara M, Sotoaka R, Hirata M, Kimoto K, Asaka T, Yokosawa T, Matsui Y, Watanabe K, Sekita M (2003) Carbon nanofilm with a new structure and property. *Jpn J Appl Phys* 42 (Part 2, No. 9A/B):L1073–L1076. doi:10.1143/JJAP.42.L1073. http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/42/L1073/
- Khantha M, Cordero NA, Molina LM, Alonso JA, Girifalco LA (2004) Interaction of lithium with graphene: an ab initio study. *Phys Rev B* 70:125422. doi:10.1103/PhysRevB.70.125422
- Khantha M, Cordero NA, Alonso JA, Cawkwell MA, Girifalco LA (2008) Interaction and concerted diffusion of lithium in a (5,5) carbon nanotube. *Phys Rev B* 78:115430. doi:10.1103/PhysRevB.78.115430
- Kim Y, Hong S, Jung S, Strano MS, Choi J, Baik S (2006) Dielectrophoresis of surface conductance modulated single-walled carbon nanotubes using cationic surfactants. *J Phys Chem B* 110:1541–1545
- Kohn W, Sham LJ (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 140:A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
- Kolmogorov AN, Crespi VH (2005) Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems. *Phys Rev B* 71(23):235415. doi:10.1103/PhysRevB.71.235415
- Lee J-K, Lee S-C, Ahn J-P, Kim S-C, Wilson JIB, John P (2008) The growth of aa graphite on (111) diamond. *J Chem Phys* 129:234709. doi:10.1063/1.2975333
- Lim AR (2009) Study on the dynamics of NaHXO<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>H(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x = s, se) crystals by observation of the <sup>1</sup>H and <sup>23</sup>Na spin-lattice relaxations. *J Appl Phys* 105:043511. doi:10.1063/1.3068176. http://link.aip.org/link/?JAP/105/043511/1
- Liu Z, Suenaga K, Harris PJF, Iijima S (2009) Open and closed edges of graphene layers. *Phys Rev Lett* 102(1):015501. doi:10.1103/PhysRevLett.102.015501. http://link.aps.org/abstract/PRL/v102/e015501
- Lu KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC (1996) Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon* 34(6):814–816 ISSN 0008-6223. doi:10.1016/0008-6223(96)89470-X
- Matarredona O, Rhoads H, Li ZR, Harwell JH, Balzano L, Resasco DE (2003) Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. *J Phys Chem B* 107:13357–13367
- Monkhorst HJ, Pack JD (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 13:5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188
- Mulliken RS (1955) Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions 1. *J Chem Phys* 23:1833–1840. ISSN 0021-9606
- Nanda BRK, Satpathy S (2009) Strain and electric field modulation of the electronic structure of bilayer graphene. *Phys Rev B* 80(16):165430. doi:10.1103/PhysRevB.80.165430
- Okada S, Kobayashi T (2009) Electronic properties of graphite with rotational stacking arrangement. *Jpn J Appl Phys* 48:050207. doi:10.1143/JJAP.48.050207
- Rüdorff W (1939) Cristal structure of acid compounds of graphite. *Z Phys Chem B* 45:42
- Schaefer DW, Brown JM, Anderson DP, Zhao J, Chokalingam K, Tomlin D, Ilavsky J (2003) Structure and dispersion of carbon nanotubes. *J Appl Cryst* 36:553–557
- Schwamb T, Burg BR, Schirmer NC, Poulidakos D (2009) An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. *Nanotechnology* 20(40):405704. ISSN 0957-4484. doi:10.1088/0957-4484/20/40/405704
- Sonneveld EJ, Visser JW (1978) A new modification of sodium hydrogensulphate. *Acta Crystallogr B* 34:643–645. ISSN 0108-7681
- Sonneveld EJ, Visser JW (1979) Structure and hydrogen bonding of  $\alpha$ -NaHSO<sub>4</sub>. *Acta Crystallogr B* 35:1975–1977. ISSN 0108-7681
- Vaisman L, Wagner HD, Marom G (2006) The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv Colloid Interface Sci* 128-130:37–46
- Vanderbilt D (1990) Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 41:7892–7895. doi:10.1103/PhysRevB.41.7892. http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/

## A DFT STUDY OF THE INTERACTION OF SULFURIC ACID WITH BILAYER GRAPHENE

Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and Nicolas A. Cordero<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania,  
3231 Walnut St, Philadelphia PA 19104, USA

[ncordero@ubu.es](mailto:ncordero@ubu.es)

One of the main problems for the industrial application of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is their insolubility in either water or organic solvents. The available methods for the synthesis of carbon nanotubes produce bundles of SWCNTs. It is necessary to disentangle these bundles in order to separate the tubes. There are many surfactant molecules suitable for this task, but among the best are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDBS), and sodium polystyrene sulfonate (NaPSS), all of which have in common a sulfonate head group. In fact, sulfuric acid itself is a good nanotube disperser, the proposed reason being the protonation of SWCNTs by this acid. We had previously studied the interaction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with a single graphene sheet (that can be seen as a very large radius SWCNT) and found this to be true [1], but in order to understand the surfactant effect it is necessary to analyze the way these molecules behave when in between two carbon nanostructures. We have used density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) to calculate the interaction between sulfuric acid and bilayer graphene (i.e. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molecules between two graphene sheets), calculating equilibrium geometries, binding energies, charge transfers and densities of states.

We have studied four different concentrations of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ranging from nearly isolated acid molecules (Fig. 1) to two layers of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 2) between the two graphene sheets, namely one sulfuric acid molecule per 64, 36, 16 and 8 carbon atoms, respectively. Hexagonal and orthorhombic cells were chosen to take advantage of both graphene and sulfuric acid crystal symmetries.

### References:

[1] N.A. Cordero and J.A. Alonso, *Nanotechnology*, **18** (2007) 485705.

### Figures:

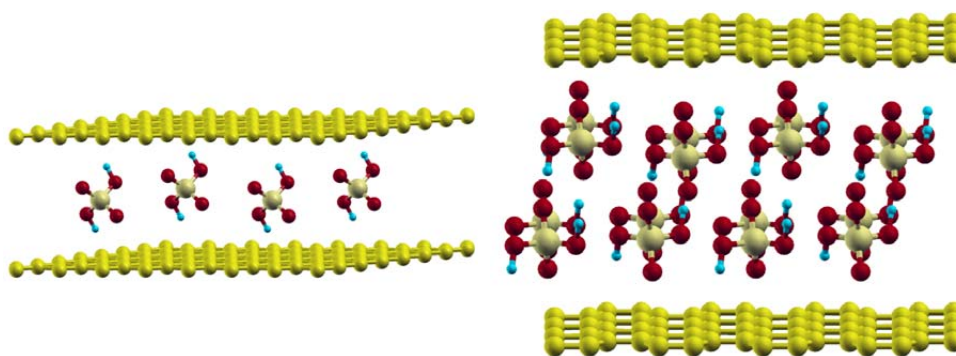


Figure 1

Figure 2

Abstract submitted to VCIAN 2010 for oral communication (preferred) or poster

## A DFT STUDY OF THE INTERACTION OF SODIUM BISULFATE WITH BILAYER GRAPHENE

Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and Nicolas A. Cordero<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, 3231 Walnut St, Philadelphia PA 19104, USA

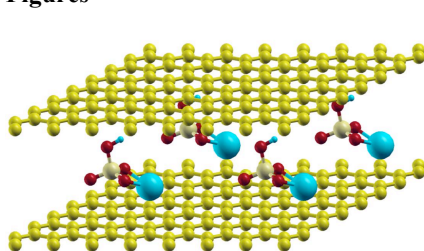
[ncordero@ubu.es](mailto:ncordero@ubu.es)

One of the main problems for the application of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is their insolubility in either water or organic solvents. The available methods for the synthesis of carbon nanotubes produce bundles of SWCNTs that have to be disentangled in order to separate the tubes. There are many surfactant molecules suitable for this task, but among the best are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS), and sodium polystyrene sulfonate (NaPSS), all of which have in common a sulfonate head group with a sodium atom. In fact, sulfuric acid itself is a good nanotube disperser, the reason being the protonation of SWCNTs by this acid, but there is no explanation of the dispersing enhancement the Na atom in the sulfuric head produces. We have previously studied the interaction of  $H_2SO_4$  with a single graphene sheet (that can be seen as a very large radius SWCNT) [1], of sulphuric acid and sodium bisulfate with a (5,5) SWCNT [2] and of sulphuric acid with bilayer graphene (i.e.  $H_4SO_4$  molecules between two graphene sheets) [3]. We have now used density functional theory (DFT) within the local density approximation (LDA) to calculate the interaction between sodium bisulfate and bilayer graphene, calculating equilibrium geometries, binding energies, charge transfers and densities of states for different concentrations of the two  $NaHSO_4$  isomers.

