



TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**CÁLCULOS AB INITIO DE SISTEMAS 2D Y DE BAJA
DIMENSIONALIDAD.**

Jagger Rivera Julio
Doctorando

Dr. Alexander David Hernández Nieves
Director

Dr. Francois Peeters
Co-director

Marzo de 2021

Teoría de la Materia Condensada – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina
University of Antwerpen, Antwerpen, Belgium

Índice de símbolos

AE	de todos los electrones (del inglés <i>all-electrons</i>).
CFI	Constantes de Fuerzas interatómicas (del inglés <i>Interatomic Force Constants</i>).
HBO	Hamiltoniano de Born Oppenheimer.
DOS	Densidad de estados (del inglés <i>Density of States</i>).
ILDOS	Integral de la Densidad de estados localizada (del inglés <i>Integrated Local Density of States</i>).
ZB	Zona de Brillouin.
DFT	Teoría del Funcional Densidad (del inglés <i>Density Functional Theory</i>).
LDA	Aproximación de Densidad Local (del inglés <i>Local Density Approximation</i>).
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado (del inglés <i>Generalized Gradient Approximation</i>)
SOC	Acoplamiento Espín Orbita (del inglés <i>Spin Orbit Coupling</i>)
QSHE	Efecto Hall Cuántico de Espín (del inglés <i>Quantum spin Hall effect</i>).

Índice de contenidos

Índice de símbolos	i
Índice de contenidos	iii
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	xvii
Resumen	xix
Abstract	xxi
Nederlandstalige Abstract	xxiii
1. Materiales 2D o sistemas de baja dimensionalidad.	1
1.1. Introducción general	1
1.2. Organización de la tesis	7
2. Métodos numéricos	9
2.1. Descripción cuántica del sistema en estudio	9
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.2. Teoría de la Funcional Densidad	11
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	12
2.2.2. Método de Kohn-Sham	12
2.2.3. Aproximaciones para E_{xc} : LDA y GGA	14
2.3. Implementación del formalismo DFT	15
2.3.1. La aproximación del pseudopotencial	17
2.3.1.1. Pseudopotenciales que conservan la norma	19
2.3.1.2. Pseudopotenciales ultrasuaves	19
2.3.1.3. Proyector de Ondas Aumentadas (PAW)	20
2.3.1.4. Ciclo autoconsistente	23
2.4. Teoría del Funcional Densidad Perturbada	25
2.4.1. Función respuesta de la densidad electrónica.	27

2.4.2.	Los Fonones.	30
2.4.3.	Perturbaciones monocromáticas.	32
2.5.	Método de la banda elástica (NEB)	34
2.5.1.	Métodos de cadenas de estados.	35
2.5.2.	El método de la NEB.	36
2.5.3.	Método de la imagen escaladora	39
2.6.	Efectos relativistas en la estructura electrónica	40
2.6.1.	La ecuación de Dirac y el espín.	40
2.6.2.	Aproximación no relativista.	41
2.6.3.	La ecuación de Dirac para un potencial esféricamente simétrico.	43
2.6.4.	Generalidades del cálculo con acoplamiento espín órbita.	46
3.	Cálculos ab-initio de dímeros y trímeros de flúor sobre grafeno	49
3.1.	Introducción	49
3.2.	Detalles Computacionales	51
3.3.	Resultados	52
3.3.1.	Dímeros de flúor sobre grafeno	52
3.3.2.	Trímeros de flúor sobre grafeno	56
3.3.3.	Difusión	66
3.4.	Conclusiones	68
4.	Propiedades vibracionales del germanano y el germaneno fluorinado	71
4.1.	Introducción	71
4.2.	Detalles computacionales	72
4.3.	Resultados y discusión	73
4.3.1.	Parámetros estructurales y dispersión de fonones del germanano, germanano y germaneno fluorinado.	73
4.3.2.	Espectro Infrarojo y Raman para el germanano y germaneno fluorinado.	80
4.4.	Conclusiones	88
5.	Aislantes Topológicos, Estaneno y Estaneno Fluorinado.	91
5.1.	Introducción	91
5.2.	Detalles computacionales	93
5.3.	Estaneno	93
5.4.	Nanocintas de estaneno y estaneno fluorinado tipo armchair.	96
5.4.1.	Nanocintas de Estaneno.	96
5.4.1.1.	Distribución de carga en el espacio real para nanocintas de estaneno tipo armchair.	101
5.4.2.	Nanocintas de Estaneno Fluorado.	105

5.4.2.1. Distribución de carga en el espacio real para nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair.	108
5.5. Conclusiones	110
6. Conclusiones y perspectivas	113
Conclusiones y perspectivas	113
Desarrollo de métodos	116
Conclusión general	116
A. Estructura electrónica del estaneno.	117
A.1. Hamiltoniano de enlace fuerte para el estaneno	117
Bibliografía	121
Publicaciones asociadas	135
Agradecimientos	137

Índice de figuras

1.1.	(a) Estructura de bandas del grafeno. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi. (b) Conos de Dirac característicos de la estructura de bandas a baja energía localizados en los puntos de alta simetría (puntos K y K') de la zona de Brillouin hexagonal del grafeno [1, 2].	1
1.2.	(a) Esquema de nanocintas para el grafeno: Nanocintas de grafeno con bordes armchair (naranja) o bordes zigzag (Azul) [3]. (b) Gráfica tridimensional de la densidad de espín ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) en las juntas de nanocintas tipo zigzag de grafeno/grafano en el estado metaestable ferromagnético. La magnetización está casi completamente localizada en la nanocinta de grafeno, y los bordes de las nanocintas de grafeno están ligeramente magnetizadas. La región con densidad de espín positiva es representada en rojo y la región con densidad de espín negativa es representada en azul. Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 0,02e/\text{Å}^3$, donde e es la carga del electrón [4].	2
1.3.	(a) Vista superior de la densidad de espín alrededor de un átomo de hidrógeno cuando se enlaza en el grafeno. La estructura tipo panal de abejas del grafeno es formada por dos subredes (A y B), Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en verde [5]. (b) Esquema de la configuración C_4F para una cobertura de 25% de átomos de flúor [6] (c) Densidad de estados total para diferentes coberturas de grafeno fluorinado [6].	3
1.4.	Imágenes de crecimiento epitaxial de siliceno sobre la superficie de Ag(111). Las imágenes STM de siliceno sobre Ag(111) muestran múltiples fases. Las topografías STM de tres fases mayoritarias, $3 \times 3/4 \times 4$, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}/\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ y $\sqrt{7} \times \sqrt{7}/2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, son acompañadas con el modelo atómico estructural [7].	4

- 1.5. (a) Estructura de estaneno optimizada del tipo *low buckled* (LB). Las líneas segmentadas indican la celda unidad. (b) Vista lateral estructura cristalina para el estaneno crecido sobre AB(111)-B, donde A = Pb, Sr, Ba, y B = Se, Te. Los átomos de la capa superior e inferior de Sn son representados por esferas de diferentes colores. Los átomos superiores de Sn en el estaneno son decorados por el grupo funcional químico X (X = H, F, Cl, Br, I, etc.). (c) Estructura geométrica del estaneno funcionalizado, X representa el grupo funcional químico. (d) Esquema de bandas de energía para el estaneno. (e) Esquema de bandas de energía para el estaneno funcionalizado. Se abre una brecha de energía en el punto K debido a los átomos adsorbidos que saturan los estados p_z [8, 9]. 5
- 1.6. (a) Ilustración esquemática de la síntesis del GeH , por deintercalación topotáctica de la fase $\beta - CaGe_2$ en una solución acuosa de HCl a $-40^\circ C$ para obtener finalmente el sistema 2D funcionalizado GeH [10]. (b) Esquema de canales de borde de espín-polarizados en un sistema de QSH (*quantum spin Hall insulator*) [11]. (c) Ilustración de un aislante topológico (TI) donde la muestra se representa con la región azul. Comparado con un aislante ordinario o región vacía en este caso (derecha) donde la banda de conducción (CB, en verde) y la banda de valencia (VB, en naranja) es separada por una brecha de energía. La inversión entre CB y VB en un TI (izquierda) conlleva a la aparición de los estados de conducción en la superficie del material (en amarillo). [12]. 6
- 2.1. Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (línea sólida azul) y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea punteada roja). Para radios mayores que r_c el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudofunción de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_c [13, 14]. 17
- 2.2. Función de onda radial del orbital de valencia $3d$ del níquel (línea continua), y las correspondientes pseudofunciones de onda generadas, usando el método de Troullier-Martins (línea punteada) correspondiente a un pseudopotencial de norma conservada y el método de Vanderbilt (línea a trazos) pseudopotencial ultrasuave [13]. 19

2.3.	Ilustración esquemática de las componentes de onda usadas para la construcción del PAW. Ψ_{intr} , es la parte de valencia representada con una expansión de ondas planas, Ψ_{core} , la parte del <i>core</i> la cual es proyectada en una grilla radial centrada en los átomos, Ψ_{net} , la parte de solapamiento la cual es adaptada para obtener la función de onda final, Ψ_{PAW} , es idéntica a la función de onda AE (<i>all-electron</i>).	20
2.4.	Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de energía total mediante DFT [13].	24
2.5.	Celda de Bravais hexagonal para el germanano mostrando la variación de la posición de uno de sus átomos. Donde \mathbf{R}_l es la posición de la l -sima celda unidad en la red de Bravais, τ_s es la posición de equilibrio y $\mathbf{u}_s(l)$ indica la desviación de equilibrio de la posición nuclear.	30
2.6.	Representación esquemática de los desplazamientos en el espacio real para un fonón con vector de onda \mathbf{q} en una red unidimensional (a) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a \mathbf{G} , donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca, este tiene el mismo desplazamiento en toda la celda unidad. (b) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a $\mathbf{G}/2$. (c) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a $\mathbf{G}/4$	32
2.7.	Diagrama esquemático de superficies de energía, donde se observa el camino con la mayor probabilidad de transición (MEP) que pasa a través de los puntos de ensilladura o <i>saddle point</i>	34
2.8.	Dibujo ilustrativo de las fuerzas que intervienen en la NEB, se observan las fuerzas que actúan sobre cada imagen. $F_i^s _{\parallel}$ es la fuerza del resorte a lo largo de la tangente y $F_i^{s\perp} = \nabla V(R_i) _{\perp}$ es la fuerza perpendicular a la tangente [15].	36
2.9.	(a) Diagrama esquemático de superficies de energía potencial en dos dimensiones, donde el método de la banda elástica es descrito por las ecuaciones 2.67 y la 2.68. Se pueden presentar torceduras a lo largo del camino como se ilustra aquí. La banda no converge al mínimo de energía (línea sólida). (b) Una ilustración de las causas de las torceduras que puede desarrollar la banda elástica en su formulación original cuando la componente de la fuerza paralela al camino es mayor que la componente perpendicular [16].	38

2.10. Cálculo del MEP para la adsorción disociativa del CH ₄ sobre la superficie Ir(111). Los cálculos de NEB regular y NEB con imagen escaladora son comparados, ambos utilizan 8 imágenes movibles. Los resultados de NEB regular muestran una baja resolución de la barrera, y la interpolación da una sub estimación de la energía de activación. La NEB con imagen escaladora lleva a las imágenes hasta el punto de ensilladura y da la energía de activación precisa con insignificante esfuerzo computacional [17].	39
3.1. Una vista superior del grafeno con átomos de flúor adsorbidos sobre el mismo lado de la lámina de grafeno (cis-clusters) en las configuraciones siguientes (a) Para, (b) Orto, (c) POP, (d) MP, (e) OPO, (f) POM, (g) MM, (h) MO, (i) OP, y (j) Meta	52
3.2. Imagen STM simulada correspondiente a la configuración más favorable (Para en los cis-clusters) de dímeros de F sobre grafeno (Fig. 3.1 a).	54
3.3. Vista superior de todas las configuraciones relajadas de trímeros de flúor sobre grafeno (trans-clusters). Las líneas rojas muestran el tamaño de la supercelda de grafeno de 5x5 la cual contiene 50 átomos de carbono (esferas negras) y 3 átomos adsorbidos de flúor (esferas amarillas). El punto negro identifica los átomos de flúor que están adheridos en la cara de abajo.	56
3.4. Vista superior y lateral de la densidad de espín correspondiente a las configuraciones (a) O-O, (b) O-P, (c) O-O ₁ , y (e) O-M ₁ de los trímeros Trans. Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo (gris oscuro) y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en azul claro (gris claro). Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 1,3 \times 10^{-6} e/\text{Å}^3$	58
3.5. (Color online) Densidad Parcial de estados (PDOS) de las seis configuraciones de energía más bajas (ver la Tabla 3.3 y la Figura 3.3) correspondiente a (a) O-O, (b) O-P, (c) O-O ₁ , (d) O-M, (e) O-P ₁ y (f) O-M ₁	59
3.6. Imagen STM simulada correspondiente a la configuración P-P (cis) más favorable de trímeros F sobre grafeno.	60
3.7. Vista superior de todas las configuraciones relajadas de trímeros de flúor sobre grafeno (cis-clusters). Las líneas rojas muestran el tamaño de la supercelda de grafeno de 5x5 la cual contiene 50 átomos de carbono (esferas negras) y 3 átomos adsorbidos de flúor (esferas amarillas).	61

- 3.8. Vista superior y lateral de la densidad de espín correspondiente a las configuraciones (a) (O-P), (b) (O-O), (c) P-MM y (d) P-MO₂ de los trímeros cis. Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo (gris oscuro) y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en azul claro (gris claro). Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 1,3 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$ 64
- 3.9. Densidad Parcial de estados (PDOS) de las seis configuraciones de energía más bajas (ver la 3.4 y la 3.7) correspondientes a a) P-P, (b) O-P, (c) O-O, (d) P-PM, (e) O-M₁ y (f) P-MM. 65
- 3.10. Vista superior del grafeno con átomos de flúor adsorbidos sobre el mismo lado de la hoja de grafeno [cis-clusters, (a), (b) y (c)] y con átomos de flúor adsorbidos sobre ambos lados de la capa de grafeno [trans-clusters, (d), (e) y (f)]. Estas configuraciones son denominadas usualmente como *Orto* [(a) y (d)], *meta* [(b) y (e)] y *para* [(c) y (f)]. Los átomos de carbono y flúor están representados por esferas negras y amarillas, respectivamente. En (d), (e) y (f) hemos dibujado un punto negro sobre los átomos de flúor que están adsorbidos en la cara de abajo. 66
- 3.11. Camino de menor energía que conecta los diferentes configuraciones de dímeros, i. e. *Orto*, *meta* y *para* en los cis-clusters. Los puntos grises son las imágenes implementadas en el método NEB y las flechas indican las barreras de energía entre las configuraciones de los dímeros. 67
- 3.12. Camino de Menor energía que conecta los diferentes configuraciones de dímeros, i. e. *Orto*, *meta*, y *para* en los cis-clusters. Los puntos azules son las imágenes implementadas en el método NEB y las flechas indican las barreras de energía entre las configuraciones de los dímeros. 68
- 4.1. Curva de dispersión de fonones para el germaneno, calculado por DFPT usando pseudopotenciales ultra suaves. Una corrección de suma de reglas acústicas fue aplicada. 75
- 4.2. Modos fonónicos ópticos del germaneno en el centro de la zona de Brillouin, punto Γ . (a) A_{1g} modo transversal óptico fuera del plano (oTO), (b) E_g modo longitudinal óptico en el plano (iLO) y (c) E_g modo transversal óptico en el plano (iTO). Cada modo está acompañado por una vista superior y otra lateral de los desplazamientos atómicos. 75

4.3. Estructuras de germanano en las configuraciones (a) Chair, (b) Boat, (c) Zigzag-line (Z-line) y (d) Armchair-line (A-line). Los átomos de germanio e hidrógeno están representados por las esferas grises y azules, respectivamente. Las líneas rojas representan la celda primitiva. El fluorogermaneno tiene una estructura cristalina similar. Las configuraciones propuestas no relajadas pueden visualizarse en las referencias [18, 19].	76
4.4. Cálculo de la dispersión de fonones y la densidad de estados (DOS) para las configuraciones de (a) germanano, y (b) fluorogermaneno . .	78
4.5. Espectro infrarrojo simulado del GeH para las configuraciones (a) zigzag-line (línea verde), (b) boat (línea azul continua) y chair (línea roja de segmentos), respectivamente. El rango de frecuencias desde 3600 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} fue seleccionado para coincidir con el rango experimental de la referencia [10]. En todas las otras figuras, las intensidades Raman e Infrarrojo fueron normalizadas al pico con la mayor intensidad en cada espectro.	81
4.6. a) Espectro infrarrojo del GeH tomado de la referencia [10]. b) Frecuencias activas Raman para el GeH (rojo) y polvo de Ge (azul), se muestra la diferencia de energía entre los picos E_2 del GeH y Ge (ver figura insertada en el medio), también se observa una ilustración esquemática de los modos vibracionales A_1 y E_2 [10].	82
4.7. Autodesplazamientos de los modos activos IR en las configuraciones del GeH en el punto Γ . (a) Chair, (b) zigzag-line y (c) boat. Cada modo es acompañado por una vista superior y lateral de los desplazamientos atómicos.	83
4.8. Las frecuencias activas Raman para la configuración GeH-chair en el punto Γ (línea roja).	84
4.9. Frecuencias activas Raman para los sistemas GeH en el punto Γ . En las configuraciones boat (línea de puntos y segmentos azul) y zigzag-line (línea de puntos verde).	85
4.10. Frecuencias activas Raman para el sistema GeF en el punto Γ . En las configuraciones chair (línea roja), boat (línea de puntos y segmentos azul) y zigzag-line (línea de puntos verde).	87
4.11. Espectro Infrarrojo para el sistema GeF en el punto Γ . En las configuraciones: Chair (línea roja), zigzag-line (línea verde de segmentos) y boat (línea azul de segmentos y puntos).	87

- 5.1. Estructura cristalina de una capa de espesor atómico de estaño, denominada estaneno. Vista desde arriba (parte superior de la figura) y vista de perfil (parte inferior de la figura). 94
- 5.2. Estructura de bandas para sistemas bidimensionales formadas por elementos del grupo IV. La línea segmentada está asociada a cálculos realizados sin tener en cuenta la inclusión de los efectos de la interacción espín-órbita. (a) grafeno, (b) germaneno, (c) estaneno y (d) estaneno teniendo en cuenta la inclusión de los efectos de la interacción espín-órbita. 95
- 5.3. (a) Estructura atómica de una nanocinta de estaneno de borde tipo armchair con $W=8$ en función del número de átomos de Sn a lo largo de la dirección zigzag perpendicular al borde, pasivada con átomos de hidrógeno en los bordes. Acompañado de la celda unidad (línea purpura). Las esferas azules y blancas corresponden a átomos de Sn y H respectivamente. (b) Cómputo del gap correspondiente a la brecha de energía para nanocintas de estaneno tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita (cuadros color rojo), y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (estrellas color azul). 97
- 5.4. Estructura de bandas para nanocintas de estanene tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita, para anchos de $W=20, 21$ y 22 , los extremos son pasivados con átomos de hidrógeno. 97
- 5.5. (a) Estructuras de bandas para nanocintas de grafeno de borde tipo armchair de diferentes tamaños, aislante (arriba) y metálica (abajo) [20]. (b) Cálculo de la brecha de energía con respecto al ancho de la nanocinta, para nanocintas armchair. Los puntos corresponden a los resultados de *tight-binding* y las cruces son los resultados de la aproximación $k \cdot P$ [20]. (c) Valor de la brecha de energía en función del ancho de la nanocinta en nanocintas armchair de grafeno pasivadas con hidrógeno [21].(d) Brecha de energía calculado para nanocintas armchair en función del ancho de la nanocinta y para distintos tipos de pasivaciones de hidrógeno en los bordes. [22]. (c) y (d) son resultados obtenidos con DFT. 98

- 5.6. Estructura de bandas y distribución de carga en el espacio real de una ventana de energía alrededor de Γ , muy cercana al nivel de Fermi, para una nanocinta de estaneno con un ancho de $W=11$ (a) teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. (c) sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita. (b) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (a). $E_f = -2,7883$, $E_{min} = -2,7883$, $E_{max} = -2,8300$, $\Delta E = 0,04eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. (d) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (c). $E_f = -2,7862$, $E_{min} = -2,7863$, $E_{max} = -2,7883$, $\Delta E = 0,002eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. Las isosuperficies en cada una de las figuras corresponden a la densidad total de electrones. Los extremos de las nanocintas son pasivados con átomos de hidrógeno. E_f es el nivel de Fermi y ΔE la ventana de energía correspondiente. 101
- 5.7. Comparación de la estructura electrónica en nanocintas de estaneno tipo armchair utilizando un Hamiltoniano de enlace fuerte y por DFT para anchos de $W=13$ y 14 . (a) estructura de bandas calculada por enlace fuerte para una nanocinta de estaneno de $W=13$. (b) estructura de bandas calculada por enlace fuerte para una nanocinta de estaneno de $W=14$. (c) estructura de bandas calculada por DFT para una nanocinta de estaneno de $W=13$. (d) estructura de bandas calculada por DFT para una nanocinta de estaneno de $W=14$. W está en función del número de filas de dímeros de Sn a lo largo de la dirección zigzag. Los cálculos fueron realizados sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea roja segmentada) y teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea azul). Los extremos de las nanocintas no están pasivados. Figura aportada por L. L. Li (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica). 103
- 5.8. Cómputo del band gap para nanocintas de estaneno tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea y puntos color rojo), y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea y puntos color azul). Resultados obtenidos por enlace fuerte. Los extremos de las nanocintas no están pasivados. Datos aportados por L. L. Li (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica). . . . 104

- 5.9. Valores del gap correspondiente a la brecha de energía para nanocintas de estaneno fluorinado en función del número de filas de dímeros de Sn a lo largo de la dirección zigzag (W), teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (esferas rojas) y sin acoplamiento espín-órbita (estrellas azules). Dado la complejidad de los cálculos numéricos en DFT por ahora no se ha logrado tener los valores la brecha de energía para nanocintas muy anchas con inclusión del SOC. La figura en el interior corresponde a la estructura de bandas en el volumen del sistema bidimensional estaneno fluorinado teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea roja de puntos) y sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea azul oscura de puntos), acompañado de una vista lateral y superior de la celda unidad. Átomos de estaño esferas azules, átomos de flúor esferas amarillas. 106
- 5.10. a) Estructura geométrica de una nanocinta de estaneno fluorinado tipo armchair de ancho $W=7$, con un parámetro de red de $5,05 \text{ \AA}$. Acompañado de la celda unidad (línea roja). b) Estructura de bandas para anchos de $W=6, 7$ y 8 incluyendo los efectos del acoplamiento espín-órbita. Los extremos de la nanocinta están pasivados con átomos de hidrógeno. 107
- 5.11. Estructura de Bandas de nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair con anchos de $W=10, 12$ y 13 teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. Los extremos de la nanocinta están pasivados con átomos de hidrógeno. 108

- 5.12. Estructura de bandas y distribución de carga en el espacio real de una ventana de energía alrededor de Γ , muy cercana al nivel de Fermi, para una nanocinta de estaneno fluorinado con un ancho de $W=16$ (a) teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. (c) sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita. b) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (a). $E_f = -4,9008$, $E_{min} = -4,9008$, $E_{max} = -4,9508$, $\Delta E = 0,05eV$. Se observa que los estados se encuentran localizados en los bordes de la nanocinta. (d) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (c). $E_f = -5,0104$, $E_{min} = -5,0615$, $E_{max} = -5,0103$, $\Delta E = 0,0512eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. Las isosuperficies en cada una de las figuras corresponden a la densidad total de electrones. Los extremos de las nanocintas son pasivados con átomos de hidrógeno. E_f es el nivel de Fermi y ΔE la ventana de energía correspondiente. 109
- A.1. Cómputo de la función de onda en todo el ancho de la nanocinta. (a) Incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita. La función de onda se encuentra localizada en los extremos confirmando la aparición de los estados de borde (b) Sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita. La función de onda se encuentra deslocalizada y abarca toda la nanocinta. Resultados obtenidos por enlace fuerte. Los extremos y abarca toda las nanocintas no están pasivados. 118

Índice de tablas

3.1. Valores de energía ΔE para los cis-clusters. El nivel de energía cero representa la configuración más estable. d_{C-F} es la longitud de enlace entre los átomos de carbono y flúor después de la adsorción.	53
3.2. Valores de energía ΔE para los trans-clusters. El nivel de energía cero representa la configuración más estable. d_{C-F} es la longitud de enlace entre los átomos de carbono y flúor después de la adsorción.	53
3.3. Propiedades de las configuraciones de trímeros trans considerados en este trabajo. μ_{total} y μ_{abs} son los momentos magnéticos total y absoluto de la supercelda y ΔE es la diferencia de energía entre los estados meta estables magnéticos y no magnéticos para cada configuración. .	57
3.4. Propiedades de las configuraciones de trímeros cis considerados en este trabajo. μ_{total} y μ_{abs} son los momentos magnéticos total y absoluto de la supercelda y ΔE es la diferencia de energía entre los estados meta estables magnéticos y no magnéticos para cada configuración. .	62
4.1. Parámetros estructurales y de energía para cuatro configuraciones diferentes de germanano y germaneno fluorado y sus energías obtenidas mediante el uso de tres funcionales diferentes de intercambio y correlación. ΔE se refiere a la diferencia de energía por átomo.	74
4.2. Grupo espacial y posiciones Wyckoff para el germaneno y también para diferentes configuraciones del GeH y GeF. Estos parámetros fueron obtenidos de la relajación de estructuras y usados como entradas para el análisis de teoría de grupos de los modos Raman e Infrarrojos obtenidos del Bilbao Crystallographic Server [23].	77

4.3.	Lista de frecuencias de fonones activos Raman e Infrarrojos para los sistemas GeH en el punto Γ , los valores experimentales (Exp) fueron obtenidos de la referencia [10]. El supraíndice a se refiere a las dos vibraciones asociados a los modos tipo <i>bending</i> correspondientes a los enlaces Ge – H ₂ de los bordes de cada lámina bidimensional de germanano cristalino, como fue discutido en las referencias [10, 24]. Los enlaces Ge – H ₂ no están presentes en nuestras configuraciones y podemos notar que no hay modos en ese rango de frecuencias en ninguna de las estructuras investigadas.	80
4.4.	Lista de frecuencias de fonones activos Raman e Infrarrojos para los sistemas GeF en el punto Γ	86
5.1.	Parámetros estructurales para el estaneno. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo utilizando el método PAW con valores obtenidos mediante potenciales ultra suaves que han sido valores reportados por otros trabajos teóricos (ver texto).	94
A.1.	Valores de los elementos de matrices del Hamiltoniano de enlace fuerte usados para el cálculo de la estructura electrónica del estaneno. Los valores están en eV [25, 26].	118

Resumen

Los cristales bidimensionales han recibido una gran atención desde el aislamiento de compuestos de un átomo de espesor como el grafeno en 2004. Una gran cantidad de nuevos compuestos bidimensionales se han descubierto y han sido ampliamente estudiados en los últimos 15 años. En esta tesis, hemos estudiado teóricamente algunos de estos nuevos cristales como por ejemplo, el grafeno, el germaneno, el germanano, el germaneno fluorado, el estaneno y el estaneno fluorado.

Desde el punto de vista teórico, hemos utilizado la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) porque los nuevos materiales están compuestos fundamentalmente por átomos donde predominan los orbitales s y p donde las correlaciones no son tan fuertes y donde la implementación actual de DFT (como lo es la DFT polarizada en espín dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA)) tiene un nivel de precisión alto de acuerdo a los resultados experimentales.

Comenzamos nuestra discusión en el tercer capítulo con el estudio de la adsorción y difusión de pequeños clusters de flúor sobre grafeno realizada mediante el uso de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). Consideramos la adsorción de átomos de flúor en un lado de la lámina de grafeno (cis-clusters) o a ambos lados (trans-clusters). Para ello estudiamos varias posibles posiciones para los átomos de flúor y así poder encontrar entre las configuraciones estudiadas la configuración más favorable energéticamente. Al mismo tiempo investigamos los diferentes estados magnéticos estables y metaestables de todas las configuraciones. También se calcularon las barreras de energía para la difusión de los átomos de flúor utilizando el método de la banda elástica (NEB) tanto para los cis-clusters como para los trans-clusters [J. Rivera-Julio, and A.D. Hernández-Nieves. *Journal of Low Temperature Physics*. 179 (1-2), (2015)].

En el cuarto capítulo estudiamos las propiedades electrónicas y vibratorias del germanano y el germaneno fluorado dentro del marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) y la Teoría de la Funcional Densidad Perturbada (DFPT). Se investigaron diferentes configuraciones estructurales del germanano y germaneno fluorado. Todas las configuraciones fueron analizadas por diferentes funcionales DFT tales como *Local Density Approximation* (LDA), *Generalized Gradient Approximation* (GGA)

y funcionales híbridos obteniendo que las diferencias de energía entre las diferentes configuraciones son consistentemente más pequeñas que la energía de las fluctuaciones térmicas a temperatura ambiente. Esto implica que, en principio, es posible encontrar estas diferentes configuraciones en diferentes regiones de la muestra como fases minoritarias o defectos locales. Calculamos los espectros Raman e infrarrojo para estas configuraciones usando cálculos *ab initio* y lo comparamos con los espectros experimentales disponibles para el germanano. Nuestros resultados contrastan con la presencia de fases minoritarias compatibles con las configuraciones analizadas en el experimento. Como estas configuraciones de baja energía son metaestables, el presente trabajo muestra que la síntesis de estas fases que compiten en energía es factible cambiando selectivamente las condiciones de síntesis, siendo una oportunidad para expandir de esta manera la disponibilidad de nuevos compuestos bidimensionales [J. Rivera-Julio. et al, *Journal of Physics Condensed Matter*, 31(7) (2018)].

En la última parte de la tesis, investigamos las propiedades topológicas del estaneno y el estaneno fluorado mediante cálculos DFT incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita (SOC). Se estudió la estructura electrónica de nanocintas armchair de estaneno y estaneno fluorado. En el caso del estaneno, encontramos que la brecha de energía o band gap oscila con el ancho de la nanocinta debido a condiciones de cuantización. También estudiamos para nanocintas armchair la distribución de carga en el espacio real, lo que permitió el análisis de la presencia de los estados de borde. Encontramos que para las nanocintas de estaneno, con los anchos de muestras usadas en los cálculos DFT, con inclusión y sin la inclusión del SOC no hay una localización de la carga en los bordes. Al realizar un estudio comparativo con cálculos de enlace fuerte (*tight-binding*), en muestras más anchas, se mostró que existe una localización de la carga en los bordes solo al incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita lo cual es una fuerte indicación de que el estaneno es un aislante topológico. Para el estaneno fluorado encontramos que, la brecha de energía disminuye monótonamente al aumentar el ancho de la nanocinta y tiende a cero si incluimos el SOC. También hay una localización de la carga en los bordes de las nanocintas de estaneno fluorado cuando incluimos el SOC. Incluso para muestras más chicas debido a que el acoplamiento espín-órbita es más fuerte en el estaneno fluorado que en el estaneno. Los resultados muestran que el estaneno fluorado también es un aislante topológico y que la dependencia de brecha de energía con el tamaño de la nanocinta esta asociada a la aparición de posibles estados de borde topológicos los cuales no están condicionados por efectos de tamaño finito.

Palabras clave: TEORÍA DE FUNCIONAL DENSIDAD, GERMANANO, ESTANENO, PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, PROPIEDADES VIBRACIONALES

Abstract

Two dimensional crystals have been given a large amount of attention since the isolation of one atom thick materials in 2004. Several new two-dimensional compounds have been discovered and extensively studied in the last 15 year. In this thesis, I have studied theoretically some of this new crystals, for example graphene, germanene, germanane, fluorinated germanene, stanene and fluorinated stanene.

