

Estructura electrónica en materiales bidimensionales



Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

Autor: Pablo González Álvarez

**Tutores: Víctor Manuel García Suárez
Javier Martín Sánchez**

Trabajo de Fin de Grado

Doble Grado en Matemáticas y Física

Facultad de Ciencias

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Motivación	5
1.2. Contexto teórico actual	11
1.3. Objetivos	17
2. Conceptos teóricos para el desarrollo del programa	20
2.1. Estructura de la red bidimensional	22
2.1.1. Adaptación al caso unidimensional y otras consideraciones adicionales.	28
2.1.2. Expresión gráfica de las posiciones	29
2.2. Modelo T-B	31
2.2.1. Cadena monoatómica unidimensional	35
2.2.2. Adaptaciones para considerar la rotación de las bicapas	37
2.3. DOS	40
2.3.1. Aproximación a una delta de Dirac	42
2.3.2. Implementación en el programa	43
3. Condiciones de contorno	46
3.1. Teorema de Bloch	46
3.2. Condiciones de contorno periódicas	49

3.3. Condiciones de contorno abiertas	51
4. Resultados y discusión	58
4.1. Cadena dimerizada	58
4.1.1. Estados de borde	62
4.2. Grafeno	64
4.2.1. Twistrónica	69
4.2.2. Bordos zigzag y bordes armchair	73
4.2.3. Twistrónica en ausencia de estados de borde	76
5. Conclusiones	78

Capítulo 1

Introducción

Si bien gozan de mayor popularidad o visibilidad otras ramas de la física como pudieran ser el óptica, la termodinámica o la mecánica clásica no es difícil argumentar que pese a ocupar un aparente segundo plano es la física de la materia condensada el área de investigación donde se viene produciendo en los últimos tiempos un mayor número de descubrimientos significativos a la hora de evaluar su impacto en la vida cotidiana del ciudadano común en una sociedad occidental. La investigación en materiales ha descubierto aleaciones metálicas con propiedades especialmente deseables para su uso en la construcción de infraestructuras, nos abre la puerta a diseñar mejores motores, engranajes y mecanismos o permite nuevas soluciones médicas como suponen los *stent*-endoprótesis vascular que consiste en insertar un pequeño tubo de malla metálica en una arteria coronaria total o parcialmente obstruida de manera que permite un flujo sanguíneo adecuado.

Es sin embargo en el área de la electrónica y en su natural relación con todo el ámbito informático donde se hace más clara la utilidad práctica de estas investigaciones, y en este sentido el descubrimiento de los semiconductores supuso la base de muchas tecnologías vitales en estos ámbitos. La tecnología moderna de semiconductores puede rastrear sus orígenes hasta la invención del transistor en 1947. Este descubrimiento abrió el camino para el desarrollo de dispositivos y circuitos integrados que ha ayudado a construir una sociedad moderna donde los computadores, Internet, la tecnología *gps* o los distintos *smartphones* son, junto con muchos otros, componentes ubicuos de la vida cotidiana.

Además de la aparición del propio transistor la investigación en materiales ha aportado soluciones a otras cuestiones como son el almacenamiento de energía -condensadores y baterías- o el transporte de la misma -eficiencia energética y superconductividad- que despejan toda duda sobre la importancia práctica que acarrearán los nuevos conocimientos acerca de la estructura electrónica de distintos materiales [1].



Figura 1.1: Elementos de hardware de un teléfono móvil, plagado de materiales con propiedades desconocidas antes del último siglo. www.lavozdelsur.es

Llamamos física del estado sólido a la rama de la física de la materia condensada que se enfoca en el estudio de los sólidos, es decir, en la materia rígida o semirrígida. Estudia sus propiedades físicas apoyándose en disciplinas tales como la mecánica cuántica, la cristalografía, el electromagnetismo y la metalurgia física.

1.1. Motivación

Fijándonos en esta rama de la física desde un contexto aún más actualizado impera afirmar la investigación en materiales bidimensionales como uno de los frentes más prometedores de nuestros días. En 2004 Geim y Novoselov consiguen aislar capas de grafeno partiendo de un pedazo de grafito con la técnica *Scotch-tape*: Ayudándose de cinta adhesiva común -el conocido como "celo"- se pega el material de manera que se van dividiendo el pedazo de grafito original en capas sucesivamente más finas hasta conseguir las de un sólo átomo de espesor [2].

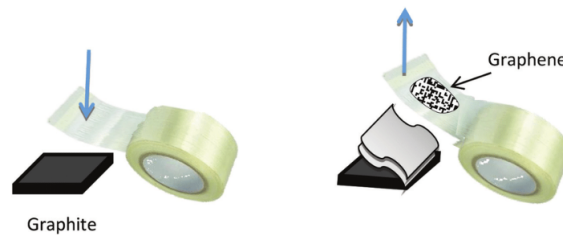


Figura 1.2: Representación esquemática del método scotch-tape empleado por Geim y Novoselov en 2004 para aislar grafeno por primera vez a partir de estructuras de grafito, [6]

Estas capas pueden por tanto obtenerse a partir de grafito, un material que consiste precisamente en multitud de capas de átomos de carbono fuertemente unidos por enlaces covalentes formando esas redes hexagonales bidimensionales (de un átomo de carbono de espesor) que llamamos grafeno. Si bien los átomos de una misma capa sí están fuertemente ligados, la unión entre átomos de distintas capas se caracterizan por fuerzas mucho más débiles de Van der Waals que permiten su separación. En un primer momento se consideraba que cualquier material bidimensional sería termodinámicamente inestable: Las fluctuaciones térmicas en cristales de baja dimensión provocarían desplazamientos de los átomos comparables a las distancias interatómicas. Varias observaciones experimentales apoyaban esta idea, y este descubrimiento del grafeno supone una revolución histórica al refutar esta suposición [4].

El grafeno es un material casi transparente y extremadamente resistente al tiempo que flexible y elástico que además despliega muchas otras propiedades excepcionales. Podemos destacar que es muy ligero, con una conductividad térmica y eléctrica altas y que genera electricidad al ser alcanzado por la luz. Se ve notablemente menos afectado por efecto Joule que el cobre, lo que lo convierte en un conductor eléctrico más eficiente. Además en su forma óxida absorbe residuos radiactivos, tiene capacidad de autoreparación y autoenfriamiento. Aún podríamos destacar muchas otras propiedades interesantes.

Además de en su forma 2D también son estables sus construcciones en formas cuasi-unidimensionales (como son las cintas de tipo zig-zag y armchair) y también estas presentan diversas propiedades magnéticas y eléctricas de gran interés [3]. También encontramos otras estructuras en forma de nanotubos (1D) y fullerenos (0D), y en todas ellas

este peculiar enlace covalente entre átomos de carbono explica la estabilidad de estos materiales.

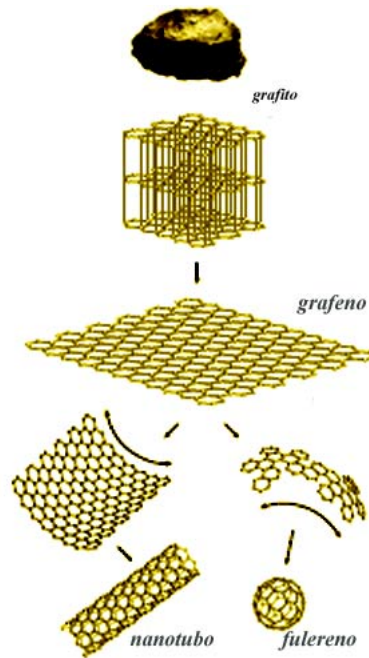


Figura 1.3: Obtención de grafeno a partir de grafito y alguno de sus derivados 1D y 0D, ciencias.com

La dimensionalidad de un sistema es evidentemente uno de los factores determinantes de sus propiedades físicas y químicas, y muchas de las características del grafeno que venimos describiendo las explica esta disposición bidimensional o unidimensional, así como los patrones geométricos que aparecen entre los átomos de carbono. En los últimos años también han ido apareciendo cristales 2D formados por otros elementos químicos, entre los que destacan los dicalcogenuros de metales de transición (TMDC o TMD por sus siglas en inglés: *Transition Metal DiCalcohenures*). Los compuestos de esta familia tienen fórmula química MX_2 , donde M es un metal de transición (Zr, Nb, Mo, etc) y X es S, Se o Te. Ya era ampliamente conocido que estos materiales presentan estructura similar a la del grafito, formada por un apilamiento de laminas cuasi-bidimensionales. Al igual que en el grafeno, los átomos dentro de cada lámina están ligados por uniones covalentes, y entre las capas interactúan mediante fuerzas de Van der Waals. En este caso las láminas son tricapas atómicas compuestas por un plano central de átomos de metal de transición con geometría hexagonal entre dos planos de S/Se/Te. Al igual que ocurre en el caso del grafeno, también a partir de estos materiales pueden obtenerse

estructuras 2D o nanocintas 1D con distintos anchos y tipos de borde, siendo los dos casos más simples el *zig-zag* y el *armchair* [7].

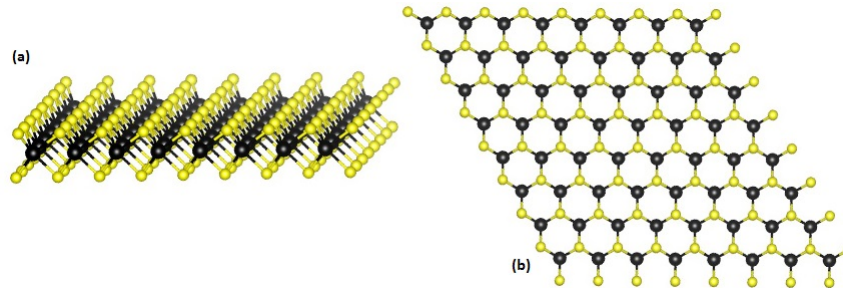


Figura 1.4: Vista frontal a) y aérea b) donde podemos observar la disposición atómica de una monocapa (tricapa) típica de TMDC, wikipedia.com

Tomando en cuenta que la familia de los TMDC permite construcciones similares a la que obtenemos con grafeno y sus derivados, pero conformadas por distintos elementos químicos, entenderemos que evidentemente aglomera una colección mucho más extensa y variada de materiales que la que obtenemos restringiendo nuestro interés a materia formada exclusivamente por carbono. Cada uno de estos nuevos materiales presenta unas características propias y peculiares que afirma el interés por el estudio de estos dicalcogenuros. Muchos de estos materiales ya han sido minuciosamente detallados en su fase de *bulk* con herramientas tanto experimentales como teóricas, y presentan comportamientos variados [3].

Así encontramos que algunos como el MoS_2 son aislantes en 3D y otros como por ejemplo el NbS_2 son semimetálicos o metálicos. En los últimos años también está empezando a estudiarse o implementar otras aplicaciones que se derivan de sus nanoestructuras de diferentes dimensionalidades. En particular las nanopartículas de MoS_2 son un componente clave en la reacción de deshidrosulfurización en la industria petroquímica y también se utilizan como lubricante seco común en la industria del petróleo. Sus tricapas 2D y nanocintas 1D correspondientes son buenos candidatos para su utilización en nanoelectrónica y fotónica, y la fabricación de los primeros transistores de efecto de campo basado en cintas 2D de MoS_2 han mostrado excelentes características eléctricas: alta movilidad de portadores de carga, alta frecuencia de encendido/apagado y muy baja disipación. Podría también mencionarse que la posibilidad de obtener tricapas muy extensas ($\sim 1000nm^2$) y el ancho de banda directo de 1.8 eV de esta tricapa prometen

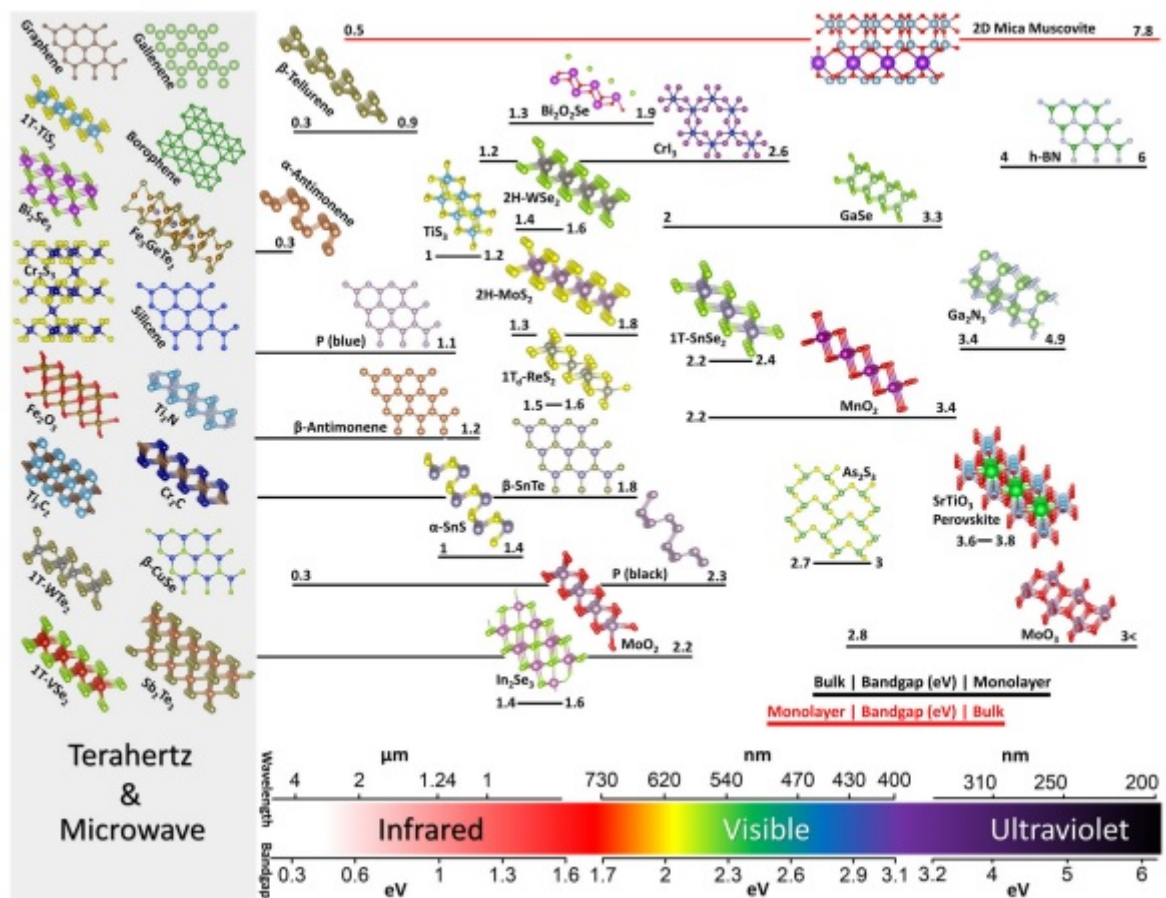


Figura 1.5: Colección de distintos materiales que formas estructuras 2D estables y sus anchos de banda, [1]

aplicaciones en energía solar. Esta variedad de aplicaciones no es una característica particular del MoS_2 . Fijándonos en el NbS_2 , un TMDC metálico, podemos mencionar que su forma 2D presenta un estado superconductor por debajo de los 6K y, también, que las nanocintas de este material presentan estados localizados en los bordes de forma similar a los sistemas formados a partir de grafeno, entre otras muchas peculiaridades. En definitiva entendemos que los TMDC, al permitir configuraciones 2D y cuasi-1D estables, son sin duda uno de los nuevos frentes de estudio de la física de la materia condensada [3].

También es conveniente recordar la posibilidad de una ingeniería de bandas de valencia y conducción en todos estos materiales bidimensionales, especialmente interesante en el caso de semiconductores. Cuando queramos desarrollar transistores y otros dispositivos electrónicos podremos modificar la estructura de bandas del material empleado mediante diversos métodos: controlar el número de capas 2-D que apilamos para construir cada

material, emplear aleaciones, dopado químico e inducción de defectos en la red cristalina, ingeniería del sustrato, uso de heteroestructuras, variación del campo eléctrico externo, ... Por ejemplo, la ingeniería de defectos en silicio ha permitido construir transistores con movilidades de huecos hasta cuatro veces más altas en comparación con dispositivos sin estos defectos. Este manejo controlado de defectos en los láseres permite un umbral muy reducido de corrientes límite que resulta un control preciso sobre la longitud de onda de emisión. Las heteroestructuras multicapa proporcionan portadores de carga y caracterizan confinamiento óptico que mejoran el rendimiento del transistor y permiten realizar láseres y otros dispositivos emisores de luz, mientras que la formación de minibandas en superredes pueden permitir nuevos conceptos de dispositivos innovadores como láseres de cascada cuántica. Durante las últimas décadas, las heteroestructuras también han conducido a avances en física teórica, como el fenómeno de efecto túnel cuántico y el Efecto Hall cuántico fraccional. Hoy en día es difícil imaginar un mundo anterior al de los dispositivos y materiales diseñados con la estructura de bandas deseada [1].

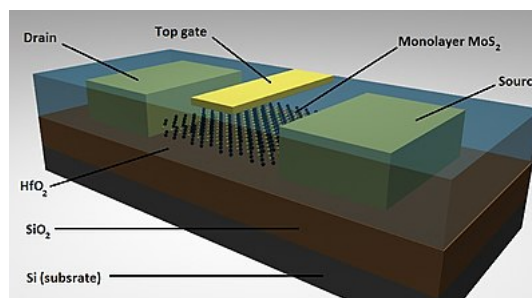


Figura 1.6: Representación de un transistor de efecto de campo basado en la tricapa de MoS_2 , wikipedia.com

En último lugar también se puede mencionar que, para distintas tecnologías eléctricas y ópticas actuales, es muy deseable poder no sólo para ajustar las propiedades electrónicas del semiconductor, sino también miniaturizar los dispositivos correspondientes hacia la nanoescala. También estas consideraciones centraron la atención en materiales naturales o sintetizados que se forman por apilamiento de capas atómicas individuales que llamamos materiales 2D.

1.2. Contexto teórico actual

Desde que en 1900 Drude postulase su "gas ideal de electrones" encerrado en un metal como explicación de la corriente eléctrica, distintas teorías que describen de manera cada vez más precisa la conductividad eléctrica se han ido sucediéndose. Responder cada vez más satisfactoriamente al comportamiento electrónico de distintos materiales ha requerido de concepciones cada vez más avanzadas no sólo de modelo atómico o de la estructura en que se disponen los átomos en el material, sino que también se ha vuelto imprescindible una teoría que describa de manera precisa el comportamiento de los electrones confinados en ellos.

Atender en este sentido a sistemas con peculiar dimensionalidad como pueden ser el grafeno o una nanocinta de TMDC supone reto que requiere de herramientas relativamente novedosas que, si bien son ampliamente conocidas en la comunidad científica, conviene recordar. Dos de los modelos más utilizados para el estudio de estructura electrónica de estos nanomateriales son la teoría del funcional de densidad (TFD o DFT por sus siglas en inglés: *Density Functional Theory*) y el modelo de ligaduras fuertes (TB por sus siglas en inglés: *Tight Binding*).

Teoría del Funcional de Densidad

Los métodos tradicionales dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia se basan en una función de onda multielectrónica para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Es de particular interés la teoría de Hartree-Fock y los derivados de este formalismo, que permiten describir de forma exacta el comportamiento de los sistemas muy pequeños como son los sistemas moleculares. Sin embargo su capacidad de predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas para resolverse numéricamente en el caso de estructuras con un mayor número de átomos, o menos aún analíticamente.

En este contexto surge la DFT, un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger donde el funcional de la energía electrónica es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Esta teoría está basada en los dos teoremas

de Hohenberg-Kohn, que respectivamente aseguran la existencia de estos funcionales y aportan un esquema práctico para la búsqueda de la densidad electrónica. Es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Con este método se escribe el hamiltoniano que describe los estados electrónicos del sistema como funcional de la densidad electrónica total, e incluye términos correspondientes a la energía cinética de los electrones, potenciales de Coulomb que dan cuenta de todas las interacciones con la red atómica y entre electrones, y un potencial de intercambio y correlación para el cual existen varias aproximaciones. De esta forma la ecuación de Schrödinger para un sistema de N electrones pasa de tener $3N$ grados de libertad a tener solo 3. Esta drástica del problema que permite la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger de forma autoconsistente [3].

Un esquema sencillo del ciclo de autoconsistencia para la resolución de sistemas periódicos como los que nos interesan podría ser el siguiente:

1. Se da una aproximación inicial para la densidad electrónica en alguna base de funciones que tiene la periodicidad del sistema.
2. Se calcula el hamiltoniano para todos los valores de k en la primera zona de Brillouin. Usualmente se toma un conjunto discreto de valores que llamamos puntos k , de modo que el hamiltoniano queda expresado como una matriz para el cálculo.
3. Se resuelven autovectores (funciones de onda) y autovalores (energías) del hamiltoniano para cada punto k .
4. Se integran las densidades electrónicas correspondientes a cada estado ocupado total o parcialmente para obtener una nueva densidad electrónica total.
5. Con esta nueva densidad se reitera el proceso hasta que la densidad obtenida es lo suficientemente cercana a la del paso anterior. Las funciones de onda obtenidas al conseguir una densidad electrónica satisfactoria son el resultado del cálculo DFT.

Los aspectos numéricos principales que influyen la precisión y la velocidad de un cálculo DFT son la base de funciones y su tamaño, el potencial de intercambio y

correlación elegido y el conjunto escogido de puntos k . Todos estos parámetros podrán ser modificados para ajustar nuestro resultado a las correspondientes comprobaciones empíricas con el material a modelizar [3].