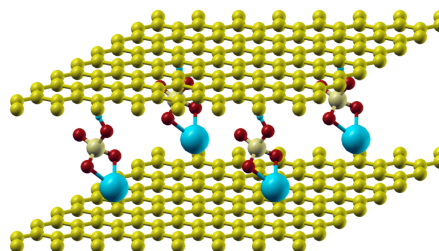
### References

- [1] N.A. Cordero and J.A. Alonso, *Nanotechnology*, **18**, 485705 (2007).
- [2] N.A. Cordero and J.A. Alonso, submitted to *Journal of Physical Chemistry C* (2010).
- [3] I.G. Ayala and N.A. Cordero, manuscript in preparation (2010).

### Figures



Low concentration cis- $NaHSO_4$  inside bilayer graphene



Low concentration trans- $NaHSO_4$  inside bilayer graphene



# A DFT study of the interaction of sodium bisulfate with monolayer graphene

Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and Nicolas A. Cordero<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, 3231 Walnut St, Philadelphia PA 19104, USA

## Introduction

Large scale production of isolated carbon nanostructures (including graphene sheets) is important for nanotechnology progress. There are basically three approaches to separate carbon nanostructures: chemical functionalization, sonication, and the use of surfactants. Functionalization often changes de properties of the nanostructures and sonication breaks them. So the use of surfactants seems to be the best way to obtain isolated carbon nanostructures in large quantities. Among the best surfactant molecules for dispersing carbon nanostructures are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDBBS) and sodium polystyrene sulfonate (NaPSS). All of them have in common a sulfonate head group with a Na atom. Sulfuric acid is itself a good surfactant, but the presence of a Na atom in the sulfuric group seems to enhance the surfactant effect. Our aim is to clarify the role this atom plays for dispersing carbon nanostructures. We have previously studied the interaction of sulfuric acid with a graphene sheet [1], sulfuric acid, sodium bisulfate and sodium butyl sulfate with a carbon nanotube [2], as well as the behavior of sulfuric acid when in between two graphene sheets [3]. We present now computer simulations of the interaction between NaHSO<sub>4</sub> and monolayer graphene.

## Computational details

We have used the Density Functional Theory (DFT) in the Local Density Approximation (LDA) as implemented in DACAPO [4].

DACAPO uses supercells and a plane wave basis set for the valence electrons, while the valence-core interactions are described with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. We have used a plane wave cutoff of 350 eV and a density cutoff of 500 eV. Total energies were converged to 10<sup>-5</sup> eV and all atomic positions were relaxed until the Cartesian forces on each atom were below 0.05 eV/Å.

In order to study different acid concentrations we have used two different hexagonal graphene supercells. Supercell **a** contains 32 C atoms per layer and putting a NaHSO<sub>4</sub> molecule over a graphene layer gives a low concentration of one acid molecule per 32 carbon atoms. Medium concentration was obtained by placing a NaHSO<sub>4</sub> molecule in supercell **b** that has 18 atoms per graphene layer. The height of the three supercells was 30 Å to avoid interactions between adjacent supercells along the z axis.

The k-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst-Pack scheme.<sup>26</sup> The number of points for geometry optimizations as well as for energy and charge transfer calculations was 2×2×1 for supercell **a** and 4×4×1 for supercell **b**. For calculations of the density of states these numbers were increased to 18×18×1 for supercell **a**, 24×24×1 for supercell **b**.

## Results and discussion

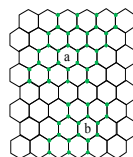
We have calculated equilibrium geometries, binding energies, charge transfers and densities of states for two different concentrations and orientations of both (cis and trans) NaHSO<sub>4</sub> isomers. We have selected some of them in the five figures. Our results show that there is always protonation of the graphene sheet and that the charge transfer varies with bisulfate concentration and orientation.

The binding energy per bisulfate molecule is defined as:

$$E = \frac{E(MLG) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4)}{\text{number of NaHSO}_4 \text{ molecules in the supercell}}$$

where  $E(\text{MLG})$  is the energy of the bare graphene monolayer,  $E(\text{NaHSO}_4)$  is the energy of the isolated bisulfate molecules and  $E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4)$  is the energy of the adsorbed configuration.

Electron transfers from the graphene sheet to each bisulfate molecule are given in Table I and Table II for low and medium concentrations.



Supercell **a** contains 32 C atoms per layer (low concentration).  
Supercell **b** that has 18 atoms per graphene layer (medium concentration)

TABLE I

Low concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
NaHSO <sub>4</sub> cis-Nadown	0.50	0.09
NaHSO <sub>4</sub> cis-parallel	0.32	0.14
NaHSO <sub>4</sub> trans-Hdown	0.22	0.73
NaHSO <sub>4</sub> trans-Nadown	0.44	0.11

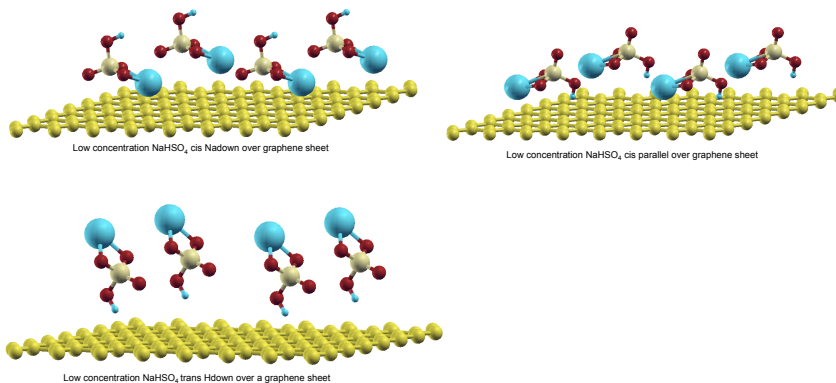
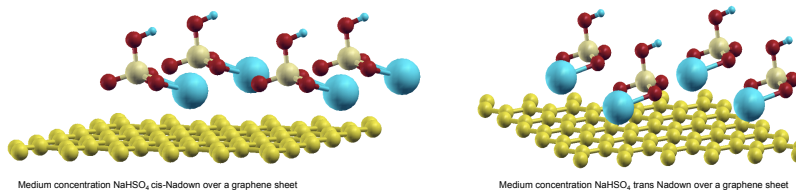


TABLE II

Medium concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
NaHSO <sub>4</sub> cis-Nadown	0.35	0.05
NaHSO <sub>4</sub> cis-parallel	0.10	0.09
NaHSO <sub>4</sub> trans-Nadown	0.54	0.04



## Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish MICINN and the European Regional Development Fund (grant MAT2006-06483-C03-02) as well as from Junta de Castilla y León (grants GR23 and BU023A08).

## References

- [1] N.A. Cordero and J.A. Alonso, Nanotechnology, **18**, (2007) 485705.
- [2] N.A. Cordero and J.A. Alonso, Journal of Physical Chemistry C, **41**, (2010) 17249.
- [3] I.G. Ayala, N.A. Cordero and J.A. Alonso, submitted to Physical Review B (2010).
- [4] <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/>Dacapo





# Interaction of Sodium Bisulfate with Mono- and Bi-layer Graphene



Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and Nicolas A. Cordero<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, 3231 Walnut St, Philadelphia PA 19104, USA

[ncordero@ubu.es](mailto:ncordero@ubu.es)

## Introduction

Separation of carbon nanostructures is a must for large scale production. There are basically three approaches to disentangle carbon nanostructures: chemical functionalization, sonication, and the use of surfactants. Functionalization often changes the properties of the nanostructures and sonication breaks them. So the use of surfactants seems to be the best way to obtain isolated carbon nanostructures in large quantities. Among the best surfactant molecules for dispersing carbon nanostructures are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDBS) and sodium polystyrene sulfonate (NaPSS). All of them have in common a sulfonate head group with a Na atom. Sulfuric acid is itself a good surfactant, but the presence of a Na atom in the sulfuric group seems to enhance the surfactant effect. Our aim is to clarify the role this atom plays for dispersing carbon nanostructures. We have previously studied the interaction of sulfuric acid with a graphene sheet [1], sulfuric acid, sodium bisulfate and sodium butyl sulfate with a carbon nanotube [2], as well as the behavior of sulfuric acid when in between two graphene sheets [3]. We present now computer simulations of the interaction between  $\text{NaHSO}_4$  and mono- and bi-layer graphene.

## Computational details

We have used the Density Functional Theory (DFT) in the Local Density Approximation (LDA) as implemented in DACAPO [4]. We have calculated equilibrium geometries, binding energies, charge transfers and densities of states for different concentrations and orientations of both (cis and trans)  $\text{NaHSO}_4$  isomers.