On the theoretical side, I have extensively used Density Functional Theory (DFT) in these simple materials because the present implementations of DFT have a predictive level of accuracy.

We start the discussion of our results in the third chapter with the study of adsorption and diffusion of small fluorine clusters on graphene performed by using Density Functional Theory (DFT). We considered the adsorption of fluorine atoms on one side of the graphene sheet (cis-clusters) or at both sides (trans-clusters). Several possible positions of the fluorine atoms were considered to find the most energetically favorable configuration, and its different stable and metastable magnetic states were investigated. The energy barriers for the diffusion of fluorine atoms were also calculated by using the Nudged Elastic Band (NEB) method for both cis-clusters and trans-clusters [J. Rivera-Julio, and A.D. Hernández-Nieves. *Journal of Low Temperature Physics*. 179: 3-8, (2015)].

In the fourth chapter, we study the electronic and vibrational properties of germanane and fluorinated germanene within Density Functional Theory (DFT) and Density Functional Perturbation Theory (DFPT) frameworks. Different structural configurations of germanane and fluorinated germanene are investigated. The energy difference between the different configurations are consistently smaller than the energy of thermal fluctuations for all the analyzed DFT functionals LDA, GGA, and hybrid functionals, which implies that, in principle, it is possible to find these different configurations in different regions of the sample as minority phases or local defects. We calculate the Raman and infrared spectra for these configurations by using ab initio calculations and compare it with the available experimental spectra for germanane. Our results show the presence of minority phases compatible with the configurations analyzed in this work [J. Rivera-Julio. et al, *Journal of*

Physics Condensed Matter, 31(7) p.075301 (2018)]. As these low energy configurations are metastable, the present work shows that the synthesis of these energy competing phases is feasible by selectively changing the synthesis conditions, which is an opportunity to expand in this way the availability of new two-dimensional compounds.

In the last part of the thesis, we investigated the topological properties of stanene and fluorinated stanene by including spin-orbit coupling effect in DFT calculations. We have studied the electronic structure of armchair stanene and fluorinated stanene nanoribbons. In the case of stanene, we found that the band gap oscillates with the width of the nanoribbon due to the quantization condition. We also studied for small armchair nanoribbons the charge distribution in real space, which allows the observation of edges states. We found that for the small sizes that are treatable by DFT calculations there is no charge localization at the edges in stanene nanoribbons, in both cases with and without including SOC. However, in larger samples and using tight-binding calculations we predict localization of charge at the edges only when spin-orbit coupling is included. Which is a strong indication that stanene is a topological insulator.

We found that for fluorinated stanene the band gap decreases monotonically with increasing width and tend to zero if we included the SOC. There is charge localization at the edges in fluorinated stanene nanoribbons when we include the SOC. The results show that fluorinated stanene is a Topological Insulator and we found an interesting dependence of the gap with the size of the nanoribbon. This behavior is different from stanene armchair nanoribbons because the SOC is stronger in fluorinated stanene in comparison with stanene.

Keywords: DENSITY FUNCTIONAL THEORY, GERMANANE, STANENE, ELECTRONIC PROPERTIES, VIBRATIONAL PROPERTIES

Nederlandstalige Abstract

Tweedimensionale kristallen hebben veel aandacht gekregen sinds de isolatie van één atoom dikke materialen in 2004. Er zijn de afgelopen 15 jaar verschillende nieuwe tweedimensionale samengestelde materialen ontdekt en uitgebreid bestudeerd. In dit proefschrift hebben we een aantal van deze nieuwe kristallen theoretisch bestudeerd, zoals grafeen, germaneen, germanaan, gefluoreerd germaneen, staneen en gefluoreerd staneen.

Op theoretisch gebied hebben we de Density Functional Theory (DFT) uitgebreid gebruikt in onze berekeningen omdat in deze eenvoudige materialen de huidige implementatie van DFT een voorspellend nauwkeurigheidsniveau heeft.

We beginnen onze discussie in het derde hoofdstuk met de studie van adsorptie en diffusie van kleine fluorclusters op grafeen, uitgevoerd met behulp van DFT.

We hebben gekeken naar de adsorptie van fluoratomen aan één kant van het grafeenvlak (cis-lusters) of aan beide kanten (trans-clusters). Verschillende mogelijke posities van de fluoratomen werden beschouwd als de meest energetisch gunstige configuratie, en de verschillende stabiele en metastabiele magnetische toestanden ervan werden onderzocht. De energie barrières voor de diffusie van fluoratomen werden ook berekend met behulp van de Nudged Elastic Band (NEB) methode voor zowel cis-clusters als trans-clusters [**J. Rivera-Julio**, and A.D. Hernández-Nieves. *Journal of Low Temperature Physics*. 179: 3-8, (2015)].

In het vierde hoofdstuk bestuderen we de elektronische en vibratie-eigenschappen van germanaan en gefluoreerd germaneen binnen Density Functional Theory (DFT) en Density Functional Perturbation Theory (DFPT). Verschillende structurele configuraties van germanaan en gefluoreerd germaneen worden onderzocht. Het energieverval tussen de verschillende configuraties is consistent kleiner dan de energie van thermische fluctuaties voor alle geanalyseerde DFT-functionals LDA, GGA en hybride functionals, wat inhoudt dat het in principe mogelijk is om deze verschillende configuraties te vinden in verschillende regio's van het monster als minderheidsfasen of lokale defecten.

We berekenen de Raman en infraroodspectra voor deze configuraties met behulp van ab initio-berekeningen en vergelijken deze met beschikbare experimentele

spectra voor germanaan. Onze resultaten tonen de aanwezigheid aan van minderheidsfasen die compatibel zijn met de configuraties die in dit werk zijn geanalyseerd. Aangezien deze configuraties met lage energie metastabiel zijn, laat het huidige werk zien dat de synthese van deze fasen haalbaar is door de syntheseomstandigheden selectief te veranderen, wat een kans is om op deze manier de beschikbaarheid van nieuwe tweedimensionale verbindingen uit te breiden. [J. Rivera-Julio. et al, Journal of Physics Condensed Matter, 31(7) p.075301 (2018)].

In het laatste deel van het proefschrift hebben we de topologische eigenschappen van staneen en gefluoreerd staneen onderzocht met behulp van spin-baan koppelingseffecten opgenomen in DFT berekeningen. We hebben de elektronische structuur van 'armchair' staneen en gefluoreerde stanene nanoribbons bestudeerd. In het geval van stanene ontdekten we dat de energy kloof oscilleert met de breedte van de nanoribbon als gevolg van de kwantiseringconditie. Voor kleine 'armchair' nanoribbons hebben we de ladingsverdeling in de reële ruimte bestudeerd, wat de observatie van de rand toestanden mogelijk maakt. We ontdekten dat er voor nare nanoribbons die berekenbaar zijn met DFT geen ladingslokalisatie aan de randen zowel met als zonder de SOC. Echter, tight-binding berekeningen in grotere monsters laten een lokalisatie van de lading aan de randen zien alleen als de spin-baan koppeling is inbegrepen. Dat is een sterke aanwijzing dat staneen een topologische isolator is.

We ontdekten dat voor gefluoreerd staneen de energiekloof monotoon afneemt met toenemende breedte en de neiging heeft om nul te zijn aanwezigheid van SOC. Er is een ladingslokalisatie aan de randen in gefluoreerde staneen nanoribbons wanneer we de SOC opnemen. Dit gedrag verschilt van nanoribbons van 'armchair' stanene omdat de SOC sterker is in gefluoreerd stanene in vergelijking met staneen.

Capítulo 1

Materiales 2D o sistemas de baja dimensionalidad.

1.1. Introducción general

El aislamiento del grafeno, el primer material 2D, en el 2004 [27] despertó un gran interés en este campo de la física aunque ya se había venido investigando teóricamente desde hace 50 años. El grafeno presenta un sinnúmero de propiedades las cuales han sido reportadas en muchos artículos [28, 29]. La paradoja de Klein [30] y el efecto Hall cuántico [31–33] son consecuencias de sus propiedades. El grafeno posee un arreglo estructural de átomos tipo panal de abejas y una relación de dispersión electrónica única con una estructura de bandas lineal en el nivel de Fermi (ver Figura 1.1 (a)). Esta estructura de bandas a baja energía, la cual es responsable de las propiedades electrónicas reportadas [1, 2, 34], involucra dos conos de Dirac equivalentes característicos localizados alrededor de los puntos K y K' en las equinas de su zona de Brillouin hexagonal [1, 2] (ver Figura 1.1 (b)).

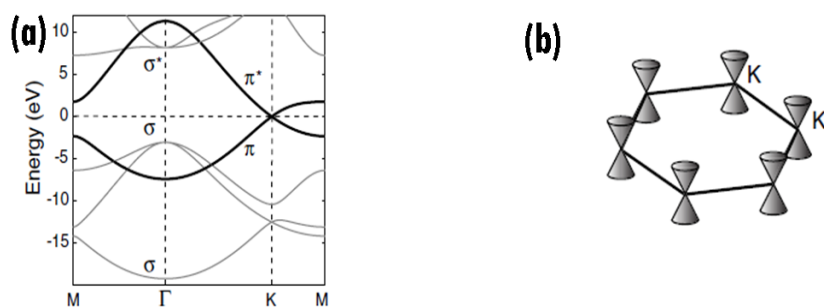


Figura 1.1: (a) Estructura de bandas del grafeno. El cero de energía corresponde al nivel de Fermi. (b) Conos de Dirac característicos de la estructura de bandas a baja energía localizados en los puntos de alta simetría (puntos K y K') de la zona de Brillouin hexagonal del grafeno [1, 2].

Las dificultades presentadas en algunas aplicaciones por la ausencia de un gap de energía en el grafeno hicieron que se pusiera atención en el estudio de las nanocintas [4, 35], las cuales forman un sistema de baja dimensionalidad que es usado para la fabricación de nano circuitos o como interconector [3]. Los tipos de nanocintas más consideradas son las de borde armchair y zigzag (ver Figura 1.2 (a)), las cuales son más estables que otras formas de borde [36]. El tipo de borde en las nanocintas es muy importante ya que determina su estructura electrónica y en algunos casos exhiben inusuales propiedades de polarización de espín [37].

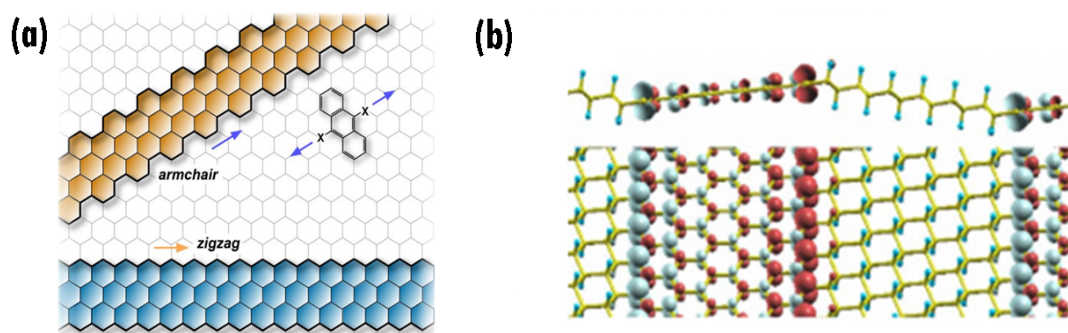


Figura 1.2: (a) Esquema de nanocintas para el grafeno: Nanocintas de grafeno con bordes armchair (naranja) o bordes zigzag (Azul) [3]. (b) Gráfica tridimensional de la densidad de espín ($\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$) en las juntas de nanocintas tipo zigzag de grafeno/grafano en el estado metaestable ferromagnético. La magnetización está casi completamente localizada en la nanocinta de grafeno, y los bordes de las nanocintas de grafeno están ligeramente magnetizadas. La región con densidad de espín positiva es representada en rojo y la región con densidad de espín negativa es representada en azul. Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 0,02e/\text{\AA}^3$, donde e es la carga del electrón [4].

De acuerdo con recientes estudios experimentales algunas nanocintas muestran brechas de energía dependiendo de su tamaño [38]. Así mismo cálculos *ab initio* mostraron que algunas nanocintas de grafeno tipo zigzag son magnéticas [4], ver Figura 1.2 (b). La existencia de gap en algunas de estas nanocintas las hacen potencialmente útiles en estructuras para la aplicación como semiconductores [37].

Otra forma simple de cambiar y sintonizar las propiedades electrónicas y magnéticas en el grafeno es por medio de la adsorción de átomos y moléculas sobre éste [29]. Resulta trascendental entender cómo los átomos se arreglan sobre el grafeno a bajas concentraciones de adsorbatos y como van cambiando las propiedades del grafeno.

Estudios teóricos y experimentales muestran que la adsorción de un átomo de hidrógeno hace que se de una magnetización en donde el espín total está determinado por un imbalance entre las dos subredes que forman el grafeno. Como se puede ver en la Figura 1.3 (a), un adsorbato de H sobre un átomo de C perteneciente a una subred del grafeno induce una magnetización sobre los átomos de carbono

pertenecientes a la otra subred [5, 39, 40].

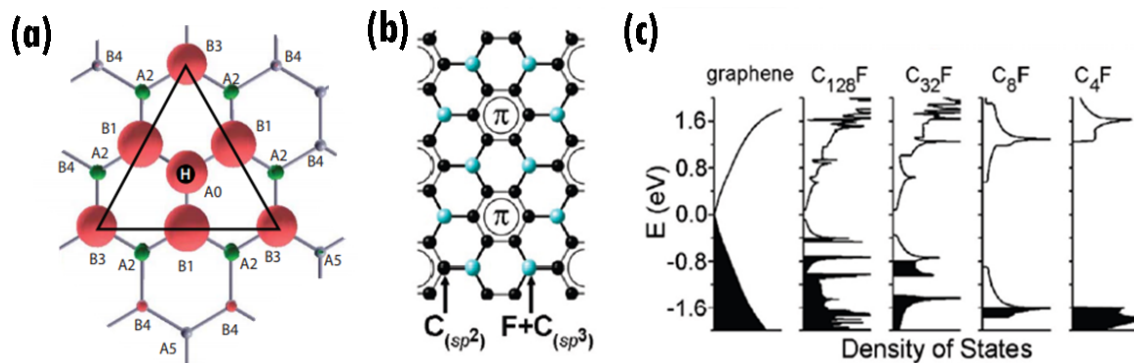


Figura 1.3: (a) Vista superior de la densidad de espín alrededor de un átomo de hidrógeno cuando se enlaza en el grafeno. La estructura tipo panal de abejas del grafeno es formada por dos subredes (A y B), Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en verde [5]. (b) Esquema de la configuración C_4F para una cobertura de 25 % de átomos de flúor [6] (c) Densidad de estados total para diferentes coberturas de grafeno fluorinado [6].

Es por esto que algunos estudios se enfocaron en el análisis de pequeños clusters y de átomos aislados adsorbidos sobre grafeno tratando de entender las propiedades electrónicas y magnéticas de estos sistemas [41–45], donde el caso de clusters y átomos de hidrógeno ha sido el mejor estudiado [45–47].

En la síntesis de grafeno con cobertura de H, F y O los experimentos recientes relacionados a la adsorción de flúor sobre grafeno son más escasos en comparación con hidrógeno, donde la configuración más estable detectada es C_4F . Como se muestra en la Figura 1.3 (b) un flúor rodeado de tres átomos vecinos de carbono modifica las propiedades electrónicas del grafeno por introducción de centros de dispersión lo cual lleva a la aparición de brechas de energía en la densidad de estados provocando una reducción en la conductividad (ver Figura 1.3 (c)) [6].

Por otra parte este enorme interés despertado por las propiedades del grafeno motivó la búsqueda y exploración de materiales 2D alternativos [48] que permitieran mejoras de dichas propiedades y explorar más allá de estas estableciendo nuevas perspectivas y desafíos.

Una amplia variedad de materiales puede ser crecida como nanomateriales 2D y pueden ser compuestos por uno o varios elementos. Los nanomateriales 2D usualmente tienen nombres terminados en 'eno', donde su etimología viene precisamente del tipo de alquenos [49] con hibridación sp^2 . Por ejemplo, los elementos del grupo IV como Si, Ge y Sn, forman estructuras 2D conocidas como siliceno, germaneno y estaneno. Elementos cuyas propiedades electrónicas son parecidas a las del grafeno [48]. Los principales estudios en estos sistemas 2D se han dado en el siliceno,

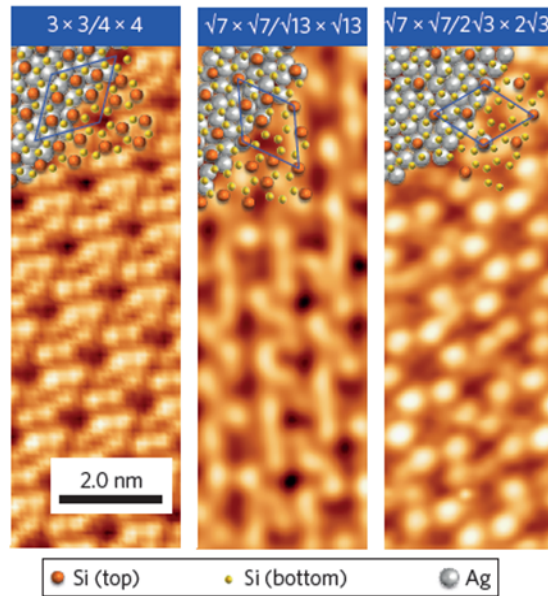


Figura 1.4: Imágenes de crecimiento epitaxial de siliceno sobre la superficie de Ag(111). Las imágenes STM de siliceno sobre Ag(111) muestran múltiples fases. Las topografías STM de tres fases mayoritarias, $3 \times 3/4 \times 4$, $\sqrt{7} \times \sqrt{7}/\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ y $\sqrt{7} \times \sqrt{7}/2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$, son acompañadas con el modelo atómico estructural [7].

llegando a ser uno de los precursores de los nuevos materiales 2D [7].

Experimentalmente el crecimiento del siliceno se ha dado por epitaxia sobre sustratos metálicos, como lo muestra la Figura 1.4, donde imágenes de microscopía de tunelamiento de barrido STM (*scanning tunneling microscope*) sobre el siliceno son complementados con geometrías de diferentes superficies propuestas a partir de cálculo de primeros principios [7].

Así como en el grafeno, los átomos en este tipo de materiales pueden ser vistos como estructuras de panal de abejas donde ambas subredes A y B no están exactamente en el mismo plano. En estos nuevos materiales 2D las dos subredes se encuentran desplazadas en dirección perpendicular al plano atómico formando una estructura llamada *low buckled*, ver Figura 1.5 (a).

Seguido del siliceno varios estudios basados en STM han detallado los arreglos atómicos de las fases de germaneno sobre varios sustratos, así como también el crecimiento epitaxial de estaneno sobre sustratos como el Te_3Bi_2 , ver Figuras 1.5 (b) [7]. Más recientemente la epitaxia de hojas 2D de boro, borofene, con un carácter metálico y fosforene con un carácter semiconductor fueron reportados, respectivamente sobre Ag y Au, extendiendo así la realización de los sistemas 2D más allá del grupo IV [7].

Para estos materiales 2D, una forma de incrementar la estabilidad ante ciertos sustratos o ambientes y de modificar sus propiedades topológicas es por medio de la funcionalización química [8, 50] (ver Figuras 1.5 (b) y (c)), ya que los adsorbidos ligados al sistema 2D se acoplan directamente sobre los orbitales p_z que están

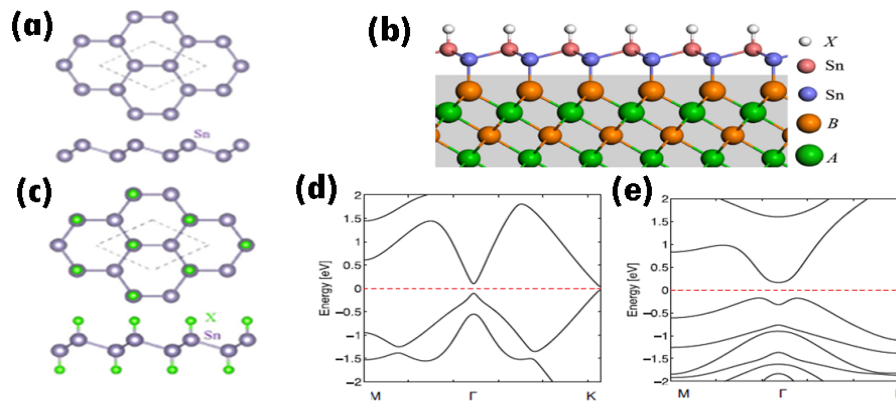


Figura 1.5: (a) Estructura de estaneno optimizada del tipo *low buckled* (LB). Las líneas segmentadas indican la celda unidad. (b) Vista lateral estructura cristalina para el estaneno crecido sobre AB(111)-B, donde A = Pb, Sr, Ba, y B = Se, Te. Los átomos de la capa superior e inferior de Sn son representados por esferas de diferentes colores. Los átomos superiores de Sn en el estaneno son decorados por el grupo funcional químico X (X = H, F, Cl, Br, I, etc.). (c) Estructura geométrica del estaneno funcionalizado, X representa el grupo funcional químico. (d) Esquema de bandas de energía para el estaneno. (e) Esquema de bandas de energía para el estaneno funcionalizado. Se abre una brecha de energía en el punto K debido a los átomos adsorbidos que saturan los estados p_z [8, 9].

desocupados [51] los cuales son más fácilmente afectados ante la interacción con sustratos [52]. La funcionalización química puede inducir un cambio en las propiedades electrónicas y por tanto tiene una fuerte influencia en las propiedades del sistema 2D, dependiendo del tipo de átomo funcionalizado [53]. La saturación de los estados p_z , debido al átomo adsorbido, abre una brecha de energía en los puntos K y K' y destruyen la física de bajas energías asociada a los orbitales π . Así la física de bajas energías está determinada entonces por los orbitales σ en el punto Γ , ver Figuras 1.5 (d) y (e).

Además existe la posibilidad de que durante la obtención experimental del material 2D funcionalizado no se obtenga una fase uniforme en el 100% de la muestra [54, 55], lo que ha motivado el estudio teórico de posibles fases metaestables con energías muy cercanas entre sí [18, 56]. Lo cual será abordado en el Cap. 4 de la tesis.

El primer reporte de estos sistemas 2D funcionalizados, obtenido experimentalmente, fue el grafeno hidrogenado o grafano, el cual modifica la propiedad de alta conductividad del grafeno prístino convirtiéndolo en un sistema aislante [55]. Luego se obtuvo el grafeno fluorinado o fluorografeno, el cual presenta propiedades ópticas y electrónicas diferentes a las del grafeno, siendo prometedor su uso en capas aislantes o barreras de tunelamiento en heteroestructuras basadas en grafeno [57]. Posteriormente el germaneno hidrogenado o germanano, ver Figura 1.6 (a), fue obtenido de forma experimental, por exfoliación química, este material posee un incremento en la movilidad de portadores, siendo cinco veces mayor con respecto al sistema formado por el Ge en el volumen [10].

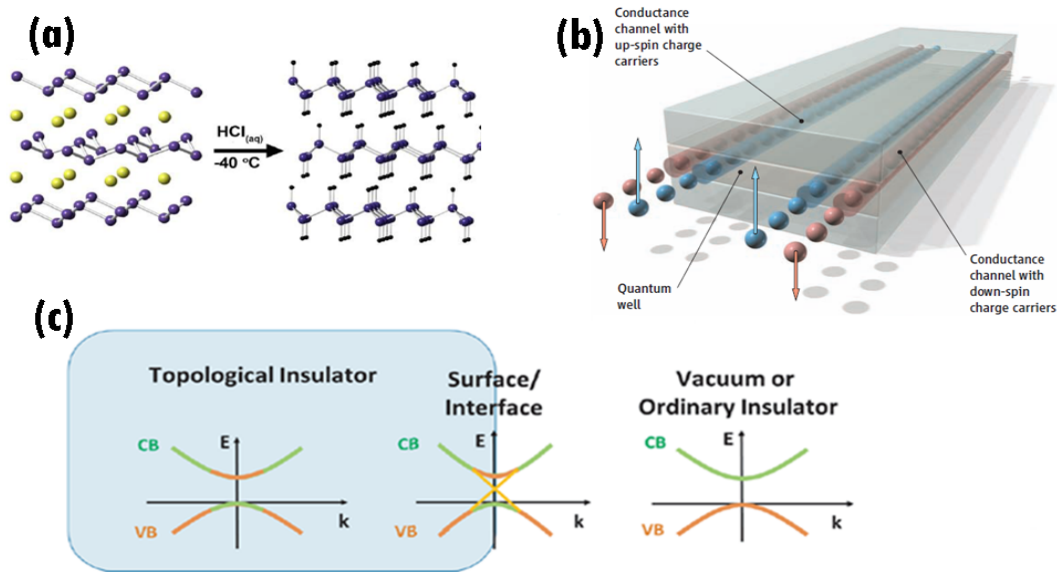


Figura 1.6: (a) Ilustración esquemática de la síntesis del GeH , por deintercalación topotáctica de la fase $\beta - CaGe_2$ en una solución acuosa de HCl a $-40^\circ C$ para obtener finalmente el sistema 2D funcionalizado GeH [10]. (b) Esquema de canales de borde de espín-polarizados en un sistema de QSH (*quantum spin Hall insulator*) [11]. (c) Ilustración de un aislante topológico (TI) donde la muestra se representa con la región azul. Comparado con un aislante ordinario o región vacía en este caso (derecha) donde la banda de conducción (CB, en verde) y la banda de valencia (VB, en naranja) es separada por una brecha de energía. La inversión entre CB y VB en un TI (izquierda) conlleva a la aparición de los estados de conducción en la superficie del material (en amarillo). [12].

Un aumento de la masa en los elementos del grupo IV como en el Ge y el Sn con respecto al siliceno o grafeno, incrementa el *buckling* en la estructura. Estudios previos muestran que esto provoca un aumento en la contribución del acoplamiento espín-órbita (SOC) [7, 58].

Cuando una fuerte contribución del acoplamiento espín-órbita es incluido aparece en uno de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin una brecha de energía en la estructura de bandas del sistema en el *bulk* y la fase topológica asociada conlleva a que se visualicen estados de borde en la relación de dispersión electrónica del sistema en la superficie (ver Figuras 1.6 (b) y (c)) [11, 32]. Es decir, la fuerte contribución del SOC lleva a los sistemas 2D a ser Aislantes Topológicos (TI) basados en el efecto Hall cuántico de espín (QSH) [12, 31]. Por tanto el material se caracteriza por ser un aislante en el *bulk* y conductor en la superficie (ver Figura 1.6 (c)) con estados de borde helicoidales protegidos contra la retrodispersión por simetría de reversión temporal [32, 59]. Así estos nuevos sistemas 2D comparten la misma física de Dirac del grafeno. En el cual el material 2D es semimetal sin SOC pero además llega a ser Aislante Topológico cuando el SOC es incluido [31, 32]. En estos sistemas de QSH 2D funcionalizados el gap de energía es mayor de 0.3eV y perdura a temperatura ambiente [7, 8] (En el grafeno se tiene el mismo efecto pero el gap del *bulk* es del orden del micro eV).

El análisis de la estructura de bandas del sistema 2D en su fase topológica no trivial es una característica fundamental que será utilizada en la tesis para estudiar los nuevos sistemas TI 2D en el marco del DFT.

En su fase topológica no trivial (TI) estos sistemas presentan una inversión de niveles de energía con respecto a su orden natural alrededor de los puntos de alta simetría de la zona de Brillouin (ver Figura 1.6 (c)) [12]. Por tanto la funcionalización química también proporciona un grado adicional de libertad a los estados topológicos, pues a diferencia del sistema sin decorar donde la física está plenamente determinada por los orbitales π , la funcionalización química de los orbitales π , haría que su estado de QSH esté sintonizado por los orbitales σ [7–9, 50]. El nuevo QSH derivado de los orbitales σ tiene algunas ventajas, como por ejemplo mayor estabilidad del sistema en su interacción con sustratos entre otros. Esta topología sintonizable podría proporcionar un cambio en la electrónica donde el estado lógico estaría dictado por la transición de fase topológica [7, 9].

Como se ha mencionado anteriormente hay muchas razones por las cuales se ha trabajado en el crecimiento y en el diseño de materiales basados en los sistemas 2D [48, 60], lo cual involucra el control de las propiedades electrónicas, magnéticas y los efectos de confinamiento [61]. Es por esto que en esta tesis estudiamos algunos de estos materiales 2D o sistemas de baja dimensionalidad tratando de contribuir en la identificación, producción y caracterización de estos. Ya que tienen un potencial enorme en futuras aplicaciones tecnológicas.

1.2. Organización de la tesis

La actual investigación contribuye al estudio de las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de materiales 2D tales como el germaneno, germanano, grafeno fluorinado, germaneno fluorinado, estaneno y estaneno fluorinado a través de cálculos de primeros principios basados en la Teoría de la Funcional Densidad. Además, la tesis aborda aspectos de interés como lo es la caracterización de clusters de flúor sobre grafeno, la caracterización de germaneno fluorinado y germanano a partir del cálculo de fonones y el análisis del comportamiento topológico de nanocintas de estaneno y estaneno fluorinado.

Por medio del modelado de estos sistemas de baja dimensionalidad utilizando la Teoría de la Funcional Densidad se pretendió reproducir de manera fidedigna sus propiedades y estudiarlas.

Para mostrar todo lo abordado durante este trabajo de investigación la organización que planteamos en el manuscrito es la siguiente:

1. Un estudio de las propiedades electrónicas y magnéticas de pequeños clusters

cis (del mismo lado) y trans (lados opuestos) de átomos de flúor sobre grafeno considerando dímeros y trímeros de flúor bajo diferentes configuraciones con el fin de identificar cuáles son las configuraciones energéticamente más favorables. En esta parte mostramos cual es la diferencia de energía entre estas configuraciones y cual es el origen de su magnetismo, si son magnéticas. Además identificamos en el caso de dímeros cual es la barrera de energía entre estas diferentes configuraciones. Capítulo 3.

2. Un estudio por medio de la Teoría de la Funcional Densidad Perturbada de las propiedades vibracionales del germanano y germaneno fluorinado. En esta parte inicialmente se muestra el cálculo de varias configuraciones geométricas donde se contrasta la diferencia de energía entre estas, obteniendo la configuración de más baja energía en ambos casos (germanano y germaneno fluorinado). Además se verificó la estabilidad dinámica para dichas configuraciones así como la relación de dispersión fonónica. Los resultados obtenidos se compararon con datos experimentales de espectroscopía Raman y de Infrarojo. Capítulo 4.
3. Un estudio por medio de la Teoría de la Funcional Densidad teniendo en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita del comportamiento electrónico de las nanocintas de estaneno y estaneno fluorinado tipo armchair. En esta parte se muestran los cálculos de estructura de bandas y la distribución de carga en el espacio real, además bajo la perspectiva de dichos cálculos se muestra las diferencias entre las contribuciones asociadas al término de acoplamiento espín-órbita (comportamiento topológico) y a efectos de cuantización en el espacio recíproco. Capítulo 5.

Capítulo 2

Métodos numéricos

2.1. Descripción cuántica del sistema en estudio

Los sistemas a estudiar en este trabajo, dímeros y trímeros de flúor sobre grafeno, germanano, germaneno fluorado, estaneno y estaneno fluorado, son sistemas de muchos cuerpos debido a que están constituidos por muchos electrones y núcleos cuyos movimientos se encuentran acoplados por la interacción coulombiana entre ellos. Por tanto, es necesario resolver un problema mecánico-cuántico. Existen métodos capaces de describir estos sistemas con resultados muy satisfactorios, como los métodos ab-initio o de primeros principios, que no incluyen ningún parámetro empírico en sus ecuaciones.

