



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

## PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL ARSENENO

### TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

GUSTAVO MELÉNDEZ VALENTIN

TUTOR:

DR. RAÚL ARTURO ESPEJEL MORALES  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DRA. ROXANA MITZAYÉ DEL CASTILLO VÁZQUEZ  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO DE 2022



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.

# Agradecimientos

En este pequeño espacio quiero agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron para lograr lo que soy hoy en día, y lo que seré. En primer lugar mencionaré a los pilares que siempre han estado a mi lado y este agradecimiento va dirigido a ustedes. Gracias mamá, por darme el carácter de superar todas las adversidades que se me han presentado en mi vida, a disfrutar de mis logros, por enseñarme a ser mejor persona en la vida y sobre todo gracias por el amor incondicional que me han demostrado. Gracias a mis hermanos, Lety y Rick, por el amor incondicional que me han demostrado, por enseñarme a ser perseverante, por todas las aventuras que hemos tenido, por todas las ocasiones en me recordaron y alimentaron mi curiosidad. Ustedes cuatro son lo más importante de mi vida, recuerden que siempre serán una parte muy importante de lo que fui, de lo que soy y de lo que seré. Por último, gracias a mi padre.

Gracias al Dr. Raúl A. Espejel Morales, el tutor de éste trabajo, por ayudarme, enseñarme y guiarme desde inicio a fin en este proyecto, mi maestría. También agradezco, el recibimiento que me dio cuando me uní a su grupo de trabajo, la paciencia de trabajar a mi lado desarrollando mi tesis de licenciatura y ahora la de maestría, la confianza que siempre me demostró así como la amistad sincera que me dio, pues lo considero un estimado amigo.

Gracias al miembro del comité tutor, la Dra. Roxana M. del Castillo Vázquez, por los consejos que me brindó para la realización de éste trabajo, por la resolución a todas mis dudas y la toda paciencia y trabajo que ello implica. También me gustaría agradecer la amistad que me brindó, la confianza y sinceridad que me demostró, convirtiéndose en una estimada amiga.

Gracias al miembro del comité tutor, el Dr. Luis E. Sansores Cuevas, por los consejos que me dio para obtener el mejor aprovechamiento del posgrado y sus profesores, la ayuda y tiempo que me brindó para la realización de éste trabajo. A los miembros de mi comité tutor, les reitero mi agradecimiento en la ayuda de la realización de éste gran logro, sus enseñanzas las llevaré conmigo siempre, con ellas alimentaron la gran pasión por la investigación.

Gracias, a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), por la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número CVU 966734. Asimismo, los cálculos del presente trabajo de tesis fueron realizados en la supercomputadora Miztli-UNAM gracias al apoyo otorgado por la DGTIC a través de los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-055 y LANCAD-UNAM-DGTIC-385.

---

# Propiedades electrónicas del Arseneno

---

Gustavo Meléndez Valentin

Junio 2022

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>1</b>
<b>Introducción</b>	<b>3</b>
0.1. Hipótesis . . . . .	4
0.2. Objetivos Particulares . . . . .	5
<b>1. Antecedentes</b>	<b>7</b>
1.1. Nanomateriales y su clasificación . . . . .	8
1.1.1. Materiales 0-D . . . . .	9
1.1.2. Materiales 1-D . . . . .	9
1.1.3. Materiales 2-D . . . . .	10
1.1.4. Materiales 3-D . . . . .	10
<b>2. Estado Sólido</b>	<b>13</b>
2.1. Operaciones de Simetría . . . . .	16
2.1.1. Traslación . . . . .	16
2.1.2. Rotación . . . . .	16
2.1.3. Reflexión . . . . .	17
2.2. Difracción de Rayos X . . . . .	17
2.2.1. Ley de Bragg . . . . .	18
2.2.2. Método de Laue . . . . .	19
2.3. Red Recíproca . . . . .	23
2.4. Zonas de Brillouin . . . . .	25
2.5. Teoría de Bandas . . . . .	27
<b>3. Modelos a Primeros Principios</b>	<b>31</b>
3.1. Teoría cuántica de muchas partículas . . . . .	31
3.2. PseudoPotenciales . . . . .	35
3.2.1. Aproximación del PseudoPotencial . . . . .	40
3.3. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	41
3.3.1. Aproximaciones en la DFT . . . . .	44

3.4. Quantum Espresso . . . . . 45

**4. Desarrollo y Resultados 47**

**5. Conclusiones 59**

5.1. Proyectos futuros . . . . . 60

# Agradecimientos

En este pequeño espacio quiero agradecer a todas aquellas personas que me apoyaron para lograr lo que soy hoy en día, y lo que seré. En primer lugar mencionaré a los pilares que siempre han estado a mi lado y este agradecimiento va dirigido a ustedes. Gracias mamá, por darme el carácter de superar todas las adversidades que se me han presentado en mi vida, a disfrutar de mis logros, por enseñarme a ser mejor persona en la vida y sobre todo gracias por el amor incondicional que me han demostrado. Gracias a mis hermanos, Lety y Rick, por el amor incondicional que me han demostrado, por enseñarme a ser perseverante, por todas las aventuras que hemos tenido, por todas las ocasiones en me recordaron y alimentaron mi curiosidad. Ustedes cuatro son lo más importante de mi vida, recuerden que siempre serán una parte muy importante de lo que fui, de lo que soy y de lo que seré. Por último, gracias a mi padre.

Gracias al Dr. Raúl A. Espejel Morales, el tutor de éste trabajo, por ayudarme, enseñarme y guiarme desde inicio a fin en este proyecto, mi maestría. También agradezco, el recibimiento que me dio cuando me uní a su grupo de trabajo, la paciencia de trabajar a mi lado desarrollando mi tesis de licenciatura y ahora la de maestría, la confianza que siempre me demostró así como la amistad sincera que me dio, pues lo considero un estimado amigo.

Gracias al miembro del comité tutor, la Dra. Roxana M. del Castillo Vázquez, por los consejos que me brindó para la realización de éste trabajo, por la resolución a todas mis dudas y la toda paciencia y trabajo que ello implica. También me gustaría agradecer la amistad que me brindó, la confianza y sinceridad que me demostró, convirtiéndose en una estimada amiga.

Gracias al miembro del comité tutor, el Dr. Luis E. Sansores Cuevas, por los consejos que me dio para obtener el mejor aprovechamiento del posgrado y sus profesores, la ayuda y tiempo que me brindó para la realización de éste trabajo. A los miembros de mi comité tutor, les reitero mi agradecimiento en la ayuda de la realización de éste gran logro, sus enseñanzas las llevaré conmigo siempre, con ellas alimentaron la gran pasión por la investigación.

Gracias, a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), por la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con número CVU 966734.

Gracias a todos los profesores que me dieron clase en el posgrado. En especial quisiera agradecer al Dr. Roberto Escudero, por su amistad, sus consejos que me dio en las clases que me impartió, gracias por alentarme a seguir adelante, por alimentar mi conocimiento y curiosidad hacia la ciencia e investigación.

Agradezco al Dr. Alipio G. Calles Martínez, a la Dra. María L. Marquina Fábrega, por prestarme un espacio de trabajo en el Laboratorio Interdisciplinario, por su amistad, su apoyo, sus consejos, la confianza y todos los buenos momentos que pase junto a ustedes. Gracias a mis amigos, Ángel Castellanos, Pedro Porras, Juan Rángel, Jordi Salinas, Diana Pineda, Gaél, Carlos Calles, Marco Colín y Carlos Maciel por su amistad, sus buenos deseos, su confianza, todos los buenos y malos momentos que compartimos, siempre formaran parte de mí. Agradezco a mis amigos de posgrado, Sergio Pelayo, Kassandra Salguero, Samanta Arévalo, Oswaldo Adapta y Francisco Malagón, por acompañarme, ayudarme, aconsejarme y divertirse en la gran aventura que tuvimos, la maestría.



# Introducción

La nanotecnología es una rama de la ciencia que en nuestros días ha ganado y generado gran interés en la comunidad científica debido a la manipulación de materia a escalas muy pequeñas (del orden de nanómetros) con gran potencial y novedosas aplicaciones. Por ejemplo, mejores y más eficientes dispositivos electrónicos (baterías, cables conductores [1], etc.), además de ser capaces de soportar condiciones extremas para cumplir funciones que antes sólo podíamos imaginar. La idea de nanotecnología surge a partir de una conferencia impartida por Richard Feynman en 1959 [2], en ella plantea la idea de construir instrumentos pequeños que a su vez construyen instrumentos más pequeños y así sucesivamente hasta llegar a instrumentos de dimensiones del orden micrométrico o menor. En la actualidad, el estudio e investigación de materiales pequeños ha requerido una nueva rama de investigación, los materiales de baja dimensionalidad y con el avance en la ciencia y tecnología, ésta se ha vuelto un área de investigación muy activa y multidisciplinaria en la que participan ciencias como física, química, biología, matemáticas, medicina e ingeniería [3].

El estudio de la ciencia de materiales usa como parte central conceptos fundamentales del estado sólido, pues concierne el estudio y descripción de las propiedades exhibidas de materiales cristalinos, tomando como base conceptos de mecánica cuántica y el uso de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). La DFT es una herramienta muy exitosa para describir propiedades estructurales y electrónicas de los materiales; la idea fundamental de esta teoría es describir un sistema de fermiones interactuantes a través de su densidad electrónica, sus fundamentos teóricos fueron establecidos por Kohn y Sham entre 1964 y 1965 [4, 5]. En el formalismo de la DFT, las energías de intercambio se calculan a partir de modelos sofisticados, entre los más utilizados están la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y aproximación de gradientes generalizados (GGA, por sus siglas en inglés). En LDA, se estima la energía de intercambio para un gas electrónico con densidad localmente constante, mientras que en GGA considera correcciones a los funcionales agregando la dependencia en los gradientes de la densidad, en otras palabras, el método GGA es un refinamiento al de LDA. El uso de un método u otro dependerá del sistema de estudio, pues LDA es una herramienta útil para la determinación de estructuras moleculares, pero no para la determinación de las energías de enlace, cabe mencionar que LDA es más sencillo y en ocasiones resulta ser más preciso al compararse con resultados experimentales [5].

En el presente trabajo, se utilizarán los conceptos y teoría anteriormente mencionados para el estudio y descripción de las propiedades electrónicas del arseneno. Esta nanoestructura bidimensional está formada por arsénico cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$  y considerado como un semiconductor elemental tales como el boro, silicio, germanio y telurio. El arseneno, ha emergido como un interesante nanomaterial que exhibe excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica, cuyas novedosas aplicaciones van dirigidas a almacenamiento de energía, dispositivos electrónicos, celdas solares, por mencionar algunos [6, 7]. La presente investigación tiene como interés verificar si el arseneno preserva las propiedades semiconductoras de su principal componente, el arsénico; además, es de interés estudiar como se modifican la estructura de bandas y densidad de estados en la adsorción de un simple átomo y algunas moléculas.

Los cálculos presentados en este trabajo se llevaron a cabo por medio de la paquetería computacional *Quantum Espresso (QE)* [8], el cual es un software de distribución libre y una herramienta utilizada para cálculos de primeros principios en propiedades de estructura electrónica y modelación molecular; está basado en DFT, ondas planas y Pseudopotenciales (PP). El presente trabajo está dividido en 5 capítulos; en el capítulo 1 se describen a los nanomateriales y la relevancia que tienen en la actualidad además de una breve descripción de las investigaciones que se están llevando a cabo en la actualidad. El capítulo 2, presenta las ideas centrales sobre la descripción de sólidos cristalinos dentro de la física del estado sólido, además de los fundamentos de las Zonas de Brillouin y teoría de bandas. El capítulo 3, se presenta las ideas centrales de la teoría de muchas partículas, PP, la DFT y la paquetería computacional QE. El capítulo 4, presenta nuestro sistema cristalino de interés, arseneno, junto con los resultados obtenidos con la adsorción del átomo de Cobre; además, de las moléculas de CO y CO<sub>2</sub>. En el último capítulo se exponen las conclusiones de los resultados obtenidos, así como una perspectiva de las posibles aplicaciones que los sistemas pueden tener; además de las líneas futuras de investigación de estos sistemas.

## 0.1. Hipótesis

Dado que el arsénico es considerado como un semiconductor elemental, se espera que el arseneno conserve dicha propiedad semiconductor viéndose reflejado esto en la estructura de bandas así como en la densidad de estados. Por otro lado, se estudiará si esta propiedad semiconductor, se conserva cuando el arseneno (adsorbante) adsorbe un simple átomo o molécula (adsorbato).

## 0.2. Objetivos Particulares

- Optimizar estructuralmente los sistemas  $1 \times 1$  y  $2 \times 2$  del arseneno prístino, para la obtención de la estructura de bandas y densidad de estados.
- Obtenida la metodología para los sistemas anteriores, se procede de forma similar para el cálculo de estructura de bandas y densidad de estados para la adsorción de Cu, CO y CO<sub>2</sub> sobre el arseneno, calculando la energía de adsorción de cada uno mediante la relación:

$$E_{ads} = E_{T_{adsorbante}} + E_{T_{adsorbato}} - E_{T_{adsorbante+adsorbato}}$$



# Antecedentes

Desde la antigüedad hasta hoy en día existe la necesidad de instrumentos/materiales que nos permitan una cómoda y mejor calidad de vida, esto va desde la ropa con que vestimos, el calzado, herramientas (cocina, construcción, medicina), dispositivos electrónicos, etc. debido al enorme beneficio que obtenemos de estos. La demanda de los materiales va en aumento, haciéndose un mercado muy competitivo para obtener dispositivos con más funciones, más eficientes y novedosos, por lo cual se ha vuelto necesario el estudio teórico y experimental de éstos. La investigación de nuevos y mejores materiales es una colaboración interdisciplinaria de ciencias como física, matemáticas, química, biología e ingeniería para hacer una manufacturación más controlada y eficiente, es decir, se crean métodos de elaboración y sintetización, por ejemplo, el laminado, el crecimiento de cristales, vulcanizado, polimerización, aleación, etc. El ejemplo más conocido es el acero, pues con métodos como el templado, recocido, normalizado y revenido modifican sus propiedades mecánicas como tenacidad, resistencia, entre otros, estos métodos con el tiempo se han ido mejorando e incluso automatizando [9] para obtener propiedades tan específicas como el usuario lo desee o lo necesite.

En el año 2004 [1], K.S. Novoselov y sus colaboradores, comenzaron una gran revolución en la ciencia e ingeniería de materiales debido a la sintetización de un material bidimensional (2D, es decir, una lámina con grosor (aproximadamente) de un átomo) de estructura hexagonal y no metal que exhibía propiedades de buena conductividad eléctrica y térmica, además dureza y tenacidad, por mencionar algunas, el **grafeno** [10]. Dicho material no era totalmente desconocido pues uno de los primeros científicos en trabajar con un material similar fue P.R. Wallace [11], en su trabajo describió la estructura de las bandas de energía electrónica y la primera zona de *Brilloin*, empleando el método de “*tight binding*” (amarre fuerte) para el grafito. En el año 2005 [1], K.S. Novoselov y sus colaboradores entraron de nuevo a escena, haciendo uso del “*método de escisión micromécanica*” [12] ó también conocido como “*método de cinta adhesiva*”, en el que podían obtener pequeños segmentos de grafeno. Esta lámina de grafeno obtenida en la cinta era estable en condiciones normales de presión y temperatura sin usar algún tipo de sustrato. Con el descubrimiento y sencilla obtención del grafeno, se puso en

la mira la búsqueda e investigación de materiales “pequeños”. Con el gran aporte de K.S. Novoselov y sus colaboradores, la rama de investigación de ciencia de materiales llamada **materiales de baja dimensionalidad**, hizo que ésta rama entrara en auge hasta nuestros días. La descripción y clasificación de nanomateriales se presenta a continuación.

## 1.1. Nanomateriales y su clasificación

En 1959, en la reunión anual de la Sociedad Americana de Física que tuvo lugar en el Instituto de Tecnología de California (*Caltech*), Richard Feynman impartió la conferencia “*There’s Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*” (“Hay mucho espacio en la parte inferior: Una invitación para entrar en un nuevo campo de la física”) [2], describió un proceso de manipulación de materia a nivel molecular, mediante la operación de herramientas de precisión que a su vez operan otras herramientas de precisión, siendo un proceso en cadena hasta llegar a la escala nanométrica, esta manipulación de materiales acuñó el nombre de **nanotecnología**. Durante su conferencia, Richard Feynman, al plantear la idea de manipulación a escalas muy pequeñas, también sugirió algunos inconvenientes que habría en estos materiales, pues interacciones no consideradas en materiales macroscópicos como son las fuerzas de Van der Waals y tensión superficial adquirirían gran relevancia e importancia en este tipo de materiales, y fuerzas como la gravedad dejarían de tener relevancia, representando esto un reto tanto teórico como experimental en el campo de la física.

La conferencia de Richard Feynman, en ese entonces, no tuvo impacto en la comunidad científica pues el desarrollo tecnológico aún no entraba en auge, el término **nanotecnología** se retomó y ganó gran relevancia en los años de 1981; con la invención del microscopio de efecto túnel hecha por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer en los laboratorios de investigación de IBM, cuyo fin era de “visualizar” superficies a nivel atómico [2], y en 1985, H.W. Kroto y sus colaboradores, con el descubrimiento del fullereno [13]. Los avances tecnológicos en este nuevo campo siguió tomando importancia y ganando relevancia en la década de los 90’s. En 1991, Sumio Iijima de la empresa NEC [14] descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, *multiwall carbon nanotubes*), este descubrimiento fue muy relevante, debido a propiedades eléctricas y mecánicas excepcionales, otro hecho importante de los nanotubos es que pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de la forma en que se “enrollaría” la lámina de grafeno para formarlos, cabe resaltar que esta forma de “enrollar” al grafeno modifica también la brecha electrónica cuando se les considera semiconductores [4, 5, 14, 15].

Actualmente el interés por la nanotecnología y por ende en los nanomateriales (o también conocidos como materiales de baja dimensionalidad) se ha ido incrementando, de tal manera que ahora se busca afinar y mejorar los métodos de síntesis para obtener mejores y nuevos nanomateriales con propiedades específicas que influyen en sectores públicos y privados de economía, medicina, tecnología, educación e investigación cuyo principal objetivo es su potencial aplicación en ámbitos de energía, catálisis, transporte de fluidos, aplicaciones médicas (como el suministro controlado de medicamentos), almacenamiento de gases, entre otras; haciéndose un mercado muy competitivo para la obtención de estos. La gran cantidad de nanomateriales que se han investigado y encontrado en diferentes formas y estructuras ha hecho necesaria la clasificación de estos; una clasificación propuesta se divide en bases a sus dimensiones o alguno de sus componentes, estableciéndose las categorías 0D, 1D, 2D y 3D [16], en algunos casos los materiales 3D no se consideran nanoestructuras, salvo que su estructura interna sea nanoestructurada, es decir, posea algún tipo de arreglo ordenado o semi-ordenado como por ejemplo las súper celdas. A continuación se dará una breve descripción de cada tipo de material nanoestructurado.

