



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE CÚMULOS DE
ORO SOBRE GRAFENO**

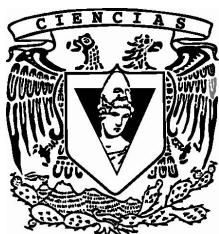
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA



DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de datos del jurado

1. Datos del alumno.

Miralrio

Pineda

Alan Joel

56 08 46 59

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

303061577

2. Datos del Asesor.

Dr

Luis Enrique

Sansores

Cuevas

3. Datos del sinodal 1

Dr

Alipio Gustavo

Calles

Martínez

3. Datos del sinodal 2

Dr

Luis Fernando Magaña

Magaña

Solís

3. Datos del sinodal 3

Dra

Bertha

Molina

Brito

3. Datos del sinodal 4

Fis

María Luisa

Marquina

Fábrega

3. Datos de la tesis.

Estructura electrónica de cúmulos de oro sobre grafeno

123 p

2011



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
Secretaría General
División de Estudios Profesionales

Votos Aprobatorios

DR. ISIDRO ÁVILA MARTÍNEZ
Director General
Dirección General de Administración Escolar
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

Estructura electrónica de cúmulos de oro sobre grafeno

realizado por **Miralrio Pineda Alan Joel** con número de cuenta **3-0306157-7** quien ha decidido titularse mediante la opción de tesis en la licenciatura en **Física**. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Propietario Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Propietario Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas
Tutor

Suplente Dra. Bertha Molina Brito

Suplente Fís. María Luisa Marquina Fábrega

Atentamente,

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Ciudad Universitaria, D. F., a 11 de febrero de 2011

EL JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

MAG/CZS/cigs

Agradecimientos

Antes que todo quiero agradecer a mi familia, en primer lugar a mis papás.

A mi mamá por siempre alentarme a seguir preparándome y por apoyarme en cuanto proyecto he emprendido.

A mi papá por apoyarme en mis estudios y enseñarme a trabajar incansablemente.

A mis hermanos, que de alguna forma me han ayudado cuando los he necesitado.

En especial mi hermana con la que he convivido toda mi vida, y a sus hijas por llenar la casa de alegría.

A las personas que han sido muy importantes en mi vida, sin ser directamente de mi familia me han apoyado por tantos años. Son mi segunda familia.

A mis amigos, con los cuales he compartido gran parte de mi vida. Algunos que me han sufrido por años, desde la secundaria y hasta la universidad.

Verdaderas amistades casi no se encuentran en la vida, espero siempre conservarlas

A mi asesor Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por brindarme su apoyo y tiempo en la dirección de este trabajo, su ayuda es invaluable.

A mis sinodales, los Drs. Alipio Gustavo Calles Martínez y Luis Fernando Magaña solis, la Dra. Bertha Molina Brito y la Fís. María Luisa Marquina Fábrega. Por sus correcciones y comentarios sobre este trabajo, gracias por su apoyo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Investigaciones en Materiales por ser los lugares donde me he desarrollado académicamente y que me han permitido llegar a la conclusión de este trabajo.

(La revelación o el relojero, Remedios Varo, 1955)



Un relojero sentado a su mesa está rodeado de relojes de pared que marcan todos la misma hora, pero dentro de cada uno hay un mismo personaje vestido en cada caso con un traje de diferente época. Repentinamente por la ventana entra girando un disco que el relojero mira, según Varo, “con una expresión de asombro e iluminación” por que es una “revelación” que le da una visión fundamentalmente nueva de cómo funciona el tiempo. El relojero representa “el tiempo ordinario nuestro” y todos los relojes funcionan dentro del sistema newtoniano de un “universo de relojería”, un sistema de absolutos en el que el flujo del tiempo es uniforme e inmutable. Por lo tanto, aunque las figuras van vestidas con trajes de diferentes épocas, la hora es exactamente la misma en todos los relojes. La “revelación” que ha cogido al relojero por sorpresa, y que ha hecho que sus repuestos vayan a parar al suelo, representa la revelación de Einstein de que el tiempo es relativo. Puesto que cada observador en cada lugar lo experimenta de diferente manera, de acuerdo con su cuadro de referencias, el tiempo no es un momento fijo que pueda quedar atrapado en un reloj. Al relojero aceptar esta idea tiene que resultarle sumamente difícil pues es un reto a la premisa fundamental de su oficio. Pero, a diferencia del obstinado botánico que no puede admitir que una planta de su laboratorio se le escape a su control, el relojero, aunque asombrado, mira abiertamente hacia el reto. Por lo tanto, en esta obra, en vez de ridiculizar la miopía o la arrogancia o la demencia de la rigidez científica, lo que hace la pintora es encomiar la ciencia en su aspecto más satisfactorio, es decir, como una disciplina creativa abierta a lo Maravilloso*.

Я сделаю уравнений стихи и слова искусства.

* Kaplan, Janet A. (1999). Viajes Inesperados, el Arte y la Vida de Remedios Varo. México: Ediciones Era (pp 174-175).

Índice

<i>Introducción</i>	<i>1</i>
1 <i>Conducción en sólidos</i>	3
1.1 Ecuación de Schrödinger.	3
1.2 Modelo del electrón casi libre.	4
1.3 Densidad de estados.	6
1.4 Electrón en potencial periódico.	8
1.5 Aproximación de masa efectiva.	12
1.6 Estructura electrónica.	14
1.7 Teoría de bandas.	18
Teoría clásica:	23
1.8 Modelo de Drude.	23
1.9 Conductividad en la ecuación de Boltzmann	24
1.10 Efecto Hall	28
Teoría cuántica:	30
1.11 Fórmula de Landauer.	30
1.12 Dimensiones características de transporte.	33
2 <i>Teoría DFT</i>	35
2.1 Problema de N cuerpos.	35
2.2 Hamiltoniano molecular.	36
2.3 Soluciones aproximadas.	37
2.4 Teorema de Hohenberg – Kohn.	38
2.5 Ecuaciones de Kohn Sham.	38
2.6 Funcionales y funciones base	40
2.7 Gaussian 03 y Gaussview 5.	44
3 <i>Grafeno</i>	46
3.1 Antecedentes.	46
3.2 Propiedades elementales.	47
3.3 Estructura de bandas y masa efectiva.	48
3.4 Densidad de estados y número de modos.	50
3.5 Conductancia.	52
3.6 Efectos de la geometría y la curvatura.	53
4 <i>Resultados</i>	58
4.1 Modelos de grafeno y de cúmulos Au _n .	58
4.2 Cúmulos de oro.	60

4.3	Grafeno	66
4.4	Cúmulos Au_n + grafeno.	83
4.5	Deformaciones y cambio en la resistividad.	108
5	<i>Conclusiones</i>	123
	<i>Bibliografía</i>	124

Introducción

Objetivo: En este proyecto se pretende abordar el estudio de la estructura electrónica de nanocúmulos de oro, grafeno aislado y cúmulos de oro sobre grafeno. También estudiar sus deformaciones respecto de las estructuras propias de los materiales puros y la influencia de estas sobre las propiedades de conducción eléctrica en el grafeno.

Resumen: El proyecto de tesis se elaboró en el área de simulación de materiales, por lo cual los estudios de esta tesis están basados en cálculos numéricos. El estudio de las estructuras electrónicas se hizo por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), esto debido a su amplia aplicación en la ciencia de materiales y a sus buenos resultados.

El programa computacional que se usó para estos estudios fue Gaussian, en su versión 03, debido a que es un paquete de cálculo en estructuras moleculares y sistemas periódicos ampliamente usado, que además cuenta con gran cantidad de referencias y estudios basados en él.

El método DFT utilizado fue el de funcionales híbridos, con funcionales de tipo gradiente-correctado, también llamados no locales. Se usaron los más conocidos: B-LYP, siendo este la combinación de los funcionales de Becke (1988) y Lee- Yang-Parr, y los funcionales de Perdew-Wang (1991), ambas en la formulación de tres parámetros de Becke conocidos dentro de Gaussian como B3-LYP y B3PW91 respectivamente.

Las estructuras de grafeno aislado se formaron por 4x4 anillos de carbono y 6x6 respectivamente, se consideraron tres geometrías diferentes. Se analizó primeramente las propiedades de su estructura electrónica, como son: HOMO, LUMO, brechas energéticas y longitudes de enlace. Los estudios anteriores se repitieron en cúmulos Au_n ($n=1,2,3$ y 4) en varias geometrías.

Se usaron las geometrías optimizadas de las estructuras aisladas de grafeno y Au_n para estudiar las interacciones en estado base entre ambas, al ubicar los cúmulos sobre el plano de grafeno y después re-optimizar la geometría

Finalmente se estudió la influencia de los cúmulos Au_n en la resistividad del grafeno, debido a la deformación de su superficie y su posible impacto en otras características del material.

Fundamentación: En algunos nanomateriales la contribución electrónica a las propiedades de transporte como la conductividad eléctrica y térmica están dominadas por conducción de tipo balístico, ya que los electrones pueden ir de un extremo de la nanopartícula a la otra sin sufrir dispersiones considerables. Esto se debe a que el camino libre medio es mayor que el tamaño de la nanopartícula. Uno de estos materiales es el caso de nanopartículas de grafeno. En particular, la industria de la microelectrónica tiene como meta aumentar la densidad de dispositivos, para esto se llevan a cabo esfuerzos importantes para la miniaturización de la tecnología actual.

En los últimos años se han encontrado materiales con comportamientos muy diferentes en su escala nanométrica, a los mismos materiales en bulto. El grafeno descubierto experimentalmente en 2004 es el caso límite de una película de grafito, siendo una capa bidimensional de carbono. Este material es un buen candidato en la búsqueda de sustitutos para los materiales electrónicos actuales, que presentan serias limitaciones en la miniaturización de dispositivos.

Por otro lado, la investigación de nanocúmulos metálicos ha abierto nuevas posibilidades en la investigación de las propiedades electrónicas de los materiales, los cuales se sabe su comportamiento en bulto. Las propiedades de nanocúmulos muestran ser muy diferentes a sus análogos macroscópicos. Un elemento que siempre ha sido de interés en la investigación de electrónicos es el oro, al ser un buen conductor eléctrico en el material en bulto, y por esto un componente fundamental en dispositivos.

La investigación en conjunto de los materiales ya señalados es relevante, ya que sus características electrónicas se pueden ver mutuamente afectadas, y puede ser de interés conocer los alcances de estos efectos.

1 Conducción en sólidos

1.1 Ecuación de Schrödinger.

En 1900 Planck introduce la constante que lleva su nombre, dando paso a la cuantización de la energía en la radiación del cuerpo negro. En 1905 Einstein propone el término “cuanto de luz”, esto quiere decir que la luz transfiere energía en cantidades discretas, dadas por la expresión:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.1)$$

Donde se relaciona la energía del fotón (cuanto de luz) en el efecto fotoeléctrico con su frecuencia lineal ν , además por medio de su frecuencia angular $\omega = 2\pi\nu$ y de la constante reducida de Planck $\hbar = h(2\pi)^{-1}$.

Una propiedad fundamental de los electrones además de la energía, es el momento. Louis de Broglie en 1923 presentó su hipótesis bajo la cual toda la materia posee tanto características corpusculares como ondulatorias, siendo posible asociar en general una longitud de onda a todas las partículas conocidas. El momento de la partícula se relaciona a una longitud de onda por la siguiente igualdad:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

Reescribiendo lo anterior en términos del número de onda $k = 2\pi\lambda^{-1}$ obtenemos $p = \hbar k$, esto lo podemos generalizar para el momento en la dirección de propagación, por medio del vector de onda \mathbf{k} , obteniendo*:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (1.3)$$

Esto nos indica que el comportamiento ondulatorio de los electrones está directamente relacionado con su momento.

Podemos escribir la energía cinética en función del vector de onda como:

$$E_{\text{cinética}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.4)$$

La velocidad de grupo para los electrones podemos escribirla en términos de la relación de dispersión $E(k)$, en la siguiente forma:

usando (1.1)
$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) \quad (1.5)$$

En general en tres dimensiones podemos escribirlo como:

* Ashcroft N. & N. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt (1976).

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (1.6)$$

De manera semiclásica podemos escribir las ecuaciones de movimiento de la siguiente forma:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (1.7)$$

La ecuación dinámica en este nuevo formalismo la formuló Schrödinger en 1926 en términos del operador hamiltoniano y de la función de estado (onda) del sistema:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.8)$$

1.2 Modelo del electrón casi libre.

En una primera aproximación para el comportamiento de los electrones en un material estos se pueden suponer como partículas libres confinadas, que no sufren fuerzas dentro del material que los contiene.

Supongamos un cubo de dimensiones L de cada lado, con una partícula que no sufre fuerzas salvo por las paredes impenetrables que limitan el cubo. El potencial V será entonces

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{si } x, y, z \geq L, x, y, z \leq 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

De lo anterior, el hamiltoniano del sistema dentro de la caja será solo el operador de energía cinética, quedando la ecuación de Schrödinger siguiente:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad x, y, z \in (0, L) \quad (1.10)$$

Resolviendo por el método de separación de variables al suponer $\Psi(x, y, z) = \Psi_1(x)\Psi_2(y)\Psi_3(z)$. El sistema entonces tiene las funciones de estado:

$$\Psi_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (1.11)$$

Para este sistema se tienen energías permitidas

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar \pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.12)$$

Haciendo la sustitución $k_{x,y,z} = n_{x,y,z} \pi L^{-1}$ donde $k_{x,y,z}$ son las componentes del vector de onda, de magnitud k . Obtenemos la expresión:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.13)$$

Supongamos un espacio cartesiano en las coordenadas (k_x, k_y, k_z) donde cada punto representa un estado estacionario ocupado por una partícula, a este espacio lo denominaremos *espacio k*. Tomemos el volumen ocupado más pequeño, el volumen ocupado por cada electrón será $(2\pi / L)^3$.

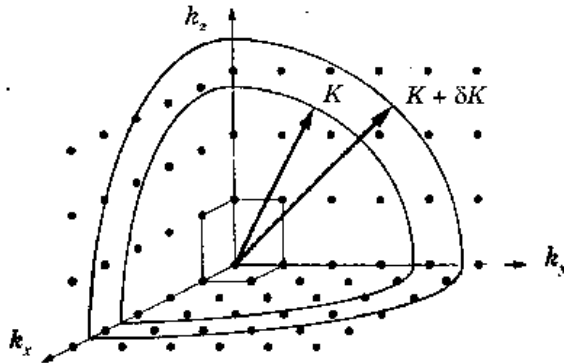


Fig. 1-1 Diagrama de estados permitidos en un espacio k.

Suponiendo ahora un sistema conformado por N electrones podemos suponer con buena aproximación que los estados se encuentran contenidos dentro de una esfera de radio K_F y con volumen $4\pi K_F^3 / 3$, de aquí el número de estados puede igualarse como:

$$\frac{2(4\pi K_F^3 / 3)}{(2\pi / L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} K_F^3 = N \quad (1.14)$$

Donde $V=L^3$ y el 2 que multiplica en el primer término se debe a que en cada estado pueden estar dos electrones con espines diferentes.

Despejando finalmente se puede obtener la expresión para el radio K_F en términos del número total de electrones y del volumen real donde están contenidos.

$$K_F^3 = \frac{3\pi^2 N}{V} \quad (1.15)$$

La superficie en el espacio k que separa los estados ocupados de los desocupados es llamada *superficie de Fermi*, en nuestro caso la esfera de radio K_F . La energía E_F del último estado ocupado es llamada *energía de Fermi*, que puede ser calculada como:

usando (1.13)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (1.16)$$

También podemos encontrar la *velocidad en la superficie de Fermi*

usando (1.3)

$$v_F = \left(\frac{\hbar K_F}{m} \right) = \left(\frac{\hbar}{m} \right) \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (1.17)$$

1.3 Densidad de estados.

Se puede encontrar la expresión para el número de estados ocupados por intervalo de energía. La *densidad de estados* $D(E)$. Donde:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \quad (1.18)$$

El número de estados con energías menores o iguales a E en el modelo del electrón casi libre es:

usando (1.16)

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (1.19)$$

Derivándola en la energía se obtiene la densidad de estados siguiente:

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.20)$$

De la expresión anterior podemos definir la densidad de estados por unidad de volumen

$$n_{3D}(E) = \frac{D(E)}{V} = \frac{m\sqrt{2mE}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (1.21)$$

El resultado anterior se obtuvo para el caso de 3D, pero también es posible encontrar expresiones para dimensiones más bajas*. En general, para $d = 1, 2, 3$ dimensiones, la densidad de estados se puede determinar al calcular:

$$n_{dD}(k) = 2 \frac{dV_d(k)}{(2\pi)^d} \quad (1.22)$$

Donde $dV_d(k)$ es el elemento de volumen de la d -esfera en el espacio k , el factor 2 que multiplica es debido al espín y finalmente $(2\pi)^d$ como elemento de volumen (adimensional) que ocupa un estado.

Para el caso bidimensional calculamos $n_{2D}(E)$ utilizando (1.22) al usar el diferencial de área de un círculo, obteniendo:

$$n_{2D}(k)dk = \frac{2dA}{(2\pi)^2} = \frac{2(2\pi k)dk}{(2\pi)^2} = \frac{k}{\pi} dk \quad (1.23)$$

* Davies J. H. *The physics of low-dimensional semiconductor*. CUP (1997).

usando (1.4) en la densidad de estados por unidad de volumen $n_{2D}(E)dE$

$$n_{2D}(E) \frac{dE}{dk} dk = n_{2D}(E) \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) dk = n_{2D}(E) \frac{\hbar^2 k}{m} dk \quad (1.24)$$

Utilizando las expresiones (1.23) y (1.24) se tiene:

$$n_{2D}(E) \frac{\hbar^2 k}{m} dk = \frac{k}{\pi} dk \quad (1.25)$$

Donde finalmente se obtiene que la densidad de estados es independiente de la energía.

$$n_{2D}(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \quad (1.26)$$

Para una dimensión se obtiene el siguiente resultado:

$$n_{1D}(k) dk = \frac{2(2dk)}{2\pi} = \frac{2}{\pi} dk \quad (1.27)$$

Cambiando a la expresión anterior en términos de la energía (1.4) usando que

$$\frac{dk}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{m}{2\hbar^2 E} \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

Obtenemos para $n_{1D}(E)dE$, es decir en función de la energía

$$n_{1D}(E) = \frac{2}{\pi} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\pi \hbar} \left(\frac{2m}{E} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

Finalmente podemos ver los comportamientos de estas tres densidades de estados

$$n_{1D}(E) \propto E^{-1/2}; \quad n_{2D}(E) \propto cte; \quad n_{3D}(E) \propto E^{1/2} \quad (1.30)$$

Podemos generalizar y decir que la densidad de estados por unidad de energía está relacionada con d la dimensionalidad del sistema por:

$$n_{dD}(E) \propto E^{d/2-1} \quad (1.31)$$

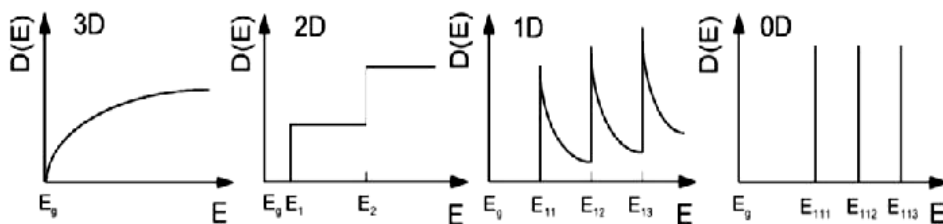


Fig. 1-2 Densidades de estados para electrones casi libres en 3D, 2D, 1D y 0D.

La expresión para sistemas 0-dimensionales estará dada por la función delta de Dirac:

$$n_{0D}(E) = 2\delta(E - E_0) \quad (1.32)$$

Con multiplicidad 2 por el spin, y E_0 la energía del estado permitido.

1.4 Electrón en potencial periódico.

Supongamos el siguiente sistema: Un electrón bajo un potencial periódico $V(\mathbf{r})$ que cumple con $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, donde \mathbf{R} es el vector de periodicidad de la red de Bravais. Se obtiene el siguiente hamiltoniano del sistema:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

Para un sistema de este tipo se puede tener el siguiente resultado de 1928 debido a Bloch.

Teorema de Bloch:

Para un electrón bajo un potencial con periodicidad en el vector \mathbf{R} con eigenestados $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, es posible encontrar funciones $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tales que, hacen posible la descomposición de los eigenestados de la siguiente forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

Donde las funciones $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ conservan la periodicidad del potencial:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

Una forma alternativa de las condiciones que cumplen las soluciones periódicas es:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

Del modelo casi libre del electrón se obtuvieron las energías:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.37)$$

Donde obtenemos que la energía se comporta como una parábola en términos del vector de onda.

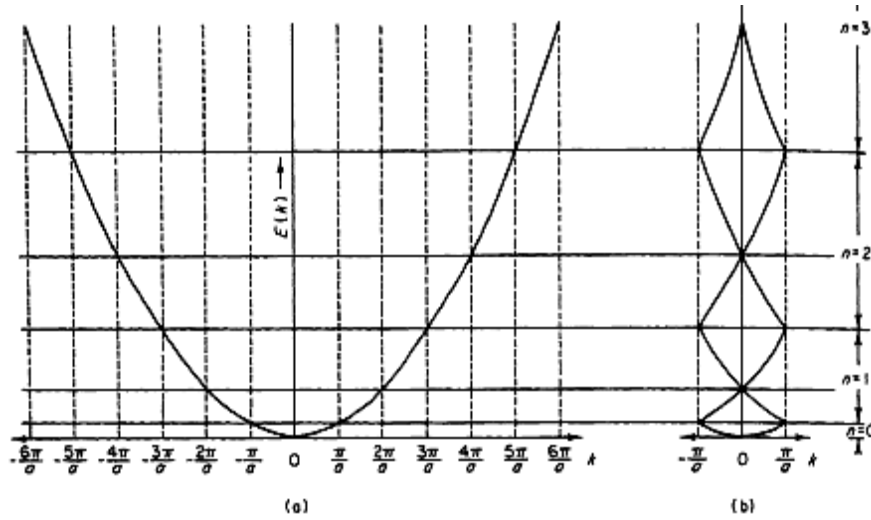


Fig. 1-3 Relación de dispersión E vs k para electrón libre 1D.
 En a) zona extendida, b) zona reducida.

Ahora para modelar una cadena lineal de N átomos espaciados una distancia a usaremos las funciones de tipo Bloch que cumplen $N = \int |\psi_k(x)|^2 dx$.

$$\psi_k(x) = \sum_n \phi(x - x_n) e^{ikx_n} \quad x_n = na \tag{1.38}$$

Lo anterior es una aproximación llamada “*amarre fuerte*”, las funciones $\phi(x - x_n)$ están centradas en cada átomo, además suponemos que la función de estado del sistema está dada en términos de superposiciones de las funciones de cada átomo.

Podemos anotar entonces la ecuación de Schrödinger de la siguiente forma* :

$$\hat{H}\psi_k(x) = E(k)\psi_k(x) \tag{1.39}$$

Sustituyendo (1.38) en la ecuación anterior obtenemos

$$\hat{H} \sum_n \phi(x - x_n) e^{ikx_n} = E(k)\psi_k(x) \tag{1.40}$$

Multiplicando ambos lados por $\psi_k^*(x)$ e integrando en todas las x obtenemos la siguiente relación con el número de átomos

$$\int_{\text{todo } x} \psi_k^*(x) \hat{H} \sum_n \phi(x - x_n) e^{ikx_n} dx = E(k) \int_{\text{todo } x} \psi_k^*(x) \psi_k(x) dx \tag{1.41}$$

Sabemos que al integrar la probabilidad se cumple $N = \int |\psi_k(x)|^2 dx$, igual al número de átomos, también podemos sustituir el desarrollo en funciones de Bloch, obteniendo

$$\int_{\text{todo } x} \sum_m \phi^*(x - x_m) e^{-ikx_m} \hat{H} \sum_n \phi(x - x_n) e^{ikx_n} dx = E(k)N \tag{1.42}$$

* Sproull R. L. & Phillips W. A. *Modern Physics: The quantum physics of atoms, solids and nuclei*, Wiley (1980).

Sacando los factores de fase que no dependen de x , e intercambiando las sumas con la integral obtenemos

$$\sum_m \sum_n e^{ik(x_n - x_m)} \int_{\text{todo } x} \phi^*(x - x_m) \hat{H} \phi(x - x_n) dx = E(k)N \quad (1.43)$$

Los términos que obtendremos serán los elementos de la matriz H_{mn} del hamiltoniano. Si seguimos suponiendo que son soluciones de tipo atómico podremos despreciar los términos de traslape entre funciones de estado, ya que decaen rápidamente al alejarse de los núcleos, entonces podemos dar una buena aproximación al usar solo la interacción a primeros vecinos, es decir los términos H_{mn} y $H_{n\pm 1n}$.

$$\begin{aligned} H_{mn} &= \int_{\text{todo } x} \phi^*(x - x_n) \hat{H} \phi(x - x_n) dx = \varepsilon_0 \\ H_{n\pm 1n} &= \int_{\text{todo } x} \phi^*(x - x_n \pm a) \hat{H} \phi(x - x_n \pm a) dx = -\varepsilon_1 \end{aligned} \quad (1.44)$$

Realizando la suma sobre todos los elementos de matriz dada por

$$\sum_{n=1}^N [\varepsilon_0 - \varepsilon_1(e^{ika} + e^{-ika})] = E(k)N \quad (1.45)$$

Finalmente obtenemos la energía en función de k como

$$E(k) = \varepsilon_0 - 2\varepsilon_1 \cos(ka) \quad (1.46)$$

Podemos ver que los valores de interés están en $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. En general diremos que ésta es la primera *zona de Brillouin*. Se puede dar una mejor definición al decir que la primera zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz de la celda en el espacio recíproco. En nuestro caso unidimensional la única celda posible es de tamaño $2\pi/a$ centrada en el origen.

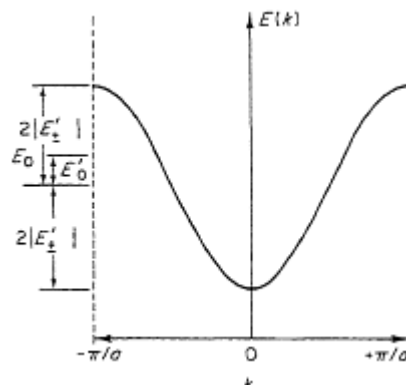


Fig. 1-4 Banda de energía para un cristal 1D con interacción a primeros vecinos.

Podemos tratar un potencial periódico débil como una perturbación en el hamiltoniano para electrones libres. Utilizando condiciones de frontera periódicas encontramos que el valor del número de onda debe estar dado por $k = 2\pi n / Na$, con N el número de átomos en una red unidimensional, a es el parámetro de red y n un número natural. Si consideramos un potencial periódico débil $V(x) = V(x + a)$ la teoría de perturbaciones

de primer orden nos dice, que las correcciones a la energía son nulas para todo k excepto para los valores

$$k = q \frac{\pi}{a} \tag{1.47}$$

Donde $q = n / N$ cumple con ser un número entero, correspondiente a un espaciamiento interatómico que iguala a un número entero de longitudes de onda dentro del cristal. La condición anterior puede ser comparada directamente con una forma unidimensional de la ley de Bragg $n\lambda = 2d$, esto nos dice que las ondas que cumplan la condición de reflexión no podrán propagarse dentro del cristal. Entonces la existencia de regiones con energías prohibidas está relacionada con reflexiones de electrones en planos atómicos con valores específicos en k .

La condición define los valores k que se encuentran en las caras de las zonas de Brillouin, correspondientes a las ondas reflejadas no propagantes y a las regiones con energías prohibidas.

En los valores $k = q\pi / a$ los niveles de energía son:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{q\pi}{a} \right)^2 \pm |H'_q| \tag{1.48}$$

Donde

$$H'_q = \frac{1}{a} \int_0^a e^{-2\pi qix/a} V(x) dx \tag{1.49}$$

Se presenta entonces una discontinuidad en la función $E = E(k)$. A la separación entre los niveles de energía la llamaremos *brecha*. En nuestro caso la brecha es de $2|H'_q|$. En un esquema de zona reducida, es decir sólo usando la primera zona de Brillouin $(-\pi/a, \pi/a)$ podemos graficar a $E = E(k)$.

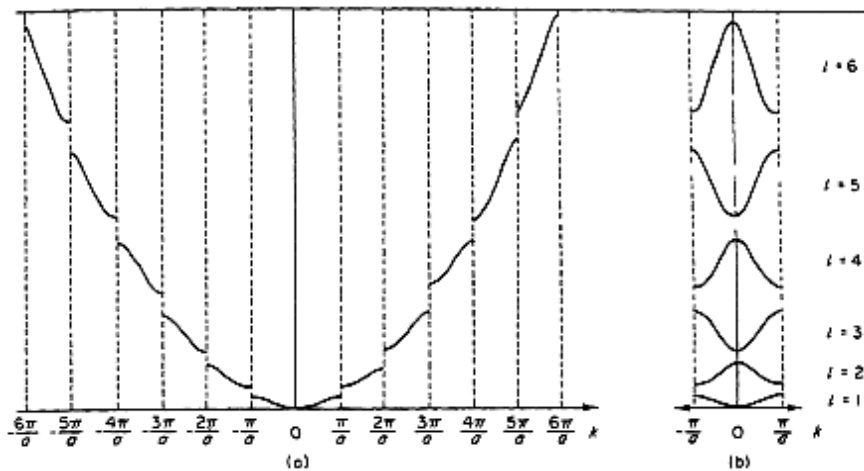


Fig. 1-5 Bandas de energía para un potencial periódico débil con electrones casi libres 1D.
 En a) zona extendida, b) zona reducida.

El concepto de zonas de Brillouin se generaliza a dos dimensiones al hacer lo siguiente:

La zona de Brillouin es la celda de Wigner-Seitz de la celda en el espacio recíproco, donde la celda de Wigner-Seitz es la zona más pequeña que está contenida por la intersección de líneas que cortan a la mitad y perpendicularmente a las líneas que unen a un átomo de la red con sus vecinos más próximos.

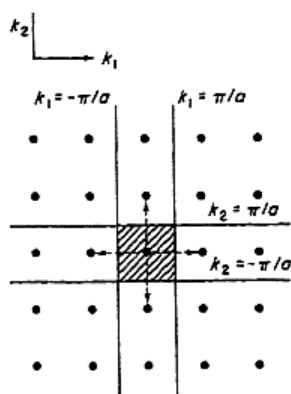


Fig. 1-6 Primera zona de Brillouin para una celda cuadrada simple.

En tres dimensiones las líneas que se intersectan se sustituyen por planos, obteniendo zonas de Brillouin tridimensionales. La siguiente es la celda de Wigner-Seitz para una celda recíproca de tipo cúbica centrada en las caras. Se nombran a las direcciones con altas simetrías, siendo Γ el origen.

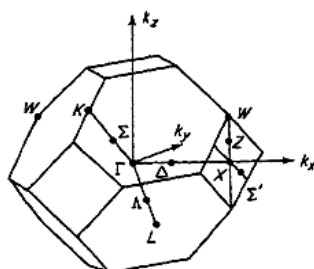


Fig. 1-7 Primera zona de Brillouin para una celda recíproca FCC.

1.5 Aproximación de masa efectiva.

Es posible encontrar una expresión bajo la cual podemos describir a los electrones dentro de un cristal al usar solamente los resultados obtenidos para partículas libres, pero con una corrección en su masa. La aproximación de masa efectiva* es entonces una herramienta para aproximar el comportamiento de los portadores de carga, en un sistema con interacciones débiles y por lo tanto una aproximación con buena cantidad de aplicaciones.

Bajo una aceleración $d\mathbf{v}_k / dt$ debida a una fuerza \mathbf{F} encontramos la siguiente descomposición:

usando (1.6)
$$\frac{d\mathbf{v}_k}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})}{\hbar} \right) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \left(\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \right) \tag{1.50}$$

* Bube R. H. *Electronic properties of crystalline solids*. Academic press (1974).

Sustituyendo la expresión de $d\mathbf{k} / dt$ en términos de una fuerza externa

usando **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

$$\frac{d\mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} (\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F}) \quad (1.51)$$

De esto podemos encontrar que cada componente de la aceleración está dada por:

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j = \sum_j \frac{F_j}{m_{ij}^*} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1.52)$$

Al término constante m_{ij}^* la llamaremos *masa efectiva*. Definimos a los términos del tensor de la masa efectiva como:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (1.53)$$

Tomemos el caso unidimensional para el cual está dada la relación de dispersión $E = E(k)$, para este caso tenemos las siguientes igualdades:

$$E = E(k); \quad v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}; \quad m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (1.54)$$

Aquí podemos ver que la masa m^* está determinada por la curvatura en la relación de dispersión. Para la curva parabólica que se presenta en el electrón libre, la masa permanece constante, mientras la curvatura es la misma para todos los valores de k . Será de nuestro interés el caso donde la masa efectiva es menor que la masa real del electrón.

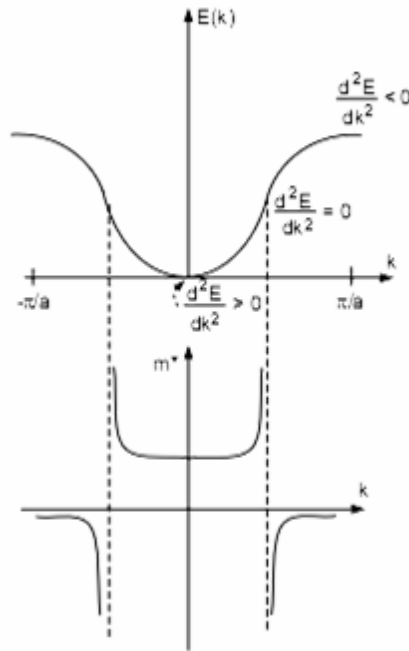


Fig. 1-8 Relación de dispersión $E(k)$ y la masa efectiva m^* asociada.

1.6 Estructura electrónica.

La formación de bandas en un sólido se puede entender en términos de la superposición de los niveles de energía permitidos en cada átomo que forma el sólido*.

Sabemos que es posible describir al átomo de hidrógeno en mecánica cuántica por medio de la solución a la ecuación de Schrödinger de tipo:

$$\Psi(r, \theta, \varphi)_{n,l,m_l,m_s} = R_{n,l}(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (1.55)$$

Donde los números cuánticos n, l, m, m_s pueden tomar los siguientes valores:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \\ m_s &= -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.56)$$

A cada estado de energía fijada por un conjunto de los números cuánticos n, l y m lo llamaremos *orbital*. Como sabemos, es posible separar cada contribución en la función de estado, de forma que se pueda observar la probabilidad de encontrar al electrón en una región del espacio, al hacer variar las coordenadas que hayamos seleccionado.

* Harrison W. A., *Elementary electronic structure*. World Scientific publishing company (1999).

De lo anterior se puede ver que la parte radial $R_{n,l}(r)$ es independiente del valor de m y que la parte angular $Y_l^m(\theta, \varphi)$ no varía con n . Al analizar las diferentes contribuciones se les puede asignar una característica a cada número cuántico, de forma que los llamaremos: n Número cuántico principal, da el “tamaño” del orbital. l Número cuántico orbital, da la “forma” del orbital. m Número cuántico magnético, da la orientación en el espacio, el número de orbitales posibles para un valor de l dado y determina la interacción del átomo ante la presencia de campos magnéticos. Por último, m_s se llamará número cuántico del espín y se relacionará con la característica intrínseca del electrón llamada espín.

Será importante conocer la forma espacial de los diferentes orbitales, y como ésta es determinada por el número cuántico orbital l se pueden caracterizar los diferentes estados según su valor. Para valores: $l=0,1,2,3$ los llamaremos orbitales s, p, d, f respectivamente y para valores mayores seguiremos en orden alfabético. Estos orbitales tienen las formas típicas de la siguiente imagen.

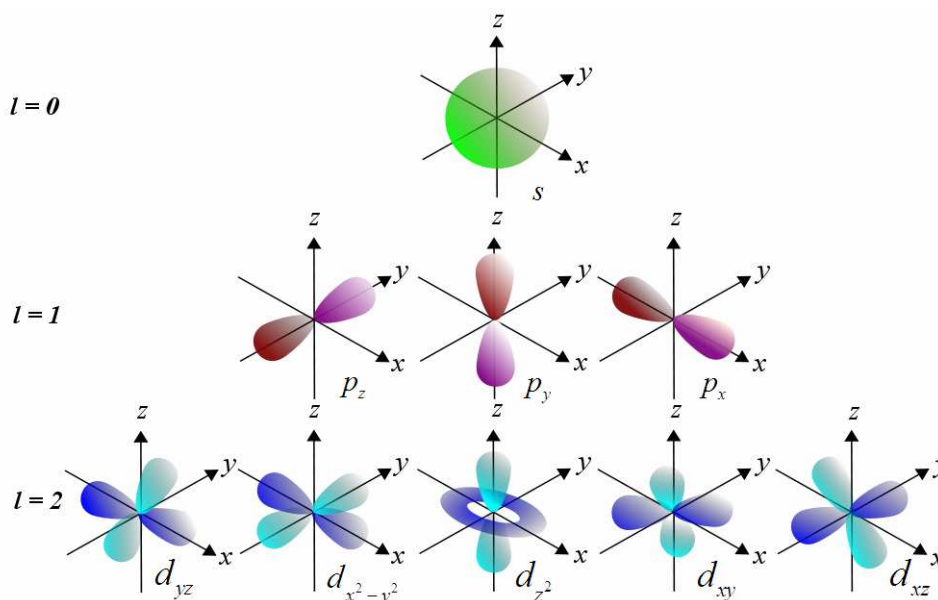


Fig. 1-9 Orbitales tipos s, p y d .

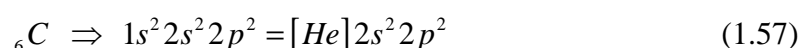
Como sólo es posible conocer la probabilidad de encontrar al electrón en una región del espacio, es común observar a cada orbital con una superficie con densidad de probabilidad constante, como en la imagen anterior. Sin embargo ésta no es la forma real del átomo.

Por otro lado, como no es posible conocer la solución de la ecuación de Schrödinger de forma exacta para átomos polielectrónicos se hace la siguiente aproximación: suponer el átomo polielectrónico como la superposición de orbitales hidrogenoides, cada uno ocupado siguiendo el principio de exclusión de Pauli, es decir: dos electrones no pueden estar en el mismo estado (tener los mismos n, l, m, m_s) dentro del átomo. De esta forma un orbital s sólo puede tener 2 electrones y uno d 10 como máximo, al tener realmente 5 orbitales para ocupar.

El orden en que los electrones llenan los orbitales sigue el *principio de aufbau* que dice: *los orbitales de energía más baja se llenan primero.*

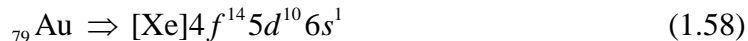
Además se debe considerar la llamada *regla de Hund* bajo la cual la configuración más estable es la que tiene el mayor número de electrones desapareados, donde por apareamiento debemos entender dos electrones en el mismo orbital pero con diferentes espines.

Con todo lo anterior podemos caracterizar a un elemento por *su configuración electrónica*, es decir la forma en que sus electrones están ocupando a los orbitales. La configuración más importante para este trabajo será la del carbón (con 6 electrones), dada por:



Donde $[He]$ indica que la última capa llena ($n=1$) tiene la configuración del helio, y $2s^2 2p^2$ nos indica que los electrones que pueden ser usados en enlaces con otros átomos son los que se encuentran en los orbitales s, p para $n=2$. A los electrones que no se encuentran en una capa cerrada y que pueden participar en enlaces los llamaremos *electrones de valencia*. Por ello el carbono es un átomo *tetravalente*.

Por otro lado el otro elemento de importancia será el Au, para este la configuración será:



La configuración del oro muestra que los principales orbitales que van a interactuar serán los orbitales s, d, f .

Los enlaces entre átomos como el carbono pueden ser explicados por la llamada *hibridación* de orbitales atómicos, es decir una mezcla de orbitales atómicos que sea adecuada para cumplir con las direcciones de enlace. La llamada *teoría del enlace de valencia* construye los enlaces entre átomos, como la combinación de los orbitales híbridos de cada uno, según la geometría encontrada en una molécula (experimentalmente o por otros métodos). La siguiente figura resume algunas de las geometrías de enlaces que se pueden obtener para el carbono y el proceso de combinación para la hibridación.

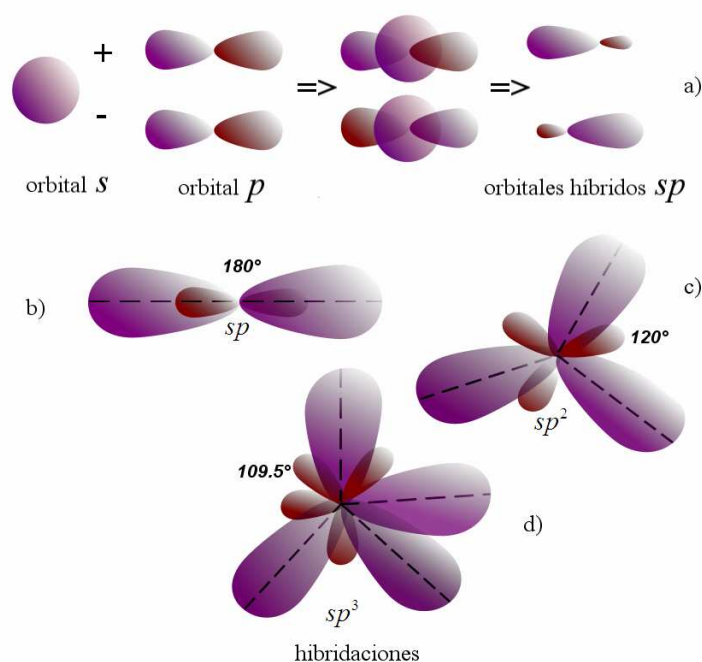


Fig. 1-10 Proceso de hibridación y sus geometrías asociadas.

Donde a) proceso de hibridación, b) hibridación sp de geometría lineal, c) hibridación sp^2 de geometría trigonal plana y d) hibridación sp^3 de geometría tetraédrica.

Los enlaces formados por solapamiento frontal de los orbitales los llamaremos *enlaces σ* , que en general constituyen los enlaces sencillos. Por otro lado los formados por solapamiento lateral de orbitales p los llamaremos *enlaces π* y dan lugar a los enlaces dobles y triples al sumarse a un enlace σ sencillo.

Para describir de una forma más correcta a los orbitales formados por la combinación de átomos (*orbitales moleculares*) se desarrolló *la teoría de los orbitales moleculares*. Bajo esta teoría, los orbitales moleculares se forman al solapar los orbitales atómicos. Un método usual es suponer la *combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)*. Como sabemos, una combinación lineal de soluciones de la ecuación de Schrödinger sigue siendo una solución.

Para una molécula diatómica se tienen dos posibles combinaciones $\Psi_{AB} = C_A \psi_A \pm C_B \psi_B$, La suma de orbitales da un *orbital enlazante*, donde los electrones tienen mayor probabilidad de encontrarse entre los núcleos. La resta de orbitales dará un orbital antienlazante, con una probabilidad alta de encontrar a los electrones cerca de los núcleos. Los orbitales enlazantes tienen la propiedad de disminuir la energía de cada átomo abajo del nivel que tienen al no estar enlazados, estabilizando a la molécula; los antienlazantes la aumentan, desestabilizando a la molécula.

Un *diagrama de interacción* como el siguiente muestra los niveles de energía para una molécula homodiatómica del segundo periodo. Los niveles de la nueva molécula se llenarán con electrones, de acuerdo a reglas que cumplan con el principio de exclusión de Pauli y que contribuyan a darle una energía menor a la molécula, aumentando su estabilidad. Se puede extender la idea de niveles discretos de energía para esta

molécula, sin embargo para moléculas de mayor tamaño los niveles energéticos pueden estar más cercanos, además considerando las interacciones entre orbitales es posible encontrar orbitales antienlazantes con energías menores a otros enlazantes.

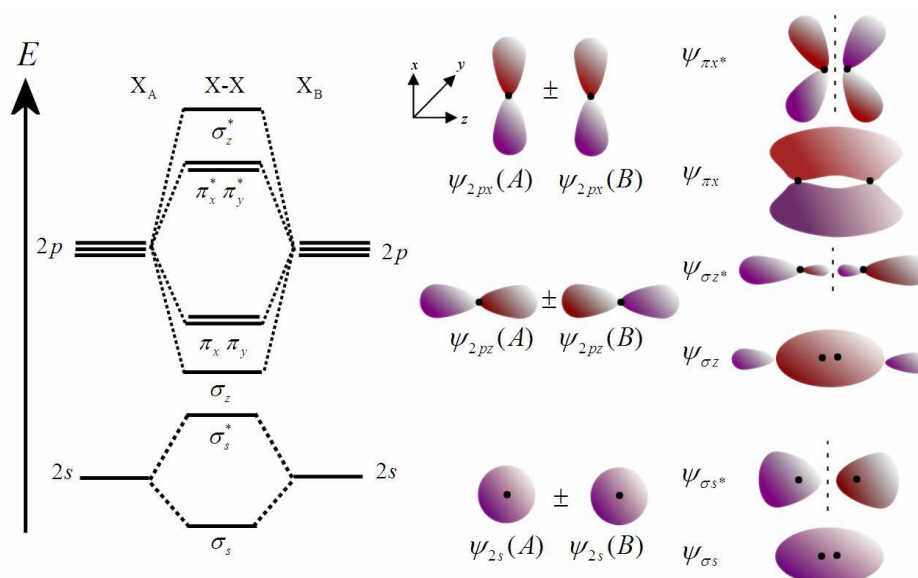


Fig. 1-11 Diagrama de interacción cualitativa para moléculas homodiatómicas.

Diagrama para átomos del segundo periodo, con interacciones pequeñas entre el orbital $2s$ de un átomo con el $2p_z$ del otro.

1.7 Teoría de bandas.

La superposición de los niveles de energía permitida para los átomos en un sólido forma bandas continuas con valores de energías permitidas, y con regiones que poseen energías prohibidas, de forma similar a la que ocurre para los átomos aislados. Una relación esquemática entre las distancias interatómicas en un material se muestra en la figura siguiente, donde como el traslape de las energías de cada átomo va formando las bandas energéticas*.