Modelo de ligaduras fuertes

En Física del Estado Sólido, el modelo de ligaduras fuertes o *Tight Binding* (TB) es otro posible enfoque para calcular la estructura de bandas electrónicas usando como aproximación una base relativamente reducida de orbitales, de manera que se obtienen funciones de onda basadas en una combinación lineal de estos. Aunque no es conveniente usarlo para describir gases o algunos metales este método sí es aplicado a una amplia variedad de sólidos, especialmente aquellos que forman estructuras cristalinas, y da buenos resultados cualitativos en muchos casos. Puede ser combinado con otros modelos y dar mejores resultados cuando el método original falle.

En general, los átomos de cualquier red atómica con una distribución ordenada y periódica pueden aportar varios electrones al sólido en que se constituyen. Los electrones de niveles más bajos de energía estarán en general muy localizados entorno a cada átomo, y es natural describirlos de manera similar a como trataríamos estados atómicos. También podemos encontrar electrones de niveles superiores, que no están confinados entorno a cada átomo sino que representan estados muy deslocalizados por todo el sólido, y en estos casos un modelo como el de Sommerfeld describe mejor su comportamiento. Cuando tratamos con sólidos cuyos átomos se ordenan en redes periódicas podremos también encontrar casos intermedios, en que electrones se encuentran relativamente localizados entorno a ciertos núcleos atómicos y de hecho podríamos describirlos satisfactoriamente como estados atómicos si tales átomos se presentasen aislados, pero que debido al potencial que generan el resto de núcleos atómicos tienen una probabilidad no despreciable de saltar la barrera de potencial que los confina. Estos electrones no pueden tratarse como electrones libres de Sommerfeld, pero el potencial al que se ven sometidos no es un potencial atómico sino que se trata de un potencial generado por la red.

Describir este tipo de electrones será particularmente importante cuando sus energías estén cercanas al nivel de Fermi, ya que serán los responsables de gran parte de las

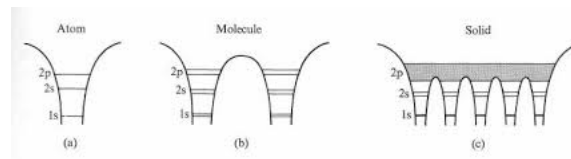


Figura 1.7: Los electrones ligados a un cierto orbital pueden llegar a saltar la barrera cuando se ven sometidos al potencial generado por la red. "Methods for calculating band structure", UNL.

propiedades eléctricas y ópticas del material. De manera general, un modelo tight binding construye un hamiltoniano tomando en cuenta tanto la energía cinética de cada electrón como el potencial de red al que se ve sometido, y reduce la base de las infinitas funciones de onda posibles a aquellas más probables (las que mejor modelizan estos estados que aún están bastante ligados a cada átomo). El modelo TB no resuelve una ecuación de Schrödinger -dado que no trabaja con un espacio de Hilbert completo al despreciar algunas funciones de onda menos probables-, pero sus resultados son a menudo fiables. Es un modelo relativamente sencillo que permite considerar mayor o menor número de orbitales por átomo de acuerdo a las necesidades de cada problema y las posibilidades de computación, y cuando las redes presentan periodicidades puede modelizar sistemas muy grandes con relativa facilidad. Una de sus mayores desventajas radica en que el modelo ignora la interacción entre electrones, y deberá ser tenido en cuenta.

Dadas estas aproximaciones decimos que el TB es un modelo semiempírico y parametrizado, y usualmente los parámetros que emplea se corrigen para ajustar los resultados que aporta a otros cálculos teóricos o valores obtenidos experimentalmente. En particular suele hacerse uso de los cálculos obtenidos mediante DFT, comentado anteriormente, para ajustar dichos parámetros [7].

La diferencia entre los procedimientos TB y DFT es que DFT no incluye parametrizaciones (parte directamente de la ecuación de Schrödinger, aunque también se hacen aproximaciones), es autoconsistente (se diagonaliza el hamiltoniano sucesivas veces hasta refinarlo suficientemente) y puede describir la química del sistema (las interacciones quedan definidas según los elementos que intervengan), mientras que TB usa interacciones parametrizadas (que pueden venir de experimentos o DFT) y no es autoconsistente (se diagonaliza el hamiltoniano una única vez).

Estados de borde

La mayoría de modelos teóricos realizados sobre estructuras bidimensionales suponen que estas presentan dimensiones infinitas, de manera que se pueden aplicar condiciones de contorno periódicas que simplifican en gran medida los cálculos. Evidentemente, no existen tales estructuras de superficie infinita, pero aún materiales bidimensionales de pocos cientos de nanómetros cuadrados de superficie formarán estructuras cristalinas con varios cientos de miles de átomos. Cuando tratamos con estructuras de estas características, muchas veces serán perfectamente asumibles estas aproximaciones: las condiciones de contorno periódicas no toman en cuenta la física de los átomos frontera del material, puesto que suponen todos los átomos indefinidamente conectados, pero sí representan adecuadamente el comportamiento del *bulk* (en general hablamos de *bulk*, o volumen, para referirnos bien a la totalidad del material, bien al interior del mismo. En cualquier caso, los fenómenos *bulk* diferencian explícitamente las propiedades físicas debidas a una contribución general de los átomos de un sólido, relacionadas con estados deslocalizados, frente a todas esas otras características que puedan aparecer asociadas a estados electrónicos muy localizados en los límites del mismo).

Cuando trabajamos con estructuras cristalinas que repiten un patrón periódicamente, la mayoría de celdas de la red estarán rodeadas idénticamente por otras celdas iguales, de manera que contribuyen de manera similar a la física del material: en cierto sentido no es muy relevante centrar nuestra atención en unas u otras celdas, ya que la estructura del material parece repetirse periódicamente. Sin embargo, cuando centramos nuestra atención en las celdas de los bordes, es evidente que su entorno ya no es idéntico al de cualquier otra celda (o el material efectivamente continuaría indefinidamente), de modo que pueden presentar propiedades físicas particulares. Muchas estructuras efectivamente tienen un número de átomos volumen relativamente alto en comparación a aquellos que delimitan su extensión, de manera que los modelos con condiciones de contorno periódicas aproximan de manera satisfactoria la mayor parte del material en cuestión y, efectivamente, aportan soluciones perfectamente útiles para tratar estas situaciones.

Sin embargo, cuando queramos delinear el comportamiento de estructuras bidimensionales especialmente pequeñas, ya no será tan fácil sostener esta aproximación. En

estos casos el número de átomos frontera es relativamente alto respecto al número de átomos volumen, y despreciar su contribución supone una aproximación excesivamente burda que en muchos casos no será capaz de predecir correctamente la física del material. La modelización en estos casos pasará necesariamente por considerar condiciones de contorno abiertas que ya no toman unas funciones de onda que se repiten periódicamente para explicar el comportamiento electrónico, sino que se tomarán otras que se anulen en los límites del material.

Más aún, cuando queramos estudiar propiedades específicamente relacionadas con los estados de borde será indispensable trabajar también con condiciones de contorno abiertas. En este sentido podemos destacar el creciente interés que están generando los llamados aislantes topológicos. Un aislante topológico es un material que se comportará como un aislante en *bulk*, pero que sin embargo conduce a lo largo de su frontera. Estos materiales presentan una estructura de bandas en sus núcleos propia de un aislante, y cuando vienen modelizados bajo condiciones de contorno periódicas este será el resultado esperado. Sin embargo, es precisamente esta diferencia que presenta la física de la frontera de la red la que permite el transporte de electrones, dado que estos estados de borde presentan una estructura de bandas radicalmente diferente, con funciones de onda exponencialmente localizadas en los límites del material. En estos bordes los aislantes topológicos llegan a comportarse como superconductores, donde los electrones se desplazan a velocidades relativistas y no se ven afectados por defectos e impurezas del material.

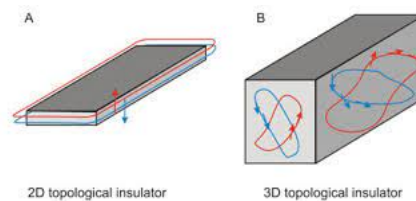


Figura 1.8: Representación de aislantes topológicos en 2D (a) y 3D (b), donde el núcleo de cada material no deja pasar corriente mientras que los bordes son superconductores [5].

Twistrónica

Ya hemos comentado que una de las posibilidades de una ingeniería de bandas consiste en escoger el número de capas de material 2D que queremos apilar. Otra variable también a tomar en cuenta será la orientación relativa de cada una de estas capas, pues distintos ángulos entre capas pueden dar lugar a una diferencia interesante en las propiedades de cada construcción. La twistrónica está apareciendo como rama de la física centrada en el estudio de cómo el ángulo (la torsión) entre capas de materiales bidimensionales puede cambiar sus propiedades eléctricas. Este término fué acuñado (en inglés, *Twistronics*) por el grupo de investigación de Efthimios Kaxiras de la Universidad de Harvard en su tratamiento teórico de las superredes de grafeno, una vez demostrado que materiales como el grafeno bicapa tienen un comportamiento electrónico muy diferente (desde no conductor hasta superconductor) que depende sensiblemente del ángulo de disposición de las bicapas [11]. La publicación de estos recientes descubrimientos ha generado una gran cantidad de artículos teóricos que buscan comprender y explicar estos fenómenos, así como numerosos experimentos utilizando un número variable de capas, ángulos de torsión y otros materiales.

1.3. Objetivos

Tras esta introducción entendemos la importancia del estudio de materiales con algún tipo de peculiar dimensionalidad, y en particular de los materiales bidimensionales, dada la variedad de aplicaciones y usos que podremos llegar a darles. Hemos recordado alguno de los instrumentos de que podríamos servirnos para su estudio teórico. Subrayamos el interés que puede generar estudiarlos considerando unas condiciones de contorno abiertas que respeten adecuadamente la física de los bordes del material, y también hemos introducido la noción de ángulo entre apilamiento de bicapas como variable muy significativa.

La comprobación empírica de distintas propiedades es un paso fundamental para la consolidación de cualquier conocimiento que se diga científico, pero también en muchas ocasiones serán de gran interés los modelos teóricos o semiempíricos que nos orientan

en nuestras investigaciones. Antes y después de realizar comprobaciones experimentales, las distintas simulaciones son fundamentales para el desarrollo científico acerca de la estructura electrónica de distintos materiales.

El objetivo del trabajo será diseñar un programa con el que poder modelizar estructuras bidimensionales que formen redes sencillas, de manera que podamos implementar un modelo de tipo TB. Se verá el desarrollo teórico general y se presentará el programa con dos ejemplos sencillos de cadena monoatómica unidimensional y red cuadrada bidimensional. Además se buscará explicar con mayor detalle algunos aspectos de la estructura electrónica de dos casos más interesantes: la cadena dimerizada unidimensional y el grafeno.

En esta memoria quedará recogido el proceso de diseño del programa de manera que pueda servir de guía para quien quiera modelizar un sólido bidimensional o algún otro tipo de estructura cristalina sujeta de ser estudiada bajo un modelo TB. Se desglosará la física necesaria para entender el funcionamiento del mismo y se discutirán algunas de las complicaciones que pueden aparecer cuando se toman condiciones de contorno abiertas frente al uso de condiciones de contorno periódicas.

Apoyados en este modelo intentaremos indagar acerca de qué propiedades de un material pueden deberse a la particular estructura de la red que formen sus átomos. Se tomarán condiciones de contorno abiertas con la intención de entender el funcionamiento de la física de los bordes, y se estudiarán bicapas 2D que formen distintos ángulos para evaluar el efecto del mismo. Como resultado de este trabajo se presentarán alguna de estos novedosos conceptos teóricos, contrastando los resultados más interesantes obtenidos en la simulación con el consenso de conocimiento actual de manera que podamos obtener algunas conclusiones.

A título personal este trabajo ha supuesto un repaso de muchos de los conceptos de la asignatura de física del estado sólido, y también he recordado algunas de las ideas de mecánica cuántica. Sobre esta base he podido conocer y entender ejemplos de materiales más novedosos y algunas de sus aplicaciones. También he clarificado la importancia de tomar unas u otras condiciones de contorno, y se ha vuelto claro cómo asumir unas u otras complejiza en mayor o menor medida el estudio de un sólido. Además, este trabajo

ha supuesto la primera toma de contacto con las nociones de twistrónica y estados de borde. A lo largo de la carrera siempre había programado en el lenguaje *Matlab*, y este trabajo ha supuesto iniciarme y trabajar por primera vez en el lenguaje *Python*, así como recuperar nociones de programación. Además he afianzado mis habilidades para la investigación bibliográfica y expositiva.

Capítulo 2

Conceptos teóricos para el desarrollo del programa

En este capítulo comentaremos de manera general la estructura del programa que se ha implementado. Detallaremos las nociones teóricas suficientes para comprender el mecanismo de nuestra simulación comentando los resultados obtenidos para dos de los ejemplos más sencillos (cadena monoatómica y red cuadrada), hablaremos de algunos de los problemas que pueden aparecer referentes a la programación del algoritmo y en general se explicará detalladamente el diseño de nuestra simulación, de manera que resulte claro su funcionamiento y podamos centrarnos en situaciones más concretas en los siguientes capítulos.

El programa simula redes cristalinas unidimensionales o bidimensionales monoatómicas y finitas de acuerdo a unos vectores directores de la red directa y un motivo, superpone dos de estas estructuras y rota la superior respecto de la inferior según el ángulo deseado. A continuación, procede a estudiar la estructura electrónica de estas construcciones: aplica una aproximación de tipo TB en la que se considera un orbital por átomo e interacción a todos los vecinos con un decaimiento exponencial en función de las distancias atómicas, de manera que se obtiene un hamiltoniano muy similar al de una aproximación de interacción sólo a primeros vecinos.

Permite considerar los solapes deseados (en nuestros ejemplos sólo tomaremos como matriz de solapes la identidad, esto es, suponemos que no hay solape entre distintos

orbitales atómicos) y resuelve el sistema de ecuaciones de manera que devuelve ordenadas las autoenergías asociadas. Además, calcula la densidad de estados del sistema y, cuando resulta posible, asocia dichas autoenergías a un vector k .

El primer bloque del programa se corresponde con los parámetros iniciales con que definimos nuestro sistema, que podrán escogerse libremente:

- Vectores directores de la red directa.
- Número de celdas unidad en la dirección de cada vector director.
- Opción a superponer o no dos de esos planos o cadenas, y distancia entre ellos en caso afirmativo.
- Ángulo de rotación del plano superior respecto del inferior cuando se decida superponer dos estructuras gemelas.
- Número de átomos por celda unidad, y su disposición o motivo de red.
- Energía on-site.
- Parámetros t y α relacionados con el cálculo de la integral de salto.
- Parámetros δ y Δ relacionados con el diferencial de energía sobre el que calcular la densidad de estados.

Además, se ha definido un parámetro adicional *propre*. Los distintos valores de *propre* asignan automáticamente a estos parámetros los valores de red e interacciones atómicas empleados para implementar los ejemplos comentados en el presente texto, dejando libre el ángulo de rotación entre láminas. Su diseño permite de modo sencillo ampliar la colección de casos recogidos en esta variable, de manera que podamos ampliar el conjunto de ejemplos predefinidos con otros casos de interés. De esta manera se busca diseñar un programa flexible, que permita alternar entre las distintas estructuras de estudio, así como variar el ángulo de rotación, cómodamente.

El propio programa también define automáticamente algunas variables auxiliares a partir de estos primeros parámetros que facilitan la posterior escritura del algoritmo.

2.1. Estructura de la red bidimensional

Una estructura cristalina hace referencia a la forma en que se ordenan y empaquetan los átomos de algunos sólidos, moléculas, o iones cuando forman patrones de repetición periódica.

La estructura cristalina y la simetría juegan un papel en la determinación de muchas propiedades físicas, tales como escisión, estructura de banda electrónica y transparencia óptica. En la estructura cristalina de compuestos inorgánicos, los patrones que se repiten son átomos o iones enlazados entre sí, de manera que generalmente no se distinguen unidades aisladas. En los compuestos orgánicos es habitual que se distingan claramente unidades moleculares aisladas.

El grupo más pequeño de partículas en el material que constituye el patrón repetitivo es la llamada celda unidad. La celda unidad define completamente la simetría y la estructura de toda la red cristalina, que se constituye mediante la traslación repetitiva de la misma a lo largo de sus ejes principales. Las longitudes de los ejes principales o bordes de la celda unitaria y los ángulos entre ellos son las constantes de la red, también llamadas parámetros de la red. Se dice que los patrones de repetición están situados en los puntos de una red de Bravais o red directa (RD), de modo que este será uno de los conceptos fundamentales para la descripción de un sólido cristalino.

En geometría y cristalografía, las redes de Bravais se definen como la disposición infinita de puntos discretos cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones. En la mayoría de casos también se da una invariancia bajo rotaciones o simetría rotacional. Estas propiedades hacen que desde todos los nodos de una red de Bravais se tenga la misma perspectiva de la red, esto es, observaremos el mismo entorno situándonos en cualquier punto de la red. Por este motivo se dice que todos los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

En este sentido podemos definir geoméricamente todos los puntos de cualquier red de Bravais en tres dimensiones como cualquier combinación lineal de tres vectores linealmente independientes, esto es,

$$R \in RD(3D) \Leftrightarrow R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

donde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3 \in \mathbb{R}^3$ son vectores linealmente independientes, y $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ son números enteros.

Podemos restringir esta definición de manera natural a los casos bidimensional y unidimensional:

- $R \in RD(2D) \Leftrightarrow R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ donde $\vec{a}_1, \vec{a}_2 \in \mathbb{R}^2$ son vectores linealmente independientes, y $n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$ son números enteros.
- $R \in RD(1D) \Leftrightarrow R = n_1\vec{a}_1$ con $\vec{a}_1 \in \mathbb{R}$ un vector y $n_1 \in \mathbb{Z}$ un número entero.

Atendiendo a las diferentes simetrías que pueden generar, la teoría de grupos se ha demostrado que solo existe una única red de Bravais unidimensional, 5 redes bidimensionales y 14 modelos distintos de redes tridimensionales. La red unidimensional es la más elemental, siendo esta una simple secuencia de nodos equidistantes entre sí. En dos o tres dimensiones las redes adoptan multiples formas, que obligan a definir ciertas estructuras patrón para poder identificar cómodamente las distintas redes. El grafeno presenta una red directa de tipo hexagonal.

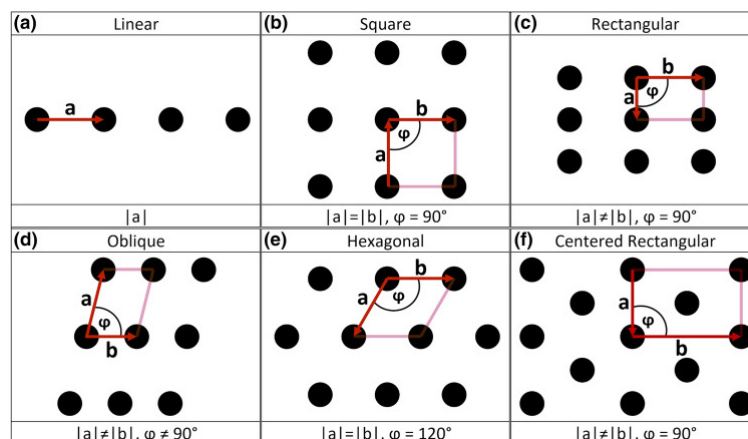


Figura 2.1: Se muestran la estructura de la red unidimensional (a) y las cinco categorías en que podemos clasificar a las redes bidimensionales (b-f), [8]

Llamamos vectores primitivos o vectores de la red directa a estos vectores a_i . Dada la definición de todo punto $R \in RD$, resulta evidente que al trasladar una red de Bravais según cualquier combinación lineal de estos vectores directores, la red resultante coincide con la original. Esta invariancia traslacional de la red de Bravais constituye su característica mas importante.

Llamamos celda primitiva unidad de una red de Bravais a un volumen tal que, trasladado mediante cualquier combinación lineal vectores directores de dicha red, se extienda a todo el espacio, sin dejar vacíos ni superponerse. Esta condición implica que una celda unidad ha de contener únicamente un punto de la red. Para cada red cristalina se pueden definir infinitas formas que actúen como celdas primitivas, siempre que cumplan la condición anterior. Todas ellas ocuparán un mismo volumen.

Llamamos celda unidad (no primitiva) a cualquier región (que pueda contener más de un punto de la red) de manera que, trasladada mediante un subconjunto de las posibles combinaciones lineales de vectores de la red, se ocupe todo el espacio sin dejar vacíos ni superponerse. Es usual trabajar con celdas unidad no primitivas cuando estas reflejen mejor la simetría de la red.

En este sentido una red de Bravais es una atracción matemática de infinitos puntos que guardan una cierta simetría, de manera que asociando a cada uno de ellos un determinado patrón de átomos representamos una repetición periódica de dicho patrón. La estructura de un cristal real queda por tanto perfectamente descrita cuando se da la red de Bravais subyacente al patrón que observamos repetido periódicamente y, a su vez, se especifica la distribución de esos átomos contenidos dentro de la celda primitiva o motivo. De esta manera la red cristalina se entiende formada por copias de la misma unidad fundamental o motivo localizadas en todos los puntos de una red de Bravais.