### 1.1.1. Materiales 0-D

Los materiales cero dimensionales o bien 0D, son nanoestructuras adimensionales y son también las estructuras más simples con las que se pueden diseñar nanomateriales. Este tipo de estructuras tienen un radio entre 1-100 nm. Algunos ejemplos de este grupo son las nanopartículas, *nanoclusters*, nanocristales, fullerenos (moléculas compuesta de carbono que pueda adoptar una forma geométrica similar a una esfera), virus, moléculas o puntos cuánticos. Este tipo de estructuras pueden ser de origen metálico, semi-metálico, no metálicos (como los óxidos) en las que se exhiben propiedades de conductividad y semi-conductividad eléctrica y térmica.

### 1.1.2. Materiales 1-D

Los materiales uno dimensionales o bien 1D, son aquellas nanoestructuras unidimensionales y/o tubulares huecas cuya longitud es variable dentro de la escala nanométrica, el diámetro de éstas puede oscilar entre 1-100 nm. Algunos ejemplos son los nanoalambres (o nanohilos) y los nanotubos; los nanoalambres son estructuras cristalinas alargadas en la que destacan propiedades conductoras o semiconductoras. Estos materiales se pueden obtener de diversos materiales metálicos, semiconductores, óxidos, etc., cuyas potenciales aplicaciones van dirigidas a sensores, optoelectrónica y nanoelectrónica. Los nanotubos son estructuras tubulares huecas. Los nanotubos más estudiados son los de carbono. El gran interés por ellos es debido a las propiedades mecánicas como su dureza,

alta solidez y a sus extraordinarias propiedades electrónicas [14, 15].

### 1.1.3. Materiales 2-D

Los materiales bidimensionales o bien 2D, son aquellos nanomateriales estructurados formados por una (o varias) láminas o películas delgadas con un espesor (grosor) que oscila entre 1-100 nm. El ejemplo más destacable es el grafeno, ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades posee el suficiente potencial para revolucionar la ciencia y tecnología. Sus posibles aplicaciones se extienden a áreas muy diversas que van desde la optimización de dispositivos electrónicos (tamaño, conductividad, flexibilidad, resistencia, etc.) hasta posibles aplicaciones médicas, como tratamientos terapéuticos contra el cáncer [16, 3].

### 1.1.4. Materiales 3-D

Por último, los materiales tridimensionales o 3-D, son aquellos nanomateriales que engloban a todos aquellos nanomateriales 0D, 1D y 2D que se puedan ensamblar formando estructuras tridimensionales policristalinas, como por ejemplo, las súper celdas.

A continuación se mostrará una imagen de la clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad.

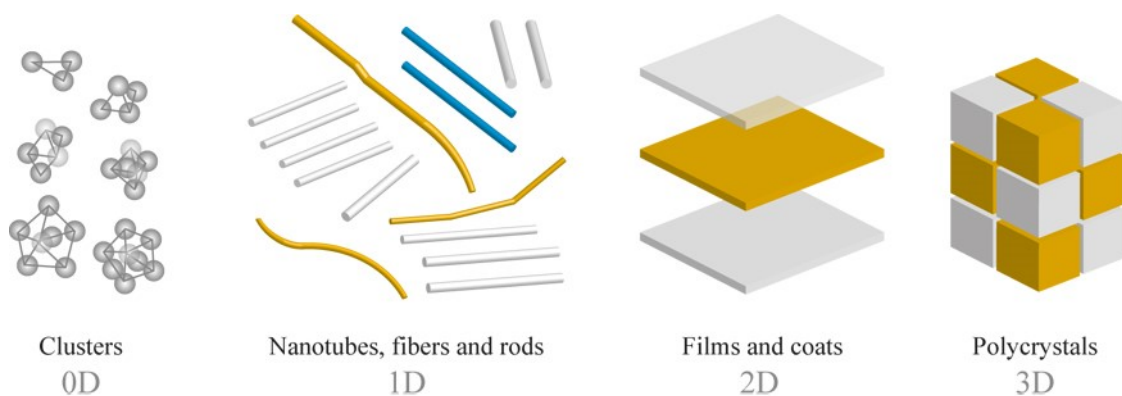


Figura 1.1: Clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad

Notemos que, a pesar de que esta clasificación es la más aceptada por la comunidad científica y que gran parte de los nanomateriales está dentro de al menos una de ellas, hay excepciones de éstos que, debido a su morfología y estructura quedan fuera. Un ejemplo son las películas cristalinas porosas, puesto que sus propiedades dependen del



tamaño del confinamiento y de su estructura de tamaño micrométrico.

La búsqueda de nanomateriales va en aumento y en la última década se han encontrado algunos ejemplares muy interesantes tales como el grafeno, boroneno, germaneno, siliceno, fosforeno, los cuales exhiben buenas propiedades de conducción eléctrica y térmica, ya sea de forma prístina o con dopantes [1, 17]. En los últimos años, ha emergido un nuevo material bidimensional que exhibe propiedades de metal, buena conductividad eléctrica y térmica, ópticas y magnéticas; conocido como arseneno [6, 18, 7]. El arsenene, formado por el elemento número 33 de la tabla periódica, el cual pertenece a la familia del nitrógeno (**grupo VA**) y es un elemento relativamente común, pues se puede encontrar en la atmósfera terrestre, suelos y cuya forma más común de encontrarlo es en rocas, minerales y procesos geotérmicos; además es considerado como un semiconductor elemental como el silicio, germanio, telurio, entre otros. Este material bidimensional, arsenene, posee estructura cristalina romboédrica y estudios *ab initio* [6, 18] revela que sus propiedades pueden ser dirigidas a dispositivos termoeléctricos y optoelectrónicos, en capítulos posteriores se retomará este sistema bidimensional.

Por otro lado, las descripciones teóricas para los materiales de baja dimensionalidad deben considerar factores que causan que los nanomateriales se comporten de forma diferente a sus análogos macroscópicos, como son: el efecto de superficie (fracción de átomos en la superficie) y efectos cuánticos. En los efectos de superficie notemos que los nanomateriales tienen una mayor área superficial cuando lo comparamos con su mismo material a escala macroscópica, esto hace que el material sea más reactivo. En el caso de los efectos cuánticos, las interacciones dipolo-dipolo, van der Waals y de dispersión (también conocidas como interacciones de London) toman más importancia a escala nanométrica, lo cual puede llegar a dominar el comportamiento de sus componentes modificando las propiedades físico-químicas. Estos dos factores modifican, como mencionamos anteriormente, la reactividad química de los materiales así como sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y magnéticas. La teoría más usada para la descripción de los nanomateriales de manera precisa es la rama de la física llamada estado sólido. A continuación se dará una breve introducción y conceptos indispensables de esta teoría que se usan para una descripción formal y adecuada de los nanomateriales.



## Estado Sólido

La física del estado sólido es una rama de la física que se encarga del estudio de materiales sólidos rígidos o semirígidos, en la cual se describen propiedades físicas, químicas y estructurales de estos materiales, haciendo uso de fundamentos teóricos de mecánica cuántica, cristalografía, química cuántica, electromagnetismo e ingeniería; forma la base teórica de la ciencia de materiales y su desarrollo ha sido fundamental para el campo de las aplicaciones tecnológicas. La investigación de la física del estado sólido se ha centrado principalmente en cristales, pues su arreglo periódico “facilita” su modelación/aproximación física y matemática para su correcta descripción. Los primeros estudios de cristales fueron hechos con relaciones geométricas de simetría referido solamente a la apariencia externa pues, como se mencionó anteriormente, la regularidad de la apariencia y la forma externa de los cristales encontrados en la naturaleza, así como los crecidos en el laboratorio, facilitará la comprensión de sus propiedades físicas, químicas, etc. Desde de 1910, los físicos comenzaron a hacer estudios más rigurosos sobre los cristales, esto es debido al descubrimiento de la difracción de los rayos X por un cristal, pues éste es, hasta el día de hoy. Probablemente el descubrimiento más importante en la historia de la física del estado sólido dado a conocer el 8 de Junio de 1912 en un artículo cuyo título es: *Interference Effects with Röntgen rays*, se expone una teoría elemental de difracción de rayos X por un arreglo periódico de átomos, y posteriormente se reportan las primeras observaciones de la difracción de rayos X. Este trabajo demostró que los rayos X son ondas y que los cristales están formados por arreglos periódicos de átomos, por lo tanto, la forma en cómo se ordenan y/o empaquetan los átomos y/o moléculas, definirá su *estructura cristalina*. Para abordar de manera correcta el concepto de estructura cristalina y su obtención, se necesitan conceptos de cristalografía, en particular la difracción, la cual se explicará de manera breve más adelante.

Retomando lo anterior, se ha observado que los cristales están formados por una repetición regular de un bloque idéntico y, si crece en un entorno constante de presión y temperatura, la forma del cristal será a menudo igual a la del bloque de repetición durante su crecimiento, como si el bloque fundamental del cristal se añadiera continuamente al mismo cristal. En la actualidad se sabe que esos bloques idénticos son átomos

o grupos de átomos, es decir, los cristales son un arreglo tridimensional de átomos o un grupo de ellos (moléculas); en su descripción la primera aproximación que se plantea es el tener un cristal ideal, es decir, el cristal que está construido por una repetición regular infinita en el espacio y el cual está formado por unidades estructurales idénticas en forma, generalmente, de paralelepípedo, como por ejemplo el cobre, la plata, el oro, en la cual la unidad estructural puede contener varios átomos o moléculas que pueden ser de un mismo tipo de la misma especie atómica, por ejemplo  $H_2$ , o puede estar asociado a más de un elemento químico, por ejemplo  $NaCl$ . Esta unidad estructural forma parte un concepto muy importante que se le conoce como base, la base forma parte del concepto llamado estructura cristalina.

Una parte de la descripción de los cristales estará en términos de tres elementos; un enrejado o mallado periódico, un grupo de átomos y los posibles lugares/posiciones en los que estarán situados dentro de un paralelepípedo elemental; a los elementos anteriores se le conoce como *base*; la base se repetirá en todo el espacio para formar al cristal. Recordando que la forma sencilla de representar la posición de algún objeto es mediante una descripción vectorial; trasladando este concepto a los cristales, podemos definir 3 vectores de *traslación*  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  (mejor conocidos como vectores unidad o primitivos), de tal manera que el cristal quedará definido por todas las posiciones posibles de la base, de este modo, si colocamos el origen coordenado en un punto  $\vec{r}$  y éste es visto desde un punto  $\vec{r}'$  no se notará diferencia; es decir las posiciones son indistinguibles y existe una relación dada por:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (2.1)$$

donde  $n_1, n_2, n_3$  son enteros arbitrarios. Un hecho importante a resaltar es que no existen bases con menos átomos que una base primitiva, donde una base es primitiva cuando tiene la cantidad mínima y necesaria de átomos para poder formar al cristal; cabe resaltar que todas las bases son idénticas en composición, arreglo y orientación. Obsérvese que la ecuación (2.1) define al mallado, también conocido como *red (lattice)* del cristal. La estructura cristalina está adjunta de manera idéntica por una base de átomos a cada punto que satisface la ecuación (2.1) y cuya relación lógica es:

$$\text{estructura cristalina} = \text{red} + \text{base}.$$

Como se mencionó anteriormente, la *lattice* está definida por 3 vectores primitivos de traslación con los cuales se puede construir una celda, llamada *celda unidad* o *primitiva*, como se muestra en la figura (2.1). Se conoce como celda primitiva a aquella formada por los vectores primitivos cuyo volumen es mínimo y que al repetirse llena completamente el espacio. Nótese que para una estructura cristalina dada, la cantidad de átomos permanece constante y la celda primitiva será aquella con la menor cantidad de átomos. Continuando con la descripción de cristales, se definen los ejes cristalinos  $\vec{a}$ ,

$\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  como aquellos ejes que forman las aristas de un paralelepípedo y cuya magnitud (norma) es  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , respectivamente, como se muestra en la figura (2.2). Cabe mencionar que la descripción de sólidos cristalinos es a menudo hecha por los vectores primitivos, aunque en ocasiones es conveniente usar vectores de una celda no primitiva.

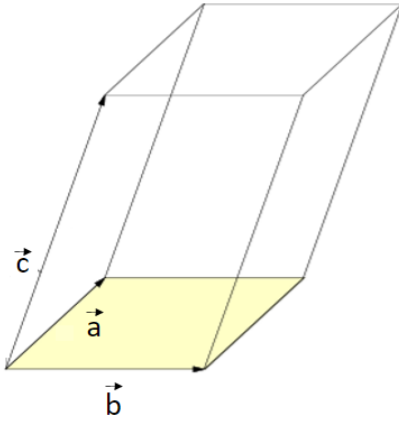


Figura 2.1: Celda primitiva y sus vectores de traslación  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$

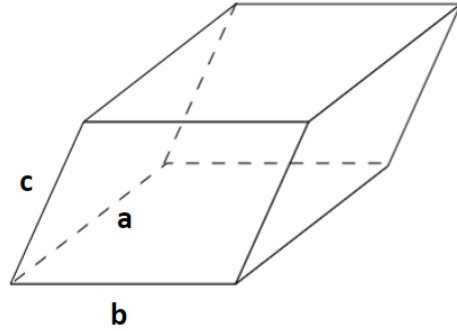


Figura 2.2: Celda primitiva y la norma de sus ejes primitivos  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$

Para la celda primitiva, nótese que la densidad de puntos de red es solo uno, es decir si suponemos que en cada esquina de la celda son puntos de red y estos puntos de red son compartidos con las ocho celdas adyacentes queda claro que la densidad es de un solo átomo, como se muestra en la figura (2.3).

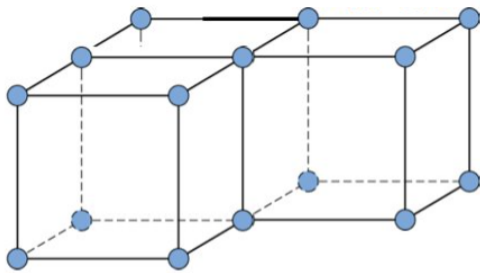


Figura 2.3: Densidad de puntos de red para la celda primitiva

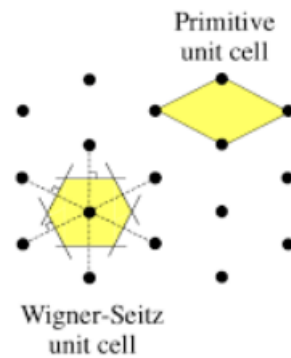


Figura 2.4: Celda primitiva y celda primitiva de Wigner-Seitz

La forma para determinar el volumen de la celda primitiva, que en este caso es un paralelepípedo, es mediante el análisis elemental de geometría, este volumen<sup>1</sup> está dado por :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|. \quad (2.2)$$

<sup>1</sup>El volumen definido por tres vectores no coplanares está dado por el triple producto escalar y está definido por (2.2) y tiene la propiedad de  $V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})| = |\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})| = |\vec{c} \cdot (\vec{b} \times \vec{a})|$

En el análisis de estructura cristalina, la celda primitiva, ver fig. (2.2), no es la única a la que se puede recurrir debido a que existe otra celda de igual volumen, conocida como celda primitiva de Wigner-Seitz [19, 20] como se muestra en la figura (2.4). Usando la periodicidad de los cristales y que satisfacen las condiciones de la ecuación (2.1) podemos decir que los cristales tienen cierta simetría, en otras palabras, si al cristal se le aplica un cierto “movimiento” y éste conduce a una configuración equivalente o idéntica, diremos que es simétrico. A continuación se definen las operaciones de simetría más elementales que se pueden asociar a un cristal.

## 2.1. Operaciones de Simetría

Se dice que un cristal, o en general algún cuerpo rígido o semirígido, es simétrico cuando posee orientaciones indistinguibles, esto se refiere que al intercambio de sus elementos no se genera algún cambio con respecto a la orientación original. La simetría de los cristales se define en términos de los elementos y sus operaciones de simetría, entre las más comunes son: la traslación, rotación y reflexión que podemos aplicar a un grupo de puntos de red [19, 20], a continuación se dará una breve descripción.

### 2.1.1. Traslación

Una operación de traslación cristalina es definida como el desplazamiento de un cristal en sí mismo, similar a la ecuación (2.1), por un vector de traslación cristalina  $\vec{T}$  definido por:

$$\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad (2.3)$$

donde  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  son los vectores primitivos y  $n_i$  son enteros. Este vector de traslación conecta cualesquiera dos puntos de la red.

### 2.1.2. Rotación

Esta operación de simetría, toma como eje de rotación a aquel que pasa por un punto de red, las rotaciones permitidas son todas aquellas que llevan al cristal a la posición inicial antes de la rotación y que con ayuda de la traslación llena completamente el espacio. Dichas rotaciones permitidas son múltiplos de  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  y  $2\pi/6$ , denotadas comúnmente por los números/símbolos 1, 2, 3, 4 y 6; cabe mencionar que no existen rotaciones que llenen el espacio para ángulos de  $2\pi/5$  y  $2\pi/7$  ([19, 20]).

### 2.1.3. Reflexión

Es aquella operación de simetría asociada a la inversión, es decir, es una rotación de  $\pi$  mediante un *plano* normal al eje de rotación, el efecto total de esta operación de simetría es reemplazar a  $\vec{r}$  por  $-\vec{r}$ . Algo importante a remarcar es que dentro de las operaciones de simetría los puntos de red no pueden ser considerados como elementos de simetría.

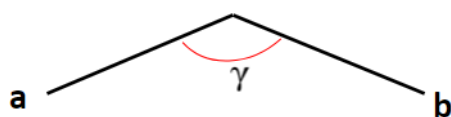


Figura 2.5: Ejes cristalinicos bidimensionales

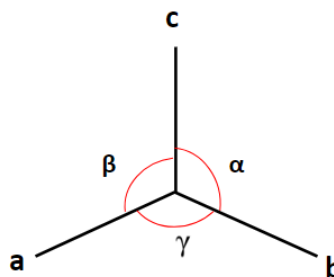


Figura 2.6: Ejes cristalinicos tridimensionales

## 2.2. Difracción de Rayos X

La radiación electromagnética, o comúnmente llamada luz, puede interactuar consigo misma y con la materia que nos rodea dando lugar a fenómenos como la *reflexión*, *refracción*, *dispersión*, *polarización* y *difracción*. Un pionero en la radiación electromagnética, James Clerk Maxwell, a finales del siglo XVIII pudo explicar y relacionar a los campos eléctricos y magnéticos en un conjunto de ecuaciones que se conocen como *Ecuaciones de Maxwell*. En particular, la difracción es un fenómeno físico que se manifiesta como la interacción de radiación electromagnética, en muchas ocasiones rayos X, con los cristales. Los patrones generados por este fenómeno nos permiten obtener su estructura cristalina. Las primeras determinaciones de la estructura cristalina por análisis de difracción de rayos X fueron presentadas por W. L. Bragg en 1913. Esto se explicará de forma más detallada más adelante.

Hasta el momento se ha explicado brevemente lo que es una *red*, una base y las operaciones de simetría, pero no se ha puesto restricción alguna en las longitudes de los vectores primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  de las ecuaciones (2.1), (2.3) o los ángulos que pueden formar entre ellos; por lo tanto una red que sea invariante bajo rotaciones de  $\pi$  y  $2\pi$  pero no necesariamente invariante bajo las rotaciones de  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  y  $2\pi/6$  o bajo una reflexión, se le conoce como red de Bravais. Las redes de Bravais son las más comunes y más usadas para la descripción de estructura cristalina. Estas redes cumplen las condiciones de la ecuación (2.3) y la invariancia en las operaciones de simetría anteriormente

mencionadas. Existen 5 tipos de redes de Bravais para un sistema bidimensional donde sus ejes cristalinos son similares a los mostrados en la figura (2.5) y para un sistema tridimensional existen 14 tipos de redes de Bravais cuyos ejes cristalinos son similares a los mostrados en la figura (2.6). Las redes de Bravais son celdas unidad pero no siempre son las celdas primitivas [19, 20].