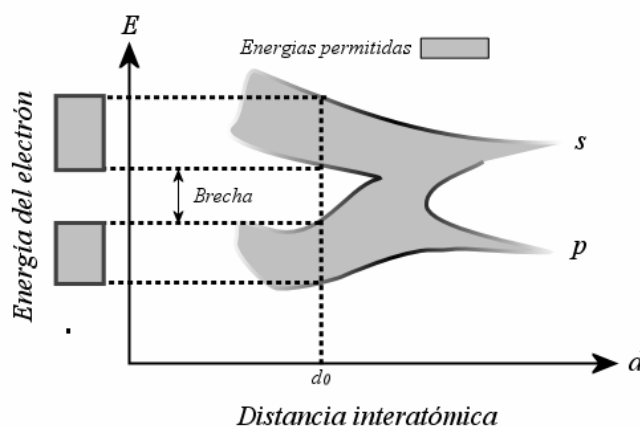


Fig. 1-12 Diagrama cualitativo de la formación de bandas por traslape de energía.

La distancia interatómica d es la distancia entre primeros vecinos en una cadena lineal de átomos idénticos, con traslape de orbitales s y p .

* Ziman J.M., *Electrons and phonons*. Oxford university press (1960).

La última de las bandas permitidas ocupadas por electrones se llama *banda de valencia*, de forma análoga a los electrones de valencia en los átomos individuales. Por otro lado la primera de las bandas con estados vacíos y permitidos es la *banda de conducción*, debido a que, si un electrón es excitado a esta banda, puede utilizarse en una corriente dentro del material. Como se puede entender existen regiones con energías prohibidas, es decir que el electrón no puede tomar ninguno de los valores dentro de esta región, es por esto que se caracterizan a las bandas por medio de la llamada *brecha energética*, que como ya se ha explicado, es la energía que separa la parte más alta de la banda de valencia de la más baja de la banda de conducción.

Además de los electrones, dentro del material también es posible encontrar otros portadores de carga conocidos como *huecos*, estos no son partículas reales, sino que son estados vacantes en la banda valencia y además se pueden considerar como pseudopartículas con carga positiva $+e$. El comportamiento dinámico de un hueco en la banda de valencia es contrario al de un electrón en la banda de conducción, ya que cuando el electrón es excitado a la banda de conducción, el hueco dejado en el orbital del átomo se mueve en sentido contrario propagándose por la red, manteniendo las siguiente relación con el momento del electrón de conducción.

$$\hbar\mathbf{k}_h = -\hbar\mathbf{k}_e \quad (1.59)$$

La masa efectiva de un hueco se puede aproximar como el negativo de la masa efectiva de los electrones, esto debido a que la masa efectiva es proporcional a la curvatura de la banda en la que se difunde el portador, de esta manera al estar en la banda de valencia, el hueco posee una masa efectiva negativa.

En semiconductores las bandas presentan una brecha pequeña, es posible encontrar bandas de valencia de tipo parabólico (bajo una buena aproximación), éstas pueden presentar varios tipos de huecos, divididos según su masa efectiva como: *Huecos ligeros*. Son los que se encuentran en bandas de gran curvatura. *Huecos pesados*. Son huecos dentro de bandas de poca curvatura. *Huecos Split-off*. Son huecos que se encuentran en bandas con energías más negativas que las bandas de huecos ligeros y pesados, típicamente separadas por energías $\Delta \leq 1eV$, este desdoblamiento en las bandas es producto de la interacción entre los momentos magnéticos orbitales y del espín.

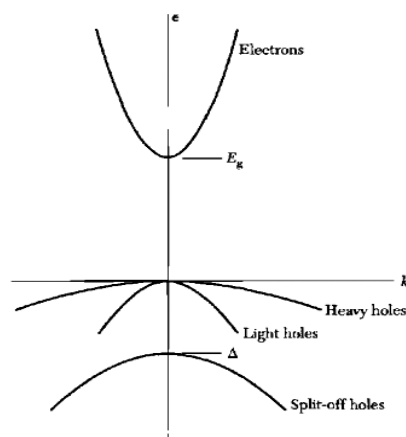


Fig. 1-13 Bandas simplificadas mostrando la brecha, los electrones, huecos y su separación.

Distribución de Fermi-Dirac.

La probabilidad de ocupación de un estado con energía E para los electrones en un material a temperatura T está dada por la *distribución de Fermi-Dirac* * :

$$f(E,T) = \frac{1}{\exp\left[\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right] + 1} \tag{1.60}$$

En la cual para una temperatura $T = 0K$ se tiene:

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 < E \leq E_F \\ 0 & E_F < E \end{cases} \tag{1.61}$$

Es decir, define una función escalón. Sin embargo, para temperaturas $T > 0$ la distribución $f(E,T)$ presenta probabilidades de ocupación de estados más allá de la energía de Fermi, así mismo extiende la idea de superficie de Fermi, que a $T = 0$ separa los estados ocupados de los vacíos. Por otro lado la distribución de densidad para estados ocupados en energías permitidas $\eta(E,T)$ estará dada por:

usando (1.31) $\eta(E,T) = n(E)f(E,T)dE$ (1.62)

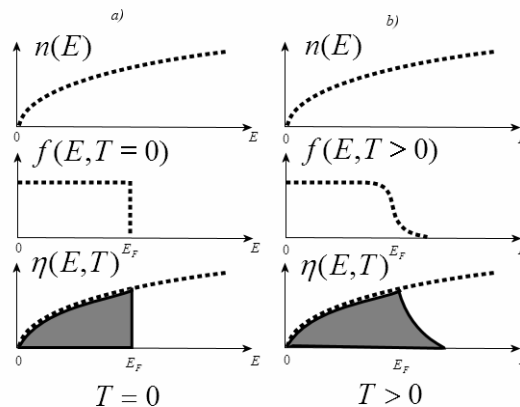


Fig. 1-14 Densidad de estados, función de distribución y su contribución conjunta.

En a) se muestran la densidad de estados $n(E)$ para electrón casi libre 3D, la función de distribución E_F y los estados permitidos $\eta(E,T)$. En b) se muestran a $T > 0$.

La distribución muestra el comportamiento que se obtiene de añadir el efecto de la temperatura del sistema, haciendo de los modelos anteriores solo aproximaciones para bajas temperaturas. Los efectos de la temperatura del sistema introducen nuevas consideraciones que hay que tomar en cuenta al caracterizar a los materiales.

Es posible entonces clasificar las características eléctricas de los materiales según las propiedades de su estructura de bandas. Como se ha explicado, la ocupación de estados cambia si se toman temperaturas diferentes de 0K según la distribución de Fermi, así se tienen las siguientes clasificaciones

* Eisberg R. *Quantum Physics*. Wiley (1985).

Aislante. Es un material que a $T \approx 0K$ su último estado electrónico ocupado está separado del primer estado vacío permitido por un intervalo finito de energía. Donde su energía de Fermi se encuentra dentro de una banda prohibida.

Metal. Es un material que a $T \approx 0K$ su último estado electrónico ocupado se encuentra adyacente al primer estado vacío permitido, sin que exista una separación real entre las energías de ambos estados. Con su energía de Fermi dentro de una banda permitida.

Semiconductor. Es un caso especial de aislante que presenta una brecha pequeña, alrededor de 2eV. Debido a la contribución térmica, a temperatura ambiente es posible tener un número considerable de portadores de carga en la banda de conducción.

Semimetal. Es un caso especial de metal en el cual la energía de Fermi se encuentra en una zona de superposición de bandas. En general la superposición es pequeña.

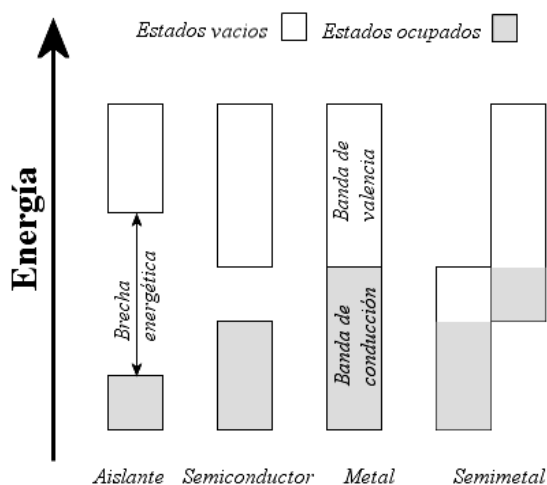


Fig. 1-15 Esquema de la ocupación de electrones en las bandas para aislante, metal, semiconductor y semimetal.

Los criterios anteriores se pueden aplicar también para la densidad de estados a temperatura $T = 0$, que muestran también a las bandas prohibidas y permitidas. Igualmente usando la distribución de estados ocupados para $T > 0$ es posible conocer la cantidad de portadores que se excitan a la banda de conducción.

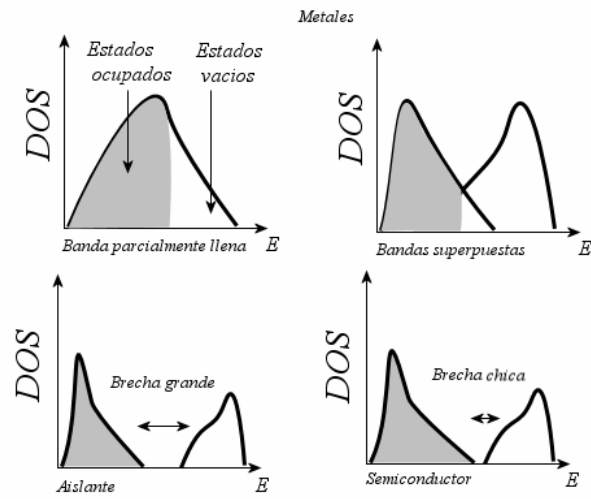


Fig. 1-16 Diagrama de la densidad de estados a $T = 0$ para metales y aislantes.

La zona sombreada son los estados ocupados por electrones, con E_F la energía de Fermi.

Teoría clásica:

1.8 Modelo de Drude.

Para analizar la conducción de electrones dentro de un material se puede empezar por considerar el modelo más sencillo, el modelo de Drude*.

Como la *corriente* I producida por un *potencial* V dentro de un conductor de longitud L y sección transversal A , dada por la *ley de Ohm*, es decir:

$$V = RI = G^{-1}I \quad (1.63)$$

Donde $R = \rho L / A$ es la *resistencia* en el conductor y su inverso, la *conductividad* $G = R^{-1}$; es posible eliminar la dependencia de la forma del conductor y dejar solamente la dependencia del material del que está compuesto el conductor, esto se hace al introducir la relación entre el campo eléctrico uniforme $E = V / L$ aplicado y la *densidad de corriente eléctrica* $j = I / A$ inducida. Suponiendo que se produce una corriente en la dirección paralela al campo eléctrico aplicado, y donde la constante de proporcionalidad entre ambas es la *resistividad* ρ , se tiene:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (1.64)$$

Si se tienen n electrones por unidad de volumen moviéndose en conjunto con velocidad promedio $\langle \mathbf{v} \rangle$, paralela al campo eléctrico, y con cada electrón portando una carga $-e$, se puede escribir a la densidad de corriente como:

$$\mathbf{j} = -ne \langle \mathbf{v} \rangle \quad (1.65)$$

Si consideramos un electrón aislado moviéndose en el campo eléctrico, que al tiempo cero tiene una velocidad \mathbf{v}_0 e inmediatamente después de sufrir una colisión aumentará en la cantidad $-eEt / m$, entonces como las colisiones son en direcciones arbitrarias la única contribución al promedio será la debida al campo eléctrico, con el tiempo en promedio entre colisiones τ se obtiene:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \quad (1.66)$$

De donde inmediatamente se puede obtener la expresión para la densidad de corriente:

$$\mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right) \mathbf{E} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.67)$$

* Bube R. H. *Electronic properties of crystalline solids*. Academic press (1974).

La constante de proporcionalidad es entonces el inverso de la resistividad, la *conductividad* $\sigma = 1/\rho$ es decir:

$$\sigma_{\text{Drude}} = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu \quad (1.68)$$

Donde se definió la movilidad

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (1.69)$$

1.9 Conductividad en la ecuación de Boltzmann

La ecuación que nos ayuda a describir el transporte de portadores de carga dentro de un material (de forma semi-clásica) es la ecuación de Boltzmann. La ecuación de Boltzmann se plantea en términos de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, con una función de distribución en equilibrio f_0 dada por la distribución de Fermi-Dirac (1.60). En los cambios temporales de la función de distribución debidos a los diferentes fenómenos que afectan a la conducción podemos escribir lo siguiente:

$$\frac{df}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{campo externo}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{dispersión}} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (1.70)$$

Si nos encontramos en estado estacionario entonces:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad (1.71)$$

Para el campo externo que produce una fuerza \mathbf{F} tenemos:

usando **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{campo externo}} = -\nabla_{\mathbf{k}} f \cdot \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = -\nabla_{\mathbf{k}} f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \quad (1.72)$$

Para el término de difusión podemos escribir lo siguiente

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{difusión}} = -\nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v} \quad (1.73)$$

De donde podemos escribir la ecuación:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{dispersión}} = \nabla_{\mathbf{k}} f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} + \nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v} \quad (1.74)$$

Una solución particular en la parte de las dispersiones viene dada en términos del tiempo de relajación τ , es decir el tiempo entre dispersiones para el electrón. Entonces podemos aproximar el primer término de la ecuación anterior como:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{dispersion}} = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_0}{\tau} \quad (1.75)$$

Aplicando solo la fuerza debida a un campo eléctrico $\mathbf{F} = e\mathcal{E}$ y utilizando la aproximación anterior obtenemos:

$$\nabla_{\mathbf{k}} f \cdot \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} + \nabla_{\mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v} = -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - f_0}{\tau} \quad (1.76)$$

Bajo esta forma podemos encontrar la siguiente solución:

$$\begin{aligned} f &= f_0 - \tau e\mathcal{E} \cdot \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ &= f_0 - f_1 \end{aligned} \quad (1.77)$$

En un campo solo en dirección x obtenemos:

$$f_1 = \tau e\mathcal{E}_x v_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (1.78)$$

usando (1.5)
$$f = f_0 - \frac{\tau e\mathcal{E}_x}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \frac{\partial f_0}{\partial E} = f_0 - \frac{\tau e\mathcal{E}_x}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \quad (1.79)$$

La aplicación del campo eléctrico desplaza la esfera de Fermi en el espacio \mathbf{k} y la función de distribución.

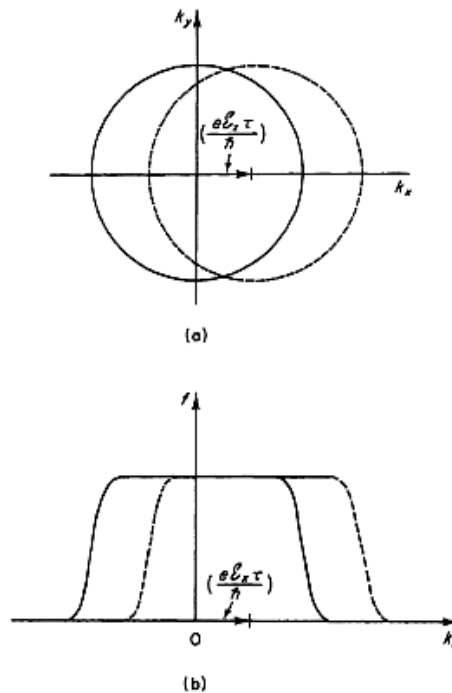


Fig. 1-17 Desplazamientos de la esfera de Fermi y la función de distribución por un campo eléctrico.

En a) se muestra el desplazamiento de la superficie de Fermi en el espacio K y en b) el desplazamiento de la función de distribución en la dirección k_x , resultado de la aplicación de un campo eléctrico en la dirección x .

La corriente transportada en una banda es determinada sólo por la parte antisimétrica de la función de distribución $f_1(\mathbf{k})$ de la ecuación (1.78). Para electrones, la densidad de corriente es el promedio en la velocidad y en la densidad de las partículas.

$$J_x = -e \int N(\mathbf{k}) v_x f_1(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (1.80)$$

La integración sobre \mathbf{k} se puede convertir en una integración sobre la energía, al sustituir $f_1(\mathbf{k})$ y donde $N(\mathbf{k}) = 2 / (2\pi)^3$ es la densidad de estados por unidad de volumen en el espacio-k, con un factor de 2 debido a la degeneración por el espín. Si en la banda de conducción se ocupan n electrones por unidad de volumen, tenemos la siguiente igualdad:

$$n = \int N(\mathbf{k}) f_0 d\mathbf{k} \quad (1.81)$$

Sustituyendo lo anterior y (1.78) en la densidad de corriente (1.80) encontramos:

$$\begin{aligned} J_x &= -e^2 \mathcal{E}_x N(\mathbf{k}) \int \tau v_x^2 (\partial f_0 / \partial E) d\mathbf{k}' \\ &= -e^2 \mathcal{E}_x n \frac{\int \tau v_x^2 (\partial f_0 / \partial E) d\mathbf{k}'}{\int f_0 d\mathbf{k}'} \end{aligned} \quad (1.82)$$

Antes de cambiar totalmente la integral a términos en la energía, generalizaremos la densidad de corriente, donde d es la dimensionalidad del sistema, obteniendo:

$$\mathbf{J} = -e \int N(\mathbf{k}) \mathbf{v}_k f_1(\mathbf{k}) d^d \mathbf{k} \quad (1.83)$$

Haciendo las mismas sustituciones anteriores y usando que $d\mathbf{k}' \propto D(E)dE$, donde $D(E)$ es la densidad de estados por unidad de energía dentro de la sub-banda. Factorizando obtenemos:

$$\mathbf{J} = -e^2 n \mathcal{E}^0 \frac{\int_0^\infty \tau(E) v_E^2 (\partial f_0 / \partial E) D(E) dE}{\int_0^\infty f_0(E) D(E) dE} \quad (1.84)$$

Con n la densidad de portadores en la sub-banda. La rapidez v_E es la magnitud de la velocidad en la dirección del campo eléctrico. Para un sistema d -dimensional, la relación con la velocidad total v y la componente v_E al suponer que la relación de dispersión de la energía es simétrica es:

$$\text{usando (1.6)} \quad v^2 = \left| \frac{\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})}{\hbar} \right|^2 = \sum_i^d \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i} \right)^2 \approx d v_E^2 \quad (1.85)$$

de donde:

$$v_E^2 \approx \frac{v^2}{d} = \frac{2E}{m^* d} \quad (1.86)$$

Como la densidad de estados tiene un comportamiento $D(E) \propto E^{d/2-1}$ usando (1.31), podemos escribir la densidad de corriente como:

$$\mathbf{J} = \frac{-e^2 n \mathcal{E}}{m^*} \frac{\int_0^\infty E^{d/2} \tau(E) (\partial f_0 / \partial E) dE}{\int_0^\infty E^{d/2} (\partial f_0 / \partial E) dE} \quad (1.87)$$

Si definimos el promedio sobre el tiempo de relajación como:

$$\langle \tau(E) \rangle = \frac{\int_0^\infty E^{d/2} \tau(E) (\partial f_0 / \partial E) dE}{\int_0^\infty E^{d/2} (\partial f_0 / \partial E) dE} \quad (1.88)$$

Obtenemos finalmente la expresión para la densidad de corriente en una sub-banda.

$$\mathbf{J} = \frac{e^2 n}{m^*} \langle \tau(E) \rangle \mathcal{E} = en \left(\frac{e \langle \tau(E) \rangle}{m^*} \right) \mathcal{E} = en \mu \mathcal{E} \quad (1.89)$$

Físicamente el tiempo de relajación $\langle \tau(E) \rangle$ está definido como el tiempo medio entre dispersiones. Definiendo la movilidad en el modelo de Boltzman como:

$$\mu = e \frac{\langle \tau(E) \rangle}{m^*} \quad (1.90)$$

Similarmente al modelo de Drude la conductividad estará dada por:

$$\sigma_{\text{Boltzmann}} = en \mu \quad (1.91)$$

Finalmente, existe una relación general entre la densidad de corriente y el campo eléctrico dada por:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \sigma_{ij} \mathcal{E}_j \quad (1.92)$$

Donde los coeficientes σ_{ij} son componentes del tensor de la conductividad.

Por otro lado, la conductividad será afectada por los diferentes tipos de portadores de carga, típicamente electrones y huecos. Generalizando la conductividad para N tipos diferentes de portadores obtenemos:

$$\sigma = \sum_i^N n_i \mu_i |q_i| \quad (1.93)$$

Con n_i , μ_i y q_i sus densidades, movilidades y cargas transportadas respectivamente.

1.10 Efecto Hall

Un importante fenómeno que es conveniente estudiar es el llamado *efecto Hall*^{*}. En este efecto se produce un campo eléctrico $\mathbf{E} = E_y \hat{y}$ en la dirección y como resultado de una corriente $\mathbf{j} = j_x \hat{x}$ que fluye en la dirección x , y de un campo magnético $\mathbf{B} = B_z \hat{z}$ a lo largo de la dirección z , según se ve en la siguiente figura.

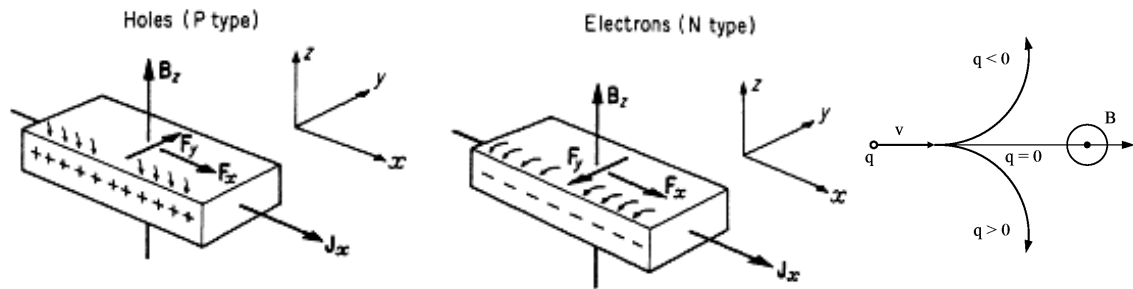


Fig. 1-18 Efecto Hall en materiales tipo P y N.

Si se tiene un campo magnético, entonces la fuerza ejercida sobre una partícula de carga q está dada por la fuerza de Lorentz, con la siguiente forma en unidades SI:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \tag{1.94}$$

Un electrón que se mueve con velocidad v_x , está sometido a un empuje a la derecha debido a la fuerza de Lorentz. En el estado estacionario no puede haber una fuerza ejercida sobre el electrón, y por tanto se desarrolla un exceso en la concentración de electrones en el borde inferior de la muestra hasta que se genera un campo electrostático E_y que equilibra exactamente a la fuerza de Lorentz, por tanto se tiene:

$$F_y = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_y - eE_y = ev_x B_z - eE_y = 0 \tag{1.95}$$

Por lo cual:

$$E_y = v_x B_z \tag{1.96}$$

Sin embargo la densidad de corriente j_x según lo visto antes es:

$$j_x = -nev_x = \sigma E \tag{1.97}$$

Si se expresa v_x en función de j_0 por medio de la ecuación anterior, el campo eléctrico producido E_y se puede dar como:

$$E_y = \left(-\frac{1}{ne} \right) j_x B_z = R_H j_x B_z \tag{1.98}$$

^{*} Kittel C. *Introduction to solid state physics* 7a Ed. , Wiley (1996).

Finalmente el *coeficiente Hall* R_H está dado por:

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (1.99)$$

El campo Hall se puede determinar midiendo el voltaje de Hall V_H como en el diagrama anterior, por tanto el campo de Hall y el voltaje Hall están relacionados por medio de

$$V_H = E_y y_o \quad (1.100)$$

En donde y_o es la anchura de la muestra. El coeficiente de Hall R_H se puede medir si se conocen V_H , j_o , y B . El coeficiente Hall es inversamente proporcional a la densidad n de portadores de carga de la muestra, por lo tanto una medición de R_H constituye un modo sencillo de determinar n . Finalmente, combinando las mediciones del coeficiente Hall con la definición de la conductividad se obtiene la movilidad de Hall μ_H :

$$\mu_H = -R_H \sigma \quad (1.101)$$

Se podrá entonces conocer la carga de los portadores en el material y su densidad.

Teoría cuántica:

1.11 Fórmula de Landauer.

Si bien la teoría semiclásica de transporte puede tener muchas aplicaciones, se hace más importante el uso de nuevos formalismos puramente mecanocuánticos a la vez que los sistemas bajo estudio tienen dimensiones más cercanas a las longitudes características de transporte (como se verá más adelante). Existen varios formalismos para tratar el transporte a escalas mesoscópicas, una primera aproximación es la formulada por Landauer para transporte a través de barreras de potencial*.

Considerando dos reservorios de carga con energías de Fermi μ_A y μ_B respectivamente, que están separados por un pequeño voltaje de polarización δV . En ese caso los electrones fluyen desde los estados llenos en la izquierda hacia los estados libres en la derecha, contribuyendo a la corriente. Si existe una barrera de potencial, una parte de los electrones serán reflejados hacia la fuente, y el resto se transmitirán hacia el otro reservorio. Es posible entonces determinar las propiedades del sistema tomando en cuenta las corrientes incidentes en los contactos (reservorios).

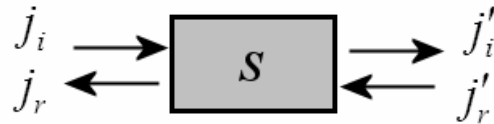


Fig. 1-19 Corrientes entrantes y salientes en una barrera de dispersión.

Las corrientes incidentes en el lado izquierdo y derecho son j_i, j'_i respectivamente. El nivel de Fermi μ_A en el lado izquierdo se ajusta por un voltaje aplicado δV . Una parte de los electrones incidentes en la barrera serán reflejados hacia el contacto izquierdo y entonces absorbidos, esto nos dará una densidad de electrones extra en niveles cercanos al de Fermi. Teniendo una densidad dada por:

$$\delta n = \frac{dn}{dE} e \delta V \quad (1.102)$$

Simultáneamente la densidad extra de electrones en el contacto izquierdo estará dada por la suma de las densidades de corriente incidentes en cada contacto y divididas por sus velocidades respectivas. Después usando relaciones usuales en la velocidad y en la reflexión R donde $j_i - j_o = (1-T)j_i = Rj_i$ y $j'_i - j'_r = (1-T)j'_i = Rj'_i$ con T el coeficiente de transmisión. Suponiendo que las velocidades en ambos lados de la barrera son iguales obtenemos:

$$\delta n = \frac{j_i + j_r}{v_{izq}} - \frac{j'_i + j_o}{v_{der}} = \hbar R \frac{j_i - j'_i}{dE/dk_x} \quad (1.103)$$

* Ferry D. K. & Goodnick S., *Transport in Nanostructures* 2a Ed., CUP (2009).

usando (1.102), (1.103) y como la corriente total en ambos lados está dada por $I = e(j_i - j_r) = e(j_s - j'_i) = eT(j_i - j'_i)$ obtenemos para la conductancia:

$$G = \frac{I}{\delta V} = \frac{e^2 T}{\hbar R} \frac{dn}{dE} \frac{dE}{dk_x} \quad (1.104)$$

Finalmente, si sustituimos la relación en una dimensión para la densidad de estados

usando (1.81)
$$dn = N(k) \left(\frac{dk}{dE} \right) dE = \frac{1}{\pi} \left(\frac{dk}{dE} \right) dE \quad (1.105)$$

Obtenemos la relación para la conductancia, la llamada *formula de Landauer*:

$$G = \frac{e^2}{\pi \hbar} \frac{T}{R} = \frac{e^2}{\pi \hbar} \frac{T}{1-T} \quad (1.106)$$

Esta forma es especial para las mediciones de cuatro puntas, donde los potenciales son medidos adyacentes a los sitios de dispersión que se encuentran en los contactos.

La conductancia es solo la razón entre la transmisión y la reflexión en la energía de Fermi multiplicada por una conductancia fundamental:

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = \frac{e^2}{\pi \hbar} \approx (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1} \quad (1.107)$$

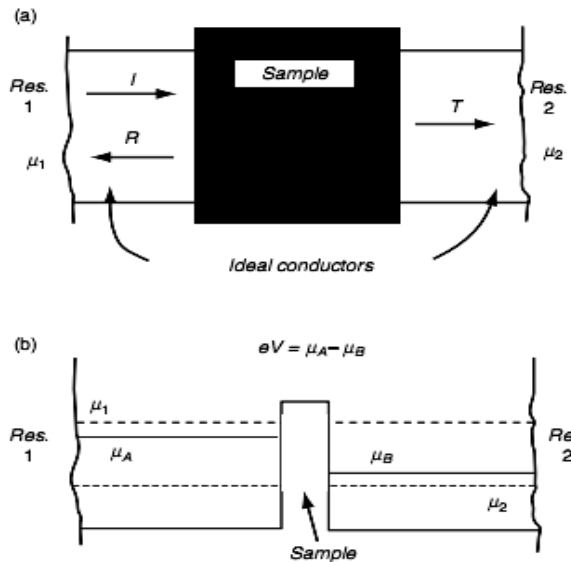


Fig. 1-20 Esquema de la conducción entre dos reservorios a través de un conductor 1D.

En a) se muestran las corrientes incidentes, transmitidas y reflejadas entre los reservorios 1 y 2, en b) se muestran los potenciales químicos entre los reservorios y la muestra, bajo un potencial.

En una medición de dos puntas, el voltaje medido será $eV = \mu_1 - \mu_2$, donde la conductancia estará dada por:

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} T = G_0 T \quad (1.108)$$

Similar a (1.106), pero sin el término $1-T$ debido a la existencia de un potencial en los contactos, además del potencial debido a la estructura de dispersión. Por lo tanto la resistencia de contacto es $R_c = h/2e^2 \approx 12.9k\Omega$.

La cuantización de la conductancia se puede ejemplificar en el siguiente resultado experimental:

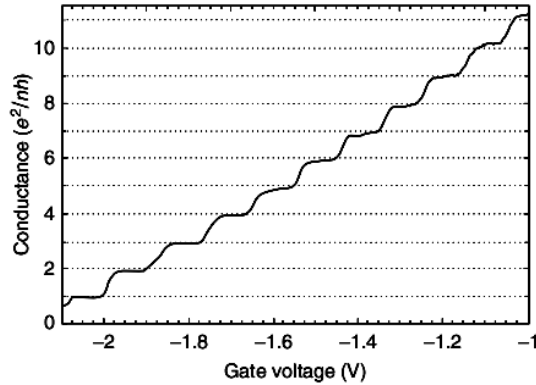


Fig. 1-21 Conductancia experimental de una estructura de GaAs/AlGaAs [Ferry, 2009].

Las fórmulas anteriores son para el caso unidimensional. Ahora, para considerar una generalización de la fórmula de Landauer tomemos por ejemplo un sistema de dispersiones elásticas S con una sección transversal A . Debido a la cuantización en la dirección transversal con energías E_i se tienen ahora $M(E_F)$ canales de conducción a la energía de Fermi E_F , cada uno con un vector de onda k_i tal que:

$$E_i + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = E_F \quad i = 1, \dots, M(E_F) \quad (1.109)$$

Donde el número de canales en un sistema con sección transversal unidimensional (para un conductor plano) es de $M(k_F) = 2Wk_F/\pi$ incluyendo espín. Esto es sólo para temperatura 0, para temperaturas finitas se deben considerar los efectos en los estados permitidos.

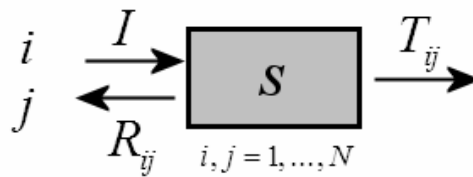


Fig. 1-22 Dispersor multicanal de una onda incidente y las probabilidades de transmisión T_{ij} y reflexión R_{ij} .

La generalización de la fórmula de Landauer en el caso multicanal* hace uso de los diferentes canales de conducción y de las probabilidades R_{ij} y T_{ij} de ser reflejado o transmitido en el modo (canal) j para una onda incidente por la izquierda en el modo i .

* Imry Y. *Introduction to mesoscopic physics* Oxford university press (1997).

Un caso más fácil, y de más relevancia para los estudios posteriores es el siguiente.

El *transporte balístico* consiste en suponer partículas moviéndose en una región sin sufrir dispersiones, es el caso más sencillo para analizar el transporte de carga en estructuras a escala mesoscópica*.

Sean dos reservorios conectados de forma ideal por alambres conductores teniendo M canales de conducción, sin incluir al espín, y tales que $T_{ij} = T'_{ij} = \delta_{ij}$, $R_{ij} = R'_{ij} = 0$. En este caso la conductancia debida a los contactos es $G_c = M(e^2/\hbar\pi)$,

$$G_c = M \frac{e^2}{\pi\hbar} = \frac{4e^2 W k_F}{\pi h} \quad (1.110)$$

1.12 Dimensiones características de transporte.

En el modelo de Drude-Boltzmann la conductividad para bajas temperaturas y sin campo magnético es:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_e}{m^*} = \frac{2e^2}{h} \frac{E_F}{\hbar/\tau_e} = \frac{e^2}{h} k_F l_e \quad (1.111)$$

Donde τ_e es el tiempo entre dispersiones elásticas y l_e es el camino libre medio elástico.

Llamaremos *localización débil* si la aproximación en el modelo de Drude-Boltzmann es válida†, es decir si se cumplen los siguientes criterios equivalentes:

$$E_F \gg \hbar / \tau_e \Leftrightarrow k_F l_e \gg 1 \Leftrightarrow l_e \gg \lambda_F \quad (1.112)$$

Entonces será válida si el camino libre medio es mayor que la longitud de onda de Fermi. Si por el contrario ambas son comparables hablaremos de *localización fuerte*:

$$l_e \sim \lambda_F \quad (1.113)$$

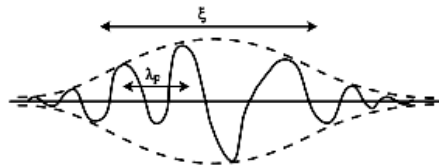


Fig. 1-23 Esquema de una función de onda localizada por las fluctuaciones de un potencial.

La onda se envuelve en una función que decae exponencialmente, con una longitud característica ξ . La función de onda oscila en la escala de la longitud de Fermi λ_F .

* Datta S. *Electronic transport in mesoscopic systems* CUP (1995).

† Heinzel T. *Mesoscopic electronics in solid state nanostructures*. Wiley (2007).

Se puede introducir una nueva longitud característica, la *longitud de localización* ξ , que es una longitud aproximada de la región donde se encuentra localizada una función envolvente de una onda oscilante.

Podemos caracterizar el transporte dentro de una región con longitud L , según las longitudes características, de la siguiente forma:

Transporte clásico difuso. Si se cumplen: $L, \xi \gg l_e \gg \lambda_F$, donde las correcciones cuánticas no son necesarias y el modelo de Drude es apropiado.

Régimen cuántico de fuerte localización.: Si se cumplen: $\xi \approx l_e \approx \lambda_F$, las correcciones cuánticas son necesarias y el modelo difuso de Drude no es apropiado, pero el transporte por saltos ocurre entre sitios localizados.

Consideraremos a los *sistemas mesoscópicos* como aquellos que tienen dimensiones comparables con cualquiera de las longitudes características que se han explicado, o con otras, como la *longitud de coherencia* l_ϕ .

Sistema mesoscópico difuso. Si se tiene un sistema de tamaño $L \gg l_e$ el transporte será difuso.

Sistema mesoscópico balístico. Si el sistema es de tamaño mucho menor al camino libre medio entre dispersiones, tal que $L \ll l_e$. Entonces los electrones pueden transportarse dentro del dispositivo sin sufrir (o casi sin) dispersiones.

Sistema cuasi-balístico. Son los sistemas con transporte entre los regímenes balístico y difuso, por lo tanto no cumplen por completo las propiedades en ambos regímenes.

En los conductores macroscópicos, la resistencia del bulto encontrada entre los dos contactos está relacionada con la conductividad por:

$$R = G^{-1} = \frac{L}{\sigma A} \quad (1.114)$$

Donde A es la sección transversal. Si ahora generalizamos para una conductividad d -dimensional σ_d , y con sección transversal $A = L^{d-1}$, con L la *longitud característica*, de donde:

$$R = G^{-1} = \frac{L^{2-d}}{\sigma_d} \quad (1.115)$$

Es posible pensar en este resultado como el límite en el bulto, cuando las longitudes características del sistema son mayores comparadas con cualquiera de las de transporte.

2 Teoría DFT

2.1 Problema de N cuerpos.

En física y química teóricas el problema de muchos cuerpos en sistemas microscópicos requiere del uso de la mecánica cuántica, cuyo principal objeto de estudio son las funciones de estado (onda) del sistema; sin embargo, la teoría conduce a ecuaciones demasiado complejas y que solo pueden ser resueltas numéricamente con un costo computacional muy alto.

La teoría del funcional de la densidad fue propuesta para tratar con el problema de muchos cuerpos al crear una formulación alternativa de la mecánica cuántica, donde el objeto de estudio principal es la densidad electrónica y no las funciones de onda.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un método usado principalmente para el cálculo de la estructura electrónica en el estado base en átomos, la materia condensada, y moléculas. Una de las ventajas de éste método es que tiene un costo computacional menor comparado con la teoría en términos de funciones de onda.

En la mecánica cuántica toda la información que se puede obtener de un sistema está contenida en la función de onda (estado) del sistema $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, esta función de onda se puede conocer por medio de la ecuación de Schrödinger si las interacciones del sistema $V(\mathbf{r})$ están dadas.

$$V(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{Solucionando}} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \cdot | \Psi \rangle} \text{Observables} \quad (2.1)$$

En DFT se propone lo siguiente: conocer la interacción por medio de la función de onda del sistema, esto es posible al usar el teorema de Hohenberg-Kohn (HK) que asegura que por lo menos en el estado base es posible conocer la función de estado $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ si la densidad $\rho_0(\mathbf{r})$ está dada, esto también asegura que todos los observables serán funcionales de la densidad.

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{?} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Como el teorema HK no muestra la forma de resolver el nuevo problema debemos conocer el método de Kohn y Sham (KS) que al minimizar el funcional energía y al definir la energía de intercambio y correlación se obtienen las ecuaciones llamadas de Kohn-Sham. Aquí se encuentra la principal ventaja de DFT, ya que demuestra que es equivalente el trabajar con la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ de $3N$ variables que con la densidad $\rho(\mathbf{r})$ de 3 variables espaciales independiente del número de partículas del sistema.

Es imposible hallar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver el

problema de muchos cuerpos, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano para que ésta adquiriera una forma más simple. El método desarrollado por Hartree y Fock, y la Teoría del Funcional de la Densidad son los más reconocidos para calcular propiedades tanto del estado base como (de forma menos exacta) de estados excitados de átomos, moléculas y sólidos al utilizar la teoría DFT dependiente del tiempo (TDDFT)*. Estos métodos son comúnmente llamados *ab initio* o de primeros principios debido a que en ellos no se utilizan parámetros de ajuste empíricos, aunque esta aseveración es muy cuestionable.

2.2 Hamiltoniano molecular.

El problema en cuestión es el comportamiento de un conjunto de electrones y núcleos con interacción de Coulomb y no relativistas†.

El Hamiltoniano independiente del tiempo y completo tendría la siguiente expresión:

$$H = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i, j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad (2.3)$$

Donde M_{α} es la masa del α -ésimo núcleo, \mathbf{R}_{α} su posición y Z_{α} su carga, con $\alpha = 1, \dots, N_{at}$. Por otro lado, \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón y m es su masa, donde $i = 1, \dots, N$. El hamiltoniano anterior conduciría a una ecuación diferencial parcial en $3(M+N)$ variables, acopladas y no solubles analíticamente, es por esto que se deben aplicar aproximaciones y simplificaciones. La primera será la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática.

Aproximación Born-Oppenheimer:

Las masas nuclear y electrónica cumplen con $M_{\alpha} \gg m \Rightarrow$ el movimiento de los núcleos es lento comparado con los electrones, por lo tanto la energía cinética total de los núcleos se puede despreciar.

El desarrollo riguroso de la aproximación de Born-Oppenheimer conducirá al Hamiltoniano mostrado más abajo, con $3N$ variables, donde las posiciones \mathbf{R}_{α} de los átomos están dadas como parámetros, es decir no son variables dinámicas del sistema.

En la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, no relativista, la energía puede ser calculada de la siguiente forma:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Al asumir la aproximación de Born-Oppenheimer y al omitir la coordenada del espín el operador Hamiltoniano debe contener los siguientes términos: La energía cinética total

* Kohanoff J. *Electronic structure calculations for solids and molecules*. CUP (2006).

† Martin R. *Electronic Structure*. CUP (2004).

del sistema \hat{T} , la interacción electrón –electrón \hat{V}_{ee} y la interacción debida a potenciales externos V_{ext}

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

El valor medio de la energía total del sistema para un estado particular Ψ que no es necesariamente una eigenfunción se calcula como:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r} = E[\Psi] \quad (2.6)$$

De aquí se nota el hecho que la energía es un funcional de la función de onda. Por otro lado, la función del estado base y su energía pueden ser encontradas al buscar todas las posibles funciones de onda que minimizan la energía total.

Existen diferentes soluciones aproximadas (ansatz) para el estado Ψ que debe cumplir el estar propiamente antisimetrizada para cumplir el principio de exclusión de Pauli:

- a) Aproximación de Hartree, producto simple de funciones de onda.

$$\Psi_H = \phi_1(\mathbf{r}_1), \phi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.7)$$

- b) Aproximación de Hartree-Fock, determinante de Slater simple.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1(\mathbf{r}_1), \phi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N)] \quad (2.8)$$

- c) Formas complejas de aproximación (ej: Combinaciones lineales de determinantes de Slater)

2.3 Soluciones aproximadas.

D.R. Hartree y V. Fock desarrollaron una teoría que se aplica a sistemas moleculares. En el método de Hartree-Fock. la función de onda se expresa mediante un determinante de Slater donde los orbitales moleculares son ortogonales y normalizados. Dichos orbitales se deben obtener variando las contribuciones de los orbitales moleculares en el determinante de Slater hasta obtener un mínimo para la energía total del sistema.

En otras palabras, la energía de la función de onda se puede tomar como una cota inferior del valor de la energía calculada por cualquier otra función antisimétrica. Una vez obtenida la energía del sistema, se hace uso del principio variacional para hallar al conjunto de orbitales moleculares que mejor represente al sistema.

El Ansatz del estado $|\Psi\rangle$ es un determinante de Slater que cumple con dar como resultado una función de onda antisimétrica que cumple el principio de exclusión de Pauli. El estado estará dado como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Los mejores orbitales moleculares para el sistema son funciones propias del operador hamiltoniano de Hartree-Fock. El sistema de ecuaciones se llama acoplado, es decir, el operador de Fock de cada ecuación depende de todos los orbitales solución. Estos orbitales son llamados autoconsistentes, con el potencial de campo que generan formando un campo autoconsistente de Hartree-Fock.

A todo el procedimiento de hallar el mejor conjunto de orbitales ocupados se le denomina *Método de Campo Autoconsistente (SCF)* y se basa en considerar un conjunto de orbitales sobre el cual se calcula una primera aproximación al operador hamiltoniano de Fock. Las funciones propias que genera dicho operador constituyen un segundo conjunto de funciones de "prueba". El procedimiento concluye cuando los orbitales generados no tengan cambios bajo cierta tolerancia.

2.4 Teorema de Hohenberg – Kohn.

El siguiente teorema fue demostrado en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn^[Hohenberg, 1964].

Para todo sistema de partículas que interactúan en un potencial externo se cumplen:

- 1) *El potencial externo V_{ext} está determinado únicamente por la densidad de partículas en el estado base $n(\mathbf{r})$ salvo por una constante. Como el potencial externo define el Hamiltoniano del sistema y este a su vez la función de estado del sistema, entonces la densidad determina todas las propiedades del sistema.*
- 2) *Existe un funcional de la energía $E[n]$ tal que la energía exacta del estado base está dado por el mínimo global de $E[n]$ y la densidad del estado base es aquella que minimiza $E[n]$.*

2.5 Ecuaciones de Kohn Sham.

Con estos dos teoremas, Kohn y Sham^[Kohn, 1965] publicaron en 1965 una ecuación parecida a la ecuación de Hartree-Fock. Su teoría surge a partir de los estudios de Hartree y Fock del hamiltoniano del sistema de muchas partículas. El funcional de Hohenberg-Kohn se obtiene a partir del funcional de la energía total del sistema y de Hartree-Fock*.

$F[n]$ es una funcional universal de la densidad definido como se muestra más abajo, ahora el problema se lleva a conocer el funcional $F[n]$, el siguiente paso será obtener una aproximación de este funcional, y un ansatz de la forma de la densidad $n(\mathbf{r})$.

* Ederer C. "Introduction to density functional theory"
<http://www.tcd.ie/Physics/People/Claude.Ederer/teaching/PG5009/index.html> (2009)

$$\begin{aligned}
F[n] &= \langle \Phi_{GS}[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi_{GS}[n] \rangle = \\
& \underbrace{\langle \Phi_{GS} | -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 | \Phi_{GS} \rangle}_{\text{Energía cinética}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{\text{Energía de Hartree}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{Energía de intercambio-correlación}}
\end{aligned} \quad (2.10)$$

Por otro lado, del funcional de la energía en el sistema con interacciones se tiene:

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right) + E_{xc}[n] \quad (2.11)$$

Donde $T_0[n]$ es la energía cinética de los electrones en el sistema sin interacciones:

$$E_{xc}[n] = \tilde{E}_{xc} + (T[n] - T_0[n]) \quad (2.12)$$

Para el funcional de la energía en el sistema sin interacciones se obtiene:

$$E_0[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ef}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Donde el potencial efectivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ se escoge tal que la densidad en ambos sistemas con y sin interacciones sea la misma.