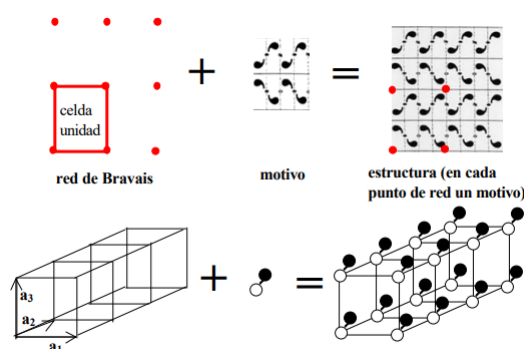


Figura 2.2: Toda red cristalina queda perfectamente descrita especificando la red directa y el motivo, [9]

Aplicar el concepto de red de Bravais conlleva una aproximación que supone que el cristal es infinito, incompatible con una simulación que busque modelizar precisamente estructuras periódicas finitas. Sin embargo, la descripción de una red cristalina como

conjunción de una red directa y un motivo es especialmente sencilla y manejable, y convendría poder adaptarla adecuadamente.

Modelización de la bicapa finita

Para definir nuestros materiales bidimensionales en el programa se definirá un número natural $nA_x, nA_y \in \mathbb{N}$ asociado a cada vector director de la red directa $\vec{a}_x, \vec{a}_y \in \mathbb{R}^3$ que refleje el número de celdas unidad del sólido modelizado en dicha dirección. Así se tiene que

$$R \in RD \Leftrightarrow R = n_x \vec{a}_x + n_y \vec{a}_y \text{ con } n_x \in \{0, \dots, nA_x - 1\}, n_y \in \{0, \dots, nA_y - 1\}$$

Estos vectores directores serán de la forma $a_i = (a_{ix}, a_{iy}, 0) \in \mathbb{R}^3$, de manera que podemos extender perfectamente su definición teórica como vectores directores de una red 2D $a_i \in \mathbb{R}^2$ a la restricción al plano $z = 0$ del espacio tridimensional \mathbb{R}^3 .

Para determinar el motivo se explicitará el número de átomos del mismo, así como su disposición espacial.

El programa también permite superponer, cuando se desee, una copia gemela de la estructura generada, de manera que un tercer vector director (ficticio, pues no hace referencia a la estructura cristalina) de forma $\vec{a}_z = (0, 0, Zstep) \in \mathbb{R}^3$ nos permita replicar la red obtenida en el plano $z = Zstep$. Podrá tomarse alguna otra expresión de \vec{a}_z cuando sea oportuno, y se comentará debidamente (en particular, para obtener el stacking de tipo A-B de grafeno, $\vec{a}_z = (\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, Zstep)$).

Recorriendo ordenadamente todas las posibles combinaciones entre los distintos átomos del motivo, celdas unidad de cada lámina bidimensional, y la lámina en cuestión (superior o inferior), se toman en cuenta todas las posiciones atómicas, que vendrán recogidas en una matriz y representadas gráficamente.

Tomemos como ejemplo la bicapa que se genera al considerar dos láminas que siguen el patrón de una red cuadrada con 30 y 20 celdas unidad en la dirección de cada uno de sus vectores directores y un único átomo como motivo, donde la distancia entre las láminas es 3 veces la distancia entre los primeros vecinos dentro de una misma lámina:

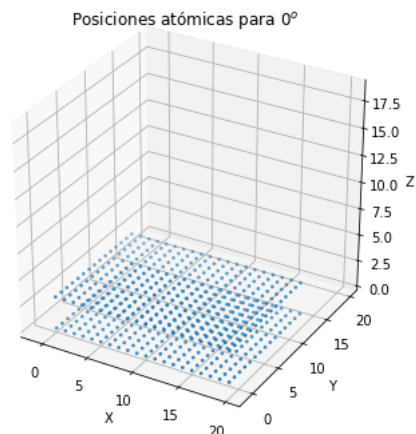


Figura 2.3: Representación gráfica de una bicapa 2D con estructura determinada por una red de bravais cuadrada (ver figura 2.1) y un único átomo en el motivo

Rotación de la capa superior respecto a la inferior

Uno de los frentes de estudio del modelo consistirá en fijar la misma estructura 2D (esto es, fijar la RD y el motivo) y comparar las diferencias en las densidades de estado que puedan aparecer cuando se toma como variable de estudio el ángulo de rotación relativo con que podemos disponer las dos láminas de la bicapa.

Para efectuar este giro serviremos de aplicar una matriz de rotación sobre los puntos del plano superior. En este sentido puede resultar conveniente ordenar el proceso constructivo de la red anterior, de manera que resulten fácilmente identificables los puntos sujetos de tal rotación. En este programa las coordenadas de los átomos de la red vienen recogidos matricialmente, y se ha optado por recorrer sucesivamente todos los puntos de la lámina inferior antes de tomar en cuenta los de la superior.

Algebraicamente, una matriz de rotación es una matriz ortogonal de determinante uno ($R^T = R^{-1}$ y $\det R = 1$) que puede definirse en un espacio de dimensión cualquiera, aunque en nuestro espacio tridimensional toman especial relevancia las matrices de rotación entorno a los ejes cartesianos. Sirviéndonos de que las láminas se disponen formando planos x-y, resulta natural tomar la matriz de rotación entorno al eje z:

$$R_z(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Sin embargo, esta rotación no es satisfactoria: dado que nuestras láminas se construyen por adicción sucesiva de un mismo motivo en la dirección de los vectores directores partiendo desde una celda unidad con coordenadas $x = 0, y = 0$, la rotación ocurre en torno a uno de los extremos de la lámina superior, de manera que se desplaza la proyección sobre el plano $x - y$ de una respecto de la otra y no quedan superpuestas.

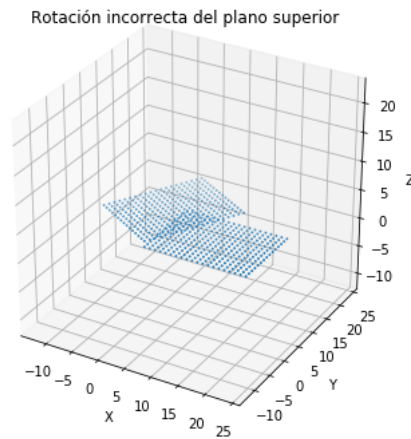


Figura 2.4: Aplicar la matriz de rotación directamente sobre el plano superior no es satisfactorio.

Para resolver este inconveniente podemos proceder sin más que componer esta matriz de rotación con dos traslaciones: primero desplazamos cada átomo de la bicapa en un vector $\vec{d} = -\frac{nAx}{2}\vec{a}_x - \frac{nAy}{2}\vec{a}_y$, hasta centrarla sobre el eje z, para así realizar la traslación buscada.

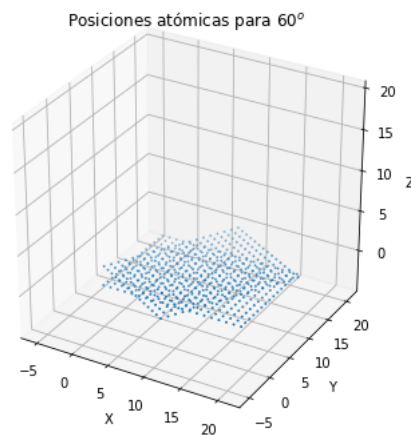


Figura 2.5: Rotación correcta de la lámina superior respecto de la inferior.

2.1.1. Adaptación al caso unidimensional y otras consideraciones adicionales.

Se ha abordado la construcción del programa con intención de diseñar un modelo flexible que no se limite a modelizar exclusivamente estructuras bidimensionales, sino que también pueda recoger algunos casos 1D. El proceso constructivo de cada lámina 2D consiste ubicar periódicamente (un número prefijado de veces, nA_x en la dirección \vec{a}_x y nA_y en la dirección \vec{a}_y) los átomos del motivo, de manera que se obtiene una construcción bidimensional finita.

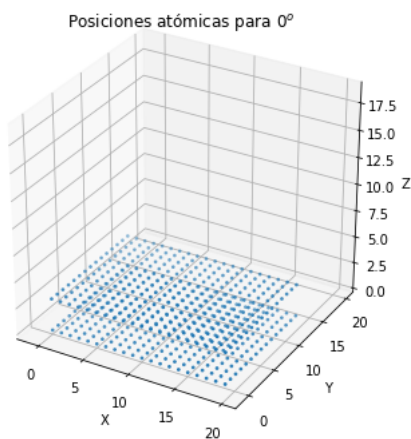
Asumir que el programa es apto para modelizar estructuras unidimensionales sin más que considerar esta construcción secuencial en una única dirección, esto es, prefijando alguno de estos índices $nA_i = 1$ o bien alguno de los vectores directores $\vec{a}_i = \vec{0}$, es aventurado.

Supongamos una situación en que los parámetros del programa prefijan números $nA_x, nA_y \neq 1$ y se definen sus vectores directores asociados de manera que uno de ellos sea el vector nulo: $\vec{a}_x \neq \vec{0}$ pero $\vec{a}_y = \vec{0}$. Efectivamente, la representación gráfica del sistema parecerá reflejar una cadena unidimensional de nA_x átomos, pero una modelización de este estilo refleja en realidad un sistema con $nA_x nA_y$ átomos: nA_x grupos formados cada uno por nA_y átomos perfectamente superpuestos. También aparecen otra serie de problemas en el funcionamiento del algoritmo cuando prefijamos $\vec{a}_x, \vec{a}_y \neq \vec{0}$ pero tenemos algún $nA_i = 1$. El programa asignará automáticamente el vector $\vec{a}_i = \vec{0}$ siempre que $nA_i = 1$, y también $nA_i = 1$ cuando se tenga $\vec{a}_i = \vec{0}$, para evitar estos problemas.

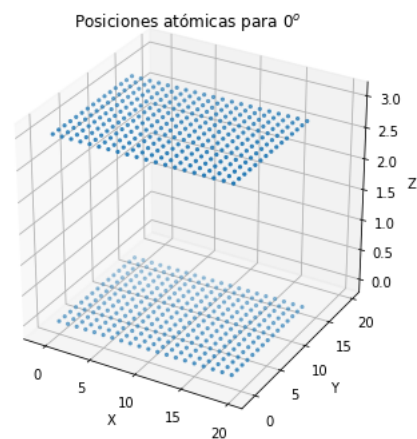
Cuando diseñemos redes con un único átomo en el motivo el programa los ubicará en los nodos de la red directa, mientras que cuando el motivo presente más de un átomo el programa asignará las posiciones de los mismos como indiquen los parámetros. En este sentido este programa exige que estos valores del motivo se asignen de manera que las posiciones que describe resulten relativamente centradas entorno al origen de coordenadas.

2.1.2. Expresión gráfica de las posiciones

Para que la representación anterior represente de manera realista la disposición tridimensional de los átomos que configuran la bicapa en la figura anterior se fijó en un primer momento un mismo valor de escala para los tres ejes cartesianos. Dada la pequeña distancia de separación entre las dos láminas respecto de las dimensiones de sus bordes, esta representación puede resultar confusa. Se ha liberado la escala del eje z, de manera que resulta ampliada y así se representa la red con mayor claridad.



(a) Esta representación refleja con más fidelidad la disposición espacial real de los átomos en una bicapa pero también dificulta visualizar con claridad la rotación entre ambas láminas.



(b) Representación gráfica de la bicapa anterior con la distorsión en la escala del eje z respecto de los ejes x e y que caracterizará las representaciones gráficas que aporte el programa

En este sentido será importante tener presente que en estas representaciones gráficas la escala del eje z aparece distorsionada, de manera que las imágenes generadas no aportan una información intuitiva acerca de la separación de las láminas de la bicapa. Los ejes x e y sí presentarán una misma escala aún cuando las láminas que queremos representar presenten bordes de muy diferente tamaño, de manera que la estructura intraplana no aparezca distorsionada y se pueda apreciar con facilidad.

Cada lámina de la red se configura por una repetición del motivo un número $nAx \cdot nAy = nAx \cdot nAy$ de veces. Cuando este número sea grande, la representación gráfica no siempre permitirá apreciar correctamente la estructura de la red. Si bien el programa aporta explícitamente la información relativa a la misma, también se ha preparado para que dibuje una pequeña muestra del tipo de estructura con el que trabajamos: Restringe a

un máximo de tres las repeticiones del motivo en cada dirección marcada por los vectores de la red directa, de manera que se facilite la visualización de la estructura de la red.

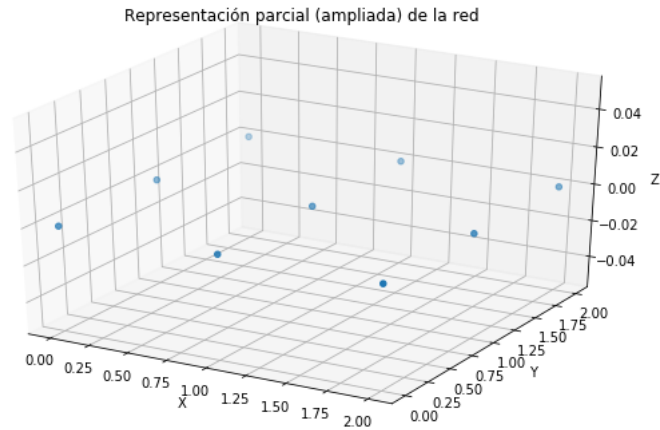


Figura 2.7: Representación ampliada de la estructura que aporta el programa para la bicapa anterior.

El efecto que tiene el ángulo de giro de una de las láminas respecto de la otra sobre la estructura electrónica de la bicapa está relacionado con los patrones geométricos que forman estas construcciones, los llamados patrones de Moiré. Con motivo de poder visualizarlos correctamente el programa aportará también una imagen de las proyecciones de los átomos sobre el plano $z = 0$.

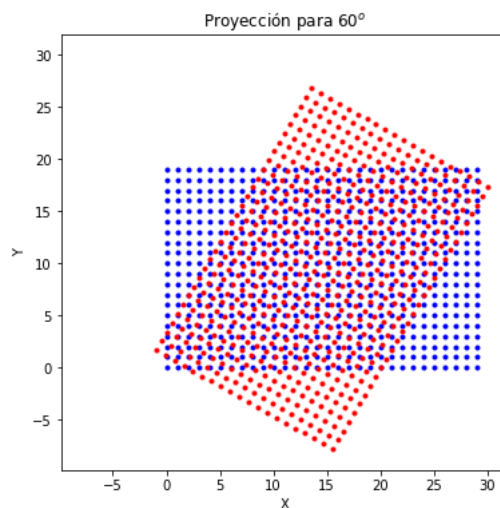


Figura 2.8: Patrón de Moiré dado por la proyección de las posiciones de los átomos de la bicapa anterior cuando se rota 60° la lámina superior respecto de la inferior.

2.2. Modelo T-B

Ya se había comentado en la introducción que el Tight-Binding (TB) es un modelo semiempírico que busca describir los electrones de estructuras formadas por átomos dispuestos ordenadamente que típicamente estarán ligados entre sí por enlaces de tipo covalente o iónico, como son las cadenas y bicapas que pretendemos representar con nuestro programa.

Habíamos enfatizado su importancia para describir aquellos casos donde los electrones no se mueven con total libertad por el material (como ocurre en el caso de los electrones de un metal) sino que se ven sometidos a un potencial que tampoco permite describirlos como esos otros electrones que están perfectamente localizados entorno a uno o un núcleo atómico o molécula particular: son electrones que claramente deben entenderse como sometidos al potencial periódico que genera el conjunto de la red atómica.

Para poder describir satisfactoriamente este tipo de electrones hemos modificado ligeramente las ideas que caracterizan a un modelo T-B usual. En esta sección repasaremos brevemente en qué se basa este modelo, recordaremos que aproximaciones supone y también explicitaremos cuáles de estas recoge el algoritmo y porqué hemos descartado algunas otras.

En primer lugar se suponen independientes los electrones del sistema, esto es, el hamiltoniano del conjunto total de electrones es separable:

$$H = \sum_{e_i^-} H_i$$

Además considera que estos electrones no se comportan como electrones libres, sino que se ven sometidos al potencial generado por la red:

$$H_i = E_c + E_p = \frac{p_i^2}{2m} + V_{RED}$$

Ya en este primer momento esta suposición plantea dificultades de cálculo cuando queramos encontrar los autovalores del hamiltoniano, esto es, las energías permitidas al electrón. Cuando centramos nuestro objeto de estudio en el electrón libre, la expresión

analítica de su energía en cualquier instante de tiempo viene dada por su momento. Para describir a un único electrón en el contexto de un átomo empleamos esas funciones de onda monoeléctricas que llamamos orbitales atómicos. Los orbitales atómicos son en definitiva soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el caso de electrones sometidos al potencial coulombiano generado por un núcleo atómico (y los restantes electrones en átomos polielectricos):

$$H\phi = \varepsilon\phi$$

Esta ecuación tiene solución exacta únicamente para el caso del átomo de hidrógeno (extensible a iones atómicos a los que se les extraen todos los electrones de la capa más externa menos uno, los llamados átomos hidrogenoides), de manera que el concepto de orbital atómico aplicado a un electrón en un átomo polielectrico es ya producto de una aproximación que se obtiene tras desacoplar el movimiento de cada par de electrones y tratarlos como si cada uno se moviera en un campo electrostático promedio (aproximación de Hartree-Fock) [12].

En sentido estricto, un orbital atómico carece de significado físico (como toda función de onda en mecánica cuántica), sino que es el cuadrado de su módulo la magnitud a la que podemos asociar algún tipo de sentido: representa la densidad de probabilidad de hallar a ese electrón en cada punto del espacio (una densidad electrónica) y permite calcular la probabilidad de encontrarlo en un cierto volumen del átomo. La superposición de estas densidades electrónicas asociadas a cada uno de los distintos orbitales atómicos da lugar a la corteza electrónica, representada por el modelo de capas [12].

Desde el punto de vista matemático estos orbitales monoatómicos son los elementos de la base de un espacio de Hilbert completo en el que expresamos los estados electrónicos del átomo como funciones de onda. De esta manera se justifica la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) empleada para describir orbitales moleculares:

$$\varphi = \sum_n c_n \phi_n$$

La problemática principal de considerar que el potencial al que se ven sometidos

los electrones está generado por la red atómica -y no puede explicarse como una mera partición en el espacio entorno a cada átomo, de modo que en cada uno de los elementos de la partición actúe un potencial atómico independiente del resto de átomos- radica en la imposibilidad de resolver analíticamente el problema de autovalores asociado a su hamiltoniano.

Los modelos TB reciclan la idea del método LCAO que toma como base de un espacio de Hilbert una serie de funciones tales que una combinación lineal adecuada de estas aproxime satisfactoriamente la función de onda que describe el comportamiento del electrón. Conseguir que estas funciones de onda sean base de un espacio de Hilbert completo, de manera que efectivamente se consiguiese una solución exacta φ_n^e a la ecuación de Schrödinger $H\varphi_n^e = \varepsilon_n^e\varphi_n^e$, implicaría considerar una base infinita de estas funciones de onda. Para poder operar será necesario reducir drásticamente la dimensión de la base. Una aproximación TB toma en cuenta todos los átomos del sólido, pero selecciona de entre las infinitas funciones de onda sólo las que modelizan electrones fuertemente afectados por el potencial de red y de estas, las más probables:

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{\mu, \vec{R}} c_{\vec{R}, n}^{\mu} |\vec{R}, \mu\rangle$$

con

$$\varepsilon_n = \frac{\langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle}{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle}$$

donde los índices \vec{R} recorren todas las celdas unidad y los índices μ recorren los orbitales considerados en una celda unidad de referencia, de modo que $|\vec{R}, \mu\rangle$ hace referencia a un tipo de orbital concreto en una celda en particular.

Si la elección de estos orbitales es correcta, la función de onda aproximada que se obtiene es muy parecida a la función de onda exacta. Más aún, los errores cometidos aproximando estas funciones se traducen en errores cuadráticos en el cálculo de energías aproximadas frente a la solución exacta:

$$|\varphi_n^e\rangle \simeq |\varphi_n\rangle \Leftrightarrow |\varphi_n^e\rangle = |\varphi_n\rangle + |\delta\varphi\rangle \Rightarrow \varepsilon_n = \varepsilon_n^e + O(\delta\varphi^2)$$

Además, el principio variacional [13] asegura que las autoenergías se encuentran en mínimos locales, de manera que $\varepsilon_n \geq \varepsilon_n^e$. De este modo podemos anular la derivada de esas energías obtenidas trámite nuestra aproximación, que dependerán de los pesos $c_{\vec{R},n}^\mu$ que asociamos a cada orbital al considerar su contribución a la función de onda electrónica, para obtener el sistema de ecuaciones

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial c_{\vec{R},n}^\mu} = 0 \Rightarrow H\vec{c} = \varepsilon_n S\vec{c}$$

Este es un problema de autovalores generalizado donde H es la matriz del hamiltoniano y S representa la matriz de solapes.

Denotando dos orbitales cualesquiera $|i\rangle = |\vec{R}_i, \mu_i\rangle$ y $|j\rangle = |\vec{R}_j, \mu_j\rangle$, la matriz de solapes recogerá el solape de cada par de orbitales considerado, de modo que

$$S_{i,j} = \langle i | j \rangle = \int \phi_{\mu_i}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \phi_{\mu_j}(\vec{r} - \vec{R}_j) dx$$

Asumiendo que el solape de orbitales distintos sea despreciable, la matriz de solapes será una matriz identidad. Podemos reescribir el problema de autovalores

$$S_{i,j} = \langle i | j \rangle = \delta_{i,j} \Rightarrow H\vec{c} = \varepsilon_n \vec{c}$$

que llamaremos ecuación secular. Es evidente el parecido de este nuevo problema con una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo $H\varphi = \varepsilon_n\varphi$. En nuestro caso, pese a no trabajar en un espacio de Hilbert completo -lo sería si nuestra base de orbitales recogiese todas las funciones de onda posibles asociadas a cada átomo del sólido y no sólo las más probables, de manera que se tendría una descripción exacta y no sólo aproximada del comportamiento de los electrones- podemos esperar que, en caso de haber escogido adecuadamente esos orbitales de la base, las soluciones aproximadas que obtengamos sean suficientemente satisfactorias.