### 2.2.1. Ley de Bragg

Teniendo en cuentas todas las posibles redes de Bravais, en particular para el sistema tridimensional, se puede conocer la orientación y posición de un **plano cristalino**, el cual está determinado por tres puntos no colineales y si cada punto pertenece a los ejes cristalinos, dicho plano queda totalmente determinado tomando los puntos a lo largo de sus ejes en términos de las constante de red, por ejemplo, los átomos determinan el plano y tienen coordenadas en  $(a, 0, 0)$ ,  $(0, b, 0)$  y  $(0, 0, c)$  relativo a los ejes cristalinos desde el mismo origen, el plano quedará determinado por los números  $(a, b, c)$ . A esta terna de números se les conoce como índices de **Miller**. En general, la convención para representarlo es usar  $(h, k, l)$ . Algo importante a resaltar es que, dados los índices de Miller, y por ende el plano cristalino, el plano no será único sino que podemos tener un conjunto/familia de planos equivalentes, entonces podemos decir que los índices de Miller no representan a un solo plano sino a un conjunto o familia de planos paralelos. La forma de referirnos a todos éstos es con su dirección, es decir una dirección perpendicular al conjunto de planos  $(h, k, l)$ , la cual quedará expresada como  $[h, k, l]$ . [19, 20].

Las observaciones de estructura cristalina dependerán del sólido que se esté estudiando y de la longitud de onda de los rayos x incidentes, cabe mencionar que la estructura cristalina también se puede obtener mediante difracción de neutrones y en algunos casos por difracción de electrones. El primer resultado, considerado el más importante del estado sólido, concerniente a la obtención de la estructura cristalina fue presentado por W. L. Bragg, en la actualidad se le conoce como Ley de Bragg y está dada por:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (2.4)$$

donde  $d$  es la distancia entre planos paralelos adyacentes,  $\theta$  es ángulo incidente al plano o cara del cristal y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente. Esta ley nos da mucha idea de la estructura cristalina pues es consecuencia de la periodicidad del sólido pero no da información sobre la composición de la unidad de repetición. Para la obtención de la ecuación (2.4), Bragg tomó a consideración lo siguiente:

- El haz incidente se refleja de manera especular, es decir, que el ángulo de incidencia



sobre la superficie es igual al de reflexión.

- Los haces difractados son encontrados cuando las reflexiones de planos paralelos interfieren de manera constructiva (dispersión elástica).
- Se considera que los planos están separados de manera equidistante.
- La interferencia constructiva de la radiación incidente ocurre cuando la diferencia de camino es un múltiplo entero de la longitud de onda.

Cabe mencionar que la obtención de la estructura cristalina usando la Ley de Bragg, la longitud de onda no puede ser más grande que el espaciamiento interatómico (del orden de  $\sim 10^{-8}cm$ ) por lo cuál esta ley es válida únicamente para longitudes de onda  $\lambda < 2d$  ([19, 20]), esta es la razón por la cual no podemos usar luz visible, la cual está entre  $4 * 10^{-5}cm$  y  $7 * 10^{-5}cm$ . La difracción de rayos X, usando la ley de Bragg, es un método muy usado dentro de la comunidad científica debido a la "facilidad" del método y la gran información que este arroja, pero no es único método para la obtención de estructuras cristalinas, dentro de los métodos más usuales están:

- Método de Laue: El espécimen cristalino es irradiado con un haz de rayos X o de neutrones, este método es conveniente para una rápida determinación de orientación cristalina y simetría del cristal.
- Método por rotación de cristal: El objetivo cristalino es irradiado con rayos X de 30 keV y los haces difractados satisfacen la ley de Bragg, este método es usado frecuentemente solo para la determinación de estructura cristalina.
- Método de polvo: El espécimen cristalino se hace polvo o granos muy finos para posteriormente colocarlo en un tubo capilar y finalmente el tubo es radiado con rayos X. Los haces incidentes difractados cumplen con la ley de Bragg, el método es utilizado comúnmente para el estudio de diagramas de fase en aleaciones.

Cabe mencionar que la Ley de Bragg, dentro del desarrollo teórico, no toma en consideración la intensidad del haz difractado. El tratamiento concerniente a la intensidad de dispersión del haz difractado sobre una distribución espacial de centros de dispersión fue desarrollado por *Von Laue* ([19, 20]) y a continuación se dará una breve introducción.

### 2.2.2. Método de Laue

Supóngase una onda plana incidente sobre un cristal como se muestra en la figura (2.7) cuyos ejes primitivos son  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  y que tiene  $M^3$  celdas primitivas y eligiendo el

origen  $\vec{O}$  en cualquier parte dentro del cristal, entonces la amplitud<sup>2</sup> de una onda que viaja del espacio libre a un punto en  $\rho$  dentro del cristal está dado por:

$$F(\rho) = F_0 \exp[i\vec{k} \cdot \vec{\rho}], \quad (2.6)$$

donde  $F_0$  es la amplitud de la onda en el instante de tiempo  $t = 0$  y  $\rho$  es el vector que une el origen a algún átomo del cristal, en la ecuación anterior se ha supuesto que el haz no ha sido perturbado por el cristal, por los índices de refracción del cristal ni por pérdidas de energía a través de la dispersión. Nótese que la dispersión del átomo en  $\vec{\rho}$  dispersará algo de la radiación del haz incidente; es decir, la radiación vista desde un punto de observación  $P$  en  $\vec{R} = \vec{\rho} + \vec{r}$  fuera del cristal, ver figura (2.8), añadirá una contribución a la amplitud de la radiación dispersada por el factor  $\exp(ikr)$ . Entonces el factor total de la amplitud de la radiación dispersada en  $R$  desde el átomo en  $\rho$  está dado por:

$$\exp[i\vec{k} \cdot \vec{\rho}] \exp[ikr] = \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} + kr)], \quad (2.7)$$

Tomando el triángulo con lados  $\vec{\rho}, \vec{r}, \vec{R}$ , ver figura 2.8, la longitud de  $\vec{r}$  se puede calcular por ley de cosenos, obteniendo:

$$r^2 = (\vec{R} - \vec{\rho})^2 = R^2 - \rho^2 - 2R\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}), \quad (2.8)$$

donde  $R, \rho$  representan las magnitudes de  $\vec{R}$  y  $\vec{\rho}$  respectivamente, tomando la parte derecha de esta ecuación y dividiendo por  $R$ , obtenemos

$$R^2 - \rho^2 - 2R\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = R + \rho^2/R - 2\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}),$$

Si suponemos que  $R \ll \rho$ , sacando raíz cuadrada en ambos lados de la ecuación (2.8), obtenemos:

$$r \simeq R \left[ 1 - 2(\rho/R) \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) \right]^{1/2} \simeq R - \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}),$$

Utilizando este último resultado y sustituyendo en la ecuación (2.7), obtenemos:

$$\exp[i\vec{k} \cdot \vec{\rho} + ikR - ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R})], \quad (2.9)$$

Así, la adición de un factor fase a la intensidad de la amplitud (ecuación (2.9)) hace razonable suponer que radiación incidente es dispersada por los electrones, además, la amplitud de la onda dispersada por un elemento de volumen del cristal será proporcional a la concentración de electrones  $\eta(\rho)$  en dicho elemento de volumen[19].

---

<sup>2</sup>La amplitud de una onda en el espacio libre a un punto en  $\vec{x}$  está dada por:

$$F(\rho) = F_0 \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} - \omega t)], \quad (2.5)$$

donde  $\vec{k} = 2\pi/\lambda$  es el vector de onda,  $\lambda$  la longitud de onda,  $\omega$  la velocidad angular y  $t$  el tiempo.

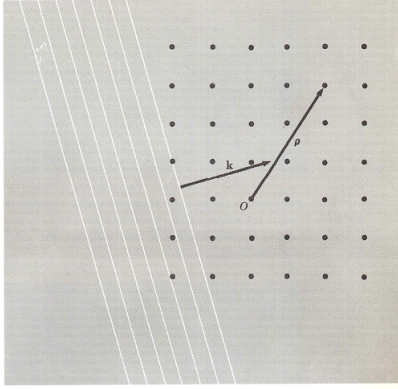


Figura 2.7: Representación de una onda electromagnética incidente sobre un pequeño cristal

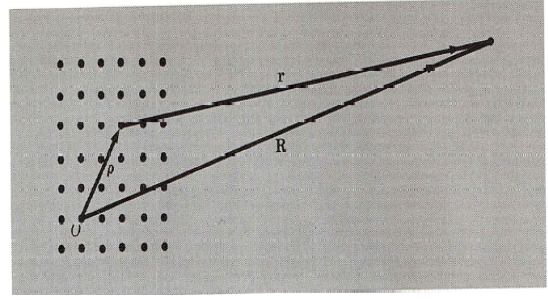


Figura 2.8: Onda dispersada vista desde un punto  $P$  fuera del cristal.

Por lo tanto, la amplitud de la radiación dispersada desde el cristal hacia fuera en el punto  $R$  será proporcional a la siguiente integral:

$$\int \eta(\rho) \exp [i\vec{k} \cdot \vec{\rho} - ik\rho \cos(\rho, R)] dV, \quad (2.10)$$

El factor  $\exp(ikR)$  se ha omitido porque éste será constante sobre el volumen. El argumento de la ecuación (2.10) se puede reescribir de manera más compacta como:

$$i\vec{k} \cdot \vec{\rho} - ik\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) \equiv i\vec{\rho} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') \equiv -i\vec{\rho} \cdot \Delta\vec{K}, \quad (2.11)$$

donde  $\vec{k}'$  es el vector de onda en dirección  $\vec{R}$  de la intensidad de onda dispersada y  $\vec{k}$  es el vector de onda incidente, entonces la diferencia de vectores de onda  $\Delta\vec{K}$  está dado por:

$$\boxed{\Delta\vec{K} \equiv \vec{k}' - \vec{k}}, \quad (2.12)$$

La ecuación (2.12) tiene una relevancia muy importante en esta teoría, pues asumimos que la magnitud del vector de onda no cambia en la dispersión lo cual es equivalente a decir que en el fenómeno de dispersión elástica, la frecuencia del haz incidente no cambia.

Usando el desarrollo anterior, supóngase que se tiene un cristal finito con centros puntuales idénticos de dispersión para cada punto de red, entonces podemos tomar a  $\vec{\rho}$  como sigue:

$$\vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (2.13)$$

donde  $m, n, p$  son números enteros y  $\vec{a}, \vec{b}$  y  $\vec{c}$  son los ejes primitivos de la red cristalina, la intensidad total de la onda dispersada de la ecuación (2.10) se reduce a una suma de

la forma:

$$F = \sum_{\vec{\rho}} \exp(-i\vec{\rho} \cdot \Delta\vec{K}), \quad (2.14)$$

Sustituyendo  $\rho$  en la ecuación anterior, se obtiene:

$$F = \sum_{mnp} \exp(-i(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) \cdot \Delta\vec{K}), \quad (2.15)$$

haciendo el producto interior, tenemos que la intensidad de la onda dispersada estará dada por:

$$|F|^2 = \left| \sum_m \exp(-im(\vec{a} \cdot \Delta\vec{K})) \right|^2 \left| \sum_n \exp(-in(\vec{b} \cdot \Delta\vec{K})) \right|^2 \cdots \left| \right|^2, \quad (2.16)$$

tomando un término de la ecuación anterior y usando el siguiente resultado:

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \sum_{m=0}^{\infty} x^m - \sum_{m=M}^{\infty} x^m = \frac{1}{1-x} - \frac{x^M}{1-x},$$

y usando la identidad de *Euler*<sup>3</sup> obtenemos:

$$\left| \sum_m \exp(-im(\vec{a} \cdot \Delta\vec{K})) \right|^2 = \frac{\sin\left(\frac{1}{2}M(\vec{a} \cdot \Delta\vec{K})\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}(\vec{a} \cdot \Delta\vec{K})\right)}, \quad (2.17)$$

la parte derecha de la igualdad de la ecuación anterior, se observa que tiene un máximo absoluto ocurre cuando el argumento de la función trigonométrica vale la unidad, esto es cuando:

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi q,$$

haciendo el mismo tratamiento para los demás miembros de la ecuación (2.16) se obtendrán condiciones similares. Nótese que un haz fuertemente difractado será cuando todas esas condiciones se cumplan simultáneamente para cuales quiera valores enteros de  $q, r, s$ , es decir, se cumplen:

$$\boxed{\vec{a} \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi q} \quad \boxed{\vec{b} \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi r} \quad \boxed{\vec{c} \cdot \Delta\vec{K} = 2\pi s}, \quad (2.18)$$

estás ecuaciones son conocidas como *Ecuaciones de Laue*, nótese que las ecuaciones

---

<sup>3</sup>Recordemos que la identidad de Euler que relaciona la exponencial compleja con las funciones trigonométricas está dada por:

$$\exp(\pm i\theta) = \cos(\theta) \pm i\sin(\theta),$$

de Laue, obtenidas al considerar la intensidad de la onda difractada, son equivalentes a la ley de Bragg; si estas ecuaciones son satisfechas de manera simultánea será debido a que un haz ha sido fuertemente difractado. Si los ejes cristalinicos son ortogonales entre sí, una solución fácil de observar es:

$$\Delta\vec{K} = 2\pi \left( \frac{q}{a}\hat{a} + \frac{r}{b}\hat{b} + \frac{s}{c}\hat{c} \right), \quad (2.19)$$

donde  $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$  son los vectores unitarios en dirección de los ejes cristalinicos; pero si los ejes cristalinicos no son ortogonales entre sí, la ecuación (2.19) no será válida y en cuyo caso podemos recurrir a un concepto similar utilizando a los vectores recíprocos [21]. En ocasiones la descripción de la estructura cristalina se torna muy complicada, esto debido a las bases, redes, etc., para solucionar este inconveniente es común recurrir a lo que se conoce como *red recíproca*. Este concepto es elegante, muy útil en problemas de cristales para la teoría de bandas de energía y fue introducido por J. Willard Gibbs [19]. A continuación se dará una breve explicación.

### 2.3. Red Recíproca

Cuando se estudió la incidencia de un haz sobre un arreglo periódico de átomos, se hizo la observación de que los electrones hacen la dispersión y que la diferencia de vector de onda del haz incidente y el vector de onda de la dispersión jugaba un rol muy importante, pues a la amplitud de dispersión se le tiene que añadir un factor de fase  $\exp(ikr)$ , dando como resultado las condiciones de difracción o ecuaciones de Laue.

Tomando de manera similar a la ecuación (2.19) un vector  $\Delta\vec{K}$  de la siguiente forma:

$$\Delta\vec{K} = q\vec{A} + r\vec{B} + s\vec{C}, \quad (2.20)$$

donde  $q, r, s$  son números enteros y sustituyendo la ecuación (2.18), obtenemos las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot \vec{a} &= 2\pi & \vec{B} \cdot \vec{a} &= 0 & \vec{C} \cdot \vec{a} &= 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{b} &= 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} &= 2\pi & \vec{C} \cdot \vec{b} &= 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{B} \cdot \vec{c} &= 0 & \vec{C} \cdot \vec{c} &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde los vectores  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  están por determinarse pero de tal forma que  $\vec{A}$  sea ortogonal de manera simultánea a los vectores  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  y de forma similar para los vectores  $\vec{B}, \vec{C}$ ;

los vectores  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$  por comodidad tendrán norma 1, usando el concepto de vectores recíprocos se obtiene:

$$\boxed{\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|} \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|} \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{a}}{|\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}|},} \quad (2.22)$$

**estos son los vectores fundamentales de la red recíproca.** Nótese que los vectores de la ecuación (2.22) serán ortogonales entre sí, si y sólo si  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  lo son. Con todo lo anteriormente mencionado, podemos notar que:

- Cada estructura cristalina tiene asociadas 2 redes; la cristalina y la recíproca.
- Los vectores de la red cristalina tienen unidades de *[longitud]* y los vectores de la red recíproca tiene unidades de *[longitud]<sup>-1</sup>*.
- Los vectores cristalinos están en el espacio real u ordinario y los vectores de la red recíproca están en el **espacio de Fourier**.

En la descripción de la amplitud de dispersión de un haz incidente sobre un cristal y para obtener las ecuaciones de Laue, se tomó un vector de red cristalina  $\vec{\rho}$  y el vector  $\Delta\vec{K}$ , dados por las ecuaciones (2.13) y (2.20) respectivamente, procediendo de manera similar para algún vector  $\vec{G}$  en el espacio recíproco, se tiene que:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}, \quad (2.23)$$

con  $h, k, l$  números enteros, haciendo la proyección de  $\vec{G}$  sobre  $\vec{\rho}$  obtenemos:

$$\vec{G} \cdot \vec{\rho} = 2\pi(hm + kn + lp) = 2\pi(\text{entero}), \quad (2.24)$$

comparando la ecuación (2.24) con las ecuaciones (2.18), (2.20), (2.22) y (2.24), se obtiene que la condición de difracción está dada por:

$$\boxed{\Delta\vec{K} = \vec{G}}, \quad (2.25)$$

es decir, que la diferencia de vectores de onda (incidente y difractado) está relacionado con el espacio recíproco de manera sencilla; entonces obsérvese *que un patrón de difracción es un mapeo de la red recíproca y una imagen microscópica es un mapeo de la estructura real del cristal*. La descripción de la red recíproca es muy útil e importante y en el presente trabajo se presentan 2 teoremas cuya equivalencia es la ley de Bragg y su demostración se puede encontrar en [19].

**Teorema 1** Dada una red cristalina con vectores fundamentales  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , el vector fundamental  $\vec{G}$  de la red recíproca, será normal al plano formado por los vectores de la red cristalina.

**Teorema 2** Dados dos planos consecutivos en la red cristalina,  $(h_0k_0l_0)$  y  $(h_1k_1l_1)$ , el espaciamiento  $d(hkl)$  entre los planos de la red cristalina está dado por:

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{G}(hkl)|},$$

Retomando los dos teoremas anteriores y sustituyendo la ecuación (2.12) en la ecuación (2.25), posteriormente se procede a calcular su norma al cuadrado<sup>4</sup> y suponiendo dispersión elástica ( $\vec{k} = \vec{k}'$ ) se obtiene:

$$\begin{aligned} \vec{k} + \vec{G} = \vec{k}' &\Rightarrow (\vec{k} + \vec{G}) \cdot (\vec{k} + \vec{G}) = \vec{k}' \cdot \vec{k}', \\ &\Rightarrow k^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = k'^2, \quad \Rightarrow \boxed{2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0}, \end{aligned} \tag{2.26}$$

la cual es otra forma de representar la condición de difracción presentada en la ecuación (2.25), al desarrollo anterior se le conoce como **construcción de Ewald** [19], recordemos que las condiciones de difracción presentadas anteriormente pertenecen al espacio recíproco o espacio de Fourier, repitiendo la metodología para construir una celda unidad de Wigner-Seitz, ver figura (Fig. 2.4), obtenemos una celda unidad en el espacio recíproco y a esta celda unidad se le conoce como **primera Zona de Brillouin**, el concepto de zonas de Brillouin se explicará a continuación.