Se obtienen las siguientes ecuaciones variacionales:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E[n] + \mu \left(\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right) \right]_{n=n_{GS}} = 0 \quad (2.14)$$

Entonces se cumple:

$$\left. \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_{GS}} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n_{GS}(\mathbf{r})] + \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_{GS}} = \mu \quad (2.15)$$

Lo mismo pero para el sistema sin interacciones:

$$\left. \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_{GS}} + V_{ef}(\mathbf{r}) = \mu' \quad (2.16)$$

Eliminando la energía cinética $T_0[n]$ de ambos se puede determinar el potencial efectivo del sistema sin interacciones por:

$$V_{ef}[n(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n(\mathbf{r})] + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

Ahora la densidad en el estado base del sistema original con interacciones puede ser calculado por las ecuaciones de Kohn-Sham por iteraciones del sistema auto-consistente:

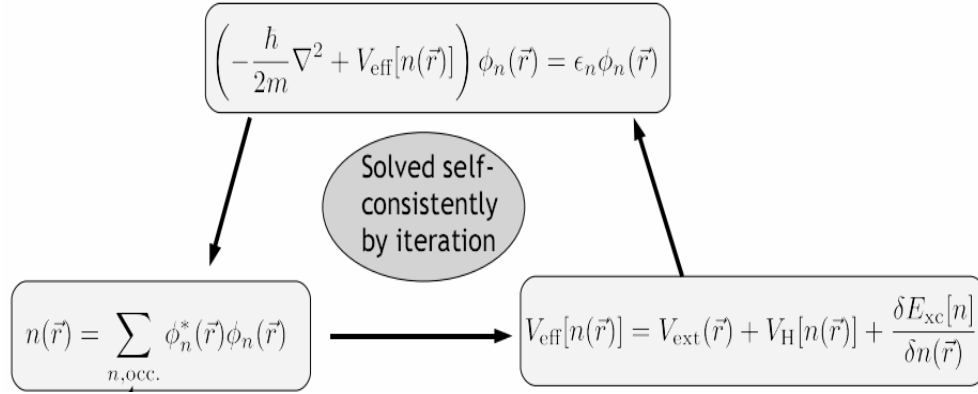


Fig. 2-1 Diagrama de un sistema auto-consistente para la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

La expresión para la energía total del sistema de Kohn-Sham será:

$$\begin{aligned}
 E_{KS} &= T_0 + \int n(\mathbf{r})V_{ef}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= T_0 + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.18) \\
 &= \sum_{i,occ.} \varepsilon_i
 \end{aligned}$$

Y finalmente la energía del sistema con interacciones es:

$$\begin{aligned}
 E_{Total} &= T_0 + \int n(\mathbf{r})V_{ef}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= T_0 + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} \quad (2.19) \\
 &= \sum_{i,occ.} \varepsilon_i[n] - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int n(\mathbf{r}) \overbrace{\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}}^{V_{xc}[n(\mathbf{r})]} d\mathbf{r}
 \end{aligned}$$

2.6 Funcionales y funciones base

A partir del desarrollo de la Teoría de Funcionales de Densidad se formularon métodos para resolver las Ecuaciones de Kohn-Sham. Estos métodos proponen la generación de una función de estado particular a partir de ciertos orbitales. Es posible encontrar una aproximación para $E_{xc}[n]$ y después calcular la energía del estado base. La forma de encontrar la solución se presenta en el siguiente diagrama:

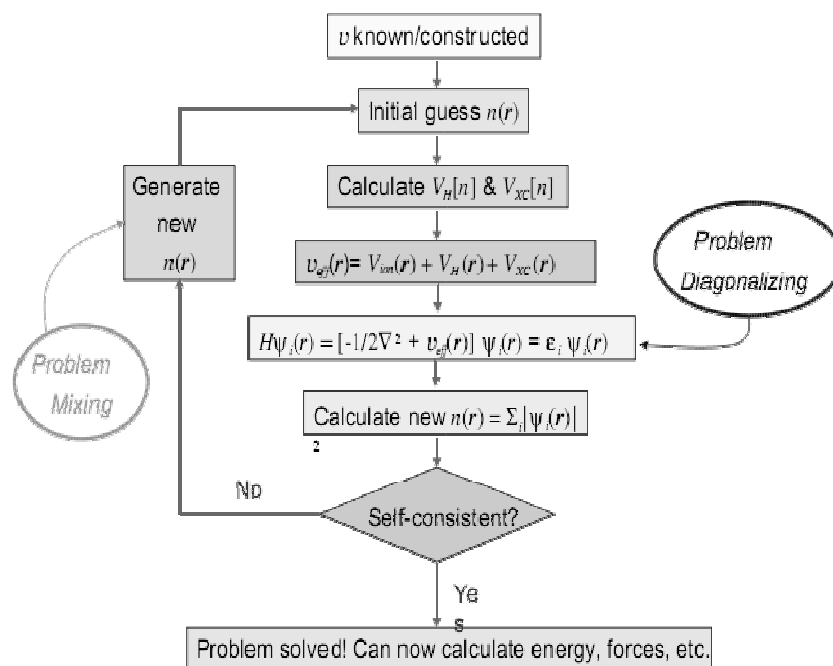


Fig. 2-2 Diagrama de flujo del cálculo completo de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ por DFT.

A continuación vamos a revisar los métodos usados para los cálculos principales*. Hohenberg y Kohn mostraron que si $n(\mathbf{r}) = n$ varía de forma extremadamente lenta con la posición entonces la energía de intercambio-correlación está dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n) d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo, a ésta la llamamos *aproximación densidad local (LDA)*.

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación se tiene la siguiente aproximación, la llamada *aproximación densidad de spin local (LSDA)*.

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int \left[(n^\alpha(\mathbf{r}))^{4/3} + (n^\beta(\mathbf{r}))^{4/3} \right] d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

Donde se tienen de forma separada las densidades electrónicas $n^\alpha(\mathbf{r})$ y $n^\beta(\mathbf{r})$ de los electrones con spines $\alpha = (\uparrow)$ y $\beta = (\downarrow)$ respectivamente. Con especies que tengan todos los electrones apareados y con geometrías moleculares cerca de la geometría de equilibrio podríamos esperar que $n^\alpha = n^\beta$, regresando a la aproximación anterior.

Para considerar un ligero cambio de la densidad electrónica con la posición podemos considerar los llamados *funcionales de intercambio de gradiente corregido*. El

* Levine I. N., *Química cuántica*. 5a Ed., Prentice Hall (2001).

funcional de nuestro interés es el funcional de 1988 realizado a Becke, denotado por B88, con la siguiente forma explícita.

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_b} d\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Donde $\chi_b = |\nabla \rho^\alpha| / (\rho^b)^{4/3}$, $b \approx .0042 \text{ a.u.}$, el último un parámetro empírico ajustado.

Un funcional muy popular y que usaremos en algunos cálculos es el llamado $B3LYP$ ^[Levine, 2001], donde el 3 indica un funcional de tres parámetros, este es un funcional *híbrido* ya que mezcla varias formas para la energía de intercambio con funcional es de correlación de gradiente corregido.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.23)$$

Donde los parámetros son: $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$. El funcional E_c^{VWN} es la parte de correlación, resultado de Vosko, Wilk y Nusair (VWN); E_c^{LYP} el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr y finalmente, E_x^{HF} un funcional de intercambio que usa una definición Hartree-Fock.

Se tiene por otro lado el funcional $B3PW91$ ^[Levine, 2001], (E_{xc}^{B3PW91}), donde se ha sustituido el funcional E_c^{LYP} en (2.23) por E_c^{PW91} , el funcional de correlación libre de parámetros de Perdew-Wang de 1991.

Es posible combinar cualquier funcional de intercambio-correlación con una *base* cualquiera, la base es un conjunto de funciones atómicas centradas en los núcleos que mediante su superposición describen los orbitales moleculares. La notación será la siguiente: $B3LYP / 6-31G^{**}$, esto denota un cálculo en términos del funcional B3LYP y con los orbitales de Kohn-Sham en la base $6-31G^{**}$.

La mayor parte de nuestros cálculos comenzarán eligiendo un conjunto de funciones base que se usan para expresar a los orbitales moleculares. En general cualquier orbital molecular se puede representar como la combinación lineal de *orbitales de tipo Slater (STO)*. Sin embargo, para agilizar los cálculos se aproxima por *funciones de tipo gaussiana (GTF)*.

En términos de las bases gaussianas GTF lo común es usar una función base en términos de la combinación de varias funciones gaussianas normalizadas. Las llamadas *funciones tipo gaussiana contraída (CGTF)* dada como:

$$\chi_r = \sum_i C_{ir} g_i \quad (2.24)$$

Donde los *coeficientes de contracción* C_{ir} son constantes en todo el cálculo y las funciones g_i son las *gaussianas primitivas*, de tipo:

$$g_{ijk} = Nx_l^i y_l^j z_l^k e^{-\alpha r_l^2} \quad (2.25)$$

Con i, j y k enteros no negativos, α es el *exponente orbital*, N constante de normalización y $x_l, y_l, y z_l$ son las coordenadas cartesianas con origen en el núcleo l . La terminología siguiente usada para las STO se puede aplicar igualmente para las CGTF.

Llamaremos *base mínima* a la que consta de un STO en cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Por ejemplo el compuesto C_2H_2 consta de 12 funciones base, correspondientes a los orbitales $H \Rightarrow 1s, C \Rightarrow 1s2s2p_x2p_y2p_z$. Dando la siguiente notación abreviada para los conjuntos base del compuesto ($2s1p/1s$) donde los números indican la cantidad de tipos de orbitales en cada átomo.

Una *base doble zeta* (DZ) es la que se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO con diferentes exponentes orbitales ζ (*zeta*). En el ejemplo anterior obtendremos el conjunto ($4s2p/2s$), haciendo más preciso al modelo. Una *base de valencia desdoblada* (SV) es aquella que solo tiene una función en la capa interna, y dos (o más) para cada orbital atómico de valencia.

Finalmente, se deben considerar los efectos de la polarización. Para añadir estos efectos se consideran funciones de número orbital l más alto, añadiendo un conjunto de funciones $3d$ para átomos de las primeras dos filas, y un conjunto de tres funciones $2p$ para el hidrógeno. Considerando polarización en una base DZ, en el ejemplo C_2H_2 obtenemos el conjunto ($4s2p1d/2s1p$).

Bases usadas.

En las CGTF se usa la definición (2.25), donde diremos que si $i + j + k = 0$ la gaussiana es de *tipo s*, si $i + j + k = 1$ de *tipo p*, si $i + j + k = 2$ de *tipo d*, etc.

La serie de bases *6-31G* definidas para átomos entre H y Zn, usan seis primitivas en cada CGTF de capa interna y cada orbital atómico de valencia por un CGTF con 3 primitivas y 1 gaussiana con 1 primitiva.

La serie *6-31G** ó *6-31G(d)* es una base doble-zeta polarizada, definida para los mismos átomos que la base anterior, que añade a la serie *6-31G* seis funciones de polarización tipo *d* para los átomos entre Li y Ca y diez tipo *f* para el Sc hasta el Zn.

La serie *6-31G*** ó *6-31G(d,p)* es una base doble-zeta polarizada, definida para los mismos átomos que la base anterior, que añade a la serie *6-31G* seis funciones de polarización tipo *d* para los átomos entre Li y Ca y diez tipo *f* para el Sc hasta el Zn (igual que *6-31G**), y con tres funciones tipo *p* para cada átomo de H y He.

Es posible encontrar que aumentando el tamaño de la base los errores en las geometrías obtenidas con DFT decrecen^[Levine, 2001], por esto se consideraron las bases anteriores

para el H y C. Por otro lado, el funcional híbrido B3PW91 en general muestra un mejor comportamiento que B3LYP.

Para el átomo más pesado (Au) no está definida una base de Pople, es por esto que se puede considerar el uso de un pseudopotencial *LANL2DZ* (*Los Alamos National Laboratory 2-double-z*) usado principalmente para los elementos metálicos, definido por un pseudopotencial que considera a todos los electrones con funciones del tipo doble z. La ventaja de los pseudopotenciales reside en que requiere menor poder de cómputo al simular a los electrones del core del átomo con pocas funciones y al considerar un número variable de electrones valencia (según el pseudopotencial elegido).

Finalmente, se usó la llamada *base de Stuttgart*^[Stuttgart/Cologne Group] para el Au, nombrada ECP60MWB, de 60 electrones de core, 19 de valencia y triple zeta, con efectos relativistas. Los pseudopotenciales del equipo de Stuttgart son pseudopotenciales semi-locales ajustados para reproducir espectros atómicos de energías de valencia. El ajuste de esta base está en continuo desarrollo y se tomaron varios métodos para su ajuste. Tanto LANL2DZ como los pseudopotenciales de Stuttgart incluyen efectos relativistas.

2.7 Gaussian 03 y Gaussview 5.

La química computacional y la química cuántica son ramas que necesitan de software especializado para obtener resultados, es por esto que en este trabajo fue necesario utilizar un programa de cálculo, el programa usado fue *Gaussian 03*^[Gaussian, 2003]. Un software comercial desarrollado inicialmente por el grupo de investigación de John Pople en la universidad Carnegie-Mellon. En su versión Gaussian 70.

Gaussian 03 es capaz de abordar varios métodos computacionales. Algunos son: Mecánica molecular, cálculos semi-empíricos, métodos SCF, Möller-Plesset, Hartree-Fock, DFT y coupled cluster. Además, puede usar diversas funciones base como: STO-3G, 6-31G, 6-31G**, etc. o pseudopotenciales como LANL2DZ, o incluso pseudopotenciales definidos por el usuario, pudiendo implementar por ejemplo bases del grupo de Stuttgart.

Bajo estos métodos puede predecir muchas propiedades para moléculas y reacciones, como son las siguientes:

- Energías moleculares y estructuras.
- Energías y estructuras en estados de transición.
- Energías de enlace y de reacciones.
- Análisis vibracionales, orbitales moleculares
- Momentos multipolares.
- Cargas atómicas y potenciales electrostáticos.
- Espectros IR y Raman.
- Propiedades NMR y polarizabilidad.

El paquete Gaussian en su versión 03 se usó en sus versiones Windows y Linux/UNIX en 32 y 64-bit. Esta característica multiplataforma permitió realizar los cálculos en un conjunto de computadoras con prestaciones variadas. Otro aspecto notable es la

cantidad de resultados reportados que utilizan este paquete. Por esto existen varios recursos de ayuda si se presentan problemas durante su uso.

Gaussian es un programa en línea de comandos que funciona a base de archivos de entrada, en formato de texto plano,

Por otro lado, *Gaussview 05* provee una interfaz gráfica para Gaussian, sin embargo no es la única posibilidad para manipular Gaussian en forma gráfica. Gaussview tiene las siguientes capacidades:

- Diseño de moléculas.
- Crear archivos de entrada para Gaussian.
- Importación de formatos estándar.
- Análisis gráfico de resultados de Gaussian.

Su principal ventaja frente a la línea de comandos de Gaussian es la de poder manipular y visualizar los resultados de los cálculos de una manera rápida. Los resultados más importantes que es capaz de visualizar son:

- Optimizaciones de la geometría de estructuras moleculares.
- Orbitales moleculares.
- Superficies de densidad electrónica.
- Superficies de potencial electrostático.
- Cargas atómicas y momentos bipolares.
- Espectros IR, Raman y NMR.
- Resumen de las propiedades calculadas.

Tanto Gaussview como Gaussian constituyen los paquetes de cálculo fundamentales para los desarrollos posteriores en este trabajo en el estudio de las estructuras electrónicas.

3 Grafeno

3.1 Antecedentes.

La ciencia de materiales al ser interdisciplinaria mezcla elementos tanto de física, ingeniería y química, es por esto que su avance se debe en gran medida a los descubrimientos en los campos ya mencionados. El premio Nobel de Física de 2010 justamente se dio por el descubrimiento de un nuevo material, con propiedades tan especiales que abren una nueva gama de posibilidades en la investigación: el grafeno.

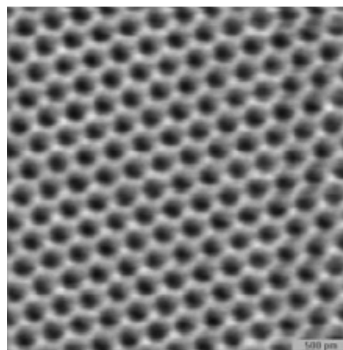


Fig. 3-1 Imagen de microscopía STM en resolución atómica^[Li, 2003].

Los dispositivos actuales basados en semiconductores bien conocidos como el Si, In o Ge podrían verse sustituidos en los próximos años por nuevos materiales basados en su mayoría en el carbono. La miniaturización nos llevaría eventualmente a dispositivos de escala atómica. Debido a esto es relevante el descubrimiento en 2004 del grafeno, un material bidimensional (de un átomo de espesor) formado por una red en forma de panal de abeja de átomos de carbono.

El grafeno tiene alta potencialidad debido a las propiedades tan particulares que presenta como son: ligero como la fibra de carbono pero más flexible, 200 veces más resistente que el acero, pero más importante, requiere de menor energía eléctrica que el silicio para realizar la misma tarea. Además, se calienta menos al paso de electrones, es decir, es más eficiente. También es posible encontrar que el grafeno se comporta como un semimetal con inusuales excitaciones electrónicas llamados *electrones de Dirac*.

El grafeno ya había sido estudiado antes de su descubrimiento experimental. En este sentido es importante el desarrollo de su estructura de bandas por Wallace en 1947, sin embargo, se creía una forma inestable de carbono, por lo cual su estudio permaneció solo como mera curiosidad. En 2004 se reportó su descubrimiento^[Novoselov, 2004] por físicos de la Universidad de Manchester en Reino Unido y del Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka Rusia. En 2005 el mismo grupo de Manchester reportó^[Novoselov, 2005] la existencia de fermiones de Dirac sin masa en el grafeno.

El interés en este material se muestra en la tendencia actual de las publicaciones sobre el mismo, que ha aumentado respecto a las realizadas sobre otras formas de carbono, y que se espera sigan en aumento debido a grandes grupos de investigación interesados en

los dispositivos electrónicos que se podrían desarrollar usando las propiedades particulares ya mencionadas.

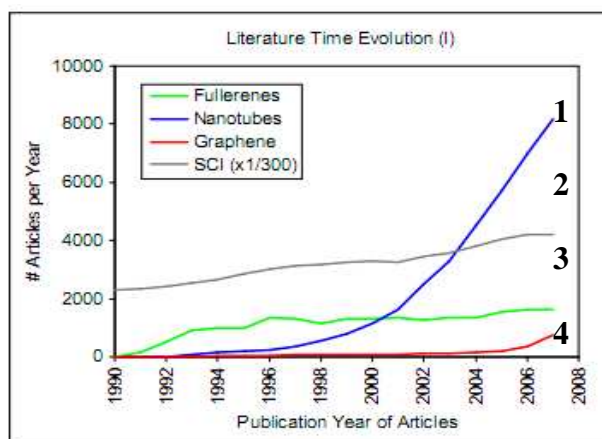


Fig. 3-2 Número de artículos publicados vs año de publicación para alótropos de carbono [Barth, 2008].
Donde se tiene 1) Nanotubos, 2) Índice de citas científicas totales, 3) Fullerenos y 4) Grafeno.

La dificultad de usar el grafeno se debe a su tamaño, ya que no existe un método para obtener hojas de grafeno a escala industrial. El método más usado sigue siendo la exfoliación (despegando una hoja de grafeno de un cristal de grafito).

3.2 Propiedades elementales.

El grafeno está constituido de un arreglo hexagonal de átomos de carbono. Es por tanto un alótropo bidimensional (2D) del carbono*. Siendo la base para otros alótropos conocidos como son: Fullerenos (0D), nanotubos de carbono (1D) y grafito (3D). Es por esto que las propiedades del grafeno habían sido estudiadas antes de su descubrimiento experimental, ya que es una aproximación de las demás formas de carbono. Constituye además, el caso límite de la familia de moléculas planas de carbono, conocidos como *hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)*.

Como ya se mencionó, la estructura bidimensional del grafeno se debe a su hibridación sp^2 , donde un orbital s se hibrida con dos orbitales p dando lugar a la geometría trigonal plana. La hibridación sp^2 es la que mejor explica los enlaces a 120° de la estructura hexagonal. Los enlaces formados por los orbitales sp^2 dan lugar a la formación de enlaces σ entre átomos de carbono y con una distancia de enlace de 1.42\AA aproximadamente. Los enlaces σ son los responsables de la resistencia de la red en todos los alótropos de carbono. Debido a la cantidad de electrones que ocupan a la banda σ se sabe que ésta se encuentra llena. Los restantes orbitales p (perpendiculares al plano) forman enlaces covalentes con los carbonos vecinos, constituyen una banda de valencia π y una de conducción π^* .

El arreglo hexagonal para el grafeno puede darse en términos de la red descrita por los siguientes vectores:

* Castro Neto A. H., Guinea F., et ál. "The electronic properties of graphene" *Rev. Mod. Phys.* **81** 109-162 (2009).

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (3.1)$$

Donde el parámetro $a \approx 1.42\text{\AA}$ es la distancia entre carbonos adyacentes. La red (lattice) recíproca estará dada por los vectores:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad (3.2)$$

Dos puntos importantes en el espacio de momentos son los llamados *puntos de Dirac*, K y K' , situados en las esquinas de la zona de Brillouin en las posiciones:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (3.3)$$

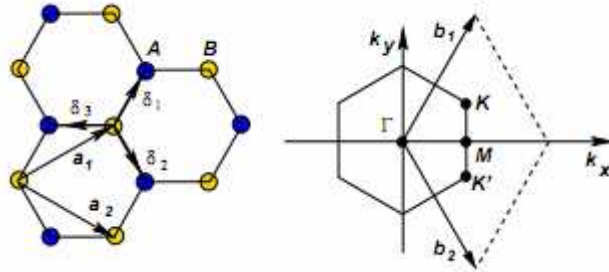


Fig. 3-3 Estructura de la red cristalina para el grafeno y su zona de Brillouin.

En a) la red se forma por los vectores \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 , en b) se muestra la primera zona de Brillouin, en los puntos de alta simetría Γ , M y los K, K' puntos de Dirac

3.3 Estructura de bandas y masa efectiva.

Wallace en 1947^[Wallace, 1947] obtuvo la estructura de bandas por el método de amarre fuerte. En términos de la energía de hopping entre primeros vecinos $t \approx 2.8\text{eV}$ y con la energía de salto entre segundos vecinos $0.02t \lesssim t' \lesssim 0.2t$. De donde la estructura de bandas estará dada por:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \quad (3.4)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos(\sqrt{3}k_y a / 2) \cos(3k_x a / 2)$$

Despreciando la interacción a segundos vecinos:

$$E_{\pm} \approx \pm t \left[1 + 4 \cos^2(k_y a / 2) + 4 \cos(k_y a / 2) \cos(k_x \sqrt{3} a / 2) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

Como una característica particular, la banda superior E_+ es la banda de antienlace π^* y la banda inferior E_- es la banda de enlace π . De aquí podemos ver que tenemos un caso donde la banda enlazante π es la banda de valencia y la banda antienlazante π^* es

la banda de conducción. Adicionalmente la característica bidimensional hace posible graficar la forma completa de las bandas de energía:

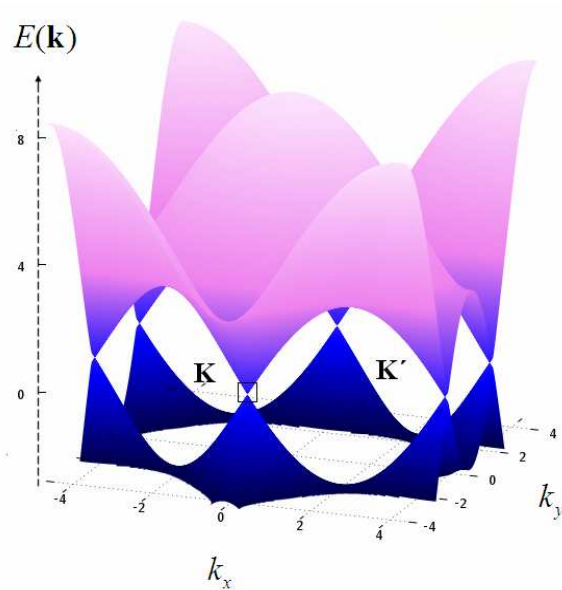


Fig. 3-4 Bandas E_{\pm} de enlace y antienlace para el grafeno en la aproximación $t' = 0$.

Por simetría de la aproximación, las bandas son iguales, además se muestra el comportamiento lineal alrededor de los puntos de Dirac.

En una expansión de primer orden alrededor de los puntos K ó K' se obtienen a buena aproximación cerca del nivel de Fermi:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}| = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (3.6)$$

$$v_F = 3ta / 2 \approx 1 \times 10^6 \frac{m}{s}$$

Es de notar que la velocidad de Fermi no presenta una dependencia en la energía o en el momento, como en el caso de una curva de dispersión en la energía de forma parabólica donde $v = \sqrt{2E / m}$.

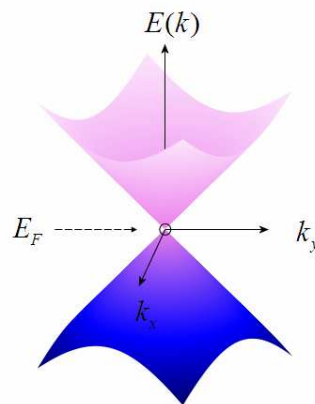


Fig. 3-5 Relación de dispersión alrededor de un punto de Dirac a la energía de Fermi.

Al despreciar la interacción a segundos vecinos se presentan bandas simétricas. Para valores finitos de t' la simetría entre las bandas de valencia y conducción se rompe. Si

seguimos considerando la aproximación alrededor del punto K vemos que el nivel de Fermi está justo sobre el vértice del cono de dispersión. El grafeno en este caso es entonces un semimetal.

Por otro lado podemos recordar que la masa efectiva está dada en términos de la curvatura de las bandas. Para poder considerar de manera correcta al grafeno los métodos de amarre fuerte usan hamiltonianos del mismo tipo que se utilizan en la ecuación de Dirac (relativista). Si ahora consideramos la aproximación anterior (lineal) alrededor de los puntos K , la masa efectiva resultante será nula:

$$m_{\text{Grafeno}}^* = 0 \quad (3.7)$$

Los electrones bajo estas condiciones se denominan *fermiones de Dirac sin masa*, ya que al tener espín semientero los electrones deben considerarse como fermiones y su carácter relativista les termina por asignar su nombre, ya que sus velocidades a la energía de Fermi está aproximada por (3.6), solo 300 veces menor a la velocidad de la luz en el vacío. Los fermiones de Dirac sin masa constituyen un tema de investigación en varios campos de la física.

3.4 Densidad de estados y número de modos.

Si seguimos aproximando alrededor del punto K podemos obtener la densidad de estados $D(E) = \sum_k \delta(E - E(\mathbf{k}))$ por suma directa (usando deltas de Dirac) de la siguiente forma*:

$$D(E) = \frac{WL}{4\pi^2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\theta \int_0^{+\infty} \delta(E - E(\mathbf{k})) k dk \quad (3.8)$$

usando (3.6)

$$k dk = \frac{E dE}{(\hbar v_F)^2} \quad (3.9)$$

De donde podemos obtener:

$$D(E) = \frac{WL}{4\pi^2} 2\pi \int_0^{+\infty} \frac{\delta(E - E(\mathbf{k}))}{(\hbar v_F)^2} E dE \quad (3.10)$$

Finalmente integrando en la delta obtenemos:

$$D(E) = \frac{WL}{2\pi} \frac{|E|}{(\hbar v_F)^2} \quad (3.11)$$

Que al incluir un factor de 2 debido a la degeneración del espín y 2 por degeneración en los valles se obtiene la densidad de estados para el grafeno:

* Appenzeller J., Datta S., Lundstrom M., "Colloquium on Graphene Physics and Devices," <http://nanohub.org/resources/7180>. (2009).

$$D(E) = \frac{2WL}{\pi} \frac{|E|}{(\hbar v_F)^2} \quad (3.12)$$

También se puede deducir la densidad de estados con la expresión completa (más complicada) de la energía, obteniéndose gráficamente:

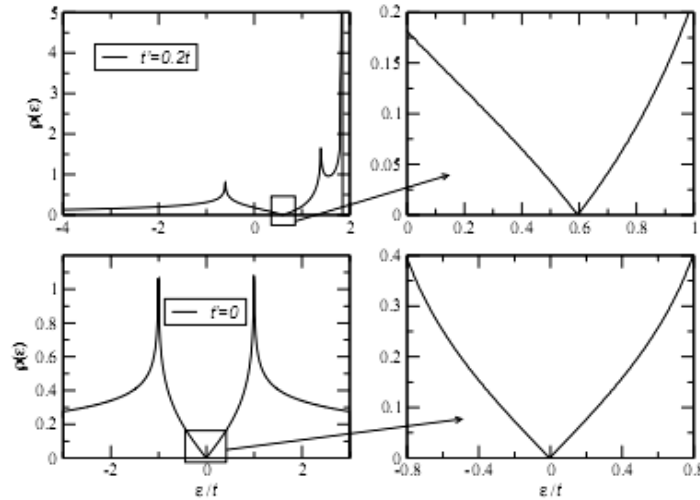


Fig. 3-6 Densidad de estados por celda unidad^[Castro, 2009] para a) $t' = 0.2t$ y b) $t' = 0$.

Bajo ésta aproximación de amarre fuerte la densidad de estados es no simétrica alrededor de la energía de Fermi al considerar interacciones a segundos vecinos. Si se desprecia está interacción la densidad de estados se vuelve simétrica y puede darse por un comportamiento lineal alrededor del punto neutral.

Se puede ver lo que ya se había discutido antes pero ahora en el caso de la densidad de estados. Si se considera la interacción a segundos vecinos se rompe la simetría en la DOS alrededor de la energía de Fermi en el punto K .

Por otro lado, se reporta una diferencia entre las DOS entre el grafeno y los nanotubos de carbono, ya que la naturaleza 1D de los nanotubos afecta su comportamiento. Sin embargo, los llamados *nanocintas* o *nanoribbons* que son formas de grafeno que se consideran de ancho finito y largo infinito, presentan características similares a los nanotubos, debido a que presentan cuantización del momento en sus electrones en la dirección perpendicular al largo de la nanocinta.

De forma similar es posible calcular el número de modos $M(E)$ por la suma en el espacio k . Donde:

$$M(E) = \sum_k \frac{\pi \hbar}{L} \delta(E - E(\mathbf{k})) |v_x(\mathbf{k})| \quad (3.13)$$

Donde $v_x(\mathbf{k}) = \hbar^{-1} dE / dk_x$ es la velocidad de grupo en el transporte en la dirección x . Obteniendo:

$$\begin{aligned}
M(E) &= \frac{WL}{4\pi} \frac{\pi v_F}{L} \int_{-\pi}^{+\pi} |\cos \theta| d\theta \int_0^{+\infty} \delta(E - E(\mathbf{k})) k dk \\
&= \frac{W}{\pi \hbar v_F} \int_0^{+\infty} \delta(E - E(\mathbf{k})) E dE \\
&= \frac{W|E|}{\pi \hbar v_F}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Finalmente considerando la degeneración del spin, se puede encontrar el número total de canales de conducción:

$$M(E) = \frac{2W|E|}{\pi \hbar v_F} \tag{3.15}$$

3.5 Conductancia.

Se puede escribir la conductancia en términos de la fórmula de Landauer. Es posible considerar dos casos distintos para la conductancia:

$$\begin{aligned}
\text{Límite balístico: } T(E) &= 1 \\
\text{Límite difuso: } T(E) &= \frac{\lambda(E)}{L}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Donde $T(E)$ es la función de transmisión.

Para el límite balístico se calcula la conductancia en la fórmula de Landauer por:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E) M(E) \left(\frac{-\partial f_0}{\partial E} \right) \tag{3.17}$$

Donde usando la definición (1.60) para la función de distribución, obtenemos a temperatura $T \approx 0$:

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} \Big|_{T=0} = \frac{\exp[(E - E_F) / k_B T]}{\{1 + \exp[(E - E_F) / k_B T]\}^2} \Big|_{T=0} \approx \delta(E - E_F) \tag{3.18}$$

Se tiene finalmente^[Appenzeller, 2009].

$$G_{\text{Balístico}} = \frac{2e^2}{h} M(E_F) = \frac{8e^2}{h^2} \frac{W|E_F|}{v_F} \tag{3.19}$$

En el límite difuso tendremos una función de transmisión de tipo $T(E, T) = \lambda(E, T) / L$, donde el camino libre medio es de la forma:

$$\lambda(E, T) = \frac{\lambda_0(T)}{L} \left(\frac{|E|}{k_B T} \right)^s \quad s \geq 0 \tag{3.20}$$

Si sustituimos en la fórmula de Landauer (3.17) y aproximamos para temperatura $T \approx 0$, obtenemos:

$$G_{Difuso} = \frac{2e^2}{h} M(E_F) T(E_F) = \frac{8e^2}{h^2} \frac{W}{v_F} \frac{|E_F|}{L} \frac{\lambda_0(T)}{k_B T} \left(\frac{|E_F|}{k_B T} \right)^s \quad (3.21)$$

Se puede notar que el transporte difuso pasa a ser balístico cuando hacemos que los efectos térmicos se desprecien (haciendo $s=0$), y cuando el camino libre en la temperatura se aproxime por $\lambda_0(T) \approx L$.

De esta forma se puede obtener transporte balístico dentro de una capa de grafeno puro, controlando su tamaño y las propiedades térmicas de su entorno.

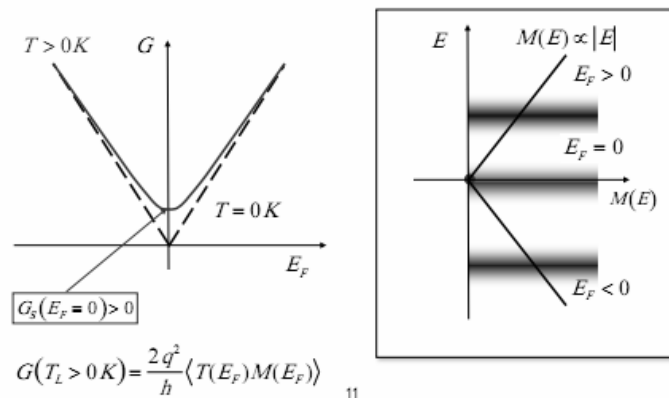


Fig. 3-7 Comportamiento de la conductancia en la energía de Fermi y número de modos para bajas temperaturas [Appenzeller, 2009].

3.6 Efectos de la geometría y la curvatura.

La geometría de las capas de grafeno afecta sus propiedades. Unas geometrías importantes son las llamadas nanocintas de grafeno. Las *nanocintas* (o *nanoribbons*) de grafeno (*GNR*) son capas de grafeno semi-infinitas. Se clasifican por la geometría de su frontera. La *nanocinta zig-zag* (*ZGNR*) tiene un borde en forma de zig-zag y se extiende de forma infinita en el eje x según Fig. 3-8. La *nanocinta armchair* (*AGNR*) tiene un borde escalonado y se extiende infinitamente en el eje y .

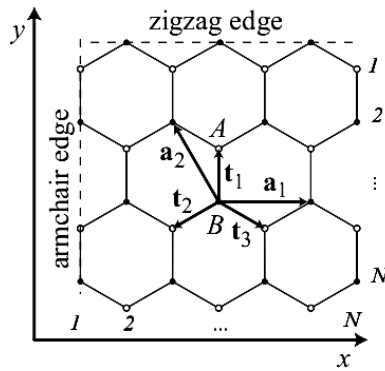


Fig. 3-8 Bordos zig-zag y armchair en la red hexagonal del grafeno.

Las geometrías asociadas a estos tipos de nanocintas cambian las condiciones a la frontera, dando diferentes resultados en los análisis que se han mostrado hasta ahora. El cálculo de la estructura de bandas para los GNR^[Nakada, 1996] con ambas geometrías muestra que los GNR tipo armchair presentan comportamiento de semiconductor o de metal al cambiar el ancho de la cinta. Por otro lado, los GNR tipo zig-zag son siempre metálicos.

En los siguientes cálculos N denota el número de líneas de dímeros de carbono contiguos para las nanocintas armchair y el número de líneas en zig-zag para los ZGNR. Los cálculos fueron realizados en la aproximación de amarre fuerte y se estudió la relación de la geometría en cada tipo de nanocinta en las bandas π .

El resultado del cálculo para la estructura armchair muestra un comportamiento que varía entre metálico y aislante dependiendo del ancho de la cinta (número N). La cinta será metálica si $N = 3M - 1$, donde M es un entero. Las cintas aislantes muestran una brecha que disminuye conforme se aumenta el ancho de la cinta y se hace cero cuando $N \rightarrow \infty$, es decir cuando llega la estructura normal de láminas de grafeno.

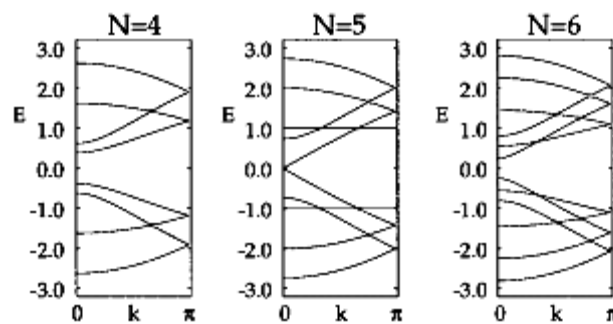


Fig. 3-9 Estructura de bandas $E(k)$ en zona reducida para nanocintas armchair^[Nakada,1996].

Los cálculos por el método de amarre fuerte se hacen para a) $N = 4$, b) $N = 5$ y c) $N = 6$. Se puede observar el comportamiento aislante para $N = par$ y metálico para $N = impar$.

El resultado para las nanocintas tipo zig-zag muestra que siempre tendrá un comportamiento metálico, con estados degenerados en $k = \pi$. Las bandas encontradas muestran una curvatura, por lo tanto difieren de las obtenidas para la superficie infinita

de grafeno. Cuando $N \rightarrow \infty$ la curvatura de las bandas disminuye hasta obtener bandas planas sobre los puntos K dados en la hoja infinita.

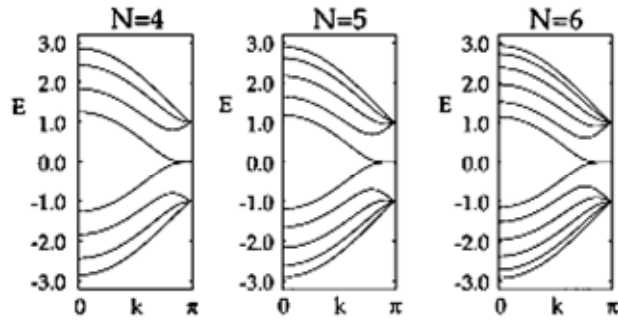


Fig. 3-10 Estructura de bandas $E(k)$ en zona reducida para nanocintas zig-zag^[Nakada, 1996].

Los cálculos por el método de amarre fuerte se hacen para a) $N = 4$, b) $N = 5$ y c) $N = 6$. Se puede observar el comportamiento metálico para todo N , y la degeneración de estados alrededor de $k = \pi$.

Finalmente un efecto a considerar es el de curvatura en la superficie de grafeno, y su relación con la conducción eléctrica.

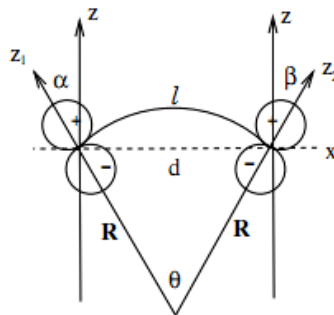


Fig. 3-11 Curvatura de la superficie de grafeno por un radio R y su efecto en orbitales p_z

La curvatura de la superficie de grafeno comprende un nuevo problema, debido a la rehibridación de los orbitales p_z de los átomos de carbono. Con la curvatura de radio R , la distancia entre los lóbulos de los orbitales p_z varía de l a d , como muestra la Fig. 3-11

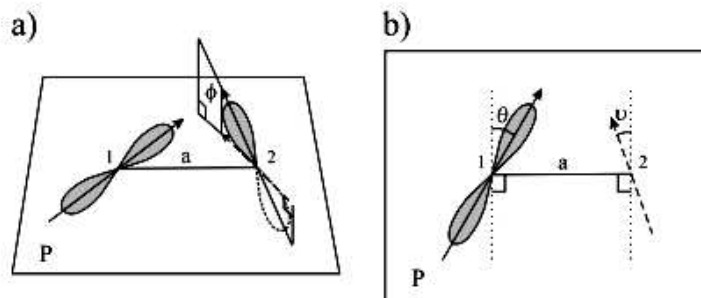


Fig. 3-12 Definición de los ángulos que describen la rehibridación de orbitales p .

La distancia a denota la longitud de enlace, el ángulo ϕ es el ángulo entre la dirección del orbital 2 y el plano que contiene al vector de dirección del orbital 1 y al vector que une sus centros, los ángulos θ, ϑ se miden desde la línea perpendicular al vector que une los centros de los orbitales.

La disminución de la distancia entre los orbitales incrementa el traslape entre los lóbulos de los orbitales p_z en el grafeno. Se hace necesario considerar la rehibridación de los orbitales debido a esta rotación de los orbitales p_z . En el modelo de amarre fuerte la energía de hopping t entre primeros vecinos se reconsidera^[Klos, 2009] al usar unos enlaces híbridos $\sigma - \pi$, donde:

$$t(a, \theta, \phi, \vartheta) = \cos \vartheta \cos \theta \cos \phi t_{\pi\pi}(a) - \sin \vartheta \sin \theta t_{\sigma\sigma}(a) \quad (3.22)$$

Donde la energía de salto debe cumplir:

$$t(a = 1.42 \text{ \AA}, \theta = 0, \phi = 0, \vartheta = 0) = t_0 = 2.7 eV \quad (3.23)$$

Es decir debe igualar la energía de salto en un enlace $C - C$ plano y sin estiramiento. Los términos $t_{\pi\pi}(a), t_{\sigma\sigma}(a)$ son las energías de salto entre enlaces π puros en grafeno plano y en enlaces σ para orbitales p colineales, respectivamente.

La curvatura de radio R en el grafeno se puede relacionar^[Castro, 2009] con un campo $h(\mathbf{r})$ por:

$$\nabla^2 h(\mathbf{r}) \approx \frac{2}{R(\mathbf{r})} \quad (3.24)$$

A su vez se puede relacionar con un potencial $V(\mathbf{r})$ que sufrirán los electrones que se muevan a través del grafeno, donde:

$$V(\mathbf{r}) = V^0 - \alpha [\nabla^2 h(\mathbf{r})]^2 \quad (3.25)$$

Donde la constante es $\alpha \approx 10 eV \text{ \AA}^2$. La conclusión es que los fermiones de Dirac, es decir, los electrones en el grafeno, se dispersan por las curvaturas del grafeno debido a un potencial que es proporcional al cuadrado de la curvatura local. Si los electrones son dispersados es de suponer que la resistividad aumente, alejando al grafeno de su comportamiento balístico puro.

La resistividad tendrá contribuciones pequeñas si el radio del defecto R' mostrado en la Fig. 3-13 es del orden de a , con $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ la distancia interatómica. La contribución a la resistividad será^[Katsnelson, 2008].

$$\delta\rho \approx \frac{h}{4e^2} \frac{z^4}{R'^2 a^2} \quad (3.26)$$

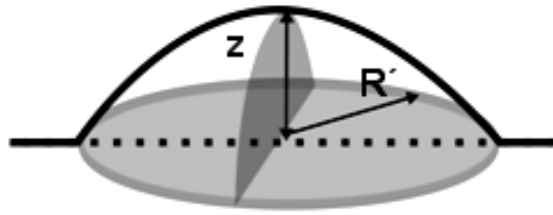


Fig. 3-13 Deformación de la superficie del grafeno con altura z y radio R' característicos.

En conclusión, las propiedades de conducción eléctrica del grafeno deberán considerarse como el resultado de las propiedades de su geometría y curvatura. Las deformaciones en la estructura del grafeno darán pequeños ajustes al comportamiento balístico que se obtiene de una estructura plana; además, los efectos de borde dan características que pueden variar entre aislante y metálico, afectando las propiedades conocidas.

4 Resultados

4.1 Modelos de grafeno y de cúmulos Au_n .

El uso de modelos computacionales requiere de hacer aproximaciones que permitan extraer la mayor información posible y con el menor error posible, siempre que el cálculo esté dentro de los recursos computacionales disponibles, es por esto que para el estudio de los cúmulos de oro Au_n ($n=1,2,3,4$), y estructuras de grafeno, se consideraron las estructuras optimizadas en su forma aislada y finalmente los cúmulos interaccionando con una de las estructuras de grafeno.

Para los cúmulos de Au_n ($n=1,2,3,4$) se tomaron en las siguientes geometrías, una por cada número de átomos de Au en el cúmulo y con energías bajas según cálculos previos^[Rojano, 2007].

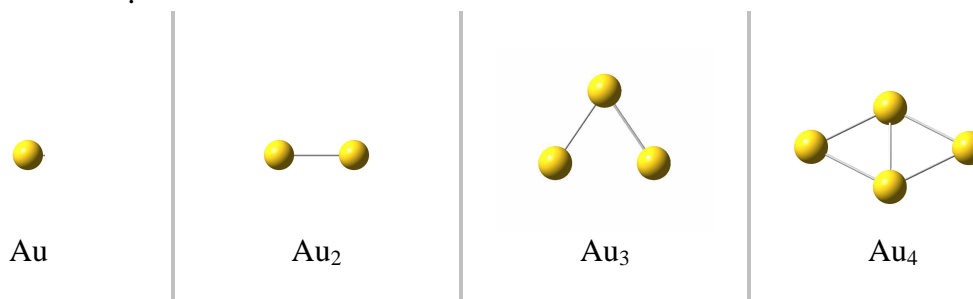


Fig. 4-1 Geometrías de cúmulos Au_n ($n=1,2,3,4$) usadas.

La molécula más grande de un hidrocarburo aromático policíclico sintetizada hasta ahora consta de 222 átomos de carbono, compuesto por 10 anillos de carbono^[Simpson, 2002]. El grafeno es el caso extremo de este tipo de moléculas, al llevar el número de anillos que lo componen al infinito, sin embargo por técnicas de exfoliación y crecimiento epitaxial ha sido posible obtener hojas de grafeno con diferentes geometrías.

En el presente trabajo se consideraron varios modelos de grafeno, de tamaño finito. Las geometrías que se escogieron fueron las siguientes:

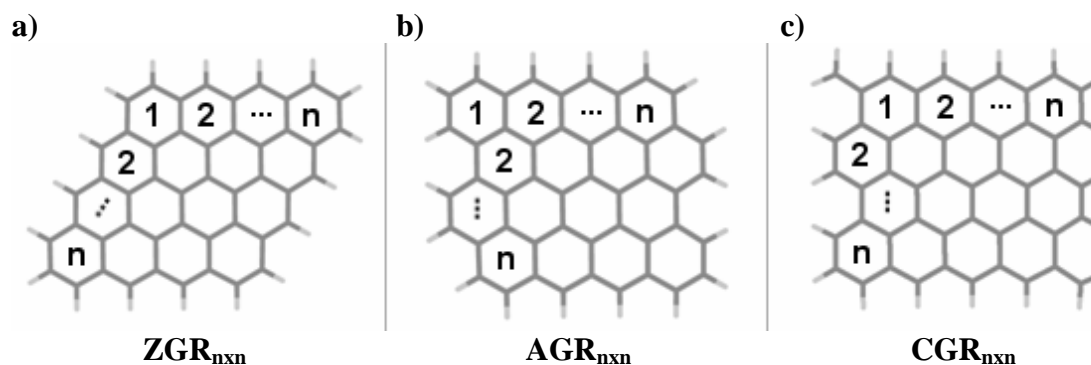


Fig. 4-2 Geometrías de grafeno usadas.

En número n denota el número de anillos de carbono en una línea, el número total de anillos será nxn .