Para resolver este problema de autovalores basta por tanto conocer la base en la que trabajamos -los $\{ | \vec{R}, \mu \rangle_\mu$ orbitales por celda unidad que estamos considerando para cada una de las celdas unidad del material- y la expresión de este hamiltoniano. Al resolver el sistema obtendremos no sólo las autoenergías de los electrones estudiados, sino también los pesos asociados a los elementos de esa base, de manera que podamos dar una expresión aproximada de las funciones de onda que caracterizan a los electrones del sistema sistema como combinación lineal de los orbitales atómicos escogidos.

2.2.1. Cadena monoatómica unidimensional

Para ejemplificar esta elección en los elementos de la base de orbitales y de nuestro hamiltoniano, tomemos como ejemplo sencillo una cadena monoatómica unidimensional de 10 átomos en la que consideramos que sólo se ve significativamente afectado por este potencial de la red un electrón por átomo. Suponemos que podemos aproximar satisfactoriamente las funciones de onda asociadas a estos electrones tomando exclusivamente un orbital por átomo como elementos de nuestra base de Hilbert, y subrayamos que el solape entre orbitales distintos es efectivamente despreciable.

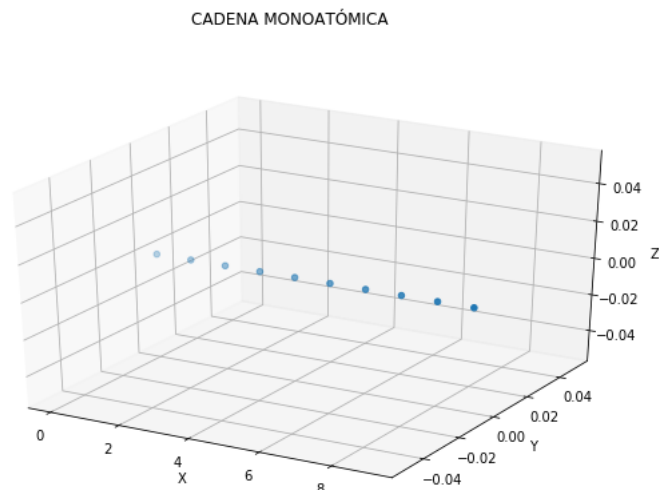


Figura 2.9: Cadena monoatómica unidimensional

En este caso podemos expresar los orbitales de la base como $\{ | l \rangle \}_{l=1,\dots,10}$ de modo que nuestras funciones de onda se expresen $|\varphi_n \rangle = \sum_{l=1}^{10} c_{l,n} | l \rangle \in \{ |\varphi_n \rangle \}_{n=1,\dots,10}$.

De esta manera se obtiene una expresión de la energía esperada en la nueva base

$$\varepsilon_n = \frac{\langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle}{\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle} = \frac{\sum_{l,l'} (c_{l,n}^* c_{l',n} \langle l | H | l' \rangle)}{\sum_{l,l'} (c_{l,n}^* c_{l',n} \langle l | l' \rangle)} = \frac{\sum_{l,l'} c_{l,n}^* c_{l',n} H_{l,l'}}{\sum_l c_{l,n}^* c_{l,n}}$$

donde

$$H_{l,l'} = \langle l | H | l' \rangle = \int \phi^*(x-l) H \phi(x-l') dx$$

Bajo esta representación resulta muy conveniente expresar separadamente la contribución al potencial por parte de cada átomo

$$H = \frac{p_i^2}{2m} + V_{RED} = \frac{p_i^2}{2m} + \sum_l V_l$$

De esta manera podemos recuperar la noción de nuestros orbitales de la base como autoestados de la energía atómica para una verdadera ecuación de Schrödinger

$$\left(\frac{p_i^2}{2m} + V_l\right) | l \rangle = H_{at} | l \rangle = \varepsilon^{at} | l \rangle$$

y añadir separadamente la contribución al potencial por parte del resto de átomos:

$$H | l \rangle = \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_l\right) | l \rangle + \sum_{j \neq l} V_j | l \rangle = \varepsilon^{at} | l \rangle + \sum_{j \neq l} V_j | l \rangle$$

Esto permitirá expresar las componentes de matriz del hamiltoniano anterior según la base de orbitales, de manera que podemos escribir

$$H_{l,l'} = \langle l | H | l' \rangle = \langle l | \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_l\right) | l' \rangle + \langle l | \left(\sum_{j \neq l} V_j\right) | l' \rangle = \varepsilon^{at} \delta_{l,l'} + \langle l | \left(\sum_{j \neq l} V_j\right) | l' \rangle$$

En general el efecto del resto de átomos de la red sobre un potencial atómico sólo conlleva una pequeña perturbación frente la energía del electrón que orbita un átomo libre ($\langle l | \left(\sum_{j \neq l} V_j\right) | l \rangle = \Delta\varepsilon$). Donde sí que resultará significativa la presencia de

estos otros átomos de la red será en la probabilidad de salto de ese electrón desde el orbital que ocupa a otro orbital de alguno de los demás átomos de la red, en particular a átomos contiguos. Una de las aproximaciones más usuales de los modelos T-B consiste en considerar interacciones sólo con primeros vecinos. Definiendo la energía on-site $\varepsilon_0 = \varepsilon^{at} + \Delta\varepsilon$ y tomando la probabilidad de cada electrón de cambiar al orbital de un átomo estrictamente contiguo $\langle l | (\sum_{j \neq l} V_j) | l \pm 1 \rangle = -t$ obtenemos un hamiltoniano

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & -t & 0 & \dots & 0 \\ -t & \varepsilon_0 & -t & \dots & 0 \\ 0 & -t & \varepsilon_0 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -t \\ 0 & 0 & \dots & -t & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

En este sentido podemos entender cada fila o columna del hamiltoniano asociada a uno de los orbitales de la base: Por un lado la energías on-site de la diagonal $H_{i,i}$ representa la energía de un electrón de la red que se encuentra en el orbital i -ésimo, y un elemento $H_{i,j}$ hará referencia a la probabilidad que tiene un electrón que se encuentre en el orbital j -ésimo de saltar la barrera de potencial de red y ocupar el orbital i -ésimo.

Cabe mencionar que también es posible considerar no despreciable la probabilidad de un electrón de saltar la barrera de potencial hasta el orbital no ya de su átomo contiguo, sino del de un segundo, tercer, ... o n -ésimo vecino. En estos casos el correspondiente elemento de matriz del hamiltoniano será efectivamente no nulo, y como norma general se tendrá que los valores de esta integral de salto serán menores (en valor absoluto, recordando que estos valores son negativos) entre orbitales más alejados espacialmente y por lo tanto, menos probables.

2.2.2. Adaptaciones para considerar la rotación de las bicapas

La generalización usual para el caso de la red monoatómica cuadrada (bidimensional) a la hora de construir el correspondiente hamiltoniano es relativamente sencilla: nuevamente podremos tomar un orbital por átomo como elementos de la base de nuestro espacio de Hilbert y proceder a etiquetar en el hamiltoniano las energías on-site en la

diagonal del mismo e interacciones a primeros vecinos -esta vez se dispondrán en las dos direcciones que marquen sendos vectores directores- según corresponda. También este será el procedimiento a seguir para tratar con posibles casos tridimensionales, que no modelizará el programa.

Cuando trabajemos con redes con más de un átomo en el motivo de la red, y por tanto necesariamente con más de un orbital de nuestra base por celda unidad -o en general cuando consideremos más de un orbital por celda unidad, aún para redes con un sólo átomo en el motivo, de manera que consideramos más de un orbital por átomo- el hamiltoniano vuelve a describir una situación similar: los elementos de la diagonal siguen representando energías on-site (energía del electrón en el orbital de un átomo aislado perturbada ligeramente por efecto del potencial de los restantes átomos de la red) y los demás elementos de matriz representarán la integral de intercambio, anulándose en función de las aproximaciones que consideremos pertinentes.

La aproximación que supone que la probabilidad de salto del electrón a otro orbital es no nula sólo a primeros vecinos -u otras generalizaciones de la misma idea, que suponen no despreciable tal probabilidad de salto para segundos, terceros, ... o enésimos vecinos- se traduce en hamiltonianos relativamente sencillos de manejar y en general simplifican el problema sin por ello distorsionar significativamente la descripción del comportamiento real de los electrones en estas redes atómicas. Cuando queramos tomar en consideración una bicapa con la intención de recoger la interacción de cada una de las láminas con su homóloga nuestro hamiltoniano tendrá que recoger, además de integrales de salto para orbitales asociados a átomos de un mismo plano, las correspondientes integrales de salto interplanares.

Una primera consideración que conviene tener en cuenta es que usualmente los enlaces entre distintas capas vienen dados por fuerzas de Van der Waals, mucho más débiles que las características uniones covalentes intraplanares de los sólidos 2D que se conocen. En este sentido podremos esperar que las integrales de salto correspondientes a átomos de distintos planos sean mucho menores (en valor absoluto) que cualquier integral de salto intraplanar a primeros vecinos.

Además nuestro objetivo pretende estudiar el efecto de la rotación de una de estas

bicapas frente a otra, con lo que la noción de primeros o segundos vecinos, si bien se mantiene concreta cuando restringimos nuestra atención a una sola de las dos láminas del sólido, evidentemente deja de ser una noción operativa para el sólido en su conjunto: según rota la lámina superior respecto a la inferior, las distancias entre pares de átomos de distinto plano variará con ese ángulo, de manera que un mismo par de átomos de distintas láminas estarán más o menos cercanos en función del giro realizado. La principal dificultad operativa a la hora de modelizar este tipo de casos radica precisamente en determinar que átomos constituyen primeros vecinos interplanares y, en general, tendrán que especificarse para cada giro concreto.

La verdadera problemática consiste por tanto en escoger un hamiltoniano que se adapte a nuestro problema, esto es, que tome en cuenta la rotación de una de las capas frente a la otra. Es viable enfrentar esta dificultad mediante varios métodos, pero en cualquier caso nos encontraremos con algún tipo de coste operativo o computacional añadido. En nuestro programa consideraremos interacción entre todos los orbitales, y será esta interacción la que haremos decaer (en valor absoluto) exponencialmente con la distancia.

$$H_{i,j} = -t \cdot e^{-\alpha \cdot |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

En este sentido los hamiltonianos resultantes pueden recoger integrales de salto entre orbitales de distinta lámina con facilidad, y en aquellos casos donde queramos modelizar una única lámina este decaimiento exponencial con la distancia resultará en matrices similares a las vistas anteriormente, donde el valor de cada elemento de matriz referido a interacciones entre orbitales más alejados en el espacio será infinitesimal frente a las integrales de salto entre orbitales de átomos contiguos.

El programa permite modificar cómodamente los parámetros t y α que actúan respectivamente sobre el valor absoluto de la integral de salto y sobre el decaimiento exponencial que sufre la misma con la distancia, de manera que puedan ajustarse los valores de las respectivas integrales de salto para coincidir con otros resultados obtenidos teóricamente o experimentalmente.

Las energías on-site de la diagonal se introducen directamente en el programa como

un parámetro

$$H_{i,i} = \varepsilon_0$$

Una de las maneras más sencillas con que el programa permite describir la relativa debilidad de las uniones por fuerzas de Van der Waals interplanares frente a los enlaces covalentes característicos de las uniones intraplanares consistirá en definir una distancia entre las dos láminas a estudiar que sea mayor que la distancia a primeros vecinos de un mismo plano: el decaimiento exponencial con la distancia de estas integrales de salto asegura que la probabilidad de que uno de los electrones de nuestro modelo pase a la otra lámina será considerablemente menor que su salto a otros orbitales cercanos de la misma lámina.

También se ha añadido al programa un parámetro V que sustituirá a t para toda integral de salto entre orbitales de distinta lámina, de manera que no quede condicionada la distancia interlaminar para determinar los valores de las integrales de salto interlaminar.

Así tenemos que, cuando $|i\rangle$, $|j\rangle$ hagan referencia a orbitales de distinta lámina,

$$H_{i,j} = -V \cdot e^{-\alpha \cdot |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

En general este parámetro V puede permanecer mudo sin más que definir $V = t$.

Tenemos por tanto perfectamente especificado el hamiltoniano del sistema y su base de orbitales atómicos, con que resolver el correspondiente problema de autovalores nos devuelve las autoenergías permitidas a los electrones de nuestro modelo, y las combinaciones lineales de orbitales que consideramos son las funciones de onda que mejor los describen. El programa python nos aporta funciones predefinidas que permiten implementar directamente la resolución de problemas de autovalores generalizados, que podemos expresar ordenadamente en energía.

2.3. DOS

El conjunto de autovalores que obtenemos de resolver el hamiltoniano representa los valores de energía que pueden tener los electrones de nuestro sistema. Podemos entender

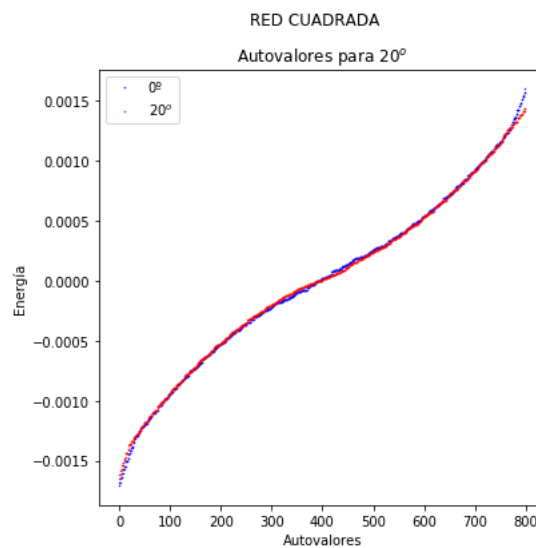


Figura 2.10: El programa representa ordenados -de menor a mayor- los autovalores asociados a dos redes monoatómicas cuadradas que se rotan 20° . También aparece la misma representación de autovalores para láminas sin rotar, de manera que resultan fácilmente comparables las diferencias

cada uno de estos valores asociado a un estado electrónico permitido en el sistema, de manera que -despreciando el spin- cada uno de estos estados puede ser ocupado por hasta dos electrones. En general, los electrones tenderán a ocupar niveles inferiores de energía, pudiendo excitarse y pasar a un nivel superior.

Ya a partir de estos autovalores podremos conocer la densidad de estados o DOS (*Density Of States*) de nuestro sistema, que representa el número de estados electrónicos por unidad de volumen y energía [10].

Cuando se estudian estructuras cristalinas relativamente grandes pueden tomarse una aproximación que considera sus dimensiones infinitas, de manera que los niveles de energía pueden representarse como un continuo y la densidad de estados puede graficarse como una curva. En sistemas finitos, donde no ha lugar tal aproximación -cuando se estudia una molécula aislada, estructuras cristalinas relativamente pequeñas como de las que nos ocupamos,...- los niveles de energía son discretos. En estos casos el concepto de la densidad de estados se hace cuestionable, hasta el punto que algunos autores argumentan que una densidad de estados para un sistema discreto carece de valor: como la serie de energías permitidas conforman un conjunto de valores discretos, los estados electrónicos se expresan en función de la energía como deltas de Dirac, que no admiten

una representación gráfica. De esta manera, en nuestro problema nos vemos destinados a asumir que nuestra densidad de estados será una suma de una delta de Dirac por cada estado:

$$DOS(E) = \sum_{\varepsilon_j} \delta(E - \varepsilon_j)$$

La solución que aportamos para tratar esta problemática pasa por ensanchar artificialmente los niveles de energía discretos y puntuales que se asocian a cada estado permitido, de manera que resulta posible graficar una densidad de estados aproximada. Estas curvas pueden ser utilizadas para interpretar y analizar efectos de naturaleza electrónica en aquellas estructuras con valores permitidos de energía discretos de manera similar al tratamiento que adoptaríamos para una verdadera densidad de estados.

2.3.1. Aproximación a una delta de Dirac

Considérese una función $f_{x_0}(x) = \frac{1}{(x - x_0) - ic}$ definida de los números reales en el cuerpo de los números complejos, donde $0 < c \in \mathbb{R}$. Podemos obtener una expresión equivalente de la misma multiplicando arriba y abajo por el complejo conjugado de su denominador, de manera que queden expresadas separadamente su parte real e imaginaria

$$f_{x_0}(x) = \frac{(x - x_0) + ic}{((x - x_0) - ic)((x - x_0) - ic)} = \frac{x - x_0}{(x - x_0)^2 + c^2} + i \frac{c}{(x - x_0)^2 + c^2}$$

La componente imaginaria de esta función compleja se comporta en el límite $c \rightarrow 0$ como una delta de Dirac centrada en x_0 . En efecto, tenemos que

$$\text{Si } x \neq x_0 \Rightarrow |x - x_0| \gg c \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{c}{(x - x_0)^2 + c^2} \simeq \frac{c}{(x - x_0)^2} \rightarrow 0$$

$$\text{Si } x = x_0 \Rightarrow \frac{c}{(x - x_0)^2 + c^2} = \frac{1}{c} \rightarrow \infty$$

2.3.2. Implementación en el programa

Podemos por tanto adoptar esta idea para aproximar las deltas de Dirac de nuestra suma a una serie de funciones lorentzianas

$$\delta(E - \varepsilon_j) \simeq \frac{1}{\pi} \text{Im}\left(\frac{1}{E - \varepsilon_j - ic}\right)$$

donde la constante c representa la anchura a media altura del pico artificialmente ensanchado con que aproximamos cada delta de Dirac. El factor $\frac{1}{\pi}$ es una constante de normalización sin significado físico particular.

De este modo aproximamos nuestra densidad de estados

$$DOS(E) = \frac{1}{\pi} \sum_j \text{Im}\left(\frac{1}{E - \varepsilon_j - ic}\right)$$

que tras los cálculos apropiados

$$\frac{1}{E - \varepsilon_j - ic} = \frac{E - \varepsilon_j + ic}{(E - \varepsilon_j)^2 - (ic)^2} \Rightarrow \text{Im}\left(\frac{1}{E - \varepsilon_j - ic}\right) = \frac{c}{(E - \varepsilon_j)^2 + c^2}$$

puede programarse fácilmente conocidos los autovalores del hamiltoniano del problema:

$$DOS(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{\varepsilon_j} \frac{c}{(E - \varepsilon_j)^2 + c^2}$$

Este valor de la constante c será uno de los parámetros del programa, que deberá ajustarse convenientemente de acuerdo con la separación de niveles energéticos permitidos para efectivamente obtener una curva suave que represente adecuadamente nuestra densidad de estados.

Observamos que el programa modeliza satisfactoriamente las DOS para el caso de la red cuadrada y la cadena monoatómica, obteniéndose gráficas similares a las que habitualmente podemos deducir de manera teórica.

Además, notamos que las diferencias de densidad de estados para las mismas estruc-

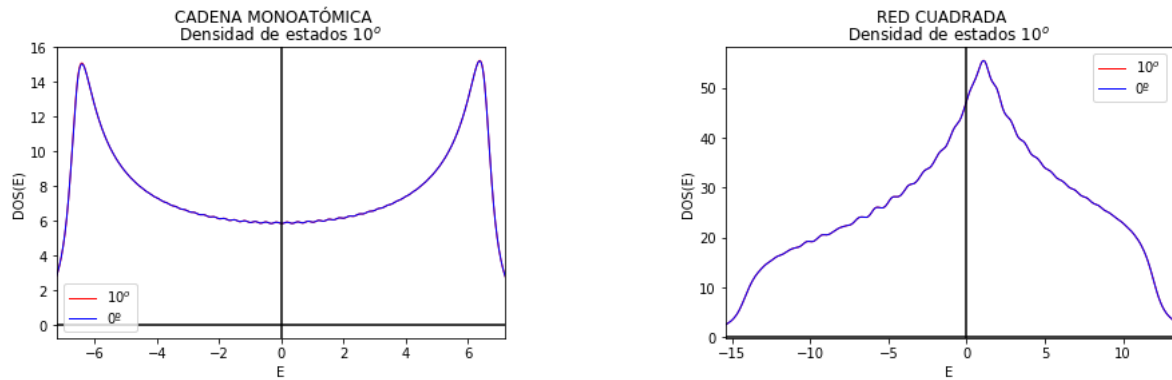


Figura 2.11: Aproximaciones mediante curvas suaves de las correspondientes densidades de estado para cada uno de los ejemplos. Aparecen representadas en una misma gráfica las correspondientes DOS de la bicapa rotada según se indica así como el caso de control, que representa la misma estructura antes de haberle aplicado rotación alguna. Visualmente sólo observamos una curva: en ambos casos las DOS son prácticamente idénticas y aparecen superpuestas.

turas en función del ángulo de giro son prácticamente despreciables. Graficamos estas diferencias, de manera que podamos observar -si las hubiese- relaciones significativas entre el ángulo de giro y las mismas con mayor comodidad.