El Hamiltoniano que describe un sistema de muchos cuerpos constituido por N_e electrones y N_i núcleos está conformado por la energía cinética de todas las partículas en este sistema y por sus energías de interacción:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde m es la masa del electrón, M_I y Z_I son respectivamente, la masa y el número atómico del núcleo I y \mathbf{R}_I y \mathbf{r}_i son las coordenadas respectivas del núcleo I y el electrón i . El primero y segundo término son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto términos representan la repulsión coulombiana entre núcleo-núcleo y electrón-electrón, respectivamente. El último término corresponde a la atracción coulombiana entre núcleos y electrones.

En principio, todas las propiedades del estado fundamental del sistema de N_e electrones y N_i núcleos se pueden determinar solucionando la ecuación de Schrö-

dingier independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.2)$$

donde $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ es la función de onda del sistema de N_e electrones y N_i núcleos y E es la energía total del sistema.

Debido a su complejidad no es posible resolver directamente la Ecuación 2.2. El principal inconveniente para solucionar el problema es que se está tratando con un sistema compuesto de muchas partículas interactuantes entre sí y por lo tanto, la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos, ya que existen correlaciones coulombianas que mezclan o acoplan las coordenadas. Es decir, la Ecuación 2.2 no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Un primer paso con el objetivo de simplificar el problema es introducir la aproximación de Born-Oppenheimer.

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación permite simplificar la solución de la Ecuación 2.2, desacoplando los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema considerado. La aproximación de Born-Oppenheimer, se justifica en el hecho de que los electrones y los núcleos tienen masas muy distintas. La masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos y por ende se mueven mucho más rápido que los núcleos, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos. En este sentido, se supone que los núcleos permanecen en un estado estacionario, lo que permite describir el sistema electrónico en presencia de un potencial externo v_{ext} debido a la interacción coulombiana con los núcleos [62].

Dentro de esta aproximación, la función de onda ($\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$) se puede desacoplar en la forma:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\chi(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.3)$$

donde $\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ es la función de onda electrónica y $\chi(\{\mathbf{R}_I\})$ es la función de onda de los núcleos. La función de onda electrónica es solo función de $\{\mathbf{r}_i\}$, con las coordenadas $\{\mathbf{R}_I\}$ como parámetros, lo que supone que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial creado por los núcleos estacionarios. De manera que la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una configuración estática de los núcleos:

$$\hat{H}_e\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\})\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.4)$$

donde el hamiltoniano para el sistema electrónico, viene dado por la expresión:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.5)$$

El hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos en el campo promedio generado por los electrones ($\langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle$), se expresa de la forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle \\ &= \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

con

$$U(\{\mathbf{R}_I\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle \quad (2.7)$$

donde la función $U(\{\mathbf{R}_I\})$ representa una superficie de energía potencial. Es decir, en la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos presentan un movimiento independiente de los electrones, siguiendo la superficie de energía potencial dada por la Ecuación 2.7, que se obtiene al resolver el problema electrónico (Ecuación 2.4). La dificultad para resolver el problema electrónico está en el gran número de grados de libertad presentes y en la interacción entre los electrones individuales. Sin embargo, se abordará la solución de este problema empleando el formalismo de la Teoría de la Funcional densidad (Density Funcional Theory, DFT) [63, 64], el cual es uno de los métodos ab-initio más usados actualmente para el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos, superficies y sus interacciones.

2.2. Teoría de la Funcional Densidad

Para resolver la ecuación electrónica 2.4, se usa la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ en vez de funciones de onda polieletrónicas usada por métodos como el de Hartree-Fock. La densidad electrónica depende de las tres variables espaciales (x, y, z), mientras que las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables para cada uno de los N_e electrones del sistema. Esta reducción en el número de variables de la función que se maneja en el proceso de cálculo se reflejará en una considerable reducción del tiempo de cómputo. El fundamento de la teoría del funcional de la densidad se establece con los trabajos realizados por Hohenberg-Kohn (1964) [63] y Kohn-Sham (1965) [64].

2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El trabajo de Hohenberg-Kohn se sintetiza en dos teoremas:

Teorema 1.

Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base, $\rho(\mathbf{r})$, de un sistema de muchos electrones y el potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$.

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

Colorario.

El valor esperado de cualquier observable del estado base es un funcional único de la densidad electrónica del estado base. Esto es, $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$.

Esto garantiza que las propiedades del estado base de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo, son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

Teorema 2.

Sea \hat{O} el operador hamiltoniano \hat{H} , el funcional de energía total del estado base $E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ tiene la forma:

$$E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.8)$$

donde $\hat{F}_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ es universal para todo sistema de muchos electrones. El valor mínimo del funcional $E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo v_{ext} .

En estos teoremas, se observa que conociendo la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, $\rho(\mathbf{r})$, correspondiente a un potencial externo particular, $v_{ext}(\mathbf{r})$, se tendrá un conocimiento completo del sólido cristalino en dicho estado. Esto llevó, posteriormente, a Kohn y Sham a idear un método práctico para calcular la densidad electrónica del estado fundamental del sólido y consecuentemente, la energía total del sistema.

2.2.2. Método de Kohn-Sham

En el desarrollo del método, los autores hacen una suposición principal: *para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado fundamental coincide con la del sistema interactuante.* Luego proponen la idea de reemplazar la energía cinética de los electrones interactuantes por la del sistema equivalente no interactuante o sistema de referencia. Esto lo logran reescribiendo el funcional universal, de Hohenberg-Kohn, $\hat{F}_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, obteniendo un funcional de energía total de Kohn-Sham, del cual no se conoce su forma funcional exacta, pero los teoremas de Hohenberg-Kohn, garantizan su existencia [64]:

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.9)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica que minimiza $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$, $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía cinética de los electrones en el sistema no interactuante, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía asociado al potencial de Hartree (repulsión coulombiana entre electrones), $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía asociado al potencial externo (interacción núcleo-electrón) y $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio y correlación, el cual incluye todas las contribuciones a la energía que no están incluidas en los términos anteriores, y se puede expresar como la suma del funcional de energía de intercambio y el funcional de energía de correlación. El efecto de correlación (los efectos de un electrón sobre los otros) que tienen espín diferente, dado a que dos electrones con diferente espín pueden ocupar el mismo orbital pero debido a que tienen la misma carga negativa hay una repulsión coulombiana entre ellos. La energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli, lo cual es equivalente a la naturaleza antisimétrica de la función de onda con respecto al intercambio de coordenadas de cualquiera de dos electrones, es por esto que debe existir una separación espacial entre dos electrones con espines paralelos para impedir que sean encontrados en el mismo estado cuántico. La energía de intercambio exacta remueve la auto interacción incluida en la energía de Hartree [65].

El valor mínimo del funcional de energía total de Kohn-Sham, $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$, corresponde a la energía total del sistema en el estado fundamental. Los orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$ que minimizan el funcional de energía total corresponden a las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

donde $v_H(\mathbf{r})$ es el potencial de Hartree y $v_{xc}(\mathbf{r})$ el potencial de intercambio y correlación. Estas ecuaciones son un procedimiento práctico para obtener la densidad electrónica del estado fundamental, dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los otros electrones y a los iones. Es decir, que en lugar de resolver una ecuación acoplada de muchos electrones se deben solucionar N_e ecuaciones desacopladas de la forma 2.10.

2.2.3. Aproximaciones para E_{xc} : LDA y GGA

La primera aproximación para el funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, fue formulada en los trabajos iniciales de DFT [63] y supone que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar a $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ localmente como la de un gas homogéneo de electrones; por esto es conocida como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation (LDA)), y cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.12)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme $\rho(\mathbf{r})$. El esquema LDA utilizado comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac, mientras que para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger para el gas homogéneo [66]. A pesar de ser una aproximación bastante fuerte teniendo en cuenta las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos casos los resultados concuerdan relativamente bien con los experimentos. Se ha encontrado que predice constantes de red concordantes con los experimentos para algunos metales, mientras que subestima el valor experimental en semiconductores y aislantes. Para estos últimos materiales, subestima la brecha de energía prohibida y sobreestima la energía de cohesión, con respecto a los valores experimentales [62].

Una manera de mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA, es considerar que la contribución a esta energía no depende sólo de la densidad en un punto, si no que también depende de la variación de la densidad alrededor de este punto. En este sentido, se trata de una aproximación semilocal, conocida como aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation (GGA)). De manera que, el funcional de intercambio y correlación se puede escribir como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en los parámetros estructurales calculados, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del esquema GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas. Algunos de los funcionales $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ más empleados son

los propuestos por Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [67]. En el presente trabajo, se empleó el funcional desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Se ha verificado en este y muchos otros trabajos que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) predice parámetros estructurales en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subestima la brecha de energía prohibida en semiconductores [62]

2.3. Implementación del formalismo DFT

Una vez definida una expresión aproximada para el funcional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, queda por escoger una base particular para expandir los orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$, que permita resolver las ecuaciones correspondientes, Ecuación 2.10. En general, muchos de los sistemas en estado sólido necesitan describirse utilizando condiciones de periodicidad de la red atómica y de los correspondientes potenciales de interacción. Estos sistemas requieren un tipo de funciones que permitan expresar esas periodicidades en una forma simple, así que la expansión en una base formada por ondas planas, es la más adecuada [68]. Por tanto, la función de onda electrónica en un sistema periódico se puede expresar en términos de ondas planas moduladas por una función que contiene las condiciones de periodicidad. Esta inferencia se fundamenta en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa de la forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

donde $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ corresponde a una onda plana con vector de onda \mathbf{k} y $u_i(\mathbf{r})$ es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se expande en un conjunto discreto de ondas planas:

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.15)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria ($V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$), \mathbf{G} son los vectores de la red recíproca ($\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$), con \mathbf{a}_i y \mathbf{b}_j los vectores primitivos de la red cristalina directa y recíproca, respectivamente; los cuales satisfacen la relación $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Sustituyendo la Ecuación 2.14 en la Ecuación 2.15, se obtiene la función de onda electrónica de Kohn- Sham expandida en una base de ondas planas:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.16)$$

donde \mathbf{k} es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y n es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham Ecuación 2.10, como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ef}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right\} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n,\mathbf{k}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}). \quad (2.17)$$

En la práctica, la dimensión del conjunto base de ondas planas en la expansión Ecuación 2.16 se restringe hasta cierto valor máximo de la energía cinética, conocido como energía de corte (E_{cut}), mediante la condición:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.18)$$

La calidad de la base, es decir, el número de ondas planas empleadas en la expansión, se puede controlar y mejorar sistemáticamente aumentando el valor del parámetro de corte E_{cut} , el cual debe ser optimizado para cada sistema.

Además de seleccionar una base adecuada para la expansión de las funciones de onda electrónicas, la integración de puntos \mathbf{k} en la zona de Brillouin (ZB), es un factor fundamental en la exactitud y el costo computacional de los cálculos. En sistemas cristalinos, para determinar cantidades como la densidad de carga, la energía total, la fuerza, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin (ZB); o en la parte irreducible, cuando se consideran las operaciones de simetría del cristal. En la práctica, esta integración se sustituye por una suma ponderada de puntos \mathbf{k} , es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}), \quad (2.19)$$

donde Ω_{ZB} es el volumen de la zona de Brillouin y $w_{\mathbf{k}}$ es el peso ponderado de cada punto \mathbf{k} . En la actualidad existen métodos muy eficientes para la generación de los puntos \mathbf{k} y sus ponderaciones correspondientes. Entre los métodos más empleados se encuentra el propuesto por Monkhorst y Pack (MP) [69]. En este esquema, una malla uniforme de puntos \mathbf{k} se genera a lo largo de cada eje en el espacio recíproco. La malla $\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3}$ se define con tres números enteros N_i ($i = 1, 2, 3$), que especifican el número de divisiones a lo largo de cada eje:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (2.20)$$

donde \mathbf{b}_i son los vectores primitivos del espacio recíproco, y n_i es un número entero que varía entre 1 y N_i . El conjunto de puntos $N_1 \times N_2 \times N_3$ es más simétrico,

y permite asignar un determinado peso a cada punto k de acuerdo al número de imágenes simétricas que éste produzca en la zona de Brillouin [69].

2.3.1. La aproximación del pseudopotencial

Aunque emplear una base de ondas planas es muy práctico, se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región de los cores atómicos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Para solucionar este inconveniente, se acude a la aproximación del pseudopotencial. Esta aproximación se fundamenta en que los

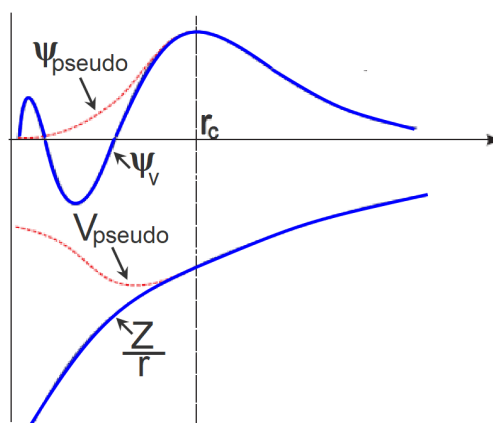


Figura 2.1: Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (línea sólida azul) y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea punteada roja). Para radios mayores que r_c el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudofunción de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio r_c [13, 14].

electrones de core, prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales. Es decir, los electrones internos (de core) se tratan bajo una aproximación de *core congelado*, considerando a estos electrones esencialmente fijos con respecto al núcleo, formando un sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudo-potencial: reemplazar el fuerte potencial iónico ($V \sim Z/r$) por un pseudopotencial más suave (V_{pseudo}). Las funciones de onda de los electrones se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente o pseudofunciones (Ψ_{pseudo}) sobre las que actúa el pseudo-potencial, de manera que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función de onda que incluye explícitamente todos los electrones (*all-electron*). Las pseudofunciones se diferencian de las funciones de onda *all-electron* sólo en el interior de la región cercana al núcleo (core atómico), donde no presentan nodos, como se ilustra en la Figura 2.1. El uso

de pseudofunciones de onda suaves reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas para describir la función de onda electrónica, simplificando el cálculo de la energía total.

En general, para la construcción de un pseudopotencial inicialmente se resuelve la ecuación de Schrodinger radial para el átomo en su configuración de referencia, usualmente el estado fundamental del átomo neutro [62]:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \psi_{nl}(r) + V\psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}(r)\psi_{nl}(r), \quad (2.21)$$

donde n es el número cuántico principal y l es el número cuántico orbital. De la Ecuación 2.21 se obtiene las energías y funciones de onda de los estados electrónicos, donde V es el potencial efectivo. Seguidamente, las funciones de valencia $\psi_{nl}(r)$ se sustituyen en el interior de un cierto radio r_c por las pseudofunciones $\tilde{\psi}_{nl}(r)$, normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En la región externa al radio de corte r_c , la función y la pseudofunción de onda coinciden completamente. Finalmente, se calcula el pseudopotencial apantallado V_{sc} invirtiendo la Ecuación 2.21 empleando las pseudofunciones de onda $\tilde{\psi}_{nl}(r)$ encontradas.

La aproximación de pseudopotencial fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [70]. A partir de entonces se ha desarrollado una variedad de pseudopotenciales más eficientes y adaptables a los distintos métodos teóricos existentes. Algunos de estos pseudopotenciales son los *pseudopotenciales que conservan la norma*, los PAW (*Projector Augmented Wave*) y los *pseudopotenciales ultrasuaves*. Los principales objetivos que se han propuesto en el proceso de construcción de estos pseudopotenciales son [68]:

- Obtener pseudopotenciales tan suaves como sea posible, de manera que permitan la expansión de las pseudofunciones en la menor cantidad posible de ondas planas.
- Lograr pseudopotenciales transferibles, es decir, que el pseudopotencial generado para una configuración atómica particular pueda reproducir correctamente otras configuraciones. Esto garantiza la fiabilidad de los resultados en aplicaciones del estado sólido, donde el potencial cristalino es necesariamente diferente de un potencial atómico.
- Conseguir pseudopotenciales cuya pseudodensidad de carga (la densidad de carga construida con las pseudofunciones) reproduzca la densidad de carga de valencia tan exacta como sea posible.

2.3.1.1. Pseudopotenciales que conservan la norma

Teniendo en cuenta las características anteriores, se construyeron los llamados *pseudopotenciales que conservan la norma* desarrollados principalmente por Hamann y colaboradores [71] y luego refinados por el grupo de Bachelet [72], quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica. En este tipo de pseudopotenciales se destaca la siguiente característica: La pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del core de radio r_c . Dentro del core, la pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales.

2.3.1.2. Pseudopotenciales ultrasuaves

Los pseudopotenciales ultrasuaves surgen como alternativa a los inconvenientes presentados en los pseudopotenciales que conservan la norma, y se construyeron en la década de los 90 por Vanderbilt y colaboradores [73–75]. En estos pseudopo-

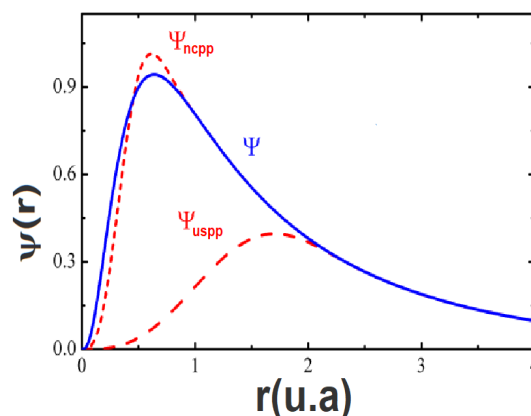


Figura 2.2: Función de onda radial del orbital de valencia $3d$ del níquel (línea continua), y las correspondientes pseudofunciones de onda generadas, usando el método de Troullier-Martins (línea punteada) correspondiente a un pseudopotencial de norma conservada y el método de Vanderbilt (línea a trazos) pseudopotencial ultrasuave [13].

tenciales se elimina la condición de conservar la norma, y consecuentemente, las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas y no se tendría una densidad electrónica completa. Por tal razón, se deben incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción más pobre, respecto a los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho de reducir el número de funciones base entre un 60 % y un 80 % compensa el esfuerzo computacional extra que requiere incluir operadores de aumento de carga. Además, estos pseudopotenciales han demostrado ser muy útiles al tratar sistemas que incluyen estados $3d$, que no tienen estados de core de igual l , haciéndolos muy localizados (por la ausencia de repulsión con los estados del core) y difíciles de simular con ondas planas. Comparados con los pseudopotenciales que conservan la

norma, los pseudopotenciales ultrasuaves producen mejores réplicas de los estados de referencia y son más transferibles para sistemas con orbitales $3d$. Por estas razones éstos pseudopotenciales son ampliamente utilizados en la actualidad, y se han utilizado en la presente tesis.

En la Figura 2.2 se ilustra esta situación para el caso del orbital de valencia $3d$ del átomo de níquel (Ψ). Este orbital está fuertemente localizado y no tiene nodos, lo que significa que va a ser muy difícil conseguir una pseudofunción de onda mucho más suave que este orbital, y que tenga la misma norma. Este caso se presenta cuando se trabaja con pseudopotenciales que conservan la norma (Ψ_{ncpp}). Sin embargo, si se elimina la condición de la conservación de la norma se consigue una pseudofunción de onda mucho más suave (Ψ_{uspp}). Esta es la situación obtenida cuando se trabaja con pseudopotenciales ultrasuaves.

2.3.1.3. Proyector de Ondas Aumentadas (PAW)

La idea es expresar una función de onda de Kohn-Sham para una partícula como una suma de tres contribuciones [65, 76, 77].

$$\psi_n(\vec{r}) = \Psi_{\text{int}} + \Psi_{\text{core}} - \Psi_{\text{net}} = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \psi_n^a(\vec{r}) - \sum_a \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}), \quad (2.22)$$

donde a suma sobre los átomos en la celda unidad. Ψ_{int} , es la parte de valencia representada con una expansión de ondas planas, Ψ_{core} , la parte del *core* la cual es proyectada en una grilla radial centrada en los átomos, Ψ_{net} , la parte de solapamiento la cual es adaptada para obtener la función de onda final, Ψ_{PAW} , es idéntica a la función de onda AE (*all-electron*). Cada una de estas diferentes contribuciones puede ser expresada en un particular conjunto de bases.

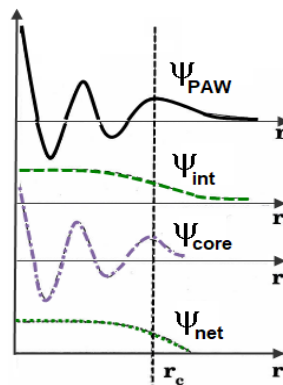


Figura 2.3: Ilustración esquemática de las componentes de onda usadas para la construcción del PAW. Ψ_{int} , es la parte de valencia representada con una expansión de ondas planas, Ψ_{core} , la parte del *core* la cual es proyectada en una grilla radial centrada en los átomos, Ψ_{net} , la parte de solapamiento la cual es adaptada para obtener la función de onda final, Ψ_{PAW} , es idéntica a la función de onda AE (*all-electron*).

Recordemos que la función de onda para una partícula, $(\psi_n(\vec{r}))$, está bien definida en todas partes, en la región intersticial y dentro de la región del *core*, aquí, también se tienen esferas de muffin-tin [62] pero con un comportamiento diferente. La primera contribución, que corresponde a los electrones de valencia, Ψ_{int} en la Figura 2.3, es una pseudofunción la cual es suave y bien definida en todas partes. Esta puede ser expresada en un conjunto base de ondas planas. Es exacta fuera de la región del *core*. La otra pseudofunción, $(\sum_a \psi_n^a(\vec{r}))$, Ψ_{core} en la Figura 2.3, es exacta dentro de la región del *core* pero tiende a cero por fuera de esta. Es una pseudofunción de onda de todos los electrones (AE), del inglés *all-electron*, solamente definida dentro del *core*, oscilante, y es expresada en un conjunto base el cual se obtiene solucionando la ecuación de Schrödinger del átomo.

En ese sentido se denomina una base de ondas parciales (funciones de onda de átomos libres). Bajo ésta descripción a la región dentro del *core* le denominamos también la región de aumento.

La última parte, $(\sum_a \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}))$, Ψ_{net} en la Figura 2.3, es netamente suave dentro de las esferas. Una pseudofunción de onda definida en la región del *core* expresada en una pseudo base de ondas parciales.

Representando cada una de las contribuciones en su propia base de ondas es posible obtener lo que necesitamos. A continuación se pretende dar una idea del método, pero no se dará una completa derivación matemática del PAW, si se quiere profundizar más se puede ver las referencias [76, 77]. La idea inicial es suponer como una suposición verdadera (ansatz) que a la función de onda para una partícula se le puede escribir en la forma dada por la Ecuación 2.23.

$$\psi_n(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \sum_a \sum_i \left(\underbrace{\phi_i^a(\vec{r})}_1 - \underbrace{\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})}_2 \right) \left\langle \underbrace{\tilde{p}_i^a}_3 \middle| \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \right\rangle, \quad (2.23)$$

donde los términos que la componen son: una parte que es la pseudofunción de onda más algo que opera sobre esta misma pseudofunción de onda. Y este operador involucra sumas sobre los átomos en las celdas unidades y una suma sobre los miembros del conjunto base, donde a suma sobre los átomos en las celdas unidades (la región de aumento) e i sobre las funciones bases. En este operador tenemos tres términos que están señalados con los números del 1 al 3, $\phi_i^a(\vec{r})$, $\tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$ y \tilde{p}_i^a . El objetivo es hacer la mejor selección de estas tres cantidades. Por tanto la pseudofunción de onda estará plenamente determinada por la forma como seleccionemos los tres términos anteriores.

El término que involucra la sumatoria en la Ecuación 2.23, es la diferencia entre los orbitales AE (los verdaderos orbitales que queremos encontrar) y los pseudo orbitales. Alternativamente esta diferencia la podemos expresar más concisamente

como un operador de transformación (τ) por un pseudo orbital, el operador (τ) contiene la unidad y una suma de operadores por cada esfera denominados ($\tilde{\tau}_n^a$), ver Ecuación 2.24.

$$\psi_n(\vec{r}) = \underbrace{\left(1 + \sum_a \tilde{\tau}_n^a\right)}_{\tau} \tilde{\psi}_n(\vec{r}). \quad (2.24)$$

No sabemos aún como es la forma de este operador τ , pues depende de la forma como seleccionamos los tres elementos de la Ecuación 2.23, pero la idea es que la función de onda AE viene de una suma de operadores que trabajan sobre las pseudo funciones (orbitales). Si podemos describir las pseudo funciones y podemos conocer cada operador podemos recuperar la función de onda AE.

Para comenzar, primero tenemos que seleccionar ($\phi_i^a(\vec{r})$), la onda parcial AE. Para esto solo interesa su comportamiento dentro de las esferas, por eso el requerimiento es que sean funciones de onda eficientes para la parte oscilante de la función de onda, típicamente tenemos soluciones de átomos aislados [78, 79].

Así mismo se pueden usar los operadores de transformación, que aun no conocemos. Para producir versiones suaves de ondas parciales AE.

$$\phi_i^a(\vec{r}) = (1 + \tilde{\tau}^a) \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Alternativamente, al escoger estas ondas parciales podemos definir los operadores de transformación $\tilde{\tau}^a \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) = \phi_i^a(\vec{r}) - \tilde{\phi}_i^a(\vec{r})$, y se puede hacer la selección de estas pseudo ondas parciales de tal manera que fuera del *core* se escogen idénticas a las ondas parciales AE. Dentro del *core*, se seleccionan de tal forma que sirvan como una base de pseudo funciones de onda dentro de las esferas, De esta forma la pseudofunción de onda puede ser escrita como una pseudo onda parcial.

$$\tilde{\psi}_n(\vec{r}) = \sum_a C_{ni}^a(\vec{r}) \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}), \quad r \in \text{esfera}. \quad (2.26)$$

Ahora para encontrar los coeficientes, ($C_{ni}^a(\vec{r})$), los cuales dependen de $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \rangle$ en la Ecuación 2.23 siendo \tilde{p}_i un operador de proyección, el coeficiente ($C_{ni}^a(\vec{r})$) es el resultado de una función proyección sobre la pseudo función de onda parcial y por eso debemos hacer una selección sobre esta función de proyección.

Hay muchos grados de libertad, aquí todas las selecciones son equivalentes en términos de aproximación, pero ellas no son equivalentes en términos de velocidad del cálculo. Cómo se selecciona este proyector es muy importante en la eficiencia del método y hay selecciones que pueden resultar en un conjunto base muy pequeño y en pseudo funciones de onda que serán muy suaves. Es decir, el arte del PAW es

el de buscar funciones de proyección que dejen la pseudo función de onda lo más suave posible.

Entonces por la definición de la Ecuación 2.23, la suma en i de estos coeficientes multiplicada por la onda parcial permite obtener la función AE:

$$\sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \rangle \phi_i^a(\vec{r}) = \psi_n^a(\vec{r}), \quad (2.27)$$

que son las funciones oscilantes dentro de la esfera expresada como una base de ondas parciales AE.

Además, las pseudofunciones dentro de la esfera expresadas en una base de ondas parciales quedarían:

$$\sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \rangle \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) = \tilde{\psi}_n^a(\vec{r}), \quad (2.28)$$

Si introducimos este ansatz en la Ecuación 2.23 encontramos la Ecuación 2.22, la suma de las tres diferentes configuraciones cada una expresada en su propia.

Desde el punto de vista práctico, después de hacer las elecciones requeridas conocemos los operadores de transformación y podemos remplazar (ψ_n) en las ecuaciones de Kohn-Sham por $(\tau\tilde{\psi}_n)$. Esto nos lleva ecuaciones de Kohn-Sham transformadas, con $(\tilde{\psi}_n)$ desconocida. Resolvemos las ecuaciones para esta $(\tilde{\psi}_n)$, después de lo cual podemos llenar todos los items en el lado derecho de la Ecuación 2.23.

Esto significa que podemos remplazar en la ecuación de Kohn-Sham, la función de onda AE que estamos buscando por algo que es completamente idéntico, es decir, que al introducir los tres términos y arreglar la ecuación de Kohn-Sham se resuelven estos operadores de transformación y se introducen en el Hamiltoniano, así obtenemos algo que transforma la ecuación de Kohn-Sham que tiene una pseudo función de onda desconocida. Finalmente resolvemos la ecuación de Kohn-Sham para esta pseudo función de onda.

La eficiencia del método está en la forma como se seleccione este proyector, diferentes códigos trabajan con diferentes estrategias para escogerlo. Así es como la técnica mezcla los aspectos de la función de onda AE con los de las ondas planas [80]. Los resultados obtenidos con PAW pueden solucionar el problema AE con mucho menor tiempo de cálculo [81].

2.3.1.4. Ciclo autoconsistente

Teniendo una expresión aproximada para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula de Kohn-Sham podemos resolver las ecuaciones asociadas.

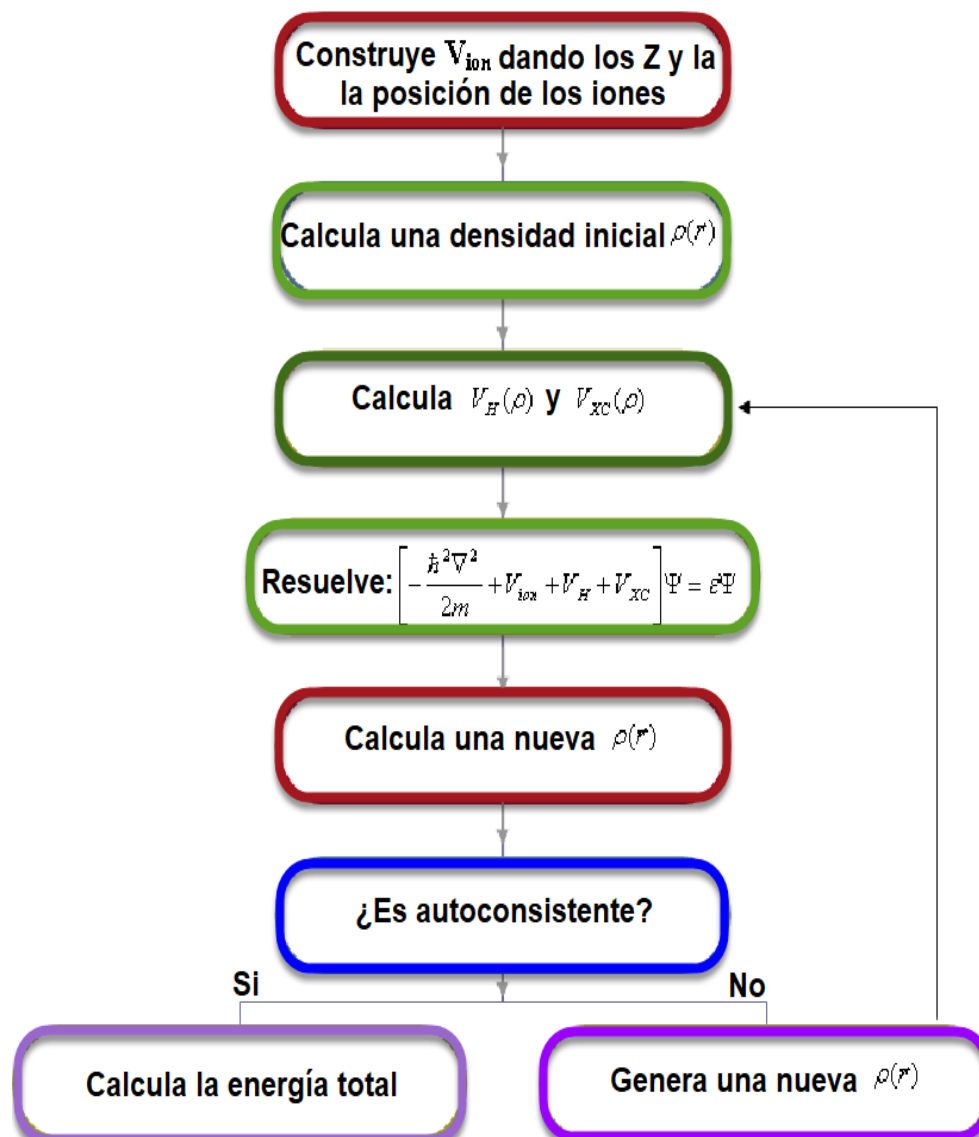


Figura 2.4: Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de energía total mediante DFT [13].