## 2.4. Zonas de Brillouin

La descripción de la base recíproca dado por los vectores  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  y  $\vec{C}$ , similarmente como se hizo anteriormente, se puede construir una celda primitiva de tipo Wigner-Seitz, la cual se conoce comúnmente como primera Zona de Brillouin pues debido a que son todos aquellos puntos de la red recíproca para los cuales  $\Delta\vec{K} = 0$ , por lo tanto, de forma

<sup>4</sup>Dado un espacio vectorial normado con producto interior usual, se tiene que:

$$|\vec{a}|^2 = \vec{a} \cdot \vec{a} = a^2,$$

general podemos decir que las Zonas de Brillouin están definidas unívocamente por una celda primitiva de la red recíproca en el dominio de frecuencias. Por otro lado, alternativamente se conoce que la  $n$ -ésima Zona de Brillouin está definida como el conjunto de puntos de la red recíproca que se pueden alcanzar desde el origen por  $n - 1$  cruces de planos de Bragg pero no menos, donde un plano de Bragg es aquel formado por átomos de la red cristalina que satisfacen la ley de Bragg. A continuación, se muestra un esquema pictórico representado algunas Zonas de Brillouin.

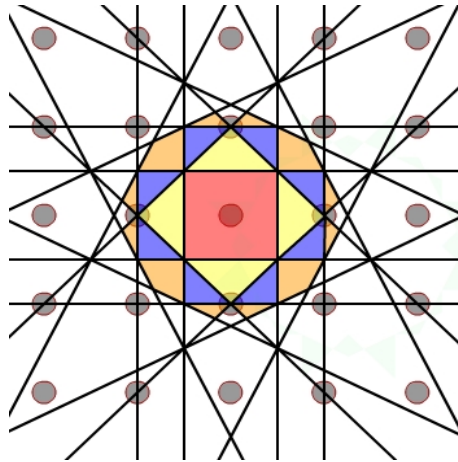


Figura 2.9: Zonas de Brillouin

Analizando la figura anterior, cabe resaltar que todas las Zonas de Brillouin tienen la misma área[19]. Nótese que las definiciones anteriores de las Zonas de Brillouin enfatizan la importancia de que están delimitadas por planos de Bragg, pero también considerese que son regiones en las cuales los efectos de un potencial periódico son relevantes y en cuyo interior, los niveles de energía de electrón libre son únicamente perturbados en segundo orden. Cabe resaltar que existe una diferencia sutil entre la primera Zona de Brillouin y la celda Weigner-Seitz, pues la primera zona de Brillouin de una red particular de Bravais, siempre está asociada a una estructura cristalina, mientras que la celda Weigner-Seitz se asocia a la red recíproca.

Por último, las zonas de Brillouin no son particularmente usadas dentro del análisis de estructura cristalina por medio de rayos X, pero son muy importantes en la teoría de bandas electrónicas en cristales, esta teoría se explicará de manera breve a continuación.



## 2.5. Teoría de Bandas

En física del estado sólido se puede definir a un semiconductor como aquel material en que la energía de Fermi se encuentra en una brecha prohibida y cuyo ancho de la brecha es menor a 3 eV. Desde 1860 se sabía que los espectros atómicos son discretos gracias al trabajo de espectroscopía de la época. A finales del siglo XIX, Robert Rydberg propuso una fórmula semiempírica que predice las posiciones de las líneas espectrales del hidrógeno, sin embargo, para cualquier otro elemento de la tabla periódica no era posible obtener ninguna fórmula, pues no se sabía el origen de las líneas espectrales. En 1913, Niels Bohr propuso un modelo teórico sobre la cuantización de los orbitales atómicos, es decir, supuso que el electrón solo podía estar en niveles (órbitas) permitidas. Estas ideas fueron justificadas con el desarrollo de la mecánica cuántica y se demostró que los electrones de un átomo solo pueden acceder a niveles discretos. Actualmente, la descripción de sólidos cristalinos se hace mediante bandas, lo cual a su vez, tiene base en la cuantización y desdoblamiento de los niveles energéticos, pues dentro de un sólido se agrupan  $\sim 10^{23}$  átomos, por lo que el desdoblamiento de los niveles energéticos genera bandas cuasi-continuas de energía accesibles para los electrones, las que se conocen como *bandas electrónicas*. Por otro lado, a los niveles energéticos que los electrones no pueden ocupar, se les conoce como *brechas prohibidas (band gap)*. Se muestra a continuación un esquema cualitativo.

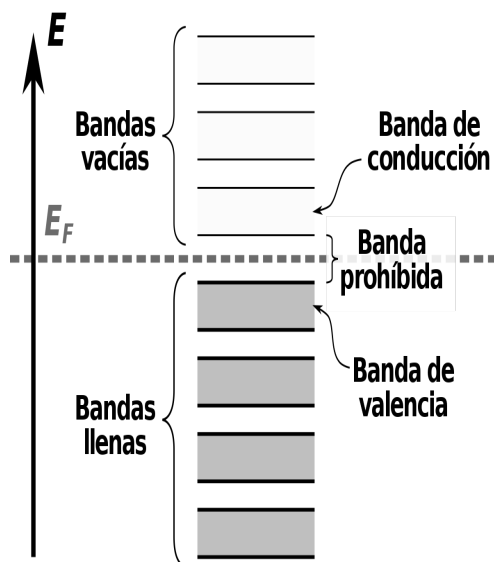


Figura 2.10: Esquema cualitativo de bandas de valencia, conducción y brecha prohibida (*band gap*).

De acuerdo al concepto de bandas y con apoyo de la figura anterior, se puede definir a un conductor como aquel en el que la energía de Fermi (máxima energía que puede

tener un electrón a temperatura cero) está dentro de un nivel permitido, por lo que éste nivel se encuentra parcialmente lleno, y por el contrario, un aislante tiene la energía de Fermi dentro de una brecha prohibida, por lo que sus bandas están totalmente llenas o totalmente vacías. Cabe mencionar que las bandas que se encuentran por debajo (por arriba) de la energía de Fermi son conocidas como bandas de valencia (de conducción). Un semiconductor a temperatura  $T = 0$ , es en realidad un aislante, pero cuando un electrón absorbe energía, ya sea térmica o de algún otro tipo, este puede pasar la brecha prohibida y así llegar a la brecha de conducción, por lo tanto, se puede concluir que un semiconductor es aquel material cuya conductividad puede cambiar aplicándole energía.

Cuando el electrón “salta<sup>5</sup>” de la banda de valencia a la banda de conducción, creará un **hueco** en la banda de valencia, y este hueco podrá ser ocupado por otro electrón proveniente de los átomos vecinos y así consecutivamente. Los huecos contribuyen a crear una “corriente” cuya trayectoria es de sentido opuesto a la de los electrones y por esta razón se le asigna una carga positiva. La dinámica de electrón-hueco es estudiada por la teoría de la masa efectiva [4]. Cabe mencionar que los electrones y huecos se encuentran próximos al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción respectivamente.

En el estudio de sólidos cristalinos, la información obtenida sobre su naturaleza conductora está dada por las bandas electrónicas y cuya forma dependerá del tipo de cristal que se estudie, además, como se mencionó anteriormente, también dependerá del tipo de estructura cristalina que tenga y su red recíproca. Las gráficas concernientes de las bandas, son debidas a la interacción de los electrones, por lo general, en la primera Zona de Brillouin. Estas gráficas están en el espacio de Fourier o espacio recíproco, está en términos de la energía de los electrones  $E$  y el vector de onda  $k$ , a dicho vector se le conoce como punto crítico y son aquellos puntos de alta simetría de la estructura cristalina en el espacio recíproco. A continuación, se muestran estructuras de bandas para el grafeno y grafito, que corresponde a lo anteriormente explicado.

---

<sup>5</sup>Se utiliza de manera coloquial el término saltar para hacer referencia al cambio que hace el electrón de un nivel a otro.

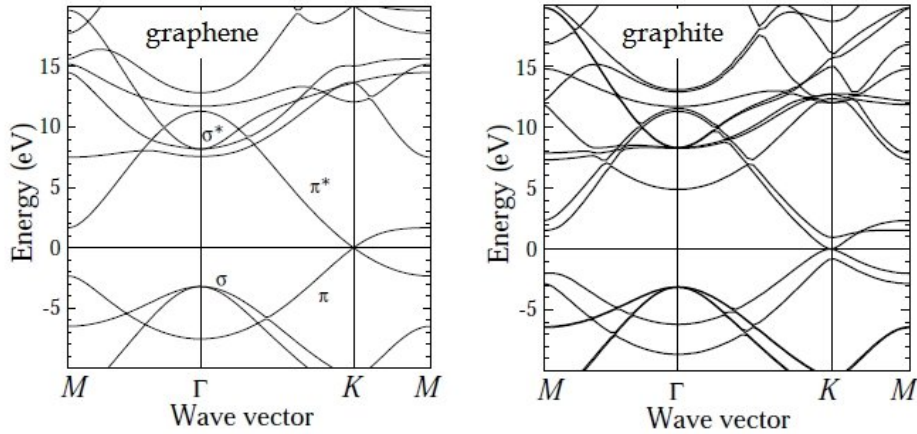


Figura 2.11: Estructura de bandas del (a) grafeno y (b) del grafito [22] cuya trayectoria son puntos de alta simetría.

Cabe mencionar que, en las estructura de bandas del grafeno y grafito se diferencian en la aparición de más bandas, pero manteniendo su brecha prohibida y por ende sus propiedades. A continuación se muestran algunas estructuras cristalinas y sus puntos de alta simetría.

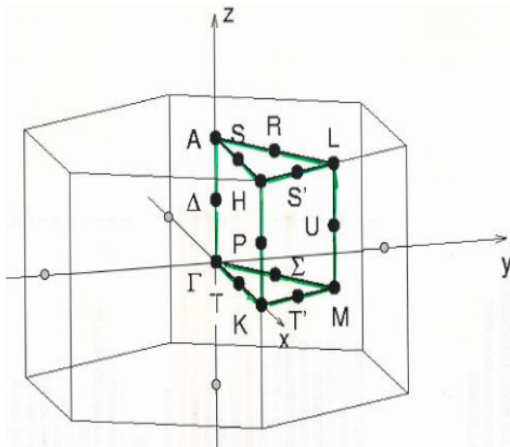
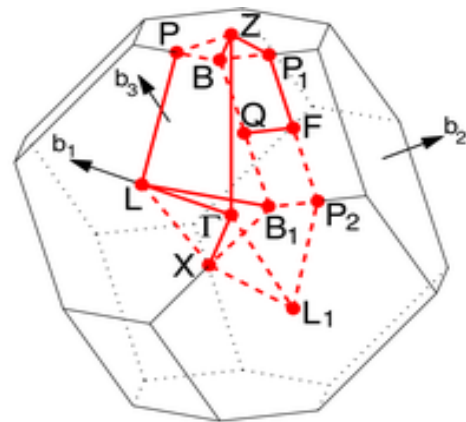


Figura 2.12: Estructura cristalina hexagonal compacta, por ejemplo grafeno y telurio, además se muestran sus puntos de alta simetría



RHL<sub>1</sub> path:  $\Gamma$ -L-B<sub>1</sub>|B-Z- $\Gamma$ -X|Q-F-P<sub>1</sub>-Z|L-P

[Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

Figura 2.13: Estructura cristalina romboedral, por ejemplo arsénico, además se muestran sus puntos de alta simetría

Por último, cabe mencionar que en el análisis de estructura de bandas, existen dos tipos de brechas prohibidas (*gaps*) las cuales son: directas e indirectas[4] donde los gaps indirectos son aquellos en los que máximo de la banda de valencia se encuentra en un distinto vector de onda  $k$  que el mínimo de la banda de conducción, mientras que para

un gap directo es lo contrario; es decir, tanto el máximo de la banda de valencia como el mínimo de la banda de conducción se encuentran en el mismo vector de onda  $k$ . Cabe mencionar que si un electrón “salta” de la banda de valencia a la banda de conducción, se produce una corriente eléctrica, si el sólido está a temperatura del cero absoluto, pero si no, esta nanoestructura aumentará su temperatura consecuencia de la generación de fonones [14].

La obtención de las estructuras de bandas se obtiene mediante modelos a primeros principios, en los cuales es necesario hacer algunas aproximaciones, Born-Oppenheimer, campo medio, entre otras, debido a que los sólidos cristalinos son un sistema de muchas partículas. La teoría que se presenta a continuación va dirigida para tratar estos sistemas.

# Modelos a Primeros Principios

El desarrollo de la mecánica cuántica es hoy en día la mejor teoría para la descripción de sistemas microscópicos cuyo punto de partida es plantear la ecuación de Schrödinger para así obtener ya sea la(s) función(es) de onda o la(s) energía(s) del sistema (*no relativista*) de estudio. La solución de esta ecuación representa un gran reto e incluso puede ser imposible de obtener para sistemas microscópicos de muchas partículas fuertemente correlacionadas, pues la función de onda que describe al sistema tiene una fuerte dependencia respecto a las posiciones y estados de espín. En 1927 Enrico Fermi, hizo la brillante conjetura de que la energía del sistema puede ser funcional de su densidad electrónica, esto a partir de sus resultados obtenidos al modelar átomos pesados como un gas de electrones rodeando el núcleo [5], esto fue punto de partida para la Teoría Funcional de la Densidad (*DFT* por sus siglas en inglés) pues a partir de ese momento se desencadenó un esfuerzo colectivo tanto de físicos como químicos para dar fundamento a tan grandiosa conjetura hecha por Enrico Fermi. A continuación se mencionarán algunos conceptos y resultados importantes de la teoría cuántica de sistemas de muchas partículas para así poder abordar a la *DFT*.

## 3.1. Teoría cuántica de muchas partículas

Considerando un sistema de  $N$  partículas, la cual está descrita por la función de onda  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  y tomando un conjunto completo y ortonormal de funciones de onda de una sola partícula  $\psi_\nu(r_i)$  donde  $\nu$  representa todos los números cuánticos de la partícula  $i$ -ésima y en general podemos expresar a  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  como sigue:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} \psi_{\nu_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\nu_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{\nu_N}(\mathbf{r}_N), \quad (3.1)$$

donde  $A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N}$  en general son números complejos y  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$  los números cuánticos de la  $i$ -ésima partícula. La ecuación (3.1) se puede reescribir en forma matricial,

y se le conoce como **interacción de configuraciones**:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} D_{\alpha}, \quad (3.2)$$

donde los coeficientes  $C_{\alpha}$  en general son números complejos y  $D_{\alpha}$  son los determinantes de Slater, los cuales se pueden construir para cada configuración  $\alpha$  del sistema dado por los números cuánticos  $\nu_i$  como sigue:

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \psi_{\nu_1}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(r_N) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \psi_{\nu_2}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(r_1) & \psi_{\nu_N}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(r_N) \end{vmatrix}, \quad (3.3)$$

Retomando el sistema de  $\mathbf{N}$  partículas, dado por la ecuación (3.1), el hamiltoniano correspondiente es de la forma:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{j' \neq j} \frac{Z_{j'} Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{j'} - R_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_{i'}|}, \quad (3.4)$$

donde  $-e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío,  $r_i$  la posición del  $i$ -ésimo electrón,  $R_j$  la posición del  $j$ -ésimo núcleo,  $m$  la masa del electrón,  $M$  la masa del núcleo y  $\hat{p}_i, \hat{P}_j$  son los operadores de momento lineal para electrones y núcleos respectivamente. Los dos primeros términos del hamiltoniano anterior, corresponden a la energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente; los tres términos restantes corresponden a las energías potenciales coulombianas entre núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón, respectivamente. Al plantear la ecuación de eigenvalores para el hamiltoniano (3.4), resulta prácticamente imposible de obtener una solución analítica o computacional debido a la fuerte dependencia de la función de onda con las posiciones, la forma en la que se procede para simplificar el problema es mediante aproximaciones.

Como primera aproximación es considerar a los electrones en dos grupos: electrones de coraza y de valencia. Los electrones de coraza son aquellos que están en los orbitales completamente llenos y por tanto se puede considerar que **no** participan en la formación de enlaces, dichos electrones se agrupan junto con los núcleos y forman lo que se conoce como **coraza iónica**. Los electrones de valencia, son aquellos que ocupan los orbitales no completamente llenos, y son los “electrones que se prestan con facilidad” para la formación de enlaces/compuestos entre átomos ya sea de la misma o distinta especie; cabe mencionar que los electrones de la coraza iónica amortiguan la interacción entre los electrones de valencia y los núcleos, a esto se le conoce como **apantallamiento**. El Arsénico (**As**) pertenece al grupo **VA** (grupo del nitrógeno) y es el elemento 33 de la

tabla periódica, cuya configuración electrónica está dada por  $[Ar]4s^23d^{10}4p^3$ , de donde 18 electrones son de coraza (dados por  $[Ar]$ ), los electrones de valencia están dados por los orbitales  $s$  y  $p$  debido a que el  $As$  puede trabajar con valencias  $\pm 3, 5$  dependiendo la especie con que se combine. Existen tres alótropos o modificaciones del arsénico. La fase  $\gamma$  tiene estructura cúbica y regularmente es de color amarillo, se obtiene mediante una rápida condensación de vapor de arsénico a muy bajas temperaturas, presenta fosforescencia a temperatura ambiente. La  $\beta$  es polimórfica, regularmente de color negro, cuya estructura cristalina es similar a la del fósforo negro, es decir hexagonal, se obtiene mediante un lento enfriamiento de vapor de arsénico a muy bajas temperaturas. Ambas fases del arsénico cuando se calientan por exposición de luz llegan a la fase más estable, la fase  $\gamma$ , también conocido como arsénico gris, siendo ésta la fase más estable en condiciones normales de presión y temperatura, es conductor térmico y eléctrico moderado. A continuación se presenta una figura de dichos alótropos del arsénico.

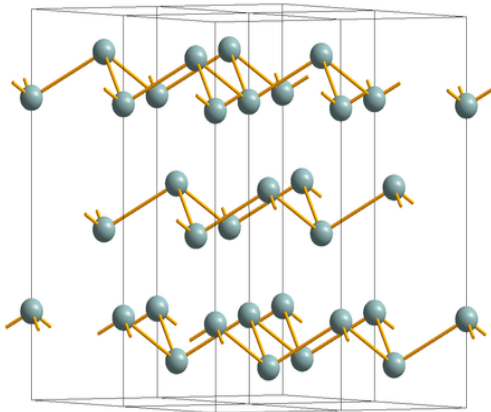


Figura 3.1: Arseneno gris o fase  $\beta$ .