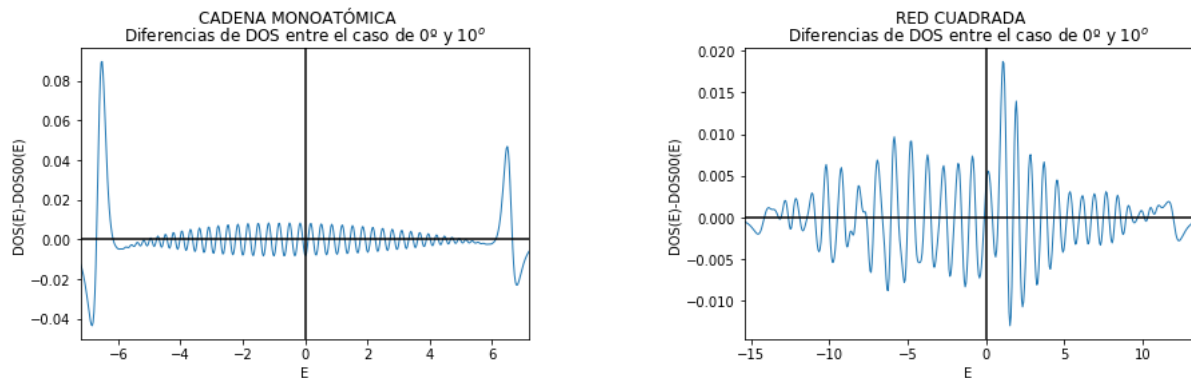


Figura 2.12: Diferencia entre la densidad de estados para el ángulo estudiado frente al caso de una bicapa que no presenta rotación. Nótese el valor de la escala del eje de ordenadas, notablemente ampliada respecto a la gráfica DOS.

Cuando se toma el valor de c aún más pequeño, las anteriores curvas suaves que aproximaban nuestras densidades de estado vienen sustituidas por gráficas más irregulares, donde se aprecian con facilidad los picos que vienen a sustituir las deltas de Dirac asociadas a la presencia de cada estado permitido.

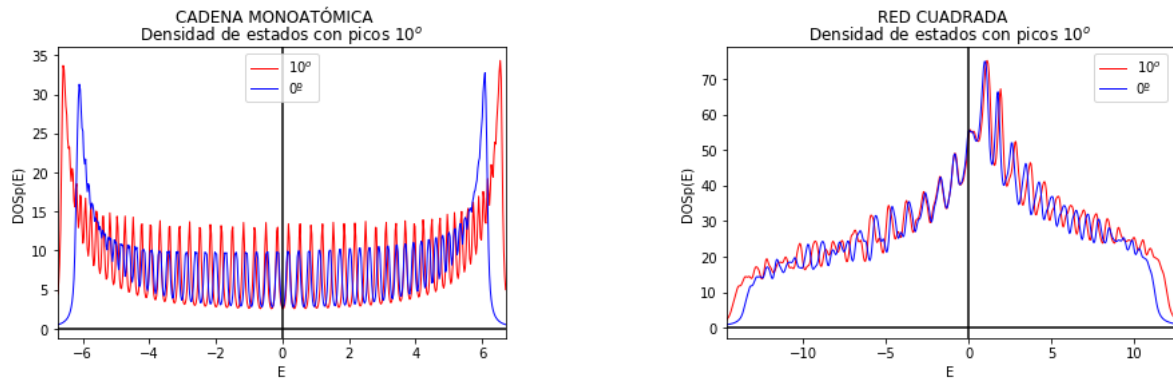


Figura 2.13: Densidad de estados más fiel a la realidad física subyacente, caracterizada por un conjunto de valores discretos de energías permitidas a los electrones. Se obtiene disminuyendo el valor de la constante c , que representa la anchura a media altura del pico que aproxima cada delta de Dirac.

Vemos que en esta segunda representación aparece de manera más marcada el efecto de la rotación de nuestras capas, consecuente con el desplazamiento de los valores de energía permitidos producto la interacción interplanar de las láminas -o cadenas- por efecto de la rotación.

Observar la diferencia de estas densidades de estado más precisas en función de la rotación no se traduce necesariamente en una descripción clarificadora del efecto del ángulo de giro: en principio buscamos cambios notables en la distribución de densidades de estado, que en todo caso ya debieran ser observables confrontando gráficas suaves. En adelante estudiaremos por tanto el efecto de la rotación confrontando únicamente gráficas del primer tipo.

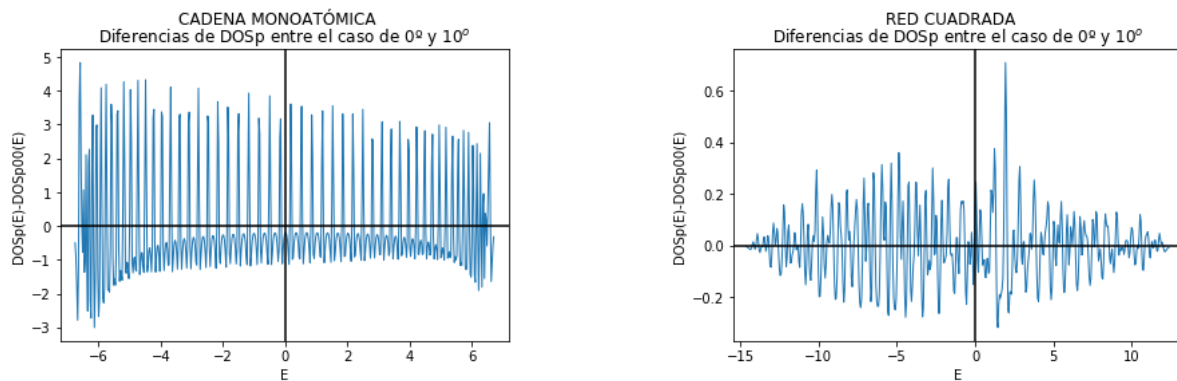


Figura 2.14: Diferencia entre las densidades de estado de las estructuras rotadas con respecto al caso inicial, esta vez calculadas para un menor valor de c .

Capítulo 3

Condiciones de contorno

Estamos ahora en condiciones de entender y utilizar nuestra simulación, que ya ha sido completamente explicada. Antes de modelizar algunos casos de interés, de los que intentaremos extraer algún tipo de conclusión, cabría mencionar si estudiar exclusivamente una densidad de estados pueda ser suficiente para comprender satisfactoriamente el comportamiento de estos sólidos.

Cuando estudiamos sólidos cristalinos estamos acostumbrados a trabajar con el concepto de bandas y, en general, con una relación de dispersión que nos permite expresar distintas magnitudes en función de un vector \vec{k} . Es natural preguntarse porque resulta ausente como elemento de estudio en nuestra simulación.

En este capítulo hablaremos de las condiciones de contorno periódicas que habitualmente se fijan para estudiar este tipo de problemas así como de las dificultades que plantea adoptar las condiciones de contorno abiertas que caracterizan nuestro programa.

3.1. Teorema de Bloch

Volvamos a tener en cuenta la distribución periódica de los átomos del motivo de una estructura cristalina, que esta vez supondremos se extiende infinitamente. Habíamos supuesto que esta periodicidad se traduce a su vez en el potencial que experimentan los

electrones:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad \forall \vec{R} \in R.D.$$

Llamaremos electrones de Bloch a estos electrones que aún suponemos independientes y sometidos al potencial periódico, cada uno de ellos cumpliendo su correspondiente ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Si bien las funciones de onda de los electrones recogen información acerca de los mismos cabe recordar que no describen ninguna magnitud física, sino que es el cuadrado de su módulo lo que interpretamos como la probabilidad de encontrar al electrón en un punto del espacio. Es en este sentido donde podemos introducir el efecto de la periodicidad microscópica del potencial de la red, ya que sometidos a un potencial periódico los electrones de Bloch cumplen:

$$|\varphi_n(\vec{r})|^2 = |\varphi_n(\vec{r} + \vec{R})|^2 \Rightarrow \varphi_n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\varphi_n(\vec{r})$$

donde $\vec{k} \in \mathbb{R}^3$ es arbitrario. Este resultado se conoce como teorema de Bloch, que asegura que los autoestados del hamiltoniano se pueden expresar como producto de una función periódica (con la periodicidad de la red) y una fase (una onda plana):

$$\varphi_n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{con } u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall R \in R.D.$$

Se deduce de manera directa que

$$\varphi_n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\varphi_n(\vec{r}) \quad \forall R \in R.D.$$

La operatividad de los modelos Tight-Binding se asienta fundamentalmente sobre este resultado: no será necesario resolver nuestro problema de autovalores tomando en consideración todo el cristal, sino que podremos restringir su resolución a una única celda unidad. Una vez conocida la función de onda en una celda unidad de referencia, podremos transportar estas soluciones a cualquier otra celda unidad añadiéndole la fase pertinente, lo que permite tratar fácilmente con sistemas con un número verdaderamente grande de orbitales [14].

Veamos una demostración más elaborada:

Sea $\vec{R} \in R.D.$, y sea el operación traslación $T_{\vec{R}}$, dada la periodicidad del hamiltoniano al aplicarle cualquiera de estas traslaciones obtenemos

$$T_{\vec{R}}H\psi = T_{\vec{R}}(H\psi) = H(\vec{r} + \vec{R})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = H(\vec{r})\psi(\vec{r} + \vec{R}) = HT_{\vec{R}}\psi$$

para cualquier función de onda ψ , de manera que

$$T_{\vec{R}}H = HT_{\vec{R}}$$

Además sabemos que

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}\psi(\vec{r}) = T_{\vec{R}'}T_{\vec{R}}\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R} + \vec{R}') \forall R, R' \in R.D.$$

El conjunto de traslaciones según vectores de la red directa y el hamiltoniano forman por tanto un conjunto de operadores que conmutan, por lo que podemos escoger los autoestados de H para que sean a su vez autoestados de $T_{\vec{R}}$ [15].

$$H\psi = \varepsilon\psi$$

$$T_{\vec{R}}\psi = \vec{c}(\vec{R})\psi$$

Para cada autoestado ψ , escogido de esta manera, encontramos la relación

$$T_{\vec{R}}T_{\vec{R}'}\psi = \vec{c}(\vec{R}')T_{\vec{R}}\psi = \vec{c}(\vec{R}')\vec{c}(\vec{R})\psi = T_{\vec{R}+\vec{R}'}\psi = \vec{c}(\vec{R} + \vec{R}')\psi \Rightarrow \vec{c}(\vec{R}')\vec{c}(\vec{R}) = \vec{c}(\vec{R} + \vec{R}')$$

Si en particular escogemos los vectores directores de la red directa como vectores de traslación podemos expresar

$$\vec{c}(\vec{a}_i) = e^{2\pi i x_i}$$

con una elección adecuada de $x_i \in \mathbb{C}$, y tomando en cuenta que cualquier vector de la red directa es combinación lineal de estos vectores directores $R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ podremos reescribir

$$\vec{c}(\vec{R}) = \vec{c}(a_1)^{n_1} \vec{c}(a_2)^{n_2} = e^{i\vec{k}\vec{R}}$$

donde $\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2$ con \vec{b}_i vectores de la red recíproca.

3.2. Condiciones de contorno periódicas

Cuando no sea imprescindible tomar en consideración estados de borde (porque el tamaño del sólido haga apropiado considerar despreciable el comportamiento de los electrones en la frontera, sea conveniente por razones de simplicidad...) podremos tomar condiciones de contorno (macroscópicas) periódicas de Born-Von Karman:

$$\varphi_n(\vec{r} + nA_i\vec{a}_i) = \varphi_n(\vec{r})$$

donde \vec{a}_i hace referencia a los vectores directores de la red directa, nA_i es el número de celdas unidad en el sentido de su vector director correspondiente y por tanto $nA_i\vec{a}_i$ hace referencia a las dimensiones macroscópicas del sistema en la dirección de dicho vector.

En este sentido estamos simulando una periodicidad macroscópica "artificial" del sistema, donde podemos entender que el mismo presenta una repetición o copia indefinida de sí mismo, en lugar de acabar en los límites de su superficie. Asumimos que los electrones que llegan a tal superficie o borde no rebotan, sino que continúan en la misma dirección al tiempo que un nuevo electrón aparece por la cara opuesta.

Esta descripción artificiosa que supone infinita la red cristalina es coherente con la suposición en que basábamos el teorema de Bloch, simplificará en gran medida nuestros cálculos y será perfectamente asumible excepto cuando estemos explícitamente indagando en efectos de superficie y estados de borde. A continuación veremos que, bajo estas condiciones de contorno, los coeficientes x_i en $\vec{c}(\vec{a}_i) = e^{2\pi i x_i}$ son reales[14].

El teorema de Bloch asegura que

$$\varphi_n(\vec{r} + nA_i\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}nA_i\vec{a}_i} \varphi_n(\vec{r})$$

donde recordamos que el vector \vec{k} era arbitrario.

Combinándola con estas condiciones de contorno de Born-von Karman encontramos la relación

$$e^{i\vec{k}(nA_i\vec{a}_i)}\varphi_n(\vec{r}) = \varphi_n(\vec{r} + nA_i\vec{a}_i) = \varphi_n(\vec{r}) \Rightarrow e^{i\vec{k}(nA_i\vec{a}_i)} = 1$$

Como $\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2$ y $\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ se deduce que

$$x_i = \frac{m_i}{nA_i} \text{ con } m_i \in \mathbb{Z}$$

y así

$$\vec{k} = \sum_{i=1,2} \frac{m_i}{nA_i} \vec{b}_i$$

De esta manera podemos pasar a identificar las funciones de onda por su momento cristalino, de manera que nos permite cambiar la notación

$$\varphi_n \longrightarrow \varphi_k$$

Además, bajo estas condiciones, podemos dar una expresión analítica que relaciona todos los coeficientes de la combinación de orbitales que constituyen la función de onda:

$$\varphi_n(\vec{r} + nA_i\vec{a}_i) = e^{i\vec{k}nA_i\vec{a}_i}\varphi_n(\vec{r}) \Rightarrow c_{k,\vec{r}+nA_i\vec{a}_i} = e^{i\vec{k}nA_i\vec{a}_i}c_{k,\vec{r}}$$

Momento cristalino \vec{k} y teoría de bandas

El teorema de Bloch introduce un vector de onda \vec{k} que llamaremos momento cristalino y que juega un papel similar al del vector de onda asociado al electrón libre, $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$. Cabe subrayar que, como el hamiltoniano no tiene una invarianza traslacional total dado el potencial periódico pero no constante, los autoestados de energía no serán simultáneamente autoestados de este momento: el momento cristalino no es un verdadero momento electrónico [14].

Se puede definir este momento cristalino restringiéndonos a la primera zona de Brillouin, ya que para todo vector \vec{k}' que no se encuentre en la misma podremos encontrar

un $\vec{K} \in R.R.$ ($e^{i\vec{K}\vec{R}} = 1 \forall \vec{R} \in R.D.$) de manera que $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$. En general, esperamos encontrar una familia infinita de soluciones de nuestro hamiltoniano con autovalores discretamente espaciados. Podemos expresar el problema de modo que el momento cristalino aparezca exclusivamente como parámetro del hamiltoniano y así obtendremos que cada nivel de energías varía de modo continuo con \vec{k} . De este modo es como se llega a la descripción de los niveles de energía del electrón en un potencial periódico en términos de una familia de funciones continuas $\varepsilon_n(\vec{k})$.

Pese a poder describir completamente los niveles energéticos permitidos trámite estas funciones restringiendo \vec{k} a una única celda primitiva, es usual considerar sus valores en todo el \vec{k} -espacio asumiendo una descripción redundante dado que los autoestados y autoenergías mantienen la periodicidad de \vec{k} en la red recíproca:

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\varepsilon_{n,\vec{k}+\vec{K}} = \varepsilon_{n,\vec{k}}$$

Esta descripción de los niveles de energía en términos de una familia de funciones continuas $\varepsilon_{n,\vec{k}}$ o $\varepsilon_n(\vec{k})$, cada una con la periodicidad de la red recíproca, es lo que se conoce como estructura de bandas del sólido[14].

3.3. Condiciones de contorno abiertas

En nuestro problema sí nos habíamos propuesto tomar en consideración los límites de nuestro sólido e intentar estudiar estados de borde, de manera que ya no será adecuado aplicar el teorema de Bloch. En este sentido encontramos una primera dificultad operativa: no estudiaremos únicamente aquellas interacciones que involucran a una única celda unidad de referencia para generalizar propiedades del conjunto del sólido, sino que efectivamente tendremos que tener en cuenta la totalidad de interacciones y posibles saltos entre orbitales del sólido en nuestro estudio del problema. Esta realidad tiene como consecuencia directa que habremos de restringir nuestros estudios a estructuras cristalinas con un número relativamente bajo de átomos, para hacer posible la computación de los

cálculos pertinentes.

De acuerdo con esta realidad plantearemos también unas condiciones de contorno abiertas: en este caso no entenderemos que las funciones de onda continúan en la misma dirección cuando llegan a los límites del sistema al tiempo que un nuevo electrón aparece por la cara opuesta, sino que imponemos que las mismas se anulan en el exterior del mismo. De esta manera las funciones de onda que describen nuestros electrones "rebotan" contra los límites de nuestra red, manteniéndose confinadas en el sistema.

Bajo estas condiciones los valores de energía permitida conforman un conjunto discreto a los que podemos intentar asociar, al igual que ocurre bajo condiciones de contorno periódicas, unos valores de un momento cristalino \vec{k} . Una relación de este tipo, a la que usualmente llamaremos relación de dispersión, ubica los valores permitidos de energía asociados a cada valor de \vec{k} sobre la curva que define la estructura de bandas en condiciones de contorno periódicas. De manera similar a lo visto en la sección anterior, podría darse una relación analítica entre los coeficientes que determinan nuestras funciones de onda para este nuevo caso de condiciones de contorno abiertas.

Para el caso de los electrones de la cadena monoatómica unidimensional se puede tomar como *ansatz* (ecuación de prueba) la ecuación de onda para una partícula libre

$$\psi(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$$

que se adapta a nuestro problema tomando en consideración la posición de los orbitales de la base centrada en cada átomo de la red, y se traduce en una expresión analítica para los coeficientes

$$c_k(x_l) = c_k(l \cdot a) = A \cdot e^{ikx_l} + B \cdot e^{-ikx_l}$$

donde a representa la distancia interatómica y $l = 1, \dots, N$ identifica ordenadamente cada átomo de la cadena ($x_l = l \cdot a$).

Las condiciones de contorno abiertas fuerzan a la función de onda -y por tanto a cada coeficiente- a anularse en los extremos de la cadena x_0 y x_{N+1} . Al anular estos

coeficientes en el extremo inicial observamos

$$c_k(x_0) = 0 = A + B$$

que implica una reescritura de

$$c_k(x_l) = A(e^{ikx_l} - e^{-ikx_l}) = 2A \operatorname{isen}(kx_l) = A' \operatorname{sen}(kx_l)$$

Anulando esta expresión en el extremo final observamos

$$c_k(x_{N+1}) = 0 = \operatorname{sen}(kx_{N+1}) = \operatorname{sen}(ka(N+1))$$

de donde se deduce que

$$ka(N+1) = m\pi \Leftrightarrow k = \frac{m\pi}{a(N+1)}$$

donde m toma valores enteros entre 1 y N . De esta manera obtenemos los valores

$$c_k(x_l) = A' \operatorname{sen}(kla) \text{ con } k = \frac{m\pi}{a(N+1)} \text{ donde } m = 1, \dots, N$$

que se adaptan perfectamente a nuestro problema y permiten relacionar las energías permitidas a los electrones con el momento cristalino k característico de la teoría de bandas.

Podemos extender estos resultados para el caso bidimensional -y de manera similar para el tridimensional- cuando los vectores directores de la red directa sean ortogonales, sin más que separar nuestra función de ondas por componentes -una en la dirección de cada vector director-. De esta manera podemos tomar como *ansatz*

$$\psi(\vec{r}_{l,j}) = \psi(l\vec{a}_x + j\vec{a}_y) = (A_x \cdot e^{i\vec{k}_x l \vec{a}_x} + B_x \cdot e^{-i\vec{k}_x l \vec{a}_x})(A_y \cdot e^{i\vec{k}_y j \vec{a}_y} + B_y \cdot e^{-i\vec{k}_y j \vec{a}_y})$$

y procediendo de manera similar a lo anterior obtener expresiones del tipo

$$c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = c_{\vec{k}}(l\vec{a}_x + j\vec{a}_y) = A' \operatorname{sen}(\vec{k}_x l \vec{a}_x) \operatorname{sen}(\vec{k}_y j \vec{a}_y)$$

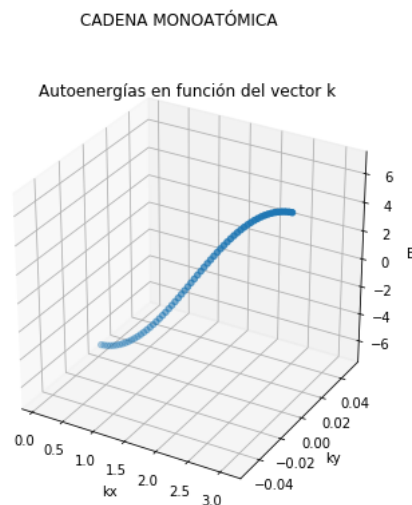


Figura 3.1: Banda electrónica de una cadena monoatómica en la dirección del eje x

con $\vec{k} = \vec{k}_x + \vec{k}_y = \frac{m_x \vec{a}_x \pi}{|\vec{a}_x|^2 (N_x + 1)} + \frac{m_y \vec{a}_y \pi}{|\vec{a}_y|^2 (N_y + 1)}$ donde m_x y m_y toman valores enteros entre 1 y N_x y entre 1 y N_y respectivamente.

En este caso bidimensional las condiciones de contorno abiertas se han traducido en imponer la condición

$$c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = 0 \text{ siempre que } i = 0, N_x + 1 \text{ o que } j = 0, N_y + 1$$

De nuevo estos coeficientes permiten conocer las funciones de onda asociadas a cada valor de \vec{k} y operando con el correspondiente hamiltoniano podemos obtener sus valores de energías asociados.