En cálculos basados en DFT, las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla de puntos de muestreo en la zona irreducible de Brillouin y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad de carga. El proceso consiste en fijar una densidad de carga y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible de Brillouin. Esto equivale a resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los estados electrónicos ocupados generan una nueva densidad de carga, la cual produce el potencial electrónico que a su vez es usado para construir las ecuaciones.

De esta manera la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas.

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de flujo en el que se indica, de manera general, los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. Primero se construye el potencial iónico, definiendo los tipos de átomos y sus respectivas posiciones. Se escoge la energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica. Se comparan las densidades electrónicas inicial y la nueva. Si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la nueva densidad para resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham. El proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida en uno de estos ciclos no presenta una variación significativa con respecto a la lograda en el ciclo anterior; con esta última densidad se calcula la energía total.

En la actualidad existen diversos paquetes numéricos para solucionar iterativamente estas ecuaciones de Kohn-Sham, y entre los más utilizados se encuentran QUANTUM-espresso, WIEN, VASP y SIESTA. Los cálculos necesarios para el desarrollo de esta tesis, se han realizado con el paquete QUANTUM-espresso [82].

2.4. Teoría del Funcional Densidad Perturbada

Se parte de la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual, como ya se dijo en la sección 1.1.1, nos permite separar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema, es decir, un Hamiltoniano electrónico y uno nuclear. Donde, la solución al Hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de la posición de los núcleos, ver Ecuación 2.29. Dentro de esta aproximación, las propiedades dinámicas de la red de un sistema pueden ser determinadas por los autovalores ε , y las autofunciones Φ de la ecuación de Schrodinger.

$$\left(- \sum_{I=1} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{\mathbf{R}_I\}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \varepsilon \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.29)$$

La energía $U(\{\mathbf{R}_I\})$, es la energía del sistema parametrizada por la posición del ión, la cual es frecuentemente referida como la superficie de energía de Born-Oppenheimer. En la práctica, $U(\{\mathbf{R}_I\})$ es la energía del estado fundamental del sistema de electrones interactuantes en movimiento bajo el campo de los núcleos fijos, cuyo Hamiltoniano depende paramétricamente de \mathbf{R} :

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{iI} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (2.30)$$

Donde $E_N(\mathbf{R})$ es la interacción electrostática entre los diferentes núcleos:

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.31)$$

La geometría de equilibrio del sistema está dada por la condición de que las fuerzas que actúan en cada núcleo individual se anulan.

$$F_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0, \quad (2.32)$$

Mientras que las frecuencias vibracionales ω están determinadas por los valores propios del Hessiano de la energía de Born-Oppenheimer, escalada por las masas nucleares.

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0, \quad (2.33)$$

El cálculo de la geometría de equilibrio y de las propiedades del sistema con estas cantidades se obtiene computando la primera y segunda derivada de la superficie de energía de Born-Oppenheimer. Para esto, la herramienta básica a implementar es el teorema de Hellmann-Feynman [83], el cual podemos escribir de la siguiente manera:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle, \quad (2.34)$$

Donde la primera derivada de los valores propios de un Hamiltoniano, H_λ , que depende de un parámetro λ , está dada por el valor de expectación de la derivada del Hamiltoniano. En la aproximación de Born-Oppenheimer, las coordenadas nucleares actúan como parámetros en el Hamiltoniano electrónico, Ecuación 2.30. Entonces la fuerza que actúa en el I -ésimo núcleo en el estado base electrónico está dada por:

$$F_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle, \quad (2.35)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda del estado base electrónico del Hamiltoniano de Born-Oppenheimer. Este Hamiltoniano depende de \mathbf{R} por medio de la interacción electrón-ión que acopla los grados de libertad electrónico solo a través de la densidad de carga electrónica. Así, considerando la Ecuación 2.30 y la Ecuación 2.35 desaparecerán aquellos términos que no tengan una dependencia explícita de la posición nuclear y se obtendrá que:

$$F_I = -\int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.36)$$

donde $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$ es la interacción núcleo-electrón y $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica del estado fundamental correspondiente a una configuración nuclear \mathbf{R} ,

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) = - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.37)$$

Podemos ahora obtener el Hessiano que aparece en la Ecuación 2.33 diferenciando las fuerzas dadas por el teorema de Hellman-Feynman con respecto a las coordenadas nucleares así:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \equiv - \frac{\partial F_I}{\partial \mathbf{R}_J} &= \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} \\ &+ \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

La ecuación establece que el cálculo del Hessiano de la superficie de energía de Born-Oppenheimer requiere del cálculo de la densidad electrónica del estado fundamental, $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, así como de la respuesta lineal para una distorsión de la geometría nuclear, $\frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}$. A la matriz del Hessiano usualmente se le llama matriz de constantes interatómicas, por lo tanto, de la Ecuación 2.38 se obtiene la matriz de constantes de fuerzas interatómicas. Dentro del marco de la teoría del funcional densidad, esta respuesta lineal sigue el procedimiento que será descrito en breve y que se conoce como DFPT del inglés *Density Functional Perturbation Theory* [84].

2.4.1. Función respuesta de la densidad electrónica.

En orden de simplificar la notación en la Ecuación 2.36 y la Ecuación 2.38, escribimos el argumento en forma general y por tanto con el teorema de Hellman-Feynman la primera y segunda derivada de la energía son:

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\lambda}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d\mathbf{r}, \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \equiv \frac{\partial F_I}{\partial \lambda_j} = \int n_{\lambda}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial n_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

Para estas ecuaciones se asumió que el potencial que actúa sobre los electrones es una función diferenciable con respecto al parámetro $\lambda_i = \mathbf{R}_i$. La variación de la densidad electrónica, $\frac{\partial n_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}$, que ahora aparece en la Ecuación 2.40, puede ser evaluada por una linealización de las ecuaciones de Kohn-Sham. A dicho término, $\frac{\partial n_{\lambda}(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}$, lo denominaremos función respuesta de la densidad electrónica.

Entonces la forma de proceder es haciendo un cambio en el potencial efectivo y

un cambio en la función de onda. La linealización de la Ecuación 2.11 nos lleva a:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4\text{Re} \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

La Ecuación 2.41 se obtiene después de hacer una variación en la densidad electrónica de Kohn–Sham y expresar la función de onda explícitamente en forma compleja. Así mismo para este caso el operador de $\Delta n(\mathbf{r})$ se define como:

$$\Delta^\lambda n(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i, \quad (2.42)$$

Donde el supra índice λ ha sido omitido en la Ecuación 2.41, así también, se tienen en consideración que el potencial de Kohn-Sham (el perturbado y sin perturbar) es real, y cada valor propio de las funciones de Kohn-Sham y su complejo conjugado son degenerados. Como consecuencia de esto la parte imaginaria de la suma en la Ecuación 2.41 desaparece y por tanto la prescripción de mantener solo la parte real puede ser eliminada.

La variación de los orbitales de Kohn–Sham, $\Delta \psi_n(\mathbf{r})$, es obtenida por la teoría de perturbación a primer orden [85, 86], así, luego de introducir perturbaciones en el Hamiltoniano, tal como se proponen en la referencia [87], la ecuación de Schrödinger se lleva a una expresión de la forma:

$$H^0 |\psi_n^1\rangle + H^1 |\psi_n^0\rangle = \varepsilon^0 |\psi_n^1\rangle + \varepsilon^1 |\psi_n^0\rangle, \quad (2.43)$$

Reagrupando los términos en la Ecuación 2.43, la corrección a primer orden de las funciones de onda puede ser computada resolviendo la ecuación de Stern-heimer [88]:

$$\begin{aligned} (H^0 - \varepsilon_n^0) |\psi_n^1\rangle &= -(H^1 - \varepsilon_n^1) |\psi_n^0\rangle, \\ (H_{SCF} - \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle &= -(\Delta V_{SCF} - \Delta \varepsilon_n) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (2.44)$$

Con:

$$H^0 = H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} + V_{SCF}(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

Donde H_{SCF} , es el Hamiltoniano autoconsistente sin perturbarse, y ε^0 es la energía para uno de los estados de Kohn-Sham. Es autoconsistente porque la variación del Hamiltoniano H^1 depende de un cambio ψ_n^1 . El cambio en el potencial $\Delta V_{SCF}(\mathbf{r})$ se encuentra implícito en la variación del Hamiltoniano H^1 .

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{\partial v_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}), \quad (2.46)$$

Donde la Ecuación 2.46 es la corrección a primer orden del potencial autoconsistente. La perturbación a primer orden $\psi_i^1 = \Delta\psi_i$, dada en la Ecuación 2.44, la podemos expresar como una suma sobre el espectro de estados ocupados y desocupados del Hamiltoniano sin perturbar, así por teoría de perturbaciones tenemos:

$$\Delta\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle}{|\varepsilon_n - \varepsilon_m|}, \quad (2.47)$$

La Ecuación 2.47 corre sobre todos los estados del sistema, ocupados y desocupados, con la excepción del estado considerado, para el cual el denominador se anula. Usando la ecuación anterior, Ecuación 2.47, en la respuesta a la densidad de carga electrónica, Ecuación 2.41, se tiene:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{m=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle}{|\varepsilon_n - \varepsilon_m|}, \quad (2.48)$$

Lo que muestra que la contribución a la respuesta en la densidad de carga electrónica que viene del producto de estados ocupados se cancelan unos con otros. Aquí solo hacemos una suma sobre los estados desocupados, porque la suma sobre los estados ocupados se anula para este cambio en la densidad.

El lado izquierdo de la Ecuación 2.44 es singular porque el operador lineal tiene un auto valor para el cual se anula. Sin embargo, observamos que la respuesta al sistema para una perturbación externa depende solo de la componente de la perturbación que acopla los múltiples estados ocupados con los estados vacíos. Pero remplazando el lado derecho de la Ecuación 2.44 con $-P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle$, donde $-P_c$ es el proyector sobre la variedad de estados vacíos y adicionando al operador lineal del lado izquierdo $H_{SCF} - \varepsilon_n^0$, un operador que sea un múltiplo del proyector sobre la variedad de estados ocupados, $-P_v$, nos lleva a no tener singularidad:

$$(H_{SCF} - \alpha P_v - \varepsilon_n) |\Delta\psi_n\rangle = -\alpha P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle, \quad (2.49)$$

Se observa el paralelo entre las ecuaciones de Kohn-Sham y las ecuaciones perturbadas, es así como en la práctica lo que resuelvo al final es un sistema de ecuaciones lineales por medio de un ciclo auto consistente como en DFT, por tanto en DFPT [84, 87] tenemos que linealizar el potencial de Hartree, el potencial de intercambio y correlación y si tenemos orbitales en este caso cuadrático debemos linealizar, por tanto, con el fin de resolver esta ecuación tenemos que basarnos en teoría de perturbación a primer orden, en el cual para la corrección de los orbitales ocupados implica conocer todos los estados excitados.

2.4.2. Los Fonones.

En el sólido cristalino las posiciones nucleares aparecen en la definición de las constantes de fuerza interatómicas, Ecuación 2.33. De la Figura 2.5, la etiqueta \mathbf{R}_l

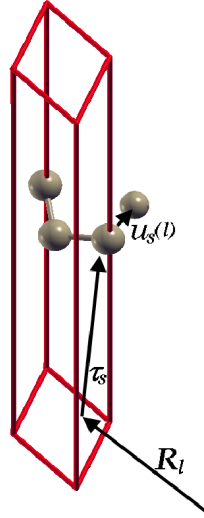


Figura 2.5: Celda de Bravais hexagonal para el germanano mostrando la variación de la posición de uno de sus átomos. Donde \mathbf{R}_l es la posición de la l -sima celda unidad en la red de Bravais, τ_s es la posición de equilibrio y $\mathbf{u}_s(l)$ indica la desviación de equilibrio de la posición nuclear.

representa el vector desde el origen al átomo perteneciente a la celda unidad l , las posiciones nucleares son indexadas con $I \equiv \{l, s\}$, lo cual indica la celda unidad y el átomo al que se hace referencia, \mathbf{R}_l es la posición de la l -ésima celda unidad en la red de Bravais, τ_s es la posición de equilibrio del átomo en la celda unidad y $u_s(l)$ indica la desviación de equilibrio de la posición nuclear. Así, la posición del átomo I -ésimo es:

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \tau_s + \mathbf{u}_s(l), \quad (2.50)$$

Por la invariancia traslacional, la matriz de constantes de fuerzas interatómicas, Ecuación 2.38, depende de l y m solo a través de la diferencia $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$:

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l, m) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m), \quad (2.51)$$

Los superíndices en letras griegas indican las componentes cartesianas. La transformada de Fourier de $C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R})$, con respecto \mathbf{R} , $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, puede verse como la segunda derivada de la superficie de energía de Born-Oppenheimer con respecto a la amplitud de una distorsión de la red de un vector de onda \mathbf{q} :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E}{N_c \partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})}, \quad (2.52)$$

Donde N_c es el número de celdas unitarias en el cristal y el vector $\mathbf{u}_s(\mathbf{q})$ está definido por el patrón de distorsión:

$$\mathbf{R}_I[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \tau_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}, \quad (2.53)$$

Las frecuencias fonónicas, $\omega(\mathbf{q})$, son soluciones a la ecuación secular:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0, \quad (2.54)$$

La invariancia traslacional puede ser expresada en el sentido de que una distorsión a un vector de onda \mathbf{q} de la red no induce una respuesta en el cristal a un vector de onda $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$, de acuerdo con lo que explicaremos en la siguiente sección. Debido a esta propiedad las constantes de fuerzas interatómicas son calculadas más fácilmente en el espacio recíproco y cuando ellas son necesitadas en el espacio directo son obtenidas por transformadas de Fourier. La expresión en el espacio recíproco de la matriz de constantes de fuerzas interatómicas es la suma de una contribución electrónica y una iónica:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = {}^{el:} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + {}^{ion:} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (2.55)$$

Donde:

$${}^{el:} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_c} \left[\int \left(\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_t^\beta(\mathbf{q})} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\mathbf{r})}{\partial u_s^{\alpha*}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})} d\mathbf{r} \right], \quad (2.56)$$

y

$$V_{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{ls} v_s [\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \tau_s - \mathbf{u}_s(l)], \quad (2.57)$$

Siendo v_s el pseudo potencial iónico correspondiente a la s -íma especie atómica. La contribución iónica viene de la energía de interacción ión-ión, el cual es el último término de la expresión correspondiente a la Ecuación 2.38 y no dependerá de la estructura electrónica. Si se quiere ver en detalle la expresión exacta para la contribución iónica, ${}^{ion:} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, para sistemas periódicos se recomienda ver el apéndice en la referencia [84].

Usando la Ecuación 2.53 y la Ecuación 2.57, las derivadas del potencial que apareció en la Ecuación 2.56 quedan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial V_{ion}(\mathbf{R})}{\partial u_s^\alpha(\mathbf{q})} = - \sum_{\mathbf{l}} \frac{\partial v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \tau_s)}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}, \quad (2.58)$$

Mientras la derivada correspondiente a la densidad de carga electrónica está dada

por las ecuaciones Ecuaciones 2.61 y 2.62 de la siguiente sección.

2.4.3. Perturbaciones monocromáticas.

En la Figura 2.6 se representan esquemáticamente los desplazamientos en el espacio real dado un fonón con vector de onda \mathbf{q} en una red unidimensional. Para un

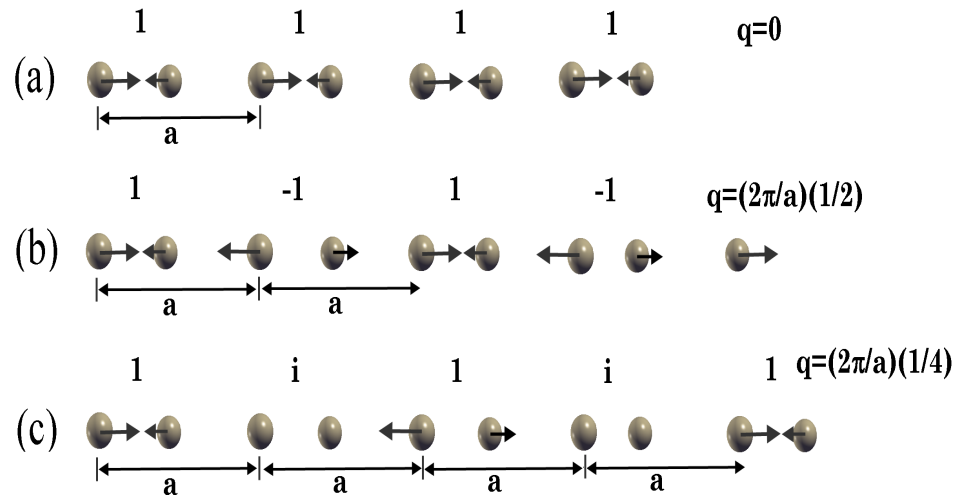


Figura 2.6: Representación esquemática de los desplazamientos en el espacio real para un fonón con vector de onda \mathbf{q} en una red unidimensional (a) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a \mathbf{G} , donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca, este tiene el mismo desplazamiento en toda la celda unidad. (b) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a $\mathbf{G}/2$. (c) fonón con vector de onda \mathbf{q} igual a $\mathbf{G}/4$.

fonón con vector de onda $\mathbf{q} = 0$, es decir en el punto Γ , los desplazamientos se repiten cada celda unidad. Para un vector con valor $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{G}}{2}$, correspondiente al borde de zona de Brillouin, los desplazamientos se repiten cada dos celdas unidades, y para vectores iguales a la mitad de un vector de la zona de Brillouin los desplazamientos se repiten cada cuatro celdas unidades.

Uno de los más grandes avances de la DFPT [84] (comparado con otros métodos no perturbativos implementados para el cálculo de propiedades vibracionales del sólido cristalino como *frozen-phonon* [89] o dinámica molecular) es que dentro del DFPT la respuesta a perturbaciones de diferentes longitudes de onda están desacopladas. Los modos de distintos \mathbf{k} no se acoplan entre ellos, no se mezclan para deformaciones con distintos \mathbf{q} . Esto lo podemos ver en detalle a continuación.

Reescribiendo la Ecuación 2.49 e indicando explícitamente el vector de onda \mathbf{k} y el índice de banda v de la función de onda sin perturbarse $\psi_v^{\mathbf{k}}$, y proyectando a ambos lados sobre los múltiples estados del vector de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. La invariancia traslacional requiere que el proyector sobre los múltiples estados $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, $P^{\mathbf{k} + \mathbf{q}}$, conmute con H_{SCF} , y con el proyector a los múltiples estados ocupados y desocupados, P_v y P_c , indicando $P^{\mathbf{k} + \mathbf{q}} P_v = P_v^{\mathbf{k} + \mathbf{q}}$ y $P^{\mathbf{k} + \mathbf{q}} P_c = P_c^{\mathbf{k} + \mathbf{q}}$ a los proyectores sobre los es-

tados ocupados y desocupados del vector de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. La Ecuación 2.49 queda:

$$(H_{SCF} + \alpha P_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_v^{\mathbf{k}}) \left| \Delta \psi_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle = -P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) \left| \psi_v^{\mathbf{k}} \right\rangle \quad (2.59)$$

Donde $\left| \Delta \psi_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle = P^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left| \Delta \psi_v^{\mathbf{k}} \right\rangle$. Ahora, el potencial perturbado también lo podemos descomponer en componentes de Fourier:

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \Delta v_{SCF}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.60)$$

donde $\Delta v_{SCF}^{\mathbf{q}}$ es una función periódica de la red. Lo que vemos es que no hay componentes del potencial externo con un \mathbf{q} diferente a la perturbación. Por tanto la Ecuación 2.59 se puede escribir como:

$$\begin{aligned} & \left(H_{SCF}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \alpha \sum_{v'} \left| u_{v'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle \left\langle u_{v'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right| - \varepsilon_v^{\mathbf{k}} \right) \left| \Delta u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle \\ & = - \left[1 - \sum_{v'} \left| u_{v'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right\rangle \left\langle u_{v'}^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right| \right] \Delta v_{SCF}^{\mathbf{q}} \left| u_v^{\mathbf{k}} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.61)$$

Donde v' corre sobre todos los estados ocupados a $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, $u_v^{\mathbf{k}}$ y $\Delta u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ son las partes periódicas de la función de onda sin perturbar y de la corrección a primer orden de la componente de Fourier $\mathbf{k} + \mathbf{q}$.

La Ecuación 2.61 muestra que durante el ciclo autoconsistente solo trabaja sobre funciones periódicas de la red, lo cual corresponde a un costo de trabajo numérico que es independiente de la longitud de onda de la perturbación. Las Ecuaciones 2.41 y 2.46 siguen un camino similar, tratando cada componente de Fourier del potencial perturbado y de la respuesta a la densidad de carga de forma independiente. En consecuencia la componente de Fourier de la respuesta de la densidad de carga a un vector de onda \mathbf{q} se obtiene de la Ecuación 2.41:

$$\Delta n_v^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = 4\text{Re} \sum_{kv} u_v^{k*}(\mathbf{r}) \Delta u_v^{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

Así mismo la Ecuación 2.46 es una relación lineal entre la variación auto consistente del potencial y la variación de la distribución de la densidad de carga electrónica. La componente de Fourier de la respuesta al potencial auto consistente es:

$$\Delta v_{SCF}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = \Delta v^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

El muestreo de la zona de Brillouin que necesitamos para la evaluación de la Ecuación 2.62 es análogo al que se necesita para el cálculo de la densidad electrónica

sin perturbar y requiere en la mayoría de los casos un igual número de puntos k .

En conclusión las Ecuaciones 2.61 y 2.62 y la Ecuación 2.63 forman un conjunto de relaciones auto consistentes para la respuesta lineal de la densidad de carga y la función de onda a una perturbación de un vector de onda q , el cual puede ser resuelto solo en términos de funciones periódicas de la red y los cuales están desacoplados de todo otro conjunto de ecuaciones similares respecto a otras componentes de Fourier de la misma perturbación. Así las perturbaciones de diferentes periodicidades pueden ser tratadas independientes de cualquier otra perturbación con un costo de cálculo que, para cada perturbación, es del mismo orden que el necesitado para el sistema no perturbado.

2.5. Método de la banda elástica (NEB)

En esta sección abordaremos un problema importante en la física de la materia condensada, dicho problema se basa en la identificación del camino de mínima energía para un arreglo de átomos que se encuentra en una configuración estable y pasa a otra. Este camino de menor energía es denominado *minimum energy path* (MEP), el cual es importante pues frecuentemente es usado para definir una “coordenada de reacción” [90], por ejemplo en transiciones tales como reacciones químicas en las cuales se cambia la conformación de una molécula o se determina un proceso de difusión de un átomo en un sólido. Un parámetro importante en este camino de mí-

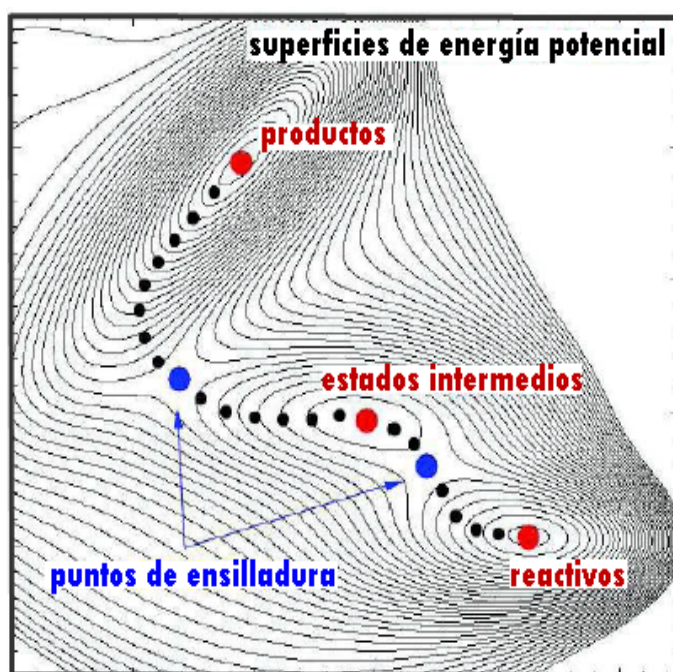


Figura 2.7: Diagrama esquemático de superficies de energía, donde se observa el camino con la mayor probabilidad de transición (MEP) que pasa a través de los puntos de ensilladura o *saddle point*.

nima energía es el máximo de energía potencial a lo largo de él, denominado *saddle point* (punto de ensilladura), el cual define la barrera de energía de la transición y es una cantidad importante para calcular la tasa de la transición dentro de la teoría armónica de transición de estados hTST (*Harmonic Transition States Theory*) [91].

Calcular el *saddle point* no es fácil, ya que equivale a encontrar un sistema estacionario que en una dirección puede verse como un mínimo y en otra como un máximo, refiriéndonos a un sistema multidimensional. Como se ve en la Figura 2.7 el camino de menor energía pasa a través de los puntos de ensilladura o *saddle points*. Para ser capaz de encontrar el MEP y el punto o los puntos de ensilladura debe entenderse primero lo que se conoce como los métodos de cadenas de estados.

2.5.1. Métodos de cadenas de estados.

Una cadena de estados es una distribución de imágenes (o estados) del sistema compuestas por una secuencia de configuraciones $\{\mathbf{R}\}$. En estos métodos varias imágenes están conectadas para trazar un camino, así la búsqueda del MEP se realiza por medio de la minimización de una «función objetivo» de la forma:

$$S^{PEB}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_{N-1}) = \sum_{i=0}^N V(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2, \quad (2.64)$$

la Ecuación 2.64 muestra que las imágenes están conectadas por resortes ficticios, donde la minimización se realiza con respecto a imágenes intermedias pero se mantienen fijas las imágenes en los puntos finales R_0 y R_N . Cuando la técnica está referida a la Ecuación 2.64 sin ser modificada se le conoce como *Plain Elastic Band* (PEB), sin embargo éste método algunas veces falla al tratar de obtener el MEP. Una mejora de esto fue propuesta por Choi y Elber, con un algoritmo conocido como *Locally Plane update* (LUP) [92], en el cual en términos de una secuencia de estados se propone un MEP inicial de prueba y se va mejorado la primera estimación utilizando tangentes locales al camino, como segmentos de líneas que conectan las imágenes previas y posteriores en la cadena.

$$\hat{q}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|}, \quad (2.65)$$

Así se minimiza la energía de cada imagen i , dentro un hiperplano con normal q_i . El método de la banda elástica o NEB, el cual describiremos a continuación, está muy relacionado con los métodos PEB y LUP, donde el camino es calculado por la inclusión de resortes que interaccionan.

2.5.2. El método de la NEB.

Una banda elástica con $N+1$ imágenes puede ser denotada por $[\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N]$ donde los puntos finales \vec{R}_0 y \vec{R}_N son fijos y dados por el mínimo de energía que corresponden a los estados inicial y final. Los $N - 1$ imágenes intermedias son ajustadas por el algoritmo de optimización de la NEB [92]. En su formulación original

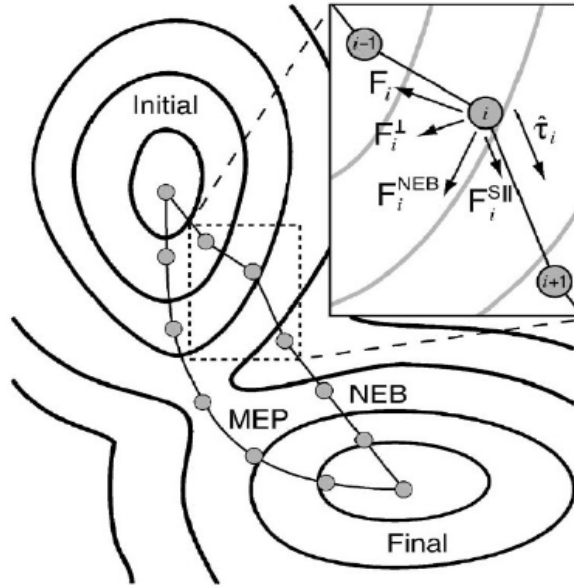


Figura 2.8: Dibujo ilustrativo de las fuerzas que intervienen en la NEB, se observan las fuerzas que actúan sobre cada imagen. $F_i^s \parallel$ es la fuerza del resorte a lo largo de la tangente y $F_i^{s\perp} = \nabla V(R_i) \perp$ es la fuerza perpendicular a la tangente [15].

la tangente a una imagen i es estimada de dos imágenes adyacentes a lo largo del camino, \vec{R}_{i+1} y \vec{R}_{i-1} . Una estimación simple es usando la línea de segmento normalizada entre las dos imágenes, como en el método (LUP) [92]:

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|} \quad (2.66)$$

una mejora de esto se da al bisectar dos vectores unitarios:

$$\tau_i = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|} + \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i|}, \quad (2.67)$$

y entonces se normaliza $\hat{\tau} = \frac{\tau}{|\tau|}$. Esta forma posterior de definir la tangente asegura que las imágenes estén equiespaciadas incluso en las regiones de mayor curvatura. Así la fuerza total que actúa sobre cada imagen es la suma de la fuerza ficticia del resorte a lo largo de la tangente ($F_i^s \parallel$) y la fuerza verdadera perpendicular a la tangente ($\nabla V(R_i) \perp$), ver Figura 2.8.

$$F_i = F_i^s \parallel - \nabla V(R_i) \perp, \quad (2.68)$$

donde la fuerza verdadera esta dada por

$$\nabla V(R_i) |_{\perp} = \nabla V(R_i) - (\nabla V(R_i) \cdot \hat{\tau}_i) \hat{\tau}_i, \quad (2.69)$$

y la fuerza del resorte es calculada como:

$$F_i^s |_{\parallel} = \left[k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_{i-1}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}) \right] \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i, \quad (2.70)$$

Estas proyecciones de la componente perpendicular de la fuerza y las componentes paralelas a las fuerzas sobre los resortes se conocen como «nudging». Estas fuerzas aseguran una representación discreta del camino, fundamental para obtener el MEP.

En muchos cálculos el método de la NEB converge muy bien, sin embargo, en algunas situaciones si la energía del sistema cambia rápidamente a lo largo del camino pero las fuerzas restauradoras de las imágenes perpendiculares al camino son débiles con respecto a las componentes paralelas, se pueden producir unos codos o torceduras y la convergencia de la minimización se retarda (como se muestra en la Figura 2.9).

La Figura 2.9 (b) muestra 5 imágenes separadas por una distancia R . Asumimos que el MEP es recto en el tramo de la figura y las dos imágenes superiores y las dos inferiores caen sobre el MEP. Asumimos que la superficie de energía potencial tiene una pendiente constante en la dirección del MEP y la fuerza en esa dirección está dada por la constante (F). La energía potencial perpendicular al MEP se asume cuadrática con una fuerza restauradora de $-xC$ donde x es la distancia perpendicular al MEP y C es la curvatura de la (PES) *Potential Energy Surface*. La imagen se desplaza una pequeña distancia $-dx$ y la fuerza es $-dxC$.