En las geometrías anteriores se tiene un átomo de carbono en cada vértice del anillo, y átomos de hidrógeno en los enlaces libres en los bordes de la molécula. En la Fig. 4-2 a) se tiene una molécula con todos sus bordes zig-zag ($ZGR_{n \times n}$), en la Fig. 4-2 b) tiene dos bordes zig-zag y dos armchair ($AGR_{n \times n}$), la Fig. 4-2 c) presenta dos bordes zig-zag y dos armchair, además se tienen carbonos más en las esquinas dando una geometría más cuadrada ($CGR_{n \times n}$). Las dimensiones sobre las que se calculó la geometría optimizada son 4×4 y 6×6 . La estructura electrónica nos dará información acerca del comportamiento de los orbitales bajo diferentes geometrías.

Se tomó la estructura $CGR_{4 \times 4}$ para los cálculos en presencia de los cúmulos de Au, debido a que su geometría toma características de los bordes zig-zag y armchair al igual que $AGR_{4 \times 4}$ pero con dos carbonos adicionales. El número de anillos en esta molécula asegura un número mayor de átomos en el cálculo que los usados en las referencias [Chigo, 2008-2009].

Los cúmulos Au_n se pusieron en interacción sobre la superficie del $CGR_{4 \times 4}$ para obtener la geometría optimizada y estructura electrónica. Las deformaciones en los planos de la molécula de carbono pueden dar información del cambio en las propiedades eléctricas del grafeno.

Se realizaron cálculos de la estructura electrónica en el estado base en tres diferentes tipos: cúmulos aislados de oro, estructuras de carbono tipo grafeno aisladas y cúmulos de oro sobre grafeno; con el fin de observar el comportamiento de la superficie de grafeno bajo la interacción de cúmulos de oro de varios tamaños y geometrías, y su posible influencia en la conducción de electrones a través del grafeno. Los cálculos consideraron sistemas de capa cerrada en estado base singulete (Au_2 , Au_4 , grafeno aislado, grafeno + Au_2 y grafeno + Au_4), y sistemas de capa abierta, en estado base doblete (Au_3 , grafeno + Au_1 , grafeno + Au_3).

En los siguientes cálculos se utilizaron varias bases y métodos disponibles en el paquete de cálculo, comparando entre sí los valores obtenidos y en los casos que fue posible se compararon con resultados experimentales o de estudios numéricos similares.

4.2 Cúmulos de oro.

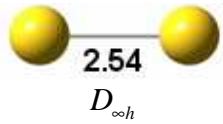
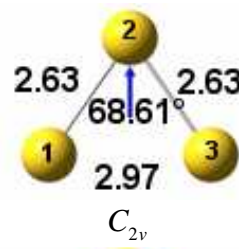
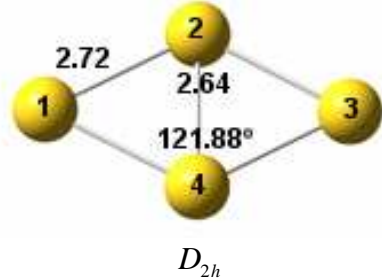
Se escogieron cúmulos de 2,3 y 4 átomos de Au con geometrías diferentes. Cada uno brindará información acerca del comportamiento de cúmulos sin momento dipolar eléctrico (por simetría), como es el caso de los cúmulos de 2 y 4 átomos (en geometría lineal y rómbica respectivamente) y el cúmulo de 3 átomos con momento dipolar, frente a superficies de grafeno. Los cúmulos se tomaron en dichas geometrías para esperar (o no) un momento dipolar eléctrico respecto al centro de masa de las moléculas, sin embargo dichas estructuras no son las únicas posibles, y en el caso del Au₄ no es la de energía más baja según la referencia^[Rojano, 2007].

Para el cálculo de la estructura electrónica de los cúmulos se utilizó el método B3PW91 que presenta un mejor comportamiento al momento de calcular longitudes de enlace, además se utilizó el pseudopotencial de Stuttgart para el Au en su última versión con la finalidad de obtener una buena aproximación y que esta se pueda utilizar para comparar con los resultados obtenidos por otros métodos.

Sin embargo se obtuvo una aproximación inicial utilizando el pseudopotencial LANL2DZ del cual solo reportamos la energía total para fines comparativos.

La siguiente tabla resume las estructuras optimizadas, energías, momento dipolar y además sus longitudes de enlace.

Tabla 4-1 Estructuras optimizadas y energía de cúmulos de Au, longitudes de enlace y momento dipolar.

Cúmulo	Energía Stuttgart/LANL2DZ (keV)	Momento dipolar (Debye) ¹	Geometría optimizada ² / Simetría
Au ₂	-7.392 / -7.375	0.0	
Au ₃	-11.088 / -11.063	0.93	
Au ₄	-14.785 / -14.752	0.0	

1. D = 3.33564x10⁻³⁰ Cm (SI)

2. Las longitudes de enlace tienen unidades de Å

En todos los casos de Au_n se presentan enlaces simples, esto se confirma con las longitudes de enlace obtenidas.

Las longitudes de enlace obtenidas para el Au_2 se comparan con los siguientes resultados numéricos y uno experimental.

Tabla 4-2 Comparación de la longitud de enlace en Au_2 , numérico y experimental^[Rojano, 2007].

Método/Base	Longitud de enlace (Å).
B3LYP/LANL2DZ	2.57
BPW91/LANL2DZ	2.55
LSDA/LANL2DZ	2.49
EXP	2.47
B3PW91/Stuttgart ¹	2.54

1. Resultado del presente trabajo.

La comparación muestra que el resultado obtenido es consistente con los reportados en la literatura, el método BPW91/LANL2DZ de la referencia anotada muestra un resultado similar al obtenido en el presente trabajo. Por otro lado una comparación para los cúmulos Au_3 y Au_4 se presenta en las siguientes tablas.

Tabla 4-3 Comparación de las longitudes de enlace en Au_3 , numérico^[Rojano, 2007].

Método/Base	Longitud de enlace (Å).	
	Au1-Au2	Au3-Au1
B3LYP/LANL2DZ	2.64	4.97
B3PW91/LANL2DZ	2.64	3.01
LDA/LANL2DZ	2.56	2.72
B3PW91/Stuttgart ¹	2.63	2.97

Las longitudes de enlace Au1-Au2 y Au2-Au3 son iguales en todos los casos, por esto se anotan en una sola columna.

1. Resultado obtenido en el presente trabajo.

El resultado obtenido con el método B3PW91 pero con la base LANL2DZ presenta longitudes de enlace casi iguales a nuestro caso usando el pseudopotencial de Stuttgart.

Tabla 4-4 Comparación de las longitudes de enlace en Au_4 , numérico

Método/Base	Longitud de enlace (Å).	
	Au1-Au2	Au2-Au4
BLYP/LANL2DZ ^[Grönbeck, 2000]	2.72	2.68
LDA/LANL2DZ ^[Grönbeck, 2000]	2.62	2.57
B3PW91/LANL2DZ ^[Seminario, 1997]	2.98	2.73
B3PW91/Stuttgart ¹	2.72	2.64

Las longitudes de enlace Au1-Au2, Au2-Au3, Au3-Au4 y Au4-Au1 son iguales en todos los casos, por esto se anotan en una sola columna.

1. Resultado obtenido en el presente trabajo.

En el Au_4 las longitudes de enlace presentan una fuerte dependencia en el método usado. Los resultados más cercanos a nuestros cálculos usan la combinación BLYP/LANL2DZ.

En todos los casos los cálculos obtenidos en este trabajo para los cúmulos Au_n presentan resultados consistentes con otros resultados numéricos reportados, y en el caso del Au_2 también con un resultado experimental.

Por otro lado, el momento dipolar nulo en los cúmulos de Au_2 y Au_4 sugiere una suma de las cargas en cada átomo que anula el dipolo. Graficando el potencial electrostático y las cargas de Mülliken obtenemos la siguiente figura, que confirma la anulación de las cargas en los cúmulos de Au_2 y Au_4 en el centro de masa.

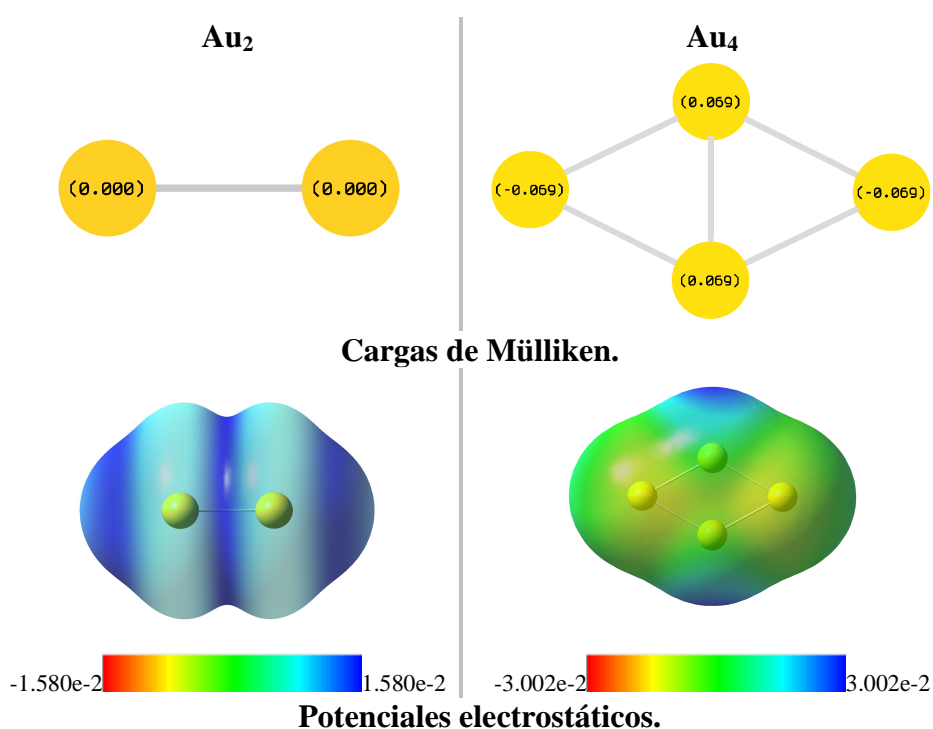


Fig. 4-3 Cargas de Mülliken y potenciales electrostáticos para Au_2 y Au_4 .

Los resultados anteriores muestran que la carga en Au_2 es igual en ambos átomos, anulando cualquier momento dipolar (como era de esperarse). Por otro lado, en el Au_4 las cargas se anulan por pares resultando en un momento dipolar nulo, sin embargo momentos más altos (cuadrupolar, octupolar, etc.) podrían existir.

Por otro lado, el momento dipolar eléctrico presente en el Au_3 de magnitud 0.93D tiene la dirección mostrada en la figura siguiente. Las cargas en geometría triangular plana no permiten la compensación de carga, originando el momento dipolar y la distribución de carga siguiente:

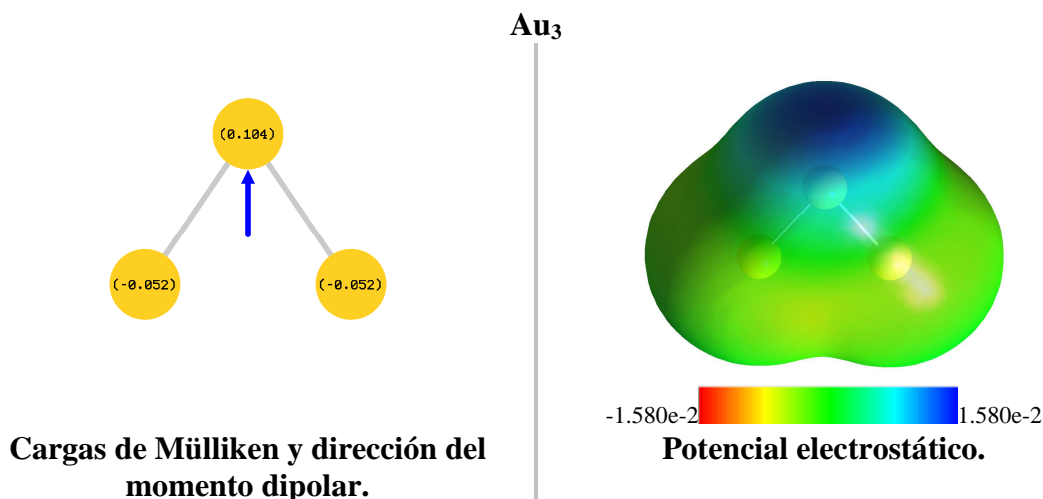


Fig. 4-4 Carga de Mülliken, dirección del momento dipolar y el potencial electrostático en Au₃.

La representación espacial de los orbitales moleculares HOMO y LUMO para el Au₂ se grafica en la siguiente figura. Se dan también los valores de la energía en cada orbital, y la brecha HOMO-LUMO.

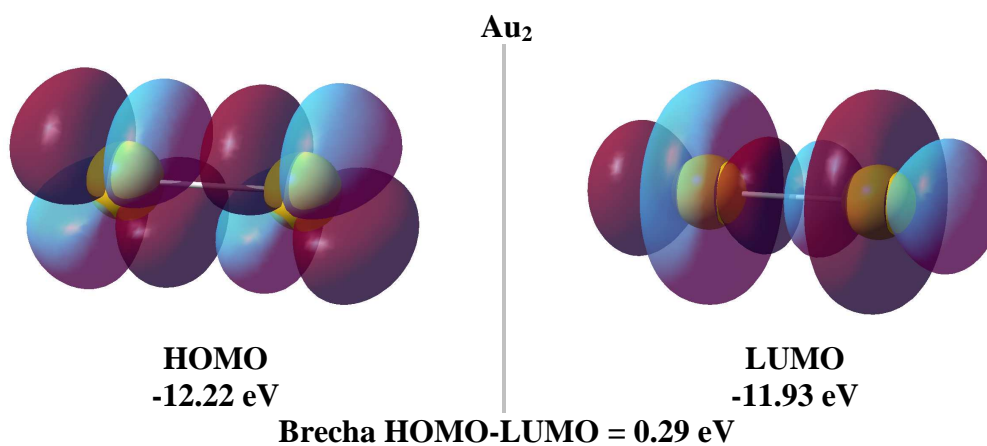
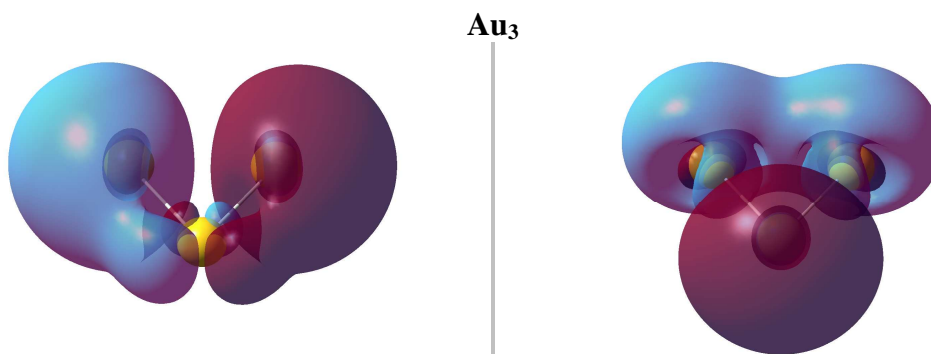


Fig. 4-5 Orbitales moleculares HOMO, LUMO y su brecha para el Au₂.

El HOMO presenta orbitales d_{xy} sobre cada átomo de oro, por otro lado el LUMO tiene orbitales d_{z^2} sobre cada Au.

Para el Au₃ se presenta un sistema con orbitales alfa y beta ya que este compuesto es de capa abierta, por lo tanto hay electrones desapareados y se dividen en orbitales con espín hacia arriba (alfa) y con espines hacia abajo (beta).



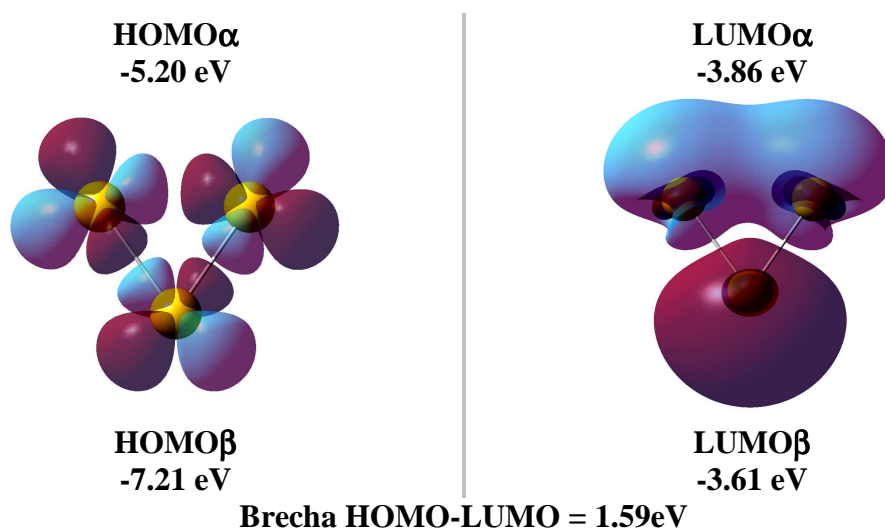


Fig. 4-6 Orbitales moleculares HOMO α,β , LUMO α,β y su brecha para el Au₃.

Para los electrones alfa el HOMO presenta orbitales sp , por otro lado el LUMO muestra un orbital s en el átomo central y un enlace sp entre los dos átomos restantes. El orbital HOMO para los electrones beta presenta orbitales tipo d_{xy} sobre cada átomo de Au, sin embargo el orbital LUMO beta tiene la misma configuración del orbital LUMO alfa.

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO para el Au₄, así como sus energías asociadas y brecha energética se grafican en la siguiente figura:

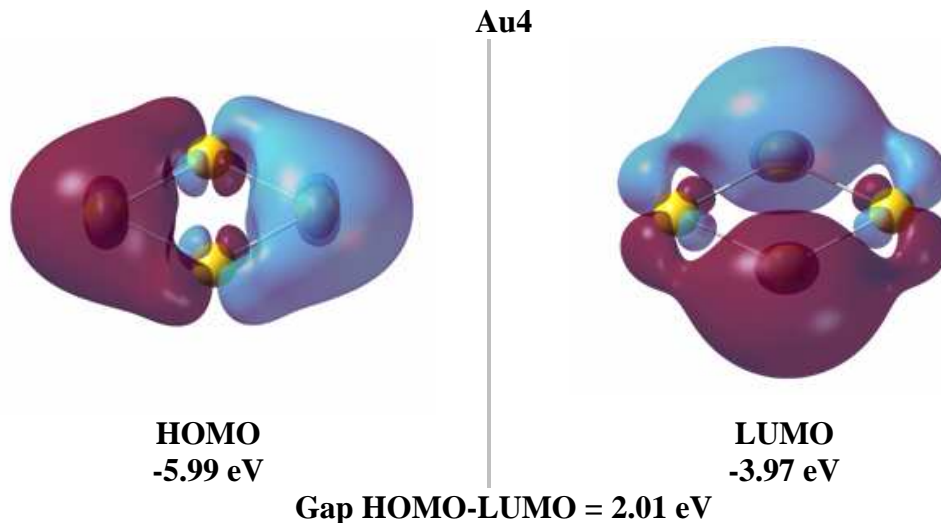


Fig. 4-7 4-8 Orbitales moleculares HOMO, LUMO y su brecha para el Au₄.

Los orbitales HOMO y LUMO presentan contribuciones orbitales tipo s en dos átomos y tipos d_{xy} en los dos átomos restantes; los tipos de orbitales en cada átomo se intercambian al pasar del HOMO al LUMO.

Las propiedades químicas que se pueden calcular en los cúmulos anteriores se resumen en la siguiente Tabla.

Tabla 4-5 Potenciales químicos y durezas moleculares para cúmulos Au_n.

	Potencial químico electrónico (eV)	Dureza molecular (eV)
Au ₂	-12.07	0.15
Au ₃ ($\alpha - \alpha$)	-4.53	0.67
Au ₃ ($\beta - \beta$)	-5.41	1.79
Au ₄	-4.98	1.01

El potencial químico, a lo mejor $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$ es una medida de la facilidad de los electrones a escapar del sistema. Una diferencia grande entre dos sistemas favorece la transferencia electrónica. El potencial químico más negativo está en el Au₂, los cúmulos restantes presentan potenciales químicos similares.

La proporcionalidad entre la dureza molecular $= (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ y la brecha HOMO-LUMO nos dice que una brecha grande corresponde a sistemas estables y poco reactivos. Por el contrario, una brecha pequeña forma sistemas poco estables y altamente reactivos. El cúmulo más estable será el Au₃ y el más inestable el Au₂.

4.3 Grafeno

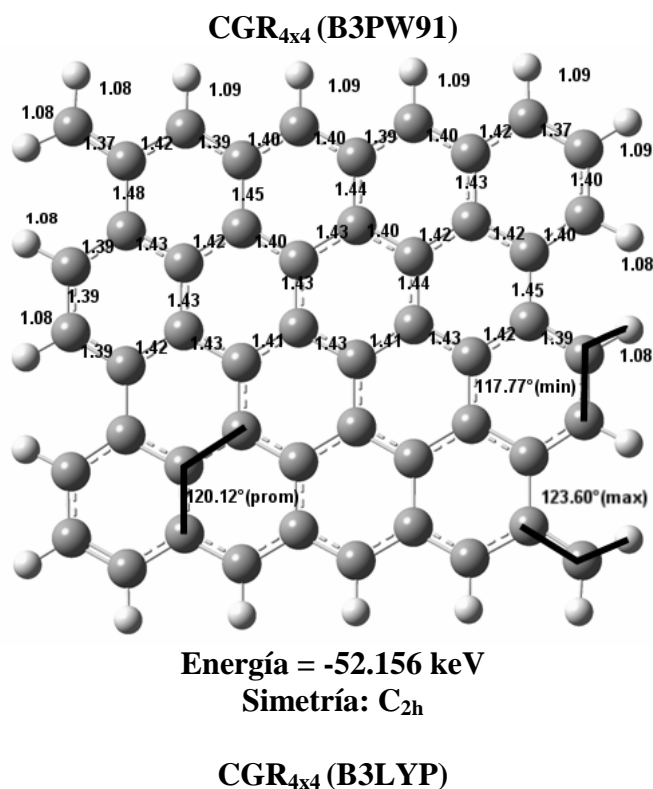
Los modelos de grafeno seleccionados no cumplen con tener un número infinito de anillos de carbono en las dos dimensiones como en el plano de grafeno o sólo en una dirección, como en el caso de las nanocintas. En nuestro caso utilizamos moléculas con un número finito de anillos de carbono, en las geometrías dadas en la Fig. 4-2.

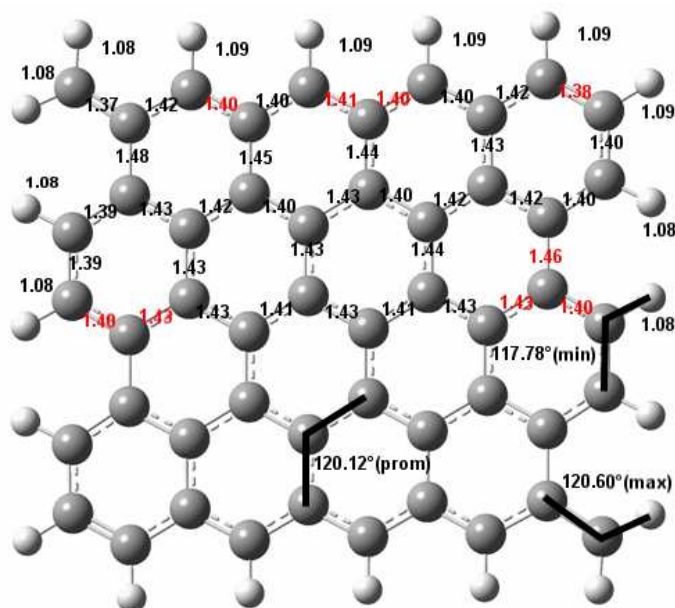
Como se vio en el caso de los cúmulos de oro, las estructuras optimizadas son sensibles al método y bases usadas, cambiando las longitudes de enlace. El método principal usado en este trabajo fue B3PW91 al considerarlo un método más robusto para el cálculo de longitudes de enlace por encima de B3LYP. La base usada en los cálculos con grafeno aislado fue la 6-31G(d).

Las moléculas de tamaño más pequeño que estudiamos fueron las que llamaremos $CGR_{4 \times 4}$, $AGR_{4 \times 4}$ y $ZGR_{4 \times 4}$, con estequiometrias $C_{50}H_{20}$, $C_{48}H_{18}$, y $C_{48}H_{18}$ respectivamente. Todos se estudiaron con el método B3LYP, la estructura $CGR_{4 \times 4}$ se estudió también con el método B3PW91 para comparar con los resultados reportados en la literatura.

Se obtuvieron los grupos de simetría correspondientes a cada geometría, por esto se omiten algunas medidas. Se anota también la energía en unidades atómicas y longitudes de enlace en Å. También los ángulos entre átomos, máximo, mínimo y promedio. En ninguno de los casos siguientes se obtuvo momento dipolar no nulo.

A continuación se muestra la geometría $CGR_{4 \times 4}$.





-52.175 keV

Simetría: C_{2h} Fig. 4-9 Geometrías optimizadas, energías y grupos de simetría del $CGR_{4 \times 4}$.

En a) se utilizó el método B3PW91, en b) el método B3LYP; las longitudes en rojo denotan las distancias que cambiaron al pasar al método B3LYP.

Un grupo C_{nh} tiene un eje de orden n, con un plano de reflexión que es perpendicular al eje (la h es por horizontal). El grupo espacial que se obtuvo en nuestro caso fue el C_{2h} , dando una simetría entre las medidas del plano superior y el inferior.

Las energías en estado base difieren por 0.719 a.u = 19.56 eV, siendo la más negativa la obtenida por B3LYP, sin embargo esto no denota un estado más estable con la geometría obtenida por este medio.

Analizando los ángulos y longitudes de enlace se obtuvo la siguiente tabla de medidas para el método B3PW91.

Tabla 4-6 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el $CGR_{4 \times 4}$ (B3PW91).

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.41	1.37	1.45
C-H	1.09	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	120.12	117.77	123.60

La longitud de enlace encontrada en los enlaces C-C se obtuvo como 1.41 Å en promedio, estando dentro de lo esperado para este material, con enlaces entre las longitudes de un enlace sencillo y uno doble, indicados por los enlaces punteados en la geometría optimizada, sabemos que este tipo de enlaces son indicativos de orbitales moleculares deslocalizados en los carbonos. Los ángulos obtenidos variaron alrededor de 120.12°, lo correspondiente a enlaces sp^2 , lo que era también esperado.

Las siguientes medidas se obtuvieron por el método B3LYP.

Tabla 4-7 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el CGR_{4x4} (B3LYP).

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.41	1.37	1.46
C-H	1.08	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	120.12	117.78	123.60

Se muestran sombreadas las medidas que cambiaron respecto del método B3PW91.

Los cambios en las longitudes de enlace respecto del método anterior son más bien pequeñas, por debajo de centésimas de Å; también se encontraron diferencias en los ángulos de enlace, sin embargo en promedio estos permanecieron iguales.

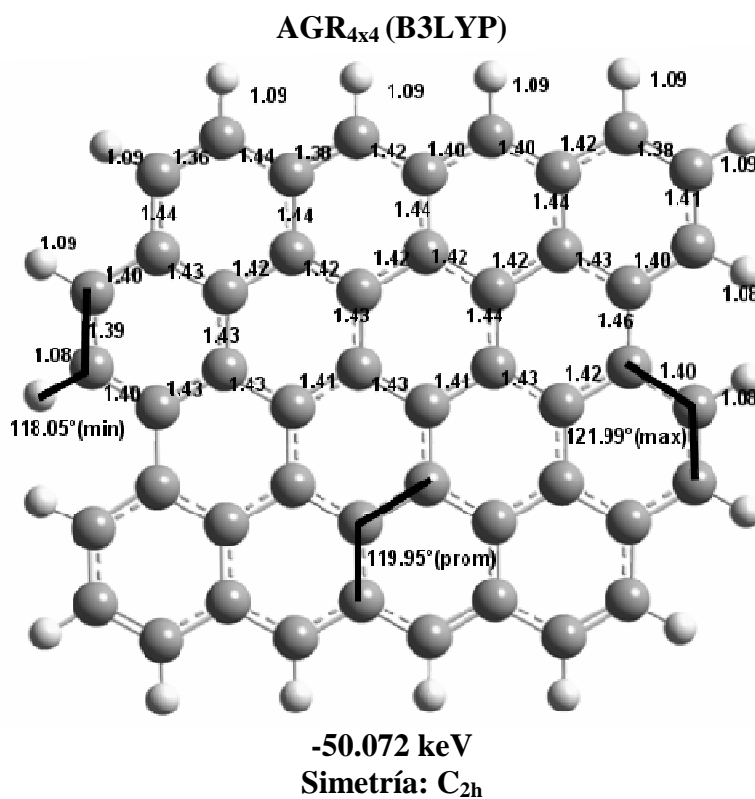


Fig. 4-10 Geometría optimizada, energía y grupo espacial del AGR_{4x4}.

El AGR_{4x4} presenta el mismo grupo espacial C_{2h}, por lo tanto solo se anotan las longitudes de enlace de la mitad superior. Su geometría es muy similar a la del CGR_{4x4}, sólo teniendo 2 carbonos y 2 hidrógenos menos, sin embargo, el AGR_{4x4} y el ZGR_{4x4} son isómeros. La energía más baja del AGR_{4x4} nos dice que es un estado más estable, la diferencia entre ambas geometrías es de 0.018 a.u. = 0.48 eV. Si bien la diferencia en energías es pequeña, un cálculo con bases de mayor tamaño y un método más preciso (tal vez B3PW91) darían una confirmación sobre la energía más baja de la geometría AGR_{4x4}.

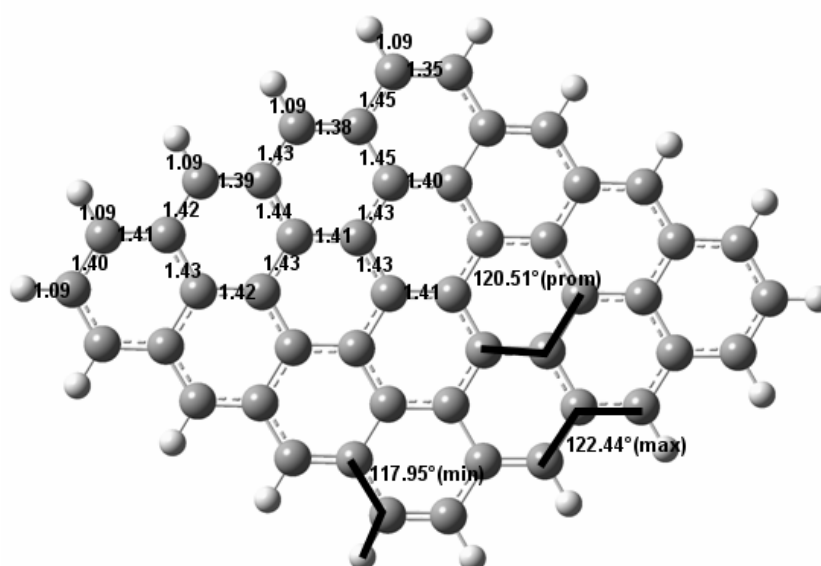
Tabla 4-8 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el AGR_{4x4} (B3LYP).

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.41	1.35	1.46
C-H	1.09	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	119.95	118.05	121.99

Se muestran sombreadas las medidas que cambian respecto al CGR_{4x4}(B3LYP).

La geometría CGR es esencialmente la misma que la AGR, con la adición de algunos átomos como ya vimos, sin embargo las longitudes de enlace sufren cambios respecto de la otra geometría, en especial los ángulos que se obtienen son menores (en promedio), resultando en ángulos menores a los 120° dados por la hibridación sp^2 .

ZGR_{4x4}(B3LYP)



-50.072 keV

Simetría: D_{2h}

Fig. 4-11 Geometría optimizada, energía y grupo espacial del ZGR_{4x4}.

El grupo D_n tiene un eje de orden n, además un eje de orden 2 perpendicular al de orden n. Un grupo D_{nh} : contiene todos los elementos de D_n , además de un plano de reflexión perpendicular al eje de orden n, donde D es por Diédrico. En nuestro caso el grupo D_{2h} hace que solo se necesiten dar las medidas de uno de los cuadrantes en los que se puede dividir a la molécula.

La siguiente tabla muestra las diferencias entre las longitudes y ángulos respecto del otro isómero estudiado, el AGR_{4x4}.

Tabla 4-9 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el ZGR_{4x4} (B3LYP).

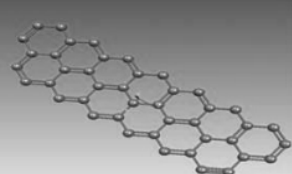
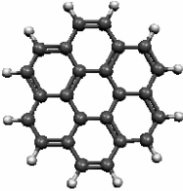
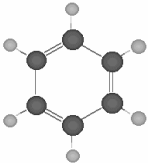
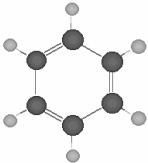
Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.41	1.35	1.45
C-H	1.09	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	120.51	117.95	122.44

Se muestran sombreadas las medidas que cambian respecto de AGR_{4x4}(B3LYP).

Las longitudes de enlace entre los isómeros no tienen diferencias significativas, pero los ángulos entre los núcleos sí presentan cambios, en promedio los ángulos en la geometría ZGR son más grandes que en el AGR, y se tienen ángulos más extremos (más pequeños o más grandes).

La siguiente tabla muestra una comparación entre varios resultados reportados (numéricos y experimentales), para longitudes de enlace C-C.

Tabla 4-10 Comparación de las longitudes de enlace en varios métodos numéricos y experimentales.

Sistema	Funcional/base	Longitud de enlace C-C (Å)	Geometría
H-G ^[Chigo, 2008]	B3LYP/STO-3G	1.49	
	B3LYP/3-21G	1.45	
	B3PW91/STO-3G	1.436	
	B3PW91/3-21G	1.428	
C ₂₄ H ₁₂ ^[Chigo, 2009] Coroneno ^[Chigo, 2009]	B3PW91/6-31G	1.425	
	EXP	1.415	
Benceno ^[Chigo, 2009]	EXP	1.4	
(A,Z,C)GR _{4x4} [*]	B3LYP/6-31G(d)	1.41	
CGR _{4x4} [†]	B3PW91/6-31G(d)	1.41	

Las longitudes de enlace obtenidas en las distintas geometrías se obtuvieron iguales (en promedio), por esto se anotan en una sola fila.

Los enlaces entre la longitud de un enlace doble y uno simple en todos los casos es indicio de deslocalización electrónica, principalmente debido a los enlaces π sobre el plano de carbono. En algunos casos se obtuvieron enlaces dobles en carbonos de borde.

* Resultado del presente trabajo.

† Resultado del presente trabajo.

Las energías calculadas entre los métodos usados muestran diferencias, sin embargo la brecha entre los orbitales se obtuvo igual, por lo tanto podemos esperar que varias propiedades se obtengan iguales bajo estos métodos. La brecha pequeña nos puede indicar la naturaleza semimetálica en esta geometría.

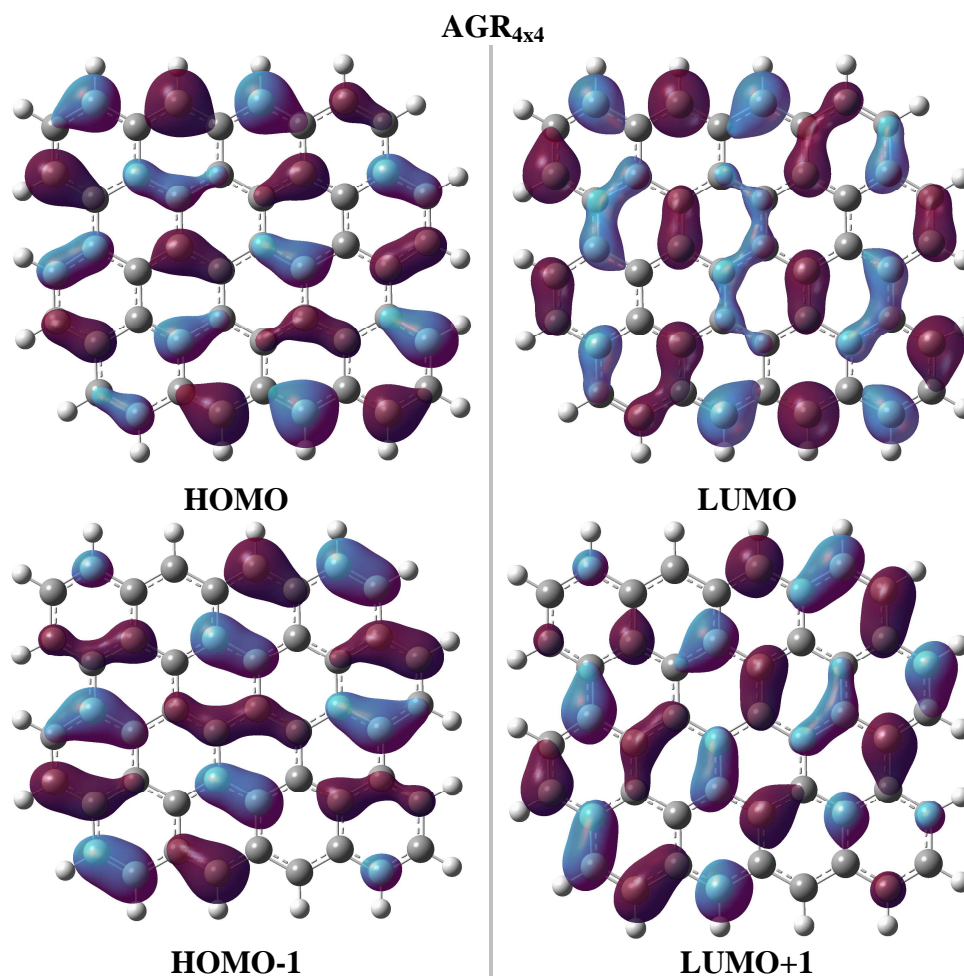


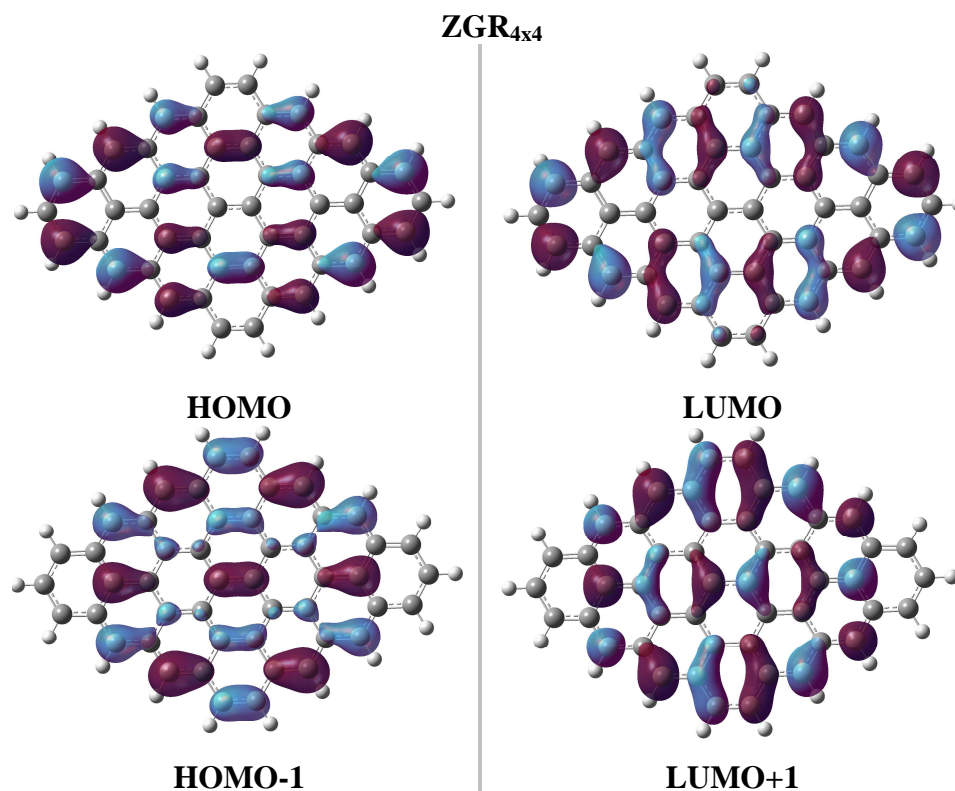
Fig. 4-13 Orbitales moleculares para $AGR_{4 \times 4}$.

Los orbitales del $AGR_{4 \times 4}$ muestran una configuración muy diferente a los obtenidos para el $CGR_{4 \times 4}$. En el HOMO y el LUMO se encuentran orbitales π enlazantes, y no se encuentran en la misma distribución espacial. Los enlaces π en el LUMO se encuentran más extendidos. Los orbitales HOMO-1 y LUMO+1 presentan también orbitales π enlazantes, siendo los más extendidos los del HOMO-1.

Tabla 4-12 Energías orbitales y brecha HOMO-LUMO para $AGR_{4 \times 4}$.

Método	Energía del orbital (eV)				Brecha HOMO-LUMO (eV)
	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	
B3LYP	-5.36	-4.19	-2.83	-1.63	1.360

Las energías obtenidas en los HOMO y LUMO muestran una brecha de 1.360eV, significativamente mayor a los 0.299eV de la geometría similar CGR.

Fig. 4-14 Orbitales moleculares para $ZGR_{4 \times 4}$.

Los orbitales HOMO y LUMO presentan enlaces π como en los casos anteriores, pero con contribuciones menores en la zona central de la molécula. Por otro lado los HOMO -1 y LUMO +1 tienen enlaces π principalmente en la zona central.

Tabla 4-13 Energías orbitales y brecha HOMO-LUMO para $ZGR_{4 \times 4}$.

Método	Energía del orbital (eV)				Brecha HOMO-LUMO (eV)
	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	
B3LYP	-4.90	-4.16	-2.94	-2.15	1.224

Las energías en los orbitales muestran una brecha menor que la geometría AGR, pero mucho mayor a la brecha de la CGR, mostrando un comportamiento posiblemente semiconductor.

La siguiente tabla muestra las propiedades químicas calculadas para las diferentes geometrías.

Tabla 4-14 Potencial químico y dureza molecular en las geometrías $GR_{4 \times 4}$.

	Potencial químico electrónico (eV).	Dureza molecular (eV).
$CGR_{4 \times 4}$ (B3LYP)	-3.605	0.150
$CGR_{4 \times 4}$ (B3PW91)	-3.741	0.150
$AGR_{4 \times 4}$ (B3LYP)	-3.510	0.680
$ZGR_{4 \times 4}$ (B3LYP)	-3.551	0.612

Los potenciales químicos que se obtienen para las geometrías usadas son muy similares, siendo los potenciales más bajos los de las geometrías AGR y ZGR. Según la Tabla 4-5 la diferencia más grande entre potenciales químicos entre los cúmulos y los grafenos se presentan con el dímero Au_2 , se puede esperar un comportamiento similar en la transferencia de electrones para todas las geometrías de grafeno, debido a sus potenciales similares. Por otro lado, las durezas moleculares muestran que la geometría CGR es más reactiva que las demás.

Las siguientes figuras muestran las cargas NBO y de Mülliken en las diferentes geometrías.

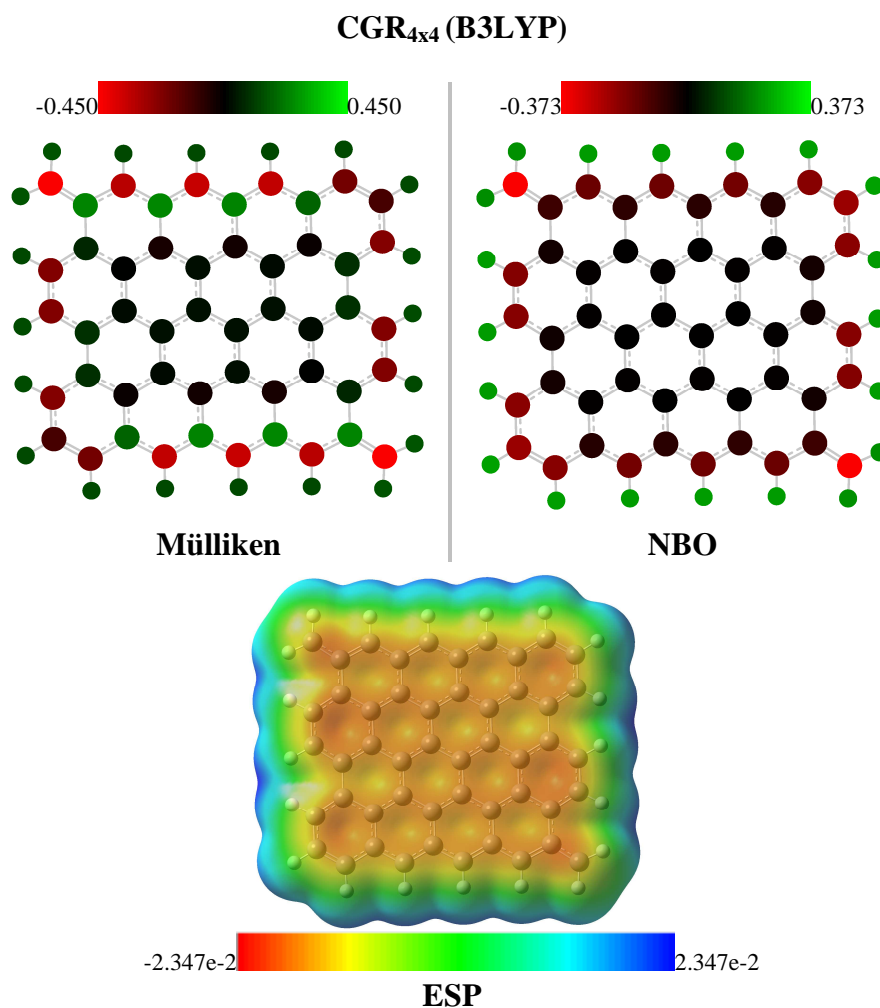


Fig. 4-15 Cargas de Mülliken, NBO y potencial electrostático para CGR_{4x4}(B3LYP).

Las cargas calculadas muestran que las cargas positivas se concentran en los bordes del grafeno, sobre los átomos de hidrogeno. Las cargas negativas se sitúan en los carbonos cercanos al borde, siendo los más negativos los situados en las esquinas y que se encuentran enlazados con dos hidrógenos. La zona central de la molécula muestra una carga neutra. El potencial electrostático muestra un comportamiento similar, con una zona negativa en el centro del plano molecular, y positiva en los bordes y con zonas de potencial menos negativo en los centros de los anillos de carbono.