Cabe mencionar que estas bandas electrónicas vienen calculadas para una sólo lámina o cadena de material. Cuando superponemos dos de estas estructuras perfectamente alineadas será relativamente directo obtener las expresiones pertinentes, pero conseguir que estos coeficientes de funciones de la base recojan adecuadamente una expresión en la que se refleje la rotación relativa entre dos láminas de una bicapa supone un reto importante. Además, estas expresiones son válidas exclusivamente para aquellos casos en que los vectores directores de la red directa sean ortogonales, lo que supone una condición excesivamente restrictiva: las estructuras bidimensionales que presumiblemente resulten más interesantes -en particular, tanto el grafeno como los apilamientos de láminas de TMDC- no cumplen con esta condición.

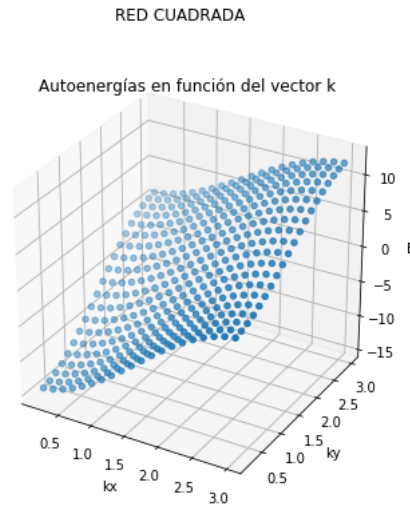


Figura 3.2: Banda electrónica para una red monoatómica cuadrada donde observamos como en este caso el vector \vec{k} presenta dos componentes

Efectivamente si asumimos como ansatz la anterior expresión de los coeficientes para así construir unos autovectores observaremos que, al aplicarlos al hamiltoniano, estos no resuelven satisfactoriamente el problema de autovalores: no se tratarán por tanto de verdaderas autofunciones de nuestro hamiltoniano.

Buscando librar este inconveniente se propusieron y analizaron las siguientes expresiones:

- $c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = c_{\vec{k}}(x, y) = A' \text{sen}(\Delta \vec{k}_x(x, y)) \text{sen}(\Delta \vec{k}_y(x, y))$
- $c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = c_{\vec{k}}(l\vec{a}_x + j\vec{a}_y) = A' \text{sen}(\Delta \vec{k}_x l\vec{a}_x) \text{sen}(\Delta \vec{k}_y j\vec{a}_y)$
- $c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = c_{\vec{k}}(l\vec{a}_x + j\vec{a}_y) = A' \text{sen}(\vec{k} l\vec{a}_x) \text{sen}(\vec{k} j\vec{a}_y)$
- $c_{\vec{k}}(\vec{r}_{l,j}) = c_{\vec{k}}(l\vec{a}_x + j\vec{a}_y) = A' \text{sen}(k_x(l\vec{a}_{xx} + j\vec{a}_{yx})) \text{sen}(k_y(l\vec{a}_{xy} + j\vec{a}_{yy}))$

donde

$$\vec{k} = (k_x, k_y) = \vec{k}_x + \vec{k}_y,$$

$$\vec{k}_x = m_x \Delta \vec{k}_x = \frac{m_x \vec{a}_x \pi}{|\vec{a}_x|^2 (N_x + 1)},$$

$$\vec{k}_y = m_y \Delta \vec{k}_y = \frac{m_y \vec{a}_y \pi}{|\vec{a}_y|^2 (N_y + 1)}$$

con $m_x = 1, \dots, N_x$, $m_y = 1, \dots, N_y$.

Si bien varias de ellas son equivalentes y funcionan correctamente para aquellos casos en que los vectores directores de la red directa son ortogonales, ninguna permite describir satisfactoriamente las autofunciones del problema cuando no se cumple esta condición.

Esta radical dificultad para determinar los valores de \vec{k} asociados a ciertos sólidos puede ilustrarse de manera esquemática considerando dos funciones de onda cualesquiera en pozos de potencial bidimensionales de altura infinita, asumiendo uno de ellos con límite rectangular mientras que el segundo presentará una forma triangular.

Cuando la función de onda encuentra la barrera de potencial, su momento \vec{p} mantendrá su módulo constante pero cambiara su dirección de acuerdo al rebote oportuno.

Al tratar con la función confinada en el pozo de forma rectangular, podremos separar este momento en dos componentes paralelas a las paredes del pozo, esto es, ortogonales entre sí. Al encontrarse la onda con una de las paredes será sencillo entender que la componente del momento paralela a este borde se mantendrá constante, mientras que la perpendicular cambiará de sentido.

Este desglose del momento en dos componentes será inútil al describir la evolución de la ecuación de onda confinada en un pozo de paredes triangulares: al menos uno de los bordes del mismo no será perpendicular ni paralelo a ninguna de las componentes en que intentamos descomponer \vec{p} . Cuando la partícula se encuentre con este límite, serán ambas las componentes que han variado. Tras algunos choques con las paredes del pozo triangular, el módulo de \vec{p} aún se mantendrá constante, pero se torna un verdadero reto trigonométrico rastrear adecuadamente cada choque para poder determinar la posición y dirección de la partícula.

En nuestro caso ocurre una situación similar: separar el momento cristalino \vec{k} por componentes sólo es de utilidad para el caso de redes directas con vectores directores ortogonales. Las condiciones de contorno abiertas suponen una suerte de barrera de potencial infinito que confinan los electrones en la estructura estructura del sólido y, cuando los límites de esta estructura no cumpla esta condición de ortogonalidad, la expresión de los respectivos \vec{k} no será fácilmente identificable.

Así descubrimos que, tras el cambio aparentemente sencillo de unas condiciones de contorno periódicas por condiciones de contorno abiertas, nos vemos obligados a re-

nunciar a una expresión analítica general tanto de nuestros vectores \vec{k} como de los coeficientes que determinan nuestras funciones de onda como combinación lineal de la base de orbitales atómicos. Se ha preparado el programa para distinguir aquellos casos que efectivamente cumplen la condición requerida y permiten una expresión de las autoenergías en función del momento cristalino. Tomando en cuenta que los casos que consideramos más interesantes no cumplen con esta condición, y por tanto no podremos estudiar una estructura de bandas, no se desarrolló más el modelo para describir las bandas de estructuras con más de un átomo en el motivo.

Capítulo 4

Resultados y discusión

Para facilitar el análisis de la distribución de autoenergías, y considerada esta dificultad de asociar a cada autovalor un momento cristalino, se ordenarán las mismas de menor a mayor. Estas gráficas podrán comentarse puntualmente, pero las conclusiones pertinentes se han extraído fundamentalmente del estudio de las densidades de estado.

4.1. Cadena dimerizada

El primer caso de estudio consiste en considerar la cadena monoatómica unidimensional y estudiar qué ocurre cuando se dimeriza, esto es, cuando los átomos, que en la cadena original estaban todos ellos separados por una misma distancia, acercan sus posiciones para agruparse dos a dos.

Partiendo de una cadena de 120 átomos consideraremos dos posibles dimerizaciones: un primer caso en el que todos los átomos aparecen agrupados, y otro segundo caso en que encontramos un átomo libre en cada extremo. Estos tres casos se corresponderán con las estructuras prefijadas según $propre = 1, 2$ o 3 respectivamente.

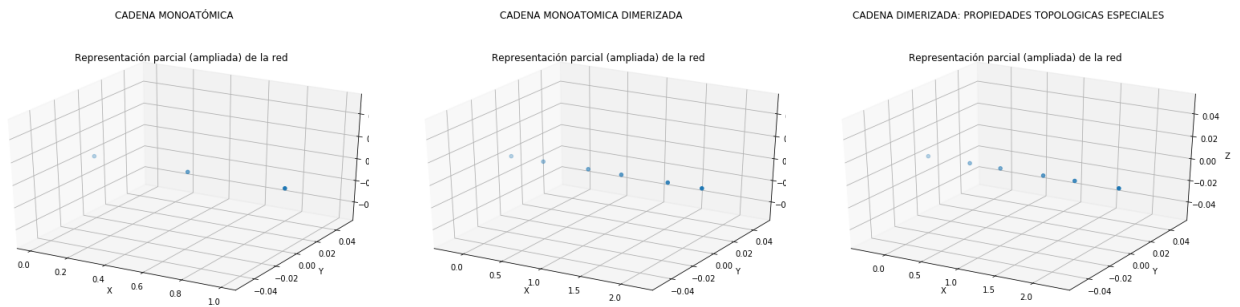


Figura 4.1: Esquematización de la estructura de las cadenas consideradas

Se construye la cadena unidimensional como viene explicado en la sección 2.1.1. Las respectivas cadenas dimerizadas se construyen considerando 60 celdas unidad, esta vez cada una con un motivo de dos átomos según:

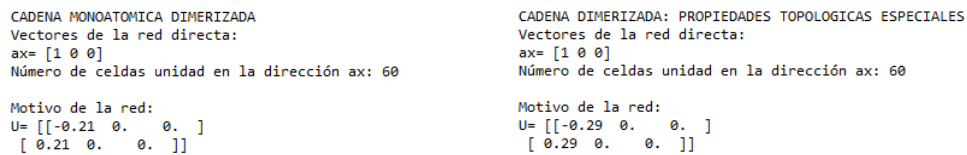


Figura 4.2: Datos de la estructura de la red directa. Las distancias vienen expresadas en unidades arbitrarias.

Obtendremos en cada caso dos estructuras gemelas, que podremos rotar convenientemente. La distancia entre las dos estructuras se fija en el equivalente a la longitud de dos celdas unidad de la cadena sin dimerizar, esto es, la longitud de una única celda unidad de las cadenas dimerizadas.

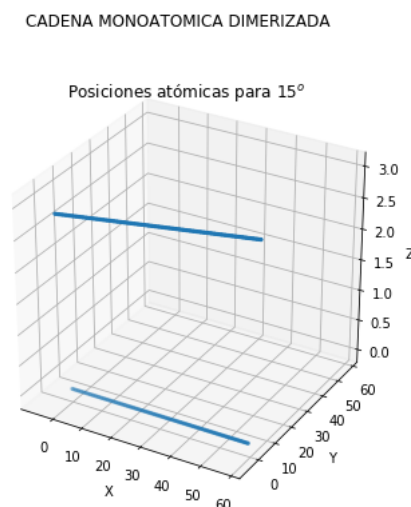


Figura 4.3: Doble cadena dimerizada, con una rotación relativa de 15°.

Los valores de los distintos parámetros quedan fijados (en unidades arbitrarias):

- $\alpha = 6$
- $t = 3.3e^6$
- $V = 0.01t$
- $\delta = 2$

La resolución del problema de autovalores asociado permitió extraer algunas conclusiones interesantes. En primer lugar, cabe comentar que la disposición general de los mismos entra dentro de lo esperado: podemos asumir para la cadena monoatómica unidimensional una distribución relativamente homogénea en los valores de energía permitidos a los electrones, que pasa a desdoblarse en dos grupos de valores permitidos cuando la cadena se ha dimerizado. Esta observación se corresponde satisfactoriamente con los estudios teóricos de estas estructuras, que están caracterizados por ese desdoble de la banda electrónica que presenta la cadena unidimensional en dos bandas -separadas por gap energético- para el caso dimerizado.

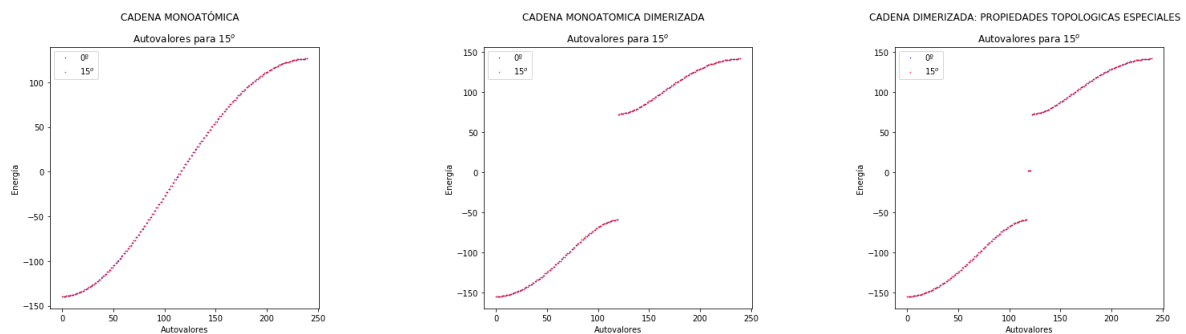


Figura 4.4: Autovalores ordenados de manera creciente en en energía (en unidades arbitrarias). Se presentan superpuestas las gráficas asociadas a las estructuras sin rotación relativa y con una rotación de 15° .

También observamos que las diferencias de autovalores permitidos en función del ángulo de rotación de las cadenas gemelas son despreciables: apenas se observa interacción entre cadenas enfrentadas, independientemente del ángulo en que se dispongan. Observamos que los autovalores recogidos en nuestras gráficas aparecen -salvo diferencias despreciables- repetidos, uno por cada una de las cadenas gemelas. Una reproducción

de esta misma simulación para cadenas mucho menores nos permitirá apreciarlo más fácilmente.

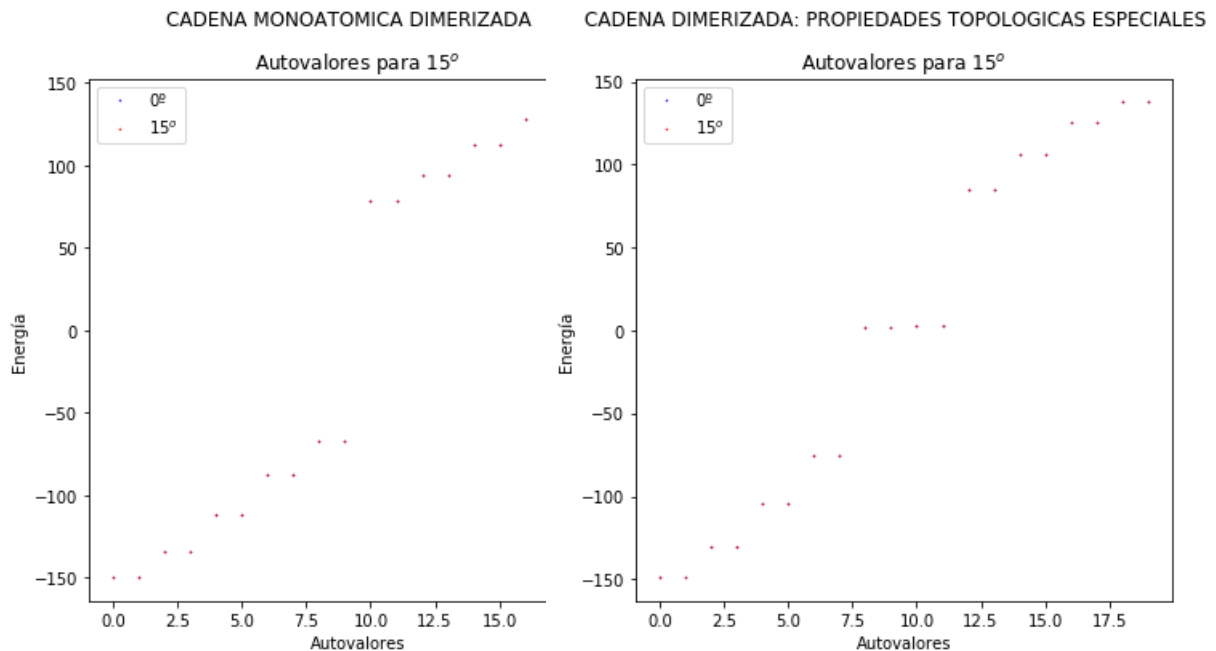


Figura 4.5: Los autovalores permitidos, que se superponen de manera muy precisa independientemente de la rotación relativa de las cadenas, aparecen repetidos a pares: las gráficas reflejan doblemente la situación de una única cadena mucho más que unos autovalores asociados a la interacción entre dos cadenas gemelas y, por tanto, puede entenderse que la interacción entre cadenas es prácticamente nula.

Podemos encontrar una explicación sencilla sin más que atender a los parámetros de los hamiltonianos considerados en estos casos:

- La interacción entre átomos contiguos de una misma cadena viene determinada por $H_1 = te^{-\alpha d_1}$
- La interacción entre átomos dos átomos perfectamente superpuestos, uno de cada cadena, viene determinada por $H_2 = Ve^{-\alpha d_2} = 0.01te^{-\alpha d_2} \simeq 0.01te^{-\alpha 2d_1} = 0.01e^{-\alpha d_1} H_1$.

Las diferencia en autovalores en función del ángulo de rotación de las cadenas está debida a cambios en estas interacciones entre las cadenas, despreciables frente a interacciones intracatenarias.

Centrándonos ahora únicamente en los dos casos de cadena dimerizada, se observa entre ellas una diferencia notable: el caso en que las cadenas presentan un único átomo en sus extremos devuelve, en medio del gap energético entre las dos bandas electrónicas, cuatro estados electrónicos de energía prácticamente nula. Estos estados vendrán denominados estados de borde.

4.1.1. Estados de borde

Podemos entender un estado de volumen como aquel que es invariante bajo cierta simetría traslacional. Son los estados que vienen adecuadamente descritos cuando, estudiando el problema bajo condiciones de contorno periódicas, aplicamos el teorema de Bloch. En general estos estados conformarán la mayor parte de los estados electrónicos permitidos en las estructuras consideradas. Distinguimos de éstos los estados de borde, que se comportan de manera localizada (en el límite termodinámico) [16].

En nuestra doble cadena dimerizada encontramos por tanto cuatro átomos aislados en los extremos -uno en cada borde de cada cadena- y también cuatro estados permitidos con energía que tiende a cero. Son estados cuyas funciones de onda estarán exponencialmente localizadas en cada extremo, y sus energías son prácticamente nulas porque hemos fijado la energía on-site de cada átomo en cero [16].

Esta diferencia en las distribuciones de autoenergías se traducen de manera directa en las respectivas densidades de estados. Podemos entender que una densidad de estados refleja el número de estados electrónicos permitidos para cada rango de energías y así encontramos, para la cadena monoatómica, estados electrónicos en un único rango continuo de energías. Las dos bandas electrónicas bien separadas que se deducen de la distribución de autoestados de la cadena dimerizada se traducen en una densidad de estados que a su vez toma valores no en uno, sino en dos rangos de energía discontinuos. Los autovalores asociados a estados de borde generan un pequeño pico adicional entorno al nivel de fermi.

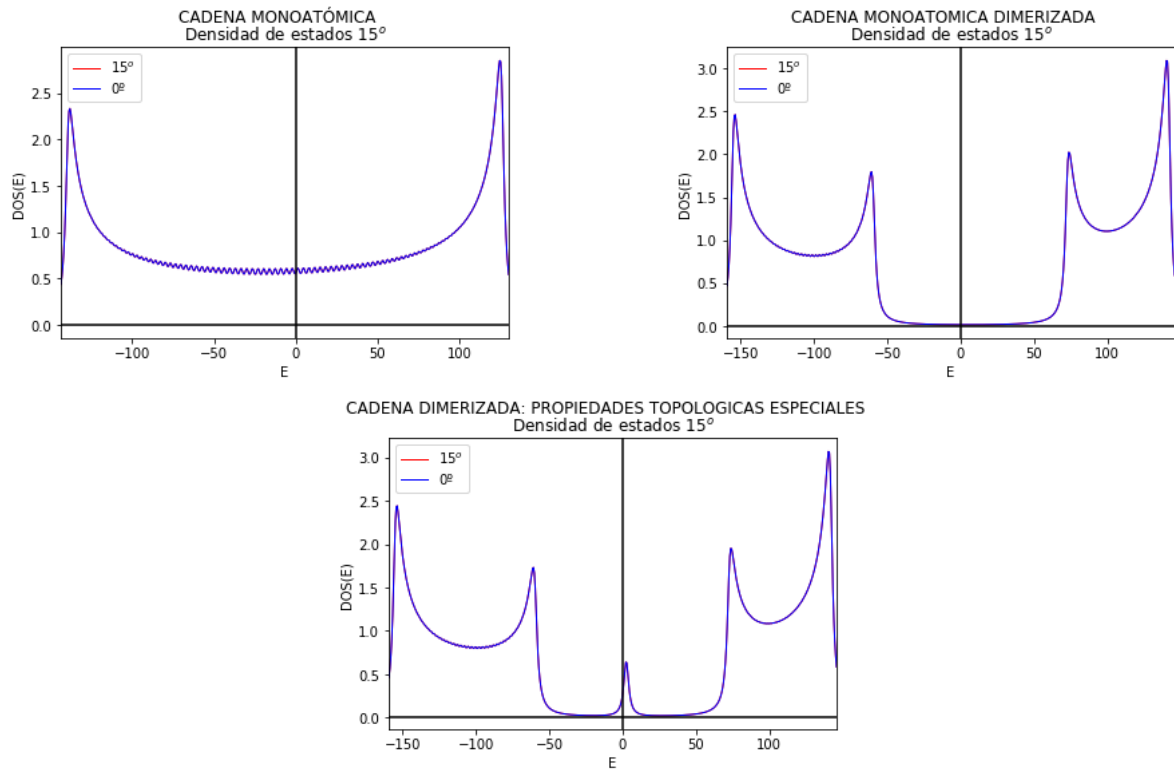


Figura 4.6: Densidad de estados asociada a los casos anteriores.

