



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología



**Cálculo de *Primeros Principios* de las Propiedades Electrónicas y
Ópticas de Sistemas de Baja Dimensionalidad (Nanopartículas) de
InP**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta

Diego Paul Gutiérrez González

Dirigido por:

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Dr. Rito Daniel Olguín Melo

Dra. María Lucero Gómez Herrera

Presidente

Dr. Rito Daniel Olguín Melo

Secretario

Dr. Julio Gregorio Méndez Álvarez

Vocal

Dr. José Alonso López Miranda

Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre, 2019

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

El efecto del confinamiento cuántico es uno de los fenómenos físicos más importantes que determina el comportamiento en *materiales de baja dimensionalidad*. Entre los más estudiados en los últimos años, los nanocristales semiconductores o *puntos cuánticos*, cuyas propiedades de emisión están en función al tamaño del cristalito, han abierto un potencial campo de aplicaciones desde la ciencia de los materiales para eficientes arreglos de celdas fotovoltaicas, hasta la biología molecular en métodos de diagnóstico y entrega controlada de fármacos.

Utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**) en la aproximación **LDA**, se calculó la estructura electrónica de puntos cuánticos de Fósforo de Indio (**InP**). Para asegurar la transferibilidad de nuestra aproximación, se determinaron las propiedades estructurales, electrónicas y dispersión de fonones en la condición de *volumen*. Posteriormente, se modelaron nanocristales con geometría esférica de InP de entre 0.80 a 1.80 nm de diámetro. Se estudio la evolución de la estructura electrónica a partir de la densidad de estados y la densidad de carga $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de los estados **HOMO** y **LUMO**.

(**Palabras clave:** Punto Cuántico, primeros principios, DFT, estructura electrónica, energía de banda prohibida).

Por todo el amor, a mis padres.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Agradecimientos

Agradezco a la **Universidad Autónoma de Querétaro** por brindarme el privilegio de la educación pública; desde un lugar dónde poder estudiar, sentirme seguro, dónde poder compartir los mejores momentos de aprendizaje e inspirarme a ser un mejor ser humano. Gracias por forjarme una **identidad**, un sentido de pertenencia y de la maravillosa capacidad de soñar y creer en las generaciones de jóvenes que luchamos, día con día, por un mejor país. Pero, sobre todo, por ser una segundo hogar en mi vida, una lugar dónde he recorrido por más de 5 años y, me ha ofrecido dos bienes invaluable: el conocimiento y la autonomía.

Agradezco a las instituciones públicas por proporcionarme los medios para llevar a cabo este proyecto de investigación; al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**, por el financiamiento de este proyecto de investigación (Proyecto No.240908) permitiéndome que se llevará a cabo y que pudiésemos participar en encuentros nacionales e internacionales. Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (**CINVESTAV**) en las unidades Zacatenco y Querétaro de los departamentos de Física y Ciencia de Materiales, por brindar las instalaciones, fuentes de consulta y materiales durante la realización del proyecto.

De la misma, dirijo mis agradecimiento a **ABACUS-CINVESTAV**, **CONACYT** grant **EDOMEX-2011-COI-165873**, por brindar el recurso computacional y la asistencia técnica durante el proyecto.

Agradezco profundamente a la Dra. María Lucero Gómez Herrera. Su presencia ha sido fundamental en mi vida; desde el comienzo de la licenciatura siempre creyó en mí y me inspiró en conseguir lo imposible, no importará el tiempo, las herramientas y el lugar: siempre hay que entregar lo mejor de sí. Gracias por su apoyo, orientación y paciencia en los momentos turbios y también, en aquellos capítulos de éxito y felicidad. Siendo, siempre, un ejemplo de dedicación y disciplina profesional. Usted me ayudó a apreciar las bondades de la física y con ello a definir mi trayectoria.

Externo mis agradecimientos al Dr. Rito Daniel Olguín Melo, quién me brindó la valiosa oportunidad de guiarme en este proceso; me enseñó a cuestionar cada paso y a ser concreto y objetivo en mi búsqueda, sin perderme en la enorme escenario que representa la estructura electrónica de la materia. Gracias por su bondad, tiempo y dedicación en aclarar momentos de confusión, corregir y compartir el conocimiento: *se debe pensar y aprender con simplicidad*.

Agradezco, el gran apoyo del Dr. Julio Méndoza Álvarez. Me enseñó a ser analítico y eficiente, a ser concreto y disciplinado. Usted representa la eficiencia y dedicación, siendo un máximo referente en la física experimental mexicana. Me ha inspirado a hacer investigación de calidad y a trabajar por un mejor país.

Por otro lado, quiero agradecer a mis amigos de profesión, a pesar de la distancia, siempre había buenos momentos que contar. Especialmente, agradezco a mi amigo Juan José Ortiz Estrada. Hemos compartido grandes y malos momentos. Gracias por estar ahí.

Una etapa fructífera en mi trayectoria universitaria, fue la oportunidad de representar a mi universidad, en el selectivo de la disciplina de atletismo. En esta etapa, aprendí que, la perseverancia y la disciplina, junto a una mente enfocada y un corazón noble, es capaz de sacudir y destruir tus propios límites, hasta el punto que, con el último aliento, puedes pronunciar: *lo logré*.

Agradezco a mi entrenador, el Lic. Jesús Loyo Nasta, usted me proporcionó las agallas para creer mi, me hizo paciente y a confiar en el proceso. A no desespérer en los momentos de máxima tensión y, por supuesto, a no dejar que mis miedos destrozaran mis fortalezas. Gracias por tanto, *Coach*.

De la misma forma, agradezco a mis amigos de pista y de vida: A Moisés, por su pasión y jovialidad. A Santiago, por su coraje y, sobre todo, por su entrega y bondad. A Eduardo, por su inalcanzable perseverancia y disciplina. A Mijael, por su tenacidad y dedicación. A Ana Victoria, por su entrega y valentía. A Paulina, por su calidez y entrega. Y a Joaquín, por su espíritu noble. Gracias por ser parte de mi vida y, por supuesto, por tantos aprendizajes, *siempre seremos UAO*.

Finalmente quiero agradecer a mi hermanos, abuelita y padres. *Fernada*, eres la personas más talentosa e inteligente, la clave está en que tú lo asimiles. Recuerda que siempre estaré contigo. A Felipe, tu dedicación te llevarán a grandes lugares; debes aprender a creer en ti.

Gracias, abuelita, siempre agradeceré su bondad y preocupación, te quiero tanto. Agradezco a mis padres: ustedes son mi motor y mi máxima inspiración. Gracias por todos el sacrificio, paciencia y amor. Mis logros serán siempre para ustedes. Los amo.

Índice general

Capítulos	Página
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	4
1. Introducción	5
2. Fundamentos Teóricos	8
2.1. Métodos <i>Ab-Initio</i>	8
2.1.1. <i>Principio Variacional Lineal</i>	10
2.1.2. Aproximación Hartree-Fock	12
2.1.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)	13
2.1.4. Método de <i>Muchos Cuerpos</i>	20
2.2. Simetría Cristalina	21
2.2.1. Grupo Translacional $\{T\}$	22
2.2.2. Grupo Puntual $\{P\}$	30
2.3. Estructura Electrónica	30
2.3.1. Teoría del Pseudopotencial	31
2.3.2. Pseudopotenciales de Norma Conservativa	35
2.3.3. Estructura Electrónica de Semiconductores III-V	37
2.4. Estructura Electrónica de Semiconductores Nanoestructurados	41
2.4.1. Transiciones Ópticas en Nanocristales	44
3. Hipótesis y Objetivos	46
3.1. Justificación	46
3.2. Hipótesis	46
3.3. Objetivos	47
3.4. Objetivo General	47
3.5. Objetivos particulares	47
4. Metodología	48
4.1. Sistema InP en volumen	50
4.1.1. <i>Optimización</i>	50
4.1.2. <i>Estructura Electrónica</i>	52

4.2. Sistemas de baja dimensionalidad de InP: <i>Nanocristales</i>	55
4.2.1. Aspectos Generales	55
4.2.2. Método de Supercelda	56
4.2.3. Pasivación de superficie en Nanoestructuras	58
4.2.4. Cálculo de Fuerzas	60
5. Resultados y Discusión	64
5.1. InP en <i>volumen</i>	64
5.1.1. Propiedades Estructurales	64
5.1.2. Estructura Electrónica	66
5.1.3. Dispersión de bandas de Fonones	71
5.2. InP: Sistemas de baja dimensionalidad	74
5.2.1. Relajación Estructural	74
5.2.2. Estructura Electrónica	77
6. Conclusiones	85

Índice de figuras

2.1. Primera Zona de Brillouin (PZB) de la red cuadrada de lado a . El vector \mathbf{k}' puede ser trasladado a la primera zona $\mathbf{k}' + \mathbf{G}$. El vector de onda en el punto A , sobre la zona frontera, es llevado por \mathbf{G} a A' , en la frontera opuesta de la misma zona. Ambos puntos son idénticos en PZB al estar conectados por un vector de red recíproco (\cdot)	25
2.2. Ejemplo de la construcción de una onda de Bloch, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$: a partir de una función con la periodicidad del cristal $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ y una función de onda de prueba $\cos(\mathbf{k}x + \delta)$ (gráficos superiores, respectivamente). El producto, $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})\cos(\mathbf{k}x + \delta)$, es una función de onda que satisface al teorema de Bloch (41).	26
2.3. En el esquema del <i>electrón libre</i> , la relación $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m$ es ilustrada en la zona reducida de Brillouin (PZB). Esta construcción es útil, ya que da una idea de la estructura de bandas de un cristal. Un potencial del cristal $U(\mathbf{x})$ introduce regiones prohibidas (<i>band gaps</i>) en las fronteras de esta zona (puntos A y A') y en la región central (en C) (63).	29
2.4. Transformación de una matriz Hamiltoniana cuando se expresa en una base de funciones de Bloch. Cada bloque de dimensión $n_f \times n_f$ (donde n_f es el índice para cada banda) representa un grupo irreducible sobre un sólo punto \mathbf{k} . En cada <i>submatriz</i> , hay un sistema de n_f -ecuaciones que difieren por los coeficientes $\{C_{(\mathbf{k}-\mathbf{G}''n)}\dots\}$ para cada eigenvalor (40; 37).	30
2.5. Estados de valencia y potencial coulombico en un cristal (45) . . .	32
2.6. (a) Dependencia espacial de la función de onda <i>interna</i> $\psi_{\mathbf{k}}^e(\mathbf{r})$. Se aprecia $\text{Re } \Psi$ a lo largo de la posición de los iones. La envolvente es senoidal, con una longitud de onda $\lambda = 2\pi/\mathbf{k}$. Entre los sitios de red, la función de onda es pequeña. (b) Dependencia espacial de la función de onda de <i>valencia</i> $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$: presentan mayores oscilaciones atómicas en la región nuclear y no desaparece entre los sitios de red (38).	33

2.7. Esquema que muestra la sustitución de la función de onda completa $\psi(\mathbf{r})$ y el potencial nuclear $V(\mathbf{r})$ por la <i>pseudo-función</i> $\psi^{\text{PS}}(\mathbf{r})$ y el pseudopotencial $V^{\text{PS}}(\mathbf{r})$ (50).	35
2.8. Esquema de la función de valencia del orbital 3s cerca del núcleo (la cual es ortogonal a los estados 1s y 2s). <i>Izquierda</i> . Representación de la región suave de la función de los estados de valencia que ha sido definida por la ecuaciones en la aproximación OPW . <i>Derecha</i> . <i>Pseudofunción</i> suave que satisface la condición de norma conservativa (13).	37
2.9. Evolución de los orbitales s y p en las bandas de conducción y de valencia en un semiconductor. E_{F} es el nivel de Fermi (26).	38
2.10. celda Unidad tipo Blenda de Zinc (ZB) y la fase tetraédrica a primeros vecinos (100).	39
2.11. (<i>Izquierda</i>). Estructura de bandas del Fósforo de Indio (InP) y (<i>Derecho</i>) Densidad de Estados Parcial (PDOS) calculada por el método Pseudopotencial (el pseudopotencial empleado ha sido construido bajo el procedimiento de Troullier y Martins, por Capterley, Perdew A. y Wang con LDA (60)).	40
2.12. Fenómeno de confinamiento cuántico en el punto cuántico. Una disminución en el tamaño de partícula, aumenta el valor de la energía prohibida E_g , permitiendo una amplio espectro de emisión (83).	41
2.13. Densidad de estados (DOS) de los niveles energéticos en estructuras semiconductoras a medida que disminuye la dimensionalidad (3D, 2D, 1D y punto cuántico) (83).	43
2.14. A (escenario atómico) : representación de la combinación lineal de orbitales $ s\rangle$ y $ p\rangle$. 1 . Cuando dos orbitales del mismo valor de \mathcal{L} se mezclan (dos estados $ s\rangle$ o dos $ p\rangle$), la función de onda resultante no contiene un momento dipolar total ($\Delta\mathcal{L} = 0$). 2 y 3 : La combinación de un estado $ s\rangle$ y $ p\rangle$ da como resultado una función de onda asimétrica con un momento dipolar ($\Delta\mathcal{L} = 1$) (28). B y C (versión molecular; un arreglo unidimensional de orbitales atómicos) : Representación de los dipolos individuales (flechas pequeñas) y el dipolo resultante (suma de las especies individuales) que surge cuando los orbitales atómicos VB se mezclan con los orbitales CB para la transición interbanda $1\text{S}_{\text{h}} \rightarrow 1\text{S}_{\text{e}}$. (<i>Comentario</i> : La dirección del dipolo individual puede deducirse de la imagen. En B la transición óptica es permitida (formación de un dipolo total). Mientras que en (C) los dipolos individuales se cancelan y no hay transición (83).	44
2.15. Espectro de absorción de puntos cuánticos de PbSe sobre un rango de diámetro entre 4 a 6 nm. El espectro se modificada a mayores energías cuando el punto cuántico disminuye. Algunas transiciones diferentes dentro del espectro se indican sobre el espectro magenta (6 nm) (83).	45

4.1. Nanoestructuras no relajadas de InP con estequiometría 1:1 entre las especies In y P . De acuerdo a $(\text{InP})_{\mathbf{x}}\text{H}_{\mathbf{y}}:(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = (6, 20), (13, 30), (18, 40), (34, 70), (66, 130)$ (de izquierda a derecha) con diámetros de 0.830, 1.074, 1.480 y 1.844 nm, para cada NC, respectivamente.	55
4.2. Optimización del tamaño de la base de ondas planas (E_g en Hartree.) de cuatro nanoestructuras en referencia a la diferencia energética entre cada tamaño. El valor óptimo para las primeras dos nanoestructuras ($(\text{InP})_6\text{H}_{20}$ y $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$) y el resto fue de 30 y 55 Hartrees, respectivamente.	56
4.3. Función que obedece las Condiciones de Frontera Periódicas (CFPs) sobre las diferentes réplicas. Utilizando la aproximación de la Transformada de Fourier, la función resultante es la superposición de Gaussianas repetidas periódicamente (81).	57
4.4. Convergencia de la energía total $E_{tot}(\mathbf{L})$ con respecto al tamaño (\mathbf{L}) de la supercelda cúbica simple (CS) para cada nanoestructura. De acuerdo a Makov y Payne (80), esta convergencia retiene el comportamiento de la siguiente función $E(\mathbf{L}) = E_0 + \frac{B}{L^3} + \frac{C}{L^5}$	58
4.5. Estructura de un Punto Cuántico (PC) . (A) Evolución de la estructura electrónica de un material semiconductor en volumen a un punto cuántico de diferentes tamaños. (B) Enlaces rotos en la superficie del PC que introducen estados energéticos en la banda de energía prohibida, E_g . (C) Interacción de los átomos superficiales con los agentes de pasivación (átomos hidrogenoides); éstos remueven los estados fuera de E_g . (D) Diferentes especies que recubren la superficie del nanocrystal (79).	59
4.7. Isosuperficie de la densidad de carga de la nanoestructura con la apropiada pasivación de superficie de $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$ inmersa en la supercelda.	62
5.1. Energía total libre E_0 (Ry) como función del volumen de la celda unidad (Å^3) para la estructura tipo Zinc-blenda del semiconductor InP en volumen. Se usaron las aproximaciones LDA (izquierda) y GGA (derecha) sobre el cálculo DFT (puntos) y un ajuste usando la ecuación de estado de Murnaghan (línea continua).	65
5.2. Izquierda: Primera zona de Brillouin de la estructura ZB para el Fósforo de Indio (100).	67
5.3. Izquierda: Estructura de bandas calculada para el InP, mostrando la naturaleza de semiconductor de banda directa con un band gap (E_g) de 0.4219 eV y derecha: Densidad Total y Parcial de Estados y del InP (en volumen) bajo la aproximación LDA	67
5.4. Estructura de bandas calculada con la aproximación LDA y mBLDA , mostrando una mejora en el band gap de energía de 0.4219 a 1.176 eV, respectivamente.	70

5.5. Densidad Parcial de Estados calculada con la aproximación LDA y mBLDA	70
5.6. Cálculo de dispersión de fonones comparando con valores experimentales (111, 26, 100) (izquierda) y (derecha) densidad parcial de fonones del InP en volumen usando la aproximación LDA	72
5.7. Conjunto de imágenes periódicas impuestas por las CPs del punto cuántico. Tamaño de la supercelda L , y distancia entre cada réplica d_{vacío}	74
5.8. Nanoestructuras relajadas de InP con estequiometría 1:1 entre las especies In y P . De acuerdo a $(\text{InP})_x\text{H}_y : (x, y) = (6, 20), (13, 30), (18, 40), (34, 70), (66, 130)$ (de izquierda a derecha) con diámetros de 0.830, 1.074, 1.480 y 1.844 nm, para cada NC, respectivamente.	76
5.9. Mapa de contorno de la densidad electrónica para la nanoestructura $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$ sobre la dirección [110].	77
5.10. Longitudes de enlaces superficiales e interiores optimizados en el punto cuántico.	77
5.11. A partir de la teoría desarrollada por Slater y Koster (72), Coulson, et al. (73), para sistemas con hibridación sp^3 , es posible formular la estructura electrónica de cristales a partir de una base de orbitales moleculares entre los primeros átomos vecinos: un conjunto de orbitales sigma σ constituyen a HOMO, mientras σ^* , estados de antienlace, forman a LUMO. La mínima base contiene tres orbitales P y un S ; estas bandas tienen la estructura de Bloch $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathcal{X}_\mu(r)$	79
5.12. Densidad de Estados Parcial de nanoestructuras mostrando la variación de los niveles HOMO y LUMO con respecto a la energía de la brecha prohibida, E_g	80
81figure.caption.47	
5.14. Arriba: Densidad de estados parcial para $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$. Para el caso del estado HOMO se observa una combinación lineal de estados p con la mayor contribución del P, y le sigue, en menor medida, del In. La distribución espacial de carga $ \psi(\mathbf{r}) ^2$ de este orbital molecular (a,b) indica la localidad del estado p como dos lóbulos que rodean a los átomos de P, y una apreciable densidad electrónica sobre el In. Ahora, para el LUMO , $n(\mathbf{r})$ (figuras c,d) adquiere una deslocalización dentro y fuera del NC, y algunas regiones esféricas centradas sobre especies de In, correspondiendo al estado s . Esto permite sugerir la transición óptica más probable como $1S_h \rightarrow 1S_e$ entre el orbital p y s del P e In, respectivamente.	82

5.15. Arriba: A partir de DOS , en la parte superior del HOMO se observan dos <i>multipletes</i> con naturaleza del orbital <i>p</i> que pertenecen al P e In (en orden de peso de contribución), y una importante aparición del estado <i>d</i> que se extiende desde -14 eV . Estos estados corresponden a los niveles <i>3p</i> del P y <i>5p</i> y <i>4d</i> del In. Estudiando $ \psi(\mathbf{r}) ^2$ de el estado de valencia (a,b), se observan los lóbulos en hibridación con carácter <i>p</i> centrados en los átomos P (etiquetados en a), con una ligera deslocalización sobre algunos átomos de In internos (la posible contribución de los orbitales <i>p</i> y <i>d</i> del In)). No hay presencia de carga sobre la superficie. En LU-MO , algunos estados con carácter <i>s</i> y <i>p</i> del In se encuentran en el primer rango energético de DOS ; una distribución de carga con simetría esférica y en forma de lóbulo confirma la presencia de estos estados (en las figuras c,d). Sin embargo, es apreciable una gran cantidad de carga deslocalizada de este orbital molecular en el NC	83
5.16. Derecha: Función de onda localizable (Elf) de la nanoestructura (InP) ₃₄ H ₇₀ revela la naturaleza covalente del enlace molecular entre P e In: lóbulos en los átomos de P orientados hacia los orbitales <i>s</i> del In (altamente localizables). Además, la función de onda de los enlaces terminales P-H muestran la transferencia uno con otro de orbitales (carácter covalente puro). Izquierda: Mapa de contorno de la densidad electrónica.	84

Dirección General de Investigaciones UAQ

Índice de tablas

5.1. Propiedades Estructurales del InP (Unidades: a_0 [Å], B_0 [GaP]) .	66
5.2. Propiedades electrónicas del InP	71
5.3. Frecuencias calculadas y experimentales (Γ) de los modos vibracionales del InP en <i>volumen</i>	73
5.4. Optimización de nanocristales de InP	75
5.5. Nanoestructuras de InP optimizadas	76

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo 1

Introducción

La Nanotecnología, definida como el campo multidisciplinario para controlar y reestructurar la materia a nivel atómico y molecular en el rango de 1 a 100 nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) (1; 21),a permitido el desarrollo de novedosos materiales con propiedades que han revolucionado la ciencia de materiales, la biotecnología y la electrónica del siglo actual (17). La transición de un sólo átomo al comportamiento colectivo de un ensamble molecular es el umbral que la nanotecnología explota.

Se define a un *nanomaterial* como aquel con alguna dimensión o estructura externa, interna, o superficial en el rango de la nanoescala. En base a su geometría, éstos se pueden clasificar (con la apropiada terminología) como nanopartículas, nanoplatos, nanotubos, nanoalambres y nanocristales (o *puntos cuánticos*) (2). Esta amplia variedad de materiales presentan un comportamiento drásticamente diferente a la condición tradicional en *volumen* en que se disponen en la naturaleza. Esto ocurre como consecuencia del aumento en la relación área:volumen (por tanto, de la reactividad química) y de los *efectos cuánticos* que se dan lugar en esta dimensionalidad.

Este último fenómeno físico se vuelve *fundamental* y fascinante en semiconductores nanoestructurados cuando la energía fundamental del electrón es cuantizada en todas las direcciones espaciales, y la función de onda sufre el *efecto del confinamiento cuántico*: dependencia de las propiedades ópticas al tamaño del nanocristal.

Un ejemplo de esto, es el drástico aumento de la **banda prohibida** que suele presentar el semiconductor InP; de 1.35 (cerca a los 918 nm) (3) a 2.93 eV (4) para el sistema en volumen y en nanocristal, respectivamente.

Con lo anterior, es posible reconocer que las propiedades fundamentales de los materiales están dadas por la estructura electrónica, y con ello, por las leyes de la mecánica cuántica.

Es posible estudiar, desde una simple aproximación, el efecto del confinamiento cuántico en el nanocristal con la ecuación de Schrödinger; esto es, considerando el modelo de una partícula dentro de una caja de dimensiones L_x , L_y y L_z (5; 6) y sometida un potencial de confinamiento *rígido* $V(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ (siendo nulo en el

interior y abruptamente grande fuera de la caja) . La solución a la ecuación de Schrödinger es:

$$\psi_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x \mathbf{n}_1}{L_x}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi y \mathbf{n}_2}{L_y}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi z \mathbf{n}_3}{L_z}\right), \quad (1.1)$$

donde el conjunto $\{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3\}$ representa al *número cuántico principal* que toma valores enteros $\{\mathbf{n} = 1, 2, 3, \dots, N\}$ e impone el confinamiento de la función de onda $\psi_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3}$ en las tres dimensiones.

Mientras que los eigenvalores son:

$$\mathcal{E}_{\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{n}_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{\mathbf{n}_1^2}{L_x^2} + \frac{\mathbf{n}_2^2}{L_y^2} + \frac{\mathbf{n}_3^2}{L_z^2} \right). \quad (1.2)$$

Se observa que energía del electrón \mathcal{E} se encuentran cuantizada en las tres dimensiones espaciales.

Un modelo similar fue propuesto por Éfros Al. L. y Éfros A. L. (7), quienes formularon el problema a partir de funciones de onda de *electrones* y *huecos* sometidos a un pozo de potencial esférico y con paredes de altura *infinita*. Esta idea, conocida como la *aproximación de las masas efectivas* (en inglés *Effective Masses Approximation*, EMA) (8). Se observó que el confinamiento de una partícula esférica es proporcional a $1/d^2$ (donde d =diámetro) . Sin embargo, los datos experimentales demuestran una dependencia inversamente lineal al tamaño ($\propto 1/d$).

Una tratamiento *mecánico-cuántico* más *realista* se consigue con la introducción de un potencial esférico *finito* lo suficientemente *profundo* para que el electrón quede confinado (5) en el punto cuántico. La resolución a este problema proporciona los niveles de energía:

$$\{1\mathbf{s}(2), 1\mathbf{p}(6), 1\mathbf{d}(10), 2\mathbf{s}(2), 1\mathbf{f}(14), 2\mathbf{p}(6), \dots\}, \quad (1.3)$$

donde el número dentro de cada paréntesis representa la degeneración (considerando al espín del electrón) de cada estado. Comparando esta serie de eigenvalores con el aquel obtenido para el electrón en un potencial de Coulomb $V(\mathbf{r}) = -e^2/\mathbf{r}$,

$$\{1\mathbf{s}(2), 2\mathbf{s}(2), 2\mathbf{p}(6), 3\mathbf{s}(2), 3\mathbf{p}(6), 3\mathbf{p}(18), \dots\}. \quad (1.4)$$

En efecto, hay una similitud entre los espectros atómicos y los puntos cuánticos esféricos. Por esta razón, algunos autores se refieren al nanocristal como *átomo artificial* (9). Sin embargo, en situaciones más realistas (incluyendo interacciones perturbativas o intensas) el grado de degeneración puede romperse y algunos niveles degenerados pueden *desdoblarse*.

A pesar de que el potencial superficial no es *rígido* sino **finito**, existen interacciones de *muchos cuerpos*, como el intercambio y la correlación que deben añadirse al hamiltoniano del sistema (10, 11). Para considerar esto, se debe resolver la *ecuación de Schrödinger de muchos electrones*. Los diversos marcos para

determinar la función de onda (y por tanto, resolver la ecuación de Schrödinger) de forma exacta, esto es, sin la introducción de algún parámetro experimental (12; 13), son conocidos como métodos de *primeros principios* (o *ab-initio*) y proporcionan la descripción más precisa del comportamiento mecánico cuántico en sistemas de un pequeño agregado a cientos de átomos o moléculas (desde materiales en fase condensada, clusters, interfaces, superficies, etc.) (14). No obstante, determinar la función de onda exacta de sistemas de muchos electrones conlleva un desafío teórico y computacional que no ha sido posible superar.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) ha permitido disminuir la dificultad teórica-computacional que conlleva el calcular la función de onda muchos cuerpo, tratando únicamente a la densidad electrónica, $n_0(\mathbf{r})$ (15).

Su *espíritu* se basa en tratar a la energía total del sistema, como un único funcional de la densidad electrónica $E[n_0(\mathbf{r})]$ (13) a partir de una apropiada transformación de un sistema de N-partículas interactuantes a un conjunto de ecuaciones de *una-partícula* sugerida por Kohn Sham (16).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1. Métodos *Ab-Initio*

El término *Ab-Initio* (o *primeros-principios*) se refiere al estudio de sistemas de *muchos-cuerpos* constituidos por electrones y núcleos, bajo las bases de la mecánica cuántica, sin la introducción de algún parámetro empírico (12), y empleando un hamiltoniano no relativista dentro de la aproximación *Bohr-Oppenheimer* (24).

El hamiltoniano para un sistema de electrones y núcleos sin aproximación alguna se puede expresar,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.1)$$

El conjunto de índices $[i,j]$ e $[I,J]$ se refieren a los electrones de masa m_e , y a los núcleos con cargas y masas $Z_I Z_J$ y M_I , respectivamente. El hamiltoniano incluye las energías cinéticas de electrones y núcleos (primer y cuarto factor) y los efectos de *muchos-cuerpos*, como las interacciones de Coulomb electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo (segundo, tercer y quinto factor, respectivamente) (13).

La masa de los núcleos (*iones*) es, aproximadamente dos órdenes mayor, que la de los electrones (25), por tanto, su movimiento es *retardado* con respecto a los últimos. La frecuencia de vibración de los *iones* en sólidos es menor a $10^{13} s^{-1}$, mientras que la frecuencia electrónica en la mayoría de los semiconductores, es del orden de $10^{15} s^{-1}$. (26). Con esto, el movimiento de los núcleos es *casi estacionario* y experimentan un potencial electrónico *adiabático*. Esta aproximación es conocida como *Adiabática* o *Bohr-Oppenheimer*: el término $1/M_I$ en la ecuación 2.1 es relativamente pequeño, por lo que la contribución de la energía cinética

de los núcleos puede tratarse como una perturbación del hamiltoniano, y todo el conjunto de coordenadas nucleares se mantiene fijo. Por tanto, el hamiltoniano fundamental para la teoría de estructura electrónica es,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II}, \quad (2.2)$$

Adoptando unidades atómicas, $\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$. El operador de la energía cinética \hat{T} es,

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

\hat{V}_{ext} es el potencial actuando sobre los electrones debido a los núcleos,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|), \quad (2.4)$$

\hat{V}_{int} es la interacción electrón-electrón,

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.5)$$

el último término E_{II} es la *interacción clásica* entre los núcleos y otros términos que contribuyen a la energía total del sistema pero que no son esenciales en la descripción de los electrones.