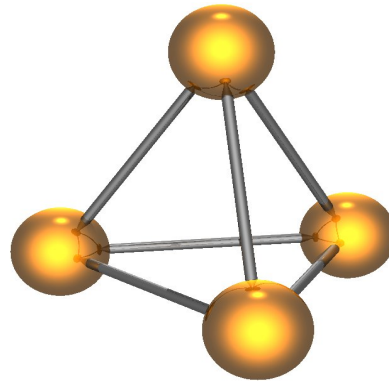


Figura 3.2: Arseneno amarillo o fase  $\alpha$

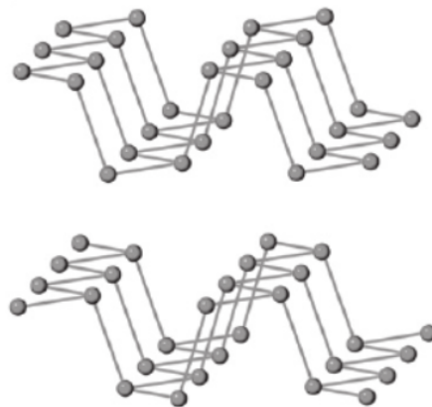


Figura 3.3: Arseneno negro o fase  $\delta$

Retomando la primera aproximación, el hamiltoniano (3.4), se pueden hacer distinciones en los índices, donde  $j, j'$  estarán representando a la parte de la coraza iónica e  $i, i'$  representarán a los electrones de valencia.

La segunda aproximación para este sistema de muchas partículas, es conocida como **aproximación adiabática** o mejor conocida como **aproximación de Born - Oppenheimer**, en dicha aproximación suponemos que los iones (núcleos) se mueven mucho más lento que los electrones ya que son mucho más pesado que estos, es decir, los núcleos son prácticamente estacionarios con respecto a los electrones. Con éstas dos aproximaciones, el hamiltoniano (3.4) se reduce a:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ion}(R_j) + \hat{H}_e(r_i, R_{j0}) + \hat{H}_{r-ion}(r_i, \delta R_j), \quad (3.5)$$

donde  $\hat{H}_{ion}(R_j)$  es el hamiltoniano asociado al movimiento e interacción de la coraza iónica,  $\hat{H}_e(r_i, R_{j0})$  es el hamiltoniano asociado en la interacción y movimiento de los electrones con los iones fijos en su posición de equilibrio  $R_{j0}$ . El último hamiltoniano esta asociado a la interacción y movimiento de los electrones con los iones desplazados  $\delta R_j$  respecto de su posición de equilibrio, a este termino se le conoce como *interacción electrón-fonón*[5]. Para este último hamiltoniano, se hace la suposición de que los materiales, al igual que antes, son un arreglo periódico de átomos y/o moléculas donde los enlaces entre ellos son considerados como resortes elásticos; por ende, cuando uno de los átomos es desplazado de su posición de equilibrio, se produce una onda o mejor dicho un **fonón**. Por lo tanto, los fonones son la descripción de las vibraciones sobre el material por donde se propaga una perturbación, dichas vibraciones pueden ser descritas como la suma de ciertas vibraciones elementales, conocidas como modos normales de vibración [23]. Cabe mencionar, que los estudio de fonones es importante, debido a que el comportamiento de estos es útil cuando se habla de propiedades acústicas y térmicas de los materiales.

En el presente trabajo, nos es de gran interés la cinemática de los electrones de valencia por lo cual nos centraremos en el segundo término del hamiltoniano (3.5); es decir el hamiltoniano electrónico dado por:

$$\hat{H}_e(r_i, R_{j0}) = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{j0}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_{i'}|}, \quad (3.6)$$

El resolver este hamiltoniano de manera analítica y computacional también es prácticamente imposible, aunque se hayan hecho las dos aproximaciones anteriores, como se mencionó anteriormente. Para resolver este inconveniente se opta por una nueva aproximación conocida como **aproximación de campo medio**; esta aproximación consiste



en suponer que cada electrón experimenta el mismo potencial efectivo  $V(r)$ , lo cual implica que cada electrón satisface la misma ecuación de Schrödinger, dada por:

$$\hat{H}_{1e}\Phi_n(r) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) \right) \Phi_n(r) = E_n\Phi_n(r), \quad (3.7)$$

donde  $\hat{H}_{1e}$  es el hamiltoniano para un electrón con las dos orientaciones de espín posibles. Por otro lado, un concepto a considerar es lo que se conoce como hueco de ortogonalidad, pues debido a que al estudiar a los electrones de valencia se considera a un electrón que pasa cerca de la coraza iónica, el principio de exclusión de Pauli nos dice que el estado del electrón deberá ser ortogonal a los estados electrónicos localizados en la coraza, con lo cual introducirá oscilaciones adicionales en la función de onda cerca de la región del núcleo atómico. Recordando que la energía cinética es proporcional al laplaciano de la función de onda, ésta aumentará en la vecindad de la coraza iónica para el electrón de valencia debido a dichas oscilaciones. Como la energía cinética aumenta en dicha región esto produce una disminución de la probabilidad de encontrar a dicho electrón, por lo cual la densidad de carga  $\rho$  disminuirá en esta región, pero se mantiene constante lejos de ella, a esto se le conoce como hueco de ortogonalidad. A continuación se muestra un esquema de lo anteriormente mencionado.

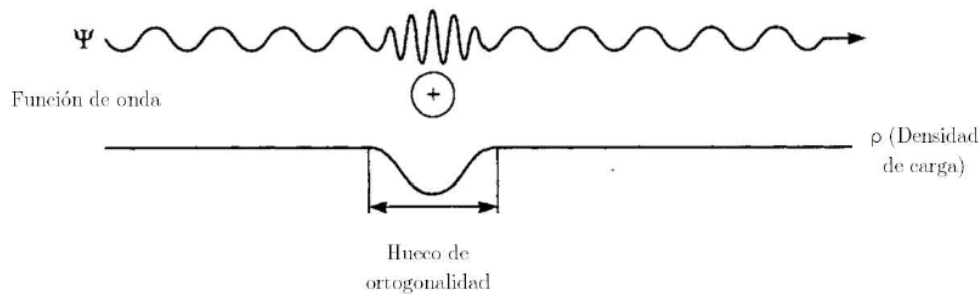


Figura 3.4: Función de onda y densidad de carga de un electrón que pasa cerca de un ión [24]

A continuación veremos cómo es que la condición de ortogonalidad provoca un potencial efectivo repulsivo en la región cercana al ion que, al combinarse con un potencial atractivo entre el núcleo y el electrón resulta, un potencial residual conocido como *PseudoPotencial* (PP).

## 3.2. PseudoPotenciales

El desarrollo de la teoría de los PP, fue realizado por los científicos J.C. Phillips y L. Kleinman en el año 1959 [25], en dicho trabajo estudian la combinación de un potencial

efectivo por consecuencia de la combinación de un potencial atractivo y repulsivo cerca de la región de la coraza iónica usando la condición de hueco de ortogonalidad, como se mencionó anteriormente.

Considérese un estado de valencia  $|\psi\rangle$ , la cual se describe por una función suave  $|\varphi\rangle$  y tomando una combinación lineal de los estados electrónicos localizados cerca del ion, se tiene:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_i a_i |\phi_i\rangle, \quad (3.8)$$

donde  $|\phi_i\rangle$  son los estados electrónicos ortogonales de la coraza iónica, el requisito de ortogonalidad de  $\psi$  con respecto a cada uno de los estado localizados en la coraza es que satisfaga la siguiente condición:

$$\langle \phi_j | \psi \rangle = 0, \quad (3.9)$$

Sustituyendo (3.8) en (3.9), se tiene:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \phi_j | \varphi + \sum_i a_i \phi_i \rangle &= \langle \phi_j | \varphi \rangle + \sum_i a_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle, \\ &= \langle \phi_j | \varphi \rangle + \sum_i a_i \delta_{ij} = \langle \phi_j | \varphi \rangle + a_j, \\ \therefore \langle \phi_j | \psi \rangle &= \langle \phi_j | \varphi \rangle + a_j = 0, \end{aligned}$$

de modo que la condición de ortogonalidad implica que los coeficientes  $a_j$  satisfagan lo siguiente:

$$a_j = -\langle \phi_j | \varphi \rangle, \quad (3.10)$$

Tomando el hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema, y si cada uno de los estados electrónicos  $|\psi\rangle$  y  $|\phi_i\rangle$  son soluciones de la ecuación de Shrödinger, entonces:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (3.11)$$

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = E_i|\phi_i\rangle, \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ecuación (3.8) en la ecuación (3.11), obtenemos:

$$\Rightarrow \hat{H}|\psi\rangle = \hat{H} \left[ |\varphi\rangle + \sum_i a_i |\phi_i\rangle \right] = E \left[ |\varphi\rangle + \sum_i a_i |\phi_i\rangle \right],$$

distribuyendo el hamiltoniano:

$$\hat{H}|\varphi\rangle + \sum_i a_i \hat{H}|\phi_i\rangle = E|\varphi\rangle + \sum_i a_i E|\phi_i\rangle,$$

Usando la ecuación (3.12) se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{H}|\varphi\rangle + \sum_i a_i E_i|\phi_i\rangle &= E|\varphi\rangle + \sum_i a_i E|\phi_i\rangle, \\ \Rightarrow \hat{H}|\varphi\rangle + \sum_i a_i E_i|\phi_i\rangle - \sum_i a_i E|\phi_i\rangle &= E|\varphi\rangle, \\ \Rightarrow \hat{H}|\varphi\rangle + \sum_i a_i (E - E_i) &= E|\varphi\rangle, \end{aligned}$$

Por último, aplicando la condición de ortogonalidad (3.9), se llega a:

$$\Rightarrow \hat{H}|\varphi\rangle + \sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle,$$

Recordando que dentro del formalismo de Hamilton, el hamiltoniano es la suma de la energía cinética  $\hat{T}$  y la energía potencia  $\hat{V}$ , por lo tanto se tiene:

$$\begin{aligned} [\hat{T} + \hat{V}]|\varphi\rangle + \sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\varphi\rangle &= E|\varphi\rangle, \\ \Rightarrow \hat{T}|\varphi\rangle + \left[ \hat{V} + \sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i| \right]|\varphi\rangle &= E|\varphi\rangle, \end{aligned}$$

de donde podemos definir al  $PP$   $\hat{V}_{pp}$  como sigue:

$$\hat{V}_{pp} = \hat{V} + \sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad (3.13)$$

y por consecuencia, un nuevo hamiltoniano asociado al  $PP$  como:

$$\hat{H}_{pp} = \hat{T} + \hat{V}_{pp}, \quad (3.14)$$

Cabe resaltar que los estados propios de la ecuación (3.14) se les conoce como *pseudofunciones de onda*. Nótese algunas características importante de este pseudopotencial, el potencial real  $\hat{V}$  es negativo y éste se ve reducido por el potencial  $\sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|$  el cual es positivo, pues la energía del electrón de valencia es generalmente mayor que la energía  $E_i$  de los estados iónicos.

Por otro lado, la suma de los estados de proyección  $\sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|$  actúa sobre una componente particular de momento angular de  $|\varphi\rangle$ , por lo que el efecto del  $PP$  es

diferente para cada componente del momento angular de  $|\varphi\rangle$  y el efecto sobre una una componente particular es fuerte si los estados iónicos no poseen dicha componente, ya que el efecto del potencial repulsivo sería nulo.

Otra característica interesante de la ecuación (3.14) es que los valores propios de las pseudofunciones de onda de  $|\varphi\rangle$  son los mismos que los de las funciones de onda originales  $|\psi\rangle$ , esto se puede corroborar si se multiplica está ecuación por  $\langle\psi|$

$$\langle\psi|\hat{H}_{pp}|\varphi\rangle = \langle\psi|E'|\varphi\rangle,$$

donde  $E'$  es la energía de la pseudofunción de onda, sustituyendo el valor de  $\hat{H}_{pp}$ , se tiene:

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T} + \hat{V}_{pp}|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V}_{pp}|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

Sustituyendo el valor de  $\hat{V}_{pp}$  de la ecuación (3.13), se tiene:

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V} + \sum_i (E - E_i)|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\varphi\rangle + \sum_i (E - E_i)\langle\psi|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

Usando la condición de ortogonalidad de los estados electrónicos de la coraza iónica  $\phi_i$  con los estados de valencia  $\psi$  (ecuación (3.9), por lo tanto de llega a:

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T}|\varphi\rangle + \langle\psi|\hat{V}|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{T} + \hat{V}|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

Finalmente llegando a:

$$\Rightarrow \langle\psi|\hat{H}|\varphi\rangle = E'\langle\psi|\varphi\rangle,$$

tomando las ventajas de que el hamiltoniano es un operador hermitiano y usando la ecuación (3.11) se llega a:

$$\boxed{E = E'},$$

ya que:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_i a_i |\phi_i\rangle,$$

implica que:

$$\langle \psi | \varphi \rangle \neq 0,$$

Por último, la igualdad entre valores propios se habría obtenido reemplazando las cantidades  $(E - E_i)$  por cualquier otro número complejo dando lugar a que las pseudofunciones y por tanto los PP **no son únicos**, por ende se construyen PP de tal forma que se comporten de la misma forma que el potencial original frente a la dispersión, los PP que cumplen esto se les conoce como “conservadores de norma” (*norm conserving*); es decir, si la integral de cero a  $r_c$  del módulo al cuadrado de las pseudofunciones de onda tienen el mismo valor que las funciones de onda obtenidas del cálculo de todos los electrones; a  $r_c$  se le conoce como el radio de coraza, es la distancia característica desde el centro del núcleo hasta donde las pseudofunciones y PP coinciden con sus correspondientes en todos los electrones, o dicho de otro manera, las funciones de onda de los electrones de valencia oscilan fuertemente en la región cercana al núcleo, mientras que que las pseudofunciones son suaves en dicha región y ambas convergen a los mismos valores fuera del núcleo. A continuación se presenta un esquema (de manera cualitativa) de un potencial iónico real y un PP, cabe mencionar que para valores grandes de  $\mathbf{r}$ , el PP tiende al potencial coulombiano.

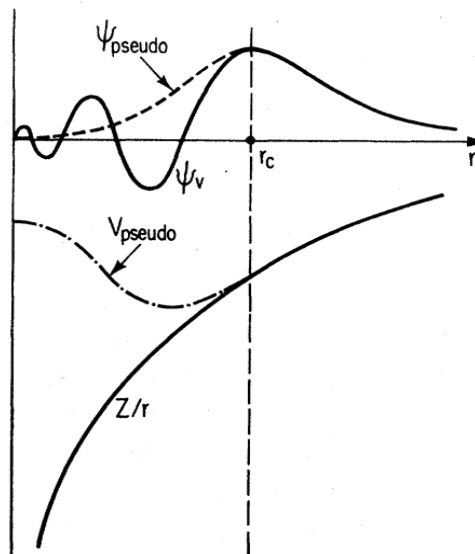


Figura 3.5: Figura cualitativa del potencial real (línea continua) y de un PP (línea punteada), así como de las correspondientes funciones de onda (línea continua y punteada, respectivamente) [26]. Tanto las funciones de onda como los potenciales son iguales para radios mayores a  $r_c$

Por lo tanto, en este punto las pseudofunciones de una onda del  $i$ -ésimo electrón del cristal satisfacen la siguiente ecuación de Schrödinger de una partícula dada por la siguiente expresión:

$$\left[ \frac{\hat{P}^2}{2m} + \hat{V}_{pp}(\vec{r}_i) \right] \varphi_k(\vec{r}_i) = E_k \varphi_k(\vec{r}_i), \quad (3.15)$$

y debe encontrarse la manera de determinar  $\hat{V}_{pp}$ , lo cual se explicará de manera breve a continuación.

### 3.2.1. Aproximación del PseudoPotencial

Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger para varios átomos, se considera lo siguiente: núcleos atómicos, electrones de coraza y electrones de valencia. Los PP deben de construirse de forma que, para distancias al centro del núcleo o un radio de corte  $r_c$ , los PP y las pseudofunciones coincidan con su respectivo potencial y función real, excluyendo los efectos debidos a los electrones internos. En la región de la coraza iónica, la función de onda tiene una gran cantidad de electrones por lo que se requiere una gran cantidad de puntos de la red recíproca en la expansión de ondas planas, haciendo esto que su cálculo sea muy lento. Cabe mencionar que las pseudofunciones generalmente son suaves, tal como se muestra en la (3.5), por lo que su expansión de ondas planas resulta en un número pequeño de éstas, ahorrando tiempo de cómputo. La forma en como se construyen los PP, pueden clasificarse en:

- Empíricos: La forma de proceder de ir proponer pseudopotenciales e irlos ajustando conforme al experimento.
- Semiempíricos: El PP es expresado en términos de parámetros basado en datos experimentales.
- Primeros principios: Se calcula el PP a partir de estudios a primeros principio o *ab-initio*.

Hasta el momento, se ha discutido de manera implícita la estructura de los sólidos cristalinos en términos de estados de un solo electrón, lo cual no es del todo cierto, pues sabemos que cada estado electrónico del sólido depende de todos los electrones en él (interacción de configuraciones). La manera de paliar este inconveniente es notando el fenómeno de apantallamiento, como se mencionó anteriormente. Esto produce una disminución en la probabilidad de encontrar a un electrón cerca de otro, creando un hueco en la densidad de carga conocido como *hueco de correlación e intercambio*. La DFT, toma en cuenta este fenómeno dentro de la energía de intercambio y correlación, a continuación se explicará de forma breve la DFT.

### 3.3. Teoría del Funcional de la Densidad

La teoría del funcional de la densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés) está dirigida a la aplicación de sistemas electrónicos mediante un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en donde la energía del sistema de estudio es puesto como un función de la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia tanto en la física condensada, por ejemplo estado sólido, como en la química cuántica.

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica, como por ejemplo la teoría de Hartree-Fock y sus derivados, se basan en una función de onda multielectrónica del tipo Schrödinger, si bien la ecuación de Schrödinger puede describir de forma muy precisa el comportamiento de sistemas muy pequeños, se ve limitada por la capacidad de predicción por el hecho de sus ecuaciones son demasiado complejas numérica o analíticamente. La DFT toma otro punto de partida y reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de las funciones de onda.

La DFT es una aproximación *ab-initio* mediante la cual se resuelve el problema de electrones interactuantes dentro de la aproximación de campo medio en la que se incluye la energía de intercambio-correlación  $E_{xc}$ , en cierta forma la DFT es una alternativa al método de Hartree-Fock (HF), es decir, este fue el primer intento exitoso para resolver el problema de estos electrones el cual plantea que la función de onda sea el producto de las funciones de onda de partículas independientes, para así demostrar formalmente que este problema se puede transformar en  $N$  problemas de una sola partícula, donde cada una de las cuales se mueve dentro de un potencial  $v(r_i)$ , tomando en cuenta el principio de exclusión y garantizar la antisimetría en la función de onda, se propuso utilizar:

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \psi_{\nu_1}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_1}(r_N) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \psi_{\nu_2}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_2}(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\nu_N}(r_1) & \psi_{\nu_N}(r_2) & \cdots & \psi_{\nu_N}(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

un determinante de Slater donde cada  $\psi_i$  es la solución de la ecuación de Schrödinger para un electrón dentro de un potencial  $v(r)$ .

El valor esperado de energía dentro de la aproximación de Hartree-Fock es:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.17)$$

donde:

$$H_i = \int \psi_i^*(r_i) \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + v(r_i) \right] \psi_i(r_i) dr_i \quad (3.18)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(r_i) \psi_i^*(r_i) \left( \frac{e^2}{|r - r'|} \right) \psi_j^*(r_j) \psi_j(r_j) dr_i dr_j \quad (3.19)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(r_i) \psi_j(r_i) \left( \frac{e^2}{|r - r'|} \right) \psi_i(r_j) \psi_j^*(r_j) dr_i dr_j \quad (3.20)$$

A  $J_{ij}$  se le conoce como integral de Coulomb, mientras que a  $K_{ij}$  se le conoce como integral de intercambio y representa fenómenos totalmente cuánticos.