Si usamos la forma original de estimar la tangente Ecuación 2.67, hay dos efectos que compiten actuando sobre la imagen intermedia. El primero es la tendencia de la imagen desplazada a moverse de vuelta bajo la fuerza restauradora $-dxC$. El segundo es por la alta energía de la imagen vecina provocando un movimiento alejándose del MEP porque la tangente estimada para la imagen más alta ya no está a lo largo del MEP y la fuerza (F) ahora tiene una componente perpendicular pequeña, $dx/2R$ (ver Figura 2.9 (b)). La banda llega a ser inestable cuando la fuerza restauradora $-dxC$ es menor que la desestabilizadora $dx/2RF$. Esto nos lleva a establecer la siguiente condición de estabilidad:

$$F < 2CR, \quad (2.71)$$

esta condición de estabilidad, (Ecuación 2.71), predice que la banda llega a ser siempre inestable cuando el número de imágenes es muy grande y por tanto la separación R entre imágenes es muy pequeña.

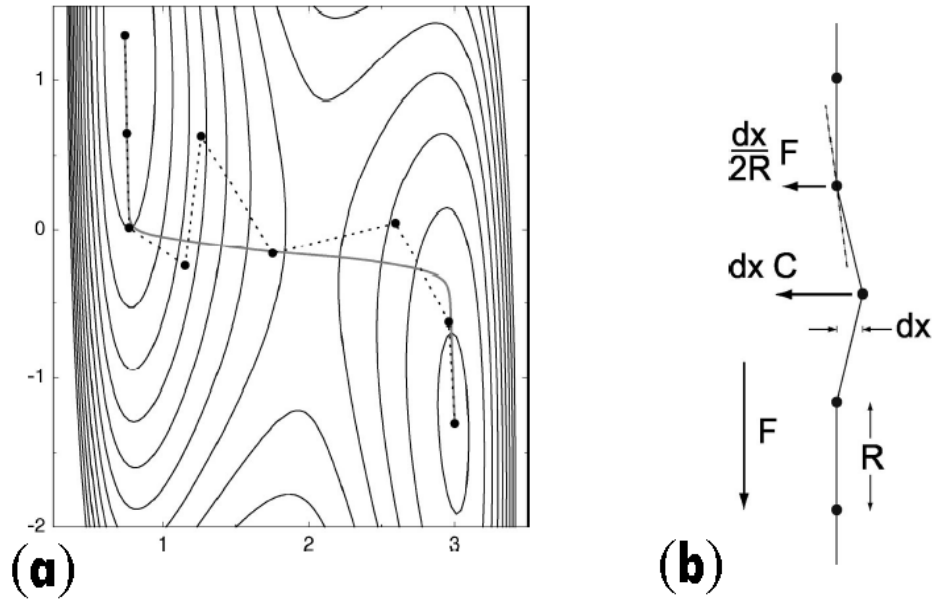


Figura 2.9: (a) Diagrama esquemático de superficies de energía potencial en dos dimensiones, donde el método de la banda elástica es descrito por las ecuaciones 2.67 y la 2.68. Se pueden presentar torceduras a lo largo del camino como se ilustra aquí. La banda no converge al mínimo de energía (línea sólida). (b) Una ilustración de las causas de las torceduras que puede desarrollar la banda elástica en su formulación original cuando la componente de la fuerza paralela al camino es mayor que la componente perpendicular [16].

Para evitar que se produzcan los codos o torceduras (ver Figura 2.9) el método se modifica con la inclusión de nuevas tangentes, así las torceduras son eliminadas. Las nuevas tangentes que remplazarían la Ecuación 2.67 son:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ s_i & V_{i+1} > V_i > V_{i-1} \\ \tau_i^- s_i & V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases}, \quad (2.72)$$

donde

$$\tau_i^+ = \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \quad y \quad \tau_i^- = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1},$$

con V_i como la energía de la imagen i , ($V(R_i)$). En el caso en donde las imágenes adyacentes a la imagen i sean más baja o más alta en energía que esta, la tangente se toma como un promedio del peso de los vectores de las imágenes vecinas, así si la imagen i es un mínimo o si la imagen i es un máximo las tangentes estimadas llegan a ser:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta V_i^{max} + \tau_i^- \Delta V_i^{min} s_i & V_{i+1} > V_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta V_i^{min} + \tau_i^- \Delta V_i^{max} s_i & V_{i+1} < V_{i-1} \end{cases}, \quad (2.73)$$

donde

$$\Delta V_i^{max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \quad (2.74)$$

y

$$\Delta V_i^{min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|), \quad (2.75)$$

finalmente el vector tangente necesita ser normalizado.

Otro pequeño cambio de la implementación original es evaluar la fuerza de los resortes como

$$F_i^s \parallel = \left(k \left| \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \right| - \left| \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} \right| \right) \hat{\tau}_i, \quad (2.76)$$

en vez de la ecuación 2.70.

Con estas modificaciones se asegura un buen comportamiento de la NEB convergiendo rigurosamente al MEP.

2.5.3. Método de la imagen escaladora

Una pequeña modificación al método NEB es el método de la imagen escaladora *Climbing Image NEB* (CI-NEB) [17], esta modificación adicional que no requiere de esfuerzo computacional extra se da porque los puntos de ensilladura se calculan a partir de una interpolación y algunas veces la energía de activación resulta ser subestimada [17].

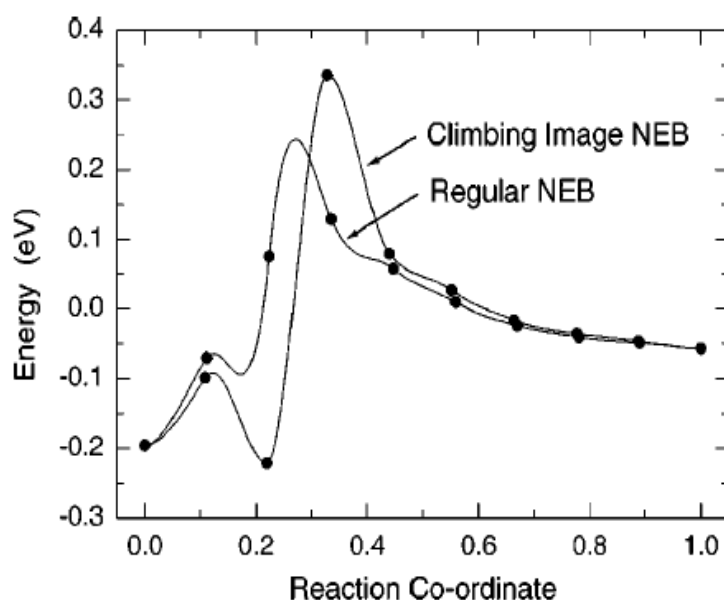


Figura 2.10: Cálculo del MEP para la adsorción disociativa del CH₄ sobre la superficie Ir(111). Los cálculos de NEB regular y NEB con imagen escaladora son comparados, ambos utilizan 8 imágenes móviles. Los resultados de NEB regular muestran una baja resolución de la barrera, y la interpolación da una sub estimación de la energía de activación. La NEB con imagen escaladora lleva a las imágenes hasta el punto de ensilladura y da la energía de activación precisa con insignificante esfuerzo computacional [17].

Por tanto, luego de algunas iteraciones con la NEB regular, la imagen con más

alta energía i_{max} es identificada y la fuerza sobre esta ya no estará dada por la Ecuación 2.68 sino por:

$$\begin{aligned} F_{i_{max}} &= -\nabla E(R_{i_{max}}) + 2\nabla E(R_{i_{max}}) \Big|_{\parallel} , \\ F_{i_{max}} &= -\nabla E(R_{i_{max}}) + 2\nabla E(R_{i_{max}}) \cdot \hat{\tau}_{i_{max}} \hat{\tau}_{i_{max}} , \end{aligned} \quad (2.77)$$

la forma de la Ecuación 2.77 indica que la fuerza sobre esta imagen no está afectada por la fuerza de los resortes, ya que depende de la *Potential Energy Surface* pero con la componente a lo largo de la banda elástica invertida. Lo cual le permite a la imagen escalar hasta el punto de ensilladura. Esto nos da una mejor aproximación de la coordenada de reacción alrededor del punto de ensilladura, ver Figura 2.10.

2.6. Efectos relativistas en la estructura electrónica

Incluir los efectos relativistas en la estructura electrónica trae consigo resultados tales como el desdoblamiento de los estados que son degenerados en una descripción no relativista, así como otros efectos. Una estimación de los efectos relativistas sobre la estructura electrónica puede ser obtenida partiendo de argumentos fundamentales como el de masa relativista: $m_v = \frac{m}{\sqrt{1-(\frac{v}{c})^2}}$, donde m es la masa en reposo la cual es multiplicada por el factor de Lorentz. Con este argumento el principal efecto es el incremento de la masa, lo que lleva a un radio de Bohr más pequeño, el cual es definido como: $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \propto \frac{1}{m}$. Es por esto que los electrones más internos en los elementos pesados se moverán más rápido que en los elementos menos pesados. El promedio de velocidad de un electrón del nivel 1s acorde al modelo de Bohr está dado por: $v = Z\alpha c$, con α como la constante de estructura fina, c la velocidad de la luz y Z la carga nuclear. Por ejemplo en el caso del mercurio con $Z = 80$, se tendrá una velocidad que es el 60 % de la luz, y en ese caso a_0 es 23 % más corto. Como consecuencia los orbitales más internos modifican las propiedades de apantallamiento. Los efectos relativistas son descritos por la ecuación de Dirac como veremos a continuación.

2.6.1. La ecuación de Dirac y el espín.

Dirac mostró que el espín del electrón puede derivarse naturalmente de una combinación entre la mecánica cuántica y la relatividad especial [93]. Partiendo de la definición del operador momento y la relación de dispersión de energía dado en la relatividad especial, puede realizarse una expansión relativista en la ecuación de

Schrödinger para un electrón libre y se obtiene la ecuación de Dirac:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.78)$$

La forma de α y β no es única y en términos de las *Matrices de Pauli* tenemos:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \alpha_i &= \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.79)$$

Donde I es la matriz identidad de orden 2×2 . La solución de la ecuación de Dirac está dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_B(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (2.80)$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ es una función de onda de una partícula de cuatro componentes que describe partículas de espín $1/2$. Es decir, $\Psi_A(\mathbf{r}, t)$ y $\Psi_B(\mathbf{r}, t)$ son espinores de dos componentes.

Seguidamente, si se tiene en cuenta la interacción del electrón con un campo electromagnético descrito por un potencial escalar $\phi(\mathbf{r})$ y por un potencial vector $A(\mathbf{r})$, por la sustitución de $P \rightarrow P - qA(\mathbf{r})$ y $E \rightarrow E - q\phi(\mathbf{r})$ en la Ecuación 2.78, con α y β explícitamente y en términos de los espinores $\Psi_A(\mathbf{r}, t)$ y $\Psi_B(\mathbf{r}, t)$ se tiene:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_B(\mathbf{r}, t) + (mc^2 + q\phi(\mathbf{r})) \Psi_A(\mathbf{r}, t), \\ i\hbar \frac{\partial \Psi_B(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\pi} \Psi_A(\mathbf{r}, t) - (mc^2 - q\phi(\mathbf{r})) \Psi_B(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (2.81)$$

donde $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{P} - qA(\mathbf{r})$ es el operador momento asociado a la energía cinética y q es la carga del electrón.

2.6.2. Aproximación no relativista.

Cuando $\phi(\mathbf{r})$ y $A(\mathbf{r})$ son independientes del tiempo podemos encontrar una solución de la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.82)$$

y entonces se obtiene una forma de la ecuación de Dirac independiente del tiempo que describe a un electrón en un campo magnético y un potencial electrostático:

$$\begin{aligned} c\sigma \cdot \pi \Psi_B(\mathbf{r}) + (mc^2 + q\phi(\mathbf{r}) - E) \Psi_A(\mathbf{r}) &= 0, \\ c\sigma \cdot \pi \Psi_A(\mathbf{r}) - (E + mc^2 - q\phi(\mathbf{r})) \Psi_B(\mathbf{r}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.83)$$

En la Ecuación 2.83 la segunda ecuación se puede escribir en la forma:

$$\Psi_B(\mathbf{r}) = \frac{c\sigma \cdot \pi \Psi_A(\mathbf{r})}{(E' + 2mc^2 - q\phi(\mathbf{r}))}, \quad (2.84)$$

donde $E' = E - mc^2$ es la energía no relativista, la energía que aparece en la ecuación de Schrödinger. Al examinar el denominador a bajas velocidades, es decir, que pasa con el electrón a velocidades por debajo del orden de la velocidad de la luz, $E' \ll mc^2$; encontramos la siguiente expresión:

$$\Psi_B(\mathbf{r}) = \frac{c\sigma \cdot \pi \Psi_A(\mathbf{r})}{(E' + 2mc^2 - q\phi(\mathbf{r}))} \approx \frac{\sigma \cdot \pi \Psi_A(\mathbf{r})}{2mc}, \quad (2.85)$$

Al expandir el denominador de la Ecuación 2.85 en series de Taylor y despreciar términos del orden de $(\frac{v}{c})^2$ para luego remplazar en la primera de las ecuaciones de la Ecuación 2.83 se obtiene la ecuación de Pauli [86]:

$$\begin{aligned} [H_{pauli} - E'] \Psi_A(\mathbf{r}) &= 0 \\ \left[\frac{1}{2m} (\sigma \cdot \pi) (\sigma \cdot \pi) + q\phi(\mathbf{r}) - E' \right] \Psi_A(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.86)$$

Utilizando la propiedad $(\sigma \cdot \pi) (\sigma \cdot \pi) = \pi^2 - \hbar q \sigma \cdot \nabla \times A(\mathbf{r})$, obtenemos la ecuación de Pauli en la forma:

$$\left[\frac{\pi^2}{2m} - \frac{\hbar q}{2m} \sigma \cdot B(\mathbf{r}) + q\phi(\mathbf{r}) - E' \right] \Psi_A(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.87)$$

Si se introduce, $s = \frac{1}{2}\sigma$ y $\mu_B = \frac{\hbar q}{2m}$, el operador de espín del electrón y el magnetón de Bohr entonces el segundo término de la Ecuación 2.87 llega a ser:

$$\frac{\hbar q}{2m} \sigma \cdot B(\mathbf{r}) = 2\mu_B s \cdot B(\mathbf{r}), \quad (2.88)$$

La Ecuación 2.87 muestra que el electrón además del momento magnético debido a su movimiento orbital tiene un momento magnético debido al momento angular de espín igual a $\mu_B \sigma$.

El término dado por la Ecuación 2.88 representa la interacción Zeeman entre el espín s y el campo magnético B . Lejos del núcleo es utilizada la ecuación de Pauli

para describir las propiedades asociadas a los electrones de valencia. La ecuación de Pauli considera todos los efectos relativistas fuera de la región del *core*, cuando la velocidad de los electrones es suficientemente pequeña, esto también es conocido como el límite *escalar relativista*. Sin embargo, es importante mantener los efectos relativistas en la región donde $(\frac{v}{c})^2$ es considerable. Por eso si se desarrolla en series de Taylor, manteniendo los términos de orden $(\frac{v}{c})^2$ obtenemos la ecuación de Schrödinger para un espinor de dos componentes donde el Hamiltoniano es:

$$H = H_{pauli} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2 q}{8m^2c^2} \nabla \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar q}{4m^2c^2} \sigma [\pi \times \nabla \phi(\mathbf{r})], \quad (2.89)$$

El segundo término de la Ecuación 2.89, denominado de masa-velocidad, es la corrección relativista a la energía cinética. El tercer término, el término de Darwin, es una corrección a la interacción no local entre los electrones y el campo coulombiano, y el cuarto término, el término de interacción espín-órbita, es la interacción del momento magnético de espín del electrón con el campo magnético inducido por su propio movimiento orbital.

Por otra parte si consideramos que el potencial del núcleo es un potencial de simetría esférica podemos ver en más detalle la forma de la función de onda de cuatro componentes en la ecuación de Dirac, como mostramos a continuación.

2.6.3. La ecuación de Dirac para un potencial esféricamente simétrico.

Si se consideran los resultados de la ecuación de Dirac para un electrón y además asumimos que el potencial escalar solo varía radialmente, es decir, es un potencial esféricamente simétrico, y despreciando el potencial vector. Tenemos:

$$H\Psi(\mathbf{r}) = [c\alpha \cdot p + \beta mc^2 + q\phi(|\mathbf{r}|)] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (2.90)$$

Este Hamiltoniano escalar relativista cuyo potencial depende del módulo de \mathbf{r} , $|\mathbf{r}|$, tiene las siguientes propiedades $[H, J] = 0$, $[H, L] \neq 0$, $[H, S] \neq 0$, $J = L + S$, donde L es el momento angular orbital, S es el momento angular de espín y J es el momento angular total. Así en la función de onda se puede factorizar la componente radial y la componente asociada a los armónicos esféricos y por las propiedades dadas previamente las soluciones dependerán del momento angular total. Las funciones de espín-ángulo son espinores de dos componentes y auto estados del momento angular total, al aplicar la teoría usual de adición de los dos momentos angulares, (orbital y espín), se tiene una combinación apropiada de coeficientes

Clebsch–Gordan [94] y se escriben las funciones de espín-ángulo.

En esta tesis se utiliza el paquete computacional QUANTUM-espresso [82], el cual para tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita utiliza pseudopotenciales completamente relativistas los cuales pueden ser introducidos en el código de la estructura electrónica como se hace usualmente con pseudopotenciales y un conjunto base de ondas planas. El marco natural para esta aproximación es una formulación de la DFT basada en espinores de dos componentes, como mostraremos a continuación.

A partir del Hamiltoniano dado por la Ecuación 2.90 se escribe el estado atómico ψ_{njm} de forma general como:

$$\psi_{njm}(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \mathbf{i} \frac{G_{nj}^+(r)}{r} v_{jm}^+ + \mathbf{i} \frac{G_{nj}^-(r)}{r} v_{jm}^- \\ \frac{F_{nj}^+(r)}{r} v_{jm}^- + \frac{F_{nj}^-(r)}{r} v_{jm}^+ \end{bmatrix}, \quad (2.91)$$

las funciones v_{jm}^\pm son vectores columna asociados a un valor de j :

$$v_{jm}^+ = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{bmatrix}; \quad v_{jm}^- = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}-m}{2l+1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ -\sqrt{\frac{l+\frac{1}{2}+m}{2l+1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{bmatrix}, \quad (2.92)$$

la función v_{jm}^+ (v_{jm}^-) indica que el momento angular y el espín tienen orientación paralela (antiparalela) y la componente superior (inferior) es la componente de espín \uparrow (\downarrow). Así para un determinado j se construyen las funciones v_{jm}^- y v_{jm}^+ con armónicos esféricos de $l = j + \frac{1}{2}$ y $l = j - \frac{1}{2}$, respectivamente. En estas funciones se cumple la relación $v_{jm}^+ = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} v_{jm}^-$; $\left(\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r}\right) \left(\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r}\right) = \mathbf{I}$, esto permite escribir la función de onda con un armónico esférico de paridad par o impar.

Además teniendo en cuenta la forma de los operadores sobre estas funciones se obtiene:

$$\mathbf{J}^2 v_{jm}^\pm = j(j+1) v_{jm}^\pm \quad ; \quad \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} v_{jm}^\pm = \left(\mathbf{J}^2 - L^2 - \frac{3}{4} \right) v_{jm}^\pm = -(1 + \kappa) v_{jm}^\pm \quad (2.93)$$

donde:

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & = -(j + \frac{1}{2}) \text{ cuando: } j = l + \frac{1}{2} \\ +l & = +(j + \frac{1}{2}) \text{ cuando: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.94)$$

Así la ecuación de Dirac presenta dos tipos de soluciones las cuales se pueden escribir con un determinado momento angular total:

$$\psi_{njm}^l(\mathbf{r}) = \begin{bmatrix} \mathbf{i} \frac{G_{nlj}(r)}{r} v_{jm}^l \\ \frac{F_{nlj}(r)}{r} \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r} v_{jm}^l \end{bmatrix} \quad \text{donde: } v_{jm}^l = \begin{cases} v_{jm}^+ & \text{para: } j = l + \frac{1}{2} \\ v_{jm}^- & \text{para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}, \quad (2.95)$$

$$y: G_{nlj} = \begin{cases} G_{nj}^+ & \text{para: } j = l + \frac{1}{2} \\ G_{nj}^- & \text{para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} ; \quad F_{nlj} = \begin{cases} F_{nj}^+ & \text{para: } j = l + \frac{1}{2} \\ F_{nj}^- & \text{para: } j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.96)$$

si la Ecuación 2.92 la aplicamos en la Ecuación 2.90 y teniendo en cuenta las propiedades que permitan separar la componente angular de la radial [95] se obtienen dos ecuaciones que contienen sólo las funciones dependientes del radio:

$$\begin{aligned} [\varepsilon - m_e - V_{eff}(r)] G_{nlj}(r) &= -\frac{dF_{nlj}(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} F_{nlj}(r) \\ [\varepsilon + m_e - V_{eff}(r)] F_{nlj}(r) &= +\frac{dG_{nlj}(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r} G_{nlj}(r) \end{aligned} \quad (2.97)$$

en estas ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden, las funciones G_{nlj} y F_{nlj} definen el estado atómico de momento angular total j construido con el armónico esférico de momento angular l ; en consecuencia para un mismo l obtenemos dos estados atómicos, uno para $j = l + \frac{1}{2}$ (donde $\kappa = -l - 1$) y otro para $j = l - \frac{1}{2}$ (donde $\kappa = l$). La diferencia de energías obtenidas cuando se activa el *acoplamiento espín-órbita* atómico está dada por la diferencia de energía entre los estados de $j = l \pm \frac{1}{2}$.

La ecuación de Pauli describe el límite *escalar relativista*, este límite se puede expresar como el promedio de los estados de diferente momento angular total $j = l \pm \frac{1}{2}$. Inicialmente se escribe la función F_{nlj} de la siguiente forma:

$$F_{nlj} = \frac{1}{2 M_e} \left(\frac{dG_{nlj}}{dr} + \frac{\kappa}{r} G_{nlj} \right), \quad (2.98)$$

con: $M_e = m_e \left(1 + \frac{\tilde{\varepsilon} - V_{eff}}{2m_e} \right)$; $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - m_e$. Esta forma de la función F_{nlj} Ecuación 2.98 podemos reemplazarla en la Ecuación 2.97 obteniendo una ecuación diferencial para G_{nlj} :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{4 M_e} \frac{dV_{eff}}{dr} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) + \left(\frac{\kappa + \kappa^2}{2r^2} - M_e(\tilde{\varepsilon} - V) \right) \right] G_{nlj} = 0 \quad (2.99)$$

de la Ecuación 2.99 se obtiene la función G_{nlj} , la cual se reemplaza en la Ecuación 2.98 para obtener la función F_{nlj} . De esta manera se obtienen los estados para cada uno de los dos j , $j = l \pm \frac{1}{2}$. Bajo esta aproximación se toma el valor medio de la Ecuación 2.99:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{4 M_e} \frac{dV_{eff}}{dr} \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) + \left(\frac{l(l+1)}{2r^2} - M_e(\tilde{\varepsilon} - V) \right) \right] G_{nl} = 0 \quad (2.100)$$

esta Ecuación 2.100 consiste en la semisuma de la Ecuación 2.99 evaluada en $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$. Considerando los términos de masa y promediando las energías entre estados de diferente orientación de espín [62] esta ecuación diferencial define

el límite *escalar relativista*. Ahora bien, sabemos que dentro del DFT el potencial V_{eff} es función de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ y tiene la siguiente forma:

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \int_{\Omega} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_1 + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.101)$$

donde V_{eff} no necesariamente tiene simetría esférica a menos que la densidad electrónica tenga esta simetría. Entonces la densidad electrónica bajo determinado límite puede escribirse como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nlm_l} \left| \frac{\psi_{nl}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \right|^2 \approx \rho(r) = \sum_{nl} \lambda_{nl} \frac{\psi_{nl}^2(r)}{4\pi r^2}, \quad (2.102)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{nlm_l} \left| \frac{G_{nl}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \right|^2 \approx \rho(r) = \sum_{nl} \lambda_{nl} \frac{G_{nl}^2(r)}{4\pi r^2}, \quad (2.103)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,jm} \left[\frac{G_{nlj}^2(r)}{r^2} + \frac{F_{nlj}^2(r)}{r^2} \right] [(v_{jm}^l)^* \cdot v_{jm}^l] \approx \rho(r) \sum_{n,j} \lambda_{nlj} \left(\frac{G_{nlj}^2(r) + F_{nlj}^2(r)}{4\pi r^2} \right), \quad (2.104)$$

donde (λ_{nl}) indica la cantidad de estados ocupados en el subnivel (nl) . Estas densidades electrónicas corresponden al límite *no relativista* (Ecuación 2.102), *escalar relativista* (Ecuación 2.103), y *total relativista* (Ecuación 2.104) respectivamente. La simetría esférica de la densidad electrónica tiene su fundamento en la regla de los armónicos esféricos:

$$\sum_{m_l=-l}^l (Y_l^{m_l}(\theta, \phi))^* Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (2.105)$$

pero siendo rigurosos la densidad electrónica del átomo tiene simetría esférica cuando los subniveles atómicos se encuentran llenos. Para un potencial central esta interacción del *acoplamiento espín-órbita* se escribe de la siguiente forma:

$$\mathbf{H}_{so} = \frac{1}{2mc^2} \left(\frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}} \right) \cdot (\mathbf{S} \times \mathbf{p}) \approx \alpha_{\zeta} (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{S} = \alpha_{\zeta} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.106)$$

por tanto esta interacción está definida con el parámetro α_{ζ} que encierra las variaciones de potencial. Este parámetro se puede calcular mediante la diferencia de energía de los estados de n, l, j para cada átomo.

2.6.4. Generalidades del cálculo con acoplamiento espín órbita.

El hecho de que en la región del *core* se utiliza una generalización relativista de la teoría del funcional densidad, límite *total relativista*, implica que para usar esas

ecuaciones se debe generar un pseudopotencial que dependa de J y L , en esta forma se describen cerca del núcleo los efectos relativistas y fuera del núcleo se usa la ecuación de Pauli.

Por tanto usando la aproximación del pseudopotencial se describe aproximadamente todo, tanto fuera como dentro del núcleo. De esta manera, y como se mencionó en la sección 5.1 el pseudopotencial puede ser escrito de la siguiente forma [62]:

$$\tilde{V}(r) = \tilde{V}_{loc}(r) + \sum_l \left(\tilde{V}^l(r) - \tilde{V}_{loc}(r) \right) \mathbf{P}_l \quad ; \quad \mathbf{P}_l = \sum_{m=-l}^l |Y_l^m\rangle \langle Y_l^m|, \quad (2.107)$$

donde adicionamos a \tilde{V} un potencial local \tilde{V}_{loc} que sirve para calcular estados asociados a un subnivel no ocupado por el átomo que posiblemente se ocupe al formar el sistema en estudio, \mathbf{P}_l es el operador que proyecta a los estados en un determinado valor del momento angular y Y_l^m es la función armónico esférico. Este pseudopotencial se consigue cuando consideramos al momento angular como número cuántico suficiente en los estados de valencia, lo cual es cierto en el límite *no relativista* o *escalar relativista*. Sin embargo en el límite *total relativista*, donde se considera el espín electrónico $s = \pm \frac{1}{2}$, el pseudopotencial se escribe [62]:

$$\tilde{V}(r) = \sum_l \left(V_l^{SR}(r) + V_l^{SO}(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right) \mathbf{P}_l, \quad (2.108)$$

donde \mathbf{L} y \mathbf{S} son los operadores de momento angular, y los potenciales V_l^{SR} y V_l^{SO} son

$$V_l^{SR}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[l\tilde{V}^{l-\frac{1}{2}} + (l+1)\tilde{V}^{l+\frac{1}{2}} \right] \quad ; \quad V_l^{SO}(r) = \frac{2}{2l+1} \left[\tilde{V}^{l+\frac{1}{2}} - \tilde{V}^{l-\frac{1}{2}} \right], \quad (2.109)$$

donde el potencial V_l^{SR} contiene la energía asociada a las contribuciones escalares relativistas del átomo, y el termino V_l^{SO} contiene el termino relativista de espín órbita que está asociado a la diferente orientación de espín de los estados.

Es decir, la forma como se aborda el acoplamiento espín-órbita es generando un pseudopotencial que parte de la solución radial de la ecuación de Dirac, con esto se tiene los proyectores y las energías, así como cada momento angular orbital y total y entonces para cada l , tenemos dos valores del momento angular orbital total. Básicamente se doblan los proyectores, lo cual hace que el cálculo sea muy pesado computacionalmente.

Para la implementación del pseudopotencial que viene del acoplamiento espín-órbita dentro del código del QUANTUM-espresso [82], se debe cambiar manualmente de pseudopotencial. El potencial en sí mismo define el límite relativista en el

que se quiere realizar el cálculo.

Capítulo 3

Cálculos ab-initio de dímeros y trímeros de flúor sobre grafeno

3.1. Introducción

La adsorción de átomos y moléculas sobre grafeno [27] es una forma simple de cambiar y sintonizar sus propiedades electrónicas, magnéticas, y ópticas [29]. A bajas concentraciones de adsorbatos, resulta importante entender cómo los átomos adsorbidos se arreglan sobre el grafeno y cómo ellos cambian las propiedades del material. Estudios previos comenzaron por entender las propiedades electrónicas y magnéticas de átomos adsorbidos aislados sobre grafeno [41–45] y continuaron con un análisis similar de las propiedades de pequeños clusters de los átomos adsorbidos que estarían siendo depositados.

El caso de átomos y clusters de hidrógeno es el mejor estudiado tanto teóricamente como experimentalmente [45–47]. Preguntas interesantes han sido consideradas hasta ahora como por ejemplo: ¿cuáles son las configuraciones más energéticamente favorables? ¿Cuál es la diferencia de energía entre estas configuraciones? ¿Cuáles son sus propiedades magnéticas? ¿Cuál es la barrera de energía entre ellas? Por ejemplo, en la Ref.[46], los dímeros de hidrógeno fueron estudiados in situ por imágenes de *Scanning Tunneling Microscopy* (STM). Un número de protuberancias brillantes fueron observadas las cuales pueden ser atribuidas a átomos adsorbidos de hidrógeno. Estas imágenes experimentales de STM fueron correlacionadas con imágenes STM obtenidas por cálculos ab initio [47].

Entre todas las propiedades estudiadas, el magnetismo de clusters de átomos ligeros como H, F y C sobre grafeno ha recibido una gran atención dado que no involucra electrones tipo d o f. En una red bipartita de grafeno el agregado de defectos tales como átomos adsorbidos crea un desequilibrio entre las dos subredes de grafeno.

En clusters de hidrógeno, fue verificado por simulaciones ab initio que el total de espines está determinado por el imbalance de átomos entre las dos subredes $S = \frac{1}{2}|N_A - N_B|$. Este resultado mostró que, en estos casos específicamente, el sistema puede ser simulado por un modelo de repulsión Hubbard en una red bipartita y un semillado de bandas donde de acuerdo al teorema de Lieb [96] el estado fundamental del sistema tiene espín $S = \frac{1}{2}|N_A - N_B|$ donde N_A (N_B) es el número de sitios en la subred A (B) [97]. Esto quiere decir, que un átomo de hidrógeno ubicado justo encima de un átomo de carbono actúa como un potencial muy fuerte centrado en estos sitios de carbono y lo desacopla del resto del sistema, una situación similar se tiene con un número diferente de átomos de carbono en las subredes A y B. El resultado ab initio además sugiere que en clusters de hidrógeno las estructuras más favorables son las que minimizan un imbalance entre subredes, i.e. cuando $|N_A - N_B|$ es mínimo.