DACAPO uses supercells and a plane wave basis set for the valence electrons, while the valence-core interactions are described with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. We have used a plane wave cutoff of 350 eV and a density cutoff of 500 eV. Total energies were converged to 10<sup>-5</sup> eV and all atomic positions were relaxed until the Cartesian forces on each atom were below 0.05 eV/Å.

In order to study different acid concentrations we have used two different hexagonal graphene supercells. For the mono-layer geometries supercell *a* contains 32 C atoms per layer and putting a  $\text{NaHSO}_4$  molecule over a graphene layer gives a low concentration of one acid molecule per 32 carbon atoms. Medium concentration was obtained by placing a  $\text{NaHSO}_4$  molecule in supercell *b* that has 18 atoms per graphene layer.

For the bi-layer geometries we have chosen AA stacking because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds and, in particular, in intercalated graphite. Now we have used supercell *aa* that contains 32x2 C atoms and supercell *ab* with 18x2 C atoms and both with a  $\text{NaHSO}_4$  molecule in between. The first gives a low concentration of a sodium bisulfate molecule per 64 carbon atoms and the second a medium one with a  $\text{NaHSO}_4$  molecule per 36 carbon atoms. The height of the four supercells was 30 Å to avoid interactions between adjacent supercells along the *z* axis.

The *k*-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst-Pack scheme. The number of points for geometry optimizations as well as for energy and charge transfer calculations was 2x2x1 for supercells *a* and *aa* and 4x4x1 for supercells *b* and *ab*. For calculations of the density of states these numbers were increased to 18x18x1 for supercells *a*, *aa*, and to 24x24x1 for supercells *b*, *ab*.

## Results and discussion

We have calculated equilibrium geometries, binding energies, charge transfers and densities of states for two different concentrations and several orientations of both (cis and trans)  $\text{NaHSO}_4$  isomers. We have selected the most stable of them in the attached figures.

The binding energy per bisulfate molecule, defined as:

$$E_b = \frac{E(\text{MLG}) + E(\text{NaHSO}_4) - E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4)}{\text{number of NaHSO}_4 \text{ molecules in the supercell}}$$

where  $E(\text{MLG})$  is the energy of the bare graphene monolayer,  $E(\text{NaHSO}_4)$  is the energy of the isolated bisulfate molecules and  $E(\text{MLG} + \text{NaHSO}_4)$  is the energy of the adsorbed configuration, and the electron transfers from the graphene sheet to each bisulfate molecule are given in Tables I, II, III and IV for all concentrations and orientations.

Our results show that there is always protonation of the graphene sheet and that the charge transfer decreases with growing bisulfate concentration in mono and bi-layer geometries. However the behavior of the binding energy is more complex.

## Acknowledgments

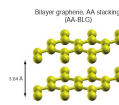
We gratefully acknowledge financial support from the Spanish MICINN and the European Regional Development Fund (grant MAT2008-06483-C03-02) as well as from Junta de Castilla y León (grants GR23 and BU023A08 and BU327A11-2).

## References

- [1] N.A. Cordero and J.A. Alonso, *Nanotechnology*, **18**, (2007) 485705.
- [2] N.A. Cordero and J.A. Alonso, *Journal of Physical Chemistry C*, **41**, (2010) 17249.
- [3] I.G. Ayala, N.A. Cordero and J.A. Alonso, *Physical Review B* **84**, 165424 (2011).
- [4] <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/Dacapo>



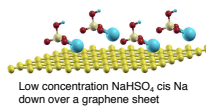
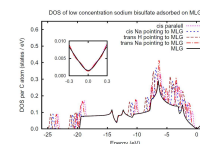
Supercell *a* contains 32 C atoms per  $\text{NaHSO}_4$  molecule (low concentration).  
Supercell *b* that has 18 atoms per each  $\text{NaHSO}_4$  molecule (medium concentration)



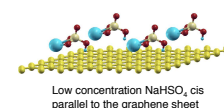
Supercell *a* contains 32 x2 C atoms per  $\text{NaHSO}_4$  molecule (low concentration).  
Supercell *b* that has 18 x2 atoms per each  $\text{NaHSO}_4$  molecule (medium concentration)

## Monolayer Graphene

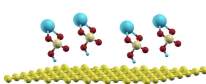
Low concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
$\text{NaHSO}_4$ cis Na down	0.50	0.09
$\text{NaHSO}_4$ cis parallel	0.32	0.14
$\text{NaHSO}_4$ trans H down	0.22	0.73
$\text{NaHSO}_4$ trans Na down	0.44	0.11



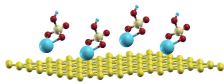
Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis Na down over a graphene sheet



Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis parallel to the graphene sheet

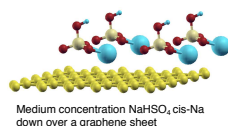
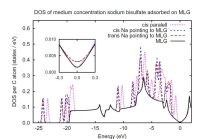


Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  trans H down over a graphene sheet

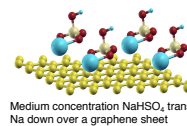


Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  trans Na down over a graphene sheet

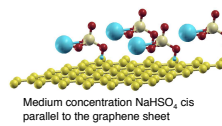
Medium concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
$\text{NaHSO}_4$ cis Na down	0.35	0.05
$\text{NaHSO}_4$ cis parallel	0.10	0.09
$\text{NaHSO}_4$ trans Na down	0.54	0.04



Medium concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis-Na down over a graphene sheet



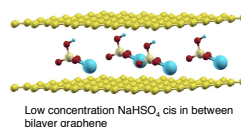
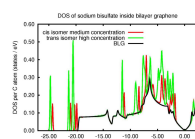
Medium concentration  $\text{NaHSO}_4$  trans Na down over a graphene sheet



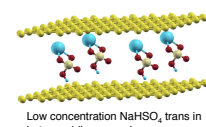
Medium concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis parallel to the graphene sheet

## Bilayer Graphene

Low concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
$\text{NaHSO}_4$ cis	0.22	0.14
$\text{NaHSO}_4$ trans	0.01	0.18

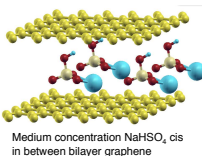
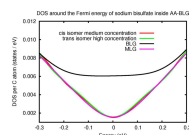


Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis in between bilayer graphene

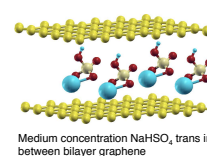


Low concentration  $\text{NaHSO}_4$  trans in between bilayer graphene

Medium concentration	Binding Energy (eV)	Charge transfer (e)
$\text{NaHSO}_4$ cis	0.33	0.09
$\text{NaHSO}_4$ trans	0.13	0.10



Medium concentration  $\text{NaHSO}_4$  cis in between bilayer graphene



Medium concentration  $\text{NaHSO}_4$  trans in between bilayer graphene



# Wave packet revivals in graphene nanostructures

I.G. AYALA<sup>a</sup>, T. GARCÍA<sup>b</sup>, N.A. CORDERO<sup>c</sup> AND E. ROMERA<sup>d</sup>

<sup>a</sup> University of Burgos. Physics Department.  
E-mail: isagomez@ubu.es

<sup>b</sup> University of Granada. Department of Electronics and Computer Technology.  
E-mail: trinidad.gcia@gmail.com

<sup>c</sup> University of Burgos. Physics Department.  
E-mail: ncordero@ubu.es

<sup>d</sup> University of Granada. Dept Física Atómica Molecular y Nuclear  
E-mail: eromera@ugr.es



## Abstract

Graphene (a one-atom-thick graphite monolayer) has attracted a lot of attention in recent years from both theoretical and experimental points of view due to its extraordinary mechanical, electronic and transport properties. These properties are due to the honeycomb-like geometry of the carbon atoms that, for instance, makes this material a zero-band-gap semi conductor. Besides, the dispersion relation at low energies for the electrons in this system does not obey the typical parabolic band structure but a conical one that translates into electrons behaving like massless Dirac fermions.

The quantum evolution of wave functions in confined systems exhibits some interesting properties. One of them is the revival of the wave packet. Revivals appear when wave packets return in their temporal evolution to a shape that is very similar to the initial shape. Assuming an initial wave packet that is a superposition of eigenstates sharply peaked around some level, this wave packet evolves oscillating classically with a period  $T_{cl}$  and spreading out until the delocalization is so big that the packet nearly collapses. But at a later time the packet starts to regenerate itself and finally reaches a state in which it recovers approximately its initial shape. The time it takes for this phenomenon to occur depends on the energy eigenvalue spectrum. This regeneration is periodic and its period is called revival time  $T_{rev}$ .