Las siguientes figuras muestran las cargas y potenciales en los isómeros AGR o ZGR

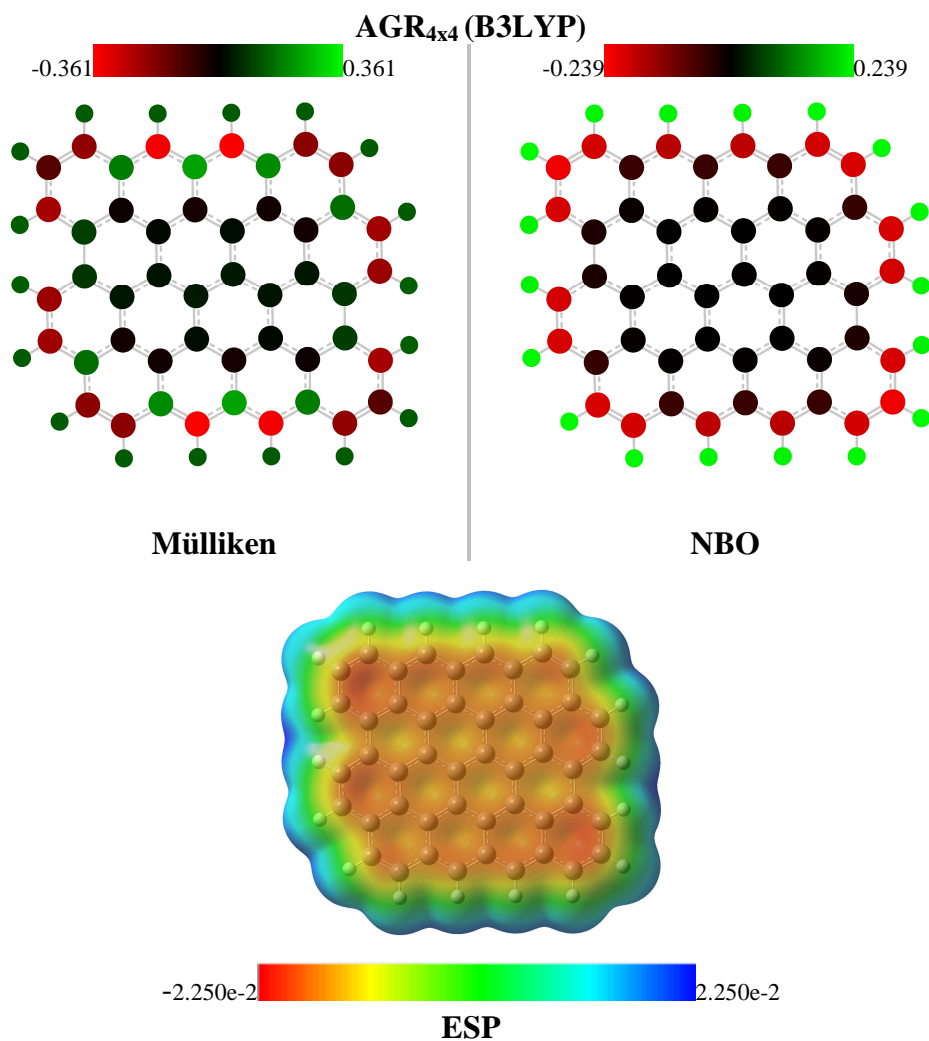
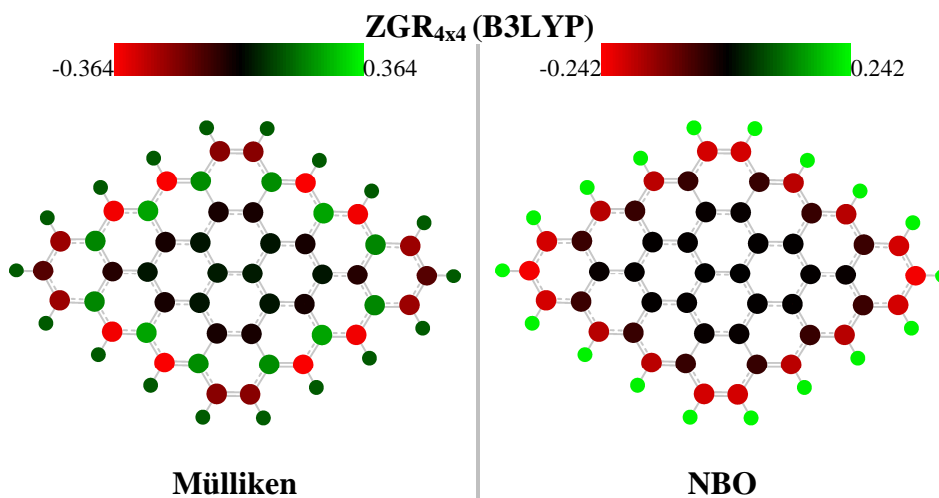
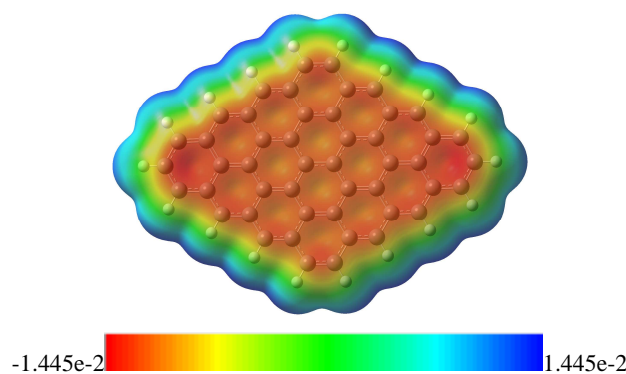


Fig. 4-16 Cargas de Mülliken, NBO y potencial electrostático para AGR_{4x4}(B3LYP).

El comportamiento de las cargas en las geometrías AGR y ZGR se muestra similar al caso de CGR, con una carga negativa distribuida de forma más homogénea en los carbonos situados en los bordes de la molécula, sin que se presenten átomos aislados con cargas muy negativas.





ESP

Fig. 4-17 Cargas de Mülliken, NBO y potencial electrostático para ZGR_{4x4}(B3LYP).

El comportamiento en el ZGR_{4x4} es del mismo tipo que el AGR, con cargas negativas sobre los carbonos en los bordes distribuidas casi uniformemente y cargas positivas en los hidrógenos.

Las cargas NBO y de Mülliken muestran comportamientos muy similares, salvo ligeras variaciones, por esto en los siguientes cálculos solo se utilizaron las cargas obtenidas por el método de Mülliken, ahorrando tiempo de computo y con la finalidad de obtener resultados que se pudieran interpretar más fácilmente, utilizando solo el cálculo ya mencionado.

Los siguientes resultados se refieren a las mismas tres geometrías consideradas anteriormente, pero con dimensiones 6x6 en sus anillos de carbono. Se obtuvo primeramente la geometría optimizada de cada una. En un cálculo de estado base, singulete. Por el método B3LYP, con la base 6-31G(d). Como en los casos anteriores, las medidas están dadas en Å y los ángulos en grados (°).

La geometría optimizada del CGR_{6x6} se muestra a continuación.

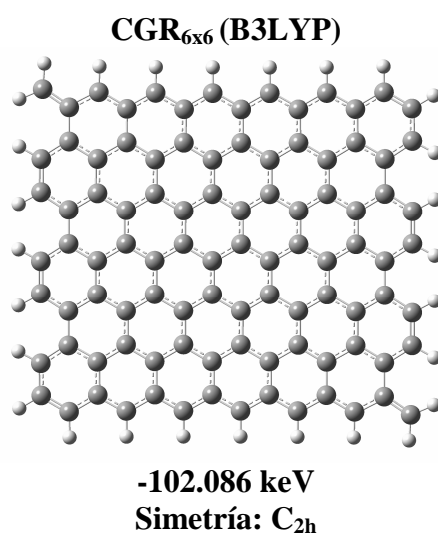


Fig. 4-18 Geometría optimizada, energía y grupo espacial del CGR_{6x6}.

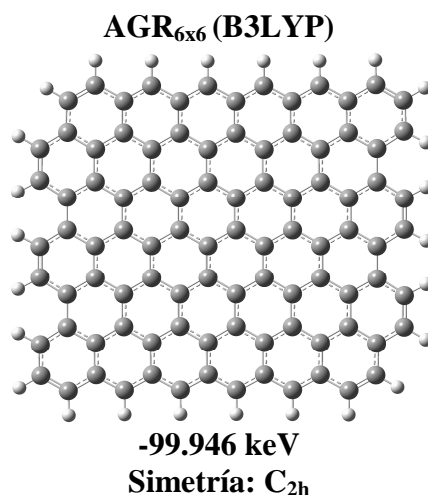
En la geometría anterior se tienen las siguientes medidas relevantes.

Tabla 15 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el CGR_{6x6}(B3LYP).

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.42	1.37	1.46
C-H	1.09	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	120.27	118.03	123.25

La longitud del enlace C-C promedio aumentó respecto a las geometrías 4x4, según la Tabla 4-10. Por otro lado, los enlaces C-H permanecen invariantes en sus longitudes. Los ángulos como en casos anteriores muestran variaciones pequeñas, alrededor de 120°, por la hibridación sp^2 .

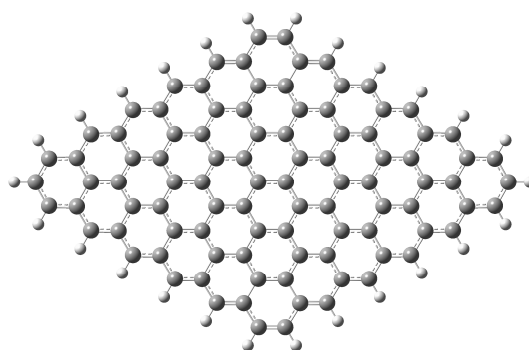
La siguiente geometría optimizada es la AGR_{6x6}.

Fig. 4-19 Geometría optimizada, energía y grupo espacial del AGR_{6x6}.Tabla 16 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el AGR_{6x6}(B3LYP).

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.41	1.36	1.46
C-H	1.09	1.08	1.09
Ángulo (°)			
	120.24	117.99	122.54

En la tabla se somborean las magnitudes que cambiaron respecto de las obtenidas en el CGR_{6x6}. Es de notar que la longitud de enlace promedio entre C-C disminuyó a 1.41 Å, igualmente los ángulos siguen variando alrededor de 120°. Los enlaces C-H permanecen invariantes.

Por último se muestra la geometría optimizada de ZGR_{6x6}

ZGR_{6x6}(B3LYP)**-99.982 keV****Simetría: D_{2h}****Fig. 4-20 Geometría optimizada, energía y grupo espacial del ZGR_{6x6}.****Tabla 17 Longitudes y ángulos de enlace promedio, min y max para el ZGR_{6x6}(B3LYP).**

Enlace	Promedio	Min	Max
Longitud de enlace (Å)			
C-C	1.42	1.36	1.45
C-H	1.09	1.09	1.09
Ángulo (°)			
	120.79	117.87	122.39

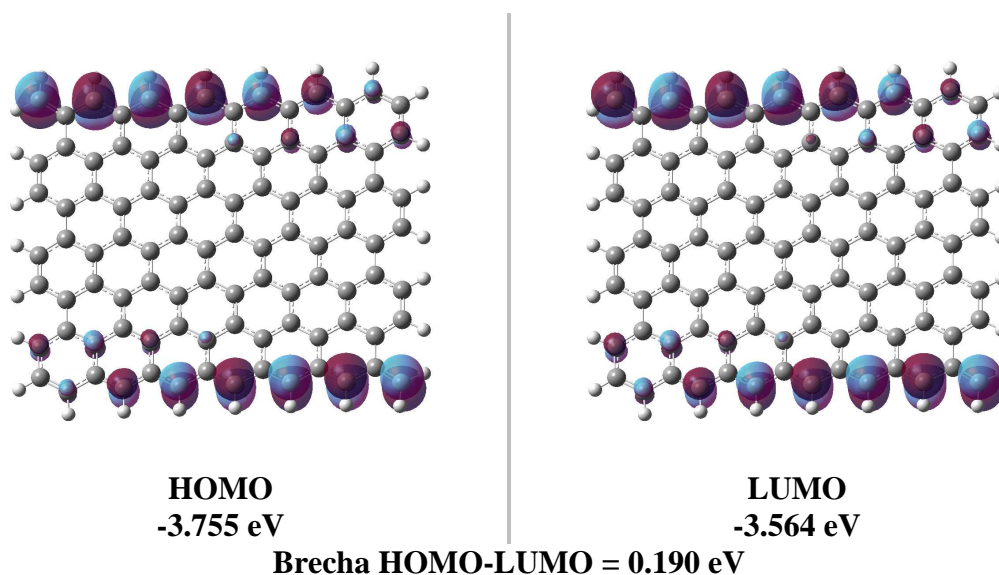
Igualmente la tabla sombrea los valores que cambiaron entre la geometría anterior, AGR_{6x6} y la geometría actual. La longitud de enlace promedio se obtuvo igual a 1.42 Å, como en el caso del CGR_{6x6}. Los enlaces C-H se obtuvieron en los 1.09Å y los ángulos aumentaron a 120.79° en promedio, por encima de los ángulos obtenidos en las otras dos geometrías 6x6.

Por último, las energías obtenidas en los isómeros de C₉₆H₂₆ con geometrías ZGR_{6x6} y AGR_{6x6} mostraron los valores -99.982 keV y -99.946 keV respectivamente. El ZGR_{6x6} con la energía más negativa en estado base, por lo tanto es más favorable energéticamente. En este caso la diferencia de energías entre estos isómeros es mayor que en el caso 4x4, donde la diferencia fue mínima.

Los enlaces se encontraron entre los enlaces dobles y simples, esto muestra una deslocalización de los enlaces, debido a los enlaces π .

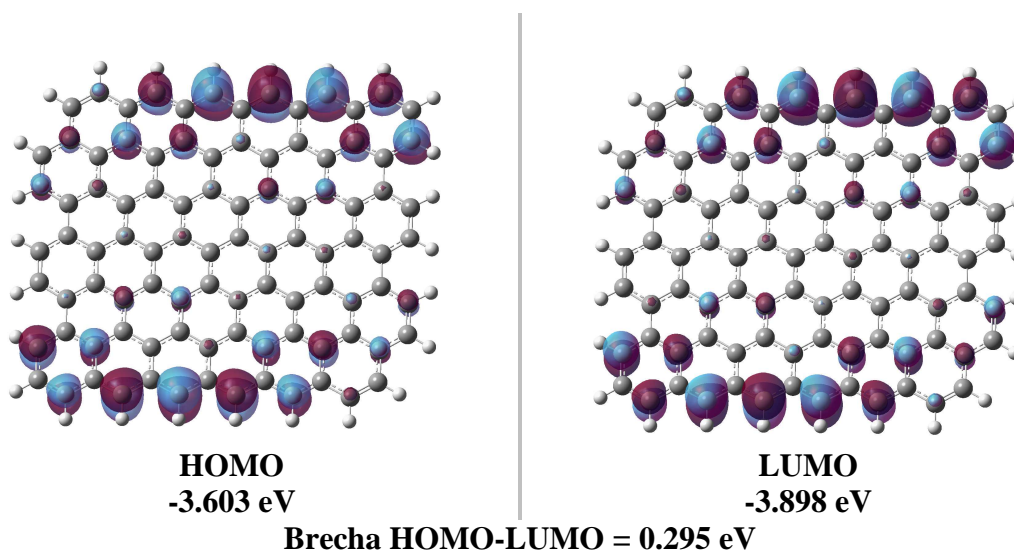
Por otro lado fue posible analizar las características de sus orbitales de frontera, HOMO y LUMO.

Primeramente se muestran los HOMO y LUMO para el CGR_{6x6}.

Fig. 4-21 Orbitales moleculares para $CGR_{6 \times 6}$.

Los orbitales HOMO y LUMO en el $CGR_{6 \times 6}$ guarda similitud con los mismos orbitales de la geometría $CGR_{4 \times 4}$ con las principales contribuciones en las orillas zig-zag de la molécula, con orbitales tipo p_z sobre cada carbono, y debido a la simetría C_{2h} encontramos la misma configuración en cada orilla, salvo un cambio en el signo de los orbitales.

La brecha disminuyó a 0.190 eV comparando con la brecha de 0.299 eV en el $CGR_{4 \times 4}$.

Fig. 4-22 Orbitales moleculares para $AGR_{6 \times 6}$.

Los HOMO y LUMO en la geometría $AGR_{6 \times 6}$ muestran una configuración similar a los de $CGR_{6 \times 6}$, con orbitales p_z sobre los átomos de carbono, en su mayoría sobre los bordes zig-zag, con pocas contribuciones en el centro de la molécula. La configuración difiere de la encontrada en la geometría $AGR_{4 \times 4}$ en la Fig. 4-13, que mostraba enlaces π sobre todo el plano molecular. Podemos empezar a pensar que existe un efecto entre el tamaño de la molécula y la presencia de orbitales solo en los bordes zig-zag.

La brecha de 0.295 eV obtenida en esta geometría es menor a la obtenida en la molécula de 4x4, con brecha 1.360 eV. Esta brecha disminuyó considerablemente y se acerca a la obtenida en el $CGR_{4 \times 4}$ con brecha 0.299 eV.

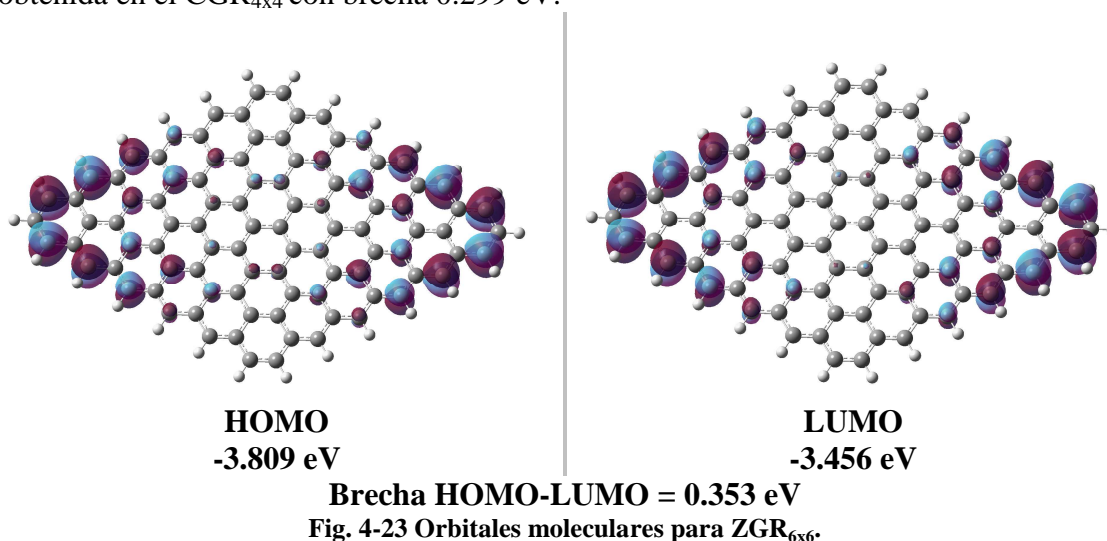


Fig. 4-23 Orbitales moleculares para $ZGR_{6 \times 6}$.

Los orbitales HOMO y LUMO de la geometría $ZGR_{6 \times 6}$ también difieren de los encontrados en el $ZGR_{4 \times 4}$ en la Fig. 4-14, donde se tienen enlaces π sobre el plano molecular, sin embargo en el caso 6x6 se encuentran también orbitales tipo p_z en las esquinas de la diagonal mayor, y con contribuciones muy pequeñas en la zona central de la molécula.

La brecha de 0.353 eV obtenida en esta geometría es menor a la obtenida en la molécula de 4x4, con brecha 1.224 eV.

Podemos ver que la configuración de los orbitales en una molécula más grande posiblemente será del mismo tipo encontrado en los modelos 6x6, es decir con orbitales p_z ubicados en los bordes zig-zag, con esto podemos ver que la molécula de geometría $CGR_{4 \times 4}$ guarda mayor similitud con las moléculas de mayor tamaño, incluyendo a las presentadas en la referencia^[Gao, 2008], también presenta una brecha HOMO-LUMO de 0.299 eV, pequeña comparada con las brechas de 1.360 eV y 1.224 eV de las geometrías $AGR_{4 \times 4}$ y $ZGR_{4 \times 4}$ respectivamente, y más cercana a la brecha nula del grafeno de anillos infinitos.

Si analizamos el comportamiento de las brechas en función del número de anillos de carbono en la molécula se encuentra lo siguiente. La brecha HOMO-LUMO disminuyó al aumentar el número de anillos y se acerca a cero. La geometría CGR es la que muestra una brecha más pequeña en los dos tamaños considerados.

Debido a esto se utilizó la geometría $CGR_{4 \times 4}$ para los cálculos junto con los cúmulos de oro.

La siguiente tabla muestra los potenciales químicos y las durezas moleculares calculadas para las geometrías $GR_{6 \times 6}$.

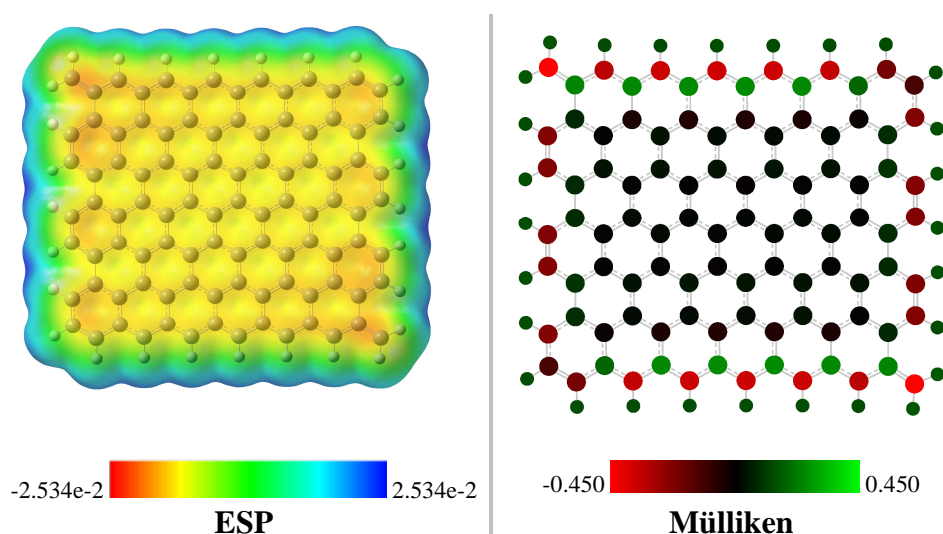
Tabla 4-18 Potencial químico y dureza molecular en las geometrías GR_{6x6}.

	Potencial químico electrónico (eV).	Dureza molecular (eV).
CGR _{6x6} (B3LYP)	-3.66	0.095
ZGR _{6x6} (B3LYP)	-3.633	0.177
AGR _{6x6} (B3LYP)	-3.741	0.15

Análogamente al caso 4x4 los potenciales químicos resultan similares entre las diferentes geometrías, siendo el más negativo el de AGR. De la misma forma la diferencia de potenciales químicos es mayor con el cúmulo Au₂. Se esperaría una mayor reacción con este cúmulo. Por otro lado, en el comportamiento en función del número de anillos en las diferentes geometrías se encuentran potenciales cada vez más negativos al aumentar el número de anillos.

La dureza molecular al ser proporcional a la brecha HOMO-LUMO presenta el mismo comportamiento, disminuyendo al aumentar el número de anillos del sistema, y por lo tanto la dificultad del sistema a aceptar o dar electrones disminuye al aumentar el número de anillos en el sistema, favoreciendo el intercambio de cargas. La geometría CGR es la que tiene una dureza menor en ambos casos, siendo la más favorable para el intercambio de cargas.

El análisis del potencial electrostático y de las cargas de Mülliken en el grafeno CGR_{6x6} se muestra en la siguiente figura.

Fig. 4-24 Cargas de Mülliken y potencial electrostático para CGR_{6x6}.

Tanto el potencial electrostático como las cargas de Mülliken muestran una distribución de cargas con una zona casi neutra en el centro de la molécula y con cargas negativas situadas en los carbonos de los bordes y cargas positivas en los hidrógenos enlazados a los carbonos de borde. Esta configuración de carga es similar a las encontradas en las geometrías con 4x4 anillos, en las Fig. 4-15, Fig. 4-16 y Fig. 4-17, donde las cargas más negativas están situadas en los carbonos de las esquinas, enlazados a dos hidrógenos.

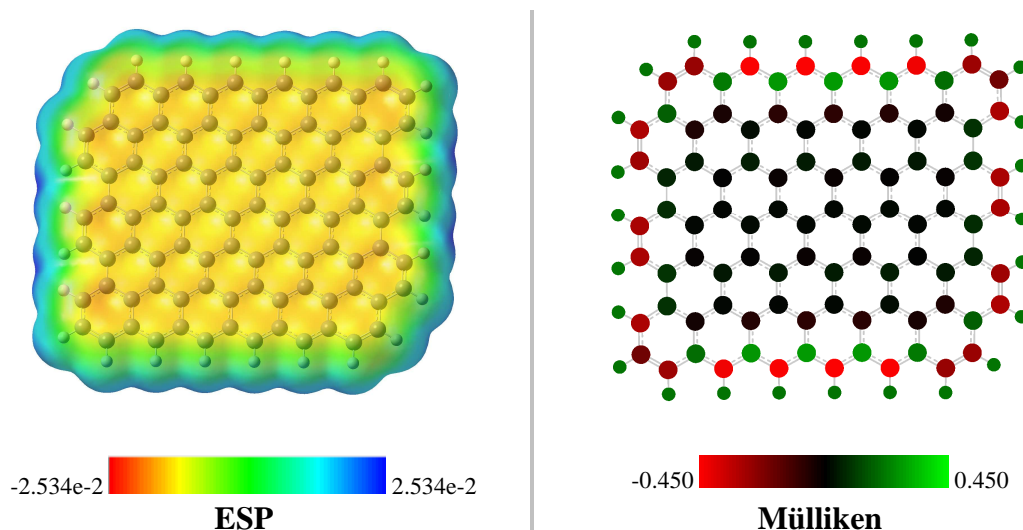


Fig. 4-25 Cargas de Mülliken y potencial electrostático para AGR_{6x6}.

Según la Fig. 4-25 el potencial electrostático se encuentra distribuido de la misma forma que en las moléculas anteriores, con una zona con potencial casi nulo entre los hidrógenos y los carbonos de borde, esto debido a que las cargas negativas de los carbonos y positivas de los hidrógenos disminuyen la contribución en el potencial, se puede ver que las cargas en los bordes zig-zag son más negativas que las situadas en los carbonos de borde armchair, y se puede confirmar con las distribuciones de carga anteriores.

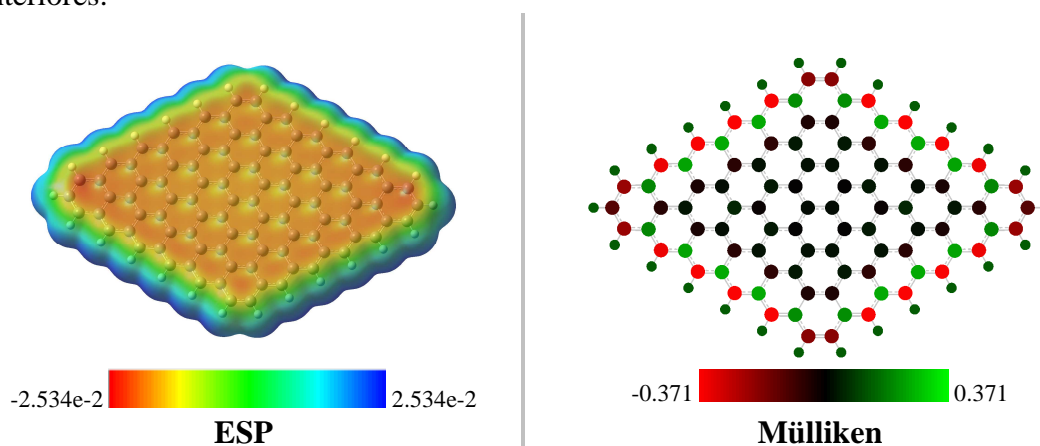


Fig. 4-26 Cargas de Mülliken y potencial electrostático para ZGR_{6x6}.

Finalmente la presencia de bordes zig-zag en toda la molécula ZGR_{6x6} muestra que las cargas de los carbonos de borde son más negativas sobre todo el borde, menos en los vértices del rombo, confirmando que los bordes zig-zag en las moléculas consideradas tienden a obtener una carga más negativa.

Es de notar que los bordes zig-zag tienen comportamientos muy particulares en las moléculas estudiadas, teniendo los carbonos cargados más negativamente y la ubicación de los orbitales HOMO y LUMO con las principales contribuciones sobre estos mismos carbonos. Debido a las distribuciones de carga y a los orbitales estudiados podríamos esperar que los cúmulos de oro que interaccionen con el CGR_{4x4} tengan más efectos sobre los bordes zig-zag que con el resto de la molécula.

4.4 Cúmulos Au_n + grafeno.

Al tener un poder de computo fijo se tuvo que optar por un modelo que diera información de las moléculas de mayor tamaño pero utilizando una de las geometrías 4x4. Para el objetivo de analizar los efectos de los cúmulos de oro sobre una molécula de tipo grafeno se escogió la geometría CGR4x4 debido a que ésta guarda las características más cercanas a las moléculas de mayor tamaño, tanto las estudiadas en este trabajo como en otras referencias, debido principalmente a su distribución en los orbitales moleculares HOMO y LUMO, con orbitales p_z sobre los carbonos de borde zig-zag y con una brecha HOMO-LUMO de 0.299 eV, muy cercana a las obtenidas para las moléculas de mayor tamaño.

Las estructuras optimizadas de los cúmulos Au_n sobre la estructura de grafeno CGR_{4x4} (B3PW91/6-31G(d)) se analizaron por el método B3PW91 y con dos conjuntos de base diferentes, para obtener comparaciones entre ellas. La base LANL2DZ indica que se utilizó el pseudopotencial LANL2DZ sobre los átomos H, C y Au, la base Gen indica una base generada con el pseudopotencial LANL2DZ sobre el Au y con la base 6-31G(d,p) sobre el H y el C. Por simplicidad denotaremos la base LANL2DZ como (L) y la base generada Gen como (G). En todos los casos la geometría optimizada en base (L) se obtuvo al optimizar la geometría inicial indicada, por otro lado la geometría optimizada en base (G) se obtuvo al reoptimizar la obtenida con (L) bajo un cambio de base.

Los cúmulos se analizaron en orden creciente del número de átomos en el cúmulo, y con varias orientaciones iniciales en el caso de Au_2 y Au_3 .

En las siguientes figuras de geometría optimizada se anotan los parámetros estructurales más relevantes de la geometría, como son: longitud a un centro de anillo de carbono y longitudes de enlace a átomos cercanos.

La geometría inicial del CGR_{4x4} + Au_1 fue la siguiente. Colocando un átomo de Au sobre el plano de grafeno a una distancia $\approx 3\text{Å}$. Se escogió la geometría de forma que el Au interactuará más con el centro del grafeno que con sus bordes.

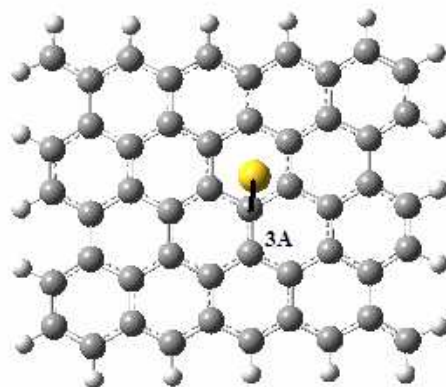


Fig. 4-27 Geometría inicial de CGR_{4x4} + Au_1 .

Se muestra la geometría optimizada del grafeno más un átomo de Au.

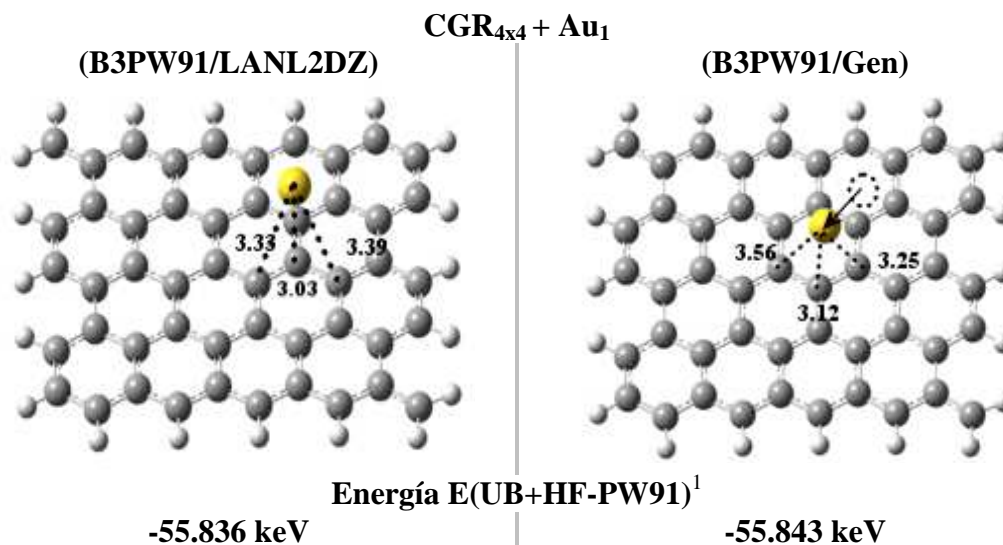


Fig. 4-28 Geometría optimizada de CGR_{4x4} + Au₁ con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

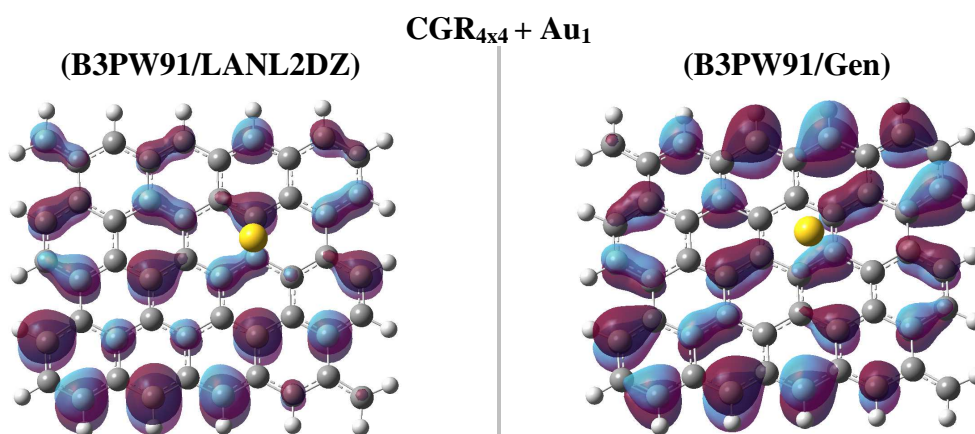
1. (UB+HF- PW91) son los términos de la energía calculada por el método B3PW91 en sistemas de capa abierta.

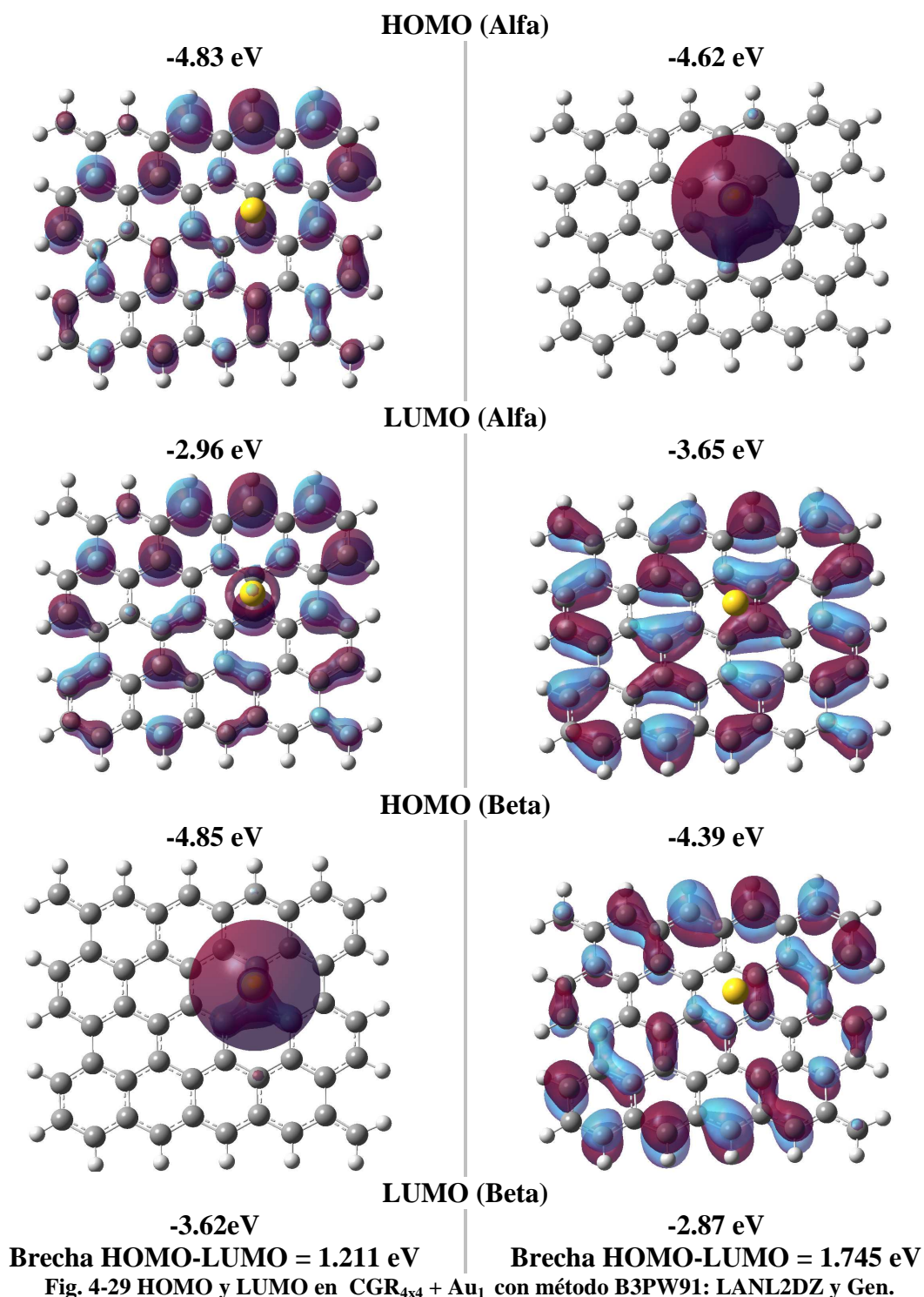
La geometría optimizada entre ambas bases usadas mostró una translación en la posición de equilibrio del átomo de oro, en la dirección mostrada. En ambos casos la distancia de enlace es mayor a 3 Å, el enlace entre el cúmulo y el grafeno es muy débil.

El método del cálculo de la energía considera los términos de Becke, HF y PW91 con el método sin restricciones en el espín (U) por ser de capa abierta, al no tener todos los electrones con espines apareados.

Como el sistema es de capa abierta, los cálculos dividen a los electrones con espines alfa (espín hacia arriba) y beta (espín hacia abajo), por lo tanto tenemos dos orbitales HOMO y dos LUMO, uno para cada orientación de espín. En el caso de capa abierta la brecha HOMO-LUMO se considera entre el primer orbital ocupado y el primero desocupado, que en la mayoría de las ocasiones son los orbitales HOMO alfa y LUMO beta respectivamente.

La siguiente figura muestra los HOMO y LUMO para los espines alfa y beta en el sistema CGR_{4x4} + Au₁ bajo las bases LANL2DZ y Gen. También las energías en cada orbital molecular y las brechas HOMO-LUMO.





En general se puede apreciar un gran cambio entre orbitales bajo las dos bases usadas. El HOMO- α (L) presenta enlaces π sobre los carbonos del plano, y contribuciones de orbitales p_z . Se nota la diferencia entre los orbitales en el grafeno más cúmulo y el grafeno aislado, que no muestra orbitales en el centro del plano. El HOMO- α (G) presenta una distribución similar con más contribuciones p_z en los bordes zig-zag.

El LUMO- α (L) tiene enlaces π en la mitad del plano y contribuciones p_z en los bordes zig-zag. Por otro lado LUMO- α (G) muestra un orbital sp sobre el Au y tres carbonos enlazados debajo del Au.

El HOMO- β (L) presenta enlaces π sobre la mitad del plano, contribuciones p_z sobre uno de los bordes zig-zag y un orbital d_{z^2} sobre el oro. El HOMO- β (G) tiene enlaces π sobre todo el plano atómico. El LUMO- β (L) tiene una configuración similar al LUMO- α (G) con un orbital s en el oro y carbonos enlazados debajo de este. Finalmente, el LUMO- β (G) tiene enlaces π sobre el plano y contribuciones p_z en los bordes zig-zag.

La brecha HOMO-LUMO (G) es 0.534 eV más grande que la de base (L) el sistema en su conjunto ya no presenta la brecha de 0.299 eV del grafeno aislado.

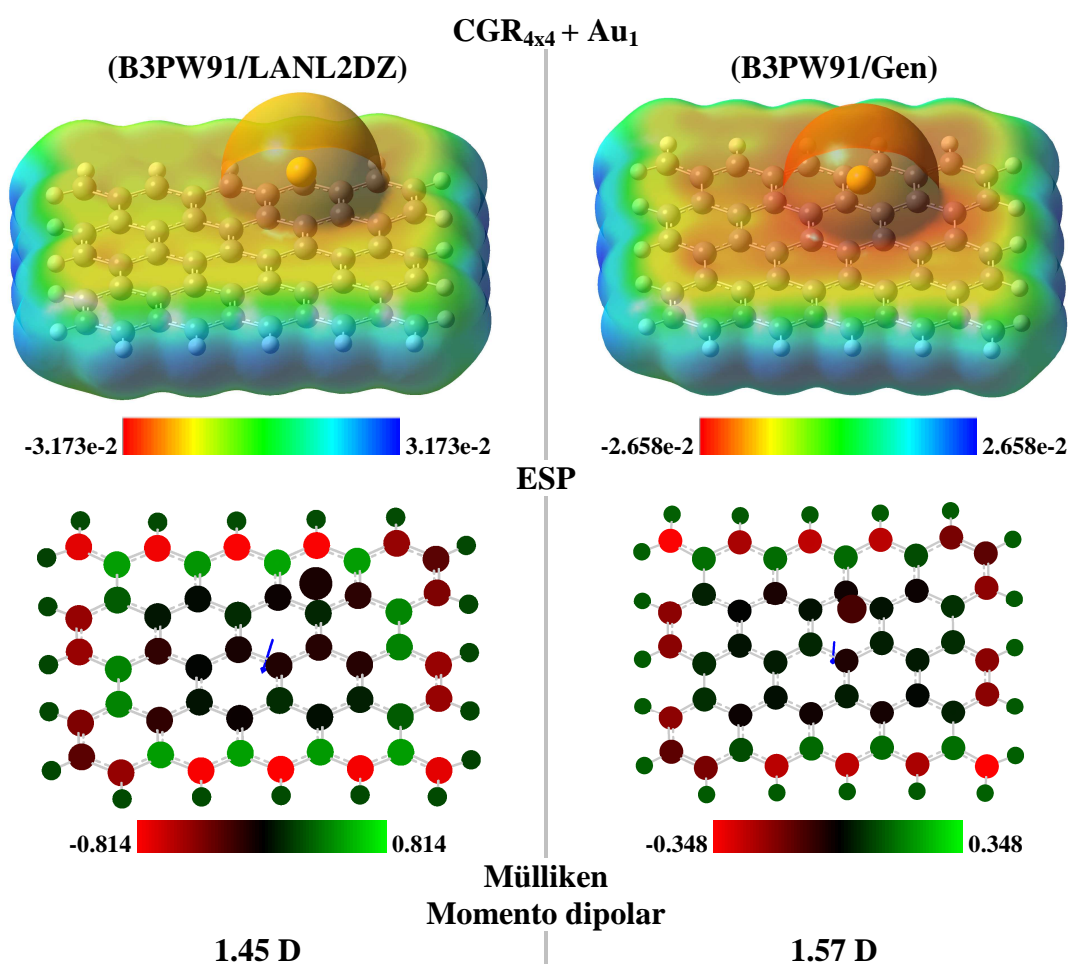


Fig. 4-30 Cargas de Mülliken, potencial electrostático y momento dipolar en CGR_{4x4} + Au₁.

El potencial electrostático en los casos (L) y (G) es similar, mostrando potencial negativo alrededor del átomo de Au, una zona positiva alrededor de los hidrógenos y zonas neutras entre los carbonos e hidrógenos de borde. Las cargas de Mülliken muestran que el oro presenta carga neutra, igual que la zona central del grafeno sobre la cual se sitúa. El oro en el caso (G) presenta una carga ligeramente negativa, en comparación del mismo átomo en el caso (L). El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 1.57 D.

El siguiente cúmulo analizado fue el Au_2 . Para su análisis se optimizaron dos geometrías con diferentes condiciones iniciales. En (a) en su geometría inicial el Au_2 se colocó en el centro del grafeno, horizontalmente (paralelo al plano) y a una distancia inicial de $\approx 2 \text{ \AA}$.

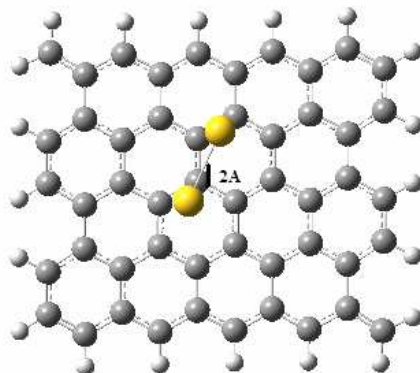


Fig. 4-31 Geometría inicial de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a).

La geometría en base (G) se obtuvo al optimizar la obtenida en base (L). La geometría optimizada se muestra a continuación. La energía se calculó por el método de espín restringido (R) por ser de capa cerrada.