Las diferentes metodologías *ab-initio* pueden ser clasificadas en tres principales grupos:

- **Aproximación Hartree-Fock** (1930 (27)): La función de onda de muchas partículas en el estado fundamental ($\Psi_{k=0}^e$) se expresa como un determinante constituido por estados de *una sola partícula*, conocido como *determinante de Slater* que satisface la condición de *antisimetría* de la función de onda. En esta aproximación, cada electrón experimenta un campo potencial promedio de una nube electrónica (14); sin embargo, no incorpora la *correlación electrónica*, esto es, las interacciones de *Coulomb instantáneas* o *efectos mecánico cuánticos* entre todos los electrones (28).
- **Teoría del Funcional de la Densidad** (1964-65) (29; 30): La energía en el estado fundamental de un sistema electrónico sometido a un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, puede ser expresada como un funcional de la densidad $E[n_0(\mathbf{r})]$ (31). Por tanto, cualquier propiedad puede ser considerada como un *funcional* de la densidad en un estado de mínima energía (13). El problema fundamental de resolver la función de onda *3N-dimensional* (siendo N el número de partículas), se simplifica en conocer a una función tridimensional escalar, $n_0(\mathbf{r})$ (15)

- *Teoría de muchos Cuerpos* (Aproximación **GW**, 1965) (32): Proporciona una descripción del término *cuasi-partícula* a partir de la función de **Green** de una-partícula (**G**) y de su auto-energía (Σ). La complejidad de este método proviene del carácter no **Hermitiano**, ausencia de localidad y dependiente a la energía del operador Σ . Para el cálculo cuantitativo de las energías de excitación en metales, semiconductores y aislantes, esta energía se puede aproximar:

$$\Sigma \approx \mathbf{GW}, \quad (2.6)$$

siendo **W** la interacción de apantallamiento de una *cuasi-partícula* (33).

Estos métodos permiten el estudio de la estructura electrónica de *sólidos*, *superficies*, o *clusters* con el nivel de precisión que ofrecen los modernos métodos computacionales.

Como consecuencia de la gran complejidad que presenta el resolver la ecuación de Schrödinger de muchos-cuerpos, se han empleado algunas aproximaciones de *naturaleza técnica*, como el esquema de un determinante de la función de onda de muchos-cuerpos en la aproximación *Hartree-Fock*, o la representación de una base finita constituida por funciones de una *sola-partícula*.

2.1.1. Principio Variacional Lineal

Séase una función de onda $|\psi_i\rangle$ que satisface las condiciones de fronteras apropiadas; por tanto, el valor esperado del Hamiltoniano para todo estado diferente del estado base, es superior a la energía en el estado fundamental exacto de la energía. Esto es, si se cumple la condición $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$. Por tanto:

$$\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle \geq E_0. \quad (2.7)$$

El principio variacional para el estado fundamental, indica que la energía de una función de onda de *prueba* es mayor al estado base. Ésto es una medida de la calidad de la función de onda con su energía.

- *Problema Variacional Lineal*

Dada una función de onda de prueba $|\psi'_i\rangle$, que depende de un conjunto de parámetros, sea el valor esperado de la energía $\langle \psi'_i | H | \psi'_i \rangle$, una función de tales parámetros.

Se permite una variación lineal de la función de prueba, sí:

$$|\psi'\rangle = \sum_i^N c_i |\phi_i\rangle, \quad (2.8)$$

para un conjunto $\{\phi_i\}$ fijo de N funciones base; por tanto, el problema de encontrar el óptimo conjunto de coeficientes $\{c_i\}$, se puede reducir a diagonalizar

una matriz.

Las funciones base son reales y ortogonales:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.9)$$

Ahora, los elementos matriciales del hamiltoniano sobre la base $\{|\phi_i\rangle\}$ son $(H)_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$, y de condición de que el conjunto 2.8 este normalizado, $\langle \psi' | \psi' \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_i c_i^2 = 1$, el valor esperado de la energia será:

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle = \sum_{ij} c_i c_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij}. \quad (2.10)$$

El problema fundamental es determinar el conjunto de parámetros sobre los cuales $\langle \psi | H | \psi \rangle$ es un mínimo. Dado que los N-parámetros no son independientes, no es posible resolver el siguiente conjunto:

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \psi' | H | \psi' \rangle = 0, \text{ , donde } k = 1, 2, \dots, N. \quad (2.11)$$

Por lo tanto, empleando el *método de Lagrange* para multiplicadores indeterminados:

$$\mathcal{L}(C_1, \dots, c_N, E) = \langle \psi' | H | \psi' \rangle - E(\langle \psi' | \psi' \rangle - 1) = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} - E(\sum_i c_i^2 - 1) \quad (2.12)$$

donde,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0, \text{ , } k = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (2.13)$$

Por lo que, derivando la ecuación 2.12, de acuerdo a 2.13:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_k} = 0 = \sum_i c_i H_{ki} + \sum_j c_j H_{kj} - 2E c_k, \quad (2.14)$$

sabiendo de la simetría del matriz Hamiltoniana, $H_{ij} = H_{ji}$, se tiene:

$$\sum_j H_{ij} c_j - E c_i = 0. \quad (2.15)$$

En notación matricial:

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{Ec} \quad (2.16)$$

Lo cual, es el problema estándar de eivenvalores para la matriz H (34).

2.1.2. Aproximación Hartree-Fock

El espíritu de la teoría **Hartree-Fock (HF)**, equivalente a la aproximación del *orbital molecular*. (34), descansa en describir el estado fundamental de un sistema electrónico a partir de una simple función de onda antisimétrica de partículas no interactuantes. Un **determinante de Slater** introduce estas características: una función de onda de N -electrones que cumple con el requerimiento de antisimetría impuesto por el principio de exclusión de Pauli,

$$\Phi_{i_1 \dots i_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \phi_{i_1}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) & \dots & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \\ \phi_{i_1}(\mathbf{r}_2 \sigma_2) & \dots & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_2 \sigma_2) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{i_1}(\mathbf{r}_N \sigma_N) & \dots & \phi_{i_N}(\mathbf{r}_N \sigma_N) \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Donde $(N!)^{-1/2}$ es el factor de normalización; la dimensión de tal arreglo consiste en N electrones $\{\mathbf{r}_N \sigma_N\}$ ocupando N espín-orbitales $\{\phi_{i_N}\}$. Los renglones y columnas etiquetan a los electrones y a los espín-orbitales, respectivamente. El antisimetría de $\Phi_{i_1 \dots i_N}(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N)$ se manifiesta con un intercambio de renglones (y por tanto, de coordenadas electrónicas) en este determinante de Salter, lo cual cambia el signo del determinante, dos columnas idénticas (dos electrones en el mismo espín orbital) anula al determinante.

Partiendo del hamiltoniano general:

$$\hat{H}(R, r) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{u}_2(i, j) \quad (2.18)$$

donde, $\hat{h}_i(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + v_{ext}(R, r_i)$, que describe el movimiento de un sólo electrón interactuando con todos los núcleos del sistemas y con un campo externo; siendo $\{R, r\}$ el conjunto de coordenas nucleares y electrones. Además:

$$\hat{u}_2(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.19)$$

representa el operador de la interacción de Coulomb *electrón-electrón*.

El valor esperado $E_0 = \langle \Phi_{i_1 \dots i_N} | H | \Phi_{i_1 \dots i_N} \rangle$ del hamiltoniano $H(R, r)$ en el estado $\Phi_{i_1 \dots i_N}$ (*determinante de Slater*) se puede expresar como:

$$E_0 = \langle \Phi_{i_1 \dots i_N} | H | \Phi_{i_1 \dots i_N} \rangle = \sum_i^N \langle \phi_i | h | \phi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \phi_j \phi_i \rangle \right) \quad (2.20)$$

Empleando la técnica de los *multiplicadores de Lagrange* () es posible generar una variación infinitesimal de la función de onda, $\phi_i + \delta\psi_i$, tal que el funcional

$E_0[\phi_i]$ sea un mínimo. En otras palabras, se debe determinar la función ϕ_i , tal que la variación de la energía sea cero, $\delta E_0[\phi_i] = 0$.

La variación de este funcional debe satisfacer la condición de ortonormalidad:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, N). \quad (2.21)$$

Bajo las condiciones estacionarias (cuyo procedimiento es desarrollado detalladamente por Szabo A. y Ostlund N. (34)), se obtienen los *mejores espín-orbitales* que componen el estado fundamental que satisface a un conjunto de **ecuaciones integro-diferenciales no lineales** :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

Analizando cuidadosamente los términos que constituyen la Teoría de Hartree-Fock, el **operador de Coulomb** (\mathcal{J}) que actúa sobre $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{J} \phi_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

representa el potencial electrónico *clásico* $\rho(\mathbf{r}') = \phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')$ generado por los estados $\phi_j(\mathbf{r})$ y *percibido* por $\phi_i(\mathbf{r})$.

Por otro lado, la acción de \mathcal{K} sobre $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{K} \phi_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

es conocido como el **operador de intercambio** (\mathcal{K}), no tiene una interpretación puramente clásica; surge por la naturaleza de antisimetría del determinante de Slater y es un operador no local.

La esencia la aproximación Hartree-Fock es reemplazar el *problema de muchos-cuerpos* por aquel de un *sólo-electrón*, sobre el cual, el término de *interacción electrón-electrón* se trata como un potencial *promedio*. Finalmente, definiendo el operador Fock (\mathcal{F}) de un sólo-electrón como la suma del operador \hat{h} y un *potencial efectivo de un sólo-electrón*, conocido como **potencial Hartree-Fock** (v^{HF}), obtenemos

$$\mathcal{F} = \hat{h}(1) + v^{\text{HF}} \quad (2.25)$$

siendo,

$$v^{\text{HF}} = \sum_i^N (\mathcal{J}_{ij} - K_{ij}). \quad (2.26)$$

2.1.3. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La energía y la función de onda del estado fundamental descrito por el Hamiltoniano **2.1** está determinado por la minimización de la energía total E . Para

un sistema de N -electrones, el potencial externo V_{ext} determina completamente al Hamiltoniano \hat{H} : $v(\mathbf{r})$ define todo el marco nuclear del sistema físico, que con el número de electrones N determina todas las propiedades electrónicas.

El punto de partida para la discusión de **DFT** es el teorema de **Hohenberg y Kohn (HK)**, propuesto en 1964 (). Éste asegura que cualquier sistema *estacionario* de muchas partículas puede ser definido (*completamente*) por la *densidad electrónica* en el estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Es posible interpretar la solución de la ecuación de Schrödinger como una *transformación* entre un conjunto de potenciales externos v , los cuales difieren a lo más de una constante, y el conjunto Ψ de estados fundamentales,

$$v = \{v_{ext} \mid \text{siendo: } v_{ext} \text{ multiplicativo, correspondiendo a } |\Psi_0\rangle \text{ y no degenerado, } v'_{ext}(\mathbf{r}) \neq v_{ext}(\mathbf{r}) + \text{const}\}. \quad (2.27)$$

$$\Psi = \{|\Psi_0\rangle \mid \text{siendo: } |\Psi_0\rangle \text{ el estado fundamental correspondiendo a un elemento de } v, |\Psi_0\rangle^* \neq e^{i\phi} |\Psi_0\rangle, \text{ siendo } \phi \text{ una fase global}\}. \quad (2.28)$$

Denotando a la transformación de v a Ψ como **A**,

$$\mathbf{A} : v \longrightarrow \Psi. \quad (2.29)$$

La densidad del estado fundamental n_0 se puede definir como,

$$n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle \quad (2.30)$$

Ahora, una segunda transformación **B** entre Ψ y el conjunto η de todas las densidades del estado fundamental obtenidas de algún elemento de Ψ ,

$$\eta = \{\eta_0 \mid n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle, |\Psi_0\rangle \in \Psi\}, \mathbf{B} : \Psi \longrightarrow \eta \quad (2.31)$$

La importancia de esta transformación entre **A** y **B** es su carácter **inyectivo**¹ y por tanto, **único**: para un cierto v_{ext} existe un estado $|\Psi_0\rangle$ en Ψ , no hay v_{ext} que relacione a dos elementos de Ψ ; de la misma forma, no hay estado $|\Psi_0\rangle$ que corresponda a dos diferentes potenciales v_{ext} y v'_{ext} que difieran por más de una constante.

- *Prueba:* Suponer que el estado $|\Psi_0\rangle$ es simultáneo para dos potenciales v_{ext} y v'_{ext} , tal que $v'_{ext} \neq v_{ext} + \text{const}$; se deben satisfacer las dos ecuaciones de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}]|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (2.32)$$

$$\hat{H}'|\Psi_0\rangle = [\hat{T} + \hat{V}'_{ext} + \hat{W}]|\Psi_0\rangle = E'_0|\Psi_0\rangle. \quad (2.33)$$

¹Función uno-a-uno: cada elemento del dominio que transforma a un **único** elemento del codominio ()

Substrayendo **2.32** de **2.33**, se obtiene:

$$[\hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext}] |\Psi_0\rangle = [E_0 - E'_0] |\Psi_0\rangle, \quad (2.34)$$

Por tanto,

$$\sum_{i=1}^N [v_{ext}(\mathbf{r}_i) - v'_{ext}(\mathbf{r}_i)] = E_0 - E'_0 \quad (2.35)$$

Manteniendo $N - 1$ de las coordenadas \mathbf{r}_i fijas y el resto libres, la ecuación [3.14] conduce a una contradicción: el miembro derecho es una constante ($E_0 - E'_0$) mientras que se ha supuesto que v_{ext} y v'_{ext} *difieren* por más de una constante; el mapeo \mathbf{A} es único: hay una correspondencia uno-a-uno entre el potencial v_{ext} (más que una constante aditiva en v_{ext}) y el estado $|\Psi_0\rangle$.

Teorema Hohenberg-Kohn:

- Considerando la correspondencia *uno-a-uno* entre el potencial externo v_{ext} en el Hamiltoniano H , el estado fundamental (no degenerado) $|\Psi_0\rangle$, como solución de la ecuación de Schrödinger, y la densidad n_0 asociada a $|\Psi_0\rangle$,

$$v_{ext}(\mathbf{r}) \iff |\Psi_0\rangle \iff n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle, \quad (2.36)$$

v_{ext} , Ψ_0 y n_0 se determinan uno con otro unívocamente. En términos matemáticos: *el estado fundamental es el único funcional de la densidad del estado base, denotado como $|\Psi[n]\rangle$* . Sabiendo que $n_0 \in \eta$:

$$|\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0(\mathbf{r})]\rangle. \quad (2.37)$$

Puede apreciarse que no hay información explícita en v_{ext} requerida para construir $|\Psi_0\rangle$ a partir de n_0 : $|\Psi[n]\rangle$ tiene la misma forma funcional para todos los tipos de sistemas de muchas partículas, desde átomos, moléculas y sólidos. La geometría particular del sistema a considerar está mediado por la estructura de la densidad. Por tanto $|\Psi[n]\rangle$ es universal.

- La existencia de $|\Psi[n]\rangle$ establece que cualquier observable en el estado base es un funcional de la densidad,

$$O[n] := \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle. \quad (2.38)$$

Esto es verdad, en particular, para la energía total del estado fundamental,

$$E[n] := \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle = F[n] + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

$$F[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \quad (2.40)$$

- **Principio mínimo para $E[n]$:** Si n_0 es la densidad en el estado base correspondiente a v_{ext} , para cualquier otra densidad $n'_0(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r})$,

$$E[n_0] < E[n'_0] \iff E_0 = \min_{n \in \eta} E[n]. \quad (2.41)$$

El resultado físico de lo anterior se basa en la reacción de las partículas a un cambio (*arbitrariamente pequeño*) en v_{ext} , para que la energía total se minimice, y su respuesta sea única. Como consecuencia de la localidad del potencial, no habrá modificación de v_{ext} , lo cual no requiere de un reajuste en la función de onda electrónica y, en consecuencia, de la distribución de la densidad. Se pueden citar algunos casos: *sí la carga nuclear aumenta en un átomo, los orbitales se contraen en una forma bien definida; la densidad electrónica en la vecindad del núcleo refleja este cambio de v_{ext} . Si los átomos en una molécula son separados, la función de onda y la densidad siguen este cambio espacial.*

■ *Estados Fundamentales Degenerados*

La existencia de estados base con un grado de degeneración $|\Psi_{0,i}\rangle$ y originados por el mismo potencial v_{ext} , modifica, en cierta medida, el argumento de **HK** para estados no degenerados. Mediante una apropiada definición de \mathcal{V} , \mathcal{L} y \mathcal{N} :

$$\mathcal{V} = \{v_{ext} \mid \text{donde } v_{ext} \text{ siendo multiplicativo, } v'_{ext}(\mathbf{r}) \neq V_{ext}(\mathbf{r}) + const\}, \quad (2.42)$$

$$\mathcal{L} = \{|\Psi\rangle \mid \text{donde } |\Psi\rangle = \sum_{i=1}^q c_i |\Psi_{0,i}\rangle, \quad |\Psi_{0,i}\rangle = \text{estado base degenerado de } v_{ext}\}, \quad (2.43)$$

$$\mathcal{L} = \bigcup_{v_{ext}} \mathcal{L}_{v_{ext}}, \quad (2.44)$$

$$\mathcal{N}_{v_{ext}} = \{n(\mathbf{r}) \mid \text{donde } n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, |\Psi\rangle \in \mathcal{L}_{v_{ext}}\} \quad (2.45)$$

$$\mathcal{N} = \bigcup_{v_{ext}} \mathcal{N}_{v_{ext}}. \quad (2.46)$$

Por tanto, dos diferentes v_{ext} corresponden a dos subconjuntos de $\mathcal{L}_{v_{ext}}$. Una densidad $n_0 \in \mathcal{N}$, solo puede ser un elemento de un único conjunto $\mathcal{N}_{v_{ext}}$. Dos densidades de diferentes subconjuntos $\mathcal{N}_{v_{ext}}$ corresponden a dos potenciales v_{ext} que difieren por más de una constante.

■ *Aproximación de Kohn-Sham*

El teorema **HK** no proporciona la forma explícita de $E[n]$ (o $F[n]$), su motivación introdujo una transformación exacta entre un problema de N -partículas que interactúan en un sistema *efectivo no-interactuante*.

El aproximación de Kohn-Sham (**KS**), propuesta en 1965 (30), reemplaza la dificultad que representan los sistemas de muchas partículas **interactuantes** (S_i) impuestas por el Hamiltoniano **H** (ecuación 2.1), por un *sistema auxiliar* (S_{ni}) cuya densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$ sea la misma para el marco interactuante.

Sea el sistema auxiliar *no interactuante de electrones*, definiendo a un hamiltoniano H_s , un potencial externo V_s , y determinado por un determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$,

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s, \text{ siendo } \hat{V}_s = \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}), \quad (2.47)$$

$$\langle r_1, \dots, r_N | \Phi_0 \rangle = \Phi_0(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{bmatrix}, \quad (2.48)$$

donde $|\Phi_0\rangle$ es solución de la ecuación de Schödinger,

$$\hat{H}_s |\Phi_0\rangle = E_{0,s} |\Phi_0\rangle \quad (2.49)$$

Cada función ϕ_i de **2.48** proporciona una ecuación de *una-sola partícula*:

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

Además, la densidad del estado fundamental del estado $|\Psi_0\rangle$ es:

$$n_{0s}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \Theta_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.51)$$

donde Θ_i es la función ocupación, conocida como función escalón:

$$\Theta_i = \Theta(\epsilon_F - \epsilon_i) = \begin{cases} 1, & \text{para } \epsilon_F > \epsilon_i \\ 0, & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases}$$

Empleando la formulación [3.31] para un sistema a temperatura finita $T > 0$, Θ_i se reemplaza por la distribución de Fermi:

$$\Theta_i = \left[1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2.52)$$

La energía total para el estado base $|\Phi_0\rangle$ es:

$$E_{s,0} = \sum_i \Theta_i \int d^3r \phi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_i(r) + \int d^3r v_s(\mathbf{r}) n_{0s}(\mathbf{r}) \right). \quad (2.53)$$

Es posible extraer un conjunto de observaciones hasta este punto:

El teorema de **HK** es válido para un sistema de partículas no-interactuantes; por tanto, el estado fundamental $|\Phi_0\rangle$ (ecuación **2.37**) es un único funcional de la densidad en el estado base,

$$|\Phi_0\rangle = |\Phi[n_{0s}]\rangle; \quad (2.54)$$

$|\Phi[n]\rangle$ no es idéntica a la función $|\Psi_0\rangle$ (definida en [3.18], para un sistema S_i cuando $w \neq 0$).

El funcional de la energía para el hamiltoniano \hat{H}_s ,

$$E_s[n] = \langle \Phi[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Phi[n] \rangle = \langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle + \int d^3r v_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (2.55)$$

donde $\langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle$ es el funcional de la energía cinética $T_s[n]$. Como consecuencia de las observaciones de **HK**, la **universalidad** de $|\Phi[n_{0s}]\rangle$ (esto es, su independencia a v_s) debe conservarse también sobre $T_s[n]$. La energía cinética, definida sobre una base de orbitales de un electrón $\phi_i(r)$ (primer factor de la ecuación **2.53**) sugiere que el conjunto $\phi_i(r)$ es un funcional de la densidad. Esto puede demostrarse aplicando el argumento de HK: un cambio en n es inducido por v_{ext} , y por tanto, altera al conjunto de orbitales $\phi_i(r)$ de $|\Phi_0\rangle$ de igual manera; si dos potenciales v_s y $v'_s \neq v_s + const$ correspondieran a un estado ϕ_i ,

$$[v_s(\mathbf{r}) - v'_s(\mathbf{r})]\phi_i(r) = [\epsilon_i - \epsilon'_i]\phi_i(r), \quad (2.56)$$

termina con una contradicción con la transformación **A**, y por tanto, en **B**, donde $\phi_i(r)$ no sería un funcional de n . Ahora:

$$\phi_i(r) = \phi_i[n](r). \quad (2.57)$$

Asúmase que para un potencial *admisibile* v_{ext} , la densidad del estado base $n_0(r)$ de un sistema interactuante \mathcal{S}_i es simultáneo a la densidad elemental de un sistema no interactuante \mathcal{S}_{ni} que contiene el potencial de una sola partícula v_s (diferente de v_{ext}). Llaméase a este último *sistema KS*: su existencia está determinada por la *v-representabilidad no interactuante*.² Ahora asumiendo la existencia del *sistema KS*, es posible representar la densidad del sistema \mathcal{S}_i en términos de orbitales de una sola partícula ϕ_i del *sistema KS*:

$$n_0(r) = \sum_i \Theta_i |\phi_i(r_i)|^2. \quad (2.58)$$

Como consecuencia de que el potencial v_s refleja la naturaleza del sistema \mathcal{S}_i , una manera de determinar v_s , es descomponer el funcional de la energía total $E[n]$ de una forma apropiada. En primer lugar, de acuerdo a 2.55, el funcional de la energía cinética $T_s[n]$ está completamente expresada para las densidades del estado base de todos los sistemas interactuantes, para los cuales v_s existe. Por tanto:

$$E[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{ext}[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.59)$$

El término $E_{ext}[n]$ acopla a las partículas con el potencial externo,

$$E_{ext}[n] = \int d^3r v_{ext}(r)n(r). \quad (2.60)$$

Finalmente, el **funcional de la energía de intercambio y correlación (xc)** $E_{xc}[n]$ definido en **2.59**, considera todos los efectos complicados de muchos cuerpos que no se consideran en los términos T_s, E_H y E_{ext} .

Bajo la **Aproximación de la Densidad Local (LDA)**, se utiliza la energía de intercambio-correlación de un *gas de electrones homogéneo*, evaluando la densidad de carga en el punto \mathbf{r} . Esta aproximación es válida cuando la no-homogeneidad de la densidad $n(\mathbf{r})$ debido al potencial externo $v(\mathbf{r})$ puede ignorarse. La clave de

la metodología **LDA** es mantener esa aproximación de la energía E_{xc} , incluso cuando la irregularidad es intensa.

Empleando el principio variacional, se toma la variación de la energía, con respecto a la densidad local obteniendo:

$$\left\{ \int \delta n(\mathbf{r}) \frac{\delta T[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[n](\mathbf{r}) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (2.61)$$

Imponiendo la condición,

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.62)$$

ademas que, $\mu_{xc}[n]$ es el potencial químico local de intercambio y correlación:

$$\mu_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.63)$$

La cantidad $T_s[n]$ no es el funcional exacto de la energía cinética. La esencia del método **KS** es establecer un sistema de interés (conocido por el término *sistema KS*) de tal forma que $T_s[n]$ sea la *componente* del verdadero funcional $T[n]$ (35).

Las ecuaciones de Kohn-Sham son:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{H[n]}(\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}\sigma), \quad (2.64)$$

Para producir una apropiada distinción entre $T_s[n]$ y $T[n]$, se puede redefinir $F[n]$ como:

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}, \quad (2.65)$$

donde:

$$E_{xc} = T[n] - T_s[n] + E_H[n] \quad (2.66)$$

2.1.4. Método de Muchos Cuerpos

La Teoría de los Funcionales de la Densidad (**DFT**) dentro de la aproximación de la densidad local (**LDA**) proporciona una descripción precisa de las propiedades energéticas y estructurales del *estado fundamental*. Las energías y funciones de onda de una partícula que se obtienen de este formalismo, son cantidades *auxiliares* para el cálculo de la densidad electrónica, y por tanto, éstas no tienen un significado físico (13).

No obstante, la descripción de *estados excitados* para el cálculo de estructura electrónica y espectros de absorción (33) requiere del concepto de *quasipartícula*: en un sólido, un electrón, o una partícula *desnuda*, repele al resto de los electrones mediante un potencial Coulómbico, y por tanto, esta polarización de carga genera una *nube* con una carga parcial *positiva* que rodea a cada electrón. El apantallamiento entre esta nube y el electrón, forma una *quasipartícula* que interactúa debilmente con otras *quasipartículas* mediante apantallamiento

El Método Perturbativo de Muchos-Cuerpos (**MBPT**), formulada en términos de **Funciones de Green (FG)** de una partícula, permite describir matemáticamente a una *quasipartícula*. Por ello, proporciona un marco de trabajo riguroso para describir el proceso las propiedades de estados excitados de materiales, como la estructura de bandas electrónica. Los efectos no clásicos (como las interacción *electrón-electrón*) están contenidos en el ingrediente principal de esta aproximación: la auto-energía de intercambio-correlación, Σ .

2.2. Simetría Cristalina

Las **operaciones de simetría** de un sólido es aquel *conjunto* de elementos que dejan invariante y *conmutan* con el Hamiltoniano del cristal (37; 12). Los elementos relevantes de simetría en sólidos incluyen **rotaciones** (*propias e impropias*) y **translaciones**, conocidos como **grupos espaciales S** (36). Los operadores de tales simetrías pueden representarse como $\{U|\mathbf{t}\}$, siendo U la correspondiente rotación *propia* o *impropia*, y \mathbf{t} una translación (15). Su acción sobre vectores en el espacio real \mathbf{r} es una transformación de coordenadas:

$$\{U|\mathbf{t}\}\mathbf{r} = U\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad (2.67)$$

U puede ser representado por una matriz ortogonal 3×3 . El conjunto $\{U|\mathbf{t}\}$ restaura al cristal a sí mismo, dejando invariante sus propiedades físicas *macroscópicas* ³

Además, cualquier elemento \mathcal{O} del grupo espacial $\{U|\mathbf{t}\} \in \mathbf{S}$ puede operar sobre una función de onda del cristal $\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r})$, manteniendo su invarianza y, por ello, al mismo conjunto de eigenvalores $\{\epsilon_{\mathbf{k}}^n\}$ (siendo n y \mathbf{k} , una banda de energía y punto k , respectivamente). Esto es:

$$\mathcal{O}_{\{U|\mathbf{t}\}}\Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \Psi_{U\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

$$\epsilon_{U\mathbf{k}}^n = \epsilon_{\mathbf{k}}^n \quad (2.69)$$

La **simetría** de mayor importancia en un cristal es su invarianza bajo translaciones específicas.

Además de la **simetría traslacional**, la mayoría de los cristales poseen **simetría rotacional**. Estas propiedades son esenciales para estudiar estados electrónicos, reduciendo la complejidad del cálculo de la estructura de bandas en sólidos, evaluar elementos de matriz y valores esperados de las propiedades eléctricas y magnéticas de moléculas, (? 28), estudiar las reglas de selección para transiciones entre estados, etc (36).

El principio fundamental de estudiar la simetría de un sistema-cuántico se basa en que los operadores mecánico-cuánticos que representan a una operación de simetría conmuten con el Hamiltoniano del cristal (36).

³El término *macroscópico* se refiere a que estas propiedades permanecen invariantes a translaciones de red que no son sensibles a efectos de superficie. Algunos ejemplos: tensores de conductividad, piezoelectrico, etc

2.2.1. Grupo Translacional $\{T\}$

El arreglo periódico de un cristal está definido por una **Red de Bravais (RB)**. Ashcroft (38) define a una **RB** como:

- (1) Conjunto infinito de puntos discretos que presentan el mismo arreglo y orientación desde cualquier sitio donde un observador se disponga.
- (2) Puntos cuyas posiciones están descritos por vectores \mathbf{R} de la forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.70)$$

donde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ y \mathbf{a}_3 y n_1, n_2 y n_3 son un conjunto de vectores y valores no coplanares, respectivamente.

Considerando a un conjunto de puntos \mathbf{R} que constituyen a una **RB** y a una onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, es posible definir a otro conjunto de *vectores de ondas* \mathbf{K} que generan ondas planas con la periodicidad de una **RB**, conocidos como la **red recíproca** correspondiente:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.71)$$

es evidente que el conjunto \mathbf{K} debe satisfacer:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1, \implies e^{2\pi n_i} = 1; \quad (2.72)$$

donde $n_i = 0, 1, 2, \dots, N$ toma valores enteros; por tanto,

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n_i. \quad (2.73)$$

Una **RB** determina a la red recíproca; por tanto, el conjunto de \mathbf{K} es una red recíproca solo si los vectores \mathbf{R} corresponden a una red de Bravais. Ahora, a partir de un conjunto de vectores primitivos de la red real $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$, pueden definirse tres vectores primitivos que generan la red recíproca $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\}$:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \quad (2.74)$$

Para un conjunto de vectores de la red recíproca, se puede observar que \mathbf{b}_i satisface:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.75)$$

Ahora, cualquier vector \mathbf{k} puede ser escrito como una combinación lineal de \mathbf{b}_i :

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.76)$$

De la definición de \mathbf{R} [3.8], y a partir de [3.13]:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \quad (2.77)$$

Cumpliendo la condición impuesta en 2.73.