We present examples of this kind of behaviour in small mono- and bi-layer graphene rings.

## Method

We construct the initial wavepacket as a linear combination

$$\psi_0(R, \phi) = \sum_m c_m \Phi_m(R, \phi) \quad (1)$$

centered around a given eigenvalue  $E_{m_0}$  with coefficients gaussianly distributed as

$$c_m = \sqrt{\frac{1}{\pi\sqrt{\sigma}}} e^{-\frac{(m-m_0)^2}{2\sigma}}.$$

Experimentally, there are proposals to populate these states with short light pulses.

Then we can write the temporal evolution of the initial wave-packet as

$$\psi_t(R, \phi) = \sum_m c_m \Phi_m(R, \phi) e^{iE_m t/\hbar}. \quad (2)$$

The study of the time-development of the wave-packet is often done in terms of the autocorrelation function, that is, the overlap of the initial state  $\psi_0$  (Eq. (1)) and its temporal evolution  $\psi_t$  (Eq. (2)):

$$A(t) = \langle \psi_0 | \psi_t \rangle = \int_0^{2\pi} \psi_0(R, \phi) \psi_t(R, \phi) d\phi. \quad (3)$$

If we consider expansion (1),  $A(t)$  can be written as:

$$A(t) = \sum_m |c_m|^2 e^{iE_m t/\hbar} \quad (4)$$

The occurrence of revivals corresponds to a complete overlap with the initial state, for which  $|A(t)|^2$  returns to its initial value.

## Approximations

We have used three different approximations for calculating the energy spectrum of the rings and then applied the method discussed in the previous section to calculate the revival time.

- A simplified zero-width model valid when the width  $W$  of the ring is much smaller than its radius  $R$ .
- An atomistic approximation based on the Local Density Approximation (LDA) to the Density Functional Theory (DFT).
- An atomistic approximation based on the Tight-Binding (TB) method.

## Results

Quantum Ring	$T_{cl}$ (s)	$T_{rev}$ (s)
Monolayer	$3.24 \times 10^{-13}$	$1.46 \times 10^{-10}$
Bilayer (K)	$4.21 \times 10^{-13}$	$3.22 \times 10^{-11}$
Bilayer (K')	$3.42 \times 10^{-13}$	$1.51 \times 10^{-10}$

Table 1: Zero-width approximation classical and revival times at the two isotropic valleys  $K$  and  $K'$  for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 50$  nm. The initial wave packets were built as a superposition of states Gaussianly distributed around  $E(m_0) \approx 200$  meV and with width  $\sigma = 13$ .

Quantum Ring	$T_{cl}$ (s)	$T_{rev}$ (s)
Monolayer	$4.54 \times 10^{-13}$	$2.95 \times 10^{-10}$
Bilayer (K)	$5.88 \times 10^{-13}$	$6.41 \times 10^{-11}$
Bilayer (K')	$4.79 \times 10^{-13}$	$2.96 \times 10^{-10}$

Table 2: Zero-width approximation classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 70$  nm. The initial wave packets were built as a superposition of states Gaussianly distributed around  $E(m_0) \approx 200$  meV and with width  $\sigma = 13$ .

Quantum Ring	$T_{cl}$ (s)	$T_{rev}$ (s)
Monolayer	$2.07 \times 10^{-13}$	$1.29 \times 10^{-11}$
Bilayer (AA stacking)	$1.28 \times 10^{-13}$	$2.39 \times 10^{-12}$
Bilayer (AB stacking)	$3.38 \times 10^{-13}$	$2.13 \times 10^{-11}$

Table 3: DFT classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 1.8$  nm and  $W = 0.8$  nm.

Quantum Ring	$T_{cl}$ (s)	$T_{rev}$ (s)
Monolayer	$1.06 \times 10^{-13}$	$4.11 \times 10^{-13}$
Bilayer (AA stacking)	$3.08 \times 10^{-13}$	$2.85 \times 10^{-12}$
Bilayer (AB stacking)	$1.50 \times 10^{-13}$	$1.28 \times 10^{-12}$

Table 4: TB classical and revival times for monolayer and bilayer graphene quantum rings with  $R = 1.8$  nm and  $W = 0.8$  nm.

## Conclusions

- Revival times increase with the radius of the disk in the zero-width approximation (In fact, the relation is linear).
- Revival times are different for monolayer and bilayer graphene rings and this fact could be used to distinguish bilayer from monolayer carbon nanostructures.
- Revival times are different for AA and AB stackings in bilayer graphene rings and this fact could be used to distinguish them.

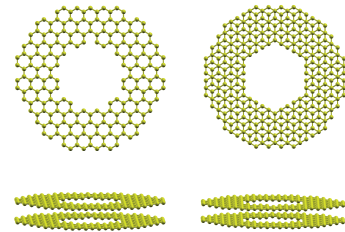


Figure 1: Bilayer graphene quantum rings with radius  $R = 1.8$  nm and width  $W = 0.8$  nm. The left panel shows AA stacking and the right one AB stacking

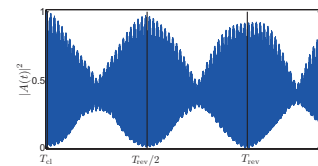


Figure 2: Time dependence of  $|A(t)|^2$  for a monolayer quantum ring with  $R = 50$  nm,  $W = 0.8$  nm.  $T_{cl} = 3.17 \times 10^{-13}$  s and  $T_{rev} = 1.46 \times 10^{-10}$  s.

**Interaction of water molecules with bilayer graphene nanoribbons.**I.G. Ayala<sup>1</sup>, R. Pis-Diez<sup>2</sup> and N.A. Cordero<sup>1</sup><sup>1</sup> *Physics Department, University of Burgos, Spain*<sup>2</sup> *CeQuinor, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina**ncordero@ubu.es*

One of the ways of producing graphene is the reduction of graphene oxide. In order to improve this process it is necessary to understand how oxygen and hydrogen atoms interact with the reactive areas (defects and edges) of graphene nanostructures.

We have simulated the interaction of water molecules with the edges of bilayer graphene nanoribbons using a Tight-Binding code (DFTB+). We have changed the water concentration and the kind of edge (zig-zag or armchair). Besides, we have studied the difference between using pure carbon nanoribbons and nanoribbons with their dangling bonds passivated with hydrogen atoms.

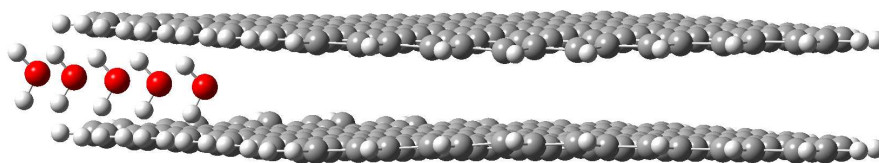


Figure 1: Water molecules close to a bilayer armchair graphene nanoribbon passivated with hydrogen atoms.

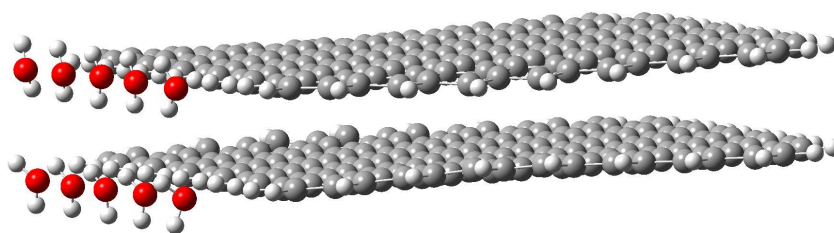


Figure 2: Water molecules on the edges of a bilayer armchair graphene nanoribbon passivated with hydrogen atoms.



## Interaction of water molecules with bilayer graphene nanoribbons.



Isabel G. Ayala<sup>1</sup>, R. Pis-Diez<sup>2</sup> and N.A. Cordero<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain  
<sup>2</sup> CeQuinor, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

[isagomez@ubu.es](mailto:isagomez@ubu.es)

One of the ways of producing graphene is the reduction of graphene oxide. In order to improve this process it is necessary to understand how oxygen and hydrogen atoms interact with the reactive areas (defects and edges) of graphene nanostructures.

We have simulated the interaction of water molecules with the edges of bilayer graphene nanoribbons using a Tight-Binding code (DFTB+[1]). We have changed the water concentration and the kind of edge (zig-zag or armchair). Besides, we have studied the difference between using pure carbon nanoribbons and nanoribbons with their dangling bonds passivated with hydrogen atoms.

In order to study different water concentrations, orientations and positions we have used different input geometries. All the geometries are bilayers and we have chosen AA stacking because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds.