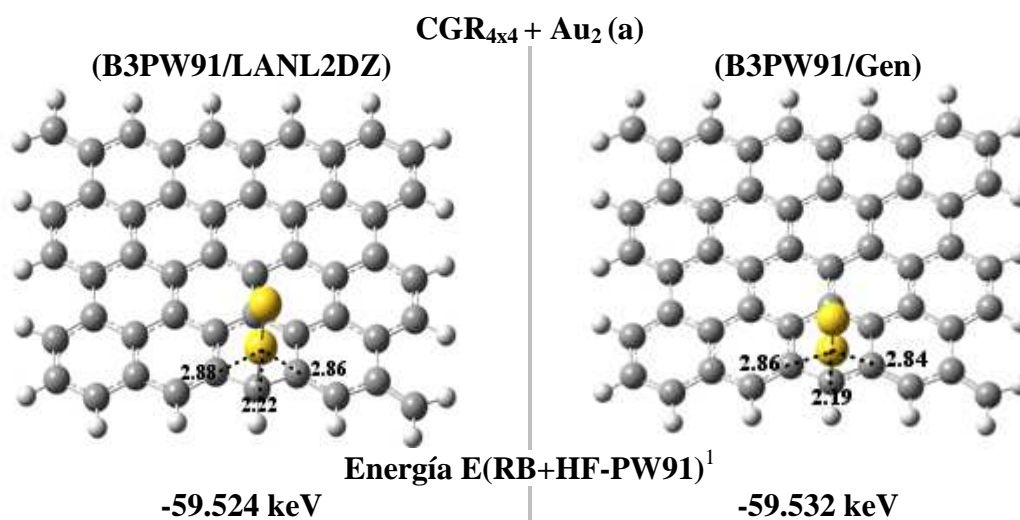


Fig. 4-32 Geometría optimizada de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a) con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

1. (RB+HF-PW91) son los términos de la energía calculada por el método B3PW91 en sistemas de capa cerrada.

El Au_2 se alineó verticalmente sobre un átomo de carbono de borde zig-zag, la geometría entre las bases permaneció inalterada salvo pequeñas variaciones en la distancia de enlace, siendo menor la calculada con la base Gen. Los enlaces por arriba de 2 \AA nos indican un enlace débil. Sin embargo para analizar el enlace entre los Au_n y el $\text{CGR}_{4 \times 4}$ se calculó la energía de adsorción.

La energía de adsorción $E_{\text{Au}_n + \text{CGR}_{4 \times 4}} - (E_{\text{Au}_n} + E_{\text{CGR}_{4 \times 4}})$ se calculó para el método B3PW91/LANL2DZ, ya que este método fue utilizado tanto en los cúmulos aislados, como en los cúmulos depositados en la superficie de grafeno. Este parámetro se utilizará para comparar las diferentes estructuras respecto al enlace entre ellas.

En el $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a) la energía de adsorción fue de 7 eV.

La siguiente figura muestra los HOMO y LUMO y su brecha, bajo las bases LANL2DZ y Gen,

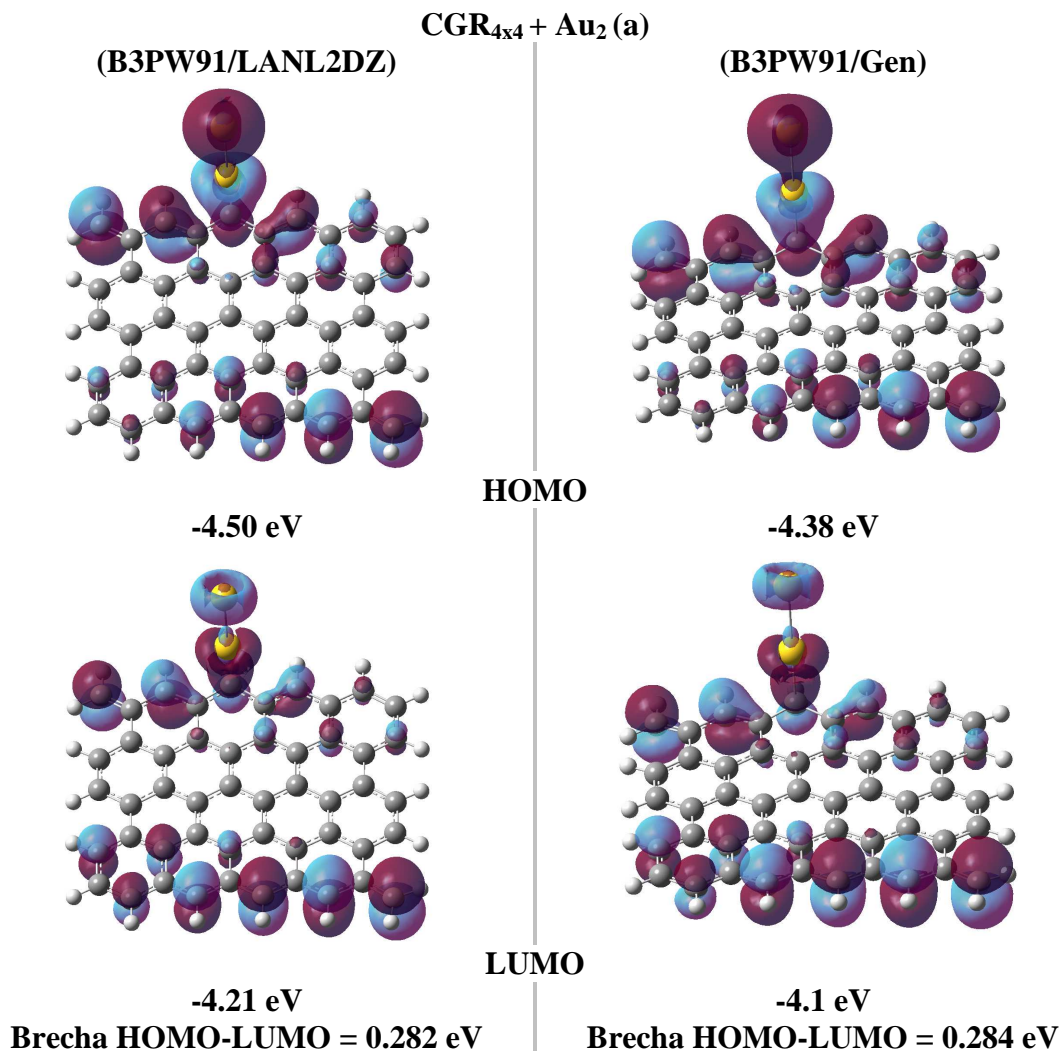


Fig. 4-33 HOMO y LUMO en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a) con método B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Los HOMO y LUMO en este caso se muestran con pocas alteraciones del obtenido en el grafeno aislado, mostrando orbitales tipo p_z sobre los bordes zig-zag principalmente. Sobre los átomos de Au se tienen contribuciones d_{z^2} en el LUMO y tipo s en el HOMO. Se observa que la configuración de los orbitales tiene solo ligeros cambios respecto de las bases usadas.

La brecha (L) se obtuvo de 0.282 eV, menor que la obtenida en el grafeno aislado, de 0.299 eV.

A continuación se muestra el potencial electrostático.

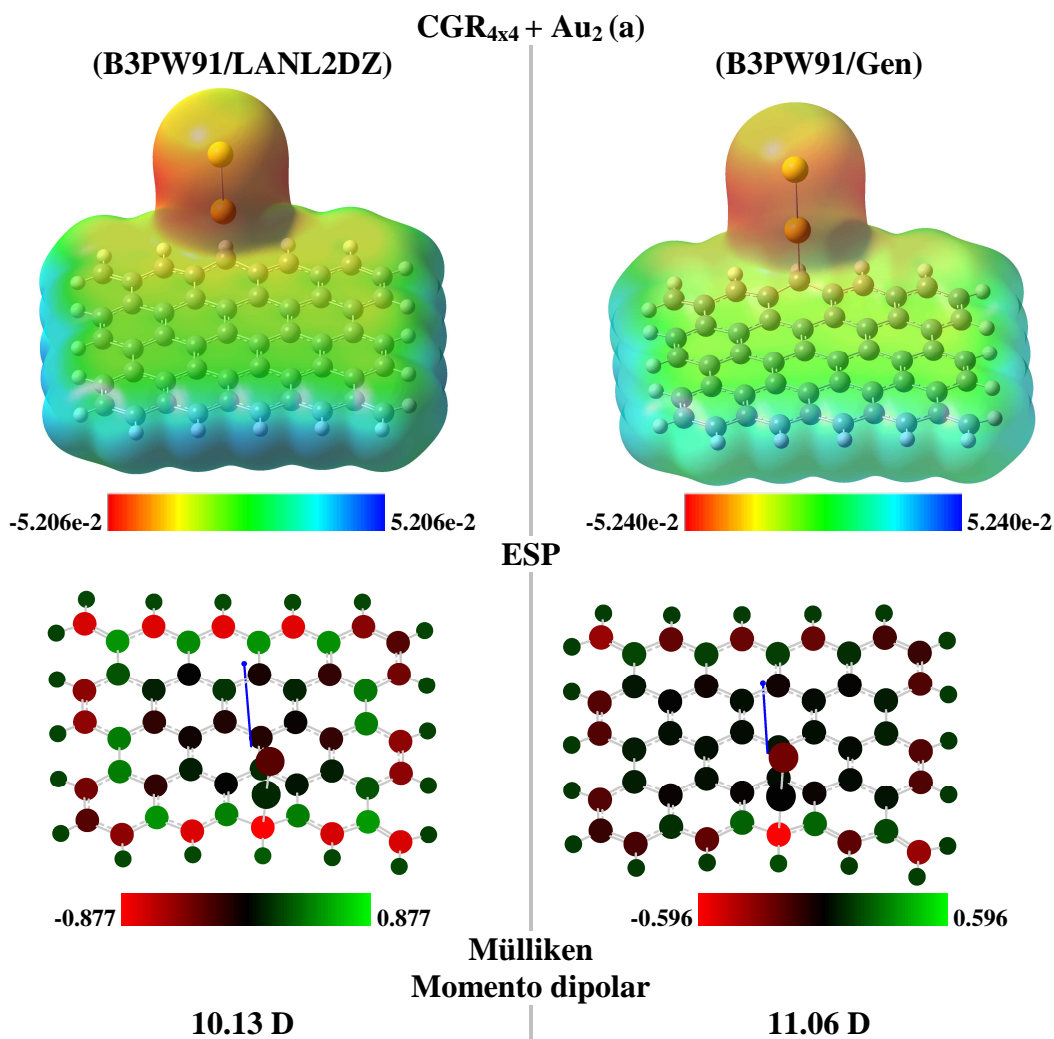


Fig. 4-34 Cargas de Mülliken, potencial electrostático y momento dipolar en CGR_{4x4} + Au₂ (a).

Por otro lado, las cargas de Mülliken muestran una carga altamente negativa en el C sobre el cual se equilibra el Au₂ y carga ligeramente positiva sobre el Au con el cual se enlaza. El Au restante presenta carga ligeramente negativa. El resto de la molécula tiene distribuciones de carga del mismo tipo que el grafeno aislado. El ESP muestra carga neutra sobre el plano de carbono y negativa alrededor del Au₂. El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 11.06 D.

En (b) en su geometría inicial el Au₂ se colocó en el centro del grafeno, verticalmente (perpendicular al plano) y a una distancia inicial de $\approx 2 \text{ \AA}$. Como en la siguiente figura.

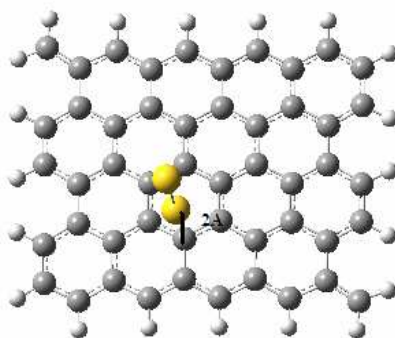


Fig. 4-35 Geometría inicial de CGR_{4x4} + Au₂ (b).

La geometría optimizada se muestra a continuación. La energía se calculó por el método de espín restringido (R) por ser de capa cerrada.

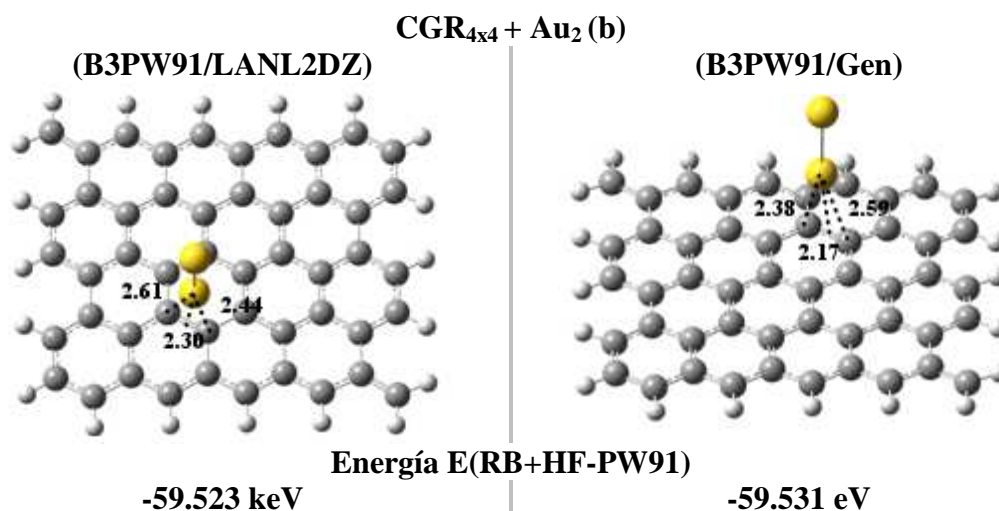
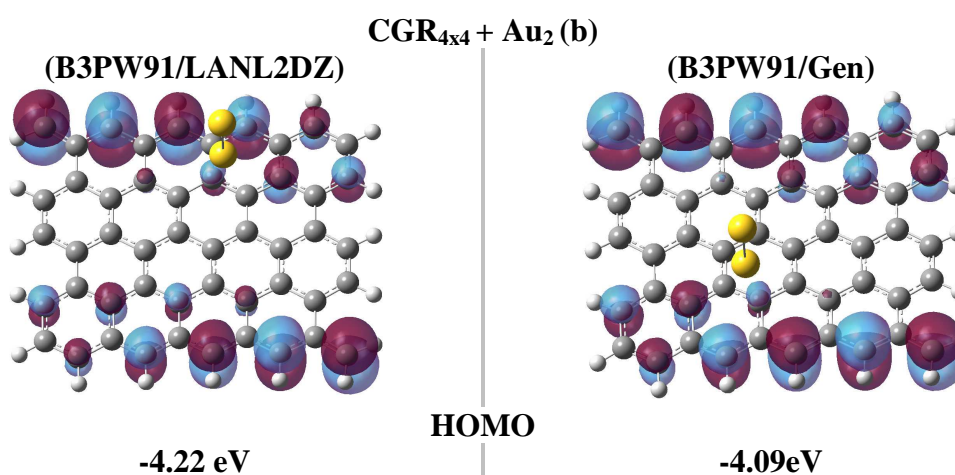
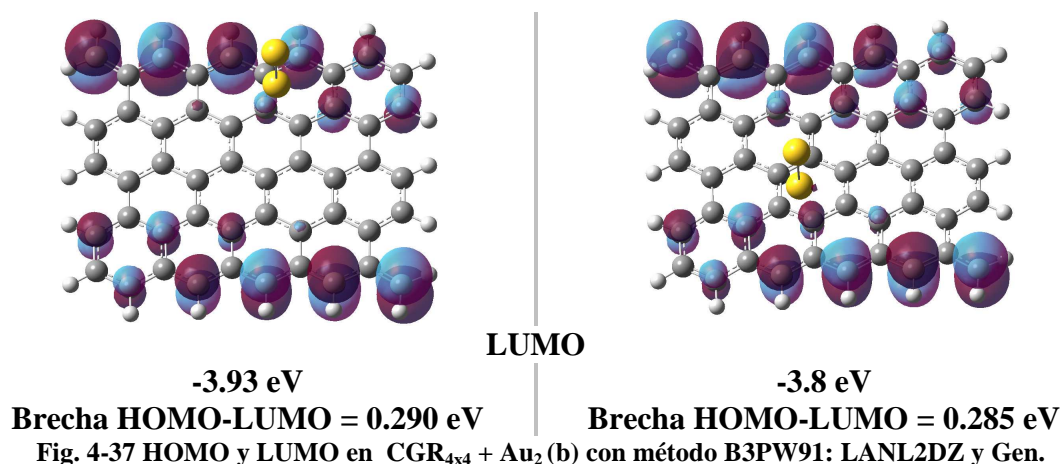


Fig. 4-36 Geometría optimizada de CGR_{4x4} + Au₂ (b) con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Las energías obtenidas en (b) son 1 eV menos negativas a las obtenidas en (a), en ambas bases, lo cual dice que la geometría (a) se favorece más energéticamente y será más estable. Las longitudes de enlace entre el cúmulo y el grafeno reflejan un enlace pobre, pero con menor longitud de enlace respecto del caso a), esto quiere decir que la estructura b) está más enlazada con el grafeno que la a), es posible confirmarlo al observar la energía de adsorción obtenida para el CGR_{4x4} + Au₂ (b) igual a 8 eV.





Como el caso (a), los orbitales HOMO y LUMO sufren pocas alteraciones respecto al grafeno aislado, sin embargo en este caso las alteraciones son aún menores, mostrando los orbitales p_z en los bordes zig-zag y sin contribuciones considerables en los átomos del Au_2 . El cambio de base solo produce ligeros alargamientos en los orbitales p_z en la base (G).

Las brechas se obtuvieron de 0.290 eV en la base (L) y 0.285 eV en la base (G), es decir se tiene una brecha menor al grafeno aislado.

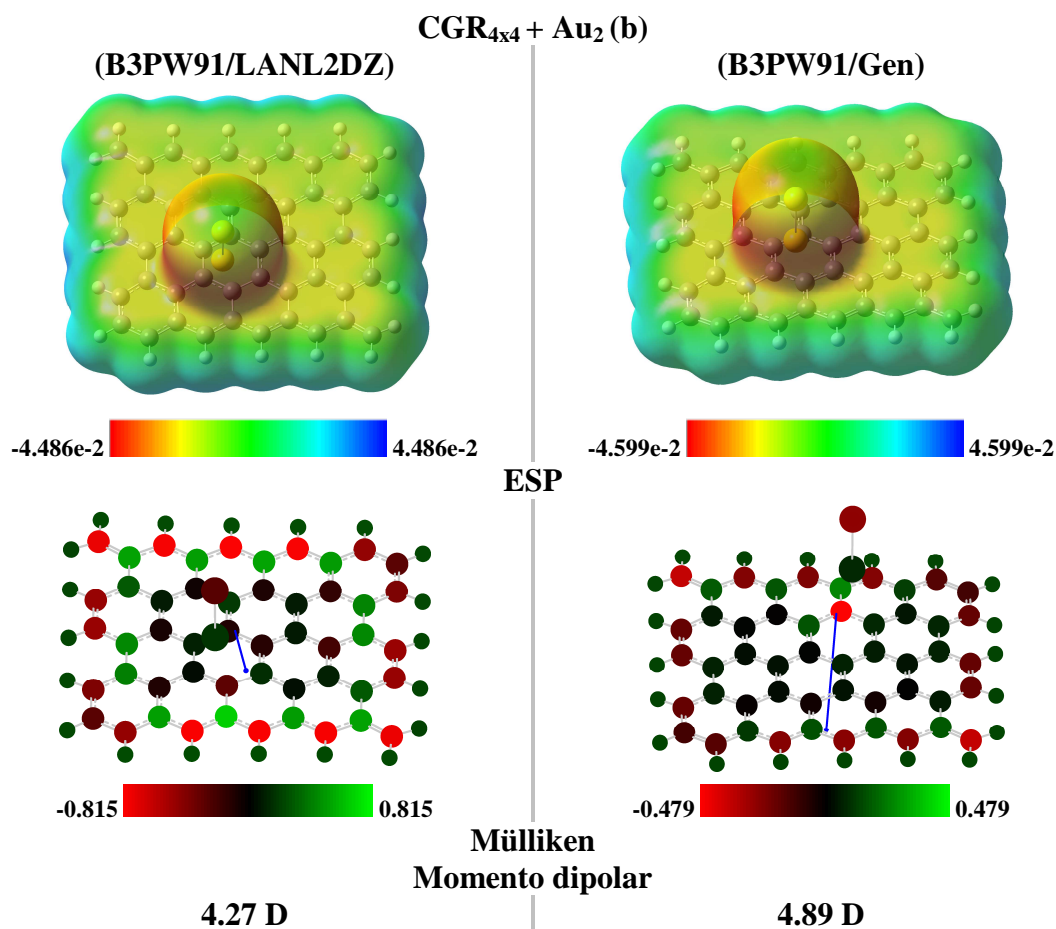


Fig. 4-38 Cargas de Mulliken, potencial electrostático y momento dipolar en $CGR_{4 \times 4} + Au_2$ (b).

Las cargas de Mülliken se encuentran en una disposición similar al caso (a), con el carbono más cercano al Au_2 de carga negativa y el Au con el cual enlaza de carga positiva. El Au restante con carga positiva. El ESP muestra un potencial negativo sobre el cúmulo Au_2 y ligeramente negativo sobre la superficie del plano. El momento dipolar mayor se obtuvo en el cálculo base (G) con 4.89D, en ambos casos el momento dipolar es menor al obtenido en la geometría (a).

Para analizar el cúmulo Au_3 sobre el grafeno se tomaron tres geometrías iniciales, con diferente orientación del cúmulo respecto del plano de grafeno. En todos los casos el Au_3 se colocó en el centro del plano de carbono, a una distancia de $\approx 1 \text{ \AA}$.

En la geometría inicial de u) en la Fig. 4-39 el Au_3 tiene el momento dipolar perpendicular al plano, en dirección saliente del plano de grafeno. También se puede decir que el vértice que forman los Au apunta hacia fuera del plano de grafeno. La siguiente figura muestra la geometría inicial.

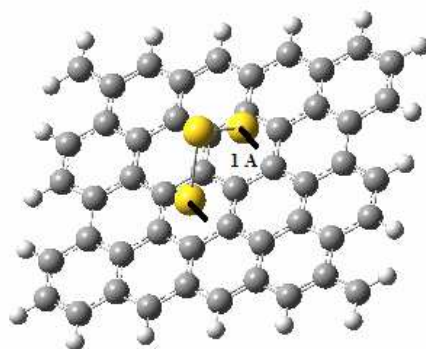


Fig. 4-39 Geometría inicial de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (u).

Al optimizar la geometría inicial se obtuvieron las siguientes estructuras usando las bases LANL2DZ y Gen.

En la siguiente figura se muestra la geometría optimizada del cúmulo Au_3 en la disposición (u) sobre el grafeno, y las longitudes de enlace más relevantes.

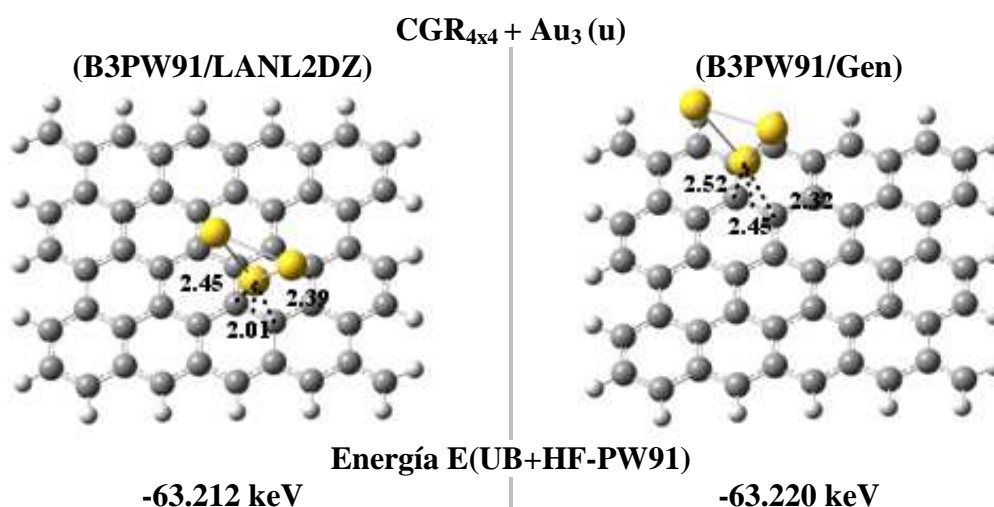
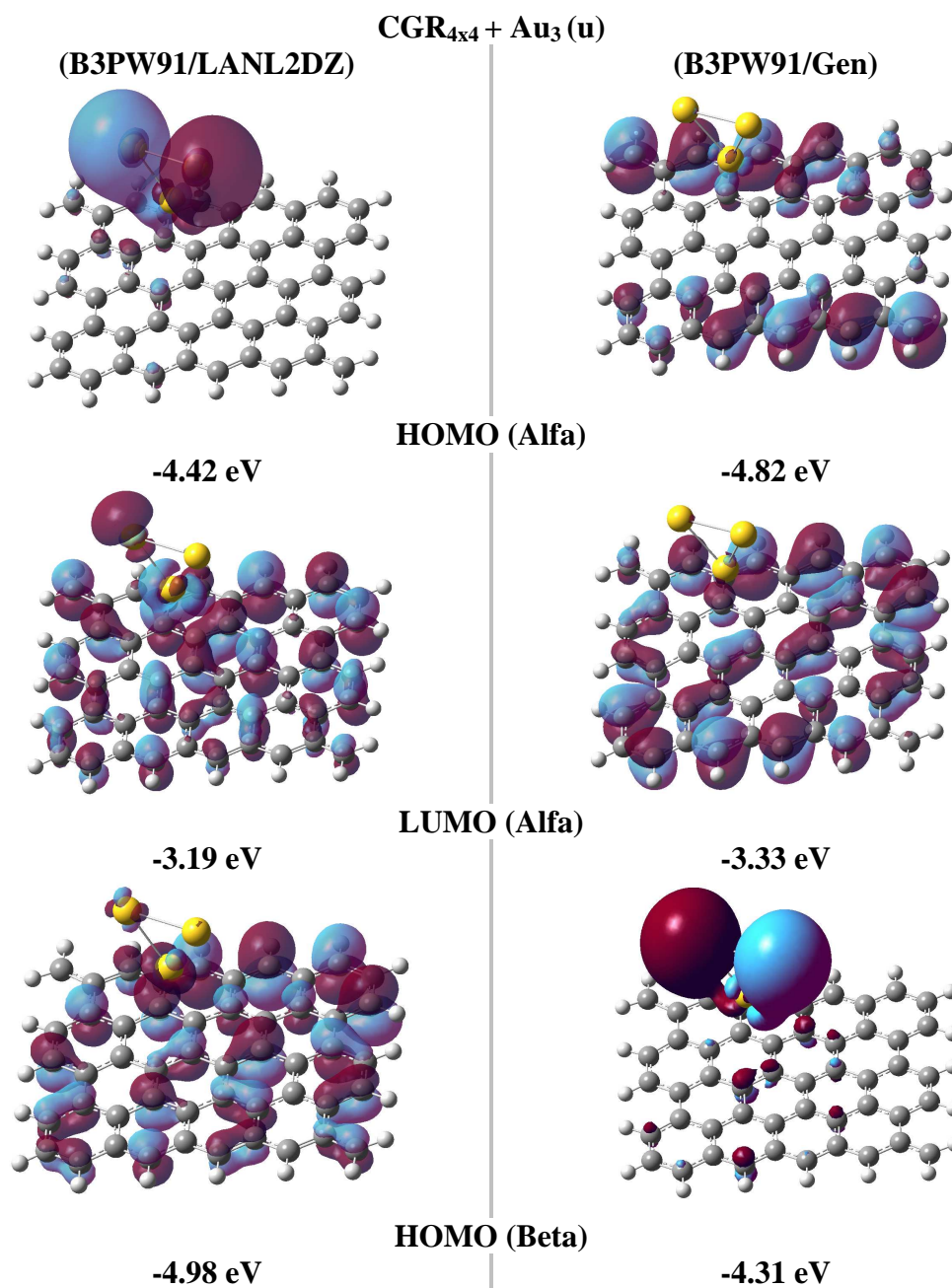


Fig. 4-40 Geometría optimizada de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (u) con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Las geometrías optimizadas en las dos bases no mostraron diferencias significativas, salvo pequeñas modificaciones en las longitudes de enlace. No se muestra un fuerte

enlace entre el Au_3 y el grafeno, demostrado por la longitud de enlace grande y con una energía de adsorción igual o menor a los Au_2 , con energía de adsorción de 7eV.

La siguiente gráfica muestra los orbitales HOMO y LUMO para la misma estructura.



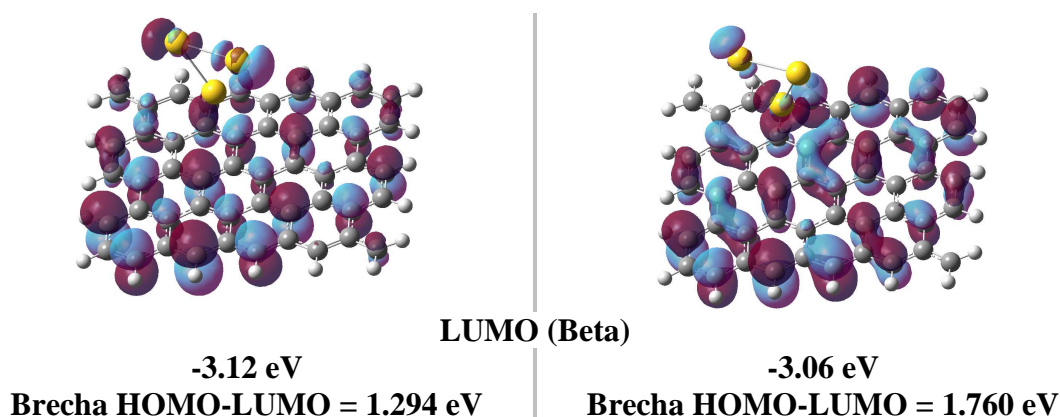


Fig. 4-41 HOMO y LUMO en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3(\text{u})$ con método B3PW91: LANL2DZ y Gen.

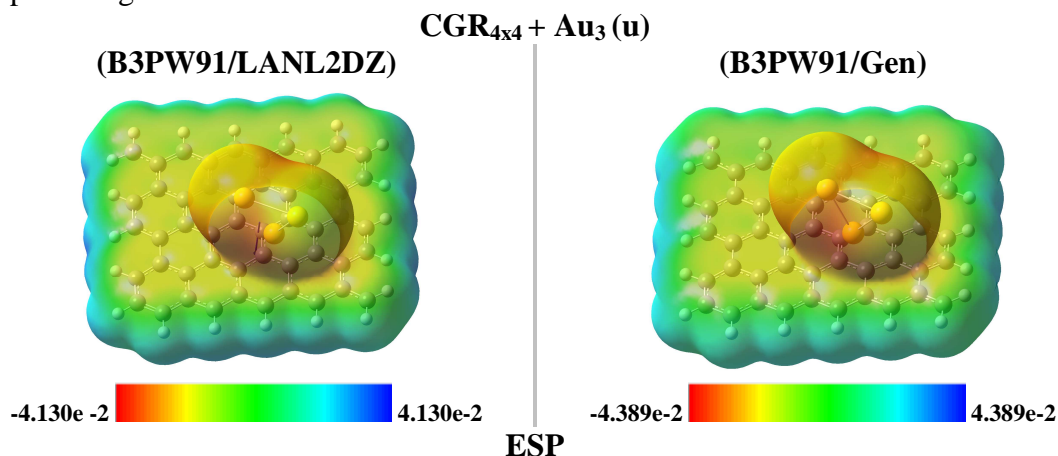
Los orbitales HOMO- α tienen diferencias grandes, como en el caso del Au_1 , respecto de los orbitales del grafeno aislado y entre bases. El HOMO- α (L) presenta orbitales sp en los átomos de oro y pequeñas contribuciones de orbitales p_z en los carbonos cercanos al cúmulo. En la base (G) se encuentran orbitales p_z en los carbonos de borde y pequeñas contribuciones d_{xy} en el Au más cercano al plano de carbono.

El LUMO- α (L) presenta enlaces π sobre el plano del grafeno y orbitales p_z además contribuciones d_{z^2} y d_{xy} en los átomos de Au. El mismo orbital en base (G) presenta enlaces π sobre el plano de grafeno y d_{xy} sobre el Au inferior.

El HOMO- β (L) presenta enlaces π sobre el plano y d_{xy} sobre los átomos de oro. En la base (G) se tiene una configuración similar al HOMO- α (L), con enlaces sp entre los átomos de oro y sp en los carbonos cercanos al cúmulo.

El LUMO- β (L) y (G) tienen orbitales tipo d_{z^2} sobre los átomos Au, con enlaces π y orbitales sp sobre los carbonos del plano.

La brecha en este sistema de capa abierta en base (L) es de 1.294 eV, muy grande comparada con el grafeno aislado, y menor por 0.466 eV que la brecha en base (G). Este comportamiento da indicios de que sistemas de capa abierta presentan brechas grandes respecto al grafeno aislado.



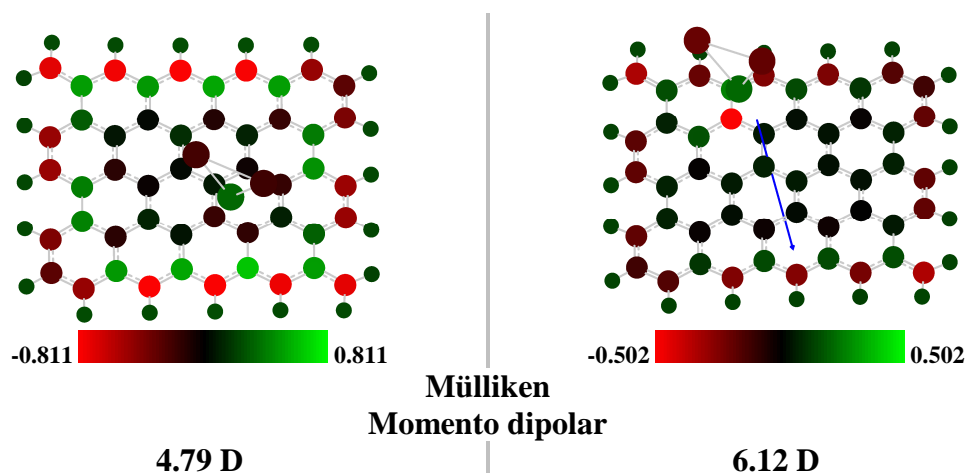


Fig. 4-42 Cargas de Mülliken, potencial electrostático y momento dipolar en $CGR_{4 \times 4} + Au_3(u)$.

Los ESP como en casos anteriores muestra potencial negativo sobre el cúmulo Au_3 y zonas menos negativas sobre el plano de grafeno. Las cargas de Mülliken muestran un comportamiento similar al caso de Au_2 , con carga negativa en el átomo más cercano al cúmulo, con carga positiva sobre el Au inferior y negativa en los dos superiores. Como el cúmulo Au_3 en la base (L) no se encuentra sobre un carbono, la carga negativa se encuentra repartida en varios carbonos. El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 6.12 D.

En la geometría inicial h) el Au_3 tiene el momento dipolar horizontal (paralelo al plano de grafeno), es decir, el plano formado por el Au_3 es paralelo al plano de grafeno.

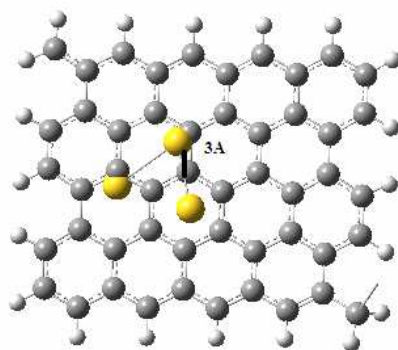
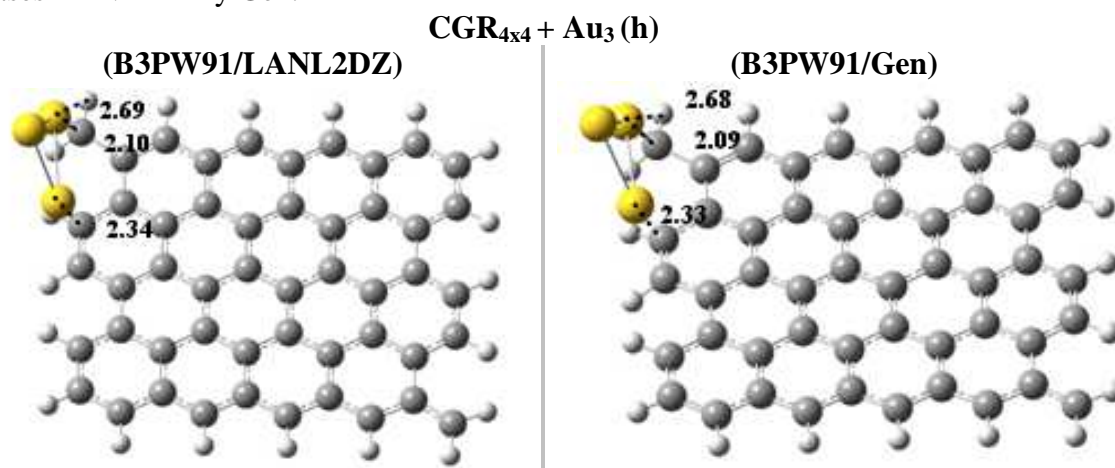


Fig. 4-43 Geometría inicial de $CGR_{4 \times 4} + Au_3(h)$.

Al optimizar la geometría inicial se obtuvieron las siguientes estructuras usando las bases LANL2DZ y Gen.



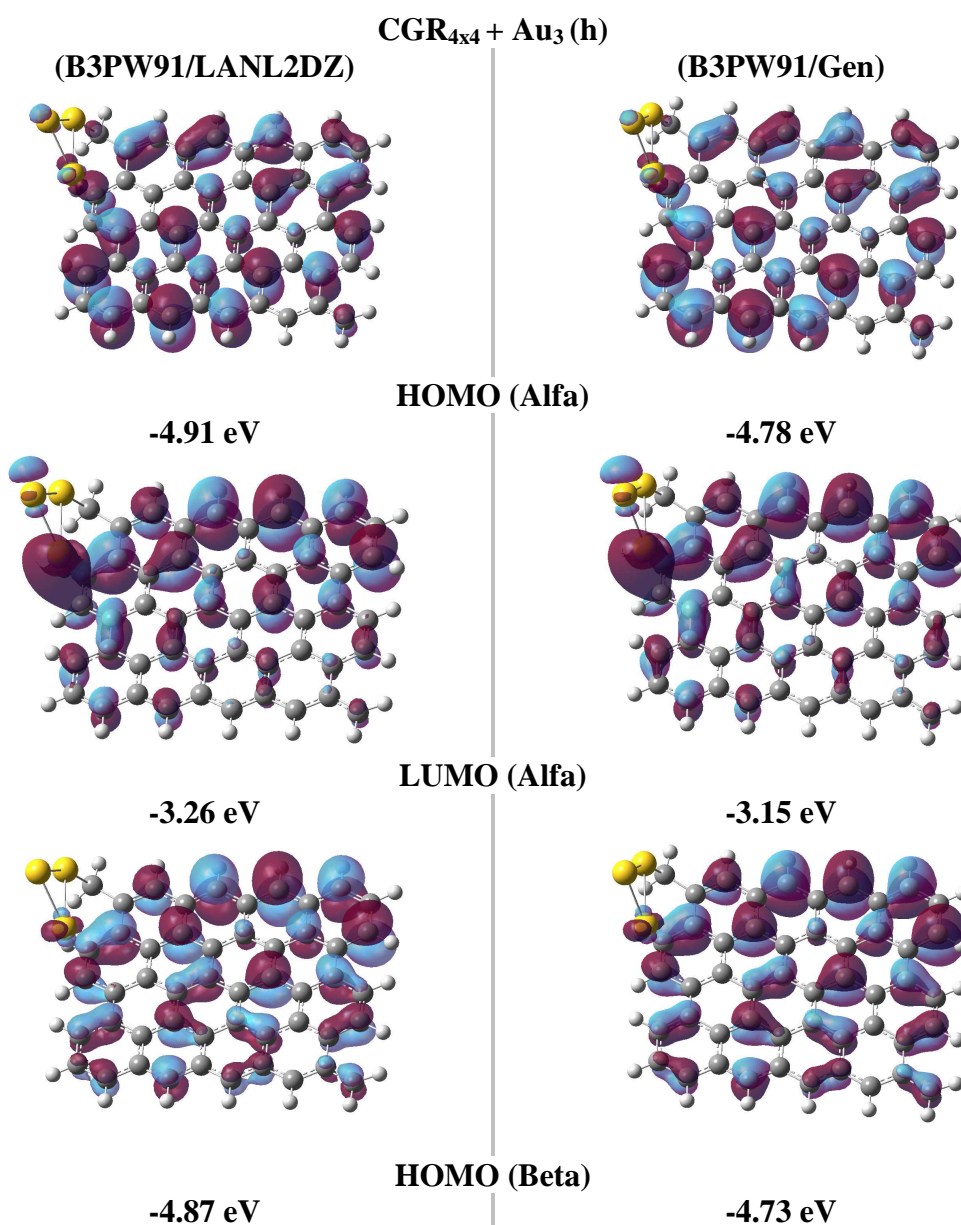
Energía E(UB+HF-PW91)

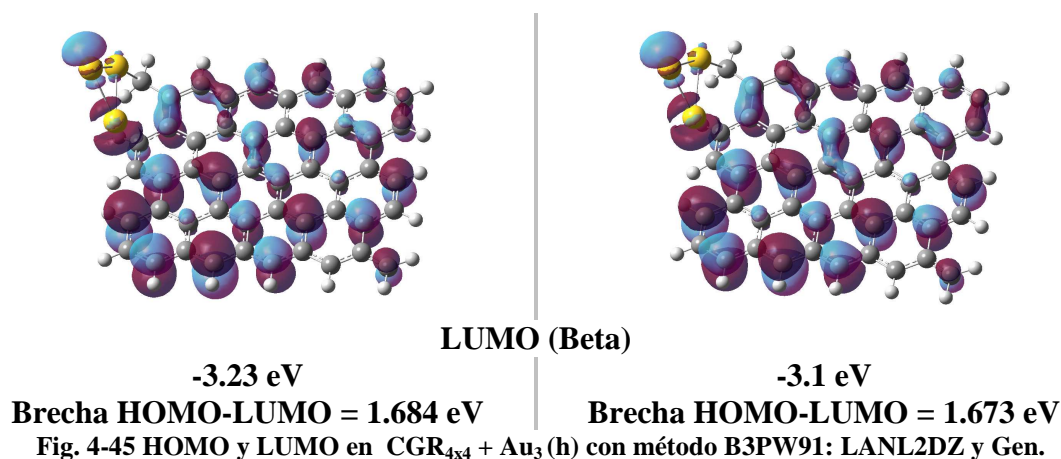
-63.214 keV

-63.222 keV

Fig. 4-44 Geometría optimizada de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (h) con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Como en casos anteriores, la geometría en ambas bases mostró pequeñas variaciones, sin una translación importante de la posición del cúmulo. Los enlaces son débiles, pero se muestra un enlace entre un Au y el carbono de esquina, con una longitud de enlace de aproximadamente 2.10 \AA y energía de adsorción de 5 eV , menor al caso u).





Los orbitales se obtuvieron muy similares con las dos bases usadas, sólo con alargamientos en el caso de la base (G), de modo similar al caso del Au₂ (a) que también se enlaza con carbonos de borde. De aquí podemos concluir que los cúmulos enlazados en los bordes sufren menos modificaciones al cambio de base que los cúmulos enlazados en zonas centrales del grafeno.

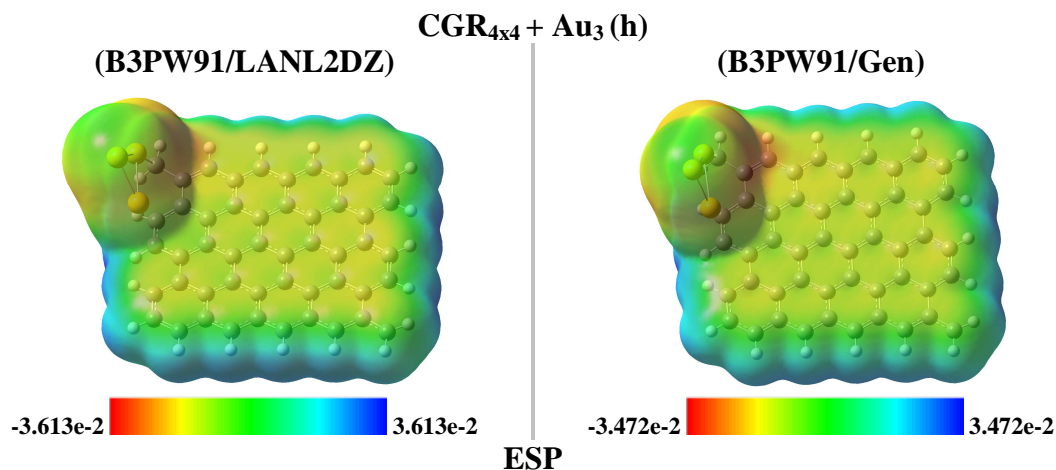
El HOMO- α (L) y (G) presenta enlaces π sobre el plano de grafeno y d_{xy} en dos átomos de oro.

El LUMO- α (L) y (G) tiene orbitales d_{xy} en el Au superior y otro Au enlazado al plano de carbono con orbital sp . También enlaces π y orbitales p_z sobre el plano.

El HOMO- β (L) y (G) tiene la misma configuración en el plano y un orbital d_{xy} sobre el Au más cercano al plano.

En el LUMO- β (L) y (G) presenta dos orbitales d_{z^2} y uno d_{xy} en los átomos de oro, y la misma configuración de orbitales p_z y enlaces π en el plano.

Las brechas HOMO-LUMO obtenidas con ambas bases difieren en poco, siendo la calculada en base (L) de 1.684 eV y 0.011 eV más grande que el caso (G).