Es fácil verificar que:

$$J_{ii} = K_{ii}$$

Lo cual permite escribir el potencial de interacción electrón-electrón como:

$$\langle V_{ee} \rangle = J - K$$

de donde:

$$J \equiv 2 \sum_{k,l=1}^{N/2} J_{kl}$$

$$K \equiv 2 \sum_{k,l=1}^{N/2} K_{kl}$$

Dado lo anterior, el principio de exclusión causa una separación entre los electrones con el mismo espín reduciendo la energía coulombiana. A esta variación energética se le conoce como energía de intercambio  $E_X$ , y dentro de la aproximación de HF se calcula de manera exacta. Como desventaja a este método, es no tomar en cuenta otro importante fenómeno cuántico: la correlación, de forma que, se puede definir la energía de correlación  $E_C$  como:

$$E_C = E - E_{HF} \quad (3.21)$$

donde  $E$  representa la energía real del sistema multielectrónico sin incluir efectos relativistas. Por ende, en el formalismo de la DFT los aspectos fundamentales de dicha teoría permite calcular la energía del estado base de un gas de  $N$  electrones interactuantes dentro de un potencial externo, el cual no necesariamente tiene que ser coulombiano, que toma en cuenta los efectos de intercambio y correlación. De esta forma, Hohenberg y Kohn demostraron de manera formal que la energía total de dicho gas es un funcional



que depende únicamente de la densidad de carga electrónica y que el valor mínimo de dicho funcional se obtiene al evaluarlo en densidad del estado base, por ende, reemplazaron el problema de muchos cuerpos por un sistema de ecuaciones autoconsistentes de un solo electrón y planteando todo el fundamento teórico mediante dos teoremas, que se enuncian a continuación y cuya demostración se puede encontrar en [4].

**Teorema 3** *La densidad electrónica como una variable básica:*

*Para un estado base no degenerado, el potencial externo  $v(r)$  está totalmente determinado por la densidad electrónica, salvo solo por una constante.*

**Teorema 4** *Principio variacional:*

*Para todas las posibles aproximaciones de la densidad del estado base no degenerado  $\tilde{\rho}(r)$ , tales que  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ ,  $N = \int \tilde{\rho}(r)dr$ , y para un potencial externo  $v(r)$  dado,  $E_v[\tilde{\rho}]$  tiene su único mínimo para la densidad correcta del estado base  $\rho(r)$ .*

Por lo tanto, se puede concluir que la energía total del sistema se puede escribir como:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (3.22)$$

donde  $T$  es la energía cinética,  $v_{ee}$  es la energía potencial de interacción entre electrones, dado por la expresión:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{4\pi\epsilon_0|r-r'|} dr dr' \quad (3.23)$$

y  $V_{ext}$  es la energía debida al potencial externo, cuya expresión es:

$$V_{ext}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr \quad (3.24)$$

Al minimizar la ecuación (3.22) con respecto a todas las densidades que cumplan el teorema 4, y haciendo uso de los multiplicadores de Lagrange, se encuentra la ecuación Euler-Lagrange para el multiplicador  $\mu$  como sigue:

$$\frac{\delta E[\rho(r)] - \mu \left( \int \rho(r)dr - N \right)}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{V_{ee}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu = 0 \quad (3.25)$$

donde resulta que  $\mu$  es el potencial químico[5] y el operador  $\delta/\delta\rho(r)$  es la derivada funcional con respecto a la densidad. La ecuación anterior representa la ecuación del estado base[4].

La forma de proceder de esta teoría, es proponiendo una densidad  $\rho(r)$  inicial y con ésta construir el potencial de intercambio-correlación  $V_{XC}$ , posteriormente se resuelven las correspondientes ecuaciones de Schrödinger y sus soluciones se construye una nueva

densidad. El proceso se repite hasta encontrar la densidad del estado base del sistema interactuante y así encontrar la energía del estado base. Este método a pesar de dar una buena solución, no es exacto debido a que no existe una expresión analítica para la energía de correlación e intercambio  $E_{XC}$ . A esta forma de proceder se le conoce como *aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés)*, existen otras aproximaciones aparte de LDA, y en este trabajo se expondrán de manera breve solo dos de ellas, LDA y GGA, pues las demás aproximaciones son refinamientos de estas dos.

### 3.3.1. Aproximaciones en la DFT

Un de los elemento más importantes en la DFT es el funcional de energía de correlación e intercambio  $E_{XC}$ , con lo cual dos de las más exitosas aproximaciones son:

- *Aproximación de Densidad Local (LDA)*: La LDA utiliza solo la densidad local para el cálculo de  $E_{XC}$ , tomando una densidad de gas de electrones uniforme y obtiene de forma analítica un funcional de intercambio. La LDA predice de forma aceptable propiedades moleculares, por ejemplo reproduce bien la geometría de compuestos representativos de los grupos principales de la tabla periódica en concordancia con los experimentos. Para metales de transición, las separaciones ligantes metálicas son ligeramente subestimadas, pero dentro del rango aceptable de los datos de rayos X [5]. Sin embargo, no describe bien energías entre densidades distintas, es decir, no se obtiene de manera correcta las energías de enlace. LDA, es una herramienta útil para la determinación de estructuras, pero no para propiedades termoquímicas.
- *Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA)*: La GGA, añade los gradientes de las densidades locales al funcional de energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ , separando la parte de intercambio y la de correlación, mediante una corrección a los de LDA, esto se traduce en introducir una inhomogeneidad en la densidad. Si el sistema electrónico es homogéneo, la densidad es constante y se tiene que:  $E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho]$ . La GGA es una buena aproximación cuantitativa de energías de enlace. Un ejemplo es el funcional BP86, el cual toma la contribución de intercambio del trabajo de Beck y la de correlación de Perdew [4]. El nombre de los funcionales dentro de GGA consiste en la abreviación en dos partes, la primera indica la fuente en el intercambio y la segunda para la correlación, más tarde se hizo costumbre hacer correcciones de los gradientes de correlación e intercambio con lo que sus nombres de los funcionales cambiaba, por ejemplo, PBE que toma contribuciones de correlación e intercambio de Perdew, Burke y Ernzerhof.

Para la determinación de estructuras cristalinas y de bandas, los cálculos realizados en

el presente trabajo se llevaron a cabo mediante la paquetería computacional *Quantum Espresso (QE)*, su algoritmo se presenta a continuación.

### 3.4. Quantum Espresso

Los cálculos presentados en este trabajo se llevaron a cabo por medio de la paquetería computacional *Quantum Espresso (QE)* [8], es un software de distribución libre y una herramienta utilizada para cálculos de primeros principios en propiedades de estructura electrónica y modelación molecular; está basado en DFT, ondas planas y Pseudo-Potenciales (PP). Dentro de los cálculos que se pueden hacer está la obtención de la estructuras de bandas, densidad de estados para el estado base, además de energías de absorción. El software Quantum Espresso utiliza las aproximaciones anteriormente expuestas, para poder calcular la energía total de un sistema periódico dada una configuración fija, se procede de la siguiente manera:

- Utiliza la aproximación adiabática para separar las coordenadas de coraza con las de valencia.
- Utiliza PP para sustituir a los potenciales iónicos en regiones cerca de la coraza.
- Genera una función de onda, cuyos parámetros están en los PP, y con ella genera la densidad electrónica.
- Mediante el uso de LDA o GGA, calcula el potencial de intercambio y correlación del sistema periódico.
- Hace una transformación de Fourier rápida (FFT) para el potencial externo.
- Para mapear la primera Zona de Brillouin, se usa el método de Monkhorst y Pack, el cual selecciona un conjunto apropiado y finito de puntos  $k_i$ , con  $i = x, y, z$  y formar una cuadrícula equidistante de puntos cuyo tamaño sea  $k_x \times k_y \times k_z$ .
- Toma una expansión de las funciones de onda en la base de ondas planas y trunca dicha expansión para una energía de corte  $E_{cutoff}$  propuesta; cabe mencionar, la energía de corte es para establecer el número de ondas planas utilizadas para los cálculos de DFT; además, si el valor es alto se mejora la precisión pero aumenta el tiempo de cómputo.
- Calcula la densidad y energía del gas electrónico.
- Toma la nueva densidad electrónica generada anteriormente y para está, calcula un nuevo potencial de intercambio y correlación. Repite todo este procedimiento,

hasta que el cambio en los eigenvalores de las respectivas ecuaciones de Schrödinger sea menor que el parámetro preestablecido, a esto se le denomina como auto consistencia.

- Finalmente calcula la energía total del sistema.

Cabe mencionar que, la  $E_{cutoff}$  escogida garantiza que los cálculos hechos para sistemas periódicos son precisos; es decir, la combinación de los PP's y  $E_{cutoff}$  se escogen de tal manera que la energía total del sistema se minimiza, para así garantizar que se encuentra la energía del estado base. A continuación se presenta un esquema, donde se muestra el proceder para resolver el problema de un sólido cristalino, para dado un PP.

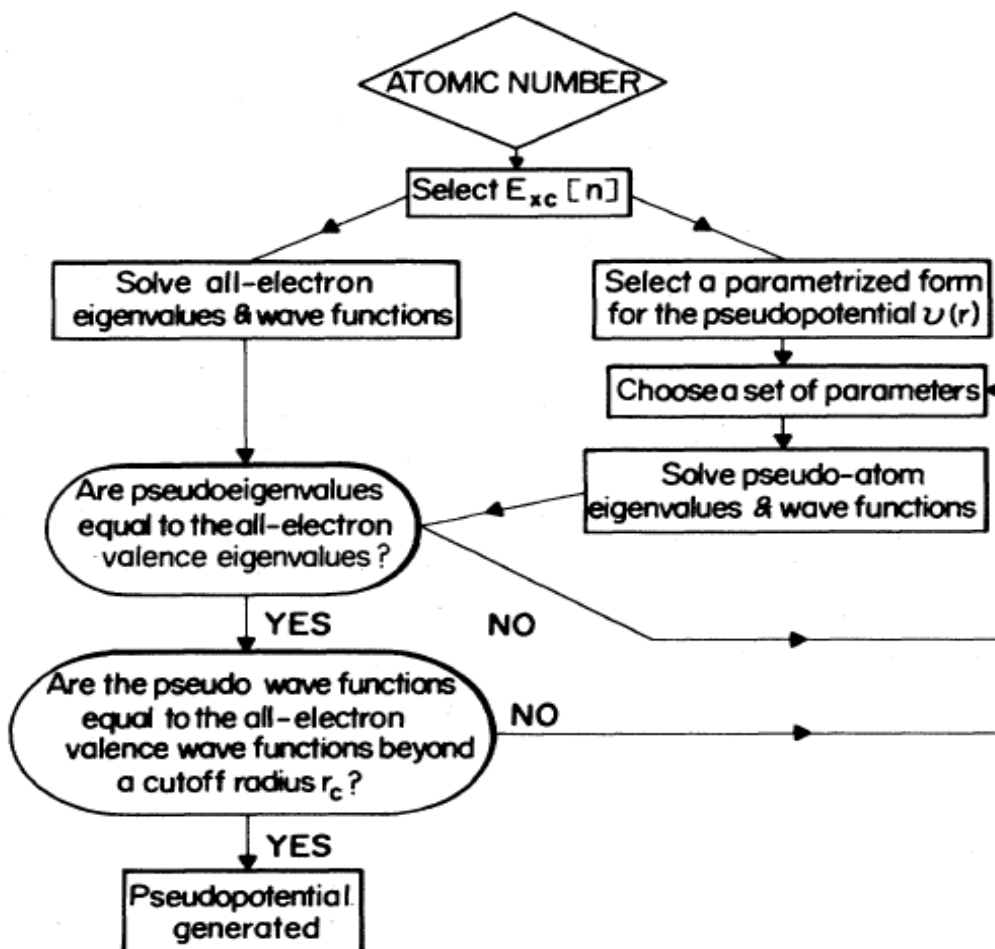


Figura 3.6: Diagrama de flujo para la construcción de un PP iónico para un átomo [26]

## Desarrollo y Resultados

El arsénico gris esta es el alótropo (fase  $\beta$ ), más estable que posee el arsénico, la síntesis del arseneno se obtiene mediante exfoliación o por ataque químico en solventes altamente no polares [7] y en recientes estudios [6, 18] se han encontrado nuevas fases,  $\alpha$  y  $\delta$ . La fase  $\beta$  del arseneno posee estructura romboédrica, tal como se presenta en la siguiente figura.

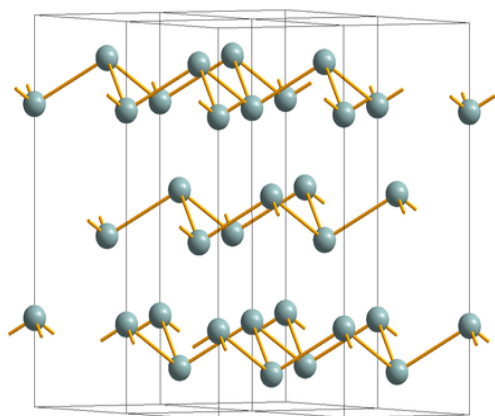


Figura 4.1: Arseneno gris o fase  $\beta$ .

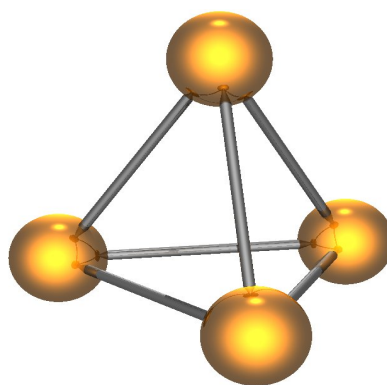


Figura 4.2: Arseneno amarillo o fase  $\alpha$

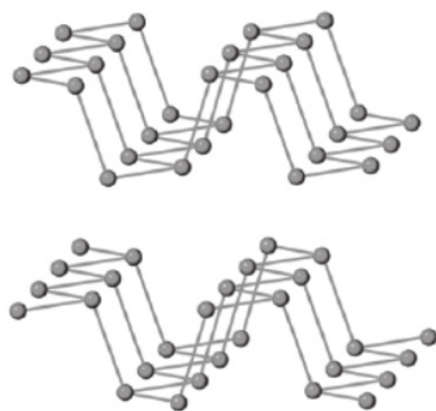


Figura 4.3: Arseneno negro o fase  $\delta$

Utilizando el software Avogrado [27, 28], se obtiene la celda primitiva para el arseneno en la fase  $\beta$ ; la cual, contiene solo dos átomos. Las posiciones de cada uno de los átomos respecto a la celda unidad y red de Bravais (trigonal), se presentan a continuación en las figuras correspondientes.

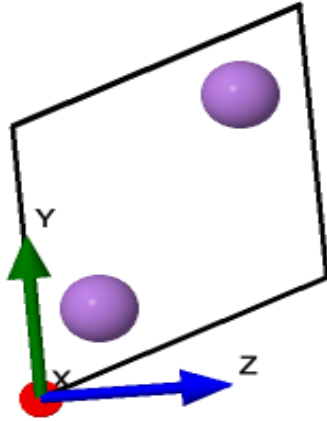


Figura 4.4: Base de la celda unidad del arsenene vista desde arriba [27, 28]

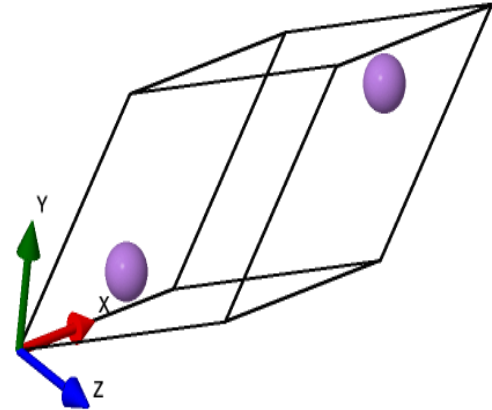


Figura 4.5: Base de la celda unidad del arsenene vista lateral [27]

La red recíproca para un sistema cristalino romboédrico y puntos puntos de alta simetría están mostrados en la siguiente figura.

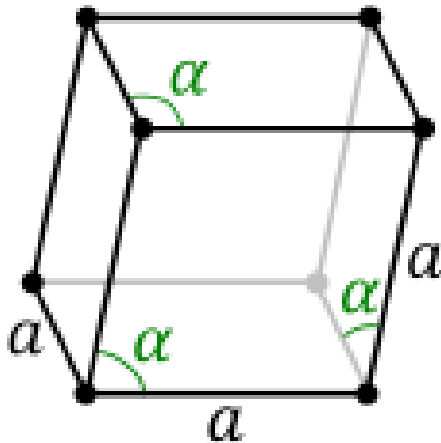
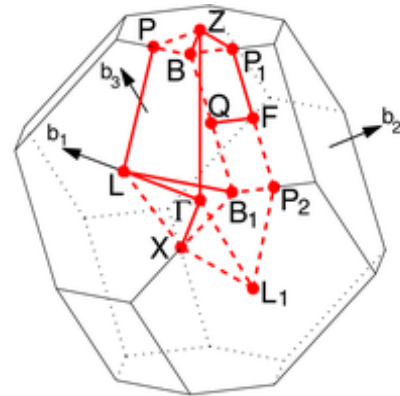


Figura 4.6: Red de Bravais trigonal para un sistema romboédrico [19]



RHL<sub>1</sub> path:  $\Gamma$ -L-B<sub>1</sub>|B-Z- $\Gamma$ -X|Q-F-P<sub>1</sub>-Z|L-P  
[Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010]

Figura 4.7: Red recíproca y puntos de alta simetría para el arsenene

Dadas las posiciones de los átomos y red recíproca (figuras 4.4, 4.5 y 4.7), se procede a escoger el pseudopotencial para nuestros cálculos de estructura electrónica. El pseudopotencial nos da información sobre la mejor convergencia en la energía total del

sistema; por ende, la mejor relajación estructural del nuestro sistema de estudio. En QE dicho cálculo es denotado como *vc-relax*, relajación de celda variable; además, se escogerán aquellos que sean de tipo *PAW* (proyector de ondas aumentadas, por sus siglas en inglés), debido a que es una técnica para cálculos a primeros principios de estructura electrónica, generalizando los métodos de ondas planas aumentadas lineales, este método permite que los cálculos de la DFT se realicen con mayor eficiencia computacional.

Para nuestro sistema, con ayuda de la súper computadora de la UNAM, **Miztli**, se hicieron estos cálculos de relajación estructural, con al menos 5 pseudopotenciales para obtener la mejor relajación estructural que conlleva a la energía más pequeña. Posteriormente, se realizaron cálculos de auto consistencia, *scf*, variando la energía cinética de corte  $E_{cutoff}$  para la base de ondas planas en el rango de 20 a 100 Ry; pues, la energía de corte es clave para establecer el número de ondas planas utilizadas para los cálculos de DFT; además, si el valor es alto se mejora la precisión pero aumenta el tiempo de cómputo; por ende, ajustar el valor para  $E_{cutoff}$  es establecer un equilibrio entre el número de ondas planas y el tiempo de cálculo. Cabe mencionar que los pseudopotenciales elegidos están dentro de la GGA. Se presenta a continuación los primeros cálculos de la relajación estructural para nuestro sistema, esto se ve reflejado en la energía total más chica. En la siguiente figura se muestra el pseudopotencial que da dicha energía, su fila está marcada por color amarillo. Posteriormente a la elección del pseudopotencial, se procede a cálculos de auto consistencia, para así poder determinar la  $E_{cutoff}$  para el conjunto de ondas planas.