Por otro lado, las investigaciones experimentales de clusters de flúor sobre grafeno son aún escasas si comparamos estas con el número de estudios similares sobre clusters de hidrógeno. Las imágenes STM de monómeros de flúor fueron reportadas para una baja cobertura de flúor [98]. A bajas coberturas, la formación de clusters es rara pero pequeños clusters de flúor pueden ser observados. Por ejemplo, una imagen STM de un trímero de flúor fue reportada en la Ref. [98] (ver el recuadro de la Fig. 1 en la Ref.[98]). Desde un punto de vista teórico, se encontró que aparecen átomos de flúor formando clusters y que es más probable que átomos aislados, esto fue realizado mediante la comparación entre el espectro óptico simulado y las observaciones experimentales [99].

Las mediciones magnéticas de grafeno parcialmente fluorinado muestran una pequeña concentración local de espín con momentos magnéticos de valor $\frac{1}{2}$ (un momento magnético por miles de átomos de flúor) [100]. Este paramagnetismo puede ser explicado por la presencia de centros paramagnéticos que tienen un momento magnético μ_B . A bajas concentraciones de impureza, ellos encontraron solo $10^{-3} \mu_B$ por átomo adicionado de flúor, lo cual no es consistente con el hecho de que cada átomo adicionado genera un espín. Esto puede ser explicado por la tendencia de los átomos de flúor a formar clusters no magnéticos. Fue observado un paramagnetismo con espín $1/2$ y un incremento lineal en el total de la magnetización con el incremento de la densidad de defectos [100]. Otro caso interesante es la deposición de átomos sobre una de las fases estables de flúor sobre grafeno [6, 101].

En este capítulo, desarrollamos cálculos DFT para analizar la deposición de pequeños clusters de átomos de flúor sobre grafeno. Para el caso de dímeros, consideramos diferentes configuraciones con el fin de encontrar la configuración de más baja energía y estudiar las barreras de energía entre estas. Un estudio similar fue desarrollado en trímeros. En ambos casos, estudiamos las propiedades magnéticas

de todas las configuraciones analizadas. Además estudiamos las barreras de difusión entre pequeños clusters.

El capítulo está organizado de la siguiente manera. En la Sección 3.2, explicamos los detalles computacionales de nuestros cálculos numéricos. La Sección 3.3 contiene los principales resultados de nuestro trabajo. La Sección 3.3.1 se dedica al estudio de dímeros de flúor mientras en la Sección 3.3.2 consideramos en detalle los cálculos de espín-polarizado de varias configuraciones de trímeros. En ambos casos, consideramos clusters cis (Aquellos en las que los átomos adsorbidos se encuentran en un mismo lado de la hoja de grafeno) y trans (Aquellos en las que los átomos adsorbidos se encuentran en ambos lados de la hoja de grafeno). Finalmente, en la Sección 3.4 resumimos nuestros principales hallazgos.

3.2. Detalles Computacionales

Los cálculos fueron desarrollados usando la Teoría del Funcional de la Densidad de polarizada en espín (DFT), como está implementada en el paquete de simulación Quantum-Expresso [82]. Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) del funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [67].

Una descripción de pseudopotential ultrasuave de la interacción ión-electrón fue usada junto con un conjunto base de ondas planas para la función de onda electrónica y la densidad de carga, con energías de corte de 40 y 400 Ry respectivamente. Para los cálculos de energía total se usó una grilla de puntos \mathbf{K} de $6 \times 6 \times 1$ con una supercelda de 5×5 y un *smearing* de Methfessel-Paxton de 0.01 Ry. El comportamiento bidimensional del grafeno fue simulado colocando una región de vacío de 13 \AA separando las láminas de grafeno entre sí. Con el fin de obtener la configuración más estable de dímeros de flúor fueron estudiados diferentes configuraciones Orto (O), meta (M), para (P), etc. Las barreras de energía para las transiciones entre diferentes configuraciones fueron calculadas con el método de la NEB [16]. Los trímeros de flúor fueron además estudiados en diferentes arreglos o configuraciones. Todas las estructuras fueron relajadas usando un criterio de fuerzas y tensiones sobre los átomos de 0.01 eV/\AA y 0.2 GPa , respectivamente. La convergencia y la tolerancia de la energía en el cálculo fue establecida en 0.5 meV por átomo. Las imágenes STM fueron calculadas por medio de la implementación de la aproximación Tersoff-Hamann [102].

3.3. Resultados

En este trabajo, consideramos la adsorción de dímeros y trímeros de flúor como ejemplos de pequeños clusters de flúor sobre grafeno. Las configuraciones Cis-clusters son aquellas en la cuales todos los átomos de F son adsorbidos al mismo lado de la hoja de grafeno, y las configuraciones trans-clusters se refieren a la adsorción de átomos de flúor sobre ambos lados de la capa de grafeno [103].

3.3.1. Dímeros de flúor sobre grafeno

Los dímeros de flúor considerados para las configuraciones cis-clusters en este trabajo son mostradas en la Figura 3.1. Cada gráfico contiene una supercelda de grafeno de 5x5 con 50 átomos de carbono y dos átomos de flúor.

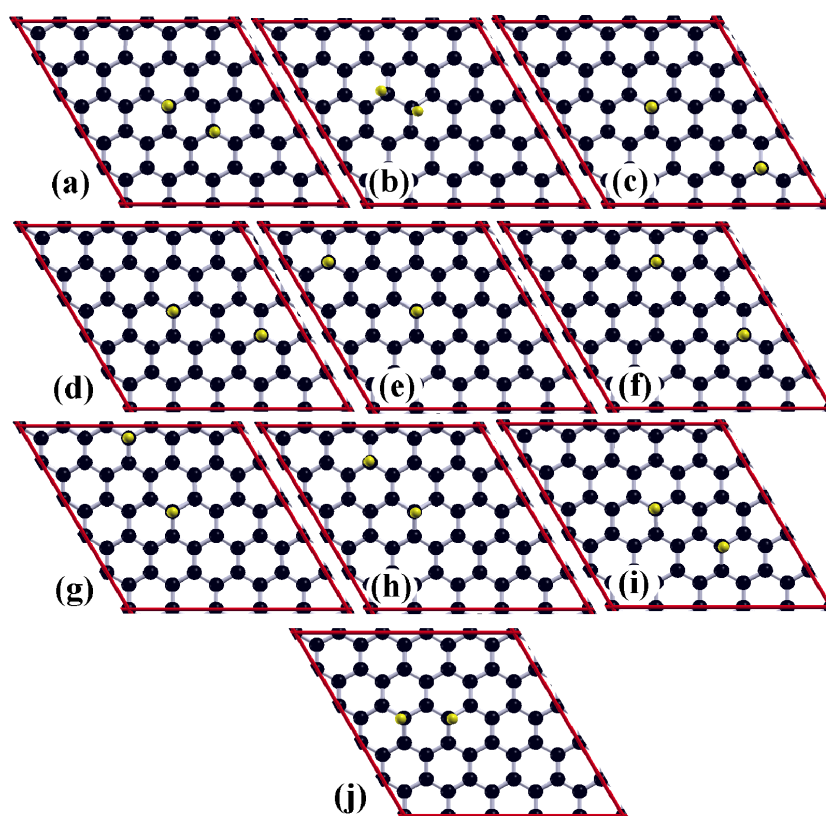


Figura 3.1: Una vista superior del grafeno con átomos de flúor adsorbidos sobre el mismo lado de la lámina de grafeno (cis-clusters) en las configuraciones siguientes (a) Para, (b) Orto, (c) POP, (d) MP, (e) OPO, (f) POM, (g) MM, (h) MO, (i) OP, y (j) Meta

La interacción entre dos átomos adsorbidos de F en función de su separación es importante para entender sus propiedades y su estabilidad sobre el grafeno. Para este fin primero realizamos cálculos con celdas de diferentes tamaños verificando que los resultados en cuanto a energías fueran independientes del tamaño de la celda, dada la condición anterior consideramos dos adsorbidos de átomos de F sobre

la supercelda de grafeno de (5x5) y calculamos la energía total como una función de la separación entre estos, ver Figura 3.1.

Mediante el cálculo de la energía total de diferentes configuraciones de los cis y los trans-clusters, encontramos la configuración más estable de clusters. Para los cis-clusters esta corresponde con la configuración *Para* (ver Tabla 3.1), mientras que para los trans-clusters la más estable es la configuración *Orto* (ver Tabla 3.2).

Configuración	$\Delta E(4x4)$	$\Delta E(5x5)$	$\Delta E(7x7)$	d_{C-F}
		K-Points 6X6	K-Points 4X4	(Å)
Para	0.00	0.00	0.00	1.50
Orto	0.14	0.19	0.16	1.47
POP			0.29	1.50
MP		0.28	0.26	1.50
OPO		0.40	0.34	1.50
POM		0.61	0.57	1.50
MM		0.64	0.60	1.50
MO		0.65	0.60	1.50
OP		0.65	0.60	1.50
Meta	0.82	0.76	0.73	1.57

Tabla 3.1: Valores de energía ΔE para los cis-clusters. El nivel de energía cero representa la configuración más estable. d_{C-F} es la longitud de enlace entre los átomos de carbono y flúor después de la adsorción.

Configuración	$\Delta E(4x4)$	$\Delta E(5x5)$	$\Delta E(7x7)$	d_{C-F}
		K-Points 6X6	K-Points 4X4	(Å)
Orto	0.00	0.00	0.00	1.59
Para	0.55	0.48	0.50	1.52
POP			0.76	1.50
MP		0.70	0.72	1.50
OPO		0.78	0.76	1.50
MO		0.83	0.88	1.50
POM		1.02	1.03	1.50
OP		1.04	1.03	1.50
MM		1.04	1.03	1.50
Meta	1.23	1.10	1.10	1.48

Tabla 3.2: Valores de energía ΔE para los trans-clusters. El nivel de energía cero representa la configuración más estable. d_{C-F} es la longitud de enlace entre los átomos de carbono y flúor después de la adsorción.

Los espacios en blanco en la segunda columna de las tablas 3.1 y 3.2 son debido a que la medida de la celda no es lo suficientemente grande para construir estas configuraciones. Además son reportadas las longitudes de enlace entre los átomos de flúor y los átomos de carbono.

Con el fin de estimar los efectos de tamaño finito y obtener una mejor aproximación en los valores de la energía, realizamos simulaciones para una supercelda de 7×7 con 98 átomos de carbono. Podemos apreciar que para una supercelda de 98 átomos de carbono todavía hay efectos de tamaño finito en la energía de las configuraciones. En promedio, la diferencia de energía es alrededor de 0.04 eV y 0.02 eV para los clusters cis y trans respectivamente.

Las configuraciones energéticamente más favorables pueden ser entendidas a partir de un análisis cualitativo de la densidad electrónica visualizada en las simulaciones de imágenes STM de un F aislado sobre el grafeno. En la Ref. [104], fue mostrado que, después de localizar un átomo de F sobre la subred A, hay un incremento de la densidad electrónica sobre la subred B (ver Fig. 1.3 del Capítulo 1). Un segundo átomo de F tiene la preferencia de formar enlaces sp^3 con los átomos de carbono sobre la subred B. Si analizamos cuidadosamente la Figura 3.1, podemos apreciar que las primeras 5 configuraciones corresponden a configuraciones con átomos de carbono en las subredes A y B. Por supuesto esto no es una regla general porque hay otros factores influyentes. Por ejemplo, las configuraciones en la Figura 3.1(f) y la Figura 3.1(g), con dos átomos en la misma subred, tiene más baja energía que la configuración de la Figura 3.1(h).



Figura 3.2: Imagen STM simulada correspondiente a la configuración más favorable (Para en los cis-clusters) de dímeros de F sobre grafeno (Fig. 3.1 a).

La situación es incluso más clara para los trans-clusters. En este caso, todas las configuraciones AB tienen más baja energía que las configuraciones AA analizadas, ver Tabla 3.2. En general para los dímeros, el sistema trata de balancear las dos subredes. Así mismo fue simulada por cálculos ab initio una imagen STM de la con-

figuración energicamente más favorable para los dímeros cis, Figura (3.2), a partir de esta se puede entender cualitativamente las imágenes obtenidas en el laboratorio a partir del STM.

En resumen, la configuración *Para* es la configuración más favorable energicamente para los dímeros de flúor adsorbidos sobre el mismo lado de la lámina de grafeno (ver Tabla 3.1). Mientras para los trans-clusters la absorción más favorable energicamente ocurre en la configuración *Orto* (ver Tabla 3.2).

Como se menciona en la introducción respecto al hidrógeno aislado sobre grafeno hay evidencia experimental de que es magnético en acuerdo con los cálculos DFT de funcionales que no son híbridas [5, 97]. En el caso de un átomo de flúor aislado, si induce o no magnetismo, las únicas evidencias experimentales de las cuales tenemos conocimiento hasta el momento de la escritura de esta tesis no son concluyentes [98, 105], lo cual está en acuerdo con previos resultados teóricos [44, 106], donde lo reportado con un funcional híbrido muestra que el resultado puede ser un efecto de la aproximación semi-local [106].

Desde nuestro nivel de aproximación en los cálculos notamos que durante la adsorción de un flúor el sistema es magnético o no en función de la distancia de enlace carbono-flúor. Un adsorbato de flúor aislado sobre grafeno es capaz de inducir magnetismo pero solo para distancias de enlace mayores a valores que están por encima de 1.8 Å, lo cual corresponde con distancias típicas mayores a la distancia de enlace C-F. Esto muestra que el átomo aislado de flúor está cerca de ser magnético con los funcionales convencionales. En nuestro caso los dímeros de flúor investigados no son magnéticos. Esto es consistente con lo que reportamos para la adsorción un flúor aislado, ya que en todos los dímeros que estudiamos las distancias de adsorción de un flúor corresponden con los valores donde no hay magnetismo. En el caso de aquellos dímeros que se encuentran sobre la misma subred notamos que debido a la fuerte repulsión flúor-flúor, dichos dímeros se encuentran muy desplazados de la posición *top* de los átomos de carbono más cercanos. Esto explica también por qué no se presenta una situación parecida al caso del hidrógeno donde la magnetización está determinada por una condición que viene del teorema de Lieb [96]. En las configuraciones (i) y (f) de la figura 3.1 donde podemos suponer que a esas distancias ya hay poca interacción entre los adsorbatos de flúor y que están en la posición *top* de átomos de carbono pertenecientes a la misma subred tampoco se obtuvo magnetismo, al verificar las distancias C-F estas eran alrededor de 1.58Å, consistente con nuestros resultados para el caso de un flúor aislado contradiciendo lo esperado por el teorema de Lieb.

Sin embargo, en nuestros estudios de la difusión (como lo explicaremos en la sección 3.3) de un átomo de flúor desde una configuración a otra en el caso de los dímeros, encontramos que durante esta algunos momentos magnéticos aparecen en

las imágenes intermedias del camino de mínima energía.

3.3.2. Trímeros de flúor sobre grafeno

En esta sección, estudiamos los estados magnéticos de los trímeros de flúor sobre grafeno usando los cálculos de la teoría del funcional densidad polarizada en espín. Algunas posibles posiciones de los átomos de flúor fueron consideradas para encontrar la configuración energéticamente más favorable, y los diferentes estados magnéticamente meta estables fueron investigados.

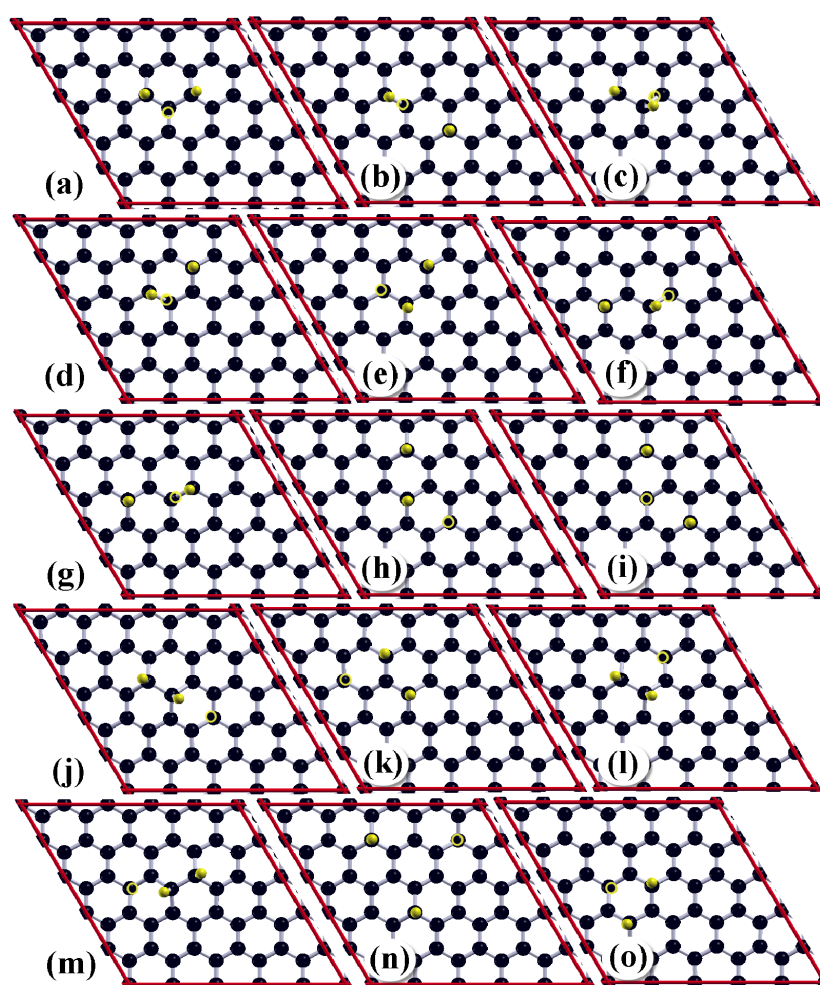


Figura 3.3: Vista superior de todas las configuraciones relajadas de trímeros de flúor sobre grafeno (trans-clusters). Las líneas rojas muestran el tamaño de la supercelda de grafeno de 5x5 la cual contiene 50 átomos de carbono (esferas negras) y 3 átomos adsorbidos de flúor (esferas amarillas). El punto negro identifica los átomos de flúor que están adheridos en la cara de abajo.

Primero analizamos la adsorción de átomos de flúor sobre ambos lados de la hoja de grafeno (trans-clusters). La vista superior de todas las posiciones relajadas de los trímeros de flúor considerados en las configuraciones trans-clusters sobre grafeno son mostrados en la Figura 3.3. Las configuraciones en la Figura 3.3 están ordenadas de acuerdo a su energía de enlace, comenzando con la configuración más estable,

ver la Figura 3.3(a). En las configuraciones donde los átomos de flúor se encuentran enlazados a los átomos de carbono vecinos más cercanos, como se muestra en las configuraciones (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (j), (l) y (m) se nota que están desplazados de la posición directamente arriba (o del sitio *top* por su denominación en inglés) de los átomos de carbono que están debajo de estos, mientras por el contrario en las configuraciones (i) y (n), están localizadas casi exactamente encima del respectivo átomo de carbono.

Configuración	Figura 3.3	Energía (<i>meV</i>)	μ_{total} ($\mu_B/cell$)	μ_{abs} ($\mu_B/cell$)	ΔE (<i>meV</i>)
O-O	(a)	0.0	0.90	1.81	11.0
O-P	(b)	0.196	0.67	1.27	2.4
O-O ₁	(c)	0.247	0.84	1.69	8.2
O-M	(d)	0.480	0	0	-
O-P ₁	(e)	0.515	0	0	-
O-M ₁	(f)	0.622	0.49	0.88	1.1
O-M ₂	(g)	0.675	0.38	0.67	0.6
P-P	(h)	0.718	0	0	-
P-P ₁	(i)	0.815	0	0	-
O-P ₂	(j)	0.896	0.52	0.98	0.9
M-M	(k)	1.080	0.87	1.62	7.6
O-M ₃	(l)	1.092	0	0	-
O-P ₃	(m)	1.218	0.59	1.06	2.3
MM-MM	(n)	1.739	0.93	1.45	4.1
M-M ₁	(o)	1.78	1.05	1.87	13

Tabla 3.3: Propiedades de las configuraciones de trímeros trans considerados en este trabajo. μ_{total} y μ_{abs} son los momentos magnéticos total y absoluto de la supercelda y ΔE es la diferencia de energía entre los estados meta estables magnéticos y no magnéticos para cada configuración.

En el caso de los trans-clusters es importante notar que la configuración más estable para los trímeros es obtenida partiendo de una configuración *Orto* en los dímeros y adicionando un átomo extra en una posición *Orto* [ver Tabla 3.3 y Figura 3.3(a)]. Los dímeros trans son energéticamente más favorables que la lámina de grafeno con una diferencia de energía de $0.447 eV$ y los trímeros trans tienen una diferencia a favor de $0.727 eV$.

Si nosotros comparamos las configuraciones de trímeros trans de flúor con los trímeros trans de hidrógeno, podemos notar que la configuración de más baja energía para los trímeros trans de hidrógeno es la O-O seguida por O-P [103]. Entonces, las configuraciones más bajas en energía son las mismas en ambos casos pero el orden en energía cambian para las otras configuraciones.

La configuración energéticamente más favorable polarizada en espín es solo 11 meV más favorable que la de su propio estado metaestable no magnético (con 0.9 magnetones de Bohr).

La Figura 3.4 muestra una gráfica tridimensional de la polarización de espín de las configuraciones magnéticas con más baja energía partiendo de la Figura 3.4(a) hasta la Figura 3.4(d). Los momentos magnéticos totales son $0.9 \mu_B$ [Figura 3.4(a)],

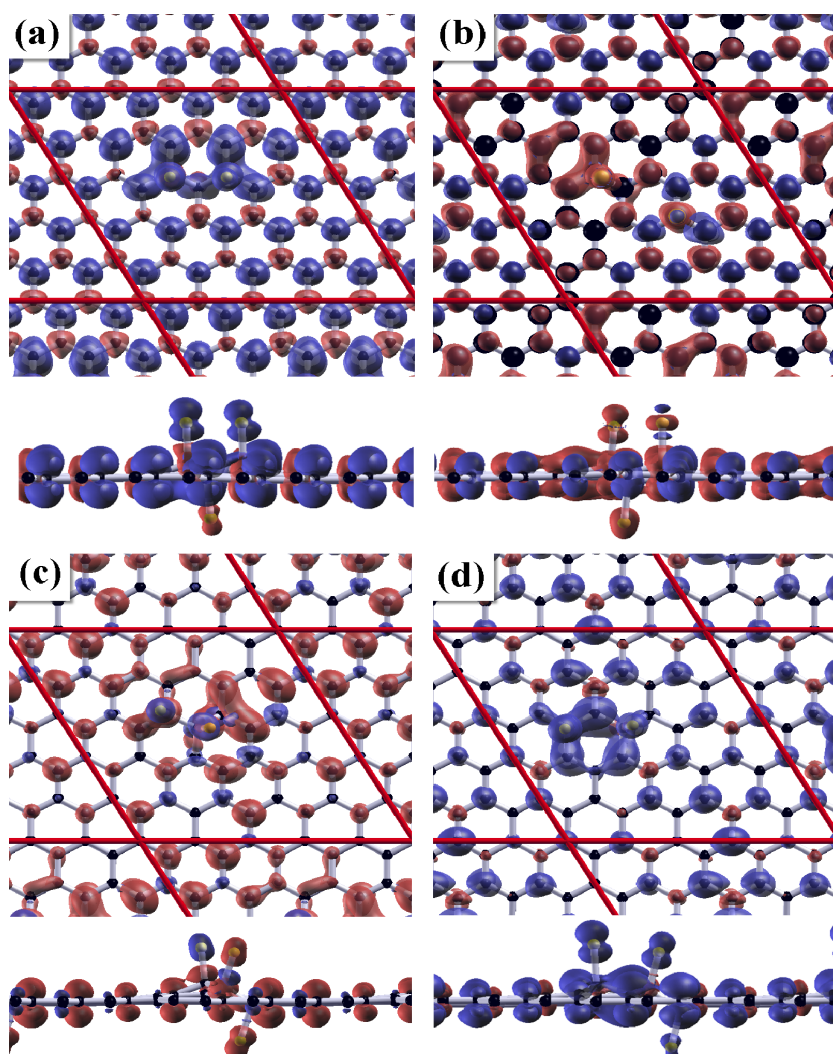


Figura 3.4: Vista superior y lateral de la densidad de espín correspondiente a las configuraciones (a) O-O, (b) O-P, (c) O-O₁, y (e) O-M₁ de los trímeros Trans. Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo (gris oscuro) y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en azul claro (gris claro). Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 1,3 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$.

$0.7 \mu_B$ [Figura 3.4(b)], $0.8 \mu_B$ [Figura 3.4(c)] y $0.5 \mu_B$ [Figura 3.4(d)], como está mostrado en la Tabla 3.3. La precisión del cálculo en los momentos magnéticos se hizo bajo un estudio de la convergencia respecto a los puntos k con una misma aproximación del funcional. Los momentos magnéticos no solo están localizados en los átomos de flúor, son además inducidos en los átomos de carbono que se encuentran

ubicados alrededor de los átomos de F. En particular, en las configuración energética más favorable de la Figura 3.4(a) podemos claramente ver que la distribución de densidad de espín tiene signo opuesto en los átomos de carbono pertenecientes a subredes diferentes, lo cual es apreciado por la distribución espacial de las isosuperficies en azul y rojo.

El análisis de la polarización de espín es complementada con el análisis de la densidad parcial de estados (PDOS), ver Figura 3.5.

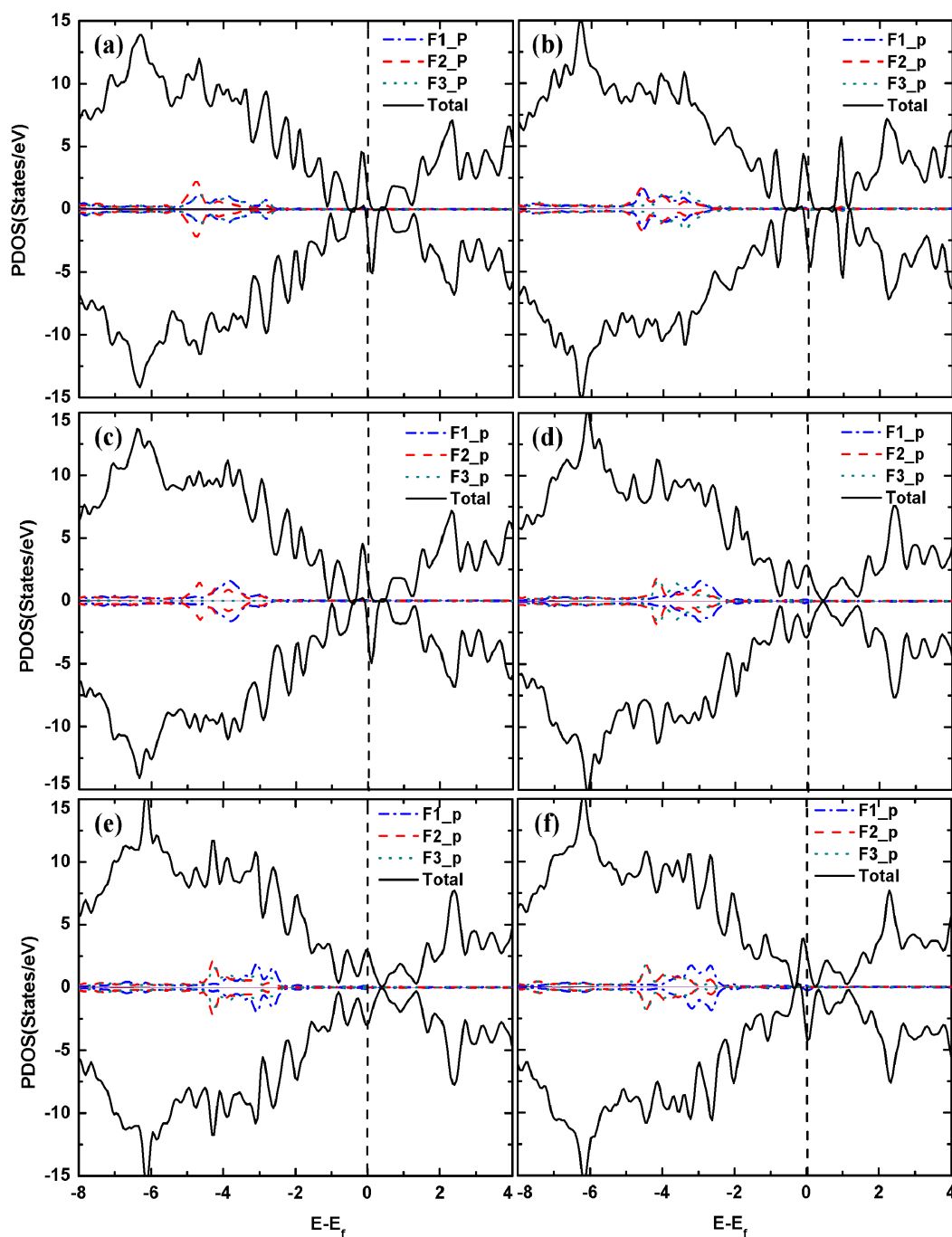


Figura 3.5: (Color online) Densidad Parcial de estados (PDOS) de las seis configuraciones de energía más bajas (ver la Tabla 3.3 y la Figura 3.3) correspondiente a (a) O-O, (b) O-P, (c) O-O₁, (d) O-M, (e) O-P₁ y (f) O-M₁.

Al lado de las cuatro configuraciones magnéticas previas además incluimos dos configuraciones para los casos no magnéticos, las configuraciones O-M [Figura 3.5 (d)] y O-P₁ [Figura 3.5(e)]. Nuevamente las gráficas están ordenadas por incremento de energía desde la Figura 3.5(a) hasta la Figura 3.5(f), como mostramos en la Tabla 3.3. Los cuatro casos magnéticos como se muestran en las Figuras 3.5(a), 3.5(b), 3.5(c) y 3.5(f) muestran dos picos cerca del nivel de Fermi para la componente de espines mayoritaria y minoritaria, las cuales están desplazados debido a la polarización de espín. En la Figura 3.5, hemos separado las contribuciones debido a los tres átomos de flúor de la PDOS total. Aunque estos picos tienen una pequeña contribución de los átomos de flúor son debidos principalmente a la contribución que viene de los átomos de carbono. En contraste, las configuraciones no-magnéticas O-M y O-P₁ Figura 3.5(d) y Figura 3.5(e), respectivamente muestran picos menos definidos con igual contribución de espín-up y espín-down. Es además importante notar que la apariencia de la PDOS muestra evidencia del tamaño finito de la supercelda. En una supercelda más grande solo los dos picos cercanos al nivel de Fermi deberían sobrevivir y ser más puntiagudos.

Ahora extenderemos la discusión a las configuraciones cis, donde consideramos la adsorción de átomos de flúor sobre un lado de la hoja de grafeno (Fig. 3.7). Las cuatro primeras configuraciones están entre las configuraciones más estables para los trímeros de hidrógeno sobre grafeno [107], y encontramos que este es también el caso para los átomos adicionales de flúor. La vista superior de las posiciones relajadas de los trímeros de flúor considerados están mostrados en la Figura 3.7. Las configuraciones de la Figura 3.7 están organizadas de acuerdo a sus energías de enlace, comenzando con la configuración más estable representada en la Figura 3.7(a). En este caso, puede ser instructivo interpretar que la configuración más estable para lo trímeros se construye a partir de un dímero Para con un átomo extra adicionado en la posición Para.

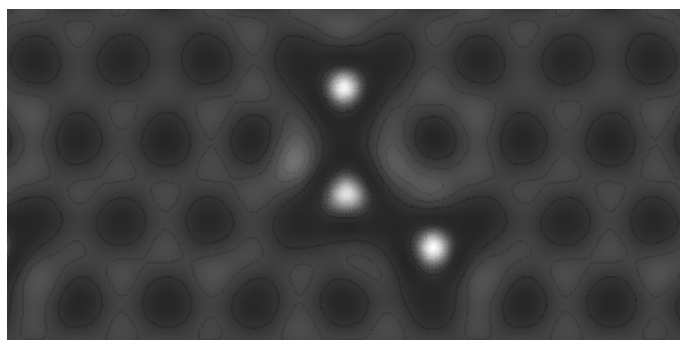


Figura 3.6: Imagen STM simulada correspondiente a la configuración P-P (cis) más favorable de trímeros F sobre grafeno.