Llamamos invariante topológico, o invariante adiabático, a cualquier número entero que sea característico de un hamiltoniano y no cambie bajo deformaciones adiabáticas ¹. Nuestro número de estados de borde será un invariante topológico. Estos estados, muy relacionados por tanto con la frontera de nuestro material, sólo podrán venir recogidos por nuestros estudios cuando consideremos condiciones de contorno abiertas. Son el tipo de estados responsables de propiedades peculiares de ciertos materiales y, en particular, explican el comportamiento de diversos aislantes topológicos. Además, su carácter localizado e íntima relación con la disposición espacial de los átomos en los límites de nuestros sistemas traen como consecuencia que muchas de estas propiedades estén protegidas frente a la aparición de defectos en la red, relativamente habituales cuando se sintetizan o aíslan materiales bidimensionales.

Asimilar los modelos que explican estos invariantes topológicos que aparecen en la cadena dimerizada, como el modelo SSH, se vuelve fundamental no sólo para facilitar la

¹Una deformación referida a nuestro hamiltoniano se dice adiabática cuando cambia sus parámetros de forma continua, mantiene las simetrías del sistema más importantes y el gap que aparece en el cero de energía se mantiene abierto

comprensión de los estados de borde en materiales tridimensionales o bidimensionales, sino también para explicar algunas propiedades de materiales con estructura de cadena dimerizada como el poliacetileno [17].

4.2. Grafeno

Hemos introducido los estados de borde con el ejemplo de la cadena dimerizada, y ahora nos ocuparemos de diversos modelos para el grafeno.

La estructura de la red directa del grafeno viene determinada por dos vectores directores

$$\vec{a}_x = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right)$$

$$\vec{a}_y = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right)$$

y un motivo de dos átomos por celda unidad

$$A \equiv \left(-\frac{a}{2}, 0, 0\right) \text{ y } B \equiv \left(\frac{a}{2}, 0, 0\right)$$

donde $a = 14,2nm$ es la distancia entre primeros vecinos.

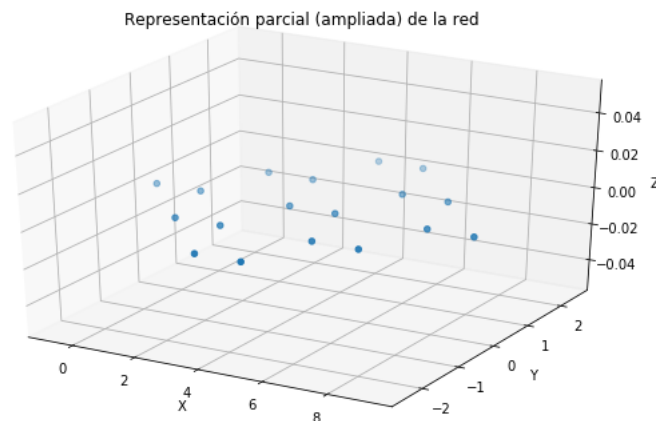


Figura 4.7: Estructura del grafeno.

Modelizamos una lámina bidimensional de 288 átomos, considerando 12 celdas unidad en la dirección de cada vector director. A partir de ésta, hemos generado dos estructuras distintas: una doble lámina con staking A-A y otra con staking A-B.

La estructura con staking A-A resulta de replicar la lámina original a una distancia

$$\vec{a}_z = (0, 0, 3.35nm)$$

mientras que se obtiene el staking A-B ubicando la copia gemela según

$$\vec{a}_z = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 3.35nm\right)$$

Estos dos casos se corresponderán con las estructuras prefijadas según $propre = 6$ o 5 respectivamente.

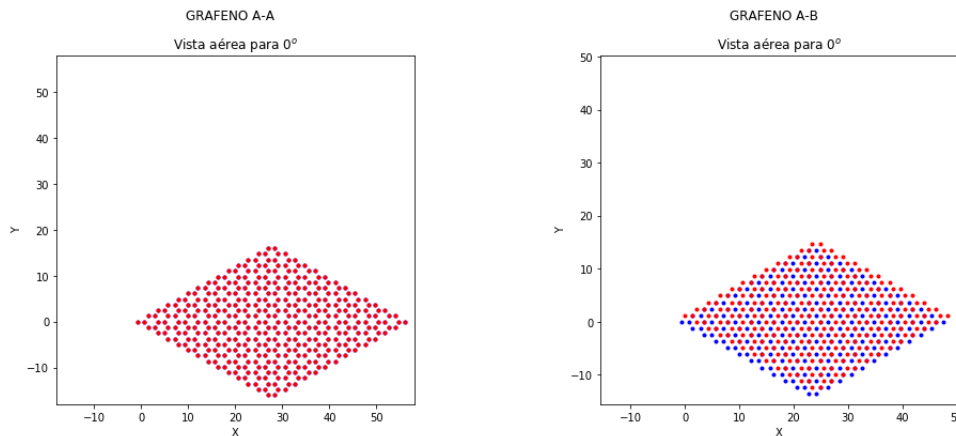


Figura 4.8: Proyección en el plano x-y de las bicapas con stacking A-A y A-B respectivamente, donde en azul aparecen representados los átomos de la lámina inferior y en rojo los de la superior. Es claro como, para el caso del staking A-A, coinciden las proyecciones de las dos láminas de la estructura.

A partir de estas dos construcciones podemos, en cada caso, rotar la lámina superior según los ángulos deseados.

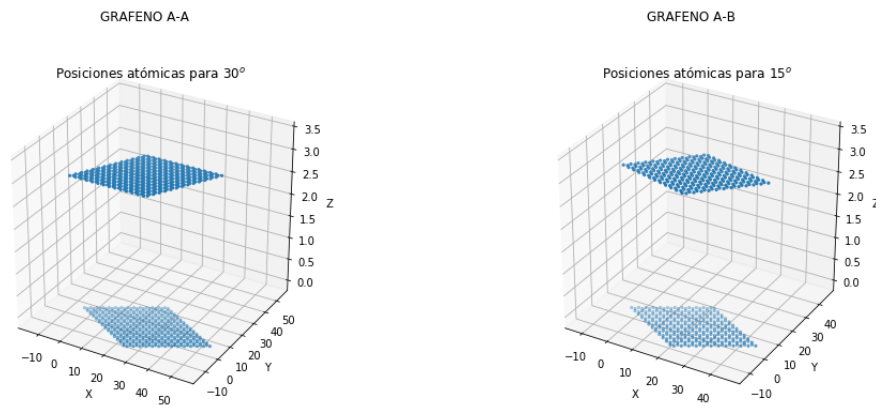


Figura 4.9: Rotación de bicapas con stacking A-A y A-B de 30° y 15° respectivamente.

El programa resuelve los respectivos problemas asociados a los hamiltonianos resultantes, cuyos parámetros quedan fijados (en unidades arbitrarias):

- $\varepsilon_0 = 0$
- $\alpha = 3.6$
- $t = 3.3e^{1.42\alpha}$
- $V = t$
- $\delta = 0.1, \delta_p = 0.01$ (Uno asociado a cada anchura a media altura de los picos que aproximan las deltas de Dirac que generan las DOS)

Además se calcula, en cada caso, los autovalores asociados al hamiltoniano correspondiente a bicapas que no presentan rotación relativa entre las láminas, de manera que pueden ser comparadas fácilmente.

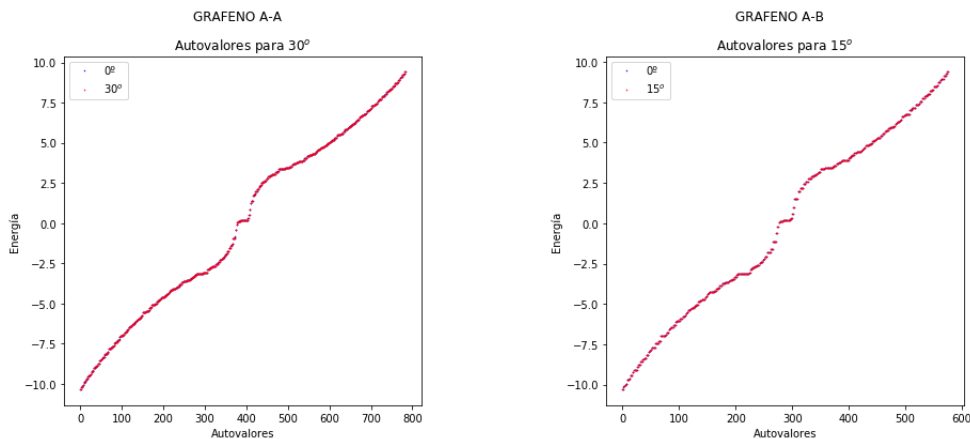


Figura 4.10: Autovalores referidos a los ejemplos anteriores.

Observamos en todos los casos una distribución de autoenergías permitidas relativamente similar: Tres agrupaciones más importantes, en las que se aglomeran los autovalores de manera relativamente continua en energías, con pocos autovalores fuera de estas tres regiones.

Las diferencias entre estas distribuciones en función de el tipo de staking o en ángulo interlamilar parecen poco relevantes y se traducen de manera directa en sendas densidades de estados.

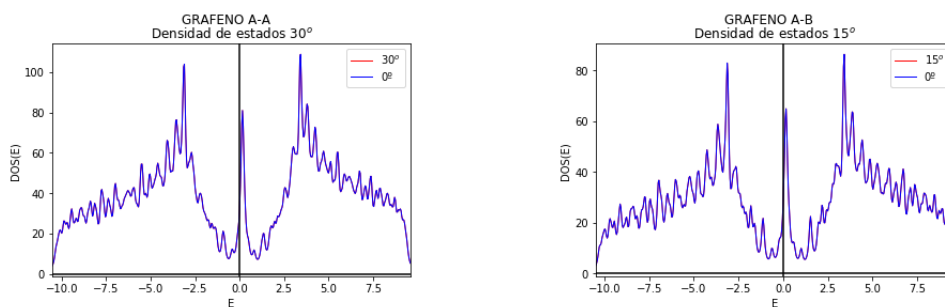


Figura 4.11: Densidades de estado referidas a los ejemplos anteriores.

La primera y última de esas regiones que agrupan autovalores puede predecirse empleando modelos con condiciones de contorno periódicas que permiten aplicar el teorema de Bloch, y se corresponden con las dos bandas electrónicas del grafeno según las implementaciones de los modelos T-B más sencillos. Un tercer grupo de autovalores que aparecen centrados entorno al punto de energía nula se corresponderán, de manera análoga al caso unidimensional de la cadena dimerizada, con estados electrónicos de borde,

muy localizados en las fronteras de nuestras láminas de grafeno.

Una representación de esta densidad de estados basada en picos más estrechos aportará mayor resolución a la gráfica. En este caso bidimensional se observa cómo la rotación entre biláminas afecta ligeramente los valores de autoenergía permitidos por el sistema, que no tenía efecto alguno en el anterior caso de la cadena dimerizada.

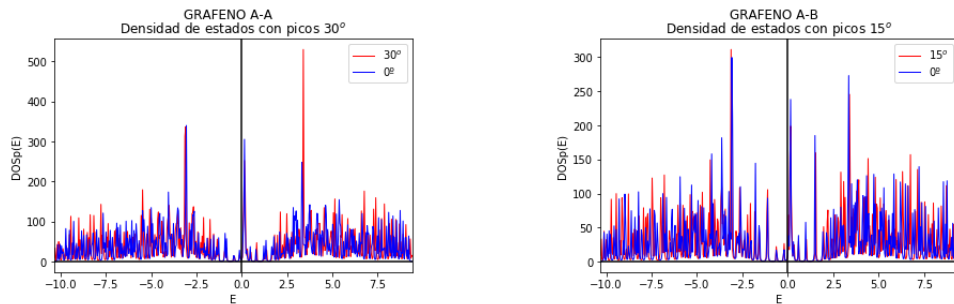


Figura 4.12: Una mayor resolución en los picos de la DOS pudiera resultar conveniente en algunos casos.

Con todo, será una gráfica que recoja las diferencias entre las densidades de estado según la rotación requerida y el caso de control -sin rotación relativa entre láminas- el principal objeto de estudio.

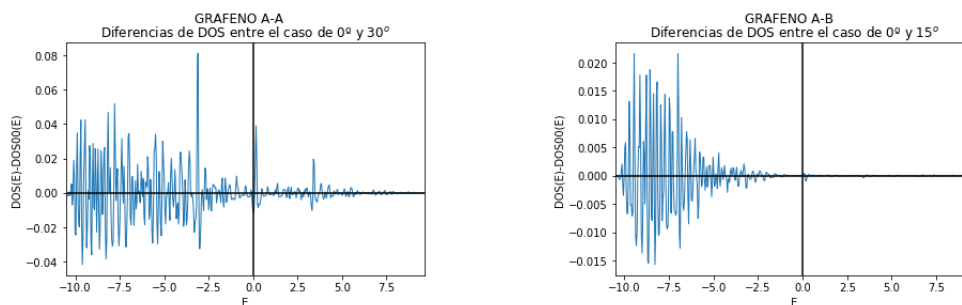


Figura 4.13: Diferencia entre la densidad de estados asociada a cada rotación particular frente al caso no rotado.

En general, las DOS varían un poco en función de la rotación entre las láminas para valores asociados a estados de menor energía, manteniéndose más estable la energía referida a los estados electrónicos que asociamos a la banda superior. En particular para el caso de staking A-B, los cambios de autoenergía permitida para estados más energéticos es muy inusual, de manera que se mantienen muy estables para casi todo ángulo de rotación.

4.2.1. Twistrónica

La ingeniería electrónica de construcción de materiales por superposición de láminas bidimensionales ha descubierto recientemente que este ángulo de rotación es una variable de estudio importante, resultando fundamental en la explicación de algunas propiedades. Empíricamente se fundamenta esta afirmación en el descubrimiento experimental publicado en 2017 por Jarillo-Herrero *et. al.* [18] de un ángulo mágico de 1.05° en que las bicapas presentaron un comportamiento electrónico inusual. Diversos trabajos teóricos y modelos computacionales que puedan explicar estos comportamientos no dejan de proponerse, pero se trata de un campo de estudio tan reciente que tenemos que considerar aún en desarrollo.

Uno de los principales retos a los que se enfrenta esta nueva rama de la física que llamamos twistrónica radica precisamente en que, cuando consideramos este ángulo de giro arbitrario, las estructuras resultantes pueden resultar en redes bidimensionales incommensurables (aperiódicas), lo que dificulta en gran medida su tratamiento [11]. Será particularmente difícil encontrar representaciones en función de un momento cristalino \vec{k} o aplicar derivado alguno del Teorema de Bloch en muchos de estos casos, aún cuando no se asuman condiciones de contorno abiertas.

Si bien para ciertos ángulos se elimina cualquier simetría traslacional, para otros ángulos podrán aparecer nuevas supersimetrías. Los patrones de Moiré resultantes de proyectar sobre un mismo plano las biláminas rotadas podrán pasar a representarse, en estos casos, como nuevas redes de Bravais. Un estudio pormenorizado pudiera resultar en nuevas predicciones teóricas de interés.

Se realizó un estudio comparativo de las respectivas densidades de estado para distintos ángulos. Entorno a este ángulo mágico de 1.5° -aproximadamente para rotaciones de entre 0.5° y 4.5° -, para el caso de stacking A-B, se observa una menor densidad de estados con energías correspondientes a estados de borde frente al caso de control en que no se realizó ninguna rotación. Este pequeño detalle, que en un primer momento puede parecer interesante, es el único aspecto que encontramos diferenciador de biláminas rotadas entorno al ángulo mágico frente a otras rotaciones arbitrarias: un estudio detallado debería determinar si este característico pico está efectivamente relacionado

con algunas propiedades interesantes, o simplemente se trate de ruido de fondo.

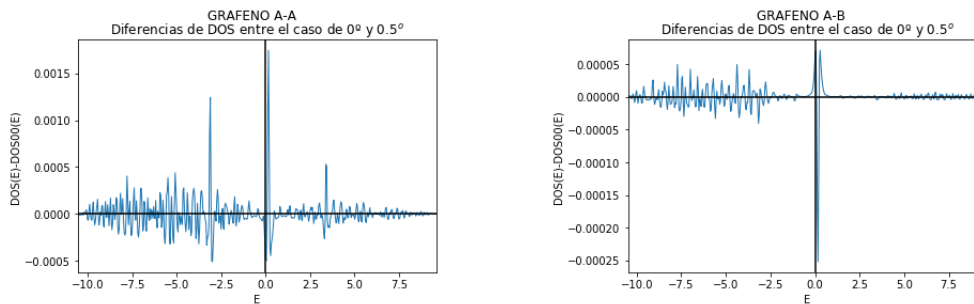


Figura 4.14: Diferencia de densidad de estados frente al caso de control, para cada una de las dos láminas, con rotación de 0.5° .

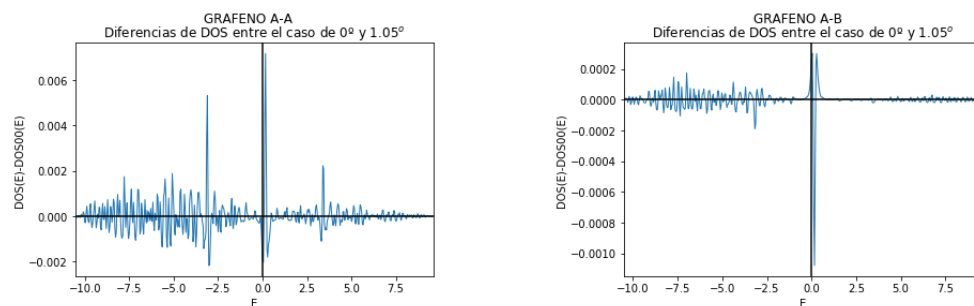


Figura 4.15: Diferencia de densidad de estados frente al caso de control, para cada una de las dos láminas, con rotación según el ángulo mágico de 1.05° .

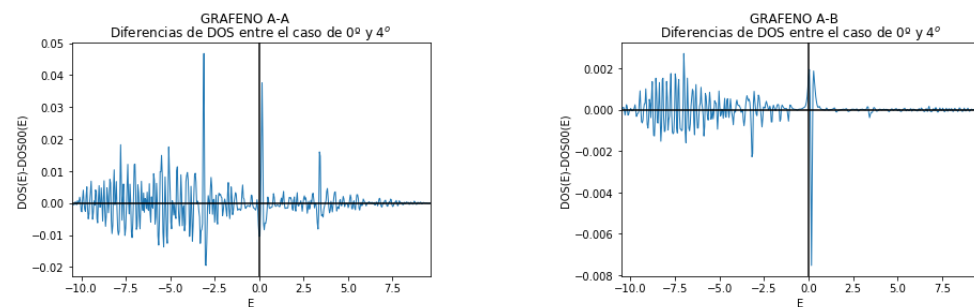


Figura 4.16: Diferencia de densidad de estados frente al caso de control, para cada una de las dos láminas, con rotación de 4° .

No se encontraron relaciones de aparente importancia o resultados especialmente interesantes en relación a ninguna rotación para el caso de stacking A-A. Las rotaciones entre 5° y 175° , para el caso de stacking A-B, tampoco permiten predecir un comportamiento peculiar del material.

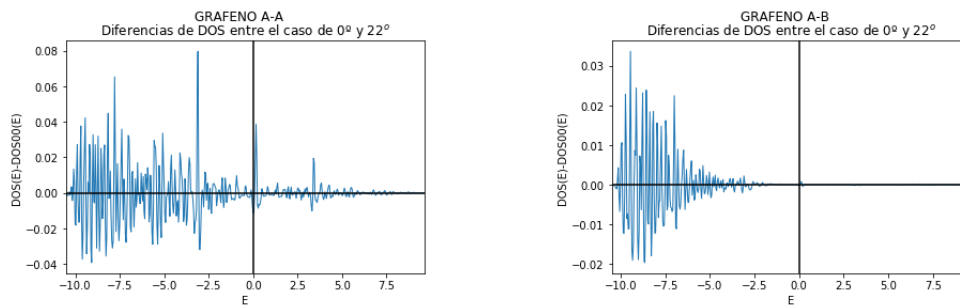


Figura 4.17: Diferencia de densidad de estados frente al caso de control, para cada una de las dos láminas, con rotación de 22° .

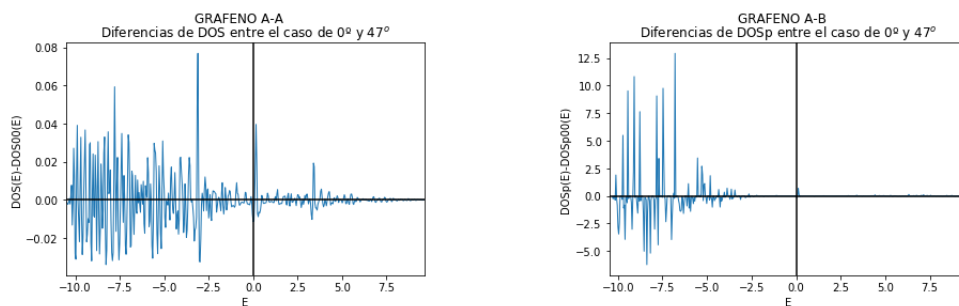


Figura 4.18: Diferencia de densidad de estados frente al caso de control, para cada una de las dos láminas, con rotación de 47° .

Si bien alguna de las conclusiones que obtuvimos del estudio de estos casos son interesantes -en particular queda perfectamente recogida la presencia de estados de borde-, no se encontró ningún resultado que responda de manera contundente a las peculiaridades que experimentalmente se ha observado que presentan las superposiciones de láminas de grafeno bidimensional según el ángulo mágico de 1.05° . Asumimos que esta ausencia de un motivo claro, según nuestra modelización del material, podría deberse a alguna combinación de las siguientes causas:

- Las integrales de salto interlaminares, que buscan recoger la interacción electrónica entre orbitales de distinto plano por fuerzas de Van der Waals, se han tomado demasiado débiles y resultan en un modelo marcado por una interacción interplanar menor a la que efectivamente ocurre en sistemas reales.
- La base de orbitales considerada para obtener las distintas funciones de onda como combinación lineal de los mismos es insuficiente: ampliar nuestra suposición de un sólo orbital por átomo como contribución relevante a las funciones de onda

electrónicas estudiadas pudiera dar lugar a modelos más sofisticados que recojan nuevas propiedades.