For nanoribbons with their dangling bonds passivated with hydrogen atoms we have used a cluster model and for the pure carbon nanoribbons we have used a supercell model with the lateral dimensions of the supercells equal to 80 Å to avoid interactions between adjacent supercells along the  $x$  and  $z$  axis. The  $k$ -points in reciprocal space were selected following the Monkhorst-Pack scheme. The number of points for geometry optimizations and for energy calculations was  $1 \times 2 \times 1$ .

We have calculated equilibrium geometries and binding energies. We show the most stable configurations in the attached table.

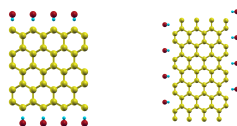
The binding energy per water molecule, is defined as:

$$E_b = \frac{E(\text{BGNR}) + nE(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{BGNR} + n\text{H}_2\text{O})}{n}$$

where  $E(\text{BGNR})$  is the energy of the bare bilayer graphene nanoribbon,  $E(\text{H}_2\text{O})$  is the energy of an isolated water molecule,  $E(\text{BGNR} + n\text{H}_2\text{O})$  is the energy of the final configuration and  $n$  is de number of water molecules in the cluster or in the supercell.

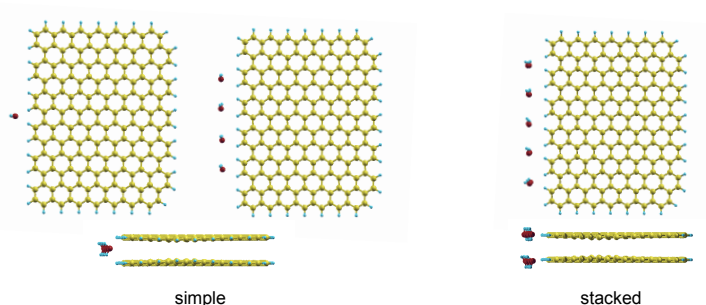
The graphics are generated with XCrysDen [2]

### Different nanoribbons edges: zig-zag or armchair

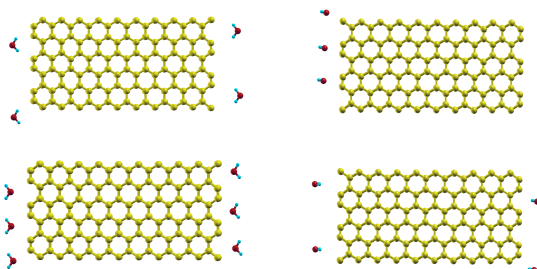


### Different water concentrations in nanoribbons with their dangling bonds passivated with hydrogen atoms.

Water configuration	TABLE	
	Water molecules per 380 Carbon atoms	$E_b$ (binding energy) (meV) per water molecule
simple	1	41.84
	2	70.32
	3	73.08
	4	106.11
stacked	2	46.27
	4	65.11
	6	91.21
	8	94.50
	10	104.25



### Different water concentrations, positions and orientations using pure carbon nanoribbons.



We have four different orientation, two different positions and three different concentrations. Some combinations of them are shown in the up figures.

#### Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish MICINN and the European Regional Development Fund (grant MAT2008-06483-C03-02) as well as from Junta de Castilla y Leon (grants GR23 and BU023A08 and BU327A11-2).

#### References

- [1] <http://www.dftb-plus.info/overview/>  
 [2] A. Kokalj; J. Mol. Graphics Modelling, 1999, Vol. 17,176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.

## Abstracts– 2013 EMN West Meeting

10:30 – 10:55 AM

B5: Surfactant effects in carbon nanostructures

Nicolas A. Cordero<sup>1</sup>, Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and Julio A. Alonso<sup>2</sup><sup>1</sup>Physics Department, University of Burgos, Burgos, Spain

Email: ncordero@ubu.es

<sup>2</sup>Department of Theoretical, Atomic and Optical Physics, University of Valladolid, Valladolid, Spain

One of the main problems that has hindered the industrial-scale use of carbon nanostructures is their insolubility in either water or organic solvents. There are basically three approaches to separate carbon nanostructures: chemical functionalization, sonication, and the use of surfactants. Functionalization often changes the properties of the nanostructures and sonication breaks them. Therefore surfactants seem to be the best way to obtain isolated carbon nanostructures in large quantities.

Among the best surfactants for carbon nanostructures are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS), and sodium polystyrene sulfonate (PSS), all of which have in common a sulfonic head group. Sulfuric acid itself is a good nanotube disperser and has been reported that mixed with chlorosulfuric acid it is capable of exfoliating graphene flakes from graphite. In order to explain the reason why these molecules are capable of separating carbon nanostructures it is necessary to understand how they interact with these nanostructures.

We have simulated using the Density Functional Theory (DFT) the interaction of three molecules containing a sulfonic group (sulfuric acid, sodium bisulfate and sodium butyl sulfate) with three carbon nanostructures (mono- and bi-layer graphene as well as a (5,5) carbon nanotube) [1-4]. We have calculated equilibrium configurations, electron transfers, binding energies, and densities of states. Our results show the way these molecules change the conduction properties of the nanostructures and how they can separate them.

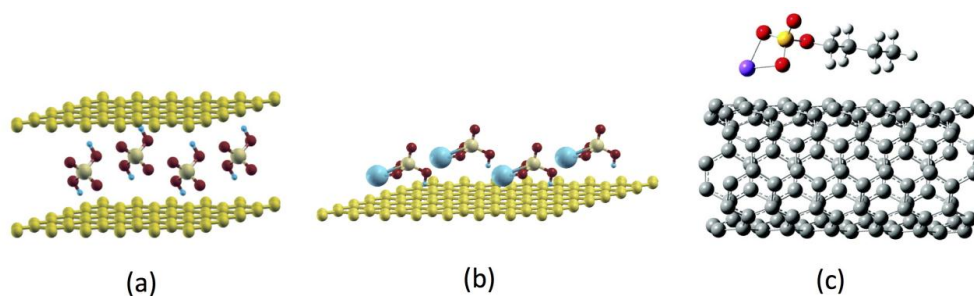


Fig1. Molecules with a sulfonic group interacting with carbon nanostructures: (a) sulfuric acid intercalated inside bilayer graphene, (b) sodium bisulfate adsorbed on monolayer graphene and (c) sodium dodecyl sulfate adsorbed on a (5,5) carbon nanotube.



## Behavior of different types of graphene nanoribbons with water molecules.



Isabel G. Ayala<sup>1</sup>, R. Pis-Diez<sup>2</sup> and N.A. Cordero<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physics Department, University of Burgos, C/ Villadiego s/n, E-09001 Burgos, Spain  
<sup>2</sup> CeQuinor, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

isaqomez@ubu.es

Graphene is the ideal candidate for the manufacture of next generation electronic devices because of its very high carrier mobility and quantum-hall effect. However, the absence of band-gap limits its usage for some purposes, like digital switching, where a high value of the on-off current ratio is an essential requirement. Fortunately, this limitation can be overcome by inducing quantum confinement and edge effects as in the case of narrow width graphene nanoribbons (GNRs) with controllable widths and smooth edges [1]. Therefore producing high quality GNRs at low cost and in a reproducible manner is a very interesting target nowadays.

Moreover, another issue of concern is that the synthesis of graphene by conventional methods involves the use of toxic chemicals and these methods usually result in the generation of hazardous waste and poisonous gases [2]. Therefore, there is a need to develop green methods to produce graphene by following environmentally friendly approaches. One process that involves such a material as water can be a good candidate for this aim.

We have used a Tight-Binding code (DFTB+) [3] to analyze the interaction of water molecules with the edges of bilayer graphene nanoribbons changing the water concentration and the molecules orientation, the nanoribbon width and the kind of edge, zig-zag or armchair.

In order to study different water concentrations, orientation and position we have used different input geometries. All the geometries are bilayers and we have chosen AA stacking because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds.

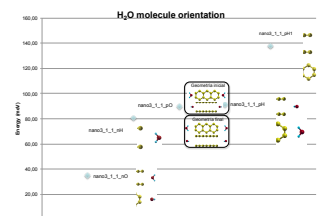
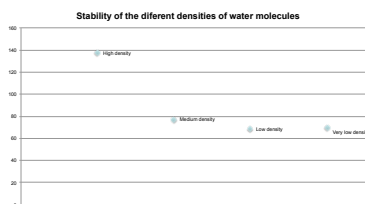
We have used a supercells equal to from 30 Å to 60Å to avoid interactions between adjacent supercells along the x and z axis. The k-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst-Pack scheme. The number of points for geometry optimizations and for energy calculations was different for each ribbon width, from 1,2,1 for to 1,16,1.