Sea $\{\epsilon|\mathbf{t}\}$ una translación *pura* \mathbf{t} de un cuerpo. Por tanto, el efecto sobre una función de onda ψ será

$$\{\epsilon|\mathbf{t}\}\psi = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{t}) = \psi[\{\epsilon|\mathbf{t}\}^{-1}\mathbf{r}], \quad (2.78)$$

donde, $\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. $\{\epsilon|\mathbf{t}\}$ constituye el *grupo translacional* de una red espacial. Este grupo es Abeliano. Por tanto, éste es el producto directo de tres grupos cíclicos con elementos $\{\epsilon|n_1\mathbf{a}_1\}$, $\{\epsilon|n_2\mathbf{a}_2\}$ y $\{\epsilon|n_3\mathbf{a}_3\}$, respectivamente. En este sentido, todos los vectores de Bravais son isomórficos, y su representación esta constituida por representaciones de una-dimensión (37).

El problema fundamental de *muchos-cuerpos* debe considerar las interacciones *electrón-electrón* y *electrón-núcleo* de acuerdo a la ecuación 2.1 para el cristal. Entre los diferentes métodos para el estudio de la estructura electrónica, en la *aproximación de un solo-electrón*, estas interacciones se representan por un *potencial efectivo de un sola-partícula* $U(\mathbf{r})$; esta función contiene el potencial periódico debido a los iones y los efectos de las interacciones de un electrón con el resto de las partículas (electrones y iones). Una correcta elección de $U(\mathbf{r})$, permite considerar los efectos de mayor interés en el ambiente cristalino (38). La ecuación de Schrödinger para un solo electrón es:

$$\hat{H}\psi_{n\mathbf{k}} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_{n\mathbf{k}} = \epsilon\phi_{n\mathbf{k}}, \quad (2.79)$$

donde $U(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad del cristal. Cuando una partícula se mueve en un potencial $U(\mathbf{r})$, la función de onda correspondiente es una **función de Bloch** (26), la cual corresponde al producto de un factor exponencial $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y una función $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ con la periodicidad de la red directa (12):

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.80)$$

donde

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.81)$$

siendo los subíndices n y \mathbf{k} ,

Primera demostración: Con las condiciones periódicas de frontera sobre un volumen de N^3 puntos de red, el grupo translacional es *abeliano*; esto es, un subgrupo donde todas las operaciones conmutan (39). Por tanto, todas las representaciones irreducibles de este grupo tienen una dimensión. Definimos un operador de translación de red \mathbf{T} :

$$\mathbf{T}\mathbf{x} = \mathbf{x} + \mathbf{t}_{mnp} = \mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (2.82)$$

siendo m, n, p enteros; por tanto,

$$T_{mnp}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \quad (2.83)$$

El conjunto de operaciones \mathbf{T} forman un grupo cíclico; debido a que las representaciones son *unidimensionales*,

$$T_{mnp}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = c_{mnp}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.84)$$

siendo, c_{mnp} una constante. Ahora,

$$T_{100}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = c_{100}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.85)$$

Para una estructura que tiene N puntos de red en una dimensión,

$$T_{N00}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = (c_{100})^N\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.86)$$

Obedeciendo las condiciones periódicas de frontera

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + N\mathbf{a}) = \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (2.87)$$

es evidente que

$$(c_{100})^N = 1; \quad (2.88)$$

Por tanto, $(c_{100})^N$ debe ser una de las N -raíces de la unidad:

$$c_{100} = e^{2\pi i\zeta/N}, \quad (2.89)$$

donde $\zeta = 1, 2, 3, \dots, N$. Esta condición es satisfecha por la función

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.90)$$

Si $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ tiene el periodo de la red y,

$$N\mathbf{k} = \zeta\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \tau\mathbf{c}^*, \quad (2.91)$$

es un vector de la red recíproca; ζ, η, τ son enteros. Ahora, para una *translación de red* \mathbf{t} ,

$$\begin{aligned} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}+\mathbf{t})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x} + \mathbf{t}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \\ &= e^{i2\pi(\mathbf{m}\zeta + \mathbf{n}\eta + \mathbf{b}\tau)/N}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (2.92)$$

Por tanto, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n}$ es el eigenvalor del operador de red translacional \mathbf{T}_n :

$$\mathbf{T}_n\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n}\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (2.93)$$

donde \mathbf{t}_n es un vector de translación de la red; $\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ es una eigenfunción de \mathbf{T}_n .

El vector de onda \mathbf{k} que aparece en el teorema de Bloch se encuentra confinado en la **Primera Zona de Brillouin (PZB)**, utilizando un vector apropiado \mathbf{k} dentro de **PZB**, tal que $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$, (esto es, que traslade dentro de la PZB). Tal procedimiento es conocido como *mapeo sobre el esquema de la zona reducida* (63). Esto es, una función de Bloch $\psi_{\mathbf{k}'}$ puede encontrarse fuera de la **PZB** figura 2.2, es posible, con la elección del vector \mathbf{G} , trasladar a \mathbf{k} , $\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}$, dentro de PZB:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.94)$$

donde, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$. Por tanto, cualquier vector \mathbf{k}' que pertenezca a alguna celda primitiva recíproca, puede ser confinado por un otro \mathbf{G} , como:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (2.95)$$

En un cristal perfecto, el vector \mathbf{k} conserva el *módulo de cualquier vector de la*

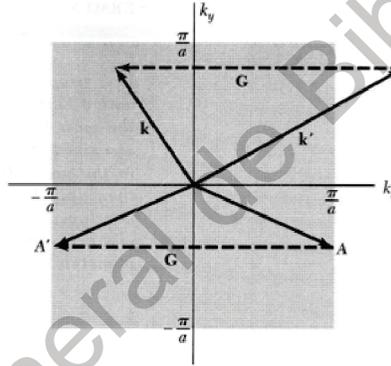


Figura 2.1: Primera Zona de Brillouin (**PZB**) de la red cuadrada de lado a . El vector \mathbf{k}' puede ser trasladado a la primera zona $\mathbf{k}' + \mathbf{G}$. El vector de onda en el punto A , sobre la zona frontera, es llevado por \mathbf{G} a A' , en la frontera opuesta de la misma zona. Ambos puntos son idénticos en **PZB** al estar conectados por un vector de red recíproco (\mathbf{G}).

red recíproca \mathbf{G} dentro de una celda primitiva (15). Mientras que en las regiones frontera de la **BZ** (planos perpendiculares bisectores de los vectores recíprocos) hay discontinuidades en $\epsilon_{n\mathbf{k}}$, donde se produce la **dispersión de Bragg**, dentro del volumen no existen tales frontera y las bandas $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ son *continuas* y analíticas.

■ **Condiciones de Fronteras Born-Von Karman**

Imponiendo las condiciones de frontera apropiadas sobre la función de onda, es posible demostrar que el vector de onda \mathbf{k} es real, y está restringido a ciertos *valores permitidos*. La condición de frontera para una función de onda $\psi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{N}_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \text{ donde: } i = 1, 2, 3, \quad (2.96)$$

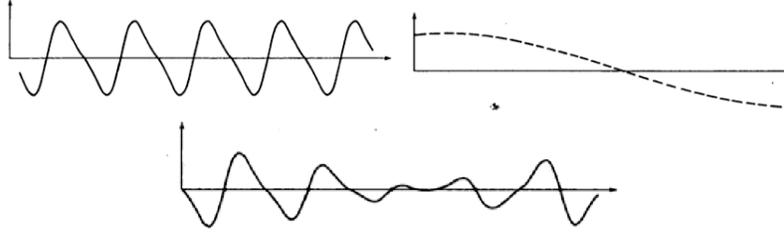


Figura 2.2: Ejemplo de la construcción de una onda de Bloch, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$: a partir de una función con la periodicidad del cristal $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ y una función de onda de prueba $\cos(\mathbf{k}x + \delta)$ (gráficos superiores, respectivamente). El producto, $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})\cos(\mathbf{k}x + \delta)$, es una función de onda que satisface al teorema de Bloch (41).

donde a_i es un conjunto de vectores primitivos y N_i son todos los posibles enteros de orden $N^{1/3}$, donde $N = N_1N_2N_3$ es el número total de celdas primitivas en el cristal.

Aplicando el teorema de Bloch a la condición de frontera 2.96; esto es, generando una translación $N_i\mathbf{a}_i$:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i} \psi_{n\mathbf{k}}, \quad (2.97)$$

donde se requiere que,

$$e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1, \quad (2.98)$$

de la expresión 2.72, es posible observar:

$$e^{2\pi i\zeta N_i} = 1, \quad (2.99)$$

por tanto,

$$\zeta = \frac{m_i}{N_i}, \text{ donde } m_i \text{ un entero.} \quad (2.100)$$

Por tanto, la forma general de los valores permitivos para los vectores de onda de Bloch:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.101)$$

Ahora, el volumen $\Delta\mathbf{k}$ del espacio k -espacio para un sólo valor permitivo de \mathbf{k} , es sólo el volumen de un pequeño paralelepípedo con aristas \mathbf{b}_i/N_i :

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3), \quad (2.102)$$

ahora, el término $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ es el volumen de una celda primitiva en el espacio recíproco; esto es, **el número de vector de ondas permitido en una celda primitiva en el espacio recíproco es igual al número de sitios en el cristal.**

Siendo que el volumen de una celda primitiva en el espacio recíproco es $(2\pi^3)/v$,

donde $v = V/N$, es el volumen de una celda primitiva directa, la ecuación anterior, puede ser escrita:

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \text{ volumen de un vector de onda permitido } \mathbf{k} \quad (2.103)$$

Segunda prueba: cualquier función de obedezca las condiciones de frontera de Born-Von Karman **2.97**, y por tanto, cuyos vectores de onda tengan la estructura [2.101], tiene un desarrollo en un conjunto de ondas planas:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.104)$$

Como consecuencia que $U(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red, su desarrollo en ondas planas preservará esa misma periodicidad con los vectores de onda de la red recíproca:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.105)$$

Los coeficientes de Fourier $U_{\mathbf{K}}$ serán:

$$U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int_{cell} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}). \quad (2.106)$$

El potencial $U(\mathbf{r})$ es real; a partir de **2.106**, estos coeficientes satisfacen:

$$U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^*. \quad (2.107)$$

Si se asume que el cristal presenta simetría de inversión, para que, con una adecuada elección del origen, $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$, por lo que implica que $U_{\mathbf{k}}$ es real y, por ello,

$$U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^* = U_{\mathbf{G}}, \text{ (para cristales con simetría de inversión)}. \quad (2.108)$$

Resolviendo la ecuación de Schrödinger a partir de $\psi(\mathbf{r})$ y $U(\mathbf{r})$ propuestos,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.109)$$

Los términos de la energía cinética y potencial pueden ser escritos, respectivamente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2 C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.110)$$

$$U\psi = \left(\sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right) \left(\sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{k}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.111)$$

Ahora, usando la conservación del vector de onda del cristal \mathbf{K} en la primera zona de Brillouin (63), y $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, donde se define $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$, se puede expresar la suma en términos de \mathbf{k}' :

$$U\psi = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{k}'} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}'-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.112)$$

y, posteriormente, haciendo un cambio en los índices de la suma, $\mathbf{G}\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{G}'\mathbf{k}$:

$$U\psi = \sum_{\mathbf{G}'\mathbf{k}} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.113)$$

La ecuación de Schödinger del *crystal* adquiere la siguiente estructura:

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \right\} \psi = 0 \quad (2.114)$$

Las funciones de ondas que obedecen las condiciones de fronteras de Born-Von Karman deben ser un conjunto ortogonal, los coeficientes de cada término separado deben anularse, y, por ello, para todos los valores permitidos de \mathbf{k} , se debe cumplir:

$$\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0. \quad (2.115)$$

Con la ecuación 2.95, se puede usar $\mathbf{k} = \mathbf{k}'' - \mathbf{G}$, donde \mathbf{k}'' se encuentra en \mathbf{BZ} ; donde:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}'' - \mathbf{G})^2 - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}''-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}''-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0 \quad (2.116)$$

Finalmente, haciendo el siguiente cambio de variable $\mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}' - \mathbf{G}$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}'' - \mathbf{G})^2 - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}''-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}''-\mathbf{G}'} = 0 \quad (2.117)$$

Este conjunto de ecuaciones algebraicas, fijas sobre un sólo punto \mathbf{k} de la \mathbf{BZ} y las cuales son una representación de la ecuación de Schödinger en el espacio recíproco, están acopladas a los coeficientes del desarrollo $\{C_{\mathbf{k}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'''}, \dots\}$, cuyos vectores de onda \mathbf{k} difieren por un vector de la red recíproca (38). Por ello, el problema original se ha separado en N problemas (N =número de celda unidad), cada uno, correspondiendo a un vector \mathbf{k} en la celda unidad del espacio recíproco. Cada uno de los N sistemas tiene una solución que es representada por una superposición de ondas planas con un vector \mathbf{k} que difieren por vectores de la red recíproca $\{\mathbf{G}\}$, $\{\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{k} - \mathbf{G}'', \mathbf{k} - \mathbf{G}''', \dots\}$, que tiene la siguiente forma:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}-\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.118)$$

Ahora, adoptando la estructura del teorema de Bloch:

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right), \quad (2.119)$$

donde la función periódica $u(\mathbf{r})$ es:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.120)$$

Para un vector en específico, \mathbf{k} , hay un conjunto discreto de bandas (enumeradas con el índice n en la **PZB**) o eigenvalores de la ecuación de Schrödinger. En el límite $\Omega \rightarrow \infty$, los puntos \mathbf{k} y eigenvalores $\epsilon_{n\mathbf{k}}$ se convierten en valores y *bandas* continuas, respectivamente (1.5).

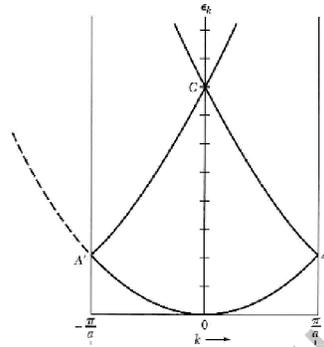


Figura 2.3: En el esquema del *electrón libre*, la relación $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ es ilustrada en la zona reducida de Brillouin (**PZB**). Esta construcción es útil, ya que da una idea de la estructura de bandas de un cristal. Un potencial del cristal $U(\mathbf{x})$ introduce regiones prohibidas (*band gaps*) en las fronteras de esta zona (puntos A y A') y en la región central (en C) (6.3).

Un conjunto de eigenenergías (*bandas*) sobre un mismo valor de \mathbf{k} serán independientes entre sí; cada una difiere por los valores de los coeficientes $\{C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}, C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}, C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}''}, C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'''}, \dots\}$ y al estar constituidas por diferentes combinaciones de componentes de ondas planas (6.3).

Con lo anterior, las funciones de Bloch son eigenfunciones del operador translación y de todos los operadores que conmutan con operadores de translación, como el Hamiltoniano para sistemas periódicos. Por tanto, *las funciones de Bloch son la base para la representación irreducible del grupo de translaciones de red, cada una correspondiente a un vector \mathbf{k} , y por tanto, a partir de la teoría de grupos, las funciones base pertenecientes a diferentes representaciones irreducibles que son ortogonales entre ellas* (3.6).



Figura 2.4: Transformación de una matriz Hamiltoniana cuando se expresa en una base de funciones de Bloch. Cada bloque de dimensión $n_f \times n_f$ (donde n_f es el índice para cada banda) representa un grupo irreducible sobre un sólo punto \mathbf{k} . En cada *submatriz*, hay un sistema de n_f -ecuaciones que difieren por los coeficientes $\{C_{(\mathbf{k}-\mathbf{G}''n)}\dots\}$ para cada eigenvalor (40; 37).

En esta base, la matriz Hamiltoniana está en *bloques diagonales*, donde cada bloque se refiere a un punto \mathbf{k} en particular. Ahora, teniendo una base finita de n_f funciones de Bloch, esta matriz, consiste en bloques diagonales de $n_f \times n_f$ elementos, donde cada bloque es independiente al resto, tal que los elementos de cada bloque no interactúan con otros que correspondan a otro bloque, y, por tanto, pueden ser separados. (40)

2.2.2. Grupo Puntual $\{P\}$

La acción rotacional única (o de reflexiones) sobre \mathbf{r} de la expresión 2.67, esto es: $\{U|\mathbf{0}\}$, forma un grupo, conocido como **grupo puntual** $\{P\}$. Este conjunto define la completa simetría de funciones de onda de moléculas o clusters (para este trabajo, las nanoestructuras),

2.3. Estructura Electrónica

El cálculo de la estructura electrónica en sólidos conlleva al problema de *muchos electrones*: si se estudia el hamiltoniano en la aproximación Bohr-Oppenheimer (ecuación 2.2), se observa que éste contiene las interacciones **electrón-núcleo** \hat{V}_{ext} y **electrón-electrón** \hat{V}_{int} (26). Este último efecto depende de la configuración de todos los electrones, lo que a su vez lo hace con las funciones de ondas de cada partícula.

Dentro de la aproximación de *una partícula* (o también conocida como **aproximación de electrones independientes**), estas interacciones son representadas por un potencial efectivo de *un sólo electrón* $U(\mathbf{r})$, desacoplándose la ecuación de Schrödinger de *muchas partículas* en un sistema de ecuaciones de *una sola partícula* (38):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.121)$$

donde $U(\mathbf{r})$ y $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ deben obedecer a la periodicidad traslacional del cristal ante un vector de Bravais \mathbf{R} . Por tanto, para $U(\mathbf{r})$:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}); \quad (2.122)$$

mientras que $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es un estado de Bloch.

La elección de una base de ondas planas en $\psi_{n\mathbf{k}}$ obedece al hecho de que ésta es diagonal en la representación de la energía cinética (en esencia, del momento en $\mathbf{p}^2/2m$) y por lo tanto, es solución al problema de la *red vacía* (potencial igual a cero). Asumiendo el hecho que una pequeña perturbación periódica $\Delta V(\mathbf{r})$ puede introducirse al hamiltoniano (potencial del cristal), es comprensible pensar que las funciones de ondas tendrán un comportamiento *cercano* al de una onda plana (*Modelo del Electrón Casi Libre, MECL*)

En los sólido, de acuerdo la Teoría del Líquido de Fermi (como una *guía* para los métodos de estructura de bandas, pues es aplicada directamente a metales), las excitaciones electrónicas adquieren un comportamiento de *partículas independientes* cerca del nivel de Fermi (adoptando el término de *pseudo- o quasi-partícula*). Con esto, la interacción \hat{V}_{ext} (meramente un potencial de Coulomb) es mayor que la contribución de *Hartree e intercambio-correlación* de \hat{V}_{int} de los electrones de valencia, tratándose estos efectos lo suficientemente débiles que la aproximación **MECL** pueda ser utilizada en algunos casos.

La esencia de la *Aproximación Pseudopotencial* es basa en reemplazar el fuerte potencial nuclear (como consecuencia de la gran contribución de los potenciales \hat{V}_{ext} y de Hartree de las cargas nucleares, así como el componente de intercambio y correlación entre los estados internos y de valencia), por un *pseudopotencial*, cuya función de onda *imita* a toda la función de onda fuerte afuera de un radio nuclear seleccionado.

2.3.1. Teoría del Pseudopotencial

Debido a que los estados *internos* pueden ser *inertes* para ciertos propósitos, como el ambiente químico y las propiedades electrónicas (42), es esencial estudiar las funciones de onda de los estados de *valencia*, pues éstos determinan el comportamiento electrónico en un sólido en una variedad de circunstancias. La dificultad de estudiar estos estados en cálculos prácticos, es el intenso *potencial nuclear* $U(\mathbf{r})$ al cual están sometidos, haciendo que la aproximación **MECL** no puede ser aplicada para tales casos (26).

Ilustrando la gran contribución de $U(\mathbf{r})$, Schowalter M., et al., (43; 44), calcularon el potencial de Coulomb $U(\mathbf{r})$ de una variedad de semiconductores tipo **III-V**; entre la selección de materiales, se observó un rango de 11.39 a 17.35 eV para el **AlP** y **InN**, respectivamente. Esto sugiere, que $U(\mathbf{r})$ puede adquirir varios eV para un gran número de vectores de la red recíproca \mathbf{K} , y por tanto, $U(\mathbf{r})$ es comparable con la energía cinética de los electrones (38).

En un sólido periódico, el potencial presenta una simetría aproximadamente esférica y crece abruptamente cerca del núcleo; en las regiones intersticiales, es suave (y a mayores distancias domina la simetría del cristal) (45).

La naturaleza de las funciones de onda *interna* $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ y de *valencia* $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$ es claramente afectada por $U(\mathbf{r})$: $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ es apreciable y oscila debido a las altas

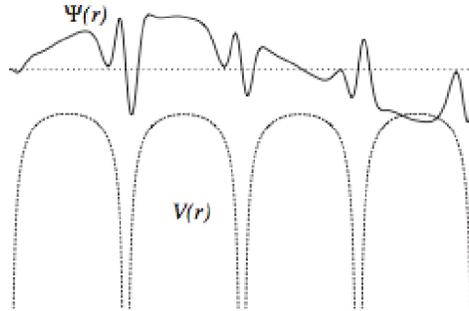


Figura 2.5: Estados de valencia y potencial coulombiano en un cristal (45)

energías cinética y potencial dentro de la vecindad inmediata al núcleo. $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$, que está ubicada en mayores niveles de energía, presenta la misma energía potencial, pero una mayor energía cinética, reflejando mayores oscilaciones que $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$. Ashcroft M. (38) parte del hecho de que *los eigenestados del mismo Hamiltoniano con diferentes eigenvalores deben ser ortogonales*,

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})^* \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.123)$$

Este principio de ortogonalidad entre los estados *internos* y los de *valencia*, produce una larga energía cinética, la cual contribuye a un potencial efectivo repulsivo para $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$ (?).

La teoría **Pseudopotencial** comienza como una extensión del método **OPW**, formulada por primera vez por E. Antoncik en 1957 (46).

Ahora, la función de onda exacta para los niveles de valencia puede desarrollarse como una combinación lineal de ondas planas:

$$\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \quad (2.124)$$

utilizando un desarrollo de ondas planas :

$$\phi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.125)$$

Siendo $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$ y $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ la **función de onda exacta de valencia** y los **estados internos exactos**, respectivamente. Ambas funciones preservan al mismo hamiltoniano del sistema H que satisface la ecuación de Schrödinger en las dos regiones atómicas:

$$H \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^v \psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r}), \text{ sobre toda la región atómica.} \quad (2.126)$$

$$H \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \text{ sobre la región nuclear.} \quad (2.127)$$

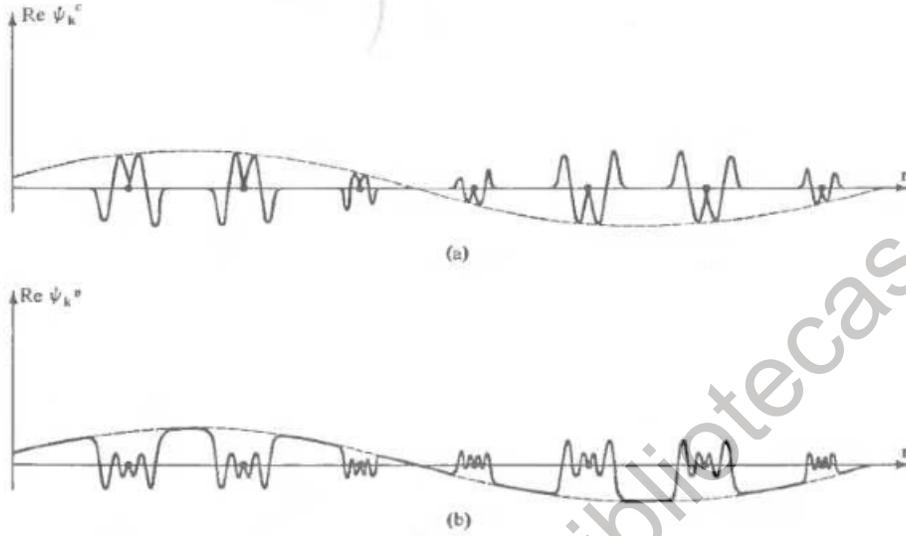


Figura 2.6: (a) Dependencia espacial de la función de onda *interna* $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$. Se aprecia $\text{Re } \Psi$ a lo largo de la posición de los iones. La envolvente es senoidal, con una longitud de onda $\lambda = 2\pi/k$. Entre los sitios de red, la función de onda es pequeña. (b) Dependencia espacial de la función de onda de *valencia* $\psi_{\mathbf{k}}^v(\mathbf{r})$: presentan mayores oscilaciones atómicas en la región nuclear y no desaparece entre los sitios de red (38).

Ahora, introduciendo ambas ecuaciones en 2.124:

$$H\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}') \right) \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} \left(\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} - \sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) \right); \quad (2.128)$$

agrupando los término con el factor común $\sum_c \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ en el primere miembro y rearreglando los demás términos:

$$\sum_c (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) = (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} - H) \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} \quad (2.129)$$

Es posible definir al operador $\mathcal{Y}^{\mathbf{R}}$ (48):

$$\mathcal{Y}^{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} = \sum_c (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}). \quad (2.130)$$

Redefiniendo la ecuación de Schrödinger [3.78] con el término $\mathcal{Y}^{\mathbf{R}}$:

$$(H + \mathcal{Y}^{\mathbf{R}}) \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}} \quad (2.131)$$

Esta expresión, conocida como *ecuación efectiva de Schrödinger*, satisface la región suave $\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{V}}$ de la función de Bloch. Esto sugiere que la región externa puede ser aproximada por una combinación lineal de un pequeño número de ondas planas, por lo que la *Teoría de los Electrones casi Libres* puede ser aplicada para determinar los niveles de valencia de $H + \mathcal{V}^{\mathbf{R}}$. El término *pseudopotencial* puede definirse como la suma de los potenciales U y $\mathcal{V}^{\mathbf{R}}$ (38):

$$H + \mathcal{V}^{\mathbf{R}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathcal{V}^{\text{pseudo}}, \text{ definición de Pseudopotencial} \quad (2.132)$$

Para introducir la teoría del electrón casi libre en los electrones de valencia, el término *pseudopotencial* de la expresión 2.132 debe ser pequeño. Además, puede apreciarse, que el potencial U es atractivo cerca de los núcleos, y por ello, los elementos matriciales $\langle \psi_i | U | \psi_j \rangle$ son negativos y, para $\mathcal{V}^{\mathbf{R}}$:

$$\langle \psi | \mathcal{V}^{\mathbf{R}} | \psi \rangle = \sum_c (\mathcal{E}_{\mathbf{k}}^{\mathcal{V}} - \mathcal{E}_{\mathbf{k}}^c) \left| \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c*} \psi \right|^2; \quad (2.133)$$

ahora, las energías correspondientes a los estados de valencia se alinean sobre las energías nucleares; por tanto, este término es siempre positivo y *atractivo* (48), proporcionando una *cancelación parcial* cuando se añade a U (49).

Algunas características de $\mathcal{V}^{\mathbf{R}}$ es su carácter **no local**, esto es, su efecto sobre una función de onda $\psi(\mathbf{r})$ no es un producto de alguna función con dependencia \mathbf{r} . Adicionalmente, la dependencia del *pseudopotencial* con el nivel energético $\mathcal{E}^{\mathcal{V}}$ restringe su aplicación a alguna otra eigenfunción que pertenezca a un diferente eigenvalor, haciendo no aplicable a H^{pseudo} sobre estos estados. No obstante, esta dificultad puede ser removida definiendo a $\mathcal{E}^{\mathcal{V}}$ en 2.133 y en $\mathcal{V}^{\text{pseudo}}$ a un nivel de energía de mayor interés, como la energía de Fermi ($\mathcal{E}_{\mathbf{F}}$). Con esto, los eigenvalores de $H + \mathcal{V}^{\text{pseudo}}$ no son exclusivos al hamiltoniano original, excepto a los niveles en la energía de Fermi. Por ejemplo, de esta forma, es posible el mapeo de la superficie de Fermi a partir de un conjunto de estados \mathbf{k} donde $\mathcal{E}_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_{\mathbf{F}}$.

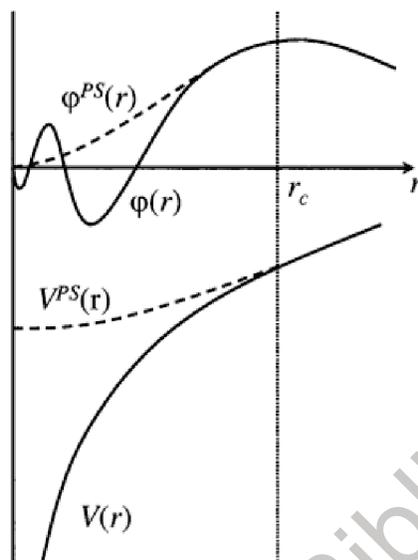


Figura 2.7: Esquema que muestra la sustitución de la función de onda completa $\psi(\mathbf{r})$ y el potencial nuclear $V(\mathbf{r})$ por la *pseudo-función* $\psi^{\text{PS}}(\mathbf{r})$ y el **pseudopotencial** $V^{\text{PS}}(\mathbf{r})$ (50).

2.3.2. Pseudopotenciales de Norma Conservativa

El método pseudopotencial, propuesto por Phillips y Kleinman (48) (PK) sobre el marco OPW, no ha sido completamente práctico en el cálculos de estructura electrónica. La presencia de estados internos ψ^c en la definición de $\mathcal{V}^{\mathbf{R}}$ 2.133 genera un pseudopotencial *no suave* ("hard core") (15) (esto es, altamente resulsivo en el origen), que contiene singularidades (51) que no pueden ser expandidas con un *razonable* número de ondas planas (52).

Se han desarrollado aproximaciones para el cálculo de pseudopotenciales, tales como el **Método de Pseudopotenciales Empíricos** (53; 54) el cual, contienen un pequeño número de factores de forma obtenidos experimentalmente; éstos pueden ser *interpolados* sobre la posición de los picos de un espectro de reflectividad óptica (26). A pesar de esta dependencia al experimento, los factores de forma pseudopotencial de cierto átomo son, a menudo, *transferibles*: pueden ser empleados en diferentes ambientes químicos. Al mismo tiempo, los *pseudopotenciales empíricos de núcleo suave* (en inglés, *soft-core*) fueron propuestos por Austin J., (55) para usar la expansión de ondas planas.