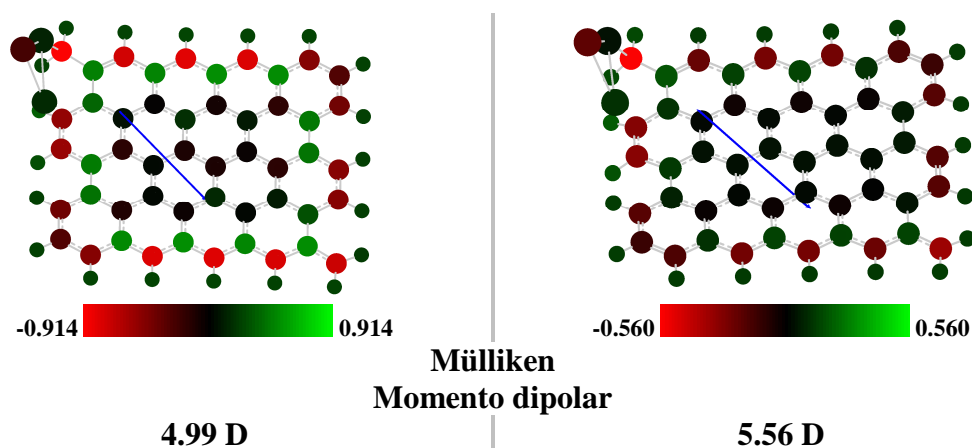


Fig. 4-46 Cargas de Mulliken, potencial electrostático y momento dipolar en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (h).

El potencial electrostático muestra una zona neutra en el vértice superior del cúmulo de oro, y negativa en el átomo de oro enlazado con el carbono de esquina, la zona central del plano tiene potencial casi nulo.

Las cargas de Mulliken muestran que el Au superior tiene carga negativa, mientras que los inferiores tienen carga positiva. Aquí podemos ver que se puede esperar que el Au inferior en todo cúmulo adquiera una carga positiva debido a que los carbonos conservan su carga negativa, sin embargo la carga total del cúmulo se analizará más adelante. El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 5.56 D.

En la geometría inicial de d) el Au_3 tiene el momento dipolar perpendicular al plano, en dirección entrante al plano de grafeno. Es decir, con el vértice del Au_3 apuntando hacia el plano de grafeno.

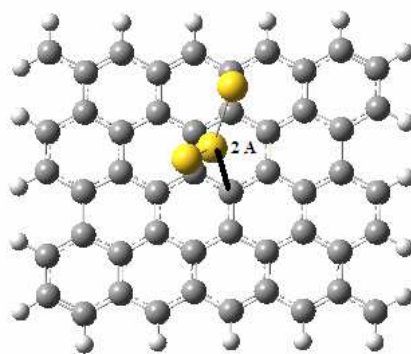


Fig. 4-47 Geometría inicial de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (d).

Al optimizar la geometría inicial se obtuvieron las siguientes estructuras usando las bases LANL2DZ y Gen.

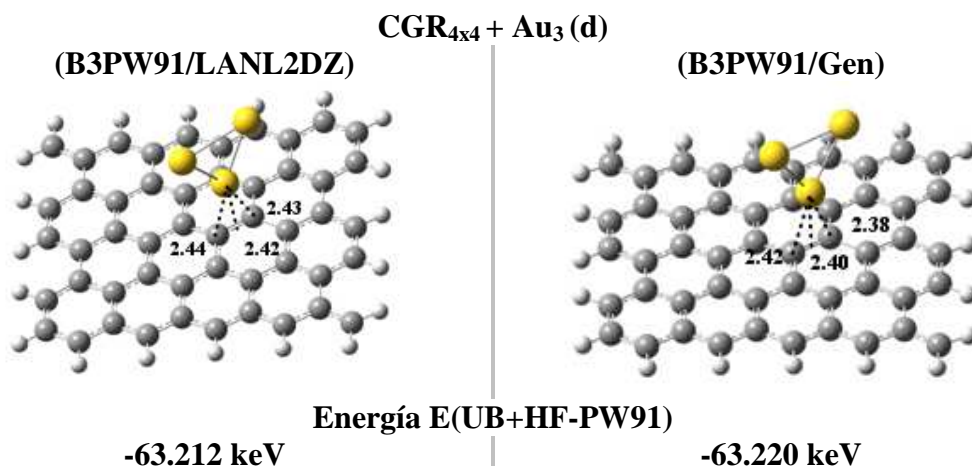
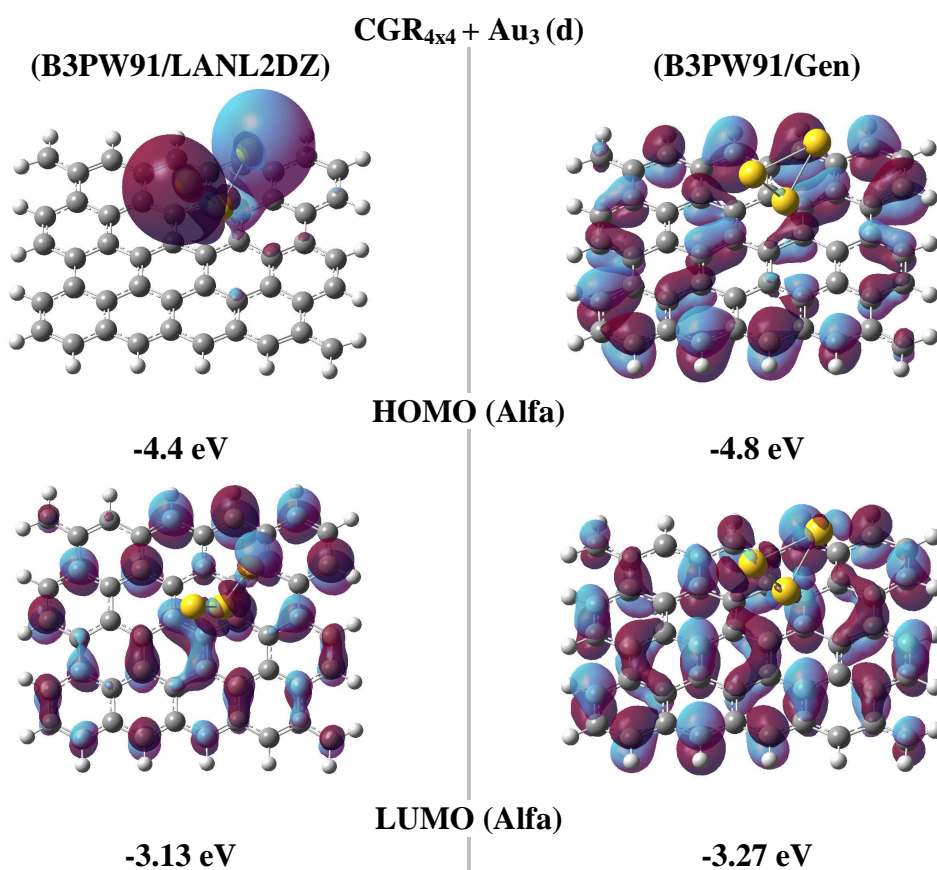
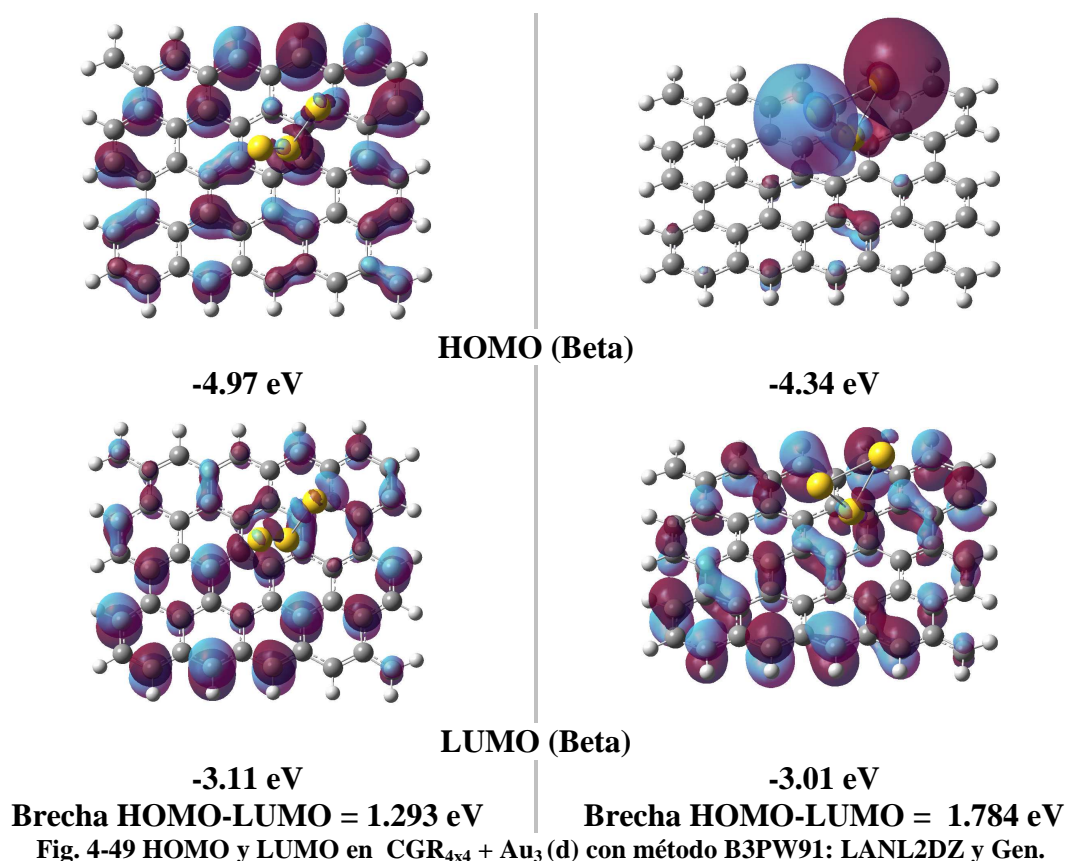


Fig. 4-48 Geometría optimizada de CGR_{4x4} + Au₃ (d) con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Las energías obtenidas en (h) son 2 eV más negativas a las obtenidas en (u) y (d), en ambas bases. Lo cual dice que la geometría (h) se favorece más energéticamente y será más estable. Como el caso (u) la energía de adsorción fue de 7eV entre el cúmulo y el grafeno, con longitudes de enlace alrededor de 2.40Å





Como se esperaba, de esta geometría donde el cúmulo se encuentra en la zona central del grafeno, los orbitales HOMO y LUMO varían considerablemente según la base considerada. Además, al ser de capa abierta también se esperaban orbitales en la zona central del plano y una brecha HOMO-LUMO grande. También los orbitales son similares al caso (u) donde también se tiene un cúmulo apuntando hacia el plano.

El HOMO- α (L) tiene orbitales sp sobre el cúmulo y muy pequeñas contribuciones p_z en el plano de carbono. En la base (G) se presentan enlaces π sobre el plano.

En el LUMO- α (L) se presentan enlaces π sobre el plano de carbono y orbitales p_z . Sobre dos átomos de oro se tienen orbitales d_{z^2} . En la base (G) se tienen las mismas contribuciones en el plano, y orbitales d_{xy} sobre cada átomo de Au.

El HOMO- β (L) tiene enlaces π sobre la mitad del plano y p_z en la zona restante, con orbitales d_{xy} sobre dos átomos de Au. En (G) se tienen las mismas contribuciones del HOMO- α (L) más enlaces π .

El LUMO- β (L) tiene enlaces π y orbitales p_z sobre el plano, y d_{z^2} en los átomos de oro superiores. En (G) se tienen los mismo tipos de orbitales en el plano, y un d_{xy} en el Au más cercano al plano.

Como se esperaba de este sistema de capa abierta, la brecha es grande comparada con el grafeno aislado, con 1.293 eV y 1.784 eV en las bases (L) y (G) respectivamente. Al

no tener el cúmulo enlazado con carbonos de borde se encontró que los orbitales difieren mucho con el cambio de base.

Es importante notar que todos los sistemas de capa abierta estudiados en este trabajo presentan brechas grandes, comparadas con el grafeno aislado. Los cálculos siguientes para el cúmulo Au_4 confirman la brecha pequeña en el caso de sistemas de capa cerrada.

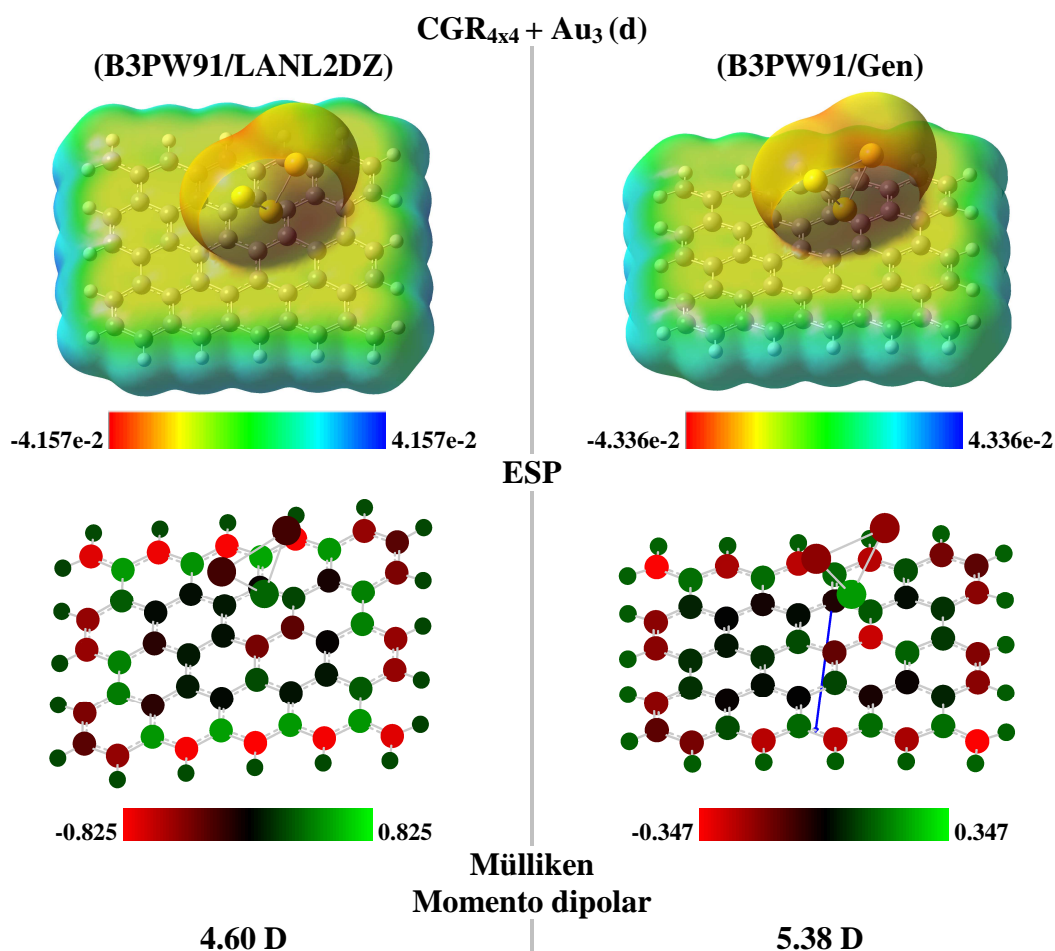
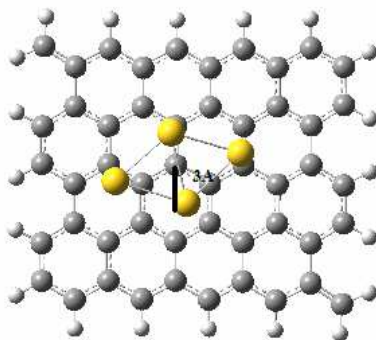


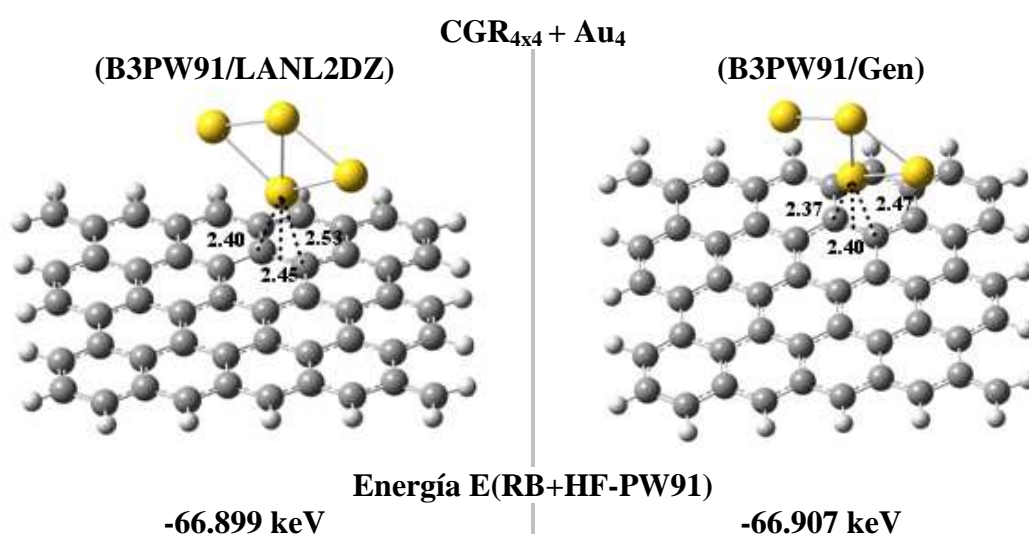
Fig. 4-50 Cargas de Mülliken, potencial electrostático y momento dipolar en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (d).

Como se esperaba, la carga del átomo de Au más cercano al plano del grafeno presenta carga positiva, los dos átomos superiores carga negativa. Y los carbonos más cercanos al cúmulo, carga negativa. Por otro lado el ESP tiene zonas negativas alrededor del cúmulo y sobre el plano de grafeno. El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 5.38 D.

El último cúmulo analizado fue el Au_4 , con orientación del plano que forma el cúmulo, paralelo al plano de carbono (horizontal) y a una distancia inicial de $\approx 3 \text{ \AA}$ al centro del plano.

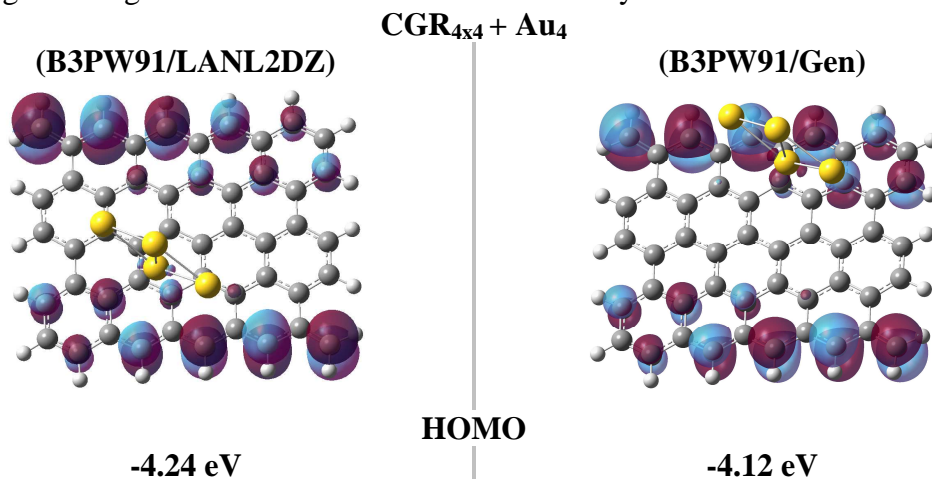
Fig. 4-51 Geometría inicial de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_4$.

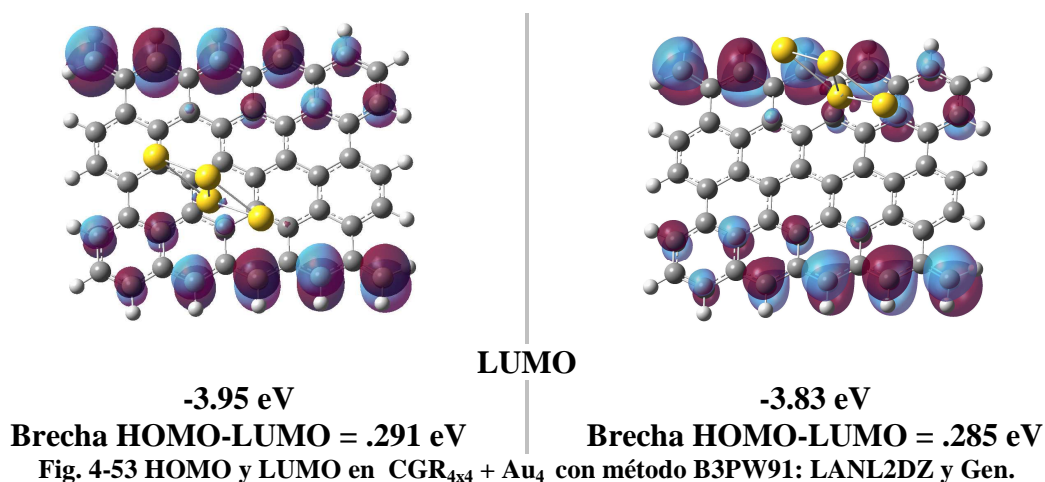
La geometría optimizada bajo las dos bases (L) y (G) se muestra en la siguiente figura.

Fig. 4-52 Geometría optimizada de $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_4$ con métodos B3PW91: LANL2DZ y Gen.

Como en casos anteriores, el cúmulo Au_4 se equilibró entre dos átomos de carbono y fuera de la zona central de la molécula de grafeno. Los enlaces por arriba de 2.40 Å reflejan un enlace débil entre el cúmulo Au_4 y el grafeno pero la energía de adsorción de 9eV muestra que la interacción es mayor que en todos los casos anteriores.

En la siguiente figura se muestran los orbitales HOMO y LUMO en el mismo sistema.





El sistema al ser de capa cerrada, y según lo que ya se encontró en los casos del Au₂ (a) y (b) se esperaba tuviera pocas modificaciones respecto de los orbitales del grafeno aislado. Esta disposición se confirma al ver la Fig. 4-53 donde los HOMO y LUMO en bases (L) y (G) muestran la misma configuración del grafeno aislado. También la brecha de 0.291 eV y 0.285 eV en las bases (L) y (G) respectivamente muestra que están por debajo de los 0.299 eV obtenidos para el grafeno aislado.

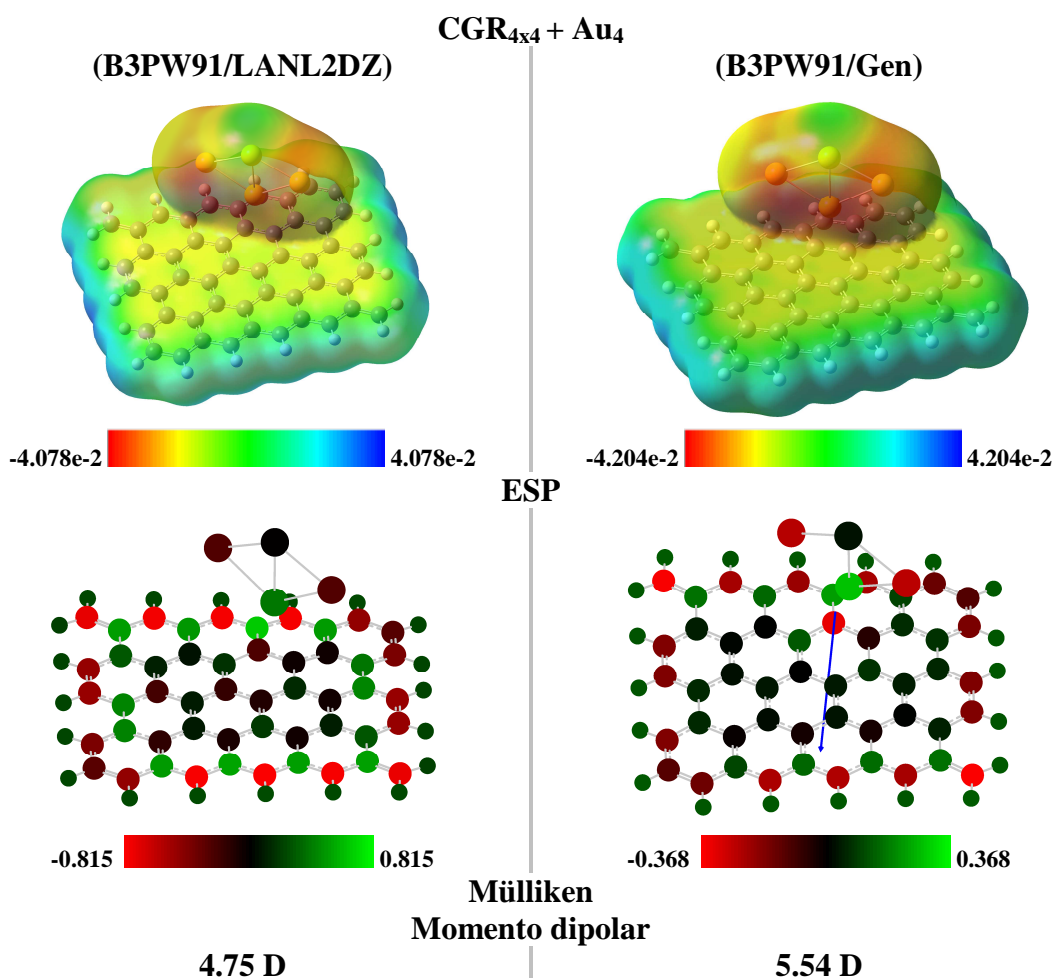


Fig. 4-54 Cargas de Mulliken, potencial electrostático y momento dipolar en CGR_{4x4} + Au₄.

El ESP como en casos anteriores presenta una zona negativa entre los átomos de Au en la diagonal mayor, y una zona neutra en el átomo superior, con potencial casi neutro sobre el plano de carbono.

En las cargas de Mülliken la carga tiene la misma distribución, con carga negativa en el carbono más cercano al cúmulo, carga positiva en el Au más cercano al plano, cargas negativas en el Au medio y neutro en el átomo superior. El momento dipolar es mayor en el cálculo base (G) con 5.54 D.

El comportamiento de la estructura electrónica muestra que los orbitales HOMO-LUMO con contribuciones p_z de los bordes zig-zag son muy importantes para encontrar brechas pequeñas, que aproximen la molécula a su comportamiento metálico.

La presencia de enlaces π en los HOMO y LUMO denota una brecha grande. En todos los sistemas se encontró que grafenos en interacción con sistemas de capa abierta (Au_1 y Au_3) provocan una brecha HOMO-LUMO grande, arriba de 1.2 eV según la base seleccionada. Los sistemas con cúmulos de capa cerrada (Au_2 y Au_4) presentan brechas por debajo de la brecha en grafeno aislado, de 0.299 eV.

La siguiente figura muestra el comportamiento descrito en las brechas HOMO-LUMO en ambas bases. Utilizando todas las geometrías encontradas.

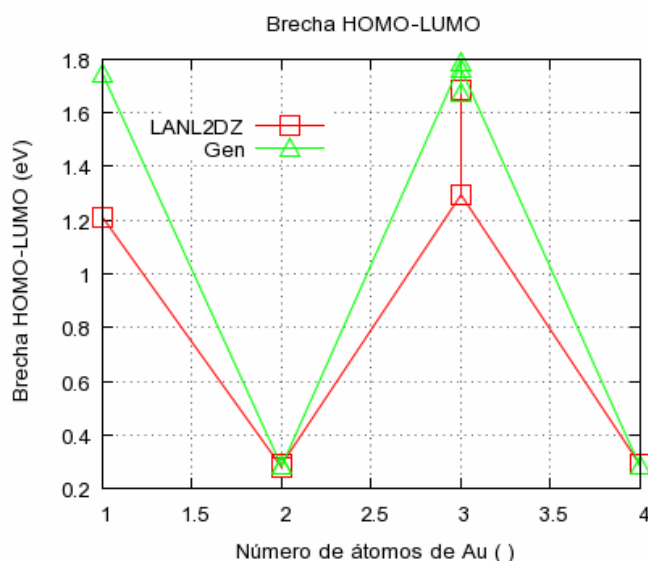


Fig. 4-55 Brecha HOMO-LUMO vs número de átomos en el cúmulo Au_n .

De la misma forma que anteriormente calculamos los potenciales químicos se obtuvieron los siguientes valores para los diferentes sistemas.

Tabla 19 Potenciales químicos en bases LANL2DZ y Gen, en los sistemas $CGR_{4 \times 4} + Au_n$.

$C_{4 \times 4} +$	Potencial químico (eV) (LANL2DZ)	Potencial químico (eV) (Gen)
Au_1	-4.2295	-3.7455
Au_2 (a)	-4.355	-4.241
Au_2 (b)	-4.071	-3.9455

Au ₃ (d)	-3.768	-3.941
Au ₃ (h)	-4.068	-3.9385
Au ₃ (u)	-3.7575	-3.904
Au ₄	-4.0955	-3.9735

Los valores obtenidos se grafican en la siguiente figura.

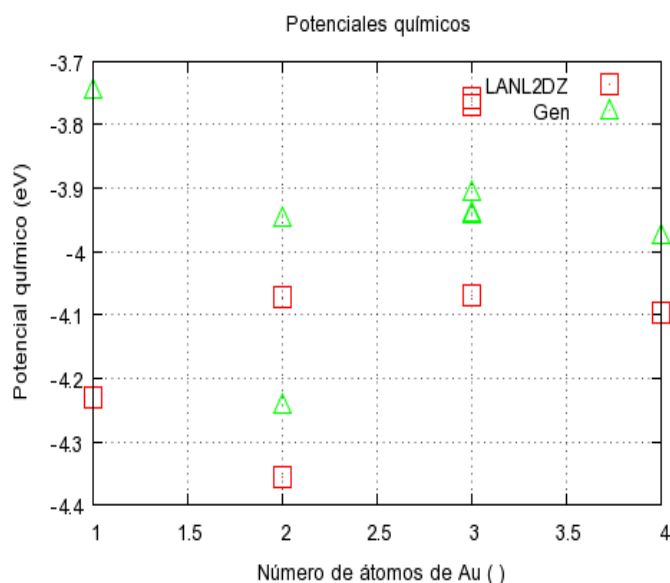


Fig. 4-56 Potencial químico en CGR_{4x4} + Au_n vs número de átomos en el cúmulo Au_n.

Los potenciales químicos parecen estabilizarse al aumentar el número de átomos en el cúmulo, al tener valores alrededor de -4 eV para los cúmulos más grandes.

Por otro lado, las configuraciones en los orbitales tienen una fuerte dependencia en la base usada, pero si los cúmulos están enlazados a carbonos de borde, la variación es mínima, y también en el valor de la brecha. Los cúmulos enlazados en el borde también mostraron ser los más favorecidos energéticamente.

Anteriormente se encontró que la diferencia de potenciales químicos predecía una mayor tendencia del cúmulo Au₂ a absorber cargas. Si se calcula la suma de todas las cargas de Mülliken en cada cúmulo en interacción con el CGR_{4x4} se obtienen los siguientes valores.

Tabla 20 Carga de Mülliken total en los cúmulos Au_n en interacción con CGR_{4x4}

C _{4x4} +	Carga de Mülliken total (LANL2DZ)	Carga de Mülliken total (Gen)
Au ₂ (a)	-0.170	-0.269
Au ₂ (b)	-0.114	-0.191
Au ₃ (d)	-0.089	-0.178
Au ₃ (h)	0.016	-0.074
Au ₃ (u)	-0.083	-0.196
Au ₄	-0.139	-0.226

Es claro que la neutralidad de los cúmulos aislados se rompe al interactuar con el grafeno, por otro lado, el dímero en efecto mostró una mayor atracción de carga respecto de los demás cúmulos analizados. Para seguir con este análisis se obtuvo la gráfica siguiente.

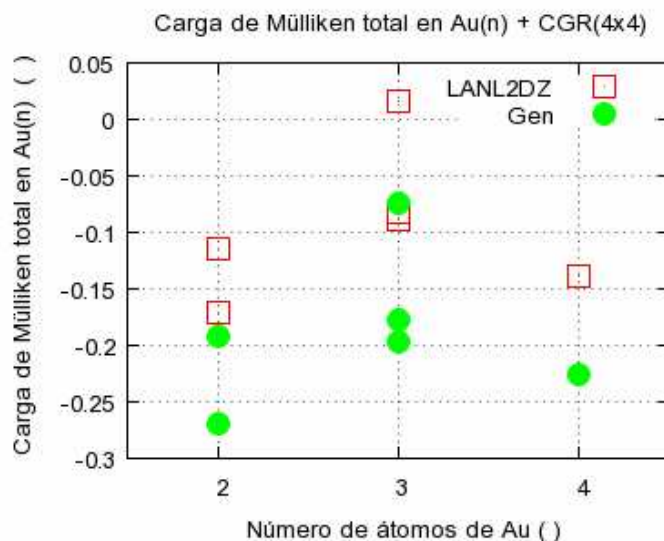


Fig. 4-57 Cargas totales en Au_n vs número de átomos de Au en $Au_n + CGR_{4 \times 4}$.

Como se ve en la Fig. 4-57 la tendencia en los cúmulos se cumple según lo previsto por los potenciales químicos de los cúmulos aislados, teniendo además un comportamiento par-impar, donde los pares atrajeron más carga que el impar Au_3 que incluso donó carga. Por otro lado, la carga total en el cúmulo también se relaciona con el potencial químico de la Fig. 4-56, todos estos dados por el comportamiento par-impar de los cúmulos Au_n aislados.

Las energías de adsorción para los distintos cúmulos se muestran en la gráfica siguiente, mostrando una interacción mayor entre los cúmulos Au_2 y Au_4 sobre el grafeno, en un comportamiento similar al encontrado en los potenciales químicos y las cargas de Mülliken.

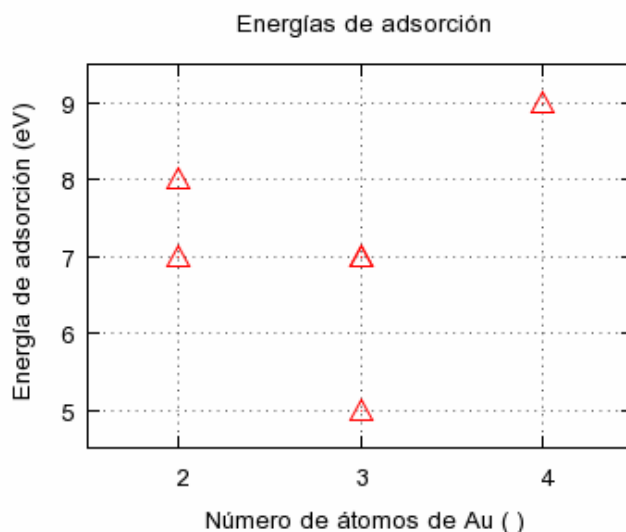


Fig. 4-58 Energías de adsorción de Au_n sobre $CGR_{4 \times 4}$.

Los comportamientos pueden ser atribuibles al efecto par-impar del número de átomos en los cúmulos Au_n , bajo el cual los cúmulos con número par de átomos son más reactivos que los impares^[Wells, 2002 – Grönbeck, 2000].

4.5 Deformaciones y cambio en la resistividad.

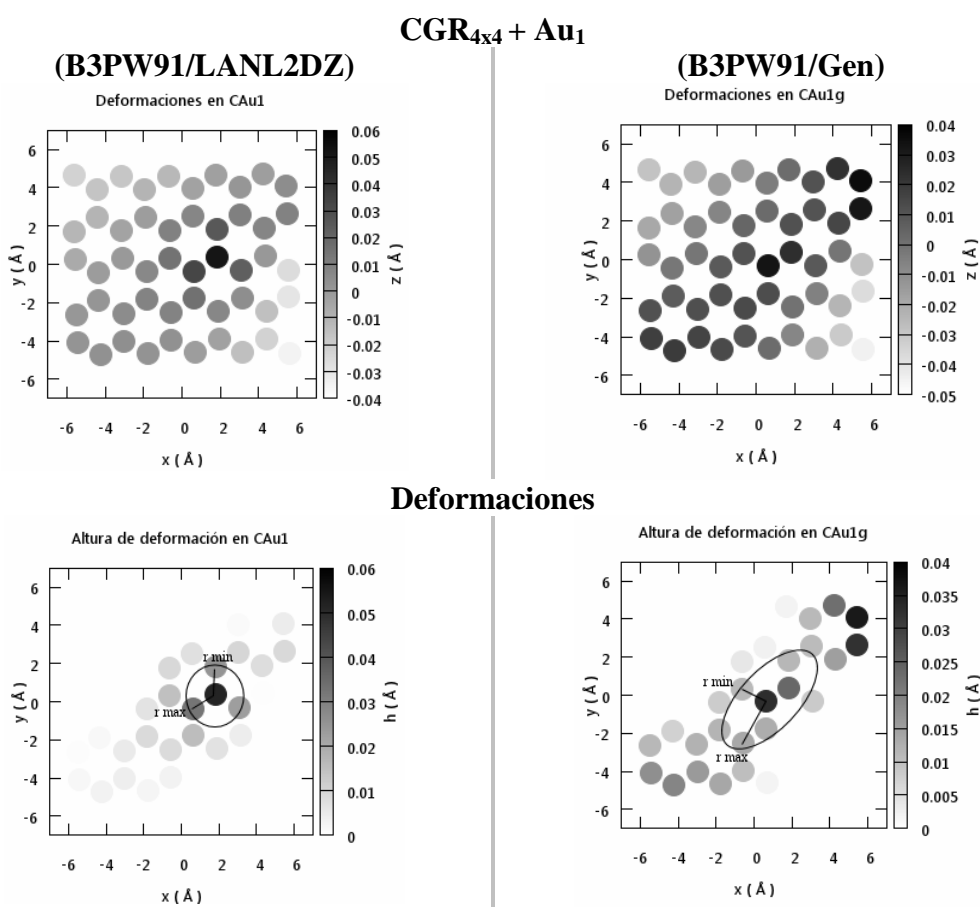
Para el propósito de analizar el efecto del cúmulo sobre el grafeno se optó por el modelo presentado en el marco teórico, que considera deformaciones de radio y altura definida sobre el plano de grafeno. La deformación producirá aumentos en la resistividad del grafeno en función del radio y altura de la deformación.

El cálculo de las deformaciones requirió de considerar los carbonos de la molécula de grafeno. Se tomaron los carbonos después de la optimización de la geometría en interacción con los cúmulos de oro. Después se reorientaron los ejes utilizando el programa Gaussview, que reorienta los ejes al centro de masa nuclear de la geometría utilizada.

Se graficaron las deformaciones netas del plano de grafeno (sin hidrógenos) tomando los ejes reorientados. La deformación neta no arroja la información deseada, por lo tanto se grafican las alturas sobre el plano del centro de masa nuclear, tomando este plano como el plano de grafeno sin deformación.

$\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_1$.

La deformación total y las alturas relativas, calculadas en el grafeno $\text{CGR}_{4 \times 4}$ en interacción con el cúmulo Au_1 , con las bases (L) y (G) se muestran a continuación.



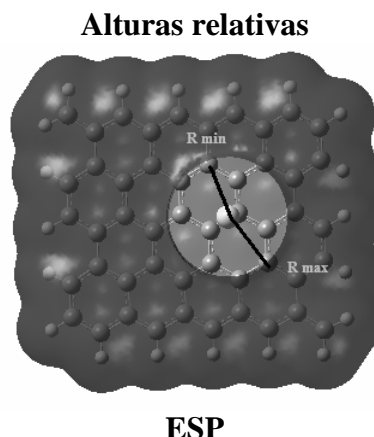


Fig. 4-59 Deformaciones del plano y alturas relativas en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_1$.

La deformación total para el $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_1$ se muestra en la Fig. 4-59 bajo las dos bases consideradas (L), y (G). La deformación sobre el plano se muestra en una escala de grises, que considera la coordenada z sobre el plano del centro de masa. La presencia de valores de z negativos indica una deformación por debajo del plano, mientras que valores positivos son deformaciones sobre el plano. Los valores de z positivos en todos los casos siguientes muestran la deformación debida al cúmulo situado por encima del plano.

La deformación con base (L) muestra una zona reducida donde se encuentra la deformación debida al cúmulo, además se encuentra que las esquinas superior izquierda e inferior derecha se deformaron por debajo del plano. La base (G) muestra el mismo comportamiento pero con deformaciones sobre el plano de mayor tamaño.

Para medir el radio y altura de la deformación se graficaron los valores de alturas sobre el plano (alturas relativas). Las zonas más oscuras denotan mayores deformaciones sobre el plano de grafeno.

En la base (L) la deformación aparece centrada en el C más cercano al Au, teniendo la mayor deformación en sus primeros vecinos. En la base (G) se encuentra una deformación en diagonal, muy extendida y con una deformación secundaria en la esquina superior derecha. Como el modelo solo considera deformaciones circulares, y las encontradas en la base (G) son elípticas, se consideró un radio máximo y un radio mínimo de deformación, el centro de la elipse se tomó en el máximo de la deformación. Además las alturas relativas de los carbonos en los cuales se midieron los radios.

El criterio antes señalado es el método más directo para considerar el radio de la deformación, sin embargo la forma del potencial electrostático brinda información acerca de los potenciales con los cuales interactúan los electrones, y por lo tanto en su dispersión, otro método con el cual se comparará serán los radios mayores y menores que muestran los potenciales electrostáticos sobre el plano.

El ESP ha mostrado variar muy poco en un cambio de base, por lo tanto se anotan los radios calculados con la base LANL2DZ del ESP que sobresale del plano de carbono, y se toma la altura sobre el plano de grafeno del carbono que es centro de deformación. La presencia del potencial electrostático debido al cúmulo de Au es responsable de la dispersión de los electrones en la superficie de grafeno al momento de transportarse por

la red, el ESP entonces es indicativo del área donde se dispersan las cargas. Calculando los radios intentaremos encontrar una relación entre el potencial y la deformación.

Los radios y alturas se muestran en la siguiente tabla.

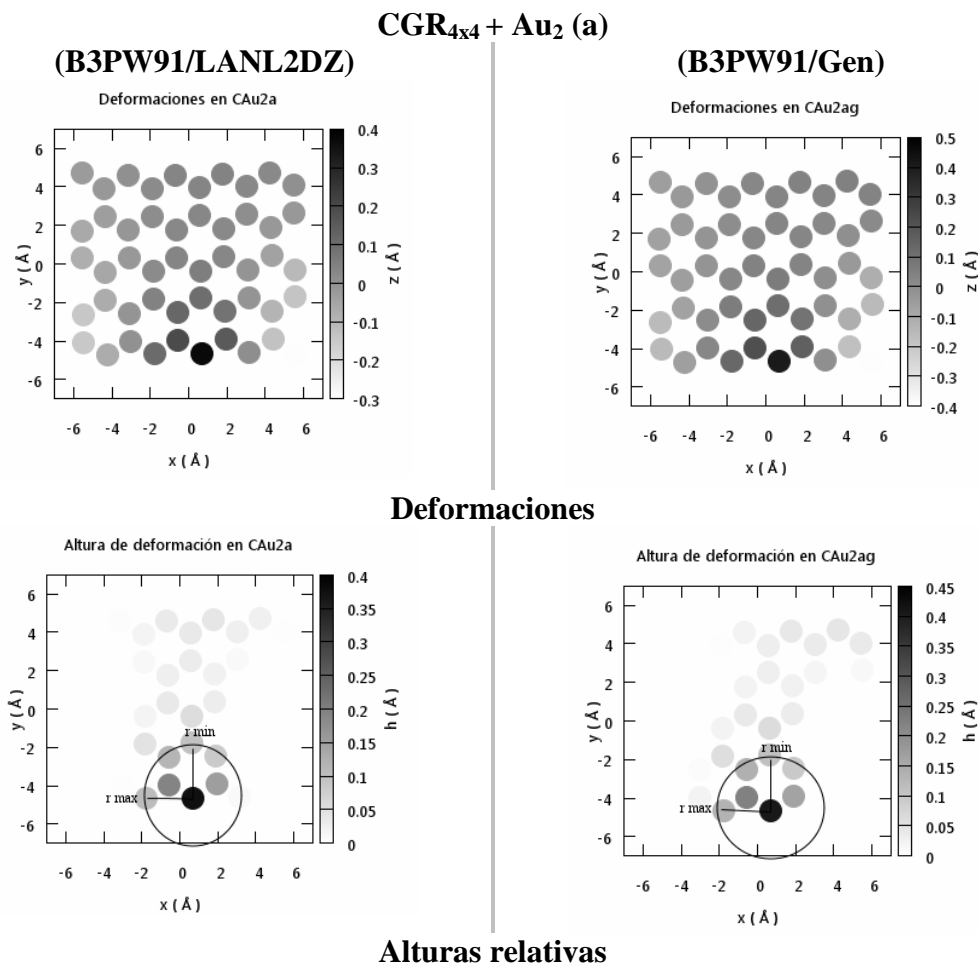
Tabla 4-21 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $CGR_{4 \times 4} + Au_1$

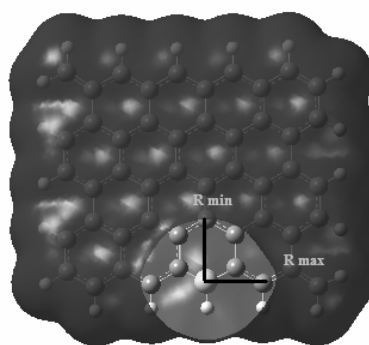
	$R_{1(max)}$ (Å)	$R_{2(min)}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	1.442	1.428	0.026	0.019
Gen	2.471	1.431	0.029	0.021
ESP	2.487	2.474	0.051	0.051

Se muestra que la base tiene un fuerte efecto sobre el radio de la deformación, además aparecieron deformaciones secundarias en los bordes de la molécula. Sin embargo el modelo de correcciones a la resistividad no considera deformaciones en bordes. Por lo tanto no se considerarán las deformaciones secundarias. La deformación en base (L) se muestra casi simétrica, y el modelo será válido. Los radios medidos para el ESP se analizarán al final, ya que se obtengan todas las medidas de las deformaciones.

$CGR_{4 \times 4} + Au_2$.

La siguiente figura muestra la deformación y las alturas relativas en el $CGR_{4 \times 4} + Au(a)$.





ESP

Fig. 4-60 Deformaciones del plano y alturas relativas en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a).

Como se ve en la Fig. 4-32 el cúmulo Au_2 se enlaza con un carbono de borde zig-zag. Ya concluimos antes que los cúmulos enlazados a bordes no presentan muchas diferencias al cambio de base. La figura anterior muestra que las deformaciones tampoco sufren grandes alteraciones con la base.

Si bien la deformación en bordes no se considera en el modelo, se determinaron radios de y alturas de deformación. En casi todos los casos las deformaciones no son circulares, presentando una geometría elíptica, por lo tanto se consideraron dos radios en cada caso, un radio máximo y otro mínimo, en el caso de las mediciones en los planos de deformación los radios se tomaron sobre la posición del carbono en donde se centra la deformación y hasta un carbono cercano (radio mínimo), en el otro caso hasta el carbono más alejado (radio máximo), sin embargo solo se consideraron los carbonos que presentaban una altura sobre el plano considerable, por ser átomos que sí participan en la deformación.

Tabla 4-22 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (a).