We have calculated equilibrium geometries and binding energies. The binding energy per water molecule is defined as:

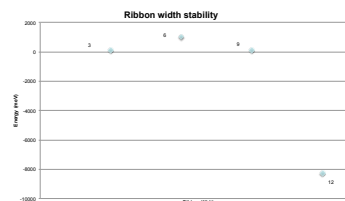
$$E = \frac{E(BNRG) + n E(H_2O) - E(BNRG + n H_2O)}{n}$$

where  $E(BNRG)$  is the energy of the bare graphene bilayer nanoribbon,  $E(H_2O)$  is the energy of the isolated water molecules and  $E(BNRG + n H_2O)$  is the energy of the final configuration and  $n$  is de number of water molecules in the cluster or in the supercell. Therefore, more positive energy, increased stability.

Then we show our general results. As we can see in the adjunct right graphics, geometry is more stable when the water molecule faces one of its hydrogen atoms toward the graphene sheet.

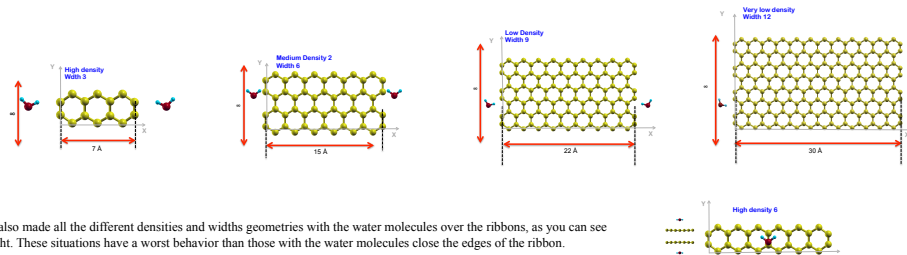


For this more stable geometry, we have studied the behaviors of different number of water molecules in the sheet's edges; the densest water the more stable geometry as we can see in the left draw.



The following parameter that we have changed has been the sheet width. We have use four different widths from 7 to 30 Å, and for all the densities of water the stability show a maximum between 15Å and 22Å.

The different geometries are show in the down graphics which are been generated by XCrysDen [4]



We have also made all the different densities and widths geometries with the water molecules over the ribbons, as you can see on the right. These situations have a worst behavior than those with the water molecules close the edges of the ribbon.

We are now studying the zig-zag edges ribbons and by the moment the orientation and the density of water molecules follow similar trends.

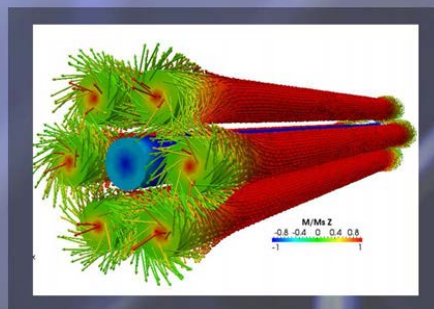
### Acknowledgments

We gratefully acknowledge financial support from the Spanish MICINN and the European Regional Development Fund (grant MAT2008-06483-C03-02) as well as from Junta de Castilla y Leon (grants GR23 and BU023A08 and BU327A11-2).

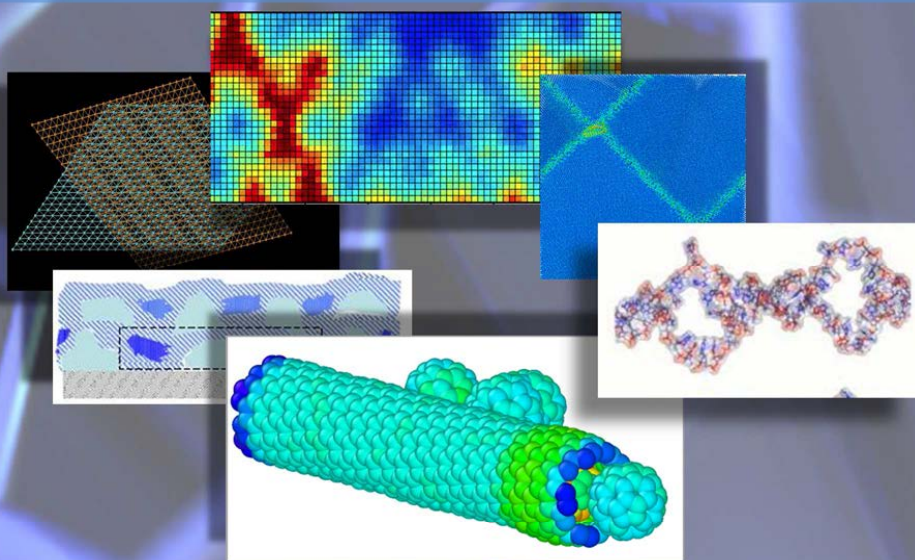
### References

- [1] T.S. Li, Y.C. Huang, M.F. Lin & S.C. Chang, Philosophical Magazine, **Conductance of bilayer graphene nanoribbons with different widths** (2010) 3177.
- [2] K. Samba Sivudu and Yashwant Mahajan, Centre for Knowledge Management of Nanoscience and Technology (CKMNT), **Mass production of high quality graphene: An analysis of worldwide patents** (2012) <http://www.nanowerk.com/>
- [3] <http://www.dftb-plus.info/overview/>
- [4] A. Kokalj: J. Mol. Graphics Modelling, 1999, Vol. 17,176--179. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.





## FIRST INTERNATIONAL MEETING OF THE MULTINANOMAT NETWORK



17<sup>th</sup> September 2013

Aula Romeros. Hospital del Rey  
UNIVERSIDAD DE BURGOS

*Organizer:* Advanced Materials, Nuclear Technology, Applied  
Nanotechnology Dept. University of Burgos. Dr. Santiago Cuesta López

Scientific Committee

Dr. Santiago Cuesta López (coordinator)  
Dr. Ricardo López Antón  
Dr. Roberto Serrano López  
Dr. Roberto Iglesias Pastrana  
Dr. Alfredo García-Arribas

Organizing Committee

Dr. Santiago Cuesta López (coordinator)  
Dr. Roberto Serrano López  
Ekhi Arroyo Fernández de Leceta  
Óscar Tapia Júdez



Ministerio de Economía  
y Competitividad  
Reference: MAT2011-15800-E.



UNIVERSIDAD DE BURGOS

Universidad  
de Burgos



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Universidad  
de Oviedo



UCLM

Universidad de  
Castilla La Mancha



Universidad  
del País Vasco

Universidad  
del País Vasco



Universidad  
Zaragoza

Universidad  
de Zaragoza



Universidad de Granada

Universidad  
de Granada

# FIRST INTERNATIONAL MEETING OF THE MULTINANOMAT NETWORK

17<sup>th</sup> September 2013. Aula Romeros. Hospital del Rey.  
UNIVERSIDAD DE BURGOS

**9:00 – 9:30** Registration

**9:30 – 11:00** Internal network meeting. Location: Meeting room I+D+I building. University of Burgos.

**11:00 – 11:15** Coffee break.

**11:15 – 11:45** *"DFT simulations of the structure, energetics and mobility of radiation-induced point defects in metallic systems"* Dr. Roberto Iglesias. Universidad de Oviedo.

**11:45 – 12:15** *"Computer Simulation of Surfactant Effects in Carbon Nanostructures"*  
Dr. Nicolás Cordero. Universidad de Burgos.

**12:15 – 12:45** *"Nanoscale issues of new metallic multilayers interfaces"*.  
Dr. Santiago Cuesta. Universidad de Burgos.

**12:45 – 13:15** *"Materials and devices for thin film-based magnetic microsensors"*.  
Dr. Alfredo García-Arribas. UPV/EHU.

**13:15 – 13:45** *"Nanoscale mechanical properties of metallic multilayers"*.  
Dr. Roberto Serrano. Universidad de Burgos.

**13:45 – 14:15** *"Relativistic Quantum Chemistry Methods for the study of the magnetic anisotropy: Lanthanide Ions"* Dr. Javier Luzón. Universidad de Zaragoza.

**14:30 – 16:00** Lunch.

**16:00 – 16:30** *"Multiscale modelling of radiation damage in nuclear materials"*.  
Ekhi Arroyo. Universidad de Burgos.

**16:30 – 17:00** *"Nanomagnetism in cluster-assembled materials"*. Dr. Juan Antonio González. UCLM.

**17:00 – 17:30** *"Exchange bias phenomena in Co-CoO Nanocomposites"*. Dr. Ricardo López. UCLM.

**17:30 – 18:00** *"Multi-scale modelling for multi-phase (nano-composite) polymeric materials"*.  
Dr. Wilco Verbeeten. Universidad de Burgos.

**18:00 – 18:30** *"The Nanoscience and the Nanotechnology: Simulation of new materials"*  
Dra. M. Begoña Torres. Universidad de Burgos.