Otra metodología para generar pseudopotenciales atómicos, sin la introducción de algún parámetro experimental, es mediante **métodos ab initio** o **auto-consistentes** (56). Bajo este ambiente, el pseudopotencial debe preservar el principio **conservación de la norma**, esto es, *una ausencia de nodos sobre la región nuclear y el mismo comportamiento fuera de tal espacio entre la pseudo-función y la*

verdadera función de onda del sistema de interés (57). Con esto, aumenta la precisión del cálculo y se adquiere un carácter *transferible*.

Comparando la aproximación **PK**, las *pseudofunciones con norma conservativa* ψ_i^{PS} están normalizadas y son soluciones del potencial que reproduce las propiedades de los estados de valencia. Para su aplicación en sistemas complejos, como moléculas, clusters, sólidos, etc., la *pseudofunción de valencia* *satisface la condición de ortonormalidad* (15):

$$\langle \psi_i^{\text{PS}} | \psi_j^{\text{PS}} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.134)$$

■ *Condición de Norma Conservativa*

Hamann, Schlüter y Chiang (58) propusieron un conjunto de propiedades que un *apropiado* pseudopotencial debe conservar vía *ab initio*,

1. Los eigenvalores correspondientes a la función de onda de *todos los electrones* (ψ) y a los *pseudo-estados* (ψ^{PS}) deben corresponder a la configuración del sistema atómico de referencia.
2. Las eigenfunciones de ψ y ψ^{PS} deben corresponder más allá de la región nuclear r_c .
3. El pseudopotencial debe ser *transferible* (esto es, que el V^{PS} generado para una cierta configuración atómica sea reproducible con la mayor precisión); esto ayudará a asegurar que los resultados serán confiables en las aplicaciones de estado sólido, donde el potencial cristalino es necesariamente diferente del potencial atómico. Una medida de la *transferibilidad* esta dada por las derivadas logarítmicas en el radio atómico impuesto (r_c), de todas las funciones y pseudofunciones, ψ y ψ^{PS} , respectivamente. La condición de que $r \geq r_c$ asegura que las derivadas logarítmicas en r_c son las mismas para la configuración atómica de referencia. Esto es:

$$\frac{1}{\psi^{\text{PS}}(r_c, E)} \frac{d\psi^{\text{PS}}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\psi(r_c, E)} \frac{d\psi(r_c, E)}{dr}, \quad (2.135)$$

donde E es la energía de referencia. Esta ecuación considera que E es igual a los eigenvalores atómicos de referencia. Ahora (utilizando el teorema de Gren):

$$-\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \psi(r_c, E) = \frac{1}{r_c \psi^*(r_c, E) \psi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \psi^*(r) \psi(r) \quad (2.136)$$

4. La densidad de **pseudo-carga** (densidad electrónica construida con la *pseudofunción de onda* ψ^{PS}) debe reproducir la densidad de carga de valencia con la mayor precisión posible dentro del radio nuclear r_c (**conservación de la norma**):

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \psi^{\text{PS}*}(r) \psi^{\text{PS}}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \psi^*(r) \psi(r), \quad (2.137)$$

:

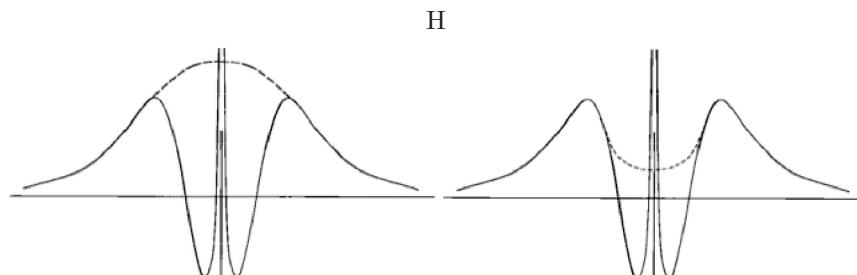


Figura 2.8: Esquema de la función de valencia del orbital 3s cerca del núcleo (la cual es ortogonal a los estados 1s y 2s). *Izquierda.* Representación de la región suave de la función de los estados de valencia que ha sido definida por las ecuaciones en la aproximación **OPW**. *Derecha.* Pseudofunción suave que satisface la condición de norma conservativa (13).

La condición de la norma conservativa asegura que no sólo las derivadas logarítmicas de ψ y ψ^{PS} son continuas sobre la energía de referencia, sino que la primera derivada con respecto a E también lo es (50).

Los puntos 1 y 2 igualan el potencial atómico fuera del radio r_c para los dos estados. Esto es consecuencia de la correspondencia entre el potencial y la función de onda. El punto 3 asegura la suavidad del potencial a través de la continuidad de la función de onda y su derivada radial. Además, a través del teorema de Gauss, se demuestra que el potencial electrostático producido fuera de r_c es idéntico para la distribución de carga real y los pseudoestados. La cuarta característica establece que las propiedades de dispersión en los núcleos reales son reproducidos por un mínimo error cuando hay un enlace químico o cuando las eigenenergías se alejan de la imagen atómica aislada. Estas últimas dos propiedades son esenciales para tener óptima transferibilidad del pseudopotencial entre la variedad de ambientes químicos en cálculos auto-consistentes (58).

Troullier y Martins (59) propusieron un procedimiento para la generación de pseudopotenciales con norma conservativa, manteniendo la suavidad y, por tanto, la eficiencia computacional sobre una base de ondas planas.

2.3.3. Estructura Electrónica de Semiconductores III-V

Este grupo de semiconductores están constituidos por dos elementos pertenecientes de los grupos III (e.g., Ga) y V (e.g. As) de la tabla periódica (61). Presentan una estructura tipo **Zinc-Blenda** basada en un arreglo **Cúbico Centrado en las Caras (FCC)** (65): dos sub-redes tipo FCC impenetrables, cada una con un átomo localizado sobre cada punto de red, están desplazadas por un cuarto de la diagonal en dirección [111]. En la estructura resultante, cada átomo está rodeado por cuatro primeros vecinos formando una tetraedro (26).

La estructura electrónica de *sólidos covalentes* se describe por orbitales de enlace en una base de estados con hibridación sp^3 . Una combinación lineal de tres

orbitales p y un orbital s (conocida como **hibridación sp**) corresponde a una distribución de probabilidad antisimétrica que se *orienta* en la dirección de los ejes de los orbitales p . En sólidos tetraédricos, los *estados hibridación* son ortogonales y la densidad electrónica es mayor en la dirección a primeros vecinos. Las funciones de onda normalizadas para los estados $|\mathbf{p}\rangle$ están orientadas en los tres ejes correspondientes, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ y $|p_z\rangle$; en términos del estado $|s\rangle$, la hibridación sp^3 (donde hay tres veces mayor probabilidad de encontrar a un electron en $|\mathbf{p}\rangle$ que en $|s\rangle$) se expresa como (62),

$$\begin{cases} |h_1\rangle = \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle] \text{ en la orientación } [111] \\ |h_2\rangle = \frac{1}{2}[|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle] \text{ en } [1\bar{1}\bar{1}] \\ |h_3\rangle = \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle] \text{ en } [\bar{1}1\bar{1}] \\ |h_4\rangle = \frac{1}{2}[|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle] \text{ en } [\bar{1}\bar{1}1], \end{cases}$$

donde las funciones de onda hibridadas son ortonormales,

$$\langle h_i | h_j \rangle = \delta_{ij}, \tag{2.138}$$

Cualquier rotación a este conjunto conduce a otro que es ortonormal, orientada en la dirección de un tetraedro rotado.

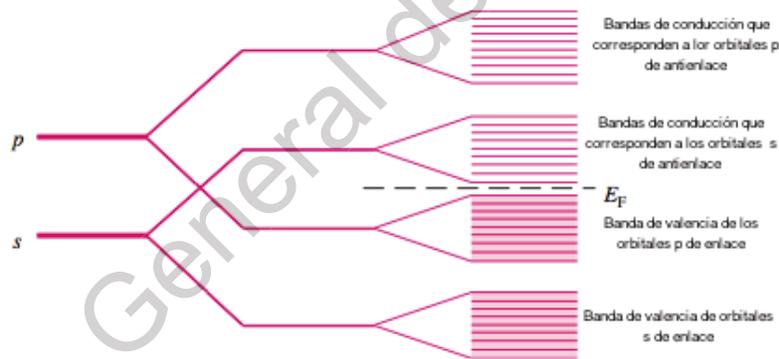


Figura 2.9: Evolución de los orbitales s y p en las bandas de conducción y de valencia en un semiconductor. E_F es el nivel de Fermi (26).

■ **Método Pseudopotencial**

Entre las diferentes metodologías para el cálculo de la estructura electrónica en sólidos, una alternativa sofisticada es la *técnica pseudopotencial* (26). El hecho de sólo considerar a los orbitales enlazantes de valencia a primeras vecinos en la estructura cristalina mejora la descripción de los estados en hibridación sp^3 de la familia $III - V$ de semiconductores. Estos estados no son afectados por la carga nuclear debido al apantallamiento de los estados internos, desarrollando una relación de ortogonalidad entre los

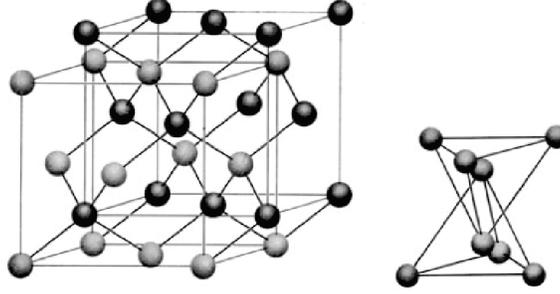


Figura 2.10: celda Unidad tipo **Blenda de Zinc (ZB)** y la fase tetraédrica a primeros vecinos **(1100)**

estados internos (*core*) y estados de valencia. Introduciendo una *pseudo-función de onda* (definida en la sección 3.3.1) $\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i)$ en la ecuación de Schrödinger de un solo-electrón,

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \mathcal{V}^{\text{pseudo}}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i) = E_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i), \text{ Ecuación de pseudo-onda} \quad (2.139)$$

La función $\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i)$ es una buena aproximación de la verdadera función de onda fuera de la región nuclear y, por tanto, puede ser usada para calcular las propiedades físicas de semiconductores que son dependientes únicamente a los electrones de valencia y conducción. Como el pseudopotencial es una perturbación débil al caso del *electrón-libre*, un punto de partida apropiado para diagonalizar 2.136 es utilizar el desarrollo 2.125 como una suma de ondas planas:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{Y}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2.140)$$

donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca y el estado $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ es una onda plana con vector de onda \mathbf{k} , $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$. Los coeficientes $c_{\mathbf{G}}$ y eigenvalores $E_{\mathbf{k}}$ son determinados por la *ecuación secular*:

$$\det \left[\left[\frac{(\hbar k)^2}{2m} - E_{\mathbf{k}} \right] \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{G}} + \langle \mathbf{k} | \mathcal{V}^{\text{pseudo}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \right] = 0 \quad (2.141)$$

Los elementos matriciales del pseudopotencial $\mathcal{V}^{\text{pseudo}}(r)$ son:

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{V}^{\text{pseudo}}(r) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} \right] \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mathcal{V}^{\text{pseudo}}(r) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (2.142)$$

siendo \mathbf{R} un vector de la red directa y Ω es el volumen de la celda primitiva. Como resultado de la suma sobre todos los vectores de red sobre el corchete, los elementos de la matriz pseudopotencial se anularán a menos

2.4. Estructura Electrónica de Semiconductores Nanoestructurados

De acuerdo a la Organización Internacional para Estandarización (por sus siglas en inglés, International Organization for Standardisation, **ISO**), un nanomaterial puede definirse como *aquel material con alguna dimensión externa, interna o estructura superficial en un rango de entre 1 y 100 nm* (ISO TS 80004-1) (2).

Las inusuales propiedades electrónicas y ópticas que ofrecen los materiales en esta dimensionalidad han ofrecido un campo novedoso de aplicaciones y estudios teóricos (3). Entre la amplia clasificación de nanomateriales, los **nanocristales semiconductores (puntos cuánticos)**, sistemas compuestos por un solo cristal entre algunos cientos y miles de átomos (83) cuyos portadores de carga están confinados en las tres coordenadas espaciales (84), han abierto un ventana a materiales cuyas propiedades pueden ser *modificadas* con el tamaño y forma de los cristalinos que los constituyen (85).

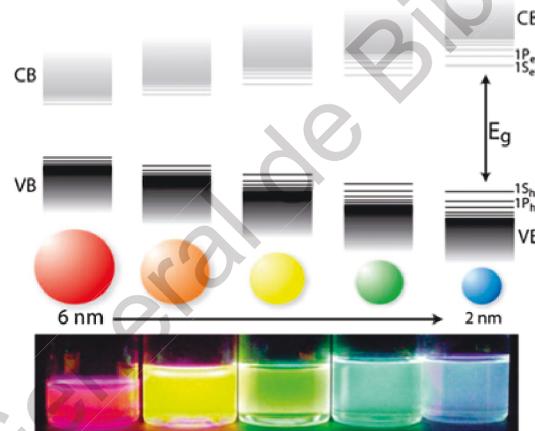


Figura 2.12: Fenómeno de confinamiento cuántico en el punto cuántico. Una disminución en el tamaño de partícula, aumenta el valor de la energía prohibida E_g , permitiendo un amplio espectro de emisión (83).

Un ejemplo notable de lo anterior es el drástico aumento de valor de la brecha prohibida del semiconductor fosfuro de indio (InP) en estado de volumen de 1.35 eV (3) a un amplio espectro de entre 2.32 a 2.93 eV en nanocristales con diámetros de 4.2 a 1.3 nm (86).

Algunas de sus potenciales aplicaciones para el desarrollo de tecnologías y dispositivos pueden citarse: emisores en marcadores biológicos (87; 88), LEDs (89), láseres (90), transistores (91), ondas de guía (92) y celdas solares (93).

El impacto de la dependencia de las propiedades en el tamaño de partícula en las diversas aplicaciones de nanocristales ha reunido un considerable interés de los físicos y químicos por estudiar la estructura electrónica y la relación con sus

dimensiones.

Los estudios teóricos sobre la estructura y propiedades electrónicas de semiconductores se han trasladado por diferentes esquemas: **Modelo de Masas Efectivas**, **LCAO**, **Tight Binding** (94), **Hartree-Fock** (30), teoría pseudopotencial (68), etc.

Las primeras aproximaciones teóricas que permitieron estudiar la influencia de los efectos de cuantización en las absorciones interbanda en *semiconductores esféricos* fueron propuestas por Al. Éfros y A. Éfros (7). Bajo el marco del *modelo de las masa-efectivas*, los autores introdujeron tres regímenes de confinamiento cuántico en función al radio del semiconductor a : (1) cuando $a < a_e, a_h$, siendo a_e y a_h los radios de Bohr⁴ para el electrón y el hueco, respectivamente; (2) $a_h < a < a_e$ y (3) $a_e, a_h < a$.

El primer caso, conocido como **confinamiento fuerte**, la contribución de la energía cinética es dominante, por lo que se ignora completamente la interacción de Coulomb entre los portadores de carga (8). El movimiento del electrón y el hueco está cuantizado. Se obtiene una relación sobre la cual, el valor de la brecha prohibida incrementa con la reducción del radio de la esfera a :

$$\hbar\omega_{1,n} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} \phi_{1,n}, \quad (2.144)$$

donde ω es la frecuencia de la onda incidente, E_g es el valor de la energía prohibida del semiconductor en volumen, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ es la masa reducida (m_e, m_h son las masas efectivas del electrón y el hueco) y $\phi_{1,n}$ es un conjunto universal de números cuánticos. En el caso especial cuando $l = 0$, $\phi_{1,n} = \pi n$ cuando $n = 1, 2, \dots$

Para $a < a_e, a_h$ (**confinamiento intermedio**), la energía del electrón es mayor que la energía del hueco, el potencial electrónico que actúa sobre el hueco *puede ser considerado como un promedio*, por lo que adopta una aproximación adiabática.

Finalmente, el tercer estado, $a_e, a_h < a$, también conocido como **régimen de confinamiento débil** es apropiado para puntos cuánticos de dimensión mayor. El análisis teórico introduce coordenadas relativa y un centro de masa, similar al semiconductor tradicional volumen. Los efectos de confinamiento están gobernados por la masa total del excitón M o centro de masas de movimiento:

$$\Delta = -E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}, \quad (2.145)$$

siendo $\Delta = \hbar\omega - E_g$, $M = m_e + m_h$. Una característica de este caso es la presencia de un gran número de estados en regiones energéticas ligeramente espaciadas y, debido a la falta de invarianza translacional, no hay conservación del momento que prohíba la transición de ciertos estados, conduciendo a un espectro continuo de energía. Por tanto, la situación es diferente para el régimen de confinamiento fuerte, donde la distancia entre niveles confinados discretos son

grandes, y se obtiene un espectro discreto.

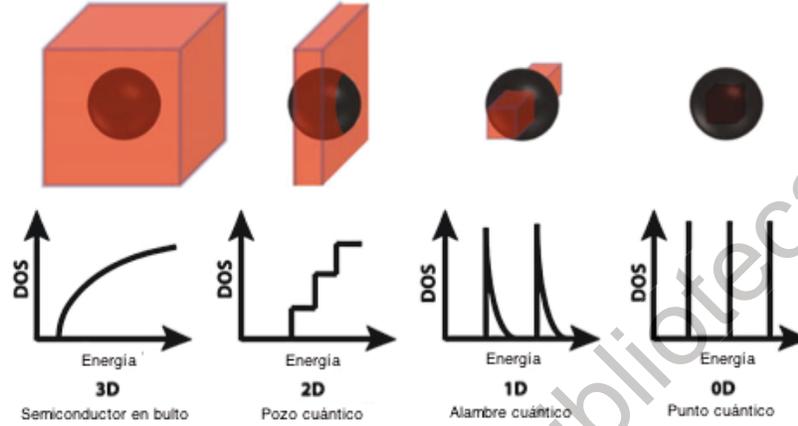


Figura 2.13: Densidad de estados (DOS) de los niveles energéticos en estructuras semiconductoras a medida que disminuye la dimensionalidad (3D, 2D, 1D y punto cuántico) (83).

A medida que disminuye la dimensionalidad del semiconductor, el profundo efecto físico del confinamiento cuántico se observa en la Densidad de Estados (DOS). Para el sistema en volumen:

$$\rho^{3D}(E) = \left(\frac{m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{\pi^2} \sqrt{2E}, \quad \text{DOS en volumen,} \quad (2.146)$$

siendo m^* la masa efectiva del portador de carga, V es el volumen del cristal y E la energía. Ahora, para un sistema de dos dimensiones (pozo cuántico de profundidad infinita):

$$\rho^{2D}(E) = \frac{Sm^*}{\pi\hbar^2} \sum_n \Theta(E - \epsilon_n), \quad \text{DOS para un pozo cuántico,} \quad (2.147)$$

donde S es el producto de las dimensiones lineales del pozo, $S = L_x L_y$; $\Theta(x)$ es una función escalón Heaviside. Restringiendo a una dimensión espacial L_x (alambre cuántico):

$$\rho^{1D}(E) = \frac{L_x}{\pi} \sqrt{\frac{2\pi m^*}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E - \epsilon_{n_1, n_2}}} \Theta(E - \epsilon_{n_1, n_2}), \quad \text{DOS para un alambre cuántico;} \quad (2.148)$$

finalmente, para un punto cuántico:

$$\rho^{0D}(E) = \sum_v \delta(E - E_v), \quad \text{DOS para un punto cuántico,} \quad (2.149)$$

siendo un conjunto de estados con naturaleza Delta de Dirac. Las interacciones electrónicas, dispersiones con los fonones de la red y algunas impurezas, provocarán un ensanchamiento en los niveles discretos (5).

2.4.1. Transiciones Ópticas en Nanocristales

El efecto de confinamiento cuántico puede distinguirse en las propiedades ópticas de los nanocristales (NCs): el espectro de absorción consiste en una serie discreta de transiciones ópticas entre los portadores de carga. Utilizando una apropiada notación de los niveles energéticos de acuerdo a Verlag, como S, P, D, \dots , las transiciones observadas pueden ser designadas como $1S_h \rightarrow 1S_e, 1P_h \rightarrow 1P_e, 1D_h \rightarrow 1D_e$ (donde los sudíndices e y h corresponden al electrón y hueco).

El proceso de excitación óptica es la mezcla de los estados fundamental y vir-

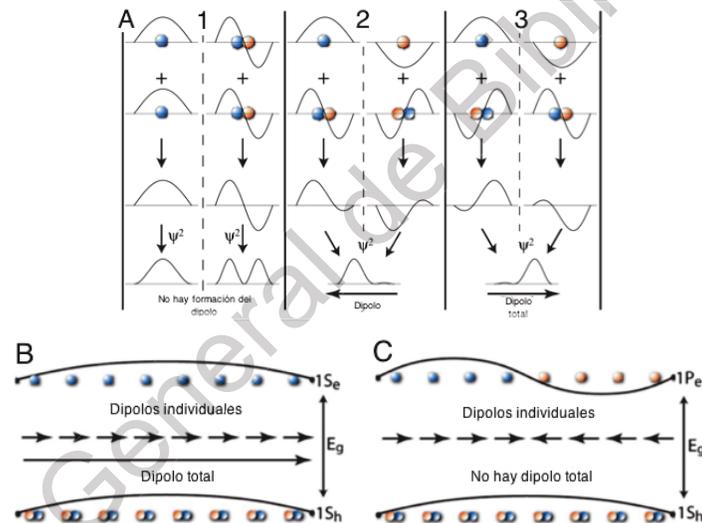


Figura 2.14: **A** (escenario atómico): representación de la combinación lineal de orbitales $|s\rangle$ y $|p\rangle$. **1**. Cuando dos orbitales del mismo valor de \mathcal{L} se mezclan (dos estados $|s\rangle$ o dos $|p\rangle$), la función de onda resultante no contiene un momento dipolar total ($\Delta\mathcal{L} = 0$). **2 y 3**: La combinación de un estado $|s\rangle$ y $|p\rangle$ da como resultado una función de onda asimétrica con un momento dipolar ($\Delta\mathcal{L} = 1$) (28). **B y C** (versión molecular; un arreglo unidimensional de orbitales atómicos): Representación de los dipolos individuales (flechas pequeñas) y el dipolo resultante (suma de las especies individuales) que surge cuando los orbitales atómicos **VB** se mezclan con los orbitales **CB** para la transición interbanda $1S_h \rightarrow 1S_e$. (Comentario: La dirección del dipolo individual puede deducirse de la imagen. En **B** la transición óptica es permitida (formación de un dipolo total). Mientras que en **(C)** los dipolos individuales se cancelan y no hay transición (83).

tual (o excitado) como resultado de la inducción de una onda electromagnética (*fotón*). Esto tiene lugar si el estado que describe la transición tiene un momento dipolar con el que pueda interactuar el campo eléctrico de la onda incidente, y la frecuencia del fónon corresponde a la requerida entre la diferencia de los dos estados involucrados.

La **regla de selección de Laporte** dice que las únicas transiciones permitidas serán aquellas que involucren un cambio en la paridad de los orbitales (e.g., $s \rightarrow p, p \rightarrow s, p \rightarrow d$, etc), donde $\Delta\mathcal{L} = \pm 1$.

Las transiciones ópticas en puntos cuánticos involucren transiciones **entre** los orbitales moleculares (MOs) que constituyen los extremos energéticos de HOMO y LUMO. Para NCs de la familia **III-V**, las transiciones involucren a MO en una base de estados $|p\rangle$ y $|s\rangle$ de los elementos constituyentes; que al formar una combinación lineal, forman los estados orbitales $\sigma_{p,s}, \pi_{p_y}$. En el estado HOMO, todos los dipolos atómicos (cada uno dentro de una celda unidad) están dirididos en la misma dirección. La transición electrónica se basará en el cambio de paridad de estos momentos dipolares atómicos. La suma de estos momentos individuales da como resultado un momento dipolar total a partir del cual la transición óptica es permitida en términos de la **paridad atómica**.

Por lo anterior, es evidente observar que las transiciones involucren estados de la misma paridad $1S_h \rightarrow 1S_e, 1P_h \rightarrow 1P_e, 1D_h \rightarrow 1D_e$.

Las transiciones de electrones y huecos en estados con diferente paridad, tal como $1S_h \rightarrow 1P_e, 1S_h \rightarrow 1D_e$, no están permitidas, y nunca han sido observadas en espectros de absorción de nanocristales.

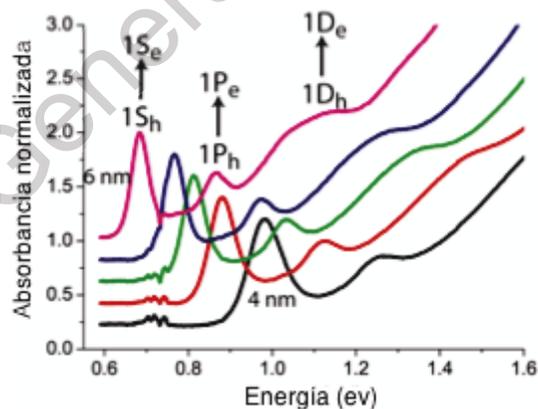


Figura 2.15: Espectro de absorción de puntos cuánticos de PbSe sobre un rango de diámetro entre 4 a 6 nm. El espectro se modificada a mayores energías cuando el punto cuántico disminuye. Algunas transiciones diferentes dentro del espectro se indican sobre el espectro magenta (6 nm) (83).

Capítulo 3

Hipótesis y Objetivos

3.1. Justificación

Los nanocristales semiconductores son objetos fascinante de la física, pues exhiben propiedades electrónicas más simples que el átomo de hidrógeno con algún recubrimiento dieléctrico. Las aplicaciones aplicaciones de estos sistemas son: marcadores biológicos, LEDs, láseres, transistores, celdas solares etc. Entre los semiconductores II-VI y III-V, el InP es uno de los ofrece un rango de emisión compatible con los puntos cuánticos de CdSe, pero sin la toxicidad intrínseca que caracteriza a éste último. Su síntesis es complicada y con ello, ofrece una pobre eficiencia de emisión, poco control en la distribución de tamaño de partícula y una baja estabilidad. Sin embargo, la presencia de enlaces covalentes en la estructura de InP, disminuye drásticamente la toxicidad sobre el ambiente. Además, para mejorar las propiedades fluorescentes de estas estructuras, se ha recurrido a métodos de pasivación sobre la superficie con una coraza de ZnS. Estudiar la estructura electrónica de estos sistemas, nos permitirá conocer los efectos del tamaño de cristal, pasivación sobre la superficie, posibles defectos estructurales y de forma, sobre las propiedades de emisión de los NC's de InP pensando en su aplicación como marcadores biológicos.

3.2. Hipótesis

La disminución en el diámetro de nanocristales semiconductores de Fosforo de Indio (InP) aumentará el valor de la brecha prohibida (E_g), mejorando sus propiedades de emisión.

3.3. Objetivos

3.4. Objetivo General

Utilizando calculos de *primeros principios* para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de nanocristales semiconductores de Fosforo de Indio (InP)

3.5. Objetivos particulares

- Calcular las propiedades estructurales, electrónicas y dispersión de fonones del semiconductor InP en volumen utilizando el método pseudopotencial en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (*DFT*).
- Optimizar las condiciones para modelar a cada nanocristal aislado.
- Efectuar una apropiada pasivación en la superficie de la nanoestructura.
- Calcular la distribución de carga de los Orbitales Moleculares **HOMO** y **LUMO**, así como la Densidad de Estados.

Capítulo 4

Metodología

Los cálculos *ab-initio* de las propiedades *estructurales*, *electrónicas*, *vibracionales* y *ópticas* de los sistemas en volumen y de baja dimensionalidad del semiconductor Fosforo de Indio (**InP**) se efectuaron a cabo empleando la código de computo libre **ABINIT** () versión **8.6.1** [<http://www.abinit.org>] (64), bajo el formalismo de ondas planas en el marco a la **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)** y la **Teoría Perturbativa de Muchos-Cuerpos** o **GW**.

Como consecuencia de la *no-linealidad* de las ecuaciones de **Kohn-Sham** de un *un-electrón*; esto es, que la soluciones ϕ_i determinan la densidad, y ésta última, el potencial efectivo v_s :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r})\right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

este conjunto de ecuaciones son se resuelven bajo un proceso *autoconsistente*, similar a las ecuaciones **HF** (14).

Comenzando con una densidad de *prueba* $n^{(1)}$, la cual, de acuerdo al primer teorema de **Hohenburg-Kohn (HK)** (65) determina el potencial externo (asumiendo que la derivada funcional de $E_{xc}[n]$ ha sido proporcionada):

$$v_s^{(1)}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n_0^{(1)}](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_0^{(1)}](\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

En esencia, la primera estimación de $n^{(1)}$, que parte de una apropiada base de funciones de onda (para este caso, un base de ondas planas), es *cruda*.