- Las láminas bidimensionales consideradas son demasiado pequeñas: sus limitadas dimensiones pudieran no dar lugar a la aparición de repeticiones periódicas en los patrones de Moiré resultantes de considerar las respectivas proyecciones. Si estas nuevas simetrías caracterizadas por resultar en patrones de Moiré periódicos fuesen responsables de algunas nuevas propiedades, es razonable suponer que sólo vendrán observadas cuando las estructuras estudiadas sean lo suficientemente grandes como para recoger al menos un patrón de repetición completo.
- El efecto de los estados de borde podría tapar el efecto resultante del ángulo de giro. De nuevo al estar considerando estructuras finitas y de muy pequeñas dimensiones, encontramos que los átomos de superficie toman en cuenta un porcentaje nada despreciable del total de átomos. En consecuencia, los efectos de borde pueden superponerse o anular efectos de volumen que pudiesen responder del comportamiento peculiar observado cuando se rotan láminas de grafeno según el ángulo mágico.

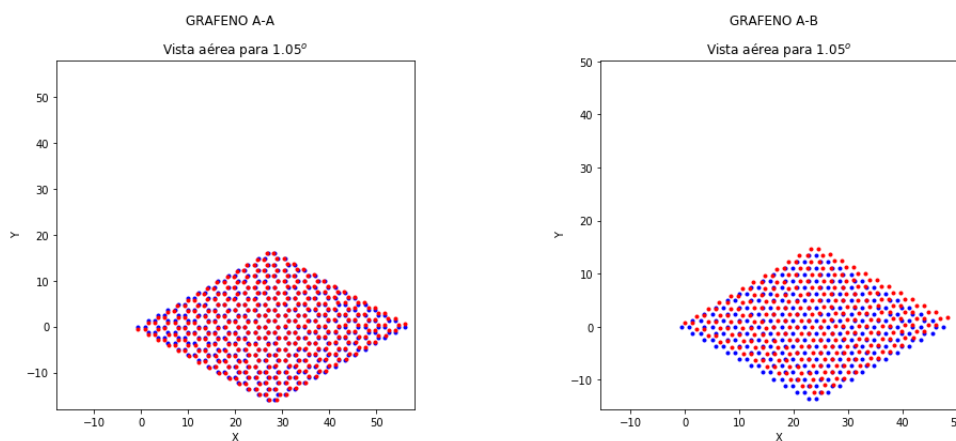


Figura 4.19: Patrones de Moiré para las estructuras de grafeno, con stacking A-A o A-B respectivamente, rotadas según el ángulo mágico.

4.2.2. Bordes zigzag y bordes armchair

En general, las estructuras bidimensionales de grafeno que consiguen sintetizarse o aislarse presentarán formas irregulares. Cuando se estudian de manera teórica, hay dos organizaciones de esos átomos del borde que conviene destacar: los que se organizan según bordes armchair y los que aparecen organizados en bordes de tipo zigzag.

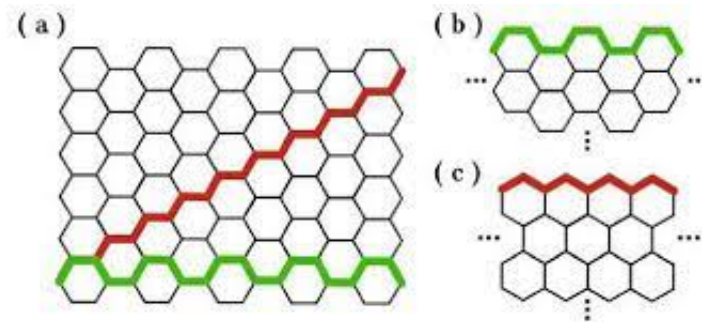


Figura 4.20: A partir de una lámina de grafeno (a) puede obtenerse, seleccionando adecuadamente la dirección de los cortes pertinentes, obtenerse estructuras menores cuyos bordes sean de tipo armchair (b) o zigzag (c).

Es conocido que los estados de borde aparecen únicamente relacionados con bordes de tipo zigzag, y resultan ausentes cuando los bordes son de tipo armchair [19]. Se decidió programar un segundo algoritmo auxiliar para recoger estas diferencias.

El procedimiento para conseguir estas nuevas estructuras es el siguiente: en primer lugar, se construye una lámina de idéntico modo a como funcionaba en el programa original. A partir de esta red se determinan unos límites adecuados, de modo que al seleccionar los átomos que quedan dentro de estos límites se obtienen estructuras bidimensionales de grafeno que presentan únicamente bordes de tipo armchair o zigzag.

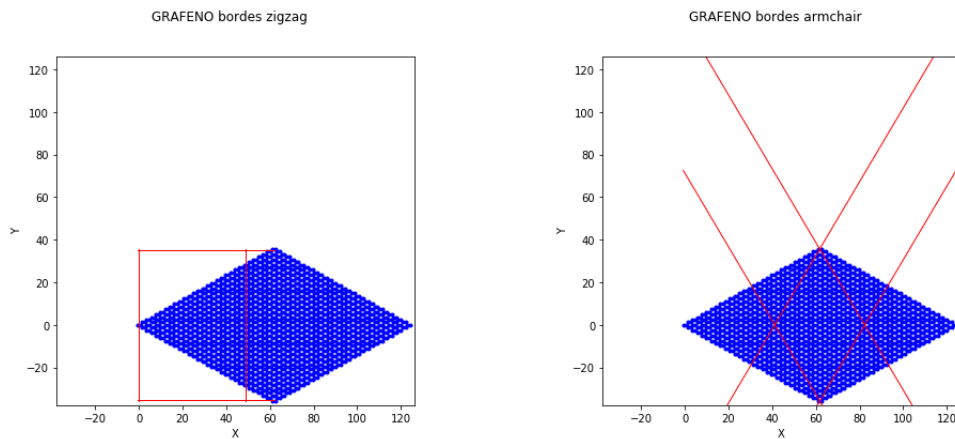


Figura 4.21: A partir de una red como las del programa original, se determinan los cortes adecuados.

En nuestro caso de estudio se partió de una red original de 30 celdas unidad en la dirección de cada vector director, de la que resultan dos redes con un número relativamente similar de átomos: una red de 575 átomos que únicamente presenta bordes zigzag y otra red de 560 átomos con bordes de tipo armchair únicamente.

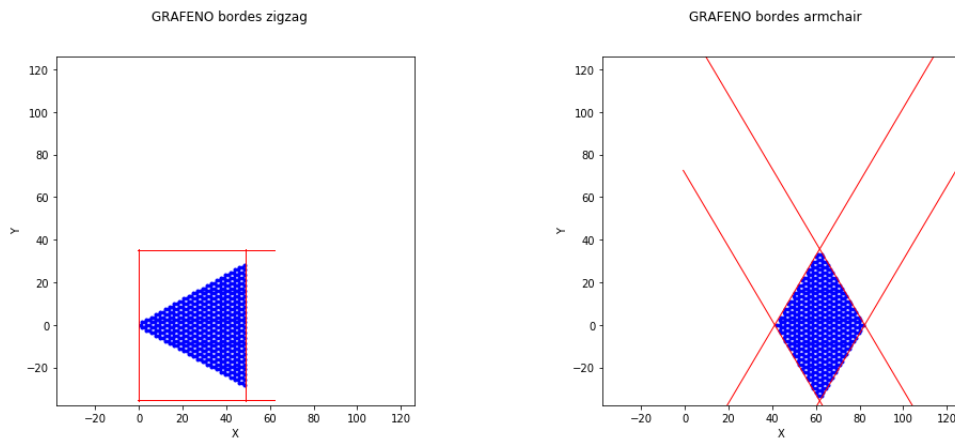


Figura 4.22: Seleccionando los átomos dentro de estos límites se generan dos redes con los bordes requeridos

El programa construye redes de mayor o menor tamaño en función de las dimensiones de la estructura inicial, generando automáticamente los cortes oportunos.

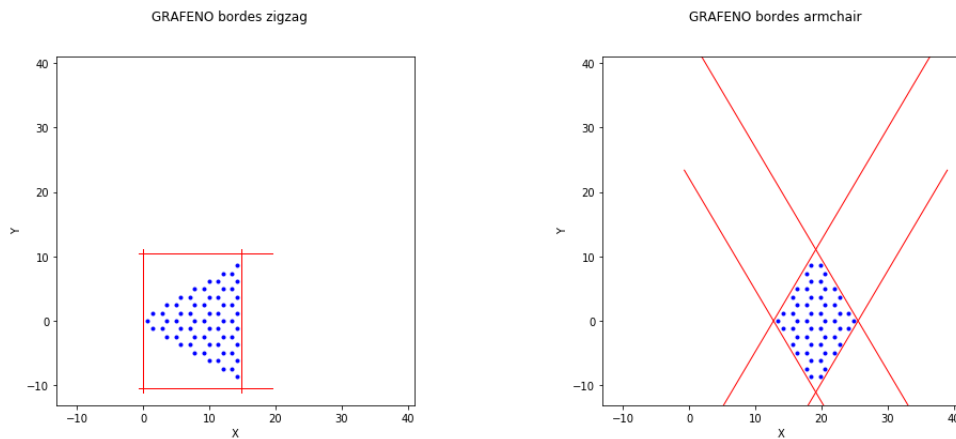


Figura 4.23: Cuando las dimensiones de la red inicial se fijan en 10 celdas unidad en la dirección de cada vector director obtenemos dos estructuras de 63 y 54 átomos respectivamente. En este caso resulta más sencillo comprobar que, efectivamente, el programa construye redes con los bordes adecuados.

Una vez bien recogidas estas posiciones atómicas, se les asocia un hamiltoniano con idéntica expresión y parámetros al del hamiltoniano original. Se resuelve el problema de autovalores pertinente y se construye una nueva densidad de estados.

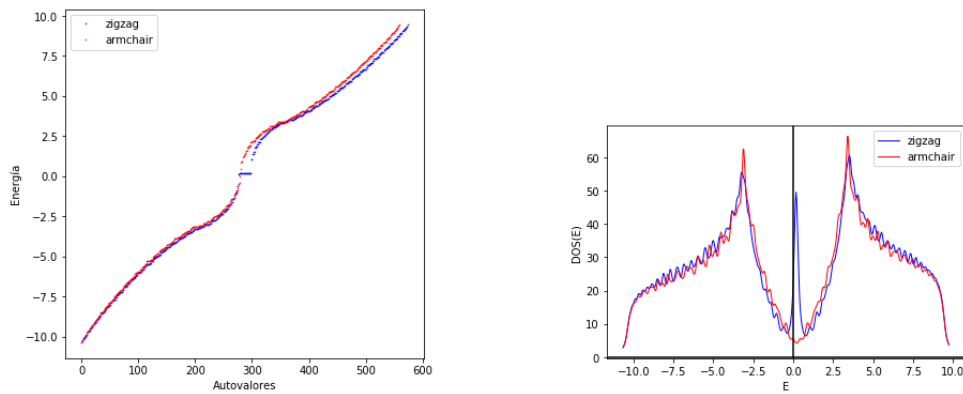


Figura 4.24: Gráficas en las que aparecen comparados los autovalores (ordenados en energía) y la densidad de estados

Las diferencias son claras: el caso de bordes armchair no presenta una región con gran población de autoenergías prácticamente nulas que en la sección anterior habíamos asociado a estados electrónicos de borde muy localizados y, por tanto, no aparece un pico central entorno al cero de energías en su densidad de estados. El caso de bordes zigzag resulta en gráficas similares a las anteriores. Esta apreciación es coherente con el hecho de que, para las estructuras de grafeno comentadas en la sección anterior, los

átomos se disponían en su mayoría en forma de bordes zig-zag.

4.2.3. Twistrónica en ausencia de estados de borde

Con objeto de observar el efecto de la rotación de dos de estas láminas se construyo un tercer programa auxiliar: en un primer momento, construye una lámina con bordes armchair con un algoritmo idéntico al algoritmo auxiliar que acabamos de comentar. A continuación, genera una réplica de si misma que ubica a una distancia \vec{a}_z .

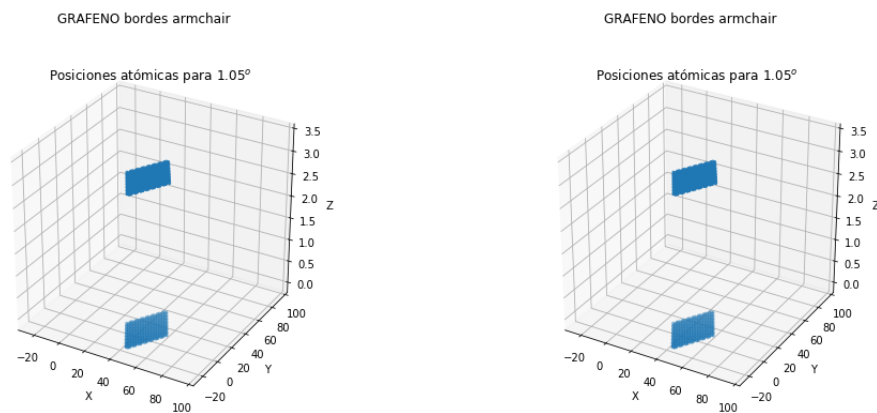


Figura 4.25: Bicapas con sus respectivas rotaciones relativas, esta vez con bordes únicamente de tipo armchair.

Escogiendo adecuadamente el valor de este vector se genera una doble lámina de grafeno con stackin A-A o A-B. Se determina, para esta doble lámina de grafeno armchair, el pertenente hamiltoniano. Por lo demás, el algoritmo se corresponde con el programa original: se pueden observar las densidades de estado resultantes de considerar distintas rotaciones, y se estudian las diferencias que aparecen en cada caso frente a la densidad de estados que resulta de no considerar rotación alguna.

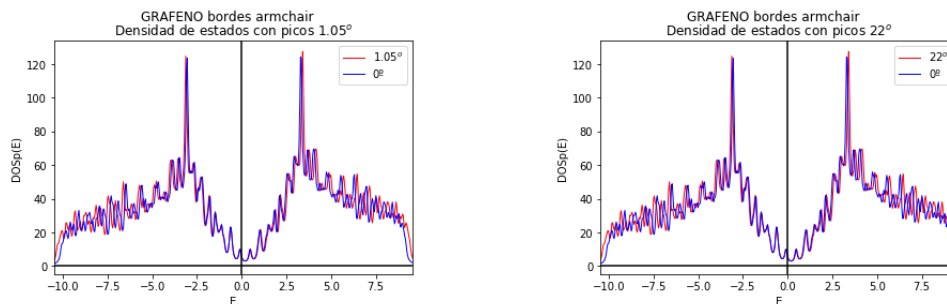


Figura 4.26: Densidades de estado correspondientes al stacking A-B.

En este nuevo caso de estudio esperamos descartar la presencia de estados de borde como responsables de la ausencia de pistas que expliquen comportamientos peculiares para ciertas rotaciones. Las nuevas estructuras no presentan bordes de tipo zigzag y, como se esperaba, no observamos un pico central en la DOS, característico de estados muy localizados.

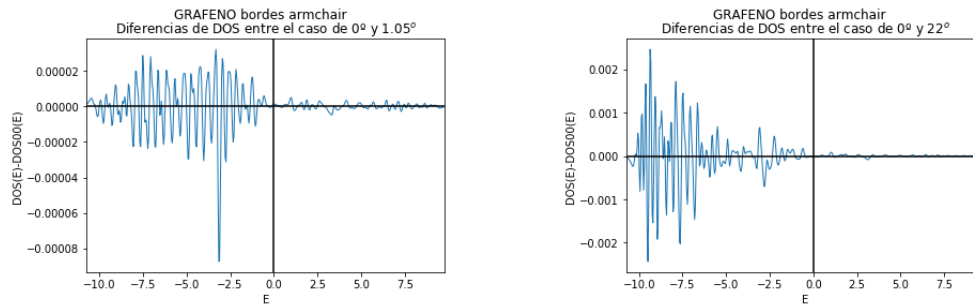


Figura 4.27: Diferencia en la DOS para el caso rotado frente al caso de control sin rotación relativa.

De nuevo vemos como la rotación de las láminas afecta principalmente a la distribución de autoenergías de menor valor. Además destacamos que ya no observamos ninguna diferencia significativa en la DOS asociada al ángulo mágico frente a la calculada para el caso sin rotación.

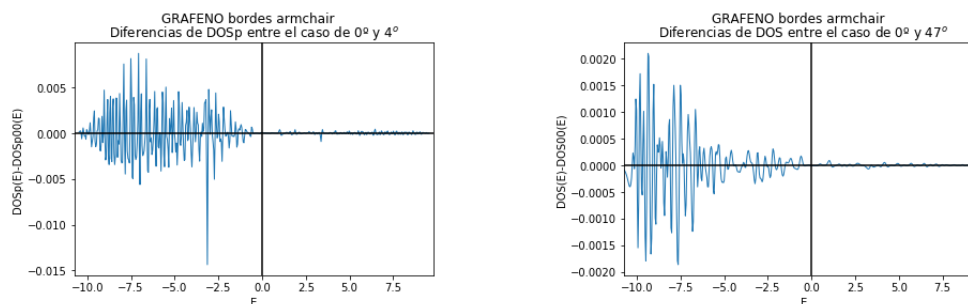


Figura 4.28: Diferencia en la DOS para el caso rotado frente al caso de control sin rotación relativa.

Para rotaciones según el ángulo mágico de 1.05° parece haber una ligera variación de autoenergías permitidas también para valores mayores dentro del rango permitido. No hemos considerado estas observaciones concluyentes.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo hemos presentado alguno de los descubrimientos más recientes en materiales, haciendo particular énfasis en nuevos materiales en una o dos dimensiones. Se han descrito alguno de los posibles usos que pueden llegar a dárseles, y se ha desarrollado el proceso según el cual puede diseñarse un algoritmo que permite modelizarlos y estudiarlos.

El desarrollo teórico necesario para efectuar esta programación ha dejado claro que, siempre que no se indague específicamente por estados de borde, una condiciones de contorno periódicas resultan en problemas con un tratamiento mucho más sencillo que esos otros que suponen condiciones de contorno abiertas. Recomendamos encarecidamente emplear las primeras siempre que la naturaleza de nuestro problema lo permita.

Las indagaciones acerca del efecto de la rotación relativa entre láminas bidimensionales de nuestro estudio no ha aportado resultados concluyentes. La twistrónica conforma un área de estudio tan novedosa que los descubrimientos empíricos en esta materia requieren de un aún inexistente consenso teórico que de cuenta ellos. Entender el efecto de la dimensionalidad en los sistemas considerados, así como la presencia de estados de borde, parecen elementos cruciales para explicar satisfactoriamente alguno de estos descubrimientos.

Bibliografía

- [1] A. Chaves *et. al.*, "Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials", *Nature*, 2020.
- [2] K.S. Novoselov *et al*, *Science*, 2004.
- [3] F. Guller, "Propiedades electrónicas y magnéticas de dicalcogenuros de metales de transición en la nanoescala", Tesis Doctoral por la Facultad de Buenos Aires, 2015.
- [4] G. Abril, "Aproximación continua al grafeno: efecto túnel", Trabajo de Fin de Grado por la Universidad de Valladolid.
- [5] D. Hsieh *et. al.*, "Experiments provide first direct signatures of topological insulator", *SSRL Science*, 2009.
- [6] a. Moosa, M. Abed , "Graphene preparation and graphite exfoliation", *Turkish Journal of Chemistry*, 2021.
- [7] L.A. Meneghetti, A. Bruno-Alfonso, "Thirteen-band Tight-binding Model for the MoS2 Monolayer", *Universidade Estadual Paulista*, 2021.
- [8] B. Lechtchaler, "Objective homogeneity quantification of a periodic surface using the Gini coefficient", *Scientific Reports*, 2020.
- [9] "LABORATORIO DE ESTADO SÓLIDO Y SEMICONDUCTORES", *uv.es*.
- [10] M. de la Fuente, "Cálculos de estructura electrónica con técnicas de machine learning", Trabajo de Fin de Grado por la Universidad de Oviedo, 2022.
- [11] E. Kaxiras *et. al.*, "Manipulating the Electronic Properties of Two-dimensional Layered Structures through their Twist Angle", *Physical Review B*. *95*, 2017.

- [12] S. H. Simon, "The oxford solid state basics", Physical Review B., Oxford, 2013.
- [13] C. Cohen et. al., "Quantum mechanics", A Wiley-Interscience publication, 1977.
- [14] N. Ashcroft et. al., "Solid State Physics", Brooks/Cole, 1976.
- [15] D. Park, "Introduction to the quantum theory", McGraw-Hill, 1964.
- [16] J.K. Asboth et. al., "A Short Course on Topological Insulators", Springer, 2016.
- [17] A. Vía, "Introducción a los aislantes topológicos", Trabajo de Fin de Grado por la Universidad de Oviedo, 2022.
- [18] P. Jarillo-Herrero et. al., "Magic angle graphene superlattices: a new platform for unconventional superconductivity", Nature, **556**, 2022.
- [19] T. Espinosa-Ortega et. al., "Density of states in randomly shaped graphene quantum dots", Elsevier, **283-287**, 2011.