**18:30 – 18:45** Coffee break.

**18:45 – 19:45** International Round Table. Invited lecturers: Dr. Paul Reip (Intrinsic Materials, UK);  
Delegation from Nanotechnology Industries Association (NIA); Delegation from Nanofutures; and IRELAC  
(Institut Interuniversitaire pour les Relations Entre L'Union Européenne, L'Amérique Latine et Les Caribes)

**21:30** Dinner.

**Organizer:** Advanced Materials, Nuclear Technology, Applied Nanotechnology University of Burgos.  
Dr. Santiago Cuesta López. Contact: Oscar Tapia, [otapia@ubu.es](mailto:otapia@ubu.es); Santiago Cuesta, [scuesta@ubu.es](mailto:scuesta@ubu.es)

#### Scientific Committee

Dr. Santiago Cuesta López (coordinator)

Dr. Ricardo López Antón

Dr. Alfredo García-Arribas

Dr. Roberto Iglesias

Dr. Roberto Serrano López

#### Organizing Committee

Dr. Santiago Cuesta López (coordinator)

Dr. Roberto Serrano López

Ekhi Arroyo Fernández de Leceta

Oscar Tapia Júdez



Ministerio de Economía  
y Competitividad  
Reference: MAT2011-15800-E.



Universidad  
de Burgos



Universidad  
de Oviedo



Universidad de  
Castilla La Mancha



Universidad  
del País Vasco



Universidad  
de Zaragoza



Universidad de Granada

Universidad  
de Granada



## COMPUTER SIMULATION OF SURFACTANT EFFECTS IN CARBON NANOSTRUCTURES

Nicolás A. Cordero<sup>1\*</sup>, Isabel G. Ayala<sup>1</sup> and A. Bol<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physics Department. University of Burgos. EPS. C/ Villadiego s/n, E-09001. Burgos (Spain).

\*Contact: [ncordero@ubu.es](mailto:ncordero@ubu.es),

### Abstract

We present results from the computational simulation of the interaction of some surfactant molecules with carbon nanostructures. We have studied the way sulfuric acid, sodium bisulfate, sodium butyl sulfate and chlorosulfonic acid molecules interact with monolayer and bilayer graphene as well as with a (5,5) single-walled carbon nanotube.

Our results show the role the presence of sodium or chlorine atoms in the sulfonic head of the surfactant molecules plays in easing the separation of the carbon nanostructures thus explaining their surfactant effect.

Keywords: Carbon nanostructures, Surfactants, Computer simulation, DFT.

## 1 INTRODUCTION

The outstanding mechanical, electronic, and transport properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and graphene have led to an enormous interest in them from both fundamental and technological points of view. Nevertheless the large-scale industrial use of these nanostructures has been hindered by a technological problem: These carbon nanostructures are usually produced in bundles held together by van der Waals forces and have to be disentangled in order to separate them. The problem is their insolubility in either water or organic solvents. Both mechanical and chemical methods can be used to disperse these structures in a liquid environment. These methods can be grouped in three categories: sonication, chemical functionalization, and dispersion with surfactants. Sonication can break the nanotubes, while functionalization can modify the surface of the nanostructures and affect their electrical, mechanical, and optical properties. The use of surfactants appears then as the most appealing alternative. Among the best surfactant molecules for dispersing SWCNTs are sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (NaDDBS), and sodium polystyrene sulfonate. All of them have in common a sulfonate head group with a Na atom. Sulfuric acid itself is a good nanotube disperser, the proposed reason being the protonation of SWCNTs by this acid. We have thus studied the interaction between sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ), sodium bisulfate ( $NaHSO_4$ ), sodium butyl sulfate ( $NaSO_4-C_4H_9$  or NaBS) and chlorosulfonic acid ( $HClSO_3$ ) molecules with monolayer graphene (MLG), bilayer graphene (BLG) and a (5,5) SWCNT.

## 2 METHODOLOGY

We have used the local density approximation (LDA) to the Density Functional Theory (DFT) as implemented in DACAPO (<https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/Dacapo>). We have chosen LDA because it works better than gradient corrected approximations (GGAs) for graphitic systems. We have calculated equilibrium geometries, binding energies, charge transfers, and densities of states (DOS) for different concentrations and orientations of the surfactant molecules considered.

DACAPO uses supercells and a plane wave basis set for the valence electrons, while the valence-core interactions are described with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. We have used a plane wave cutoff of 350 eV and a density cutoff of 500 eV. Total energies were converged to  $10^{-5}$  eV and all atomic positions were relaxed until the Cartesian forces on each atom were below 0.05 eV/Å.

To study different concentrations we have used different supercells. For bilayer graphene geometries we have chosen simple hexagonal or AA stacking instead of AB stacking (the usual Bernal structure found in graphite) because this arrangement is often present in graphite intercalation compounds and in particular in sulfuric acid intercalated graphite. This stacking is also found in epitaxially grown graphite, in carbon nanofilms grown from graphite oxide and in some finite BLGs. In any case the stacking selected to study the problem is not crucial since all BLGs have nearly the same binding energy and electron band structure when the separation between the layers is greater than 4 Å. The cells used to study the intercalation of surfactant molecules inside BLG are similar to those for MLG but with two graphene layers in them.

The k-points in reciprocal space were selected following the Monkhorst–Pack scheme. The number of points for geometry optimizations as well as for energy and charge transfer calculations was reasonable but to calculate the density of states these numbers were increased sometimes as much as twelve-fold in order to get smooth densities. Electron transfers from the carbon nanostructures to the surfactant molecules were determined by a Mulliken population analysis. This analysis does not give reliable absolute values for the charge transfer but it is suitable for comparison of relative values.

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Sulfuric acid and monolayer graphene

We have performed DFT calculations on the interaction between sulfuric acid and graphene [1], studying different acid coverages ranging from low coverage to a bilayer. Except for low coverage, the sulfuric acid molecules are in their trans configuration with one hydrogen atom pointing towards a carbon atom of the graphitic sheet. A net transfer of electronic charge from graphene to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is observed in all cases, confirming indirect evidences from experiments on nanotubes in sulfuric acid solution, but the semimetallic character of graphene is not affected as can be seen in Fig. 1. The magnitude of the charge transfer per sulfuric acid molecule diminishes as the coverage increases, since the interactions among sulfuric acid molecules and their competition for charge become more important. This change in charge transfer translates into a small increase in the distance between the graphene layer and the acid molecules as the acid coverage grows. Finally, when there are enough  $\text{H}_2\text{SO}_4$  molecules to form a bilayer on top of graphene, the arrangement of the acid molecules resembles that of the low temperature sulfuric acid crystal, indicating  $\text{H}_2\text{SO}_4$  crystal growth templated by graphene.

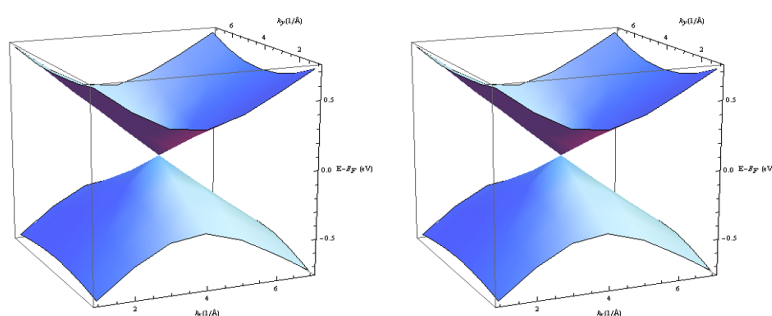


Fig. 1: Top of the valence band and bottom of the conduction band of monolayer graphene around the K point with (right panel) and without (left panel) one layer of sulfuric acid. The Fermi energy  $E_F$  is taken as the energy origin.

### 3.2 Sulfuric acid and bilayer graphene

We have studied the interaction of sulfuric acid with bilayer graphene [2]. The adsorption of the acid does not change the interlayer distance in BLG but the intercalation substantially expands this interlayer distance. This separation of the graphene layers decouples them and the system changes from a semimetal to a zero band gap semiconductor like MLG as can be seen in Fig. 2. The intercalation of the acid makes it easier to pull apart the bilayer to exfoliate monolayer graphene. This justifies the surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of graphene layers from graphite and on the dispersion of carbon nanotubes. The surfactant effect of sulfuric acid on other graphitic-like carbon nanostructures should be similar.