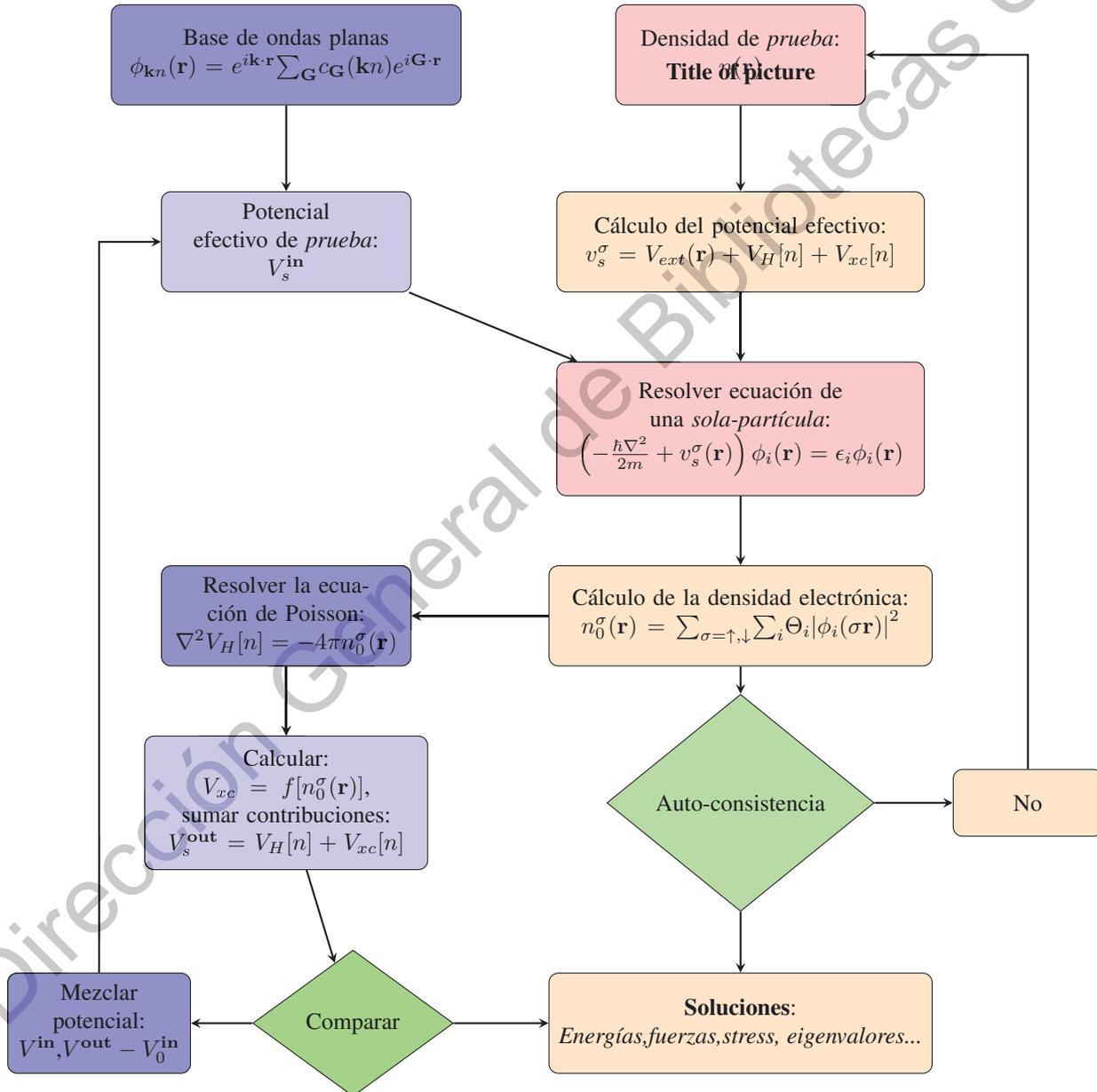
Alternativamente, es posible comenzar con un potencial efectivo de prueba $v_s^{(1)}(\mathbf{r})$ que, de acuerdo a las obsevaciones de **HK**, sobre la transformación *inyectiva* y por tanto, *único* entre $v_{ext}(\mathbf{r})$ y ϕ_i , se determina a $\phi_i^{(2)}$, lo cual conduce a una densidad mejorada, $n^{(2)}$ mediante,

$$n_0(\mathbf{r}) = n_{0s}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i \Theta_i |\phi_i(\sigma\mathbf{r})|^2. \quad (4.3)$$

Por tanto, la densidad $n^{(2)}$ es usada para obtener los potenciales mejorados $v_H[n^{(2)}]$ y $v_{xc}[n^{(2)}]$. Este procedimiento iterativo se repite hasta que la diferencia

entre dos valores sucesivos iterativos de la densidad sea menor al criterio de precisión definido (14), esto es:

$$v_i \rightarrow n_i \rightarrow v_{i+1} \rightarrow n_{i+1} \rightarrow \dots, \quad (4.4)$$



El conjunto de ecuaciones de Schrödinger de *una sola-partícula* deben ser resueltas bajo la condición de que el potencial efectivo $V_s^\sigma(\mathbf{r})$ y la densidad $n(\mathbf{r}, \sigma)$ sean *auto-consistentes*. Para llegar a una solución, se debe definir un *nuevo*, $n^{\text{out}} \rightarrow V^{\text{new}}$, el cual comienza un nuevo ciclo empleando V^{new} como la entrada al ciclo *autoconsistente* ilustrado en el gráfico 5.1.

4.1. Sistema InP en volumen

Para todos los cálculos del sistema **InP** en *volumen*, se uso una estructura tipo **zinc-blenda (ZB)** que presenta un arreglo **Cúbico Centrado en las Caras**; asociado a cada punto de red hay dos átomos, los cuales están desplazados uno con respecto a otro por un cuarto del cuerpo de la diagonal a lo largo de la dirección [111]. Se presenta una estequiometría 1:1 entre los átomos **In** y **P** (66) y un grupo espacial *simórfico* T_d^2 (o $F43m$ en la notación internacional) (26). Los cálculos *estructurales* y *electrónicos* fueron llevados a cabo en la **Aproximación de la Densidad Local (LDA)** e dentro del formalismo *pseudopotencial*.

4.1.1. Optimización

En principio, se optimizó el tamaño de la base de ondas planas para *posteriores* cálculos,

$$\phi_{\mathbf{k}n} = (N\Omega_0)^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.5)$$

De acuerdo a la expresión 4.5, para un solo punto \mathbf{k} se requiere de un conjunto *infinito* de vectores \mathbf{G} para el desarrollo las funciones de onda. Estudiando los elementos matriciales del Hamiltoniano en la base $\phi_{\mathbf{k}n}$ (12),

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + v_{\text{effec}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \quad (4.6)$$

es posible apreciar que la expresión 4.5, al ser una solución de la ecuación de Schrödinger con un hamiltoniano H 4.6, tiene una energía cinética $\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2$. De acuerdo a Sholl D. y Steckel J ((67)), es razonable limitar el conjunto $\phi_{\mathbf{k}n}$ a aquellas soluciones con una energía cinética menor a un cierto valor definido, conocido como energía de corte (E_{cut}):

$$E_{\text{cut}} = \frac{1}{2} |\mathbf{G}_{\text{cut}}|^2, \quad (4.7)$$

reduciendo la base,

$$\phi_{\mathbf{k}n} = (N\Omega_0)^{-1/2} \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}'| < \mathbf{G}_{\text{cut}}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.8)$$

Por tanto, la energía cinética es una **función** del número de ondas planas. Una elección inadecuada de E_{cut} dará como resultado discontinuidades en la energía, presión, y en funciones del parámetro de red, además de un alto costo computacional (68).

Como segundo *criterio*, se procedió a optimizar el número de puntos \mathbf{k} en la primera Zona de Brillouin (o zona reducida, **ZBI**). Esto, para hallar un conjunto apropiado de puntos k que nos permita resolver integrales de la forma:

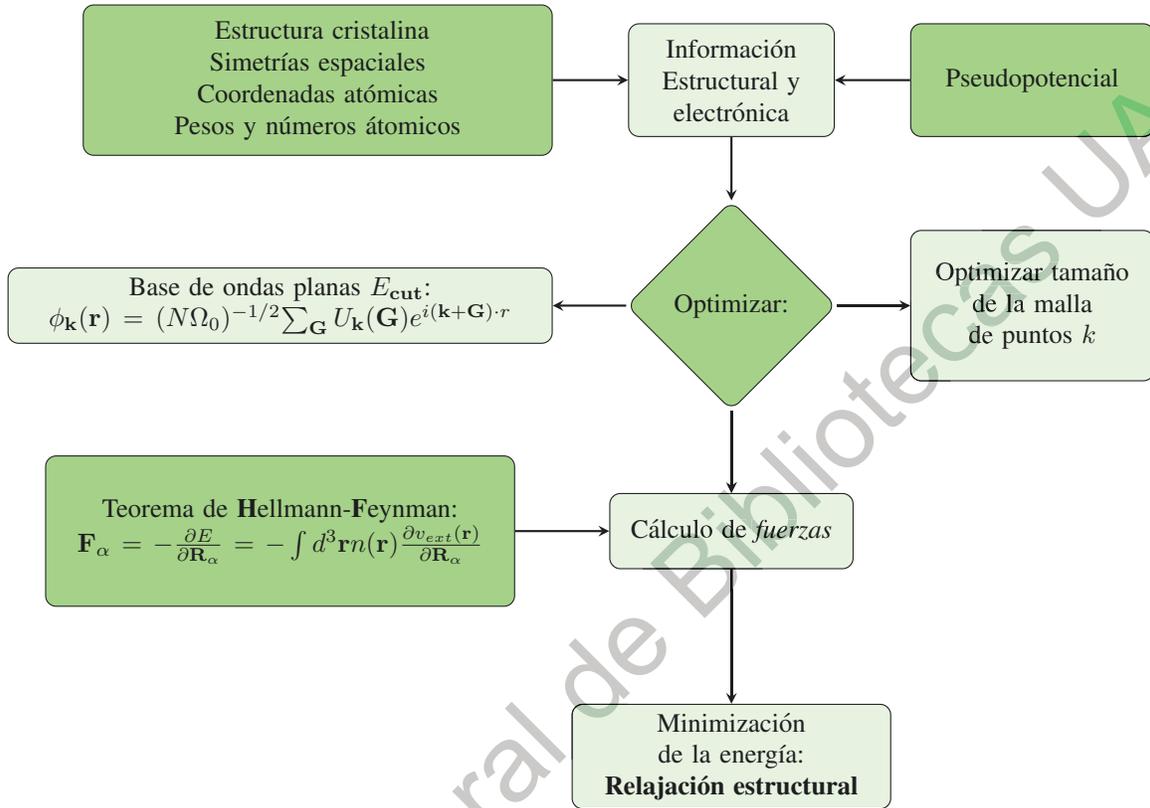
$$f = \int_{\mathbf{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} F(\mathbf{k}), \quad (4.9)$$

que proporcione precisión *física* y refleje la simetría cristalina. Ejemplos incluyen la densidad electrónica, energía total, constante dieléctrica, susceptibilidad, etc. (67; 15). La solución de estas integrales conlleva a un alto costo computacional en cálculos de estructura electrónica. Para superar esto, en este cálculo el método de *puntos especiales* de **BZ**, propuesto por Monkhorst y Pack (69) válido para cualquier cristal (13):

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i, \quad (4.10)$$

siendo \mathbf{G}_i los vectores primitivos de la red recíproca (donde $n_i = 1, 2, 3, \dots, N_i$ toma valores enteros) que definen una red uniformemente espaciada, $\mathbf{n}_{\mathbf{k}_1} \times \mathbf{n}_{\mathbf{k}_2} \times \mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}$.

En este cálculo, se observó que a partir de una malla de $6 \times 6 \times 6$ puntos \mathbf{k} , la energía total es independiente del tamaño de la muestra de puntos \mathbf{k} , con una variación en la energía (ΔE_{Tot}) menor a 30 y 40 Ry, para **LDA** y **GGA**, respectivamente. De acuerdo a (cite), un adecuado criterio de convergencia numérica se construye con $\Delta E_{\text{Tot}} \approx 0.001$ Ry entre la vecindad de puntos en cuestión.



4.1.2. Estructura Electrónica

- Desarrollo de Ondas Planas

Los eigenestados de la ecuación de Schrödinger de una partícula que se mueve en un potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$, satisfacen la ecuación

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

En un sólido, es conveniente que los estados sean normalizados y obedezcan las condiciones periódicas de frontera en un volumen Ω que tiende al infinito.

La representación de una función periódica como una serie de Fourier implica que la elección de sus coeficientes determina unívocamente la función (65). Por tanto, una eigenfunción puede expresarse como

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} C_{i,\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{q}} C_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (4.12)$$

donde $C_{i,q}$ son los coeficientes de las funciones de onda en la base ortonormal de ondas planas $|\mathbf{q}\rangle$ que satisface la condición,

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} = \delta_{q,q'} \quad (4.13)$$

Sustituyendo las componentes de Fourier de $\psi_i(\mathbf{r})$ en la ecuación de Schrödinger,

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | H_{eff} | \mathbf{q} \rangle C_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle C_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i C_{i,\mathbf{q}'} \quad (4.14)$$

Los elementos matriciales del operador de la energía cinética y los componentes de Fourier del potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$, respectivamente, son

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{q,q'} \quad (4.15)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} V_{eff}(\mathbf{G}_{\mathbf{m}}) e^{i\mathbf{G}_{\mathbf{m}}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.16)$$

Siendo $\mathbf{G}_{\mathbf{m}}$ los vectores de la red recíproca, ahora

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_{\mathbf{m}}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

integrando sobre el volumen Ω_{cell} de la celda primitiva. Ahora, los elementos matriciales del potencial:

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle = \sum_{\mathbf{m}} V_{eff}(\mathbf{G}_{\mathbf{m}}) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}_{\mathbf{m}}} \quad (4.18)$$

siendo diferente de cero a menos que los vectores de onda \mathbf{q} y \mathbf{q}' difieran de un vector de la red recíproca $\mathbf{G}_{\mathbf{m}}$.

Definiendo, $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}}$, y $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}'}$ que difieren por un vector de la red recíproca; esto es, $\mathbf{G}_{\mathbf{m}''} = \mathbf{q} - \mathbf{q}' = \mathbf{G}_{\mathbf{m}} - \mathbf{G}_{\mathbf{m}'}$. Por tanto, la representación matricial de la ecuación de Schrödinger para un punto \mathbf{k} será,

$$\sum_{\mathbf{m}'} H_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(\mathbf{k}) C_{i,\mathbf{m}'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(\mathbf{k}) C_{i,\mathbf{m}}(\mathbf{k}) \quad (4.19)$$

donde,

$$H_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}} | \hat{H}_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}}|^2 \delta_{\mathbf{m},\mathbf{m}'} + V_{eff}(\mathbf{G}_{\mathbf{m}} - \mathbf{G}_{\mathbf{m}'}). \quad (4.20)$$

Se han etiquetado los eigenvalores y eigenfunciones $\{i=1,2,\dots\}$ para el conjunto discreto de soluciones de las ecuaciones matriciales en un punto \mathbf{k} . Por tanto, las ecuaciones **4.19** y **4.20** son las ecuaciones de Schrödinger para el sólido periódico que nos proporcionarán las propiedades formales de las bandas electrónicas (13).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

4.2. Sistemas de baja dimensionalidad de InP: *Nanocristales*

4.2.1. Aspectos Generales

Como referencia del trabajo experimental sobre la síntesis de *puntos cuánticos* de **InP** e **InP@ZnS** en *sistemas coloidales* de Mendoza-Álvarez, et. al. (77), se calculó, mediante *primeros principios*, la *estructura electrónica* de nanocristales con geometría esférica en la fase zinc blenda.

Para modelar a cada nanoestructura de InP, se empleó la aproximación LDA en el marco pseudopotencial en una base de ondas planas sobre un sólo vector de onda \mathbf{k} en Γ ($\mathbf{k}=0$). Se establecieron **Condiciones Periódicas de Fronteras**, CPFs (80), que permitieran el desarrollo de $\psi_{n\mathbf{k}}$ en el ambiente *no-periódico* del nanocrystal.

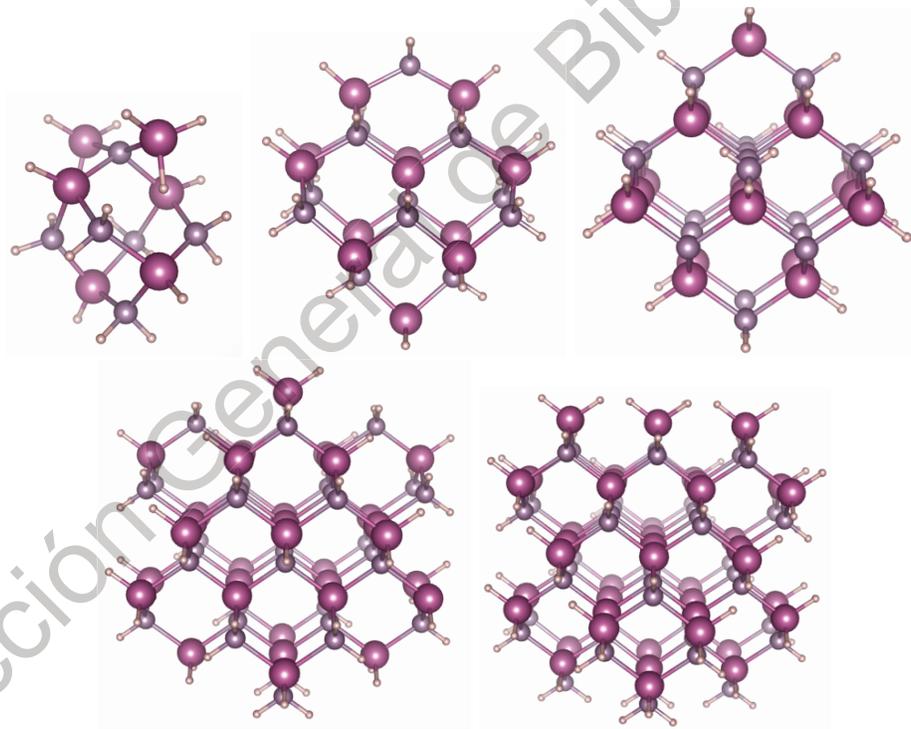


Figura 4.1: Nanoestructuras no relajadas de InP con estequiometría 1:1 entre las especies **In** y **P**. De acuerdo a $(\text{InP})_x\text{H}_y:(x,y)=(6,20), (13,30), (18,40), (34,70), (66,130)$ (de izquierda a derecha) con diámetros de 0.830, 1.074, 1.480 y 1.844 nm, para cada NC, respectivamente.

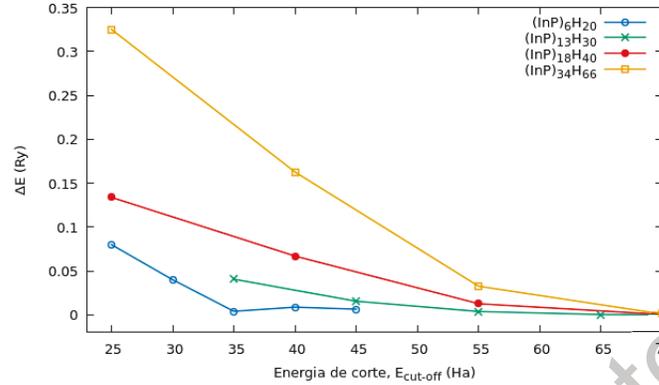


Figura 4.2: Optimización del tamaño de la base de ondas planas (E_g en Hartree.) de cuatro nanoestructuras en referencia a la diferencia energética entre cada tamaño. El valor óptimo para las primeras dos nanoestructuras ($(\text{InP})_6\text{H}_{20}$ y $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$) y el resto fue de 30 y 55 Hartrees, respectivamente.

4.2.2. Método de Supercelda

El tratamiento *ab-initio* de sistemas *no periódicos* cuya simetría traslacional ha sido interrumpida por algún defecto en el cristal (átomo intersticial, vacancia, dislocación) (74), vacío (moléculas, cúmulos atómicos o clusters, sistemas láminares) (75), interfaces, materia suave etc., pueda ser *reformulado* usando el concepto de supercelda.

Estudiado ampliamente por Markov G. y Payne M.C. (80), las Condiciones de Frontera Periódicas se recuperan con la introducción de una **supercelda** que contenga al sistema *no periódico*; ésta se repetirá periódicamente, y generará réplicas vecinas, separadas por un vacío *apropiado* que reduzca las interacciones entre éstas (81; 11).

En primer lugar, se estudió la convergencia de la energía E en función a la dimensión lineal de la supercelda L , cuando $L \gg$ parámetro de red del sistema en volumen; su comportamiento *físico* está determinado por las fuerzas electrostáticas de *largo alcance*, como consecuencia de las interacciones entre la densidad de carga de las imágenes con las celdas vecinas impuestas por las **CFs**.

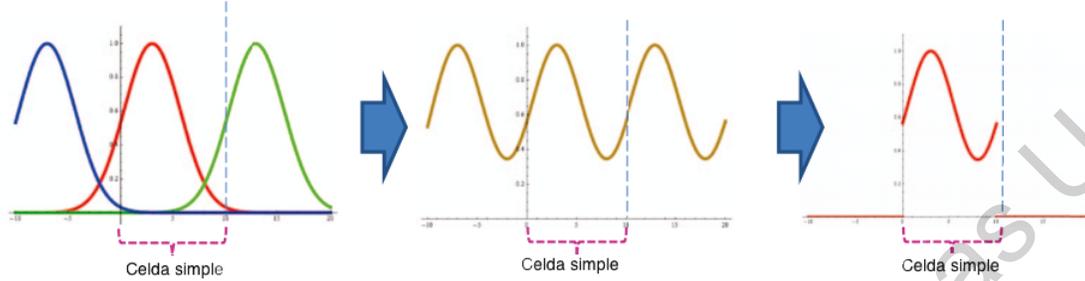


Figura 4.3: Función que obedece las Condiciones de Frontera Periódicas (CFPs) sobre las diferentes réplicas. Utilizando la aproximación de la Transformada de Fourier, la función resultante es la superposición de Gaussianas repetidas periódicamente (81).

Por la naturaleza polar del semiconductor InP, se empleó el funcional de la energía electrostática con un término adicional dependiente al dipolo, propuesto por Makov G. y Payne C. (80):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int_{cell} d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int_{cell} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{2\pi}{3V_c} \left| \frac{1}{2} \int_{cell} d^3\mathbf{r} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (4.21)$$

donde, $\rho(r)$ es la densidad de carga dentro de la celda entre dos puntos \mathbf{r} y \mathbf{r}' localizados en el origen y en un sitio arbitrario, respectivamente; $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es una consideración numérica que facilita la convergencia de una suma sobre todas las superceldas y V_c es el volumen de la celda unidad.

Debido a la dependencia del funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ en la geometría, se seleccionó una celda cúbica simple (SC) que contuviera totalmente a la nanoestructura para minimizar la posible interacción *dipolo-dipolo* entre las imágenes y, por tanto, lograr una convergencia más rápida y estable a un orden $O(L^{-5})$.

Dirección de Bibliotecas UAQ

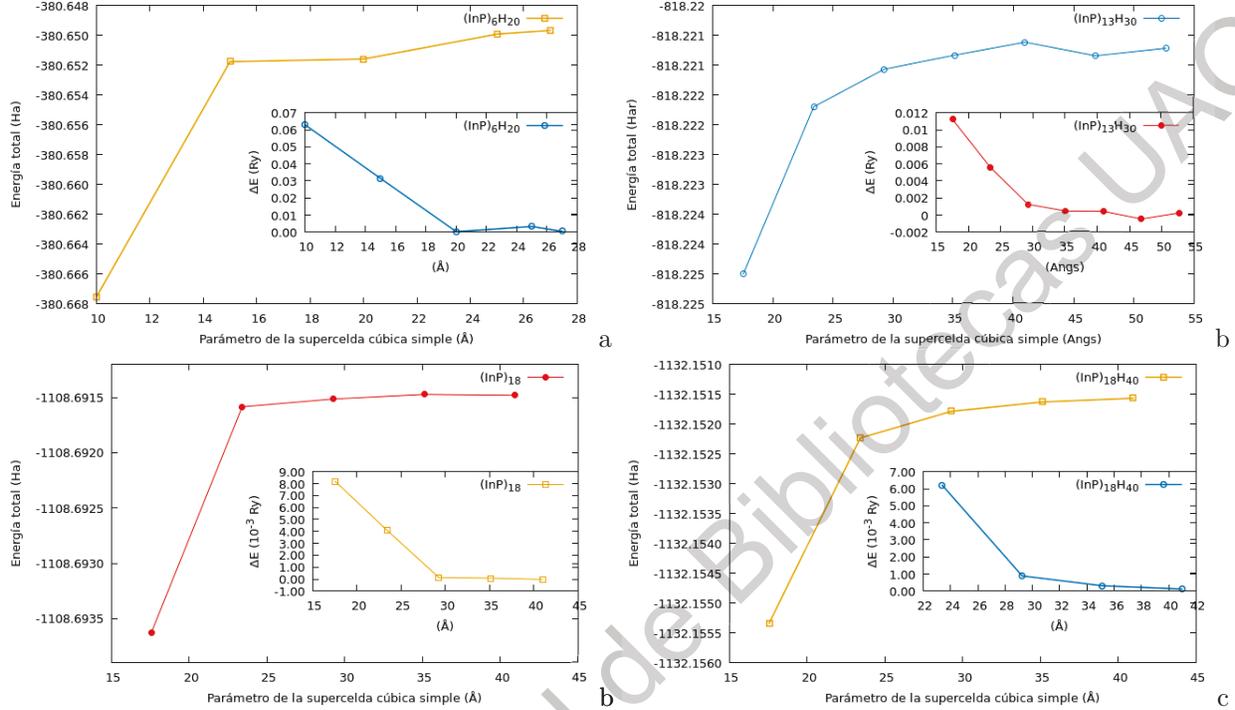


Figura 4.4: Convergencia de la energía total $E_{tot}(\mathbf{L})$ con respecto al tamaño (\mathbf{L}) de la supercelda cúbica simple (CS) para cada nanoestructura. De acuerdo a Makov y Payne (80), esta convergencia retiene el comportamiento de la siguiente función $E(\mathbf{L}) = E_0 + \frac{B}{L^3} + \frac{C}{L^5}$.

4.2.3. Pasivación de superficie en Nanoestructuras

En sistemas de baja dimensionalidad, las propiedades de superficie se vuelven importantes a medida que aumenta la relación *superficie/volumen*. El fundamento termodinámico de este comportamiento se explica con la teoría clásica de la cristalización, mediante la ecuación de *Gibbs-Thomson*. Para apreciar la importancia energética de tales efectos, es posible asumir que la energía superficial es proporcional al número de enlaces *rotos* en la superficie $n_{\text{superficie}}$, por la energía que corresponde a la formación del enlace. Esto es,

$$\gamma_{\text{particula}}(d) \propto \frac{n_{\text{superficie}}}{n_{\text{volumen}}} E_b(d) = (1 - q) E_b(d), \quad (4.22)$$

donde $\gamma_{\text{particula}}(d)$ es la energía superficial que depende al diámetro d de la nanopartícula, n_{volumen} es el número de átomos en el interior, E_b es la energía por enlace y q es el número de coordinación (76).

En el caso de un punto cuántico, la superficie adquiere, durante el crecimiento cristalino (77), estados electrónicos *activos* de enlaces *rotos insaturados* que alteran sus propiedades electrónicas.

Por tanto, sin un exitoso esquema de *pasivación* en estos enlaces, ha impedido, durante muchos años, el modelado de nanoestructuras del grupo IV, III-V y II-VI.

Una apropiada pasivación superficial removerá los estados localizados de superficie que aparecen en la región de la banda prohibida sin modificar el carácter intrínseco del **O**rbital **M**olecular **O**cupado de **M**ayor energía y el **O**rbital **M**olecular **D**esocupado de **M**enor energía, (en inglés, *highest energy occupied molecular orbital* y *Lowest energy unoccupied molecular orbital*, **HOMO** y **LUMO**, respectivamente) (78).

En este trabajo se procedió a utilizar el pseudopotencial propio de los átomos de hidrógeno para remover los estados activos en la superficie. Ésto debe mantener la calidad del enlace (esto su, el estado de hibridación de las nanoestructuras, figura 4.5) y generar un *pozo de potencial* que confine a los portadores de carga.

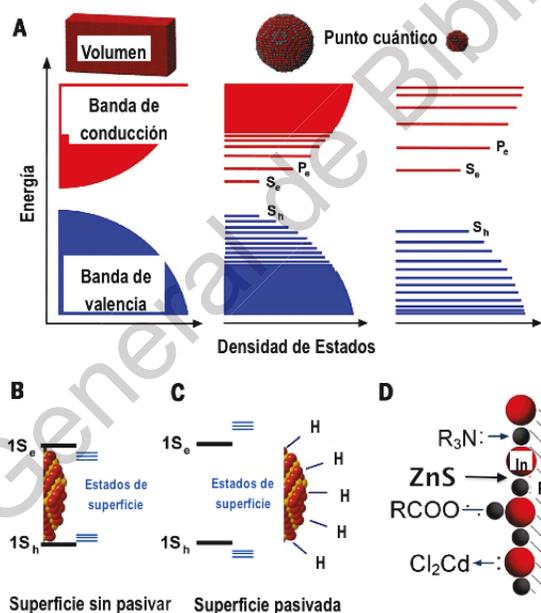


Figura 4.5: Estructura de un Punto Cuántico (PC). (A) Evolución de la estructura electrónica de un material semiconductor en *volumen* a un punto cuántico de diferentes tamaños. (B) Enlaces *rotos* en la superficie del PC que introducen estados energéticos en la banda de energía prohibida, E_g . (C) Interacción de los átomos superficiales con los agentes de pasivación (átomos *hidrogenoides*); éstos remueven los estados fuera de E_g . (D) Diferentes especies que recubren la superficie del nanocristal (79).

4.2.4. Cálculo de Fuerzas

Entre los problemas fundamentales de los métodos de *primeros-principios*, está el determinar la configuración geométrica que minimiza la energía total (34). Debido a que el arreglo nuclear \mathbf{R}_α , propuesto inicialmente para realizar los estudios numéricos de convergencia en \mathbf{E}_{cut} y puntos k bajo la aproximación *Bohr-Oppenheimer*, no se localiza en un mínimo energético, se calculó la fuerza total del cristal y se minimizó la energía del sistema.