	$R_{1(\text{max})}$ (Å)	$R_{2(\text{min})}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	2.860	2.466	0.278	0.270
Gen	2.847	2.455	0.295	0.273
ESP	2.873	2.472	0.374	0.374

Los datos de la tabla anterior muestran el poco cambio respecto de la base utilizada. Además no se presentan deformaciones secundarias como el caso de Au_1 .

La siguiente figura muestra la deformación y las alturas relativas en el $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_2$ (b).

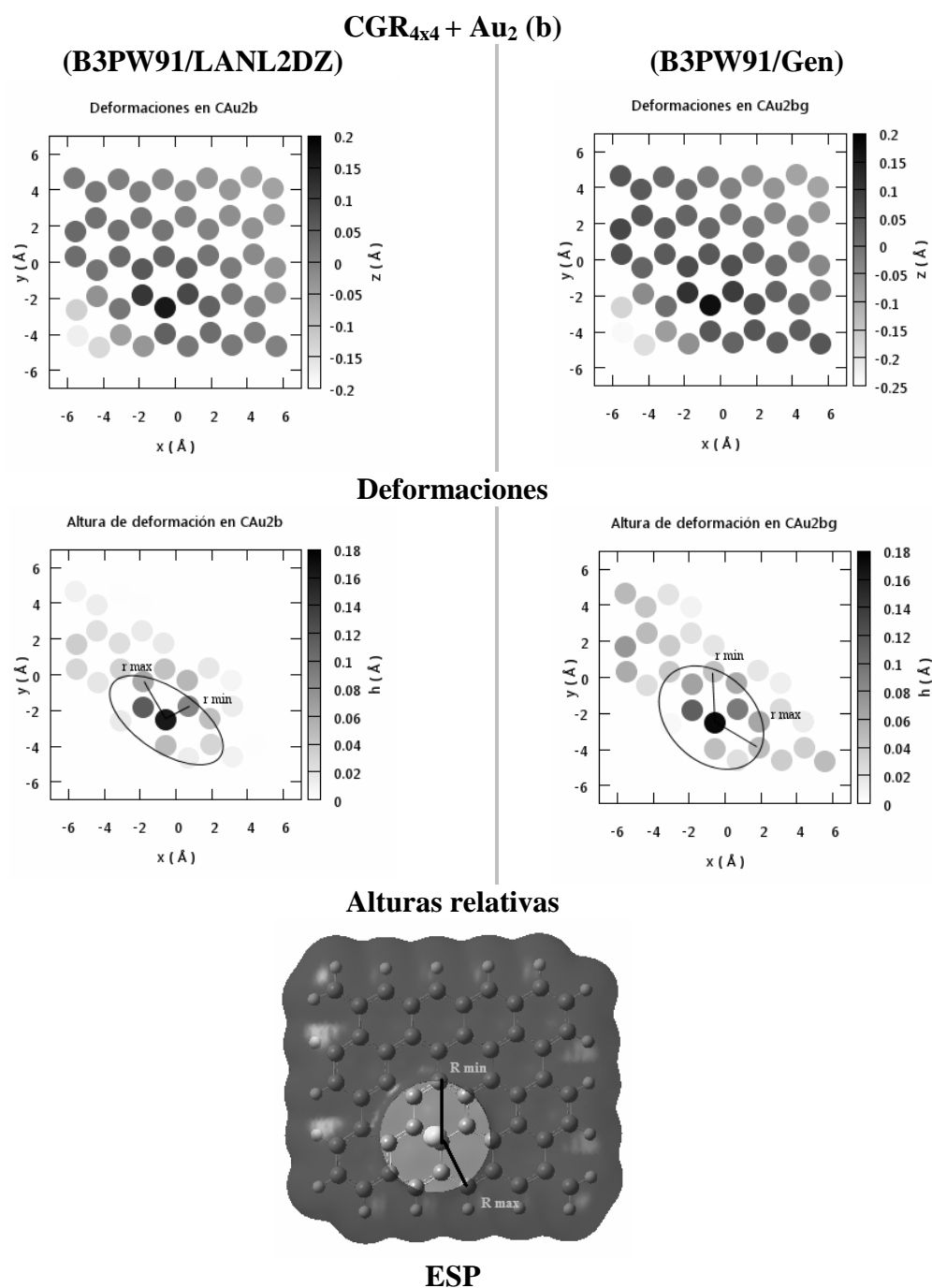


Fig. 4-61 Deformaciones del plano y alturas relativas en CGR_{4x4} + Au₂ (b).

En b) la deformación es elíptica en ambas bases, y con pequeñas deformaciones secundarias con la base (G). En los dos casos las deformaciones están alineadas en la diagonal.

La tabla siguiente muestra que los radios son mayores en la base (G).

Tabla 4-23 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en en CGR_{4x4} + Au₂ (b).

	R_{1(max)} (Å)	R_{2(min)} (Å)	Z₁ (Å)	Z₂ (Å)
LANL2DZ	2.491	1.446	0.101	0.076
Gen	2.851	2.849	0.126	0.130
ESP	2.861	2.472	0.162	0.162

$\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$.

La deformación total y las alturas relativas, calculadas en el grafeno $\text{CGR}_{4 \times 4}$ en interacción con el cúmulo Au_3 (d), con las bases (L) y (G) se muestran a continuación.

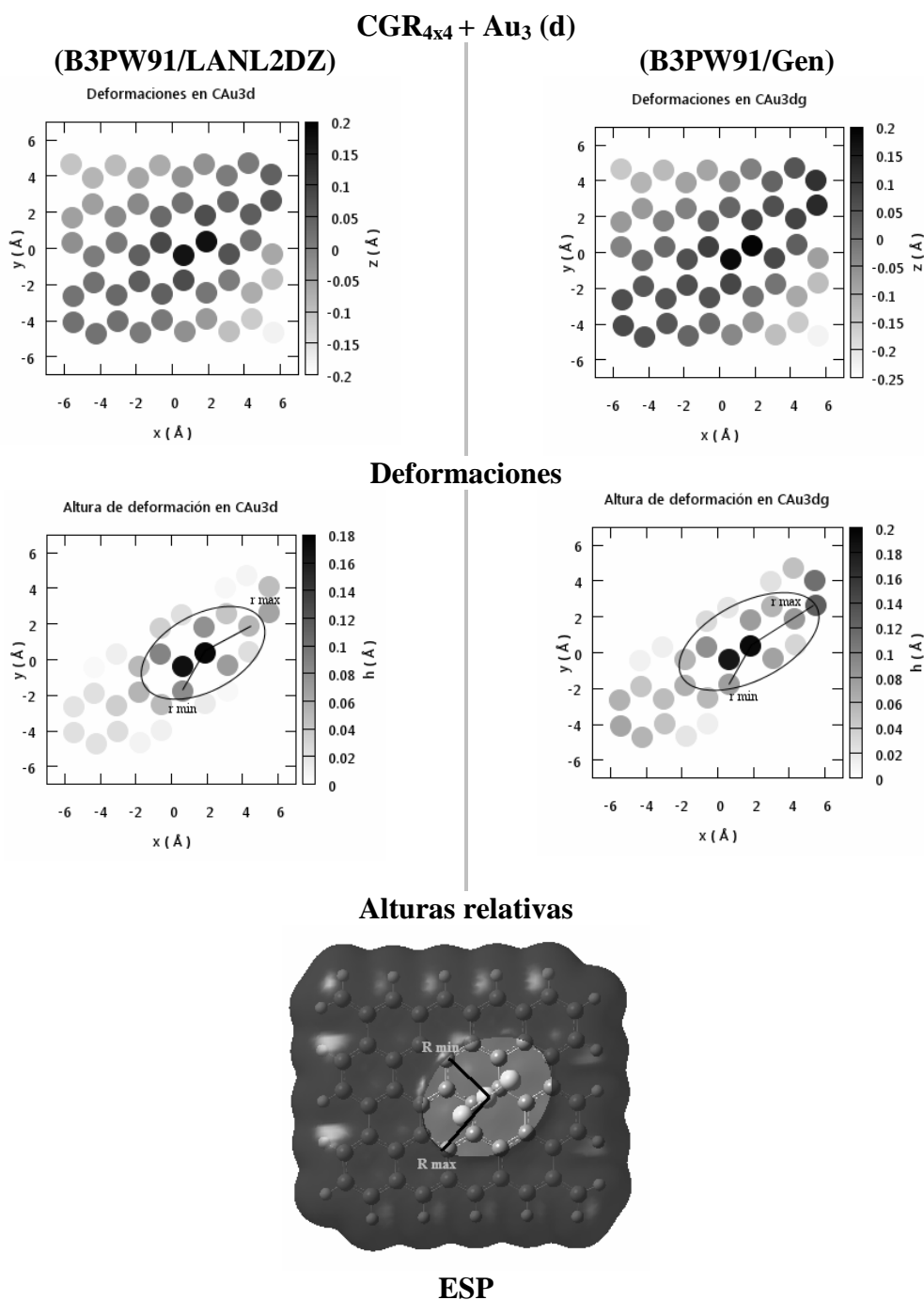


Fig. 4-62 Deformaciones del plano y alturas relativas en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_3$ (d).

Las deformaciones en ambos casos muestran dos carbonos con grandes alturas fuera del plano, se tomó como centro de la deformación el carbono de altura máxima, y se limitaron los radios a las deformaciones primarias. Como en casos anteriores la base (G) presenta deformaciones secundarias en los bordes.

Tabla 4-24 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $CGR_{4 \times 4} + Au_3$ (d).

	$R_{1(max)}$ (Å)	$R_{2(min)}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	2.877	2.496	0.123	0.094
Gen	4.257	2.483	0.066	0.116
ESP	3.796	2.879	0.174	0.174

Se puede notar en la tabla anterior que el radio máximo en base (G) creció considerablemente al calculado en la base (L).

La siguiente figura muestra las deformaciones y alturas en el caso del Au_3 (h), en donde el enlace del cúmulo es sobre un borde.

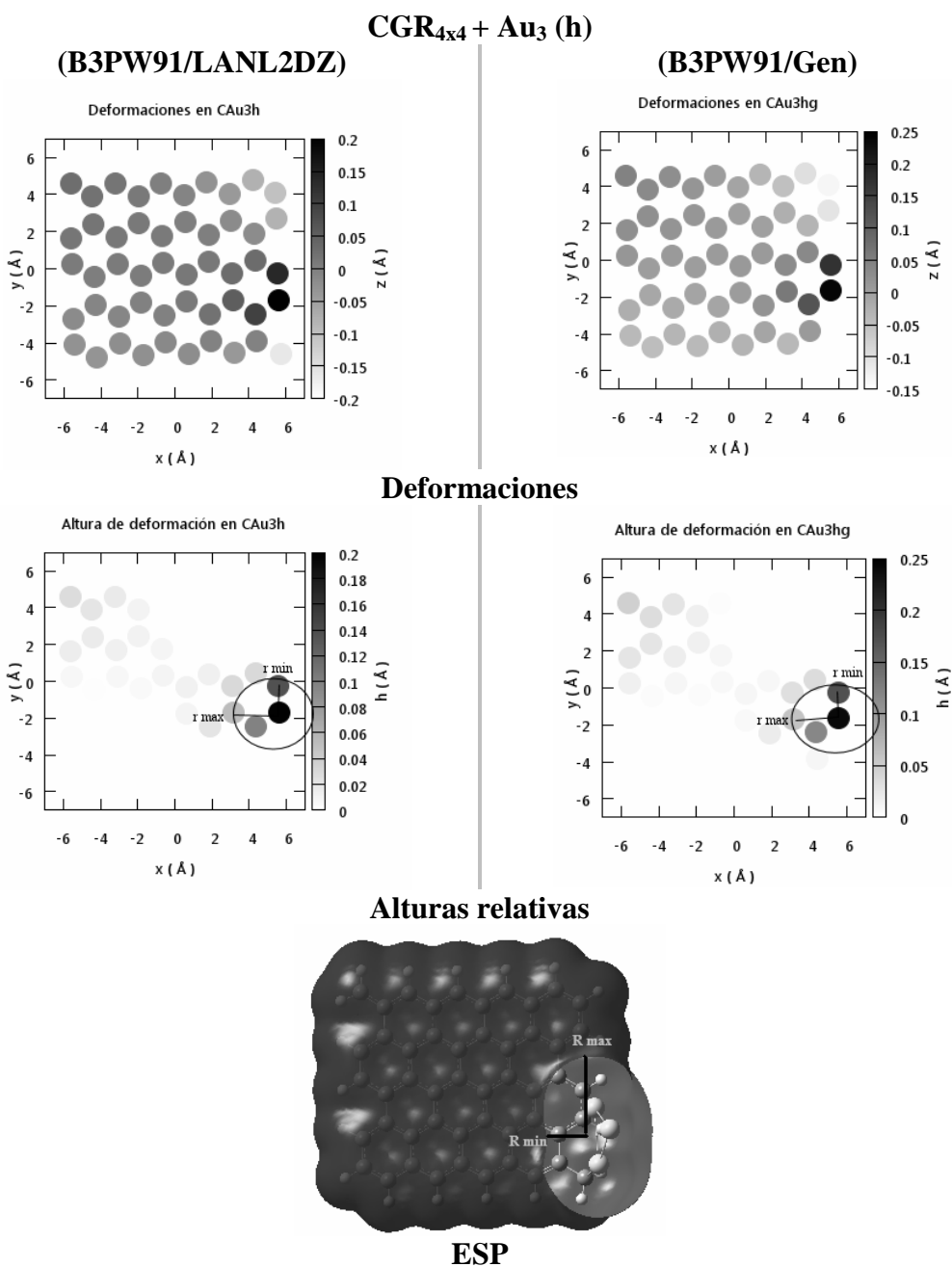


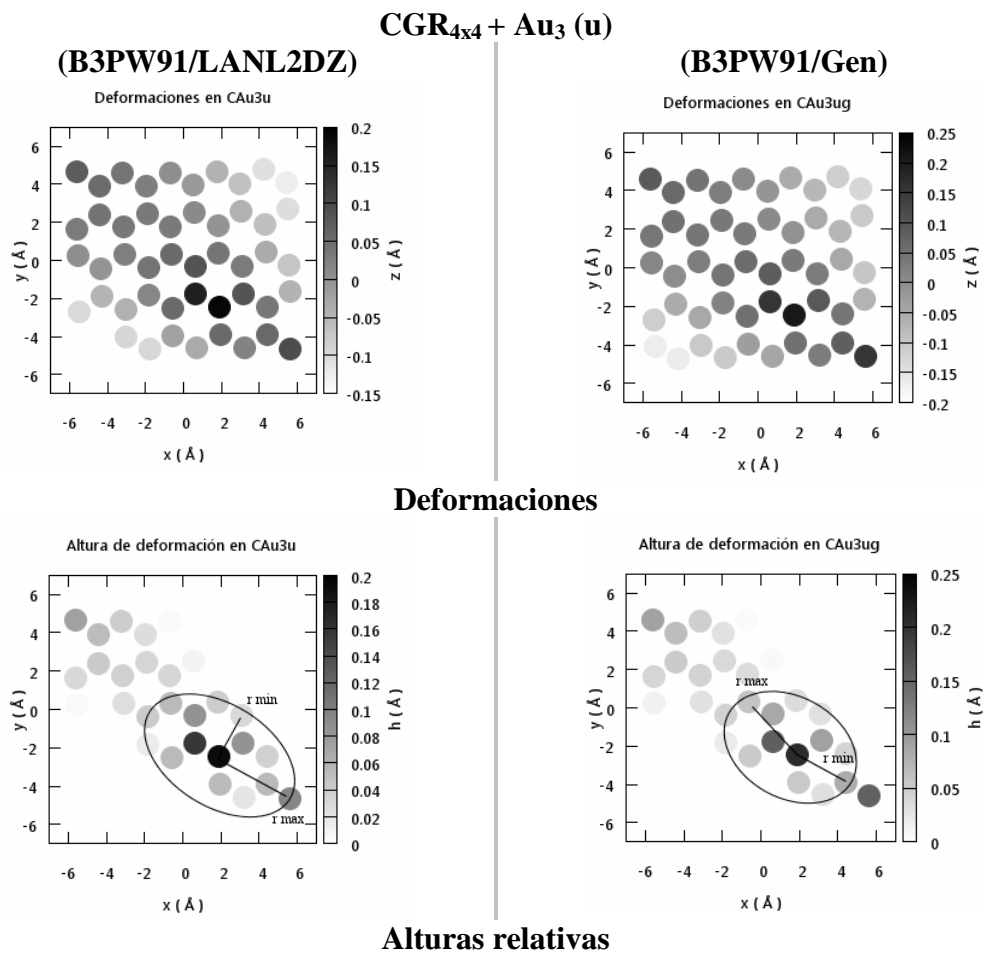
Fig. 4-63 Deformaciones del plano y alturas relativas en $CGR_{4 \times 4} + Au_3$ (h).

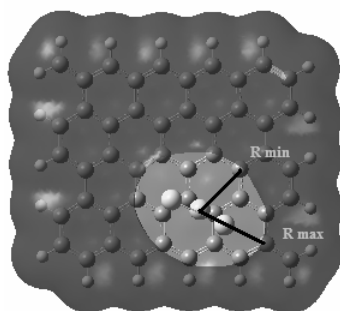
Como se esperaba del enlace en borde, la deformación no varía considerablemente con el cambio de base. Aunque el modelo no considera este tipo de deformaciones, se midieron los siguientes radios y alturas de deformación.

Tabla 4-25 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $CGR_{4 \times 4} + Au_3$ (h).

	$R_{1(max)}$ (Å)	$R_{2(min)}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	2.442	1.418	0.146	0.062
Gen	2.425	1.410	0.181	0.069
ESP	4.375	2.446	0.198	0.198

La siguiente figura muestra el último caso en la deformación de $CGR_{4 \times 4} + Au_3$, el (u). En este caso el enlace del cúmulo no es sobre borde.





ESP

Fig. 4-64 Deformaciones del plano y alturas relativas en $CGR_{4 \times 4} + Au_3(u)$.

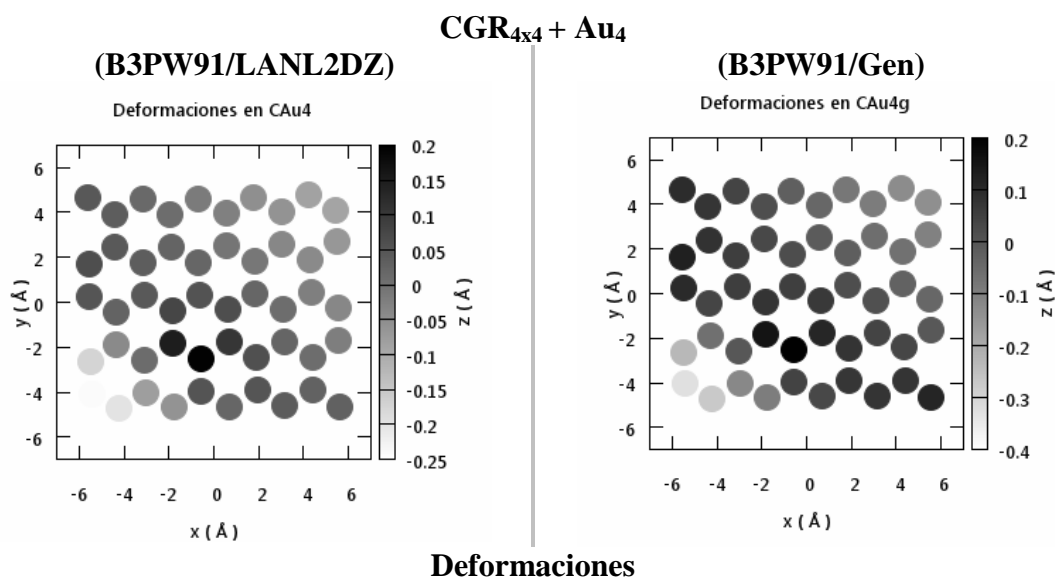
La deformación en la base (L) se consideró hasta el borde, ya que la altura en el carbono de radio máximo no es grande, sin embargo este mismo átomo bajo la base (G) presenta una altura mucho mayor, por lo cual se consideró como una deformación secundaria, y el radio máximo disminuyo. Sin embargo la deformación en base (G) presenta un radio mínimo mayor al caso (L).

Tabla 4-26 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $CGR_{4 \times 4} + Au_3(u)$.

	$R_{1(max)}$ (Å)	$R_{2(min)}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	4.284	2.483	0.096	0.160
Gen	3.779	2.882	0.149	0.126
ESP	2.894	2.487	0.191	0.191

$CGR_{4 \times 4} + Au_4$.

Finalmente la siguiente figura muestra las deformaciones y alturas en el sistema $CGR_{4 \times 4} + Au_4$.



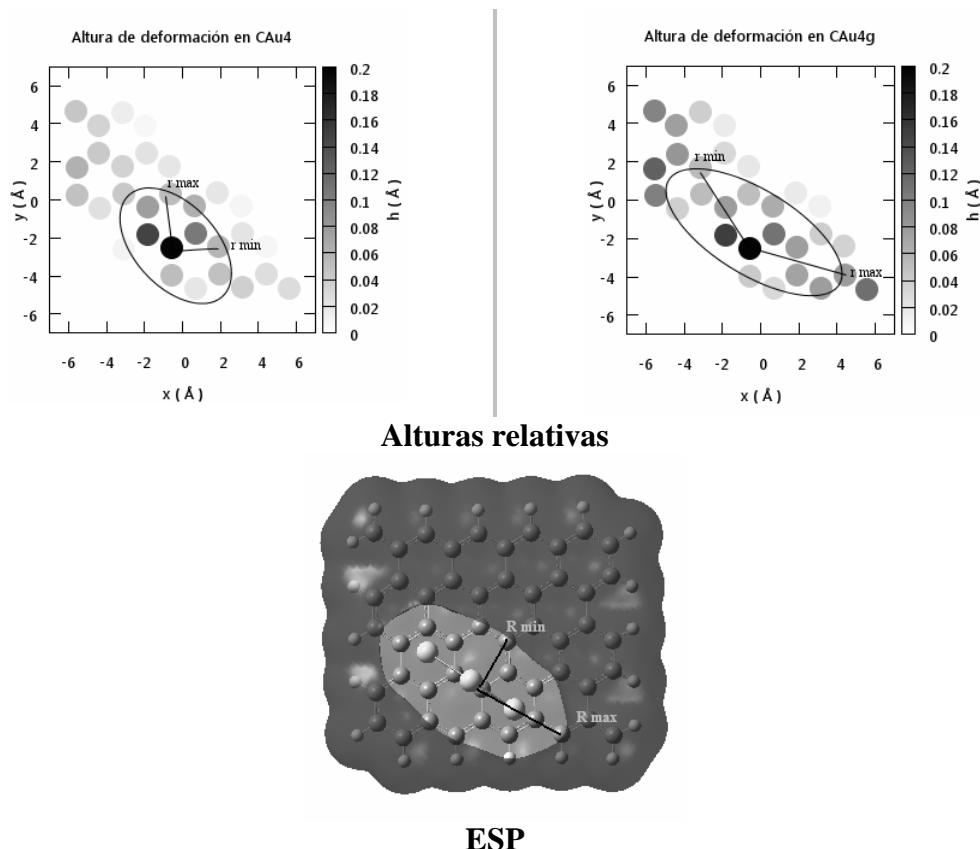


Fig. 4-65 Deformaciones del plano y alturas relativas en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_4$.

La deformación en base (L) muestra como en casos anteriores dos carbonos con alturas grandes, sin embargo la deformación no parece simétrica. En la base (G) la deformación aparece sobre toda la diagonal del grafeno. Es difícil apreciar la deformación principal de las secundarias, sin embargo se determinaron los radios y alturas intentando aislar la deformación principal, sin tomar en cuenta las de borde.

Se puede concluir que la geometría de las deformaciones Au_n es elíptica y el lado mayor está sobre la diagonal de la molécula de grafeno.

Tabla 4-27 Alturas y radios (mínimo y máximo) de deformación en $\text{CGR}_{4 \times 4} + \text{Au}_4$

	$R_{1(\max)}$ (Å)	$R_{2(\min)}$ (Å)	Z_1 (Å)	Z_2 (Å)
LANL2DZ	2.863	2.473	0.138	0.131
Gen	5.151	4.952	0.119	0.142
ESP	4.226	2.493	0.189	0.189

En la tabla anterior se muestra que los radios aumentaron enormemente al cambio de base. Sin embargo, la naturaleza de la deformación sobre toda la diagonal en la base (G) forma un pliegue sobre toda la molécula, saliendo del modelo considerado para la corrección en la resistividad.

Finalmente, se determinó el radio de la deformación de forma que se conservara el área de la deformación, al igualar las áreas de la deformación elíptica con una circular, de forma que el radio debe cumplir con $R_{def} = \sqrt{R_{\min} R_{\max}} \approx \frac{R_{\min} + R_{\max}}{2}$, que a primer orden

coincide con el promedio de los radios de la elipse. La altura absoluta se estableció por trigonometría, dados los radios y alturas relativas de los carbonos sobre el plano de grafeno.

La siguiente tabla muestra los radios y alturas absolutas promedio en las deformaciones con base (L). Además las contribuciones en la resistividad calculada usando (3.26).

Tabla 4-28 Radios, alturas promedio y contribuciones en la resistividad con base LANL2DZ.

$C_{4 \times 4} +$	Z_{ref} (Å)	R_{ref} (Å)	$\delta\rho$ (Ω)
Au ₁	0.023	1.435	0.0004
Au ₂ (a)	0.274	2.656	2.5755
Au ₂ (b)	0.089	1.898	0.0518
Au ₃ (d)	0.109	2.680	0.0623
Au ₃ (h)	0.104	1.861	0.1028
Au ₃ (u)	0.128	3.261	0.0771
Au ₄	0.134	2.661	0.1486

Los resultados sombreados corresponden a los cúmulos enlazados en bordes, para fines comparativos se calcularon las contribuciones a la resistividad, sin embargo el modelo solo considera deformaciones en el plano de grafeno, de radio y altura definidos. Las deformaciones de borde no se pueden considerar, pero se muestra que se pueden obtener grandes contribuciones a la resistividad del material, con deformaciones de radios y alturas de los órdenes encontrados.

La siguiente tabla muestra los mismos datos obtenidos al usar la base Gen.

Tabla 4-29 Radios, alturas promedio y contribuciones en la resistividad con base Gen.

$C_{4 \times 4} +$	Z_{ref} (Å)	R_{ref} (Å)	$\delta\rho$ (Ω)
Au ₁	0.025	1.880	0.0003
Au ₂ (a)	0.284	2.644	3.0083
Au ₂ (b)	0.128	2.850	0.1078
Au ₃ (d)	0.091	3.251	0.0194
Au ₃ (h)	0.125	1.849	0.2175
Au ₃ (u)	0.137	3.300	0.1037
Au ₄	0.130	5.051	0.0368

También se sombrea los resultados para cúmulos enlazados a los bordes, por las mismas razones, estos no se considerarán en las siguientes graficas. Se puede ver que los radios en general son mayores a los calculados con la base (L).

La siguiente tabla muestra los mismos datos obtenidos al usar la base (L) y considerar los radios del ESP y la altura sobre el plano de grafeno.

Tabla 4-30 Radios, alturas promedio y contribuciones en la resistividad con base ESP.

$C_{4 \times 4} +$	Z_{ref} (Å)	R_{ref} (Å)	$\delta\rho$ (Ω)
Au ₁	0.052	2.48	0.0037

Au ₂ (a)	0.375	2.665	8.9032
Au ₂ (b)	0.163	2.659	0.3165
Au ₃ (d)	0.175	2.481	0.4865
Au ₃ (h)	0.198	3.271	0.4633
Au ₃ (u)	0.191	2.683	0.5964
Au ₄	0.189	3.26	0.3848

El comportamiento de los radios es consistente con el radio de la deformación en la base (L), demostrando la relación entre el potencial electrostático y la deformación del plano. El método usado para medir las deformaciones es poco usual y difícil de caracterizar por ser un criterio menos objetivo. Por otro lado, medir los radios sobre el plano del ESP es un método más común, en función de cálculos de aspecto rutinario.

Para analizar los datos obtenidos en función del número de átomos de oro en el cúmulo se muestran las siguientes gráficas.

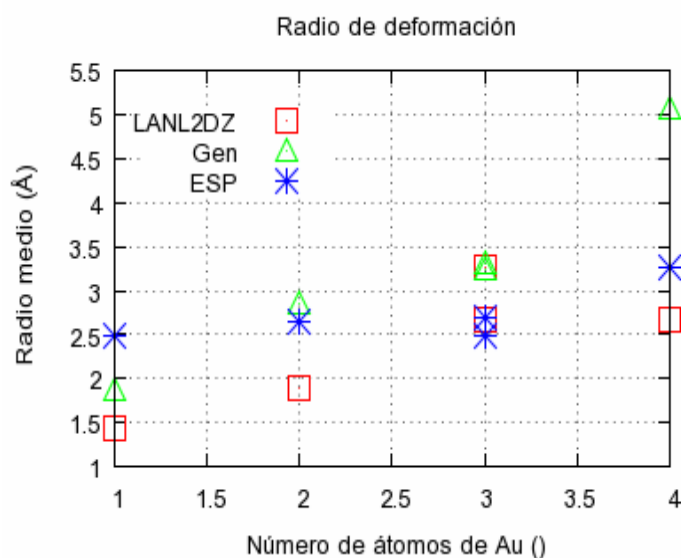


Fig. 4-66 Número de átomos de Au vs radios de deformación promedio. En bases (L) y (G).

En la gráfica anterior y en las subsecuentes no se consideraron las deformaciones de cúmulos enlazados en borde, por no cumplir con el modelo usado. Es decir se utilizaron solo las deformaciones dentro del plano de grafeno, la gráfica anterior muestra un comportamiento lineal en función del número de átomos de oro en los cúmulos considerados bajo las dos bases usadas.

Podemos decir que el radio de deformación es proporcional al número de átomos de oro en el cúmulo, pero este comportamiento puede modificarse al aumentar el número de átomos, cambiando las superficies de interacción. Sin embargo la,

ESP

muestra los radios en la deformación debida al Au₄ en base (G). Esta deformación muestra un pliegue sobre toda la diagonal, uniendo las deformaciones secundarias con la principal. Este tipo de deformación no está considerada en el modelo de ajuste en la resistividad, por esto el cálculo del radio solo es una aproximación a las dimensiones de la deformación principal.

Los radios obtenidos al medir el ESP muestran un comportamiento lineal, al igual que las deformaciones, aumentando con el número de átomos de oro en el cúmulo.

La siguiente gráfica muestra las alturas promedio obtenidas.

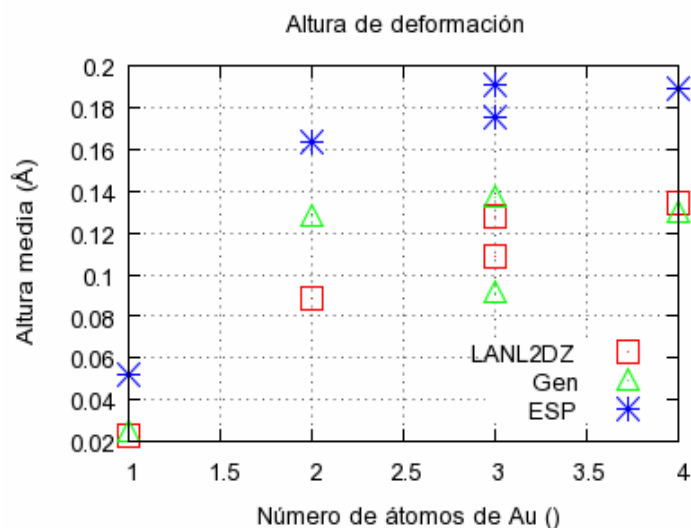


Fig. 4-67 Número de átomos de Au vs alturas de deformación promedio. En bases (L) y (G).

Como en el caso anterior, la base LANL2DZ muestra una proporcionalidad entre el número de átomos en el cúmulo Au_n y la altura de la deformación. Sin embargo la base Gen no muestra un comportamiento lineal, obteniendo alturas similares usando los cúmulos $n= 2,3$ y 4. El ESP muestra un comportamiento similar al obtenido usando la base (L), con un aumento lineal en el número de Au.

Finalmente la siguiente gráfica muestra el aumento de la resistividad, debido a la deformación del grafeno al interactuar con cúmulos de oro, según varias posiciones de equilibrio.

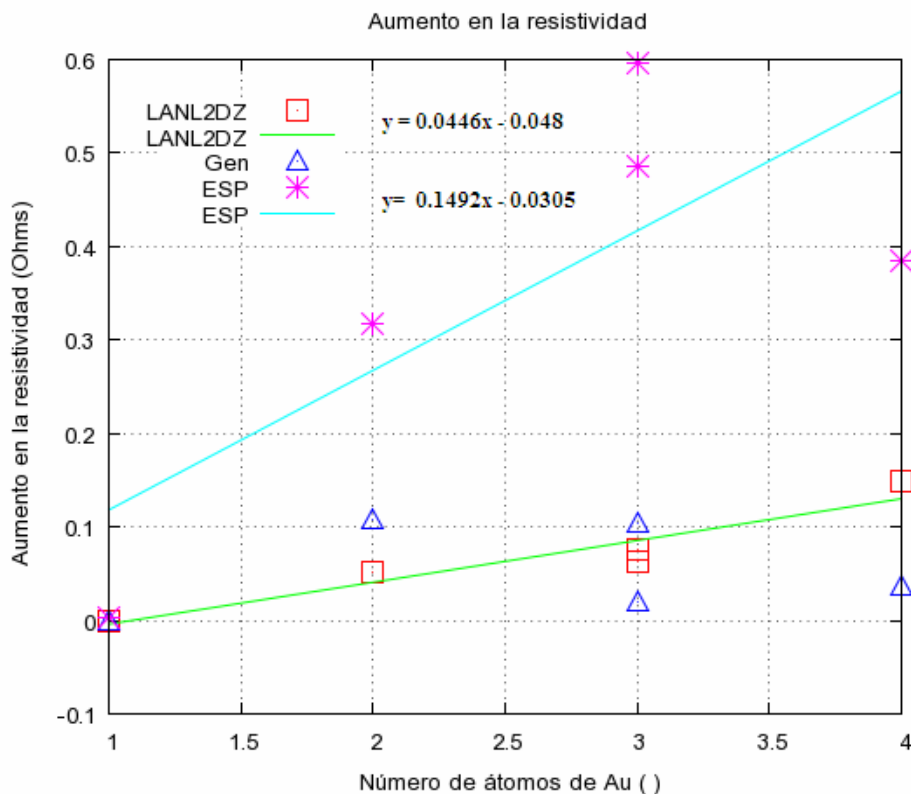


Fig. 4-68 Número de átomos de Au vs aumento en la resistividad. En bases (L) y (G).

Como podía esperarse, el aumento de la resistividad usando la base LANL2DZ presenta un comportamiento lineal en el número de átomos de oro en el cúmulo. Se puede obtener un aumento en la resistividad de 0.148Ω como máximo, al usar un cúmulo de Au_4 . Todos los casos incluidos en esta gráfica cumplen con ser deformaciones dentro del plano de carbono (no en bordes), por lo cual el método de cálculo de la resistividad es válido, aunque solo aproximado, debido a la geometría elíptica de las deformaciones. Sin embargo, el radio se calculó tomando en cuenta la conservación del área de la deformación.

El pseudopotencial LANL2DZ lo consideramos como una base de uso general, ya que se utilizó para todos los átomos del sistema (H, C y Au), dando resultados esperados, y un comportamiento en la resistividad fácilmente caracterizable.

La base generada (Gen), utiliza el pseudopotencial LANL2DZ sobre el Au, y sobre el C y H la base 6-31G (d, p). La base utilizada sobre el hidrogeno añade funciones de polarización sobre la base más pequeña 6-31 G(d). La base que utilizamos es entonces más grande y da más efectos en los átomos de hidrogeno, esto en nuestro caso incrementó la interacción del cúmulo de oro con los bordes del grafeno, aumentando la curvatura de la molécula en los bordes, y por lo tanto originando deformaciones secundarias del plano. Aunque se puede esperar que al aumentar el tamaño de la base los resultados sean mejores, en este caso solo se aumento la interacción de los bordes.

Se utilizó el grafeno $CGR_{4 \times 4}$ ya que este es muy similar en sus características a las moléculas de mayor tamaño, desde tamaño de la brecha HOMO-LUMO, hasta configuración de los orbitales, con la finalidad de obtener resultados que pudieran

también esperarse en las moléculas de mayor tamaño. Los resultados en la base LANL2DZ muestran resultados esperados en moléculas de mayor tamaño, en las cuales se espera una interacción débil de los hidrógenos de borde. La base Gen se puede considerar para moléculas de tamaño más pequeño, de tamaño similar al $CGR_{4 \times 4}$, donde la interacción con hidrógenos es mayor y las deformaciones debidas a los cúmulos tienden a formar pliegues y deformaciones secundarias en bordes.

Finalmente se puede decir que moléculas de grafeno de gran tamaño tendrán aumentos en su resistividad en presencia de cúmulos de oro sobre su superficie. Estos aumentos serán proporcionales al número de átomos en el cúmulo, donde la constante de proporcionalidad tiene un valor de $0.0446 \Omega / \text{átomo Au}$. En moléculas de grafeno estabilizadas por hidrógenos en sus bordes, el aumento en la resistividad por cúmulos en la superficie es complejo y requiere un modelo de cálculo de la resistividad debido a pliegues.

El potencial electrostático (ESP) muestra un comportamiento relacionado con las deformaciones del plano de grafeno, en especial con las deformaciones con la base (L), sin embargo la resistividad calculada sobreestima las obtenidas por las deformaciones, haciendo necesario encontrar una nueva manera de determinar la altura de la deformación en base al cálculo del potencial electrostático.

Sin embargo, el ESP es un buen método para estimar las contribuciones en la resistividad sin hacer uso de las deformaciones directamente.

Se puede usar este método alternativo para aproximar las contribuciones a la resistividad, en este trabajo una constante de proporcionalidad de $0.149 \Omega / \text{átomo Au}$, como ya se dijo se puede tomar como una cota superior a la resistividad.

5 Conclusiones

Las geometrías seleccionadas para las moléculas de grafeno al ser optimizadas demostraron ser consistentes con otros resultados reportados.

Las moléculas de grafeno optimizadas son planas y con simetrías C_{2h} y D_{2h} , las formadas con 6x6 anillos de carbono manifiestan contribuciones de orbitales p_z en los bordes zig-zag principalmente y brechas pequeñas ($\approx 0.3\text{eV}$). Las moléculas de 4x4 anillos, con menor número de carbonos, mostraron enlaces π sobre todo el plano y brechas grandes ($\approx 1.3\text{eV}$), sin embargo la geometría CGR (con dos carbonos adicionales) tiene la misma configuración de orbitales p_z de las moléculas 6x6 con brecha pequeña (0.299 eV).

En los sistemas $\text{Au}_n + \text{CGR}_{4 \times 4}$, el cálculo de las brechas HOMO-LUMO mostró un comportamiento en el cual los sistemas de capa abierta tienen una brecha ($\approx 1\text{eV}$) mucho mayor que la obtenida en los sistemas de capa cerrada (0.3eV). Además se puede concluir que aquellos sistemas que presenten orbitales p_z sobre el borde zig-zag tendrán brechas HOMO-LUMO pequeñas. El sistema completo de cúmulo más grafeno mostró la propiedad par-impar de los cúmulos de oro aislados.

Los radios y alturas de deformación en la base LANL2DZ mostraron un comportamiento lineal en función del número de átomos de oro en el cúmulo $\text{Au}_{n=1,2,3,4}$. Los aumentos en la resistividad bajo esta base también resultaron ser proporcionales al número de oros en el cúmulo. La constante de proporcionalidad entre el aumento de la resistividad en función del número de átomos de oro en el cúmulo se obtuvo de $0.0446 \frac{\Omega}{\text{átomo Au}}$.

Al considerar el potencial electrostático (ESP) se encontró que se puede usar este potencial para estimar la deformación en el plano de grafeno, pudiendo calcular el aumento en la resistividad partiendo del ESP. Dando un método más usual para el cálculo, sin utilizar las deformaciones. Con este método se obtuvo $0.149 \frac{\Omega}{\text{átomo Au}}$ dando una aproximación al valor encontrado usando deformaciones.

La base 6-31G** demostró no ser útil en cálculos que necesiten pocas interacciones de borde, por ser una base muy extendida.

El $\text{Au}_2 + \text{CGR}_{4 \times 4}$ mostró en general posiciones de equilibrio donde el dímero se alinea verticalmente sobre el grafeno y se enlaza sobre carbonos cercanos al borde.

Finalmente lo encontrado en este trabajo puede aplicarse al diseño o control de dispositivos basados en grafeno, y que por alguna característica de su diseño, se puedan encontrar nanocúmulos de oro suspendidos sobre su superficie (en forma de impurezas o contactos). Las conclusiones encontradas en este trabajo pueden ayudar a predecir las características de conducción de este tipo de dispositivos y por lo tanto mejorar sus propiedades en la práctica.

Bibliografía

- [1] Ashcroft N. & N. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt (1976).
- [2] Appenzeller J., Datta S., Lundstrom M., "Colloquium on Graphene Physics and Devices," <http://nanohub.org/resources/7180>. (2009).
- [3] Barth A. & Marx W., "Graphene - A rising star in view of scientometrics" *arXiv:0808.3320v3* (2008).
- [4] Bube R. H. *Electronic properties of crystalline solids*. Academic press (1974).
- [5] Castro Neto A. H., Guinea F., et ál. "The electronic properties of graphene" *Rev. Mod. Phys.* **81** 109-162 (2009).
- [6] Chigo A. E. & Rodríguez J. A. "Propiedades electrónicas de la hoja de grafeno vs. hoja de nitruro de boro" *Rev. Cub. Fis.* **25(2B)**, pp.106-110 (2008).
- [7] Chigo A. E., "Análisis DFT de las propiedades electrónicas de las hojas de grafeno y de nitruro de boro dopadas". *Sup. Vac* **22(1)**, pp 19-23 (2009).
- [8] Datta S. *Electronic transport in mesoscopic systems* CUP (1995).
- [9] Davies J. H. *The physics of low-dimensional semiconductor*. CUP (1997).
- [10] Ederer C. "Introduction to density functional theory" <http://www.tcd.ie/Physics/People/Claude.Ederer/teaching/PG5009/index.html> (2009)
- [11] Eisberg R. *Quantum Physics*. Wiley (1985).
- [12] Ferry D. K. & Goodnick S., *Transport in Nanostructures* 2a Ed., CUP (2009).
- [13] Gao X., Zhou Z., et ál., "Comparative study of carbon and BN nanographenes" *J. Phys. Chem C.* **112** pp 12677-12682 (2008).
- [14] Gaussian 03 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
- [15] Griffiths D. J. *Introduction to quantum mechanics* 2a Ed., Pearson (2005).
- [16] Grönbeck H. & Andreoni W. "Gold and platinum microclusters and their anions" *Chem Phys*, **262**, 1-14, (2000).
- [17] Guerra T. D. *Modelos de reactividad y selectividad en sistemas de capa abierta*. UAB. Chile (2007) Tesis de doctorado.
- [18] Harrison W. A., *Elementary electronic structure*. World Scientific publishing company (1999).
- [19] Heinzl T. *Mesoscopic electronics in solid state nanostructures*. Wiley (2007).
- [20] Hohenberg. P. & Kohn. W. "Inhomogeneous Electron Gas." *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [21] Hummel R. E. *Electronic properties of materials* 3a Ed., Springer (2001).
- [22] Imry Y. *Introduction to mesoscopic physics* Oxford university press (1997).
- [23] Katsnelson M.I. & Geim A.K., "Electron scattering on microscopic corrugations in grapheme." *Phil. Trans. R. Soc. A*, **366**, pp 195-204 (2008).
- [24] Kaxiras E. *Atomic and electronic structure of solids*. CUP (2003).
- [25] Kittel C. *Introduction to solid state physics* 7a Ed. , Wiley (1996).
- [26] Klos J. W., Shylau A. A., et ál., "Transition from ballistic to diffusive behavior of

- graphene ribbons in the presence of warping and charged impurities.” *Phys. Rev. B.* **80**, 245432 (2009).
- [27] Kohanoff J. *Electronic structure calculations for solids and molecules*. CUP (2006).
- [28] Kohn W. & Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. *Phys. Rev.* **140 (4A)** pp A1133–A1138. (1965).
- [29] Levine I. N., *Química cuántica*. 5a Ed., Prentice Hall (2001).
- [30] Li G., Luican A. & Andrei E.Y., “Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite.” *arXiv:0803.4016* (2003).
- [31] Martin R. *Electronic Structure*. CUP (2004).
- [32] McMurry J. E. *Organic chemistry*. Brooks cole (2007).
- [33] Merzbacher E. *Quantum Mechanics* 2a Ed., Wiley (1970).
- [34] Mizutani U. *Introduction to the electron theory of metals*, CUP (2001).
- [35] Nakada K., Dresselhaus G., et ál. “Edge state in graphene ribbons.” *Phys. Rev. B.* **54**, 17954 (1996).
- [36] Novoselov K. S., Geim A. K., et ál., “Electric field effect in atomically thin carbon films.” *Science* **306**, pp 666–669 (2004).
- [37] Novoselov K. S., Geim A. K., et ál., “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.” *Nature* **438**, pp 197–200 (2005).
- [38] Rojano R. A. *Estructura electronica de cumulos de oro y su interaccion con monóxido de carbono*. Facultad de Ciencias UNAM (2007) Tesis de licenciatura.
- [39] Seminario M. J. & Tour M. J. “Systematic study of the lowest energy states of Au_n (n = 1-4) Using DFT” *J. of Quantum Chem.* **65**, pp 749 - 758 (1997).
- [40] Senet P. “Chemical hardnesses of atoms and molecules from frontier orbitals”. *Chem. Phys. Lett.* **275** pp 527-532 (1997).
- [41] Simpson C. D., Brand J. D., et ál., “Synthesis of a Giant 222 Carbon Graphite Sheet”. *Chemistry - A European Journal*, **8**, pp 1424–1429 (2002).
- [42] Sproull R. L. & Phillips W. A. *Modern Physics: The quantum physics of atoms, solids and nuclei*, Wiley (1980).
- [43] Stuttgart/Cologne Group <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/cgi-bin/pseudopotentiale.pl>
- [44] Wallace P. R. “The band theory of graphite.” *Phys. Rev.* **71**, 622-634 (1947).
- [45] Wells H., Delgass N. & Thomson K. “Density functional theory investigation of gold cluster geometry and gas-phase reactivity with O₂” *J. Chem. Phys.* **117**, 23, pp 10597- 10603 (2002)
- [46] Ziman J.M., *Electrons and phonons*. Oxford university press (1960).