La imagen de microscopía de efecto túnel (STM) de la configuración energética-

mente más favorable fue simulada, (Figura 3.6), con esta se podrían entender cualitativamente las imágenes obtenidas en futuros trabajos experimentales a partir del STM comparándolo con el modelo simulado.

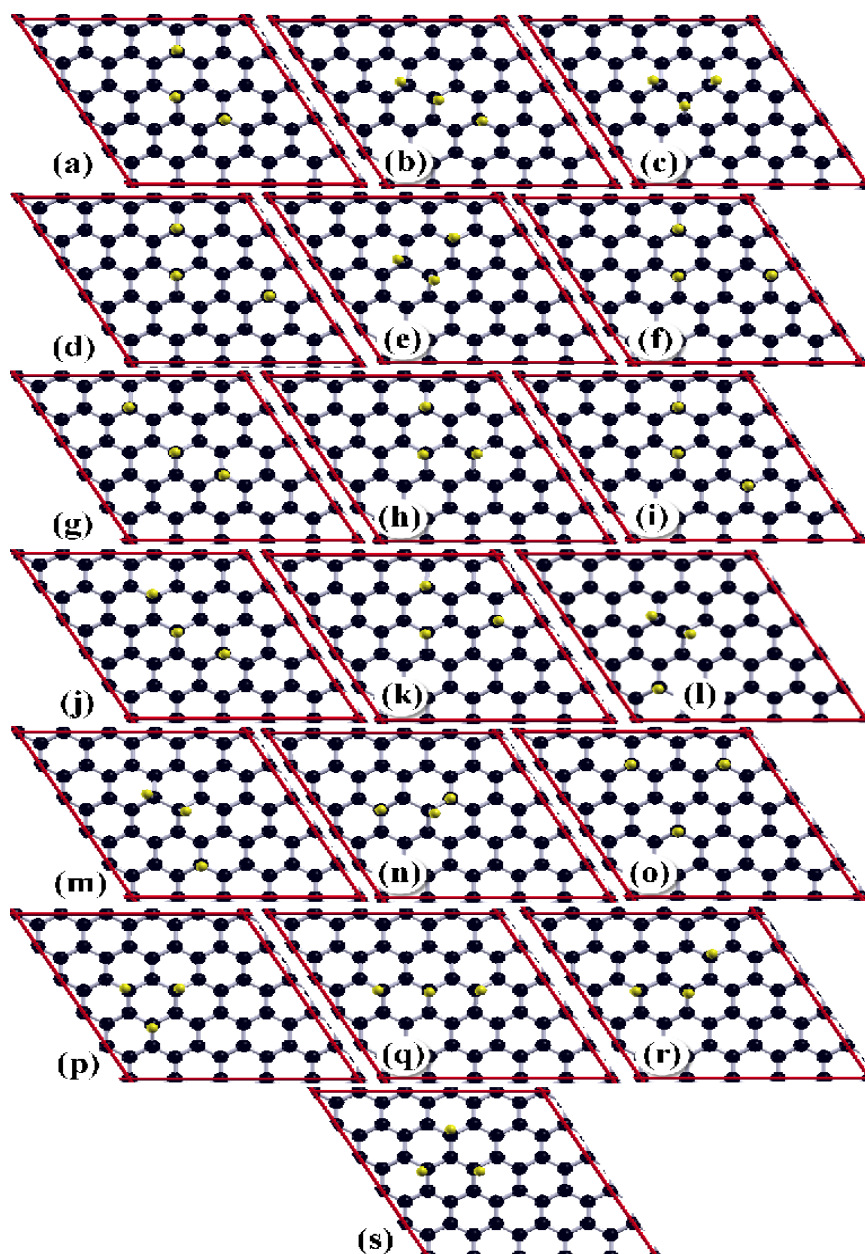


Figura 3.7: Vista superior de todas las configuraciones relajadas de trímeros de flúor sobre grafeno (cis-clusters). Las líneas rojas muestran el tamaño de la supercelda de grafeno de 5x5 la cual contiene 50 átomos de carbono (esferas negras) y 3 átomos adsorbidos de flúor (esferas amarillas).

Los átomos de flúor de las configuraciones mostradas en las Figuras 3.7(a), 3.7(d), 3.7(f), etc. son localizadas casi exactamente en los sitios *top* de los átomos de carbono respectivos, mientras que por el contrario en las configuraciones mostradas en las Figuras 3.7(b), 3.7(c), 3.7(e), etc. Los átomos de flúor están desplazados de la posiciones *top* de los átomos de carbono que están justo debajo de estos. Esta situación es

consecuencia de la fuerte repulsión de Coulomb entre los átomos de flúor debido a la corta distancia entre estos en las configuraciones 3.7(b), 3.7(c), 3.7(e), etc. Un análisis de Löwdin de las cargas muestra que cada átomo de F está cargado y adquiere alrededor de 0.3 electrones del grafeno.

Las propiedades de los trímeros cis están resumidas en la Tabla 3.4.

Configuración	Figura 3.3	Energía (<i>meV</i>)	μ_{total} ($\mu_B/cell$)	μ_{abs} ($\mu_B/cell$)	ΔE (<i>meV</i>)
P-P	(a)	0.0	0.0	0.0	-
O-P	(b)	0.162	0.55	1.05	1.2
O-O	(c)	0.289	0.65	1.29	3.1
P-PM	(d)	0.314	0	0	-
O-M ₁	(e)	0.378	0	0	-
P-MM	(f)	0.391	0.68	1.25	2.9
P-MO ₂	(g)	0.406	0.53	0.95	1.1
P-M	(h)	0.414	0.84	1.57	6.7
P-PO	(i)	0.415	0.49	0.71	1.3
M-P	(j)	0.441	0.51	0.90	1.6
P-MO ₁	(k)	0.469	0.33	0.56	0.4
O-MO ₁	(l)	0.502	0	0	-
O-MO ₂	(m)	0.643	0	0	-
O-M ₂	(n)	0.671	0.66	1.23	3.2
MM-MM	(o)	1.12	0.91	1.42	3.5
M-M ₂	(p)	1.18	1.07	1.93	18.6
M-M ₃	(q)	1.30	0.12	0.20	0.2
M-M ₄	(r)	1.35	0.94	1.37	12.3
M-M ₁	(s)	1.46	1.05	2.43	

Tabla 3.4: Propiedades de las configuraciones de trímeros cis considerados en este trabajo. μ_{total} y μ_{abs} son los momentos magnéticos total y absoluto de la supercelda y ΔE es la diferencia de energía entre los estados meta estables magnéticos y no magnéticos para cada configuración.

La diferencia de energía entre las primeras cuatro configuraciones es más pequeña que 0.32 eV y la energía de la segunda configuración es solo 0.162 eV más grande que la configuración de menor energía. A pesar que las diferencias de energías entre las configuraciones son bastante grandes como para que no se observen coexistencia a temperatura ambiente, para los dímeros de hidrógeno sobre la superficie (0001) de grafito, varias configuraciones meta estables han sido observadas experimentalmente [47] con diferencias de energía mayores que 0.8 eV con respecto a la configuración más estable. Es por esto que es de esperar que de todas estas configuraciones de

clusters de flúor puedan también ser encontradas experimentalmente como clusters meta estables. Además se supone que puede haber coexistencia de estas pues una vez formado el cluster ya no puede desarmarse dado a que las barreras de energía para la difusión son altas.

Diferentes tipos de átomos adsorbidos pueden inducir magnetismo en grafeno [41, 108–111]. Para el caso de átomos de metales de transición (por ejemplo Fe y Ti, ver Ref. [109]) la magnetización está generalmente concentrada en el átomo adicionado, este es también el caso para los átomos de N [41]. Por otro lado, para la adsorción química de hidrógeno, el hidrógeno induce momentos magnéticos en los átomos de carbono en una región grande alrededor del punto de adsorción, [111] y fue predicho un magnetismo itinerante en los cálculos DFT [111].

Para el caso de trímeros de de F (cis) hemos encontrado que las primeras dos de estas configuraciones son magnéticas mientras que las otras dos son no magnéticas como podemos apreciar en la Tabla 3.4. El momento magnético total es cercano a 0.5 magnetones de Bohr por supercelda (como fue manuscrito para el caso trans la precisión del cálculo en los momentos magnéticos se hizo bajo un estudio de la convergencia respecto a los puntos k con una misma aproximación del funcional) y el momento magnético absoluto está alrededor de 1.0 ($\mu_B/cell$) en ambos casos.

Si comparamos los trímeros de flúor con los trímeros de hidrógeno podemos notar diferencias importantes. En el caso de los trímeros de hidrógeno todas las configuraciones son magnéticas y su magnetización puede ser inferida del imbalance entre las dos subredes de grafeno. Sin embargo, el estado magnético de los trímeros de F no puede ser inferido solamente del desequilibrio entre las dos subredes de grafeno lo cual es consistente con nuestros resultados para los dímeros de flúor. Por tanto, hemos encontrado que el comportamiento de trímeros de flúor es más complicado de describir que para el caso del hidrógeno, por esto la magnetización de trímeros de flúor no está determinada plenamente por condiciones que vienen del teorema de Lieb [96].

La polarización de espín de las configuraciones de trímeros de flúor de menor energía se muestra en la Figura 3.8. El comportamiento es similar al de los átomos de hidrógeno que inducen magnetismo, en el sentido que los átomos de flúor inducen momentos magnéticos en los alrededores de los átomos de carbono. El momento magnético total de la supercelda es en ambos casos cercano a los $0.5 \mu_B$, y este es distribuido en la supercelda entera. Por tanto, el momento magnético resultante de cada átomo es pequeño, alrededor de $\pm 0.02 \mu_B$, y algunos átomos de carbono tienen momentos magnéticos mayores de $\sim 0.1 \mu_B$. Esto puede ser apreciado cualitativamente en las Figs. 3.8(a) y 3.8(b).

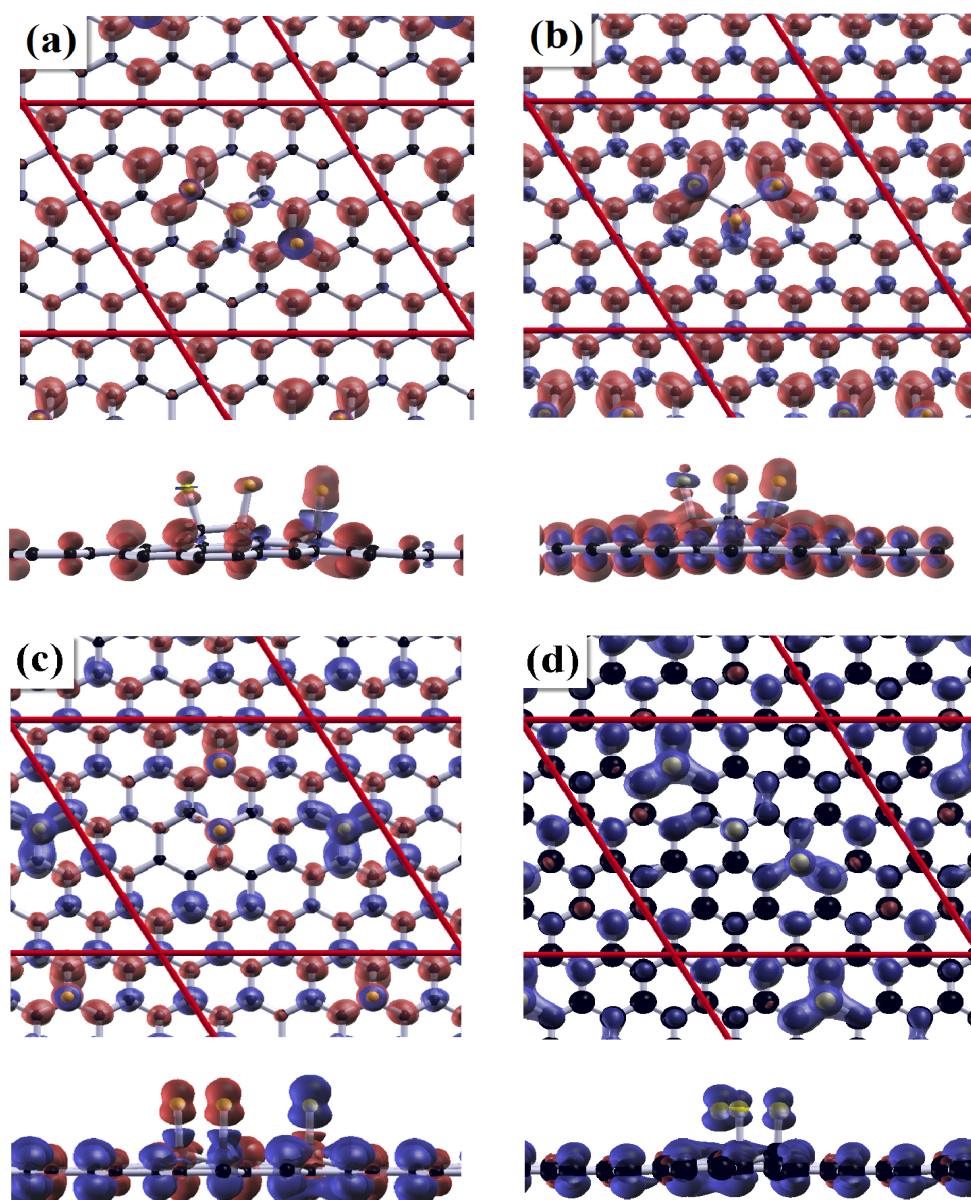


Figura 3.8: Vista superior y lateral de la densidad de espín correspondiente a las configuraciones (a) (O-P), (b) (O-O), (c) P-MM y (d) P-MO₂ de los trímeros cis. Las regiones con densidad de espín positiva están representadas en rojo (gris oscuro) y las regiones con una densidad de espín negativa son mostradas en azul claro (gris claro). Las isosuperficies corresponden a $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} = 1,3 \times 10^{-6} e/\text{\AA}^3$.

La densidad parcial de estados (PDOS) de los trímeros magnéticos muestra la presencia de una fuerte polarización de espín debido a la presencia de picos muy cercanos al nivel de Fermi [ver Figura 3.9]. Mientras estos picos tienen una contribución de átomos de flúor, ellos son principalmente debido a la contribución que viene de los átomos de carbono. Como puede ser inferido de la comparación entre la DOS total y la PDOS de los átomos de flúor individuales en la Figura 3.9(a) y Figura 3.9(b). Es además interesante notar que para ambas configuraciones de trímeros (pero más claramente para la Figura 3.9(a)) los picos en el nivel de Fermi están aislados, i.e. tiene dos regiones de brechas de energía encima y debajo del nivel de

Fermi. Esto es debido a los efectos de tamaño finito que es una consecuencia del pequeño tamaño de la supercelda.

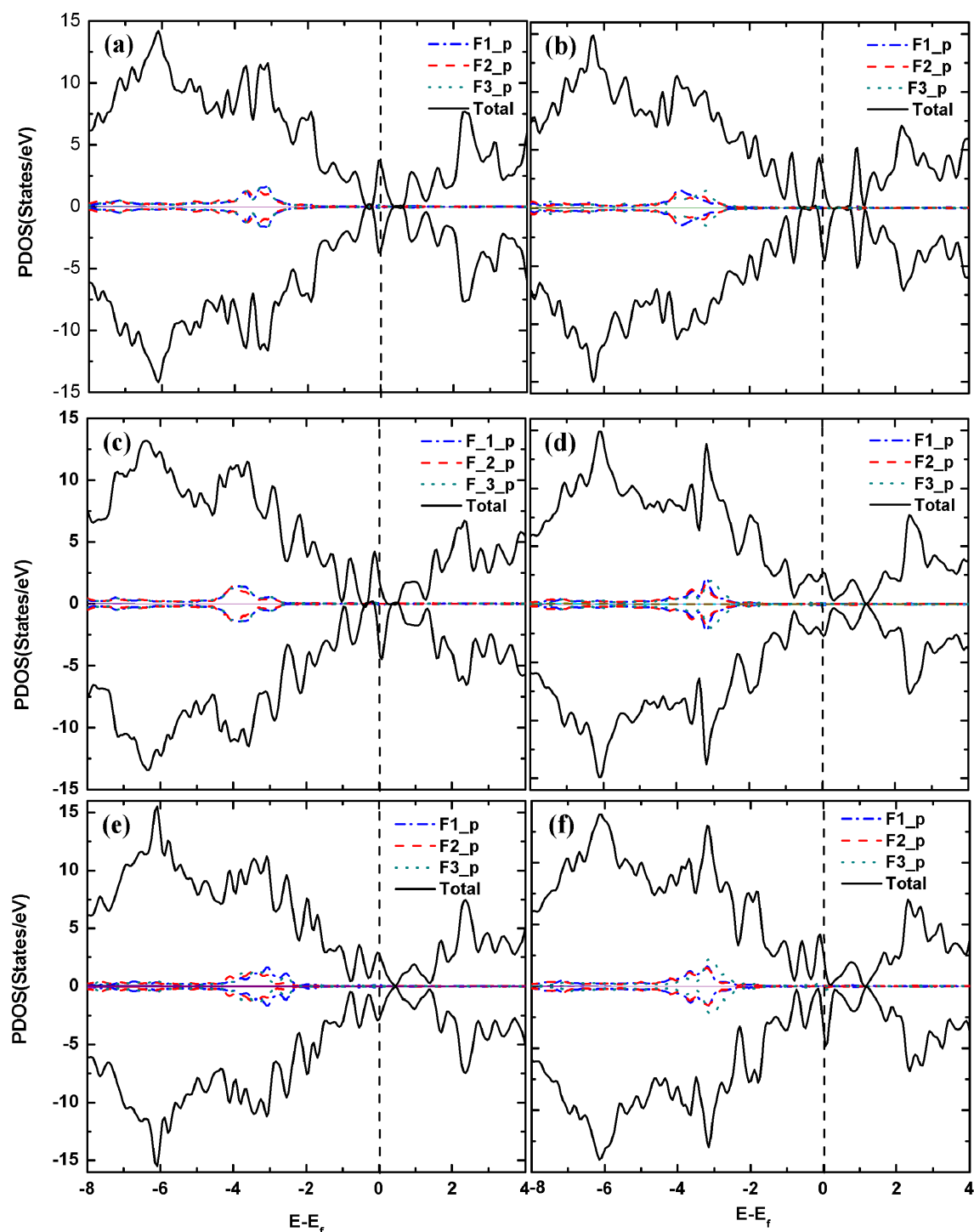


Figura 3.9: Densidad Parcial de estados (PDOS) de las seis configuraciones de energía más bajas (ver la 3.4 y la 3.7) correspondientes a a) P-P, (b) O-P, (c) O-O, (d) P-PM, (e) O-M₁ y (f) P-MM.

En la Figura 3.9 además mostramos que la polarización de espín es principalmente debida al desdoblamiento de los picos en el nivel de Fermi.

3.3.3. Difusión

Los dímeros de flúor para las configuraciones cis-clusters consideradas en este trabajo son mostradas en la Figura 3.10. Cada gráfico contiene una súper celda de grafeno de 4x4 con 32 átomos de carbono y dos átomos adsorbidos de flúor.

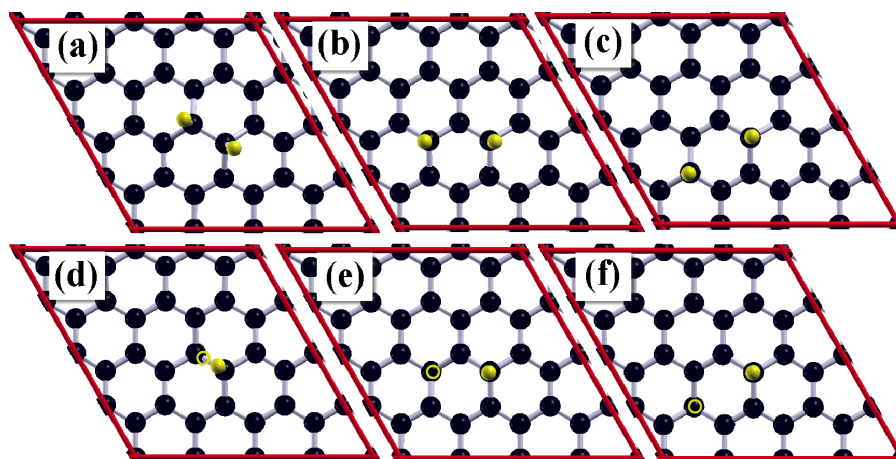


Figura 3.10: Vista superior del grafeno con átomos de flúor adsorbidos sobre el mismo lado de la hoja de grafeno [cis-clusters, (a), (b) y (c)] y con átomos de flúor adsorbidos sobre ambos lados de la capa de grafeno [trans-clusters, (d), (e) y (f)]. Estas configuraciones son denominadas usualmente como *Orto* [(a) y (d)], *meta* [(b) y (e)] y *para* [(c) y (f)]. Los átomos de carbono y flúor están representados por esferas negras y amarillas, respectivamente. En (d), (e) y (f) hemos dibujado un punto negro sobre los átomos de flúor que están adsorbidos en la cara de abajo.

En la Figura 3.10(a), Figura 3.10(b) y Figura 3.10(c) se muestran tres configuraciones diferentes para los cis-clusters. Para la difusión, nos enfocamos en las tres configuraciones de dímeros con una pequeña separación entre los dos átomos de flúor: orto-dimer Figura 3.10(a), meta-dimer Figura 3.10(b) y para-dimer Figura 3.10(c).

Hemos simulado la difusión de un átomo de flúor sobre la superficie de grafeno mediante el uso del método de la Banda Elástica [16]. Las barreras de energía son mostradas en las Figuras 3.11 y 3.12.

Estas barreras de energía muestran que la migración del átomo de flúor de la configuración *Para* a la configuración *Orto* en los cis-clusters (Figura 3.11) ocurre a través de un estado meta estable que es muy cercano a la configuración *Meta*, ver Figura 3.10(b).

Por el contrario, para las configuraciones trans-clusters la barrera de energía mostró que la migración de los átomos de flúor de la configuración *Para* a la *Orto* evita la configuración *Meta*, ver Figura 3.12. Las barreras de energía para el caso de la migración en este caso es 0.72 eV .

En el cálculo de la difusión encontramos que para algunas transiciones las imágenes intermedias del camino de Mínima Energía en los cálculos de la NEB son magnéticos. Este es el caso para las transiciones cis MO y PO y para las transiciones

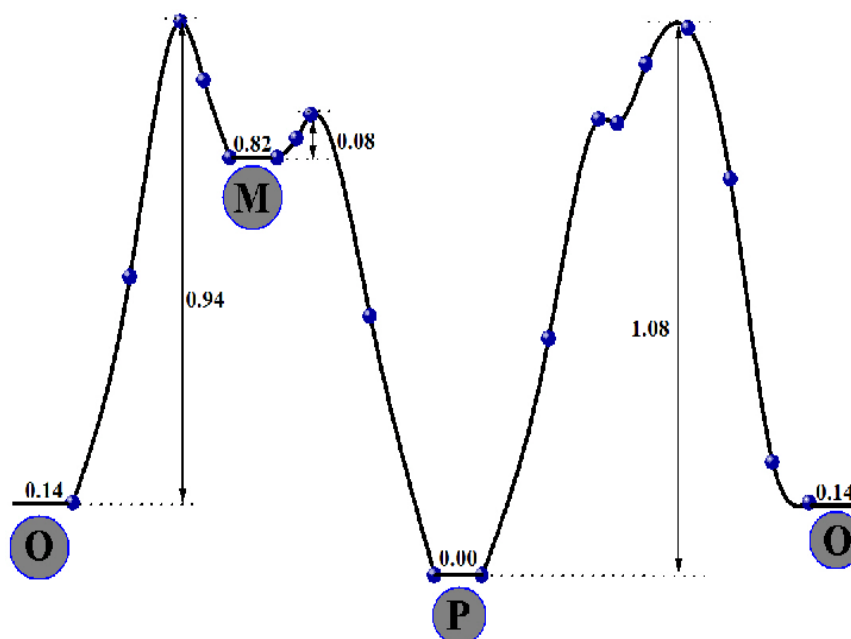


Figura 3.11: Camino de menor energía que conecta los diferentes configuraciones de dímeros, i. e. *Orto*, *meta* y *para* en los cis-clusters. Los puntos grises son las imágenes implementadas en el método NEB y las flechas indican las barreras de energía entre las configuraciones de los dímeros.

trans MO, mientras que para las transiciones cis MP y las transiciones MP y PO trans no incluyen imágenes intermedias magnéticas.

En todos los casos de imágenes NEB magnéticas las distancias carbono-flúor coincidían con distancias a las cuales aparecía magnetismo en el análisis previo de un átomo aislado de flúor. Esto muestra que los átomos aislados de flúor están muy cerca de una configuración magnética a la que se puede acceder en algunas posiciones de los caminos de menor energía de los cálculos NEB. Debido a esto durante la difusión se podría obtener magnetismo en el sistema en la medida de que el átomo difunde de una posición de equilibrio a otra.

La migración de átomos de flúor de la configuración *Para* a la configuración *Orto* en los cis-clusters ocurre a través de un estado metaestable cercano a la configuración *Meta*, (ver Figura 3.11), esto no ha sido observado en la difusión PO en los trans-clusters mostrado en la Figura 3.12. En la transición MP para los cis-clusters, la diferencia en energía entre la configuración inicial y la final (0.82 eV) es más grande que la barrera de energía (0.08 eV), y lo mismo ocurre para la transición MO. Sin embargo, el comportamiento opuesto puede ser apreciado para la transición PO, la diferencia entre la energía de estas configuraciones es más pequeña (0.14 eV) pero la barrera de energía es más grande, alrededor de 1.08 eV . Esto quiere decir que ambas configuraciones, la *Orto* y la *Para*, son estables energéticamente pero las transiciones entre ellas son más difíciles de ocurrir.

Las barreras de energía para la difusión, en el caso de un dímero, son bastantes

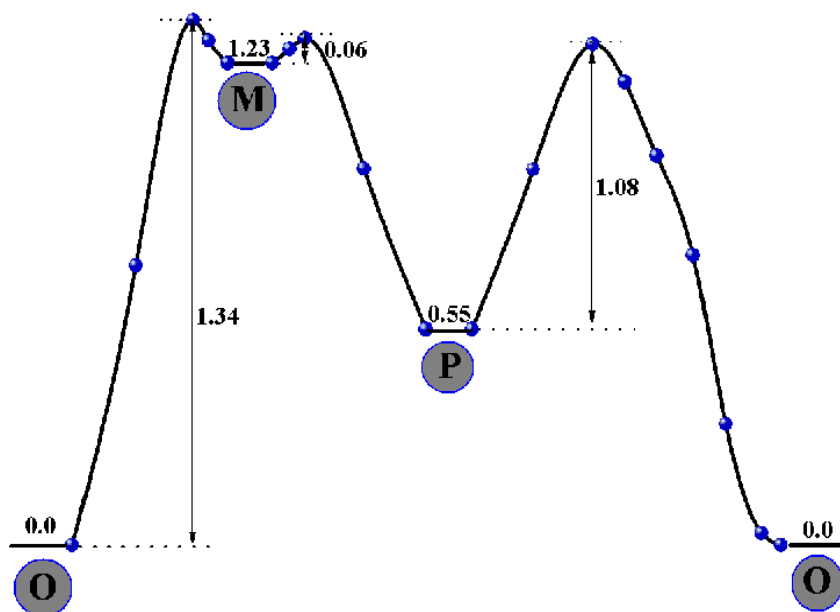


Figura 3.12: Camino de Menor energía que conecta los diferentes configuraciones de dímeros, i. e. Orto, meta, y para en los cis-clusters. Los puntos azules son las imágenes implementadas en el método NEB y las flechas indican las barreras de energía entre las configuraciones de los dímeros.

altas como para suponer inicialmente que a temperatura ambiente exista poca difusión. La barrera de energía para la difusión del átomo aislado de flúor es 254 meV [104], mucho mayor que las fluctuaciones térmicas. Sin embargo, para el caso del hidrógeno la barrera de energía es alrededor de 1.14 eV un valor mayor que para el caso del flúor [112]. Es decir que es muy probable que se de la migración del flúor para formar dímeros o trímeros, siendo este hecho contrastado experimentalmente [98].

Para los trans-clusters, la diferencia de energía entre las configuraciones Orto, para, y meta son más grandes que para los cis-clusters, y las barreras de energía son además más grandes. En resumen, la configuración de energía más baja para los trans-clusters (orto) es más estable que la configuración de energía más baja para los cis-clusters (para).

3.4. Conclusiones

A partir de los cálculos DFT encontramos que las configuraciones de dímeros de flúor investigados no presentan magnetización, lo cual es consistente con lo que obtuvimos para la adsorción un flúor aislado sobre grafeno (donde el sistema es magnético o no en función de la distancia de enlace carbono-flúor), pues desde nuestra aproximación con un funcional no híbrido en todos los dímeros estudiados las longitudes de enlace de los adsorbatos corresponden a valores donde no hay magnetis-

mo. En el caso de un átomo de flúor aislado, si induce o no magnetismo, las únicas evidencias experimentales de las cuales tenemos conocimiento hasta el momento de la escritura de esta tesis no son concluyentes [98, 105], lo cual está en acuerdo con previos resultados teóricos [44, 106], donde lo reportado con un funcional híbrido muestra que el resultado puede ser un efecto de la aproximación semi-local [106]. En el caso de los dímeros que se encuentran sobre la misma subred notamos que debido a la fuerte repulsión flúor-flúor se desplazan de la posición *top* de los átomos de carbono más cercanos. Para los casos donde los adsorbatos ubicados en los sitios *top* de átomos de carbono pertenecientes a la misma subred y además se encuentran separados a distancias donde hay poca interacción entre estos, las distancias C-F corresponden con valores donde hay magnetismo para un flúor aislado. Esto explica también por qué no se presenta una situación parecida al hidrógeno donde la magnetización está determinada por una condición que viene del teorema de Lieb.

Las propiedades magnéticas de los trímeros de flúor sobre grafeno muestran un rico comportamiento. Mostramos que para los trímeros de flúor el total de espín (S) no está determinado por el imbalance entre las dos subredes ($S = |N_A - N_B|/2$) como es el caso de los clusters de hidrógeno. Algunos de los trímeros analizados de flúor no son magnéticos incluso cuando las subredes de grafeno no están balanceadas.

El mapeo de la densidad de espín muestra que los átomos adicionales de flúor también inducen pequeños momentos magnéticos sobre las subredes de carbonos a su alrededor a distancias dadas por la super red de grafeno analizada de 5×5 , la cual contiene 50 átomos de carbono. Un comportamiento que en este caso es similar al comportamiento de pequeños clusters de hidrógeno sobre grafeno.

La diferencia de energía entre los estados magnéticos y los estados no magnéticos metaestables de los flúor adsorbidos en los cis-clusters es pequeña, del orden de 3 meV , este valor puede ser contrastado con la precisión del método dada en la sección de detalles computacionales. Esto quiere decir que la presencia de estos estados magnéticos pueden ser notados para temperaturas por debajo de $\sim 35 \text{ K}$.