La derivada de la energía con respecto a algún parámetro λ_i en el Hamiltonio de *muchas-partículas* $H(\lambda_i)$, está determinada por el principio del trabajo virtual, siendo λ_i , para este caso, el conjunto de coordenadas nucleares. (26). La fuerza conjugada de la posición \mathbf{R}_α se puede expresar como:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (4.23)$$

Usando la Teoría Perturbativa (PT) de primer orden, la derivada de la energía total se puede expresar (asumiendo $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$):

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = -\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} | \Psi \rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (4.24)$$

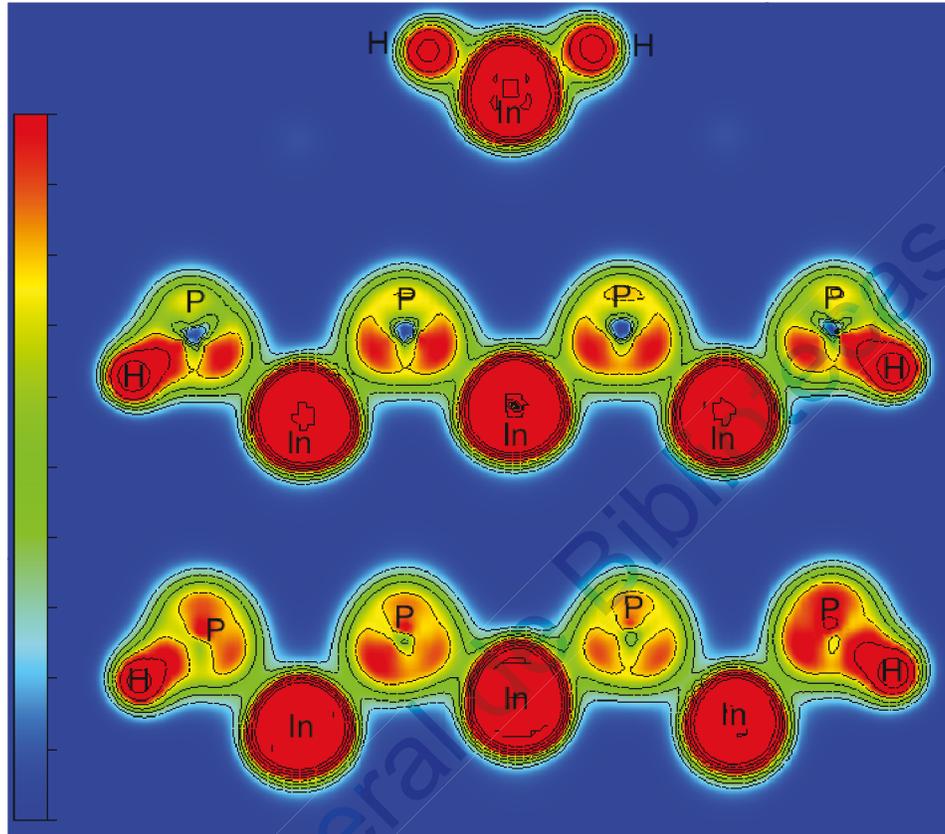
Ahora, de acuerdo al *principio variacional*, se asume que la solución exacta se encuentra en el estado fundamental; por tanto, la energía es un extremal con respecto a todas las variaciones de la función de onda, despreciando el segundo y tercer factor del miembro derecho de la ecuación 4.23. Estudiando la dependencia explícita en la posición nuclear (\mathbf{R}_α) en E :

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext} n(\mathbf{r}) + E_{II}, \quad (4.25)$$

el único término que contribuye a la fuerza sobre los núcleos es la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ (13),

$$\mathbf{F}_{ff} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = -\int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext} n(\mathbf{r}) - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (4.26)$$

Este teorema está construido sobre una base de funciones de onda exacta, y otros conjuntos similares (tal como el límite Hartree-Fock) (70). Si la base no es completa y ésta depende de las posiciones nucleares, algunos términos adicionales deben ser explícitamente incluidos para que el teorema de la fuerza se cumpla (13).



$(\text{InP})_{34}\text{H}_{70}$ indica una buena calidad del enlace covalente (con la correspondiente hibridación sp^3) entre las átomos de la superficie.

$(\text{InP})_{34}\text{H}_{70}$ indica una buena calidad del enlace covalente (con la correspondiente hibridación sp^3) entre las átomos de la superficie.

Figura 4.6: Función Electrónica Localizable (ELF) de la nanoestructura

$(\text{InP})_{34}\text{H}_{70}$ indica una buena calidad del enlace covalente (con la correspondiente hibridación sp^3) entre las átomos de la superficie.

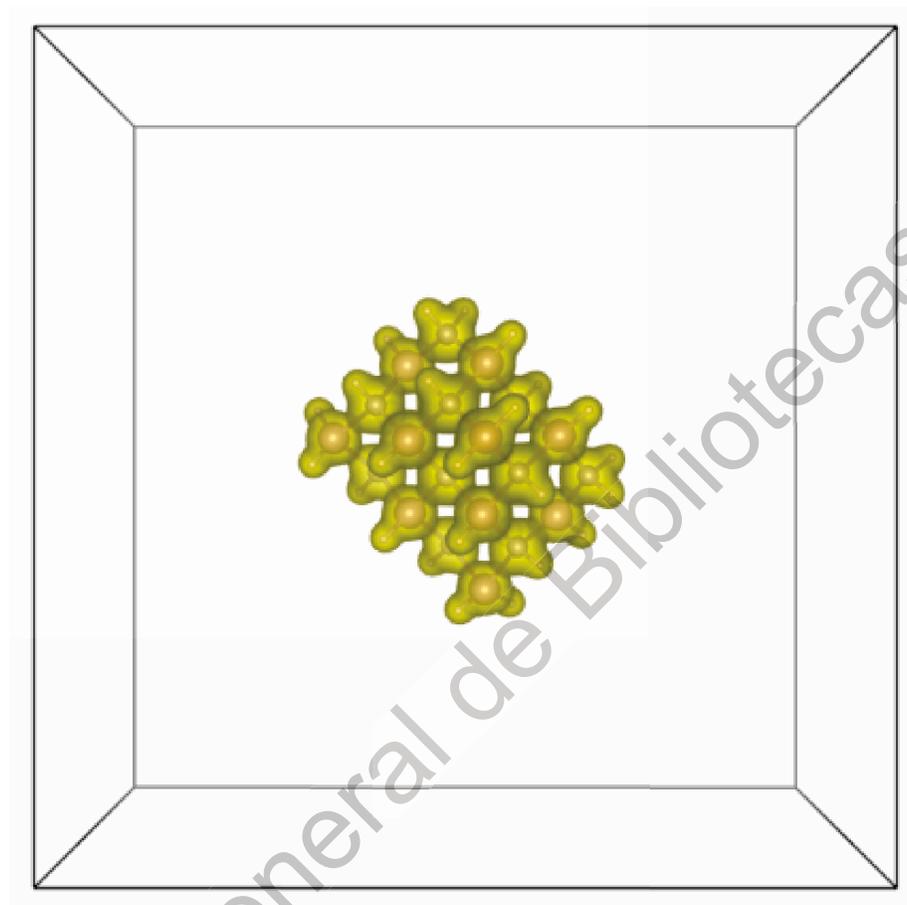
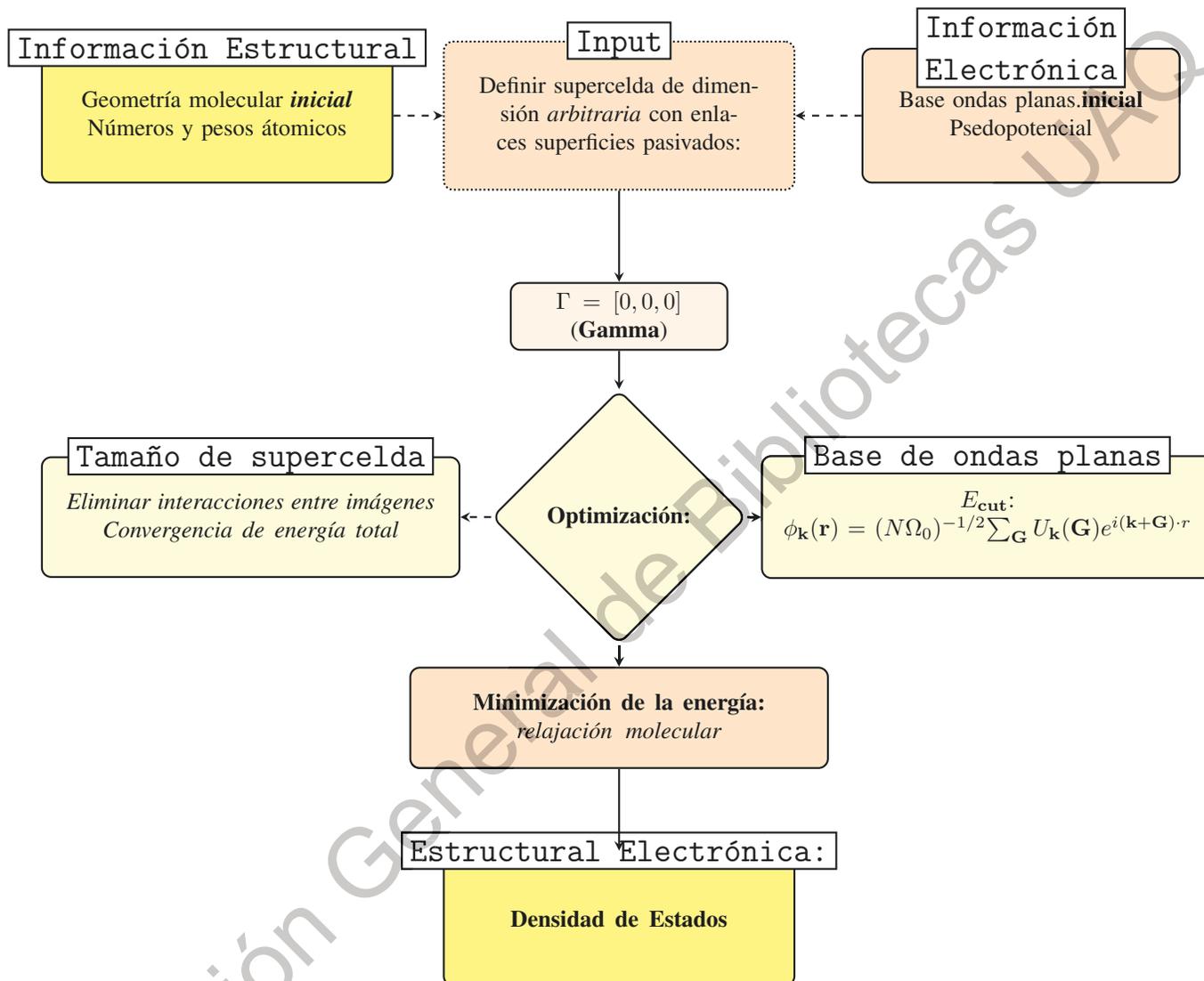


Figura 4.7: Isosuperficie de la densidad de carga de la nanoestructura con la apropiada pasivación de superficie de $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$ inmersa la supercelda.



Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. InP en *volumen*

5.1.1. Propiedades Estructurales

Con el estudio numérico previo de la energía de corte $E_{\text{cut-off}}$ y el tamaño de la malla de puntos k , se determinaron las propiedades estructurales estáticas del semiconductor Fósforo de Indio (**InP**) en *volumen* dentro de las aproximaciones **LDA** y **GGA** en el estado fundamental a $T = 0$ K (15). Con lo cual se calculó la energía libre total E_0 en función al volumen de la celda unidad V .

En cada cálculo, E_0 está constituida por las contribuciones de las energías cinética ($\mathcal{E}_{\mathbf{k}}$), pseudopotencial (\mathcal{E}_{pse}) que contiene las contribuciones locales ($\mathcal{E}_{\text{pse}}^{\text{Local}}$) y no locales ($\mathcal{E}_{\text{pse}}^{\text{No-local}}$), electrostática (clásica) o Hartree ($\mathcal{E}_{\text{elec}}$), Ewald ($\mathcal{E}_{\text{Ewald}}$) y de intercambio-correlación (\mathcal{E}_{xc}), lo mismo en las aproximaciones LDA y GGA (57):

$$E_0 = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \mathcal{E}_{\text{pse}} + \mathcal{E}_{\text{elec}} + \mathcal{E}_{\text{Ewald}} + \mathcal{E}_{\text{xc}}. \quad (5.1)$$

Con las energías calculadas a diferentes volúmenes y un ajuste mediante mínimos cuadrados a la Ecuación de Estado de Murnaghan $E(V)$ (98) (ecuación 5.2) se obtuvo el volumen que minimiza a la energía de la estructura tipo *fcc* a una presión igual a cero (donde $P(V) = -\frac{\partial E(V)}{\partial V} = 0$), el módulo de volumen B_0 (siendo $B_0 = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}$) y su primera derivada con respecto a la presión B_0' :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\frac{1}{(B_0' - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{(B_0' - 1)}. \quad (5.2)$$

Empleando la termodinámica (con las condiciones de nuestro cálculo de $T, P = 0$), el potencial de Gibbs $G = U + PV - TS$ se reduce a $G = U$, por lo tanto, $E_0 = U$ corresponde a la energía libre interna que considera sólo las interacciones mecánico-cuántica (26).

Las propiedades estructurales en equilibrio se calcularon con mallas de $\{6 \times 6 \times 6\}$ y $\{8 \times 8 \times 8\}$ puntos k y $E_{\text{cut-off}}$ de 30 y 45 Ha para los funcionales LDA y

GGA, respectivamente.

Nuestro cálculo proporciona un parámetro de red con una subestimación en la aproximación LDA del 0.33 % ($a_0^{LDA} = 5.846 \text{ \AA}$), mientras que GGA ($a_0^{GGA} = 5.988 \text{ \AA}$) se encuentra 2.10 % por encima del parámetro de red experimental, reportado por 5.8657 \AA . La tendencia de esta sub- y sobrestimación de ambas aproximaciones con el parámetro estructural es un hecho bien reportado (?).

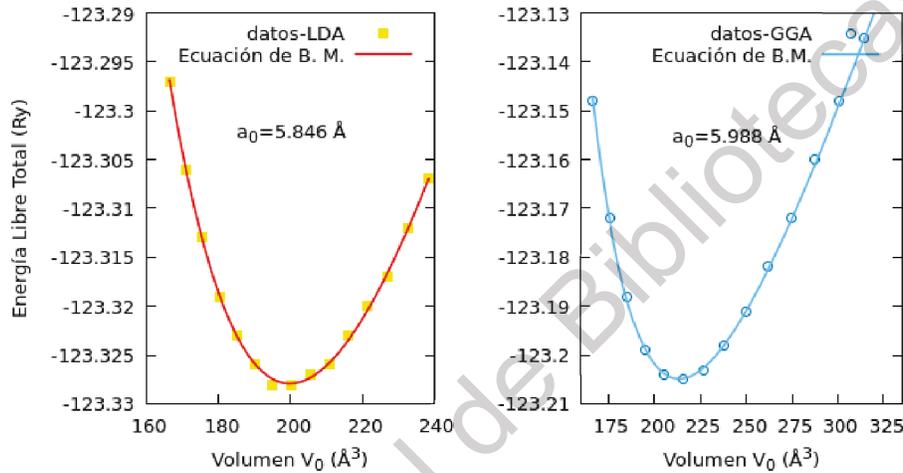


Figura 5.1: Energía total libre E_0 (Ry) como función del volumen de la celda unidad (\AA^3) para la estructura tipo Zinc-blenda del semiconductor InP en volumen. Se usaron las aproximaciones LDA (izquierda) y GGA (derecha) sobre el cálculo DFT (puntos) y un ajuste usando la ecuación de estado de Murnaghan (línea continua).

Para sólidos y moléculas, es bien conocido que GGA mejora la energía de cohesión y de enlace, respectivamente [12]. Hamman () encontró, en sistemas moleculares, que los puentes de hidrógeno son bien descritos cuando se usa un desarrollo en potencias de una perturbación del gradiente de la densidad electrónica, $\nabla\rho$ (siendo ρ la densidad electrónica). Se espera, por tanto, que GGA proporcione buenos resultados donde hay pequeños gradientes de densidad; en otros casos, donde hay grandes variaciones de la densidad de carga, GGA no necesariamente mejora en resultados comparándolo con LDA, explicando la sobreestimación en las propiedades estructurales de sólidos.

Sung-Hoon Lee, et al., [99], calcularon las propiedades estructurales de semiconductores del grupo IV y III-V usando los funcionales LDA y GGA. Se observó, que el GGA muestra una tendencia a ser menos preciso cuando hay un incremento en el número atómico, obteniendo mejores resultados para el C y BH si

se compara con LDA.

Tabla 5.1: Propiedades Estructurales del **InP** (Unidades: a_0 [Å], B_0 [GaP])

Sólido	LDA			GGA			Experimento		
	a_0	B_0	B'_0	a_0	B_0	B'_0	a_0	B_0	B'_0
InP (<i>bulk</i>)	5.846	67.67	4.658	5.988	57.23	4.304	5.8687 ¹	66.67 ¹	4.02 ¹
Otros cálculos	5.846 ²	71.27 ²	4.67 ²	5.889 ³	66.67 ³	4.654 ³			
	5.838 ⁴	78.896 ⁴	4.1892 ⁴	5.9814 ⁵	59.85 ⁵	5.18 ⁵			

5.1.2. Estructura Electrónica

Usando el parámetro de red optimizado con el funcional **LDA** (5.846 Å), se procedió a calcular la dispersión de bandas $E(\vec{k})$ del **InP** en *volumen*.

Entre los puntos de mayor simetría, el grupo del vector \mathbf{k} en el punto Γ ($\mathbf{k} = 0, 0, 0$), muestra la respectiva degeneración de los niveles Γ_7, Γ_6 y Γ_8 , que corresponden a las funciones de onda en estado de hibridización sp^3 con naturaleza mayoritaria del orbital p (según la **Densidad Parcial de Estados, PDOS**, Figura 5.3, izquierda) sin añadir la interacción *espín-orbita* que rompe con esta condición de degeneración (65). Sobre este mismo punto, se aprecia el máximo de la banda de valencia que conecta a una transición vertical permitida para una absorción óptica hacia Γ_6 , la banda de conducción. Por tanto, con nuestro cálculo se confirma la naturaleza de *transición directa* para el InP. A menores energías, se observa bien localizado el nivel s en Γ_6 y su respectiva pertenencia mayoritaria al fósforo (en **DOS**).

A lo largo de la dirección [100], sobre el punto X , son apreciables los primeros dos estados de menor energía X_6 como una consecuencia de la *ionicidad* del InP. Ahora, estudiando la **PDOS** (figura 5.3), puede comprobarse que los estados cercanos al valor máximo de la banda de valencia presentan el carácter p enlace, y están asociados al átomo de P (más electronegativo) en el sólido. Aquellos estados próximos al mínimo de la banda de conducción tienen carácter p antienlace, y están asociados con el In (menos electronegativo).

Es bien conocido el problema intrínseco de la teoría DFT en la *sub-estimación* del valor de la banda de energía prohibida de los semiconductores (12). En nuestro estudio electrónico, se obtiene que el valor hallado para la banda de energía prohibida en la aproximación LDA y GGA es 0.48 eV y 0.34 eV, respectivamente.

¹Ref. (100)

²Ref. (102)

³Ref. (106)

⁴Ref. (101)

⁵Ref. (103)

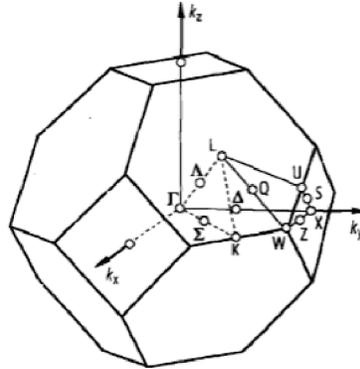


Figura 5.2: **Izquierda:** Primera zona de Brillouin de la estructura **ZB** para el Fosforo de Indio (InP).

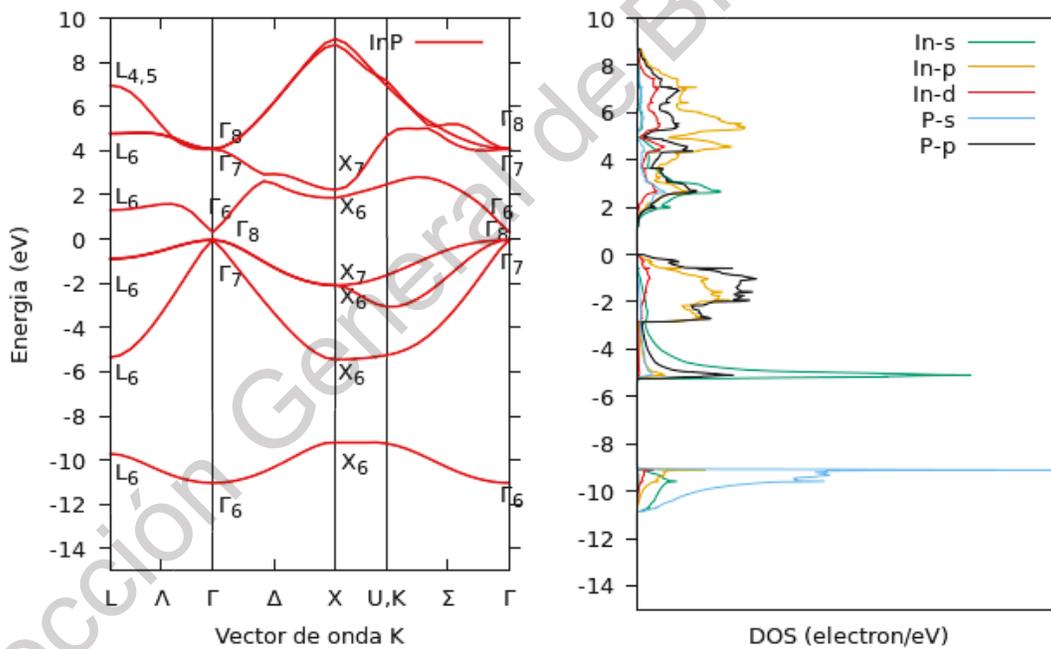


Figura 5.3: **Izquierda:** Estructura de bandas calculada para el InP, mostrando la naturaleza de semiconductor de banda directa con un band gap (E_g) de 0.4219 eV y **derecha:** Densidad Total y Parcial de Estados y del InP (en *volumen*) bajo la aproximación **LDA**.

Por otra parte, R. Ahmed (119), usando el parámetro de red experimental del InP (11.091 Bohr) calcularon los eigenvalores de la energía de Kohn-Sham, con el método FP-L(APW + lo), utilizado para el potencial de intercambio-correlación, LDA y GGA-PBE. Además, éstos mismos emplearon otra forma de GGA desarrollada por Engel y Vosko: GGA-EV, mejorando los resultados a valor de 1.50 eV. (?)

■ *Potencial Modificado de Becke-Johnson para la corrección del Band gap*

Los cálculos de estructura electrónica usando las ecuaciones de Kohn-Sham dentro de las aproximaciones (semi) locales LDA y GGA, permiten tener resultados lo suficientemente precisos. Sin embargo, su aplicación a sólidos puede conducir, dependiendo del sólido y la propiedad estudiada, a predicciones teóricas muy malas con referencia al experimento, e.g., la sobre-estimación de la energía de la banda prohibida en semiconductores y algunos aislante (104; 105). Generalmente, para potenciales independientes al orbital (i.e., potenciales constantes para todos los orbitales) el band gap calculado del espectro de eigenvalores difiere del valor real de (E_g) (potencial de ionización I menos la afinidad electrónica A) por la discontinuidad de la derivada del potencial de intercambio y correlación Δ_{xc} .

A partir de la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$[T + V_H + V_{xc} + V_{ext}] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i \quad (5.3)$$

donde T es el operador de la energía cinética, V_H el potencial Hartree y V_{xc} el potencial de intercambio y correlación, $V_{xc} = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho$, es posible calcular la densidad electrónica en el estado fundamental de un sistema de muchas partículas (30). Para la resolución de las ecuaciones (1), se requiere de una expresión explícita de $E_{xc}[\rho]$. Sin embargo, se desconoce la expresión exacta que incluya todo tipo de correlaciones entre las partículas del sistema. Las primeras y más conocidas aproximaciones son: LDA (60) seguido de GGA (?), y meta-GGA, entre otros. Estos potenciales reproducen bien la estructura de bandas de incluso, sistemas metálicos complejos, pero falla a semiconductores. Como una posible solución empírica a este problema, Blaha *et al.*, (104), reporto el potencial mBJLDA, el cual es una modificación al potencial de intercambio y correlación de Becke y Johnson (BJ) (105). Este nuevo potencial reproduce el valor de E_g experimental de semiconductores con varios ordenes de precisión comparados con otros cálculos. El potencial mBJLDA es:

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{5}}{12} \frac{\sqrt{2t_\sigma(r)}}{\rho_\sigma(r)} \quad (5.4)$$

donde $\rho_\sigma(r)$ es la densidad de estados dependiente al espín, $t_\sigma(r)$ es la densidad de la energía cinética, y $V_{x,\sigma}^{mBJ}(r)$ es el potencial de Becke-Roussel (BR) (). El valor de c es:

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int d^3r \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} \right)^{1/2} \quad (5.5)$$

donde α y β son parámetros libres.

Un problema con el potencial mBJLDA es que no hay un funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} definido para esta formulación. Por tanto, no hay un procedimiento de optimización consistente. Este hecho es el resultado del carácter empírico de dicho potencial (1107). Tran y Blaha (1104) sugiere comenzar con una optimización usando GGA o LDA e introducir el parámetro de red en el cálculo de estructura electrónica. Por tanto, con el formalismo de ondas planas de la suite de **Abinit**, se procedió a optimizar el parámetro de red usando la ecuación de estado de Murnaghan con ambas aproximaciones (tabla 1). Puede apreciarse que LDA y GGA presentan una desviación del parámetro de red de 5.846 y 5.98 Å, respectivamente, con respecto al valor experimental (1107).

Se han realizado los cálculos de la densidad de estados y la estructura de bandas empleando LDA y el potencial mBJLDA.

Con respecto a mBJ, se pueden observar los siguientes puntos:

- Un desplazamiento de la banda de conducción (BC) hacia valores mayores de energía. En el punto Γ , esta banda presenta una menor curvatura si se compara con el cálculo de LDA.
- Los estado $|d\rangle$ se desplazan cerca de 3.5 eV hacia mayores valores de energía comparado con LDA, (ubicándose para mBJ y LDA en -10.9342 y -14.4244 eV, respectivamente).

Estudiando la PDOS del InP, el estado $|s\rangle$ del P, presenta el mayor corrimiento a mayores valores de energía con mBJ. Se observa una importante contribución del mismo estado en -11.8 eV, mientras que con LDA, éste se traslapa con los estados $|d\rangle$ del In. Es importante mencionar, que el aumento en la energía de la banda prohibida en mBJ es consecuencia del desplazamiento de la banda de conducción (BC) que tiene contribuciones $|p\rangle$ del P y $|s\rangle$ del In. El valor de E_g obtenido con LDA y mBJA es de 0.4219 y 1.176 eV, respectivamente.

Analizando la expresión para el potencial mBJLDA (2) puede apreciarse una dependencia con el parámetro de red a partir del volumen (V_{cell}) de la celda. J. Camargo y R. Baquero (), usando la metodología del potencial completo (linealizado) en ondas planas aumentadas y orbitales locales [FP-(L)APW + lo] implementada en el código WIEN2K, consideraron este hecho y observaron dos importantes puntos: usando un parámetro de red promedio a_{avg} entre las aproximaciones LDA y GGA, ($a_{avg} = (a_{LDA} + a_{GGA}/2)$) se obtiene el mejor del valor del E_g . En cambio introduciendo el valor experimental, se tienen importantes desviaciones del E_g experimental (tabla 2).

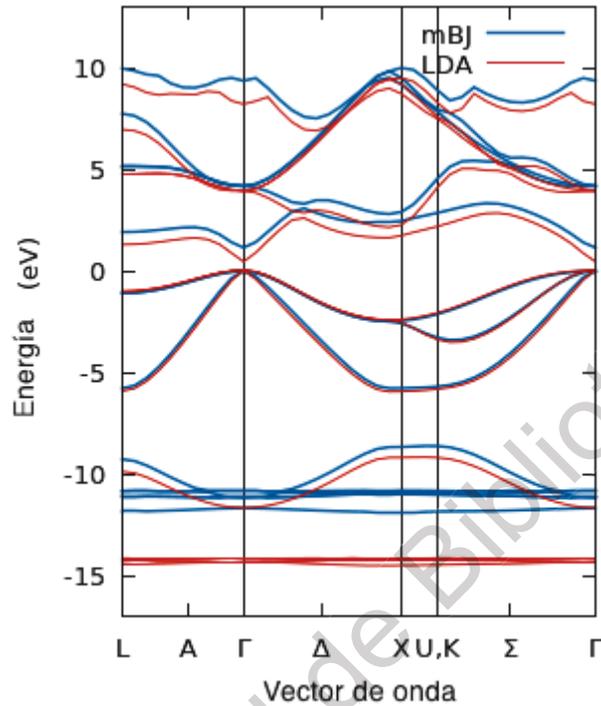


Figura 5.4: Estructura de bandas calculada con la aproximación **LDA** y **mBLDA**, mostrando una mejora en el band gap de energía de 0.4219 a 1.176 eV, respectivamente.

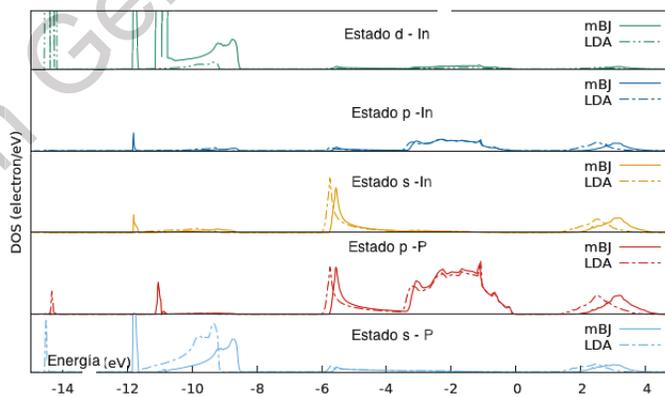


Figura 5.5: Densidad Parcial de Estados calculada con la aproximación **LDA** y **mBLDA**.

Tabla 5.2: Propiedades electrónicas del InP

Sólido	Band Gap (eV)				
	E_g^{LDA}	B_g^{mBJLDA}	B_g^{mBJLDA}	E_g^{Otros}	E_g^{expe}
InP(<i>bulk</i>)	0.4219	1.176	1.70, 1.52	1.10 (100)	1.42

5.1.3. Dispersión de bandas de Fonones

Para el cálculo de la relación de dispersión de fonones del InP, se usó la implementación de *Funciones Respuesta* en **Abinit**, que genera una base de datos de segundas derivadas de la energía total del sólido (*2DTE*) con respecto a las diferentes perturbaciones; para este caso, las perturbaciones serán los fonones y un campo eléctrico homogéneo estático, que representan las matrices dinámicas, el tensor dieléctrico y las cargas efectivas de Bohr. El soporte de estos cálculos es la Teoría de Perturbaciones de los Funcionales de la Densidad (DFTDT) (68)

La perturbación del tipo fonónica, es el desplazamiento de un átomo a lo largo de un eje fijo de la celda unitaria por una unidad de longitud. Para el segundo tipo de perturbación, se aplica un campo eléctrico a lo largo de un eje de la red recíproca, siendo la derivada del hamiltoniano con respecto al vector de onda eléctrico a lo largo del eje.