VC RELAX		
Pseudopotencial	E Fermi [eV]	E total [Ry]
As.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	8.0835	-351.8998166
As.pbe-n-rrkjus_psl.0.2.UPF	8.0824	-36.31528336
As.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF	7.9721	-40.82060101
As.pbesol-n-kjpaw_psl.0.2.UPF	11.6935	-345.5242942
As.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF	11.7009	-345.5116943
As.pbesol-n-rrkjus_psl.0.2.UPF	11.9806	-36.31392659
As.pbesol-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF	12.2531	-40.76272965

Figura 4.8: Elección del pseudopotencial cuya energía total sea la mínima

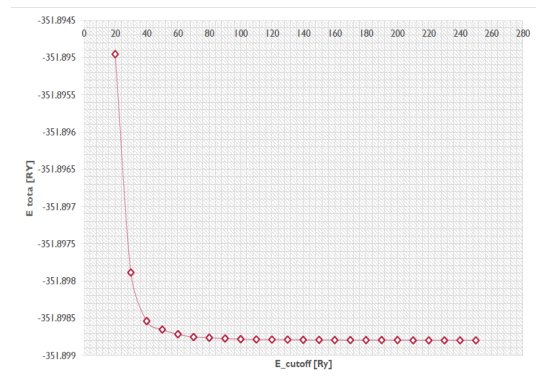


Figura 4.9: Gráfica de variación de  $E_{cutoff}$  para conseguir la óptima.

La energía de corte que se elige es de 50 Ry debido a que con esta energía se optimiza el tiempo de cálculo con la precisión de una energía más grande, ver figura 4.9. Escogido el pseudopotencial y dicha energía para las ondas planas, se procede al cálculo de estructura de bandas y densidad de estados para la celda unidad del arseneno, a continuación se muestran los resultados obtenidos en las siguientes gráficas.

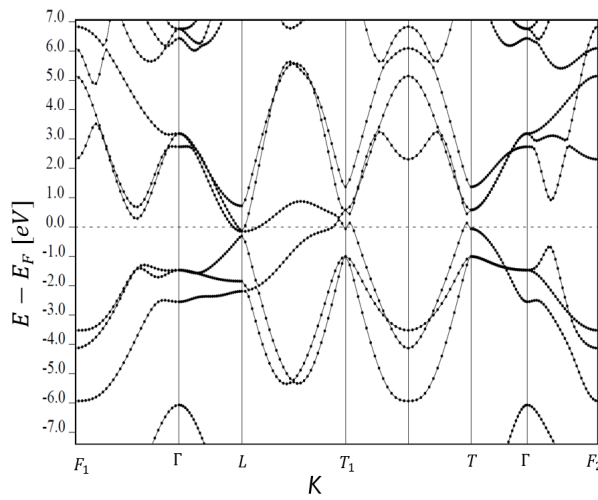


Figura 4.10: Estructura de bandas para el arseneno prístino  $1 \times 1$ .

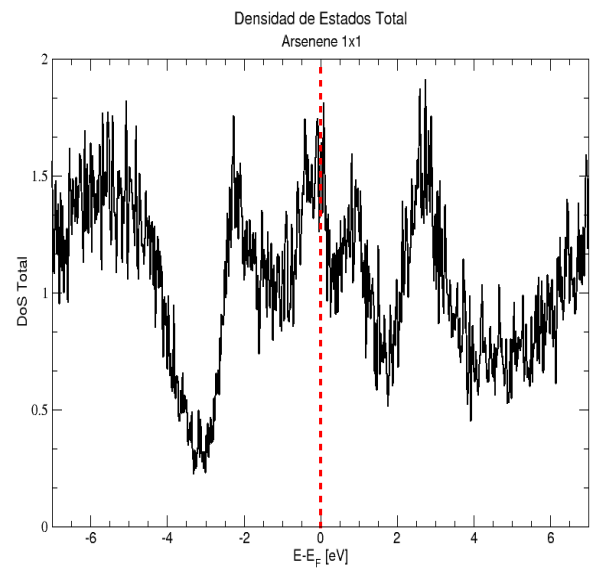


Figura 4.11: Densidad de estados para el arseneno prístino  $1 \times 1$ .

Para el sistema arseneno  $1 \times 1$ , se obtuvo una energía de Fermi  $E_F = 6.954$  eV; además, muestra comportamiento metálico debido a la forma de la estructura de bandas es similar a la de algunos metales conductores tales como el Cu [29]. La brecha energética entre las bandas de conducción y de valencia es de 0 eV, tal como se ve en figura 4.10, esto se reafirma en la densidad de estados pues al nivel de Fermi hay niveles energéticos permitidos para los electrones. Como siguiente paso, con ayuda del Software Avogadro, se construyó una súper celda  $2 \times 2$  para el arseneno cuyas posiciones atómicas se esquematizan a continuación vista desde arriba y lateral de dicho sistema.



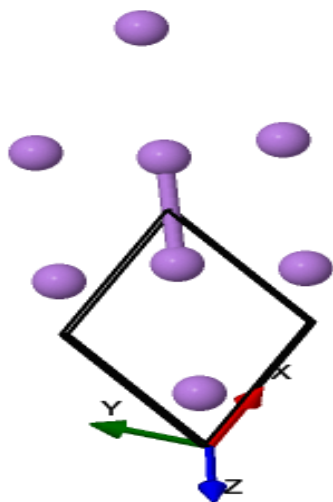


Figura 4.12: Súper celda  $2 \times 2$  de arseneno vista desde arriba

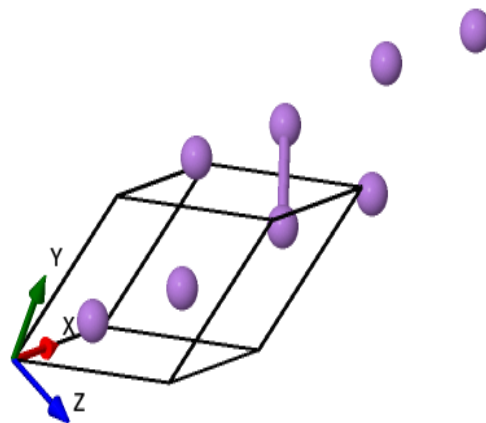


Figura 4.13: Súper celda  $2 \times 2$  de arseneno vista lateral [27]

Obtenidas las posiciones de los átomos (extraídas de Avogadro), se procedió a obtener la estructura de bandas y densidad de estados para el sistema  $2 \times 2$  con QE, a continuación las respectivas gráficas de dichos cálculos.

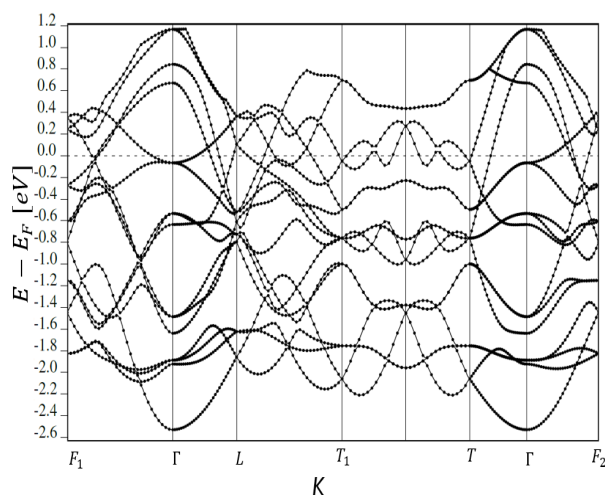


Figura 4.14: Estructura de bandas para el arsenene pristino  $2 \times 2$ .

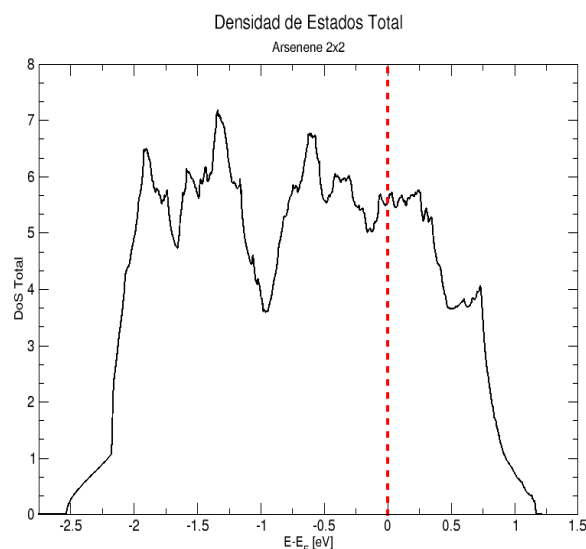


Figura 4.15: Densidad de estados para el arsenene pristino  $2 \times 2$ .

Nótese que para el sistema  $2 \times 2$  se obtiene  $E_F = 0.534$  eV, mostrando el comportamiento metálico previamente observado en el sistema  $1 \times 1$ , pues alrededor del nivel de Fermi, tanto en la estructura de bandas como en la densidad de estados, sigue mostrando estados permitidos para los electrones, es decir, no hay brecha prohibida. Cabe mencionar, que la disminución en la energía de Fermi, la cantidad y forma de la estructura de bandas (ver Fig: 4.14), densidad de estados es totalmente diferente al sistema

$1 \times 1$ , lo que sugiere que puede ser debido al aumento de átomos en el sistema, es decir, recordando que la configuración electrónica del arsenico dada por  $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$ , los electrones en los niveles **s** y **p** comienzan a interactuar, abriendo paso a estados adicionales disponibles para los electrones del sistema.

El siguiente paso es obtener la estructura de bandas y densidad de estados del arsenico en la adsorción de un simple átomo de la familia de los metales de transición, se tomarán los átomos de Cobre y el Níquel para estos cálculos. Posteriormente, se procede a calcular la energía de adsorción para diferentes átomos y moléculas, con la siguiente expresión:

$$E_{ads} = E_{T_{adsorbante}} + E_{T_{adsorbato}} - E_{T_{adsorbante+adsorbato}}, \quad (4.1)$$

donde  $E_{ads}$  es la energía de adsorción,  $E_{T_{adsorbante}}$  es la energía total del adsorbante, es decir, la energía total de sistema de estudio en forma prístina;  $E_{T_{adsorbato}}$  es la energía total de solo el adsorbato dentro de la súper celda del sistema y finalmente  $E_{T_{adsorbante+adsorbato}}$  es la energía total del sistema compuesto del adsorbante y adsorbato. Dado lo anterior, a continuación se muestra el esquema del adsorbante (arsenico) y adsorbato (átomo de cobre) antes de la relajación estructural.

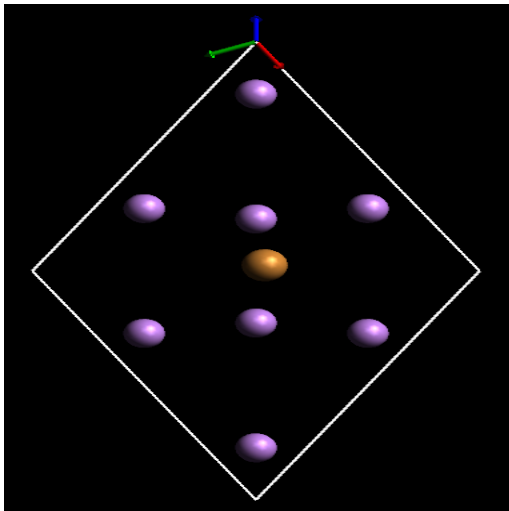


Figura 4.16: Súper celda  $2 \times 2$  de arsenico con el átomo de cobre, vista desde arriba

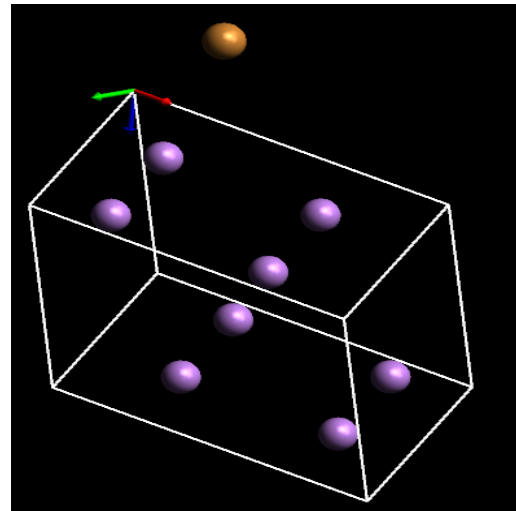


Figura 4.17: Súper celda  $2 \times 2$  de arsenico con el átomo de cobre, vista lateral

Usando las herramientas de Avogadro para medir distancias entre átomos, siendo  $d = 4.328 \text{ \AA}$ , la distancia entre el átomo de Cu y el arsenico. Para la obtención de la estructura de bandas y densidad de estados, se procede de forma análoga a los sistemas anteriores, a continuación se muestran dichos cálculos en las siguientes gráficas:

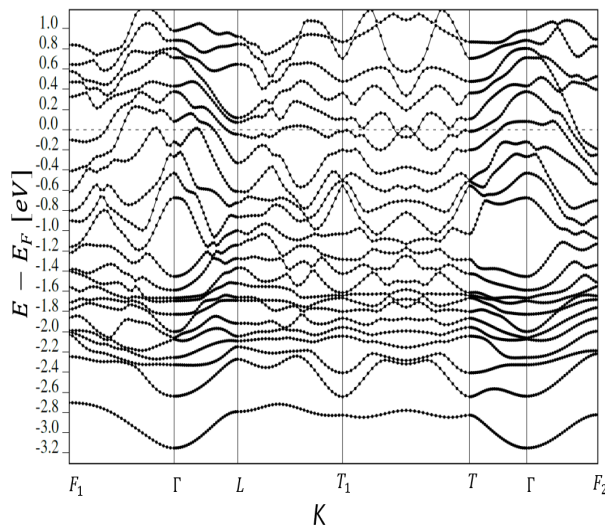


Figura 4.18: Estructura de bandas para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo un átomo de Cobre.

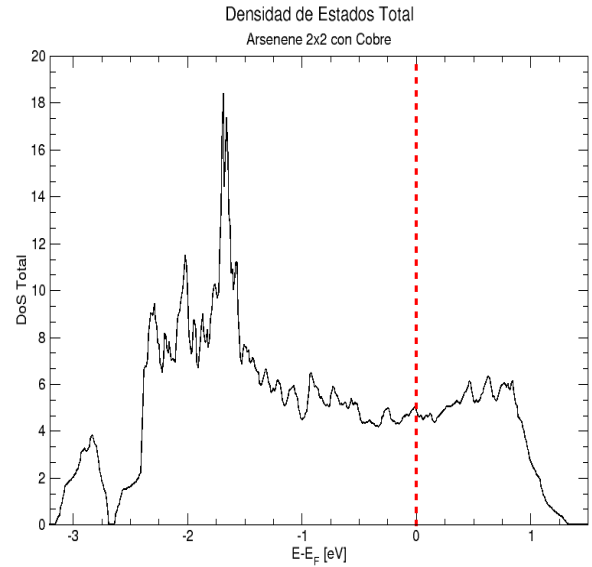


Figura 4.19: Densidad de estados para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo un átomo de Cobre.

La adsorción del átomo de Cobre modifica la forma de la estructura de bandas y densidad de estados, pero no el comportamiento metálico exhibido por el arseneno. Dicha modificación a las bandas y densidad de estados, es debido a la presencia del átomo de cobre sugiriendo un aumento en los niveles permitidos para los electrones tanto del sistema del arseneno como para los del átomo de cobre. La distancia del átomo de Cu al arseneno después de la relajación estructural, es de  $d=4.098 \text{ \AA}$ ,  $E_F = 1.208 \text{ eV}$ , y mediante la ecuación (4.1), se encuentra que la energía de adsorción para el cobre es de  $E_{ads} = 5,901 \text{ eV}$ . Cabe mencionar que la distancia obtenida después de la relajación estructural es menor a antes de la relajación, la energía de adsorción muestra que existe una interacción entre el arseneno y el átomo de cobre. A continuación se muestra el esquema después de la relajación estructural del arseneno con el cobre.

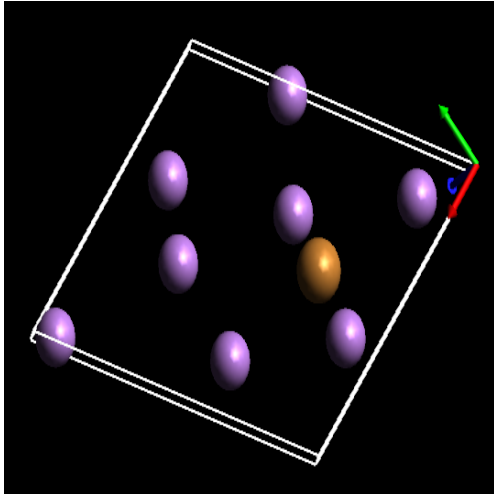


Figura 4.20: Relajación estructural de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con el átomo de cobre, vista desde arriba

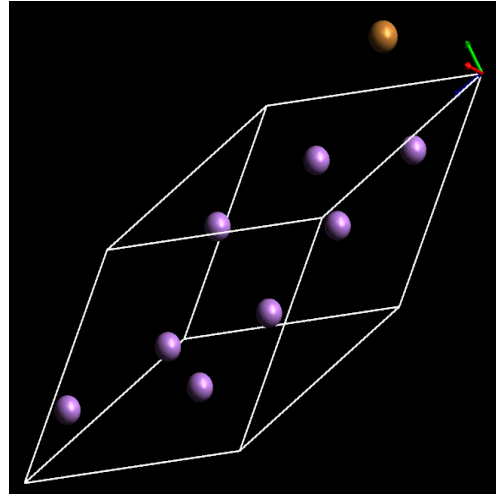


Figura 4.21: Relajación estructural de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con el átomo de cobre, vista lateral

Se prosigue ahora, de forma análoga, para la molécula del monóxido de carbono, cuya distancia es de  $d=4.00 \text{ \AA}$ , se muestran a continuación los esquemas para sistema del arseneno y CO sin relajar.