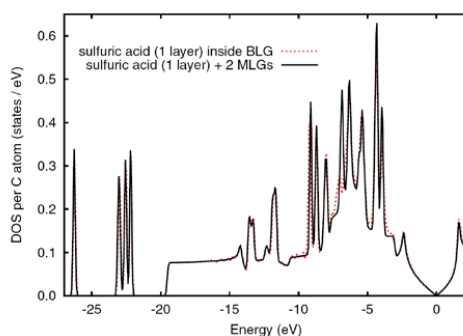


Fig. 2: Densities of states per C atom of one layer of sulfuric acid intercalated inside bilayer graphene (dashed lines). The sum of the densities of states per C atom of two isolated graphene monolayers plus the DOS of one layer of sulfuric acid (solid line) is given for comparison. The Fermi energy is taken as energy origin.

### 3.3 Sodium bisulfate and monolayer graphene

We have studied the adsorption of sodium bisulfate on MLG [4]. This adsorption of  $\text{NaHSO}_4$  does not alter its unusual electrical conducting properties (it is a zero-band-gap semiconductor) when the concentration is low (there are H atoms pointing to the surface) but when the concentration increases (in this case there are only Na atoms facing the graphene sheet) the system becomes a very weak conductor as can be seen in Fig. 3.

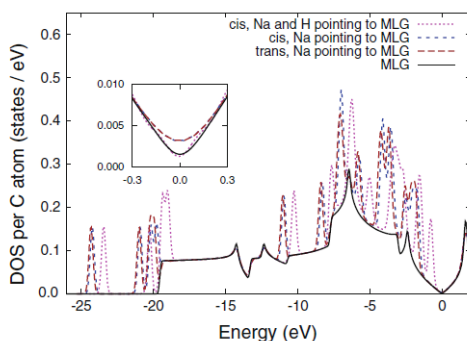


Fig. 3: Density of states per C atom of sodium bisulfate intercalated inside BLG. The Fermi energy has been chosen as energy origin. The DOS of an isolated graphene layer and of a bilayer are given as a reference. The inset shows the region around the Fermi energy in more detail.

### 3.4 Sodium bisulfate and bilayer graphene

In order to understand the surfactant effect of molecules with a sulfuric head containing a sodium atom we have calculated the interaction of  $\text{NaHSO}_4$  intercalated in between two graphene layers [4]. The intercalation of sodium bisulfate molecules inside BLG is energetically favorable and easier than the intercalation of sulfuric acid in the same system. When the salt concentration is high the protonation of the graphene layers diminishes. This means that graphene–salt interaction is very small and it is easy to exfoliate one of the graphene layers. We show in Fig. 4 the DOS for the four high concentration configurations studied. When the concentration is low there is some coupling between the two graphene sheets. The DOS around the Fermi energy for the cis isomer is very close to that of MLG but the DOS does not vanish at the Fermi energy. In the case of the trans conformer the DOS around the Fermi energy is very similar to that of BLG indicating that there is electrical coupling between the two sheets. The situation changes when the sodium bisulfate concentration is high. The DOS around the Fermi energy for both isomers is the same as that of an isolated MLG proving that the two graphene layers are completely decoupled.

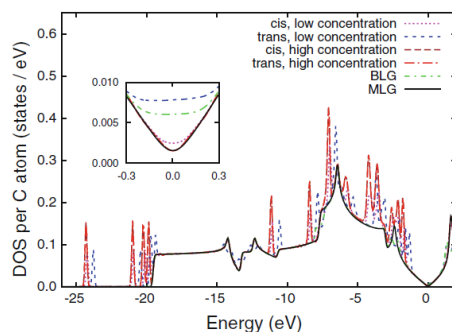


Fig. 4: Density of states per C atom of sodium bisulfate intercalated inside BLG. The Fermi energy has been chosen as energy origin. The DOS of an isolated graphene layer and of a bilayer are given as a reference. The inset shows the region around the Fermi energy in more detail.

### 3.5 Sulfuric acid, sodium bisulfate and sodium butyl sulfate molecules on a (5,5) single-walled carbon nanotube

We have studied the interaction of sulfuric acid, sodium bisulfate, and sodium butyl sulfate molecules with a (5,5) SWCNT [4]. The interaction does not affect the geometrical structure of the nanotube. The binding energies are large enough for the adsorbed molecules to act as surfactants. But these energies are at the same time small enough for the nanotube to be easily cleaned afterwards. There is electronic charge transfer from the nanotube to the adsorbed molecule, but the interaction cannot be completely understood only in terms of the global charge transfer. It is necessary to consider the charge transfer to the atoms close to the tube and the number of oxygen atoms not far from it. When these molecules are adsorbed on the tube there is protonation of the latter. In spite of the curvature, the results for sulfuric acid are similar to those previously obtained for its interaction with graphene. Binding energy and charge transfer are bigger for the cis conformer than for the trans conformer. Besides, the DOS of the tube close to the Fermi energy is not affected by the presence of the acid. In the case of sodium bisulfate three equilibrium configurations have been studied. Once again, there is protonation of the tube and the cis isomer is more tightly bound than the trans isomer, but a new feature appears: The presence of a sodium atom pointing to the tube increases the DOS in the region close to the Fermi energy. This feature also appears in the case of sodium butyl sulfate as shown in Fig. 5. When the alkyl tail is pointed to the tube there is no change in the DOS near the Fermi energy but when the molecule head is close to the tube (independently of the molecule orientation) this DOS enhancement is observed. This fact could play a role in molecules with a sodium atom in a sulfonate head being better nanotube surfactants than those with a hydrogen atom in its place.

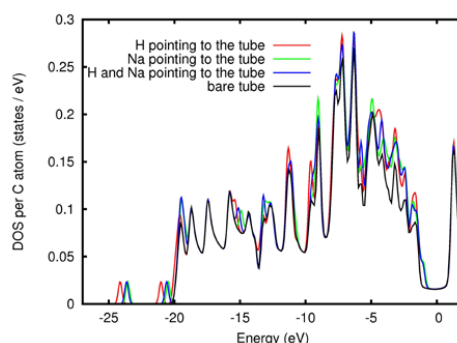


Fig. 5: Density of states for a sodium butyl sulfate molecule adsorbed on a (5,5) carbon nanotube with different orientations: tail H atom pointing to the tube (red), Na atom pointing to the tube (green), and aligned with the tube (blue). The DOS of the bare tube is given in black as a reference. The Fermi energy is taken as energy origin.

### 3.6 Chlorosulfonic acid and monolayer graphene

We have studied the interaction of chlorosulfonic acid molecules with MLG [5]. Our results indicate that the orientation of the molecules is similar to that of the trans isomer of sulfuric acid (i.e. the hydrogen atom points to the graphene sheet). This fact seems to indicate that the mechanism by which these molecules act as surfactants for carbon nanostructures should be similar to that previously described for sulfuric acid or sodium bisulfate. Nevertheless a more detailed analysis of charge transfers, binding energies and densities of states is needed to confirm this hypothesis.

## 4 CONCLUSIONS

Our results show that:

- Binding energies are large enough for the molecules to act as surfactants but small enough to be easily cleaned afterwards.
- There is always protonation of the carbon nanostructure but there is no global direct relation between charge transfer and binding energy.
- Intercalation of some molecules leads to a decoupling of the two graphene sheets in bilayer graphene.
- The presence of sodium atoms pointing to the carbon nanostructure increases the DOS close to the Fermi energy.
- The intercalation energy is bigger for sodium bisulfate than for sulfuric acid. This means salt intercalation is easier than acid intercalation and this explains why molecules with a sodium atom in their sulfuric head are better surfactants.
- Chlorosulfonic acid seems to work in a way similar to sulfuric acid and sodium bisulfate.

## REFERENCES

- [1] N.A. Cordero and J.A. Alonso, The interaction of sulfuric acid with graphene and formation of adsorbed crystals, *Nanotechnology* 18 (2007) 485705.
- [2] I.G. Ayala, N.A. Cordero and J.A. Alonso, Surfactant effect of sulfuric acid on the exfoliation of bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 165424.
- [3] I.G. Ayala and N.A. Cordero, Interaction of sodium bisulfate with mono- and bi-layer graphene, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1071.
- [4] N.A. Cordero and J.A. Alonso, Interaction of Surfactants Containing a Sulfuric Group with a (5,5) Carbon Nanotube, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17249.
- [5] A. Bol, I.G. Ayala and N.A. Cordero, Interaction of chlorosulfonic acid with monolayer and bilayer graphene, manuscript in preparation (2013).

... al resto de mi querida familia. A mi madre, por razones obvias y porque me ha dado cobijo y me ha cuidado durante muchos años “entre clase y clase”, a mi hermana Carmen, cercana en la distancia, a Jesús, que me marcó el camino, a Virginia y a Alina, que se lo han alegrado a él, a la entrañable familia del norte, Sara, Daniel y Dina y a todas y todos los riojanos cercanos que con su barullo continuo han arropado mi silencioso trabajo.