El cálculo de fonones se realizó con $6 \times 6 \times 6$ puntos k especiales mediante el método de Monkhorst y Pack. Se empleó, con la aproximación LDA, el método pseudopotencial. Con una energía de corte de 13.0 Hartrees. Para el cálculo de los elementos de la matriz dinámica, se emplearon $4 \times 4 \times 4$ puntos q .

En la figura, se aprecia las curvas de dispersión del InP calculadas, mostrándose 6 ramas características: tres ramas acústicas y tres ópticas (una longitudinal, **LA** y **LO**; dos transversales, **TA** y **TO**, para cada caso, respectivamente). Se pueden observar algunas características singulares de estas relaciones de dispersión:

- Las ramas de fonones **TA** son casi planas cerca de las zonas fronteras (puntos K , L , X y W) y sus energías son mucho menores comparadas a los fonones tipo **LA** cerca de estas regiones.
- En los semiconductores con estructura tipo zinc blenda, los fonones **LO** tienen mayor energía que los fonones **TO** cerca de la zona central (punto Γ), y por tanto con una mayor frecuencia. Esto es debido a la presencia de una fuerza restauradora con origen de un potencial de Coulomb, que surge por la polaridad del enlace In-P (y al campo eléctrico longitudinal generado) en los fonones tipo **LO** (esto no ocurre con **TO**). (26)

- En el punto de alta simetría Γ , los fonones **TO** y LO deben estar degenerados por la simetría de la red.
- A diferencia de otros semiconductores de la familia III-V, como el GaAs, las ramas del InP de fonones son menos dispersivas y presenta un gran valor de banda prohibida entre las ramas acústicas y ópticas. Esto surge, debido a la diferencia de masas significativas entre el In y el P (?)

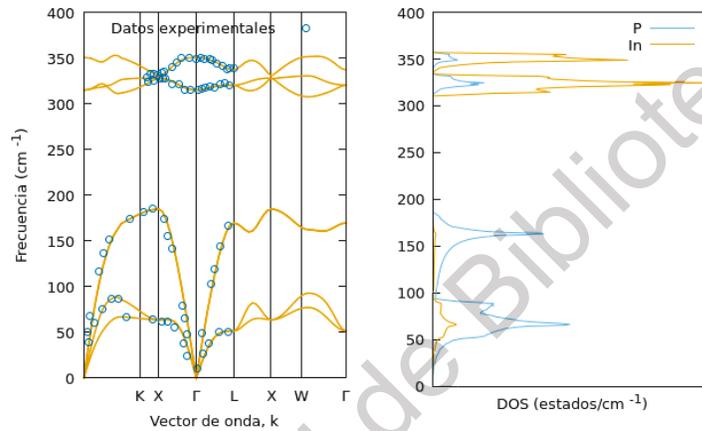


Figura 5.6: Cálculo de dispersión de fonones comparando con valores experimentales ([11; 26; 100]) (izquierda) y (derecha) densidad parcial de fonones del InP en volumen usando la aproximación LDA.

En la tabla 5.3 se muestran las frecuencias calculadas en los puntos de simetría Γ , X y L de los fonones acústicos (LA, TA) y ópticos (LO,TO; cuya perturbación es un campo eléctrico homogéneo), comparado con el estudio de primeros principios que J. Fritsch, et al., ([100]) realizan calculado en volumen y superficie (110) del InP y que Borchers, et a., (?) llevan a cabo, de forma experimental, empleando dispersión de neutrones y dispersión Raman.

Tabla 5.3: Frecuencias calculadas y experimentales (100) de los modos vibracionales del InP en volumen

Modos vibracionales ν	Frecuencias (cm^{-1})		
	ω^{LDA}	ω^{rep}	ω^{exp}
$\nu_{TO}(\Gamma)$	315.700	317.553	308.213(4 k)
$\nu_{LO}(\Gamma)$	351.163	353.912	349.575 (4K)
$\nu_{TO}(X)$	328.401	324.559	323.557
$\nu_{LO}(X)$	331.151	334.231	331.896
$\nu_{TA}(X)$	64.391	-	68.381
$\nu_{LA}(X)$	184.126	-	193.467
$\nu_{TO}(L)$	320.656	319.554	316.886
$\nu_{LO}(L)$	337.162	338.568	341.236
$\nu_{TA}(L)$	52.716	-	55.038
$\nu_{LA}(L)$	169.035	-	166.7820

En el cálculo de J. Fritsch, et al. (100), se emplearon, con LDA, una muestra de 10 k puntos especiales, una malla de 4 x 4 x 4 q puntos para la matriz dinámica y una energía de corte de 8 Hartrees. Se observa, un 0.6 % de diferencia, comparando las frecuencias calculadas en este estudio con las obtenidas en Abinit. Con respecto a los valores experimentales, en nuestros cálculos se aprecia una sobrestimación del 0.2 al 6.0 %.

5.2. InP: Sistemas de baja dimensionalidad

Para estudiar la dependencia de la energía de la banda prohibida E_g con el tamaño de punto cuántico (PC), se calculó la estructura electrónica de cinco nanoestructuras esféricas usando la teoría de los funcionales de la densidad dentro la aproximación de la densidad local con una base de ondas planas.

El diámetro efectivo de los puntos cuánticos d se calculó a partir de la dependencia con el número de partículas N que constituye a cada NC; propuesta inicialmente por Wang, L y Zunger A. (II), y modificada posteriormente por Cho E., et. al (VII), $d = a(3N/4\pi)^{1/3}$, siendo a la constante de red obtenida para InP en volumen con LDA (5.846 Å). Esto proporciona dimensiones lineales de {20, 30, 35 y 40 Å} de la supercelda cúbica simple, para las estructuras (InP)₆H₂₀, (InP)₁₃H₃₀, (InP)₁₈H₄₀, (InP)₃₄H₇₀, respectivamente.

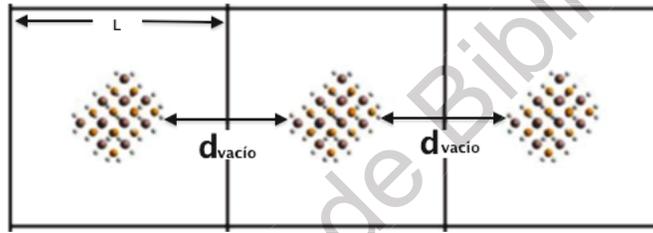


Figura 5.7: Conjunto de imágenes periódicas impuestas por las CPs del punto cuántico. Tamaño de la supercelda L , y distancia entre cada réplica $d_{\text{vacío}}$.

Al no conservar la simetría translacional de un sólido *periódico*, se utilizó sólo el punto Γ para cada nanoestructura. El método de supercelda utiliza un vacío apropiado $d_{\text{vacío}}$ que minimiza las interacciones entre cada imagen producida por las CP impuestas (Tabla 5.4). En la región de vacío, no se requiere que la función de onda se anule exactamente en el superficie, sino ésta debe decaer suavemente a lo largo de $d_{\text{vacío}}$. Esto requiere de un aumento progresivo del tamaño de la base.

La optimización de $E_{\text{cut-off}}$ sugirió energías de corte de un rango entre {35 – 55 Ha} para los respectivos puntos cuánticos. Como consecuencia del alto costo computacional, se procedió a realizar los cálculos de optimización y PDOS en un segundo nivel de paralelización entre el de orbitales m y transformas de Fourier rápida (FFT) p con los siguientes arreglos de procesadores $p \times m$ {6 × 3, 9 × 3, 12 × 3}.

5.2.1. Relajación Estructural

La figura 5.7 muestra las nanoestructuras relajadas con una fuerza promedio de Hellmann-Feynman menor a 0.011 eV/Å para a cada átomo. Las longitudes del enlace In-P en el interior de cada estructura están en el rango de 2.528-2.5445

Tabla 5.4: Optimización de nanocristales de InP

Nanoestructura	Optimización del d_{vac} y $E_{\text{cut-off}}$		
	$L_{\text{supercelda}}$ (Å)	$d_{\text{vacío}}$ (Å)	$E_{\text{cut-off}}$ (Ha)
(InP) ₆ H ₂₀	20.0	11.697	30.0
(InP) ₁₃ H ₃₀	30.0	19.256	55.0
(InP) ₁₈ H ₄₀	35.0	20.198	55.0
(InP) ₃₆ H ₇₀	40.0	21.560	55.0
(InP) ₄₃ H ₇₈	45.0		55.0

Asímilal al estado en volumen (2.533 Å), hecho discutido por Zunger A. (III). Las enlaces superficiales disminuyeron ligeramente con respecto a las uniones internas del NC a 2.501-2.535 Å.

Las longitudes de los enlaces en la superficie entre los átomos hidrogenoides **H** y las especies de **In** y **P** se mantuvieron en 1.719 y 1.425 Å, respectivamente, para todas los puntos cuánticos. Ambos tipos de enlace preservaron la coordinación tetragonal, indicando estados con hibridación sp^3 similar al estado en volumen. Para demostrar lo *efectivo* de la pasivación de los enlaces **In-H** y **P-H** se calculó la densidad electrónica *no-consistente* figura 5.8 sobre el plano [110]. El análisis del gráfico de contorno de $n(r)$ para el NC (InP)₁₃H₃₀ sobre el bloque superior de átomos, numerada según el orden {H4 – P3 – In9 – P1 – In7 – P11 – H10}, {H6 – In4 – P5 – In5 – H14} muestra un desplazamiento de carga electrónica entre las especies. Para las uniones H4 – P3 y P11 – H10 se observa una deformación de la nube electrónica respecto de la geometría esférica concebida para el átomo aislado (III), indicando la localidad de la carga en el punto medio del enlace, y por tanto, la formación del enlace covalente *ligeramente polar*. Lo diferencia de electronegatividad $\Delta\mathcal{X}$ entre las especies **P** y **H** cerca de cero (para ambos elementos de 2.1, aproximadamente (62)), indica la naturaleza covalente.

Por otro lado, en la secuencia inferior, los enlaces H6 – In4 y In5 – In14 no presentan una intensa deformación sobre $n(r)$ (geometría casi esférica) de cada átomo, indicando un carácter mayormente iónico. El estudio de \mathcal{X} para el **In** y **H** de 1.7 y 2.1, por tanto, $\Delta\mathcal{X}=0.4$, sugiere un enlace covalente polar, con una retención de la carga en el átomo hidrógeniodes, como se puede apreciar en el gráfico 5.8.

En la tabla 5.5 puede observarse la fuerza total (en eV/Å) después del proceso de relajación de las posiciones atómicas de cada nanoestructura, según el criterio de Hellman-Feynman. A medida que aumenta el tamaño del punto cuántico, la fuerza es mayor; esto ocurre, en parte, como una *alternativa* para evitar el alto

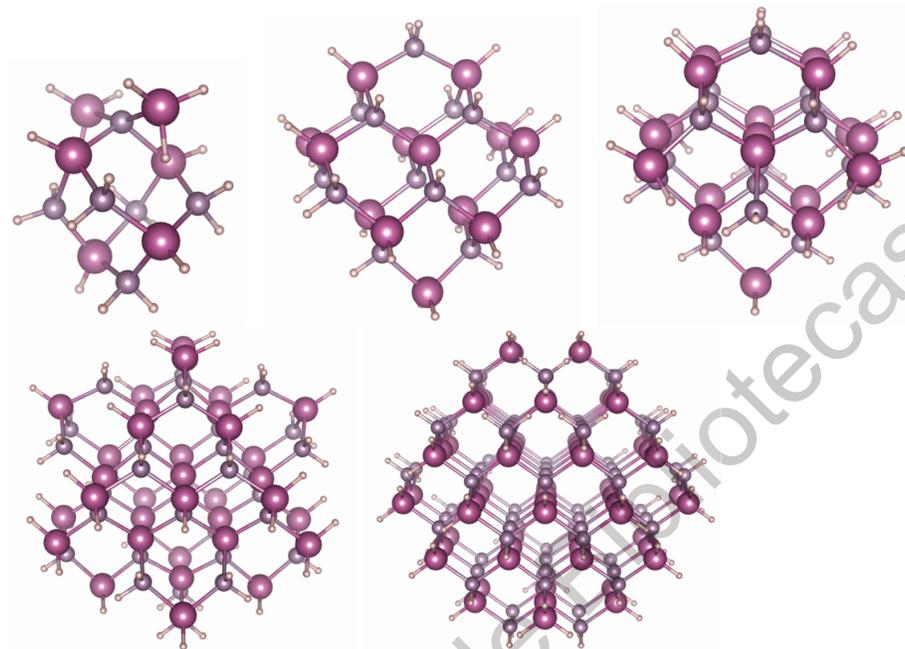


Figura 5.8: Nanoestructuras relajadas de InP con estequiometría 1:1 entre las especies **In** y **P**. De acuerdo a $(\text{InP})_x\text{H}_y$: $(x,y)=(6,20)$, $(13,30)$, $(18,40)$, $(34,70)$, $(66,130)$ (de izquierda a derecha) con diámetros de 0.830, 1.074, 1.480 y 1.844 nm, para cada NC, respectivamente.

Tabla 5.5: Nanoestructuras de InP optimizadas

Nanoestructura	Fuerza total $F_{\text{total}}(\text{eV}/\text{Å})$
$(\text{InP})_6\text{H}_{20}$	0.0067
$(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$	0.0074
$(\text{InP})_{18}\text{H}_{40}$	0.0771
$(\text{InP})_{36}\text{H}_{70}$	0.1090
$(\text{InP})_{43}\text{H}_{78}$	0.028

costo computacional, sin perdder la precisión física. Cho, et al. (71) acondiciona valores de fuerza total menor a $0.2 \text{ eV}/\text{Å}$ en nanoestructuras de composición similar, sugiriéndonos que nuestros cálculos se encuentran sobre un aceptable criterio de relajación.

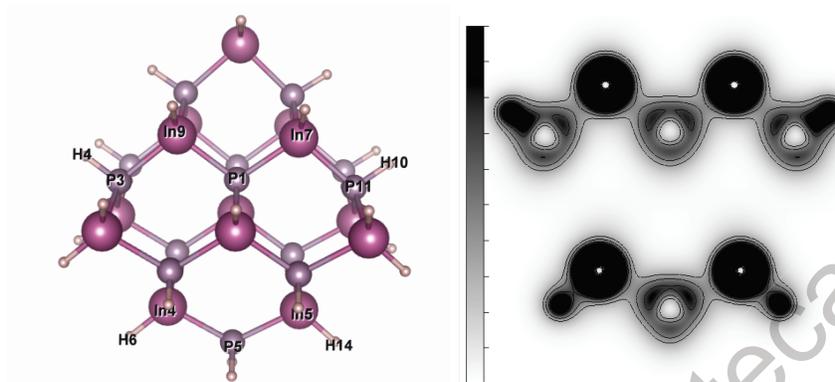


Figura 5.9: Mapa de contorno de la densidad electrónica para la nanoestructura $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$ sobre la dirección $[110]$.

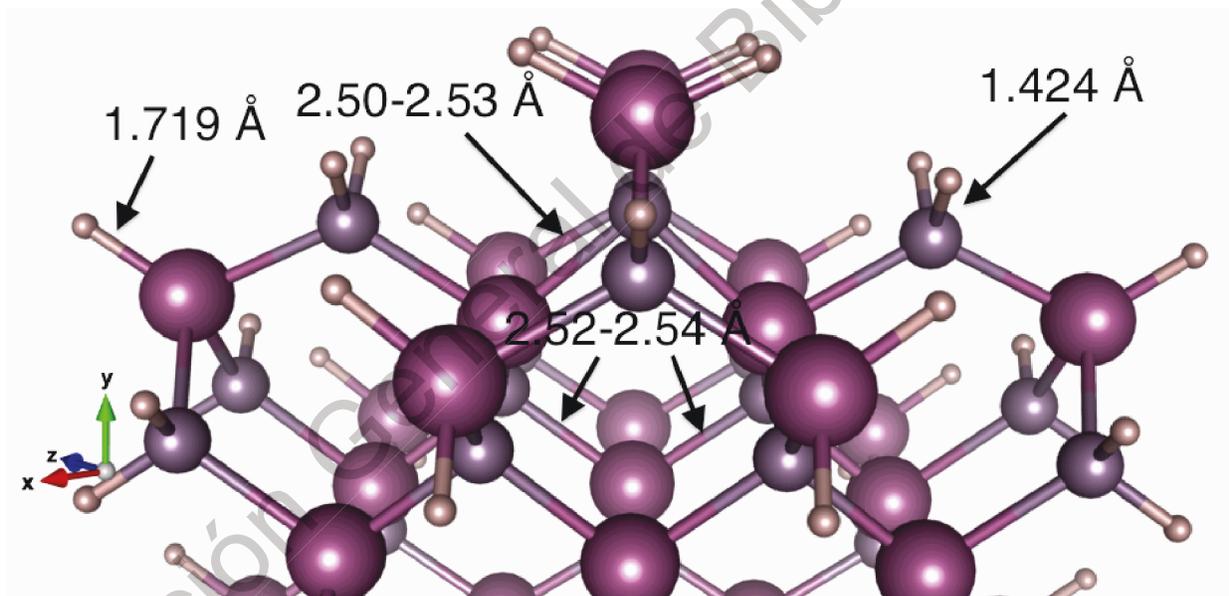


Figura 5.10: Longitudes de enlaces superficiales e interiores optimizados en el punto cuántico.

5.2.2. Estructura Electrónica

Se calculó la densidad de estados proyectada (**PDOS**) y la distribución de carga $|\psi(r)|^2$ de los orbitales **HOMO** y **LUMO** para estudiar la relación entre el tamaño y los estados electrónicos de las nanoestructuras.

Para esta discusión es necesario considerar el marco de referencia *molecular* (72)

junto al *estado cristalino* de las nanoestructuras para enriquecer algunas observaciones (Figura 5.10).

En los gráficos 5.12-5.15 se puede observar que, a pesar de la dimensionalidad, cada nanoestructura preserva la hibridación sp^3 , con la aparición de algunas singularidades.

Para todos los puntos cuánticos, el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) retiene un carácter mayoritario tipo $|p\rangle$ por parte del P (*estado* 3p) y, en menor medida, del In (5p). A medida que aumenta el diámetro, este orbital se desplaza +0.311 eV, pero se mantiene altamente localizado sobre el cuerpo del punto cuántico.

Ahora, el orbital desocupado de menor energía (**LUMO**) presenta un comportamiento particular para cada estructura: la mayor contribución orbital pertenece a los estados $|s\rangle$ y $|p\rangle$ de los subniveles 3s y 3p del átomo del P, respectivamente. Sin embargo, hay una *inusuable* contribución $|s\rangle$ del In (en virtud al nivel 5s) para el primer estado de conducción de la nanoestructura (**InP**)₁₃H₃₀ que no se presenta en el resto de las nanoestructuras, pero es notable en la condición de *volumen* del InP. A medida que aumenta el tamaño, éste orbital molecular se desplaza -0.456 eV y hay una importante delocalización sobre los átomos superficiales.

Carter J., et. al. (108), y McIntosh C., et al. (109) han reportado esta importante delocalización de **LUMO** en *nanorots* de GaN y en *nanodiamantes* de carbono pasivados con átomos de hidrógeno. Este comportamiento en la distribución de carga y su apreciable desplazamiento en la energía son los efectos de que el confinamiento cuántico no es intenso sobre los estados **LUMO** si se compara con **HOMO** (110). Un estudio teórico hecho por Vörös M., et al. (112) ha revelado que este hecho toma importancia en puntos cuánticos pequeños con previa pasivación en nanocristales de carbono (en su trabajo original, se utiliza el término en inglés, *diamond nanocrystals*) que se encuentran en la estado Rydberg \ddagger , esto es, a una doble dimensión del radio del excitón Bohr (esto es, tamaño de partícula donde se presenta el confinamiento cuántico), siendo una posible consecuencia de la ausencia del confinamiento sobre **LUMOs**.

[†]Estado energético de un átomo o molécula en el cual los electrones son excitados a un gran valor del número cuántico principal, al límite de la ionización (12)

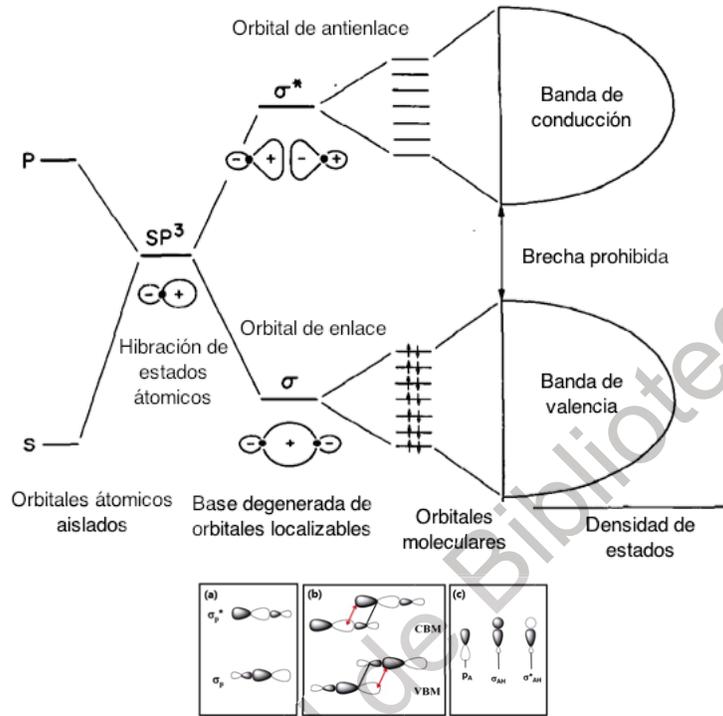


Figura 5.11: A partir de la teoría desarrollada por Slater y Koster (72), Coulson, et al. (73), para sistemas con hibridación sp^3 , es posible formular la estructura electrónica de cristales a partir de una base de orbitales moleculares entre los primeros átomos vecinos: un conjunto de orbitales sigma σ constituyen a HOMO, mientras σ^* , estados de antienlace, forman a LUMO. La mínima base contiene tres orbitales P y un S ; estas bandas tienen la estructura de Bloch $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{X}_\mu(r)$

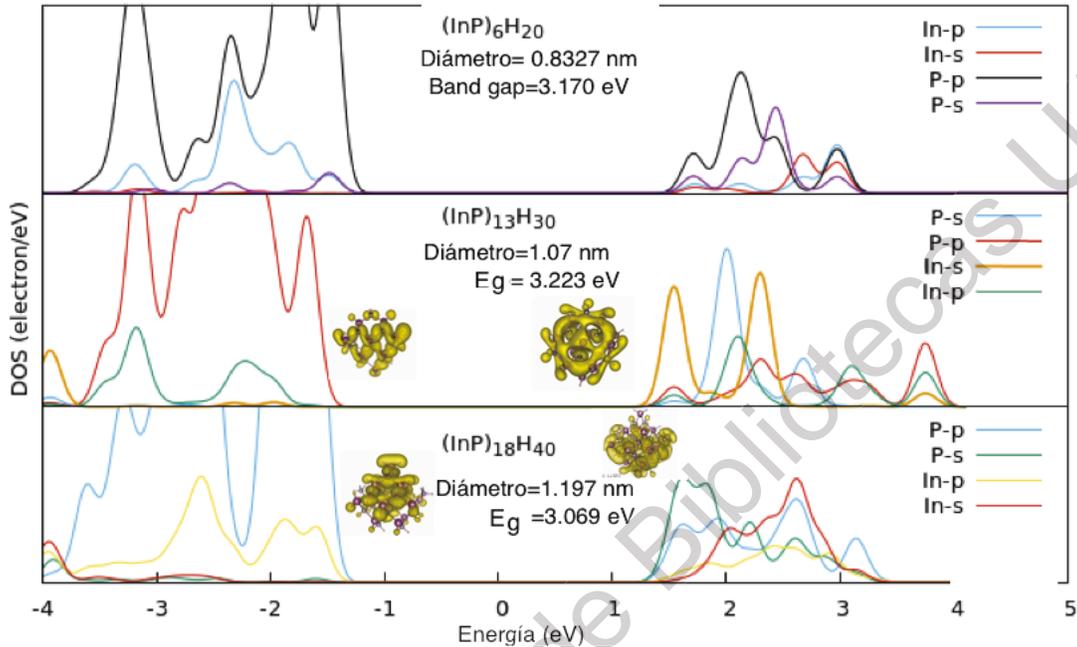


Figura 5.12: Densidad de Estados Parcial de nanoestructuras mostrando la variación de los niveles **HOMO** y **LUMO** con respecto a la energía de la brecha prohibida, E_g .

La diferencia de desplazamientos entre los orbitales en las bandas de valencia y de conducción refuerza el hecho de que los electrones están más fuertemente confinados que los huecos cuando se disminuye el tamaño de los NCs. Sobre el borde de la banda de conducción en la PDOS para cada NC, se aprecia el primer estado aislado donde cada orbital ($|p\rangle$, $|s\rangle$ de los niveles 3s y 3p, para el P, y 5s y 5p para el In) presenta un punto máximo de acuerdo a la contribución discutida anteriormente. A partir de los trabajos de Efros E. (7), bajo el marco de la teoría de las masas efectivas (11), cuyas condiciones de frontera (confinamiento) son aplicadas a la función envolvente de Bloch del punto cuántico, se podrían establecer la regla de selección que nos permitan ilustrar las transiciones entre los estados HOMO y LUMO $\Delta\mathcal{L} = 0$. En pequeños nanocristales, donde el número de los átomos superficiales es comparable con el número de átomos en el sistema en *volumen*, esta aproximación se vuelve crítica. Por tanto, la Teoría de las Masas Efectivas requiere de correcciones adicionales para el caso de pequeños puntos cuánticos. Para el confinamiento cuántico en bandas no parabólicas prohíbe los efectos de Coulomb, donde la energía cinética no puede compensar la divergencia del potencial de Coulomb atractivo a pequeñas distancias y la ecuación de Schrodinger se vuelve patológica.

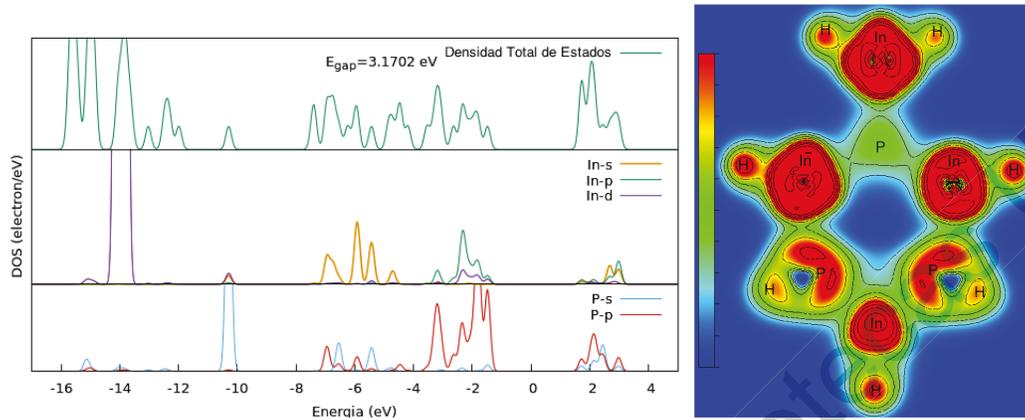


Figura 5.13: **PDOS** y **Función Electrónica Localizable** de la nanoestructura $(\text{InP})_6\text{H}_{20}$. (Izquierda: **PDOS**) La mayor contribución en el estado HOMO se le atribuye a los orbitales $|p\rangle$ del P y, en menor medida, del In. Un pequeño estado en el techo de esta región aparece con un carácter mayoritario p y s del P y p del In (con menor peso), respectivamente. Una deslocalización del orbital atómico $|d\rangle$ que corresponde al nivel $4d$ del In se observa desde -14.0 eV hasta el HOMO.

En LUMO, el orbital p del P vuelve a ser notable, mientras le sigue una ligera mezcla de estados s y p del P e In, respectivamente. A partir de lo anterior, es posible observar que la transición $1S_h \rightarrow 1S_e$ ocurrirá con una baja probabilidad por la mínima intensidad del estado s del In en LUMO, sugiriendo que la transición más probable correspondería entre estados p (valencia) y s (conducción) del P.

(Derecha: **Función Electrónica Localizable, FEL**)^[2] es posible observar el carácter local de la función de onda de los estados de valencia a lo largo del punto cuántico. Los dos lóbulos correspondientes al P se encuentran orientados hacia las funciones del In, preservando la estructura del orbital p ; además, se observa una ligera deformación con los átomos de H, indicando que la retención de la carga se encuentra dentro del NC. Las funciones de los átomos de In mantienen una simetría casi esférica, sugiriendo su alto carácter s en el estado de HOMO

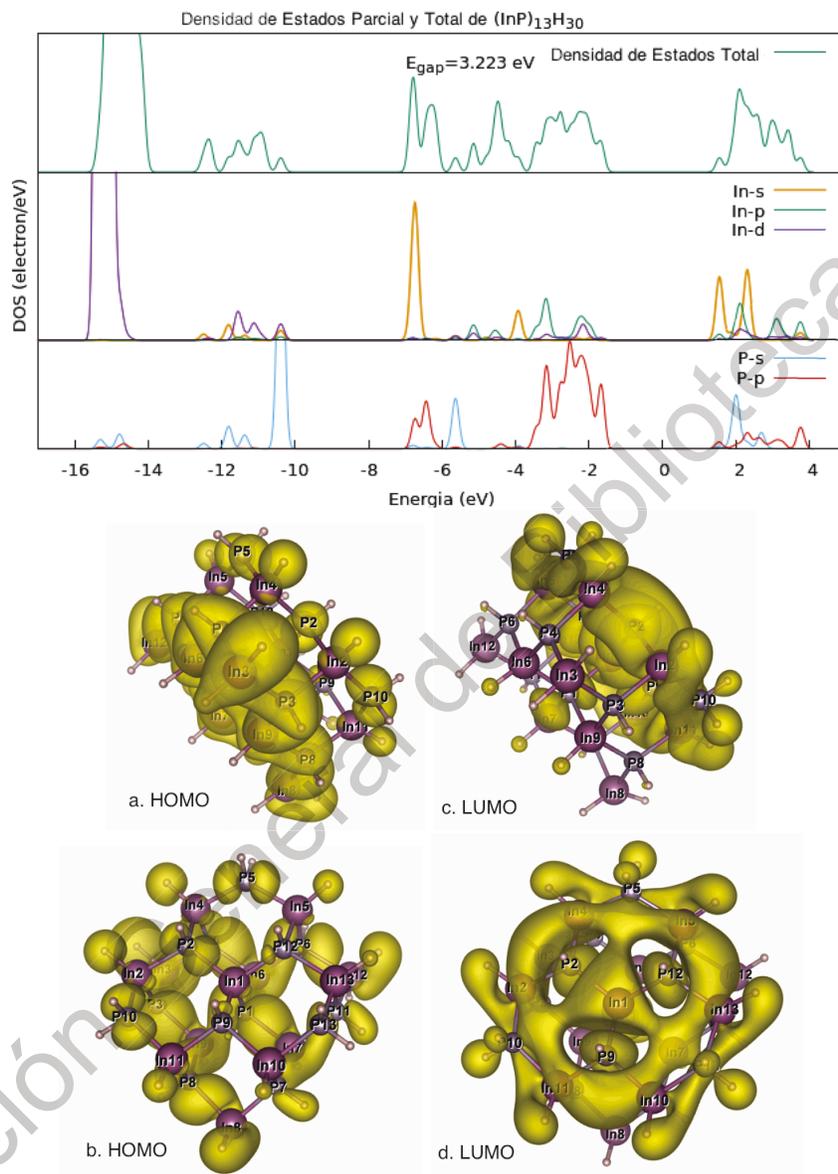


Figura 5.14: **Arriba:**Densidad de estados parcial para $(\text{InP})_{13}\text{H}_{30}$. Para el caso del estado **HOMO** se observa una combinación lineal de estados p con la mayor contribución del P, y le sigue, en menor medida, del In. La distribución espacial de carga $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de este orbital molecular (**a,b**) indica la localidad del estado p como dos lóbulos que rodean a los átomos de P, y una apreciable densidad electrónica sobre el In. Ahora, para el **LUMO**, $n(\mathbf{r})$ (figuras **c,d**) adquiere una deslocalización dentro y fuera del NC, y algunas regiones esféricas centradas sobre especies de In, correspondiendo al estado s . Esto permite sugerir la transición óptica más probable como $1S_h \rightarrow 1S_e$ entre el orbital p y s del P e In, respectivamente.