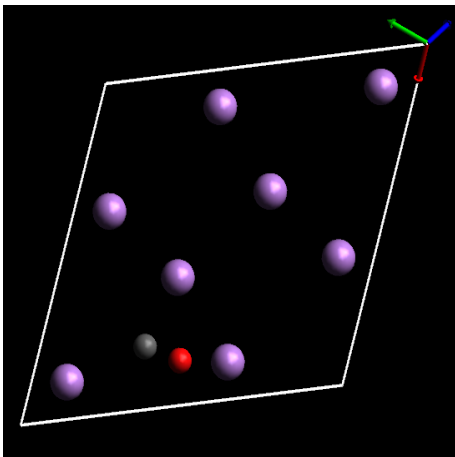


Figura 4.22: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de monóxido de carbono, vista desde arriba

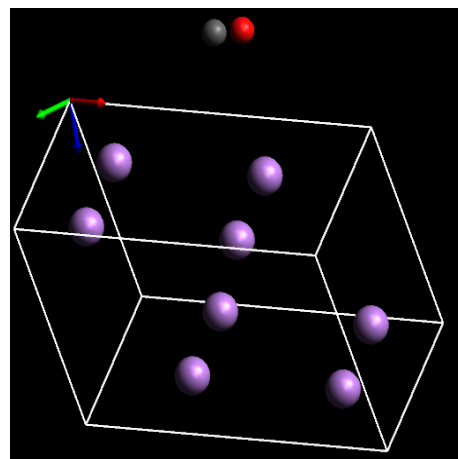


Figura 4.23: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de monóxido de carbono, vista lateral

Obteniendo la estructura de bandas y densidad de estados, como se muestra a continuación:

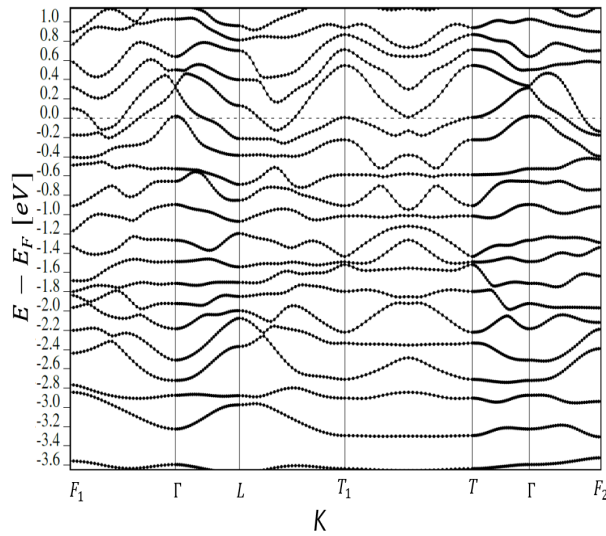


Figura 4.24: Estructura de bandas para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo la molécula de CO.

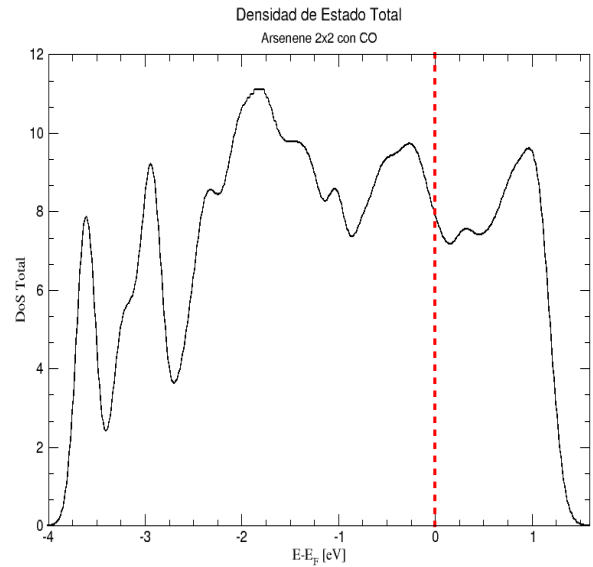


Figura 4.25: Densidad de estados para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo la molécula de CO.

De forma similar a los sistemas anteriores, el comportamiento metálico del arseneno se conserva aún con la presencia de la molécula de CO; se encuentra que la distancia de la molécula de CO al arseneno es  $d=4.300 \text{ \AA}$ ,  $E_F = 1.105 \text{ eV}$  y energía de adsorción  $E_{ads} = 2.321 \text{ eV}$ ; además, la estructura de bandas y densidad de estados se modifican en presencia de ésta molécula. Cabe mencionar, a pesar de que la distancia de la molécula aumentó, tiene una energía de adsorción más baja en comparación con el átomo de Cu, a continuación se muestran los esquema de la estructura relajada.

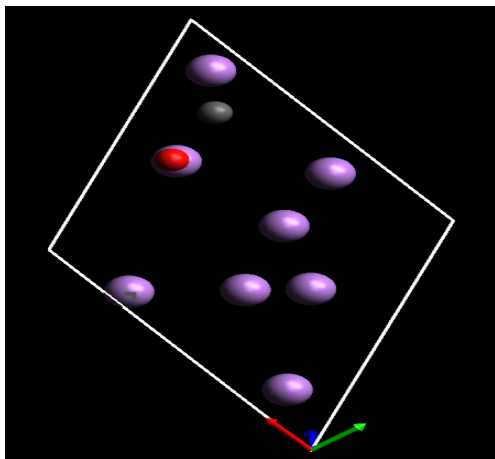


Figura 4.26: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de monóxido de carbono, vista desde arriba

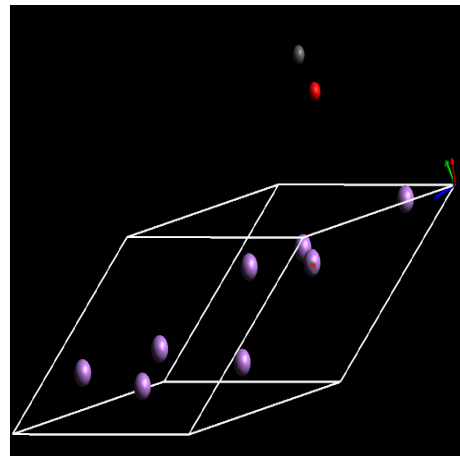


Figura 4.27: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de monóxido de carbono, vista lateral

Nótese que a pesar que la molécula de monóxido de carbono, pareciera alejarse del arseneno, la energía de adsorción  $E_{ads}$  es pequeña sugiriendo una fuerte interacción y

por lo cual ocasiona que esta molécula rote, 4.27. Por último, se procede a la adsorción de la molécula de dióxido de carbono, la distancia de dicha molécula al arseneno es  $d=2.600 \text{ \AA}$ , a continuación se presentan los esquemas del sistema sin relajar.

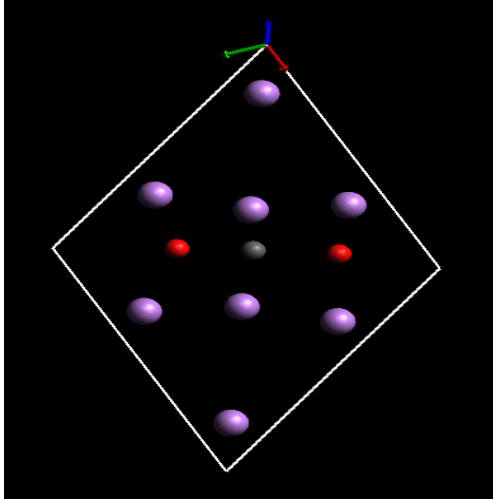


Figura 4.28: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de dióxido de carbono, vista desde arriba

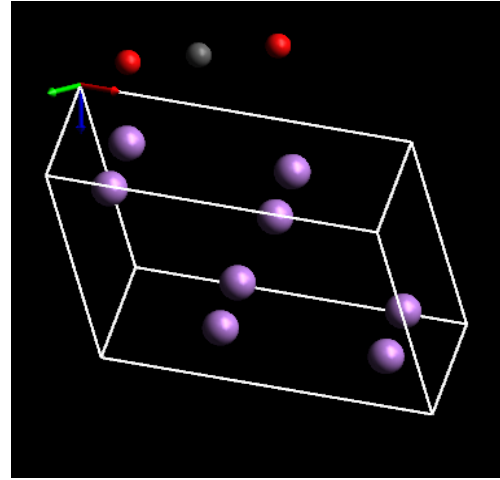


Figura 4.29: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arseneno con la molécula de dióxido de carbono, vista lateral

Procediendo de forma similar a los ejemplos anteriores, se encuentra que la distancia de la molécula de dióxido de carbono al arseneno es  $d=4.400 \text{ \AA}$ ,  $E_F = 1.476 \text{ eV}$ , una energía de adsorción  $E_{ads} = 16,544 \text{ eV}$ , la estructura de bandas y densidad de estados se presenta a continuación.

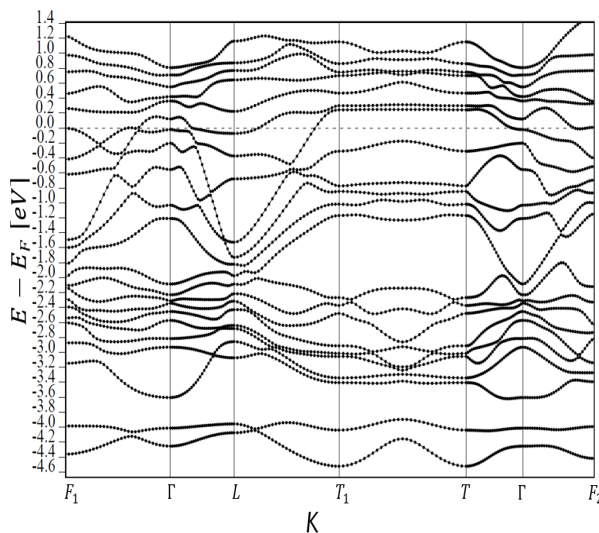


Figura 4.30: Estructura de bandas para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo la molécula de CO.

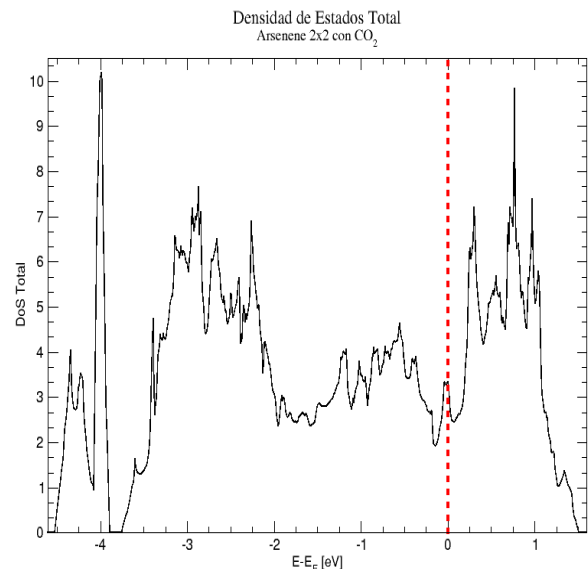


Figura 4.31: Densidad de estados para el arseneno prístino  $2 \times 2$  adsorbiendo la molécula de CO.

Nótese que, la molécula de dióxido de carbono tiende a alejarse del arseneno sin que haya alguna rotación, además la energía de adsorción es la más grande de todos nuestros

sistemas, sugiriendo que el arseneno no tiende a adsorber a dicha molécula. Por otro lado, la estructura de bandas y densidad de estados se modifican drásticamente, en comparación con nuestros anteriores sistemas, sugiriendo que la interacción entre el sistema del arseneno y  $\text{CO}_2$  es repulsiva. A continuación se muestran los esquemas del sistema relajado estructuralmente.

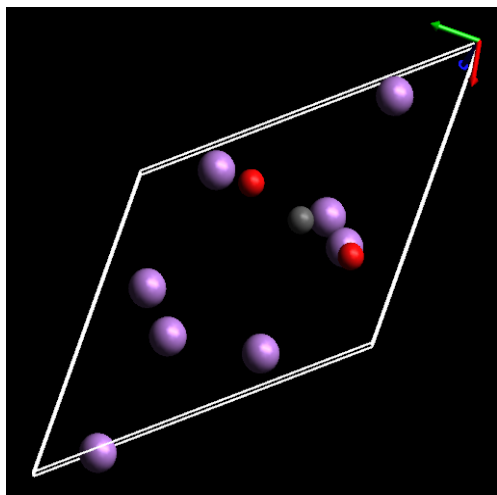


Figura 4.32: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arsenene con la molécula de  $\text{CO}_2$ , vista desde arriba

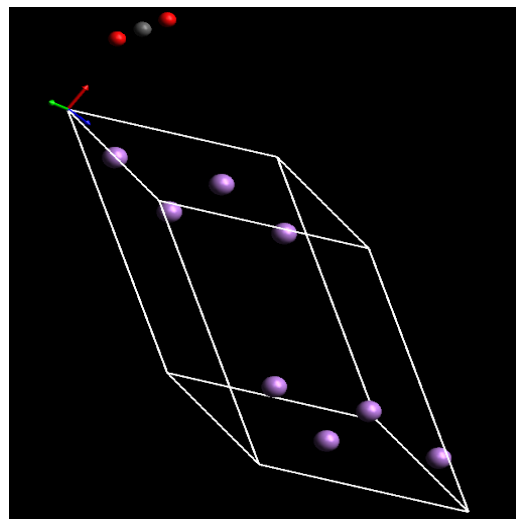


Figura 4.33: Estructura de la súper celda  $2 \times 2$  de arsenene con la molécula de  $\text{CO}_2$ , vista lateral





## Conclusiones

Para el sistema arseneno gris, los cálculos de estructura de bandas, densidad de estados tanto para la celda unidad como para la súper celda  $2 \times 2$ , muestran un comportamiento metálico; es decir, posee una buena conducción principalmente eléctrica, debido a que la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción es 0 eV, en otras palabras, no tiene brecha prohibida (gap). La súper celda prístina  $2 \times 2$ , también podría exhibir excelentes propiedades térmicas, por otro lado, no se descarta que las fases recientemente identificadas [18, 7] exhiban excelentes propiedades electrónicas.

Por otro lado, la estructura de bandas, densidad de estados y energía de Fermi ( $E_F$ ) para la súper celda  $2 \times 2$ , se ven drásticamente modificadas en la adsorción de un simple átomo, como se vio anteriormente con el Cu y Ni, a pesar de esto, el sistema se sigue comportando como un metal, pues no se encuentran gaps; por otro lado, las energías de adsorción indican, para el caso del átomo de Cu, que el sistema del arseneno sugiere ser buen adsorbente de este átomo, para el caso del Ni no se sabe, ya que no se tiene convergencia en la energía total del sistema, lo que sugiere más estudios futuros al respecto. Las estructuras de bandas, para ambos sistemas (Cu y Ni) con arseneno, muestran un cambio drástico en ellas, esto puede ser debido al desdoblamiento de los niveles atómicos con lo cual, los electrones están menos amarrados a la coraza iónica. En conclusión particular, nuestros resultados sugieren que el arseneno puede adsorber algunos metales de transición, cuyo potencial aplicación estaría en sensores, por ejemplo, metales pesados.

Por otro lado, la estructura de bandas y densidad de estados, en la adsorción de los gases de efecto invernadero, CO y CO<sub>2</sub>, también las modifica de forma drástica, pero tampoco cambia la naturaleza metálica del arseneno. Cabe mencionar, que el arseneno muestra que posee una buena adsorción de la molécula de CO, con lo cual existe la posibilidad de novedosos dispositivos o sensores de dicha molécula. Finalmente, con los resultados mostrados en el presente trabajo, se puede concluir que la monocapa de arseneno prístino tiene un comportamiento totalmente metálico para un sistema pequeño,  $1 \times 1$  al igual que el sistema de súper celda; además posee buena adsorción de

átomo metálicos y molécula de CO, sus posibles aplicaciones en sensores, dispositivos electrónicos, térmicos y termoelectrónicos, abren toda una gama de posibles dispositivos novedosos para el aprovechamiento del comportamiento metálicos del arseneno.

## 5.1. Proyectos futuros

Tal como se mencionó anteriormente, la monocapa de arsenene gris prístino tiene un comportamiento metálico, al igual que las súper celdas, para intentar modificar dicho comportamiento, así como ver la adsorbancia de otros simples átomos y moléculas, se podría optar por cálculos de primeros principios con arsenene dopado, siendo el nitrógeno un fuerte candidato, debido a que este elemento es el que mayormente se encuentra en nuestra atmósfera. Además, de explorar las nuevas fases del arsenene, estudiar la estructura de bandas y densidad para unas pocas capas de arsenene con y sin dopaje; además de otros estudios como son propiedades ópticas e hibridación.

## Bibliografía

- [1] Roxana Mitzayé del Castillo and Luis Enrique Sansores. Study of the electronic structure of ag, au, pt and pd clusters adsorption on graphene and their effect on conductivity. *Eur. Phys. J. B.*, 88:248, 2015.
- [2] Richard Feynman. *There's plenty of room at the bottom*. Conferencia en el MIT, Visitado: Julio 2020.
- [3] Kai Yang, Lianzhu Feng, and Zhuang Liu. Stimuli responsive drug delivery systems based on nano-graphene for cancer therapy. *ELSEVIER*, 105:228–241, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.05.015>.
- [4] Yuri Bonder Grimberg. *Estudio ab-initio de Silicio Poroso Birrefringente*. 2004.
- [5] José Ángel Castellanos Reyes. *Estudio ab-initio de los efectos de la oxidación en propiedades de silicio poroso*. 2015.
- [6] Xiao-Juan Ye, Gui-Lin Zhu, Jin Liu, Chun-Sheng Liu, and Xiao-Hong Yan. Monolayer, bilayer and heterostructure arsenene as potencial anode materials for magnesium-ion batteries: A first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, 123:15777–15786, 2019.
- [7] Minglei Sun, Sake Wang, Yanhui Du, Jin Yu, and Wencheng Tang. Transition metal doped arsenene: a first-principles study. *Applied Surface Science*, 389:594–600, 2016.
- [8] <https://www.quantum-espresso.org/>.
- [9] Gustavo Meléndez Valentin. *Automatización de hornos para tratamientos térmicos con tecnología Arduino*. Facultad de Ciencias, UNAM, 2018.
- [10] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [11] Philip Rousell Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.

- [12] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morosov, and A.K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNEAS*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O’Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley.  $c_{60}$ :buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [14] Raúl Arturo Espejel Morales. *Estudio de las propiedades electrónicas, elásticas y vibracionales de nanotubos dopados con nitrógeno y boro*. Tesis doctoral, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2014.
- [15] Alan Miralrio, Luis E Sansores, Bruce King, and Alvaro Muñoz-Castro. C<sub>50</sub>cl<sub>10</sub>, a planar aromatic fullerene. computational study of <sup>13</sup>C-NMR chemical shift anisotropy patterns and aromatic properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(41):26325–26332, 2018.
- [16] Isadora Berlanga Mora. *Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D*. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [17] Emilye Rosas Landa Loustau, Jesús A Del Río, Julia Tagüeña-Martínez, Luis E Sansores, and Rocío Nava. Ab initio simulations of p-type porous silicon nanostructures. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(1):1–6, 2013.
- [18] Pratap Vishnoi, Madhulika Mazumber, Swapan K. Pati, and C. N. R. Rao. Arsenene nanosheets and nanodots. *New J. Chem.*, 42:14091–14095, 2018.
- [19] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 3 edition, 12 1968.
- [20] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [21] Yépez Mulia Enrique & Yépez Martínez Miztli Y. *Mécanica Analítica*. Las Prensas de Ciencias, 2012.
- [22] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim, Cambridge, 2004.
- [23] Norberto Daniel Lanzillotti Kimura. *Dinámica de fonones acústicos en multicapas nanométricas*. Tesis doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2010.
- [24] Adrián P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. 1993.

- [25] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116:287–294, 1959.
- [26] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Physical Review*, 64, No. 4:1046–1097, 1992.
- [27] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0. <http://avogadro.cc/>.
- [28] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal Cheminformatics*, 4:17, 2012.
- [29] H Eckardt, L Fritsche, and J Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14(1):97, 1984.