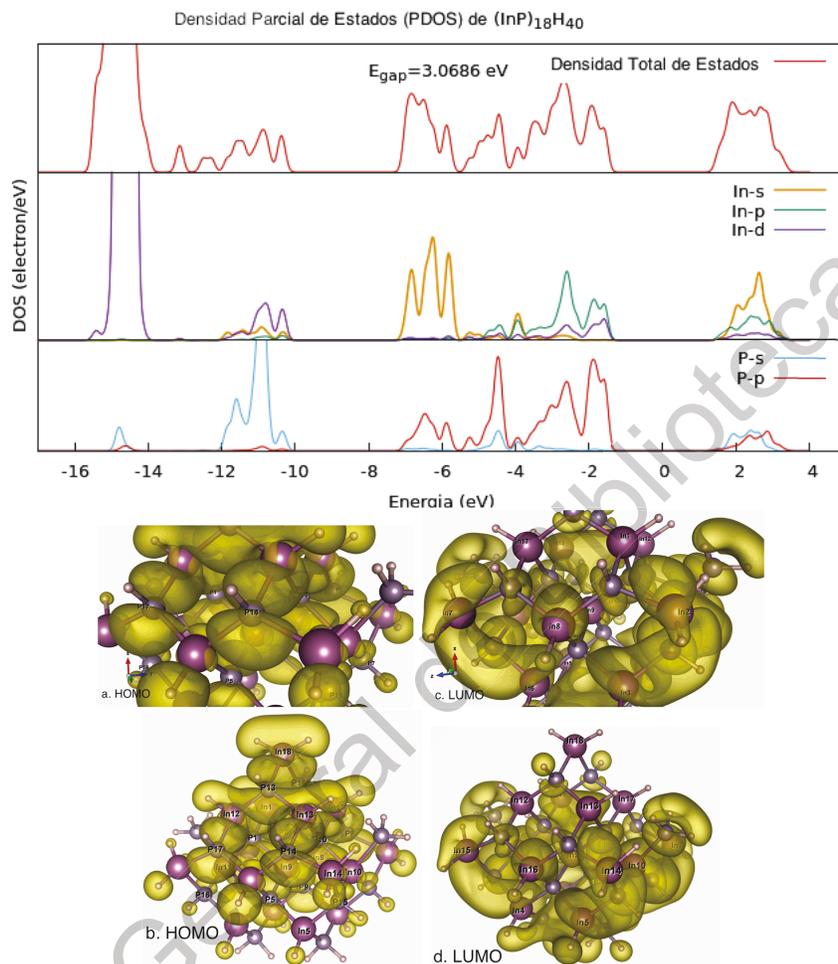


Figura 5.15: **Arriba:** A partir de **DOS**, en la parte superior del **HOMO** se observan dos *multipletes* con naturaleza del orbital *p* que pertenecen al P e In (en orden de peso de contribución), y una importante aparición del estado *d* que se extiende desde -14 eV. Estos estados corresponden a los niveles $3p$ del P y $5p$ y $4d$ del In. Estudiando $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de el estado de valencia (**a,b**), se observan los lóbulos en hibridación con carácter *p* centrados en los átomos P (etiquetados en **a**), con una ligera deslocalización sobre algunos átomos de In internos (la posible contribución de los orbitales *p* y *d* del In)). No hay presencia de carga sobre la superficie.

En LUMO, algunos estados con carácter *s* y *p* del In se encuentran en el primer rango energético de **DOS**; una distribución de carga con simetría esférica y en forma de lóbulo confirma la presencia de estos estados (en las figuras **c,d**). Sin embargo, es apreciable una gran cantidad de carga deslocalizada de este orbital molecular en el NC.

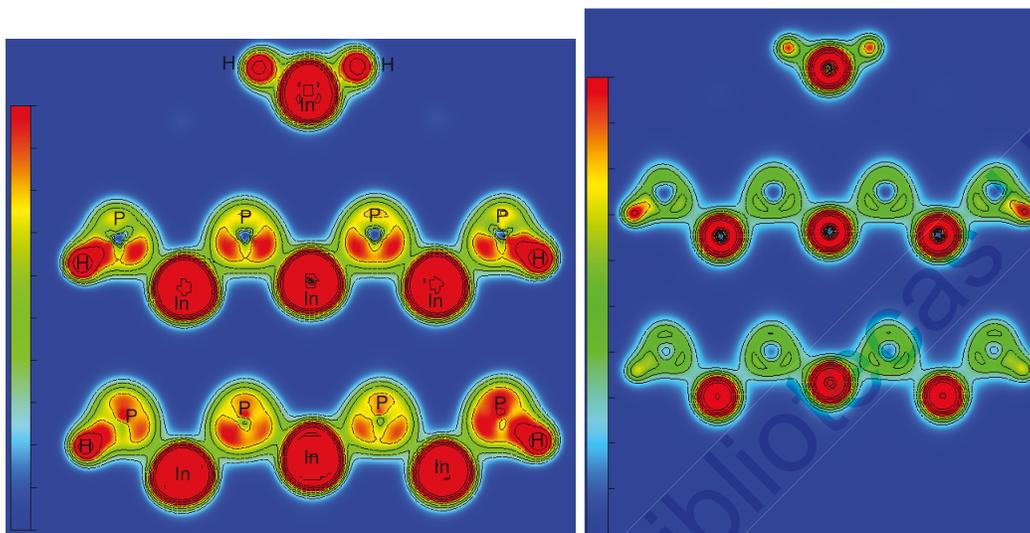


Figura 5.16: *Derecha*: Función de onda localizable (**Elf**) de la nanoestructura $(\text{InP})_{34}\text{H}_{70}$ revela la naturaleza covalente del enlace molecular entre P e In: lóbulos en los átomos de P orientados hacia los orbitales *s* del In (altamente localizables). Además, la función de onda de los enlaces terminales **P-H** muestran la transferencia uno con otro de orbitales (carácter covalente puro). *Izquierda*: Mapa de contorno de la densidad electrónica.

Es importante mencionar algunos puntos de nuestro cálculo con los reportados en el experimento y por otros trabajos teóricos: En la experimentación, los espectros de absorción UV-Vis involucran intrínsecamente el efecto de unión del excitón. Este cálculo no incluye tal variable, pues el marco convencional DFT no involucra efectos de muchos cuerpos. Sin embargo, de acuerdo al estudio realizado por Bryant (1109), a medida que el efecto de confinamiento cuántico es dominante (disminuyendo el diámetro de los NCs), el efecto de correlación entre el hueco-electrón, y con ello la interacción de Coulomb E_c pierde importancia, mientras que la energía cinética del excitón crece. Esto mejora la fuerza de oscilación de dicha cuasipartícula (en el experimento, es posible distinguir una mejor eficiencia de la luminiscencia en excitaciones de fotoluminiscencia). Esto indica que el rango de tamaño de los puntos cuánticos sobre el cual se han elaborado nuestros cálculos no requiere la inclusión necesaria de la corrección del excitón.

Capítulo 6

Conclusiones

El marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**), dentro de la aproximación **LDA**, permitió el cálculo eficiente de las propiedades estructurales, electrónicas y de dispersión de fonones del semiconductor **InP** en *volumen*. El cálculo del parámetro de red (5.846\AA) mostró una desviación del 0.2% con respecto al valor experimental (siendo de 5.860\AA), manteniendo, incluso, una mejor aproximación que otros cálculos reportados (5.838\AA (**[101]**), 5.824\AA (**[102]**)). Mientras tanto, nuestros cálculos confirmaron el naturaleza de este semiconductor al ser de *banda directa* ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$), cuya energía de la brecha prohibida (E_g) fue inferior al valor reportado en el laboratorio (E_g^{exp}), siendo éstos de 0.442 eV y 1.420 eV, respectivamente. A pesar de que este hecho de subestimación de E_g es bien conocido dentro del formalismo de **DFT**, el potencial *empírico* **mBJ** con **LDA** mejoró razonablemente el valor de E_g en 1.17 eV (casi el triple valor del E_g calculado únicamente con **LDA** y con un 17% por debajo de E_g^{exp}) siendo una buena aproximación sí se compara con los valores obtenidos en otros formalismos de elevado nivel de teoría (y con esto, de alto costo computacional), como **GW**.

El uso de la Teoría Perturbativa (**PTDFT**) para el cálculo de curvas de dispersión de fonones, ofreció una sobrestimación de 0.2-6.0% de las frecuencia de fonones con respecto a los valores experimentales, mientras que con otros cálculos, se observó una diferencia 0.6%. Se mantuvo una buena tendencia entre las frecuencias de las regiones acústica y óptica de los fonones, y se comprobó la respectiva contribución del P e In, para estas regiones, respectivamente.

Fue posible modelar las nanoestructuras esféricas aisladas empleando el método de supercelda y un apropiado método de pasivación en la superficie de cada punto cuántico. Para lo anterior, se utilizó átomos de hidrógeno optimizados que removieron los estado interbanda, mantuvieron la calidad de enlace entre los átomos de la superficie y sin modificar el comportamiento intrínseco de los orbitales moleculares **HOMO** y **LUMO**.

Fue posible obtener un criterio de relajación de fuerzas para las nanoestructuras menor a 0.01 eV/\AA , manteniendo un mejor régimen sí se compara con otros

cálculos reportados (71). Se observó que la longitud de enlace **In-P** dentro del cuerpo de cada nanoestructura no se modifica si se compara con el sistema en *volumen* calculado previamente (siendo de 2.532 Å), mientras que los enlaces superficiales sufren una notable disminución.

La reducción del diámetro de nanocristales semiconductores esféricos de InP de 1.8 a 0.8 nm mostró un aumento significativo en el band gap de energía de 3.20 a 2.9 nm, como consecuencia del confinamiento cuántico de los portadores de carga en un *régimen fuerte*, donde se desprecia la correlación entre el par electrón-hueco y la interacción de Coulomb. Esto se comprobó con el estudio de la densidad de estados parcial y la densidad electrónica $|\psi(\mathbf{r})|^2$ de los estados de valencia y de conducción. A pesar que el estado de hibridación sp^3 aún se conserva en cada punto cuántico, se observó que el efecto del confinamiento cuántico se produce sólo en los electrones (en HOMO) y los estados LUMO no contribuyen, en gran medida, a tal fenómeno, deslocalizándose sobre la superficie. La transición óptica que produce la alta eficiencia de emisión en NCs de InP es $1S_h \rightarrow 1S_e$.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Bibliografía

- [1] Roco, Mihail C., Chad A. Mirkin, y Mark C., *Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: retrospective and outlook*, Springer Science Business Media, Vol.1, (2011).
- [2] Comisión Europea, Joint Research Center, *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes*, JCR Reference Reports, European Union p.13, (2010)
- [3] José Ministro., *A study on the synthesis and the optical properties of InP-based quantum dots*, Tesis para obtener el grado en Maestro en Ciencias) **Departamento de Química-Física Inorgánica**, (2014) P.5
- [4] Arias-Cerón J.S., González-Araoz M.P., Baustista-Hernández A., Sánchez R., Herrera-Pérez J., y Méndez-Álvarez J.G., *Semiconductor Nanocrystals InP@ZnS: Synthesis and Characterization*, Superficies y Vacío, (25)(2), 134-138 (2012).
- [5] Mitin V.V, Kochelap A. V., y Stroschio A. M., Quantum Heterostructures. Microelectronics and Optoelectronics, Cambridge University Press (1999). Pp. 91-94 (1999).
- [6] De la Peña L., *Introducción a la Mecánica Cuántica*, (Ciudad de México) Ediciones Científicas Universitarias (Fondo de Cultura Económica Pp. 310-312, (1991).
- [7] Éfros A.L. y Éfros A.L., *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*, Sov. Phys. Semiconductor. **16**, 7, (1982)
- [8] Bányai L. y Koch S.W., *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific Series on Atomic, Molecular and Optical Physics, (USA), **2**, Pp.50-70 (1993)
- [9] Ihn T., *Semiconductor Nanostructures. Quantum States and Electronic Transport*, (New York) Oxford University Press, **1**, 341-350 (2010)
- [10] Lazarov VK, Cai ZH, Yoshida K, Zhang KHLL, Weinert M, Ziemer KS, Hasnip P.J., *Dynamically stabilized growth of polar oxides: the case of MgO(111)*, Phys. Rev. Lett., **107**, (2011).

- [11] A. Zunger, *Electronic-Structure Theory of Semiconductor Quantum Dots*, Mrs. Bulletin **51**, 35-42 (1998)
- [12] Ohno K., Esfarjani K., y Kawazoe Y., *Computational Materials Science. From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999)
- [13] Martin M. Richard *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. (Cambridge University Press, 2004) P. 34-60
- [14] Eberhard E., Reiner M. Dreizer, *Density Functional Theory. An Advanced Course* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011). p. 7-8
- [15] Kaxiras E., *Atomic and Electronic Structure of Solids*, **Cambridge, University Press**. (2003).
- [16] Peverati R, Truhlar DG. 2014 , 20120476. *Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics*, Phil. Trans. R. Soc. **372 A**, 372 (2014).
- [17] S. Elnashaie1, Danafar F., y Rafsanjani H., *Review about Development from Nanotechnology to Nano-Engineering*, Res Dev Material Sci **6** 3, 580-585 (2018).
- [18] *Brennan Kein F. The Physics of Semiconductors with applications to optoelectronic devices .Cambridge University Press (1999). Pp 463-473*
- [19] R. AHMED, F.E-ALEEN, J. HASHEMIFAR Y H. AKBARZADEH. *Physica B* (2008). 1876-1881
- [20] *Molina-Coronell J., Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP. Revista Tumbaga (2011), 6, 145-152*
- [21] Zhang Z.J., *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials (Singapore: World Scientific, (2009).*
- [22] Clark SJ, Robertson J, Lany S, Zunger A. *intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid functionals.*, Phys. Rev., **B 81**, 115311, (2010).
- [23] Parker SF, Bennington SM, Taylor JW, Herman H, Silverwood I, Albers P, Refson K., spectroscopy and periodic-DFT. PCCP **13**, 7789–7804. *Complete assignment of the vibrational modes of C60 by inelastic neutron scattering spectroscopy and periodic-DFT.*, PCCP, 7789–7804, **13**, (2011).
- [24] Cársky Petr, Urban Miroslav, *Ab Initio Calculations. Methods and Applications in Chemistry*. (Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 1980) P. 1-2
- [25] Shalímová K.V. *Física de los Semiconductores*. (Editorial Mir, Moscú; 1975) P.33

- [26] Cardona M. y Yu.Y. Peter *Fundamentals of Semiconductors*. Cuarta Edición. (Springer,2010)
- [27] V. Fock, *Z. Physik* 61, 126 (1930)
- [28] Atkins P., Friedman R. *Molecular Quantum Mechanics* Quinta Edición.(Oxford University Express, 2011). p.308
- [29] P.Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136. (1964) 864
- [30] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev* 136. (1965) 1133
- [31] Calaminici P, Domínguez-Soria, Moreno-Flores R., Goursot, *Auxiliary Density Functional Theory: From Molecules to Nanostructures*. (Springer International Publishing Swizerland, 2017)
- [32] L. Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*, *Phys. Rev.* 3A. (139) (1965)
- [33] Aulbur W.G., Jönsson L. y Wilkins J.W., *Quasiparticle Calculations in Solids*, *Solid State Physics*, ,40, Pp.3-4 (2000).
Sov. Phys. Semiconductor. 16, 7, (1982)
- [34] Szabo Attila, Ostlund Neil S., *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc. Mineola, New York 1996,
- [35] Parr Robert G. y Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press Inc., (New York) 1989,
- [36] *Solid State Physics*. (W.B. Saunders Company, United States of America, 1976)
- [37] Lax Melvin, *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, Dover Publications Inc., Mineola, New York, (1976).
- [38] Ashcroft Neil W., Mermin N. D., *Solid State Physics*. (W.B. Saunders Company, United States of America, 1976)
- [39] Kittel C., *Quantum Theory of Solids*, (segunda edición) John Waley Sons, Inc., (1987).
- [40] Dovesi R., Civalieri B., Orlando R., Roetti C., y Saunders V.C, *Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry, Review in Computational Chemistry (Volume 21)*, Willey-VCH, John Willey Sons, Inc., (2005).
- [41] Ibatch H., Lüth H., *Solid-State Physics. An introduction to Principles of Materials Science*. (Segunda edición), Springer Inc. (1995).
- [42] Hasnip P.J., Refson K., Probert M.J.I., Yates J.R., Clark S.J., y Pickard C.J., *Density functional theory in the solid state*, *Phil.Trans. R. Soc.A* 372:20130270, (2014).

- [43] Schowalter M., Rosenauer A., Lamoen D., Kruse P., y Gerthsen *Ab initio computation of the mean inner Coulomb potential for technologically important semiconductors*, Microscopy of Semiconductors Materials, **p.233-236**:().
- [44] Kruse P., Rosenauer A., y Gerthsen D., *D*, Ultramicroscopy **96**:11, (2003).
- [45] Thijssen J.M., *Computational Physics*, (segunda edición) Cambridge University Press UK, **p.133-149**:(2007).
- [46] E. Antoncik, *Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method*, J. Phys. Chem. Solids **10:314**(1959)
- [47] Harrison, W.A., *Pseudopotential in the Theory of Metals*, (Benjamin/Cummings), Menlo Park, **Ca.341-345,349,361,373-375,378, 384ff, 392f, 396, 405, 469, 543-545**:(1966)
- [48] J.C. Phillips y L. Kleinman *New method for calculating wave functions in crystals and molecules*, Phys. Rev., **116:287**, (1959).
- [49] N.H. Cohen y V. Heine, *Cancellation of kinetic and potential energy in atoms, molecules and solids*, Phys. Rev., **122:1821**, (1961)
- [50] Singh D.J., Nordstrom L., *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, (Segunda Edición) USA, Springer **Pp.25-29** (2006)
- [51] Lam K. Pui, Cohen L. Malvin y Zunger A., *Analytic representation for first-principles pseudopotentials*, Phys. Rev., **22**, 1698 (1980).
- [52] Topiol S., Zunger A. y Ratner M.A., *The use of pseudopotential within local-density formalism calculations for atoms: some results for the first row*, Chem. Phys. Lett.,**49**, 367 (1977).
- [53] Animalu A.O.E., *Non-local dielectric screening in metals*, Phil. Mag. **12**: 379 (1965).
- [54] Animalu A.O.E. y Heine V. *The screened model potential for 25 elements*, Phil. Mag. **12**: 1249 (1965).
- [55] Austin J. Heine V., Sham J.L., *General Theory of Pseudopotential*, Phys. Rev. **127**, **276** (1962).
- [56] Yin M.T, y Cohen Marvin L., *Theory of ab initio pseudopotential calculations* Phys. Rev. B **25**, 7403 (1982).
- [57] Reimers J.R., *Computational Methods for Large Systems: Electronic Structure Approach for Biotechnology and Nanotechnology*,(primera edición), John Wiley Sons, Inc.*Cap. 3 Large-Scale Plane-Wave-Based Density Functional Theory: Formalism, Parallelization, and Applications*; P. 82-85. (2011).
- [58] Hamann D.R., Schüler y Chiang C., *Norm-Conserving Pseudopotentials* Phys. Rev. Lett. **43**: 1494-1497 (1979).

- [59] Trouller N. y Martíns J.L., *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B. **43**:3; 1993-2006 (1991).
- [60] Perdew J. P., y Wang Y., *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B. **45**:23; 13 244-13 249 (1992).
- [61] I. Vurgaftman, J.R. Meyer y L.R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).
- [62] Chang R., *Physical chemistry*, (tercera edición) MacGraw.Hill, (**Cap. 15. p.623-625**) (2008)
- [63] Kittel C., *Introducción a la Física del Estado Sólido*, (tercera edición), Editorial Reverté, S.A., Madrid **Cap.9 Superficies de fermi y metales. p.282-283**:(1997)
- [64] Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Bauken J.-M., et al., *ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties*. Computer Physics Communications **180**, 2009, 2582-2615
- [65] Harrison N.M., *An Introduction to Density Functional Theory*. **180**, 2009, 2582-2615
- [66] Harrison W.A., *Electronic Structure and the Properties of Solids: the physics of the chemical bond*. **Dover Publications, INC., New York.**, (1989)
- [67] Sholl David S. y Steckel Janice A., *Density Functional Theory. A Practical Introduction*. **Wiley, A John Wiley and Sons, Inc., Publication; Hoboken, New Jersey**, (2009)p.61-63
- [68] Gonze X., *The ABINIT code*, **Sherbrooke, Mayo 30** (2016).
- [69] Monkhorst H.J. y Pack J.D., *Special points for Brillouin-zone integrations*, **Phys. Rev. B 12, V.12**, (5188-5191).
- [70] Leach Andrew R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, (Segunda Edición), **Pearson. Prentice Hall**, (2011).
- [71] Cho E., Jang H., Junho Lee y Jang E., *Modeling on the size dependent properties of InP quantum dots: a hybrid functional study*, Nanotechnology 24,**215201**, (2013)5pp.
- [72] Slater J.C., y Koster G.F., *Simplified LCAO Method for the Periodic Potencial*, Phys. Rev., 94 **6**, 1498-1524, (1954)
- [73] Coulson, C. A., Redei, L. R., y Stocker, D , Proc. Roy. Soc. A, 270 **357**, (1962)
- [74] M. Leslie y M.J. Gillian, , J.Phys. C **18**, 973, (1985)
- [75] A.M. Rappe, J. D. Joannopoulos y P.A. Bash, , J. Am. Chem. Soc. **114**, 6466, (1992)

- [76] Vollath D., Fischer D.F. y Holec D., *Surface energy of nanoparticles-influence of particle size and structure*, Beilstein J. Nanotechnol, 9 **2265-2276**, (2018).
- [77] Granada-Ramirez D., Arias-Cerón J., Gómez-Herrera L., Pérez-González M., Tomás S., Rodríguez-Fragoso P., Mendoza-Alvarez J., *Effect of the indium myristate precursor concentration on the structural, optical, chemical surface, and electronic properties of InP quantum dots passivated with ZnS*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. , ().
- [78] Huang X., Lindgren E., y Chelikowsky, *Surface Passivation Method for Semiconductor Nanostructures*, Phys. Rev. B **71**, 165328, (2005).
- [79] Kagan C. R., Lifshitz E., Sargent E. H., Talapin D. V., *Building devices from colloidal quantum dots*, Materials Science, 353 **6302**, (2016).
- [80] Makov G., Payne M.C., *Periodic boundary conditions in ab initio calculations*, Phys. Rev B **51**, 4014, (1995)
- [81] Hine. M.D.M., Dziedzic J., Haynes P.D., y Skylaris C-k. *Electrostatic interactions in finite systems treated with periodic boundary conditions: Application to linear-scaling density functional theory*, J. Chem. Phys., **135**, 204103, (2011)
- [82] Éfros Al. L. y Rodina A.v., *Confined Excitons, Trions and Bioexcitons*, Solid State Communications **72**, 7, (1989)
- [83] Koole R., Groeneveld E., Vanmaekelbergh D., Meijerink D. y Donega M, *Size Effects on Semiconductor Nanoparticles*, Capítulo 2, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, (2014)
- [84] Vukmirović N. y Wang L.M., *Quantum Dots: Theory*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA, **Elsevier B.V.**, , 189-215 (2011)
- [85] H.Fu y Zunger *Quantum-Size Effects on the Pressure-Induced Direct-to-Indirect Band-Gap Transition in InP Quantum Dots*, Phys. Rev Lett. **80**, , 5397
- [86] Arias C., González-A., Baustista H., Sánchez R., Herrera J. y Méndez J. *Semiconductor Nanocrystals InP@ZnS: Synthesis and Characterization*, Superficies y vacío **25**, (2), 134-138 (2012)
- [87] Brachez M. Jr., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., Alivasatos, A.P, *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, Science **281**, (1998).
- [88] Kim, S., Lim, Y., Soltesz, E. G., De Grand, A. M., Lee, J., Nakayama, A., Parker, J. A., Mihaljevic, T., Laurence, Rita G., Dor, Delphine M., Cohn, L. H., Bawendi, M. G., Frangioni, J. V, *Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping*, Nature Biotechnol. **22**, 1, (2004).
- [89] Colvin, V. L., Schlamp, M. C. y Alivasatos, A. P, *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*, Nature, **357**, 354-357 (1994).

- [90] Klimov, V. I., Mikhailovsky, A. A., Xu, S., Malko, A., Hollingsworth, J. A., Leatherdale, C. A., Eisler, H. y Bawendi, M. G., *Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*, *Science*, **209**, 314-317, (2000)
- [91] G. Shen, P. Chen, Y. Bando, D. Golberg, C. Zhou, *To Combine Precursor Assembly and Layer-by-layer Deposition for Incorporation of Single-charged Species: Nanocontainers with Charge-selectivity and Nanoreactors*, *Chem. Mater.*, **20**, 6679 (2008)
- [92] Holmström P., Lars Thylén L. y Bratkovsky A., *Composite metal/quantum-dot nanoparticle-array waveguides with compensated loss*, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, **073110**, (2010)
- [93] Cattley C.A., Stavrinadis A. , Beal A., Moghal J. , Cook A.G., Grant P.S. , Smith J.M., Assender H. y A.A.R, *Colloidal synthesis of lead oxide nanocrystals for photovoltaics*, ,
- [94] Zdetsis A., *Optical and Electronic Properties of Small Size Semiconductor Nanocrystals and Nanoclusters*, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **56-78**, (2006).
- [95] *K.V. Shal'mova Física de Semiconductores. Editorial Mir. URSS Moscú (1975). Pp 138-145*
- [96] *Benisty H, Sotomayor-Torres C. M., Weisbuch C. intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems. Phys. Rev. B., 44 19,(1991)*
- [97] *Seong M.J. ,Olga I M., Nozik A.J., y A. Mascarenhas, Size-dependent Raman study of InP quantum dots. Applied Physics Letters 82, 185 (2003) 185,(2003)*
- [98] F. Murnaghan,, *The Compressibility of Media Under Extreme Pressure*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **30** 244, (1944).
- [99] *Sung-Hoon L., Jin-Ho K., M. K., Journal of the Korean Physical Society, 31, 3, pp. 811-814 (1997)*
- [100] Madelung O., *Semiconductor: Data Handbook*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **III-V compounds**, p. 71-172, (2004).
- [101] Baidaa A., Ghezal B.M., *Structural, electronic and optical properties of InP under pressure: Anab-initio study*, *Computational Condensed Matter*, **16 e00333**, (2018).
- [102] Aspnes D.E., Studna A.A., *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, *Phys. Rev.*, B **27 985**, (1983).
- [103] Bouhemadou A., Khenata R., Kharoubi M., Seddik T., Ali H. Reshak, y Al-Douri Y., *FP-APW + lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects*, *Computational Materials Science* **45**, 474-479 (2009).

- [104] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, **226401**, (2009).
- [105] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström,, *Phys. Rev. B*, **64** 195134, ((2001)).
- [106] *Molina-Coronell J.*, Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto InP, Revista Tumbaga **6**; 145-152(2011).
- [107] *Camargo M.*, y *Baquero R.*, Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors, Phys, Rev. B, **86**, 195106, (2012).
- [108] Carter J.D., Puckeridge M., Delley B. y Stampf C., *Quantum confinement effects in gallium nitride nanostructures: ab initio investigations*, Nanotechnology 20 425401 **425401** , (2009) (5pp).
- [109] Bryant G.W. *Excitons in quantum boxes: correlation effects and quantum confinement*, Phys. Rev. 8, 37 **15**, (1988).
- [110] Drummond N. D., Williamson A. J., Needs R. J., Galli G., *Electron Emission from Diamondoids: A Diffusion Quantum Monte Carlo Study*, PRL 95, 096801 **096801**, (2005).
- [111] Zhang Z., Dai Y., Yu L., Guo M., Huang B. and Myung-Hwan Whangbob., *The surface termination effect on the quantum confinement and electron affinities of 3C-SiC quantum dots: a first-principles study*, Nanoscale, 4, **1592**, (2012).
- [112] Vörösv M. y Gali A., *Optical absorption of diamond nanocrystals from ab initio density-functional calculations*, Phys. Rev. B., 80 **161411**, (2009).
- [113] Gregory C. M., Yoon M., Berber S., y Tomanek D. *Diamond fragments as building blocks of functional nanostructures*, Phys. Rev. B 70, (2004) **045401**, (2004)