Capítulo 4

Propiedades vibracionales del germanano y el germaneno fluorinado

4.1. Introducción

Una gran cantidad de nuevos materiales bidimensionales (2D) tales como el siliceno y germaneno han sido sintetizados recientemente [113, 114]. Estos materiales tienen una estructura hexagonal tipo panal de abejas similar a la que tiene el grafeno [27], y están formados por átomos de Si y Ge respectivamente [115]. Contrariamente al grafeno, estos no son planos, y tienen una deformación local con topología periódica conocida como *buckling* por su denominación en inglés [7, 116, 117]. Su existencia y estabilidad ha sido predicha teóricamente por cálculos de primeros principios [117].

Las modificaciones químicas del grafeno, siliceno y germaneno con hidrógeno y átomos de flúor generan otros nuevos cristales bidimensionales donde los adsorbidos forman arreglos organizados sobre el compuesto pristino [10, 55, 57]. El grafeno hidrogenado (grafano) [55], grafeno fluorado [57] y el germaneno hidrogenado [10] fueron obtenidos experimentalmente.

Para el caso de una cobertura completa (al 100 %) de átomos, muchos arreglos metaestables han sido teóricamente considerados para estos nuevos compuestos [18, 56, 118]. Por ejemplo, el método conocido como expansión de clusters por adsorción [118] fue aplicado en la adsorción de hidrógeno sobre grafeno con el fin de explorar todas las configuraciones posibles. El cálculo de la energía de formación para grafeno por primeros principios, a temperatura cero, muestra a la configuración chair como la más baja en energía dentro de todas las posibles configuraciones, pero con diferencias de energías de formación muy pequeñas con respecto a las otras configuraciones especialmente la zigzag, boat y la configuración armchair [118]. Este resultado es consistente con resultados teóricos previos encontrado en las

modificaciones químicas de los compuestos basados en grafeno, siliceno y germaneno [18, 56, 118].

Todos estos estudios teóricos previos muestran que aunque la conformación chair es la más estable, la barrera de energía con respecto a las otras configuraciones es pequeña y por tanto las otras configuraciones son metaestables [18, 56, 118]. Debido a la diferencia de energía extremadamente pequeña entre las configuraciones, algún desorden en la repartición de los átomos alternados por debajo y por encima del plano bidimensional puede estar presente en el producto final, así como la presencia de islas de otras configuraciones donde la conformación chair es la que podría predominar en el material.

Actualmente la espectroscopía Raman es considerada como una de las principales técnicas para caracterizar la estructura de materiales bidimensionales, (2D) [119]. De hecho, simulaciones numéricas de espectroscopía Raman reportados a través cálculos de primeros principios han predicho modos vibracionales en muchos materiales los cuales han sido verificados posteriormente por el experimento [120, 121].

Motivados por la reciente síntesis y exfoliación del germanano y germaneno [10, 122, 123], hemos estudiado las propiedades vibracionales de diferentes configuraciones de germanano y fluoro germaneno para comparar éstas con los resultados experimentales disponibles en espectroscopía Raman e Infrarroja [10]. Nuestra simulación del espectro Raman e Infrarrojo y su subsecuente comparación con los experimentos confirman la presencia de otras configuraciones metaestable como fases minoritarias en las que domina la conformación chair.

En este capítulo, primero describiremos en la sección 4.2 los métodos computacionales usados. A continuación los principales resultados obtenidos son discutidos en la sección 4.3. En la sección 4.3.1 los parámetros estructurales y la dispersión de fonones para el GeH, y el GeF son analizados y las relaciones de dispersiones son presentados y discutidas. En la sección 4.4 estudiamos directamente los cálculos *ab initio* del espectro Infrarrojo y Raman de diferentes configuraciones de germanano y fluorogermanano. Esto permite una comparación directa con los experimentos disponibles en germanano. Finalmente, las principales conclusiones de este trabajo serán mostrados en la sección 4.5.

4.2. Detalles computacionales

Los cálculos mostrados en este capítulo fueron realizados por medio de la Teoría del Funcional Densidad (DFT), como se encuentra implementada en el paquete de simulación computacional Quantum-Expresso [82]. Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados dentro de la aproximación de gradiente generalizado

(GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) [67] del funcional de intercambio y correlación. Las diferencias de energía entre las configuraciones chair, boat y zigzag-line fueron también calculadas con funcionales híbridos del tipo B3LYP y HSE [124, 125]. Una descripción de pseudopotencial ultra suave fue usada en la interacción ión-electrón junto con un conjunto base de ondas planas para la función de onda electrónica y la densidad de carga, con energías de corte de 70 y 720 Ry respectivamente. Los cálculos de energía total fueron convergidos con una grilla de $20 \times 20 \times 1$ de puntos k y un *smearing* Methfessel-Paxton de 0.002 Ry [126]. Todas las estructuras fueron relajadas usando un criterio de fuerza y presión sobre los átomos de $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ y 0.2 GPa . Para evitar interacciones coulombianas el sistema bidimensional fue simulado utilizando un espacio vacío de 14 \AA entre las celdas adyacentes. El criterio de convergencia de la energía fue establecido en 0.5 meV por átomo.

El muestreo en la zona de Brillouin para la convergencia de las funciones de onda en el cálculo de fonones requiere, en la mayoría de los casos, un número discreto de puntos k igual al utilizado en el cálculo autoconsistente de la energía total [84]. Pero la convergencia de la relación de dispersión de fonones requiere una malla discreta q que generalmente contiene un número menor de puntos q . Para la dispersión de fonones, fue usada una grilla de puntos q de $5 \times 5 \times 1$ en la zona de Brillouin. Las curvas de dispersión de fonones fueron obtenidas por diagonalización de la matriz dinámica calculada usando (DFPT) [84]. El umbral de convergencia para el cálculo auto-consistente y el cálculo de fonones fue de 10^{-7} y 10^{-14} Ry, respectivamente. Debido a limitaciones de la implementación los espectros Raman e Infrarrojo fueron estudiados con cálculos hechos con pseudopotenciales LDA de norma conservada como está implementado en el paquete Quantum-Expresso [82]. Los modos fonónicos fueron clasificados de acuerdo a un análisis a partir de teoría de grupos y con el uso de herramientas disponibles online en el Bilbao Crystallographic Server [23].

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Parámetros estructurales y dispersión de fonones del germaneno, germanano y germaneno fluorinado.

Para investigar las propiedades vibracionales del germanano y del germaneno fluorinado es muy útil iniciar por discutir las propiedades vibracionales del germaneno que es, por así decirlo, su compuesto padre sin cobertura con átomos de hidrógeno o flúor. Como se muestra en la Tabla 4.1, nuestros resultados para el pa-

	Germaneno		GeH					GeF			
	Teoría	Exp(Å)	Exp(Å)	Chair	Boat	Z-line	A-line	Chair	Boat	Z-line	A-line
a_{chair} (Å)	4.05	4.4±0.2[127]	3.880±0.2[128]	4.028	—	—	—	4.226	—	—	—
a (Å)	—	—	—	—	6.769	5.835	6.755	—	7.264	6.471	7.197
b (Å)	—	—	—	—	4.046	4.062	7.111	—	4.271	4.236	7.898
d_{Ge-Ge} (Å)	2.43	2.5±0.1[127]	—	2.446	2.473	2.450	2.540	2.490	2.535	2.534	2.521
d_{Ge-X} (Å)	—	—	—	1.529	1.552	1.782	1.554	1.780	1.781	1.778	1.778
$Buckling$ (Å)	0.65	0.2[127]	—	0.758	1.056	1.917	1.891	0.616	0.843	1.712	1.615
E_{bPBE} (eV)	—	—	—	3.709	3.695	3.698	3.689	4.339	4.327	4.323	4.317
ΔE_{PBE} (eV)	—	—	—	0.000	0.013	0.010	0.020	0.000	0.012	0.016	0.022
E_{bB3LYP} (eV)	—	—	—	3.355	3.340	3.341	3.331	4.025	4.011	4.002	3.999
ΔE_{B3LYP} (eV)	—	—	—	0.000	0.015	0.014	0.024	0.000	0.014	0.023	0.026
E_{bHSE} (eV)	—	—	—	4.427	4.411	4.416	4.363	—	—	—	—
ΔE_{HSE} (eV)	—	—	—	0.000	0.016	0.011	0.063	—	—	—	—

Tabla 4.1: Parámetros estructurales y de energía para cuatro configuraciones diferentes de germanano y germaneno fluorado y sus energías obtenidas mediante el uso de tres funcionales diferentes de intercambio y correlación. ΔE se refiere a la diferencia de energía por átomo.

rámetro de red (longitud de enlace) del germaneno están en acuerdo con resultados teóricos reportados [117, 129], y son muy cercanos al valor experimental, incluso cuando los valores se refieren al germaneno sobre un sustrato de Pt/Ge [127, 130]. Nuestros resultados para la altura del *buckling* del Ge está también en buen acuerdo con otros estudios teóricos [117, 127, 129, 131, 132].

El cálculo de la dispersión de fonones del germaneno es mostrada en la Figura 4.1. El Germaneno es estable, porque no hay frecuencias imaginarias en la dispersión de fonones. Esto quiere decir que no hay modos suaves (soft modes, modos en cuya presencia el cristal se vuelve inestable y cuya frecuencia disminuye al acercarse a una transición de fase) y, por tanto, no hay señales de ninguna inestabilidad dinámica, en acuerdo con resultados previos [129].

Para interpretar el espectro Raman es esencial la comprensión de la dispersión de fonones. El grupo puntual de simetría del germaneno debido al *buckling* es D_{3d}^3 [129], grupo espacial 164 con posiciones Wyckoff 2d, ver Tabla 4.2 para una descripción del grupo espacial y las posiciones de Wyckoff del germaneno y también para todas las otras estructuras analizadas en este trabajo. En el germaneno hay seis bandas en la dispersión fonónica debido a que la celda unidad del germaneno contiene dos átomos de Germanio. Las tres ramas vibracionales, con frecuencia cero en el punto Γ , corresponden a los modos acústicos, los cuales pueden ser clasificados como: modo perpendicular al plano transversal acústico o por su denominación en inglés *out-of plane transversal acoustic* (σ TA), modo dentro del plano tangencial o *in-plane transversal acoustic* (i TA), y el modo dentro del plano longitudinal acústico o

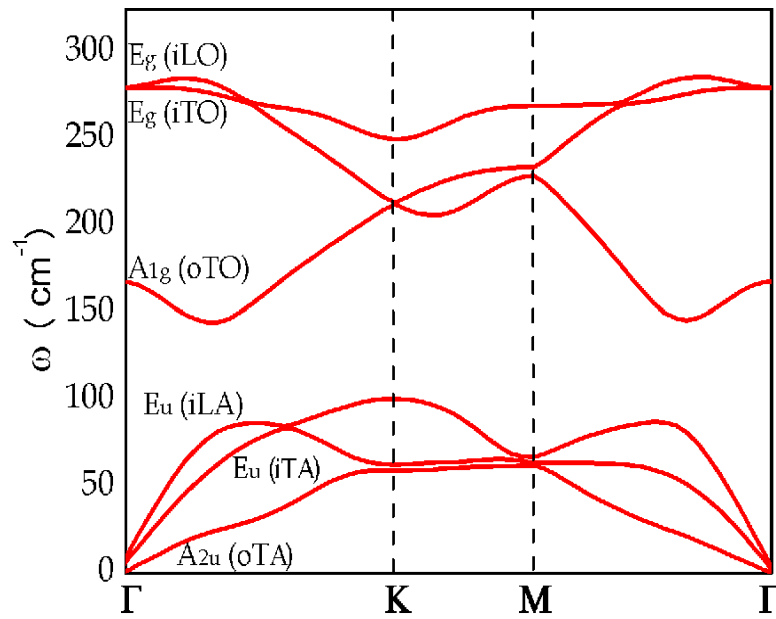


Figura 4.1: Curva de dispersión de fonones para el germaneno, calculado por DFPT usando pseudopotenciales ultra suaves. Una corrección de suma de reglas acústicas fue aplicada.

in-plane longitudinal acoustic (iLA). El modo (oTA) muestra una relación de dispersión q^2 cerca del punto Γ y los otros dos, una dependencia lineal con q . Los otros modos ópticos corresponden a los otros tres valores de frecuencia. El fonón de frecuencia $\omega_{\Gamma} = 165 \text{ cm}^{-1}$ pertenece al modo A_{1g} el cual es el modo transversal óptico fuera del plano (oTO) (Figura 4.2(a)). El modo óptico de mayor frecuencia en el punto Γ pertenece al modo E_g el cual es doblemente degenerado con una frecuencia de $\omega_{\Gamma} = 279.5 \text{ cm}^{-1}$. Esta frecuencia corresponde al modo longitudinal óptico dentro del plano (iLO) (Figura 4.2(b)) y al modo transversal óptico dentro del plano (iTO) (Figura 4.2(c)), respectivamente.

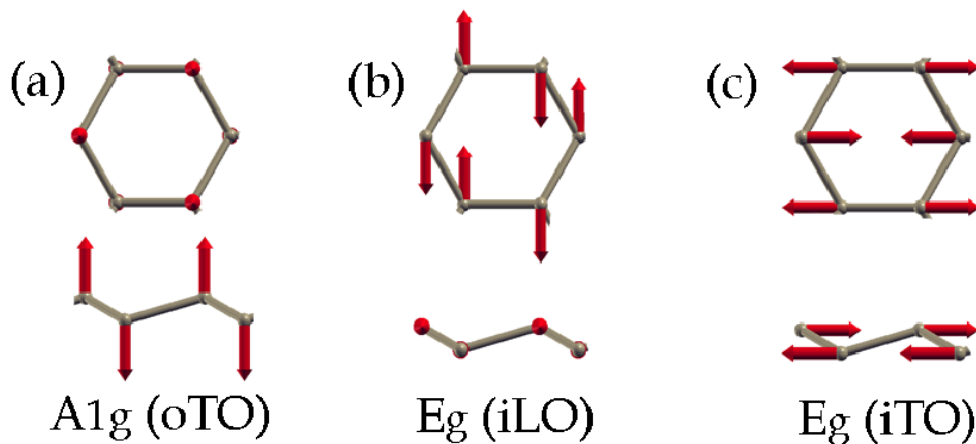


Figura 4.2: Modos fonónicos ópticos del germaneno en el centro de la zona de Brillouin, punto Γ . (a) A_{1g} modo transversal óptico fuera del plano (oTO), (b) E_g modo longitudinal óptico en el plano (iLO) y (c) E_g modo transversal óptico en el plano (iTO). Cada modo está acompañado por una vista superior y otra lateral de los desplazamientos atómicos.

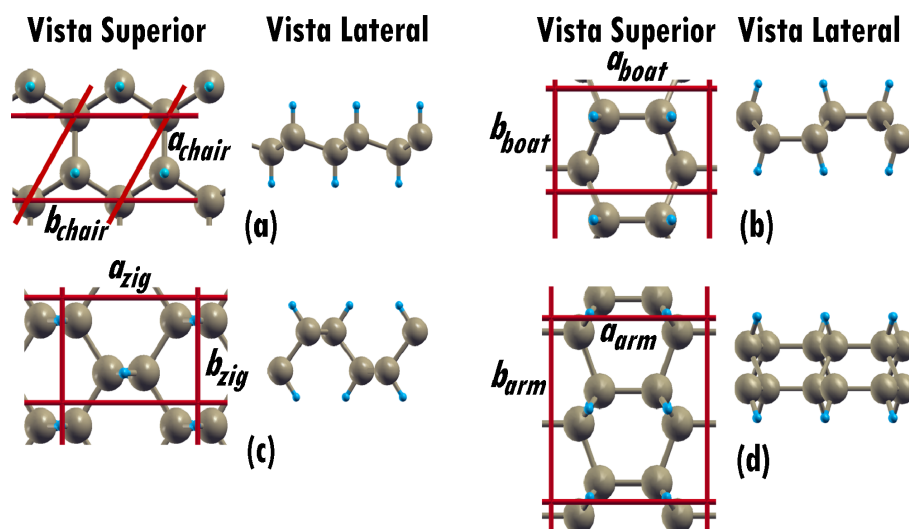


Figura 4.3: Estructuras de germanano en las configuraciones (a) Chair, (b) Boat, (c) Zigzag-line (Z-line) y (d) Armchair-line (A-line). Los átomos de germanio e hidrógeno están representados por las esferas grises y azules, respectivamente. Las líneas rojas representan la celda primitiva. El fluorogermaneno tiene una estructura cristalina similar. Las configuraciones propuestas no relajadas pueden visualizarse en las referencias [18, 19].

Para el caso del grafeno estos modos vibracionales son activos Raman y son asociados al pico G en el espectro Raman [133].

A continuación, mostraremos los resultados correspondientes a los cuatro isómeros de menor energía de germanano y fluorogermanano: chair, boat, armchair-line y zigzag-line. Para referirnos al nombre de los isómeros se ha utilizado la denominación utilizada en [18]. Sin embargo, notaremos que por ejemplo la configuración zigzag-line es también conocida en otros trabajos como la configuración stirrup.

La Figura 4.3 muestra la celda primitiva (línea roja) usada para describir el arreglo de átomos de cuatro configuraciones analizadas para germanano y fluorogermanano. Para la configuración chair la celda unidad es hexagonal, así a_{chair} y b_{chair} son equivalentes a la constante de red a (ver Tabla 4.1). En los otros casos la celda unidad es ortorrómbica con a_{boat} , a_{zig} y a_{arm} (b_{boat} , b_{zig} y b_{arm}) equivalentes al parámetro de la celda paralelo al eje x (eje y). Luego de la relajación, ver Figura 4.3 (a-d), diferentes configuraciones, especialmente la zigzag-line y la armchair-line, aparecen muy distorsionadas con respecto a la configuración chair, como pueden ser apreciadas en la Figura 4.3.

Los parámetros estructurales para las diferentes configuraciones de germanano y fluorogermanano son mostrados en la Tabla 4.1. La energía de enlace E_B está definida como la diferencia de energía entre la energía total del sistema de átomos aislados y la energía total del compuesto. E_B es por tanto calculado como:

$$E_B = (N_{Ge}E_{Ge} + N_XE_X - E_{Total})/N \quad (4.1)$$

Estructura	Simetría	Elemento	Posiciones de Wyckoff			
			WP	x	y	z
Germaneno	D_{3d}^3 (P-3m1,#164)	Ge	2d	0.33333	0.66666	0.01358
Chair	D_{3d}^3 (P-3m1,#164)	Ge	2d	0.33333	0.66666	0.46311
		H	2d	0.33333	0.66666	0.38492
Z-line	D_{2h}^7 (P-3m1,#53)	Ge	2h	0.00000	-0.06157	0.36919
		H	2h	0.00000	0.85558	0.51771
Boat	D_{2h}^{13} (P-3m1,#59)	Ge	4f	-0.06731	-0.03778	0.25000
		H	4f	0.00151	0.85545	0.25000
Chair	D_{2h}^7 (P-3m1,#53)	Ge	2d	0.33333	0.66666	0.10043
		F	2d	0.33333	0.66666	0.01444
Z-line	D_{3d}^3 (P-3m1,#164)	Ge	2d	0.00000	-0.05146	0.35757
		F	2h	0.00000	0.85640	0.49663
Boat	D_{2h}^{13} (P-3m1,#59)	Ge	2h	-0.01461	0.14461	0.25000
		F	4f	-0.07391	-0.03778	0.25000

Tabla 4.2: Grupo espacial y posiciones Wyckoff para el germaneno y también para diferentes configuraciones del GeH y GeF. Estos parámetros fueron obtenidos de la relajación de estructuras y usados como entradas para el análisis de teoría de grupos de los modos Raman e Infrarrojos obtenidos del Bilbao Crystallographic Server [23].

Donde N , N_{Ge} , N_X son el número total de átomos de la celda unidad, el número total de átomos de Ge y X hace referencia a hidrógeno o flúor. E_X y E_{Ge} son las energías de los átomos de Ge, H o F aislados y E_{Total} es la energía total del compuesto, GeH o GeF.

En la referencia [19], se encontró que la configuración del estado fundamental del GeH es la chair con una diferencia de energía de $0.009 eV$ con respecto a la configuración zigzag-line, $0.012 eV$ con respecto a la A-line y $0.015 eV$ con respecto a la configuración boat. Resultados similares fueron obtenidos para el GeF. Esto fue calculado mediante el uso del funcional Perdew–Wang, el cual es un funcional LDA, además en dicho artículo estudiaron energías de cuasi-partículas y excitaciones ópticas de germaneno hidrogenado y fluorinado, lo cual ahora complementamos con el estudio de las propiedades vibracionales de estas cuatro configuraciones en ambos compuestos.

En los cálculos DFT las diferencias de energía pueden ser más grandes que las diferencias de energía para los diferentes isómeros reportados en la referencia [19] en dependencia del tipo de funcional elegido. También es sabido que los funcionales híbridos (tales como B3LYP y HSE) dan resultados mucho mejores comparados con los funcionales no híbridos tales como funcionales PW [124, 125]. Como la diferencia de energía entre estas cuatro configuraciones es el eje central en el presente estudio, extendimos los cómputos previos realizados en [19] a funcionales más precisos tales como B3LYP, HSE y PBE. Los resultados están resumidos en la Tabla 4.1.

Cómo podemos apreciar, hay una diferencia de energía muy pequeña entre los

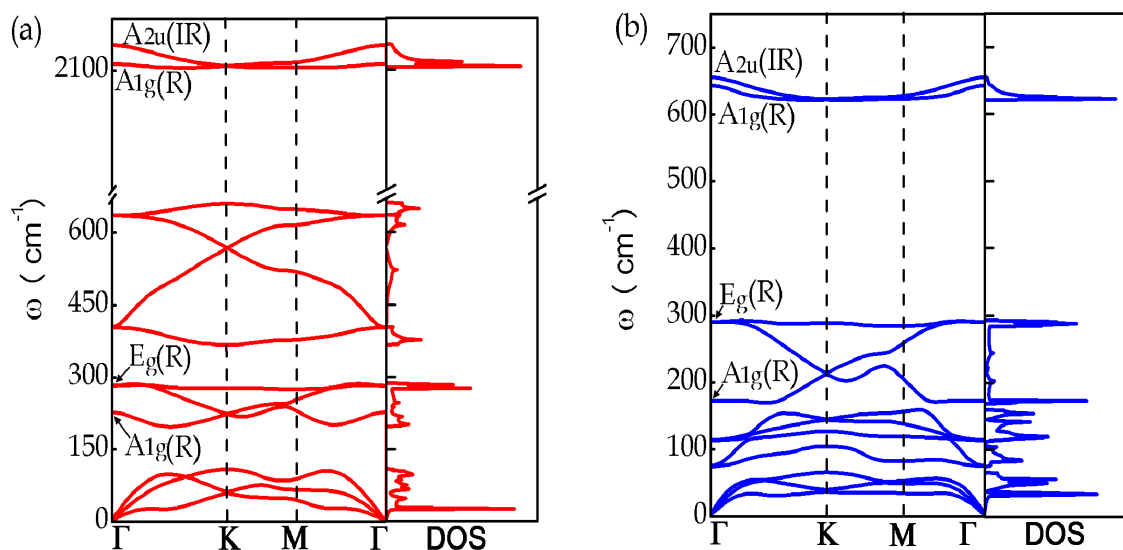


Figura 4.4: Cálculo de la dispersión de fonones y la densidad de estados (DOS) para las configuraciones de (a) germanano, y (b) fluorogermaneno

diferentes isómeros en cualquiera de las cuatro aproximaciones diferentes para funcionales implementados. Las diferencias computadas entre los isómeros con LDA, GGA y funcionales híbridos B3LYP y HSE son consistentemente más pequeñas que la energía de las fluctuaciones térmicas a temperatura ambiente 0.025 eV . De las cuatro configuraciones, la chair, la zigzag-line y la boat son las configuraciones energéticamente más estables para ambos sistemas. Nosotros por tanto centramos el estudio de las propiedades vibracionales en estas tres configuraciones.

De la Tabla 4.1 también notamos que la altura del *buckling* y la longitud de enlace $Ge - Ge$ (d_{Ge-Ge}) en GeH y GeF son ligeramente más altos comparadas con el germaneno prístino por la presencia de los enlaces del germanano y del germaneno fluorinado. Si comparamos el promedio de altura del *buckling* o las longitudes de enlace del germaneno con germanano y fluorogermaneno, podemos ver que ambos parámetros se incrementan debido a la presencia de adsorbatos en estos sistemas. La gran variación en estos dos parámetros tiene una influencia importante en el comportamiento vibracional de las diferentes configuraciones generando gran diferencia en las frecuencias Raman e Infrarrojo como será discutido más adelante.

Las Figura 4.4 (a) y Figura 4.4 (b) muestran el cálculo de la relación de dispersión de fonones (lado izquierdo de cada figura) y la DOS (lado derecho de cada figura) para la configuración chair del germanano y fluorogermaneno, respectivamente. Como en el caso del germaneno, las Figura 4.4 (a) y la Figura 4.4 (b) no muestran modos suaves, por tanto no hay signos de inestabilidad dinámica. Como mostramos en la Figura 4.4 (a) y la (Figura 4.4 (b)), el germaneno funcionalizado con hidrógeno (flúor) presenta doce bandas de dispersión fonónicas porque la celda unidad del germanano (fluorogermaneno) contiene dos átomos de Ge, y dos átomos de H (F).

De acuerdo a la dispersión mostrada en la Figura 4.1 y la Figura 4.4 (a), encontramos que las ramas correspondientes a las frecuencias más bajas se deben principalmente a la vibración de los átomos de Ge.

Una diferencia importante entre el germaneno fluorinado y el germanano son los modos de alta frecuencia. La masa del átomo de H(F) es más pequeña que la del átomo de Ge; así, la contribución a los modos de alta frecuencia generalmente consiste de las vibraciones fuera del plano de los átomos de H o F, porque la amplitud de las oscilaciones de los átomos de H(F) es mayor que la amplitud correspondiente de los átomos de Ge. La hidrogenación (fluorinación) introduce dos modos que salen del plano (oS) por su denominación en inglés *out of plane stretching* [134, 135]. Para la configuración chair el modo activo antisimétrico A_{2u} (mostrado en la Figura 4.7) consiste en oscilaciones en contrafase de los dos enlaces de GeH de la celda unidad. El otro modo de frecuencia alta, es el modo activo Raman A_{1g} donde los enlaces de GeH oscilan en fase, ambos modos oS ocurren a una frecuencia de $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, ver Tabla 4.3, y la Figura 4.4 (a), Figura 4.8 (Raman) y Figura 4.5 (Infrarrojo). Un análisis similar fue hecho para los modos de altas frecuencias del tipo *stretching* fuera del plano (modo OS) de las configuraciones z-line y boat, ver Tabla 4.3, Figura 4.7(b) y Figura 4.7 (c).

De la densidad de estados (DOS) para fonones mostrada en la Figura 4.4 (a) y la Figura 4.4 (b), podemos ver que hay una brecha de energía entre la región de altas frecuencias y la región de frecuencias medias, $637 - 2107 \text{ cm}^{-1}$ ($278 - 620 \text{ cm}^{-1}$) en el Ge-H (Ge-F). Esta brecha de energía es más grande en el Ge-H que en el sistema GeF. Esto es debido a que los átomos de flúor son más pesados que los átomos de hidrógeno. Un comportamiento similar fue reportado para el grafeno fluorado y grafano [136].

Podemos ver que aparece otra brecha de energía entre el mínimo de la banda de fonones asociado a las frecuencias ópticas y el máximo de la banda de fonones asociado a las frecuencias acústicas en el punto Γ (Figura 4.4 (a) y Figura 4.4 (b)). Esta brecha de energía es más pequeña en el sistema Ge-F que en el sistema GeH. La formación de la brecha de energía en esta zona es atribuida al incremento de la altura del *buckling* luego de la funcionalización [134, 135]. Como es mostrado en la Figura 4.1, la altura del *buckling* para la configuración chair del Ge-H es más grande que su contraparte en el Ge-F, lo cual endurece los modos oTO y agranda la brecha de energía entre las frecuencias iLA-oTO. Esto fue también discutido para el grafeno fluorado y el grafano [135].

Dispersiones de fonones muy similares fueron obtenidas para el germanano en la configuración chair en las referencias [134, 137, 138]. Nuestro análisis y consideraciones de simetrías para el germaneno, germanano y fluorogermaneno obtenido por teoría de grupos está en buen acuerdo con los resultados obtenidos para otros

materiales 2D que incluyen *buckling* tales como el fósforo negro, siliceno y estaneno [139]. Hasta donde sabemos, no hay estudios previos de la dispersión de fonones del fluorogermaneno, ni experimentales ni teóricos.

4.3.2. Espectro Infrarrojo y Raman para el germanano y germaneno fluorinado.

En esta sección, analizamos los modos activos infrarrojos y Raman de las configuraciones chair, zigzag-line y boat del GeH y GeF. Además comparamos nuestros resultados con datos experimentales disponibles para el germanano [10, 24].

Los modos más intensos Raman e Infrarrojos son mostrados en la Tabla 4.3.

Infrarrojo GeH (cm^{-1})			
Exp	Chair	Zigzag-line	Boat
-	$365E_u$	-	-
475	-	$484B_{3u}$	$445B_{2u}$
507	-	-	$534B_{3u}$
570	-	$584B_{2u}$	-
770 ^a	-	-	-
825 ^a	-	-	-
2000	$2123A_{2u}$	$2009B_{1u}$	$2017B_{1u}$
Raman GeH (cm^{-1})			
Exp	Chair	Zigzag-line	Boat
228	$223A_{1g}$	$159A_g$	$163B_{3g}$
302	$286E_g$	$277A_g$	$289A_g$
-	$637E_g$	$295B_{1g}$	$608A_g$
-	-	$642B_{1g}$	$674B_{1g}$
-	-	$678B_{2g}$	$1988B_{2g}$
-	-	$1979B_{3g}$	-
-	$2107A_{1g}$	$1997A_g$	$2003A_{1g}$

Tabla 4.3: Lista de frecuencias de fonones activos Raman e Infrarrojos para los sistemas GeH en el punto Γ , los valores experimentales (Exp) fueron obtenidos de la referencia [10]. El supraíndice a se refiere a las dos vibraciones asociados a los modos tipo *bending* correspondientes a los enlaces Ge – H₂ de los bordes de cada lámina bidimensional de germanano cristalino, como fue discutido en las referencias [10, 24]. Los enlaces Ge – H₂ no están presentes en nuestras configuraciones y podemos notar que no hay modos en ese rango de frecuencias en ninguna de las estructuras investigadas.

Una información similar es mostrada gráficamente en las Figura 4.5 y Figura 4.11, donde calculamos los espectros Raman e IR para una mejor comparación con

los experimentos. El cálculo de las curvas de dispersión de fonones fue obtenida de cálculos ab initio DFPT los cuales son siempre para una temperatura igual a 0 K, esto debe ser tenido en cuenta cuando se compara con el resultado experimental. En todas las figuras las intensidades Raman e Infrarrojo fueron normalizadas al pico de mayor intensidad de cada espectro [140, 141] y las frecuencias son expresadas en cm^{-1} .

La necesidad de estudiar otras configuraciones, aparte de la configuración chair que es la configuración de menor energía, es evidente de los espectros simulados del Infrarrojo. Ninguno de los picos experimentales observados en la Figura 4.6 [10] y resumidos en la Tabla 4.3 pueden ser explicados del comportamiento esperado para la configuración chair. Por ejemplo, los picos experimentales IR a 475 cm^{-1} , 507 cm^{-1} y 570 cm^{-1} son fácilmente asociados a las configuraciones z-line y boat pero están ausentes en la configuración chair. Por otra parte, los picos experimentales a 770 cm^{-1} y 825 cm^{-1} , los cuales no pueden ser asociados a ninguna de las configuraciones estudiadas fueron identificadas en [10] como modos tipo *bending* de los enlaces GeH_2 en los bordes de cada lámina de germaneno. Esto fue confirmado mediante la preparación de muestras de GeD deuterado, donde fue observado que el comportamiento de estos dos modos es consistente con el cambio de la masa reducida después de la deuteración [10].

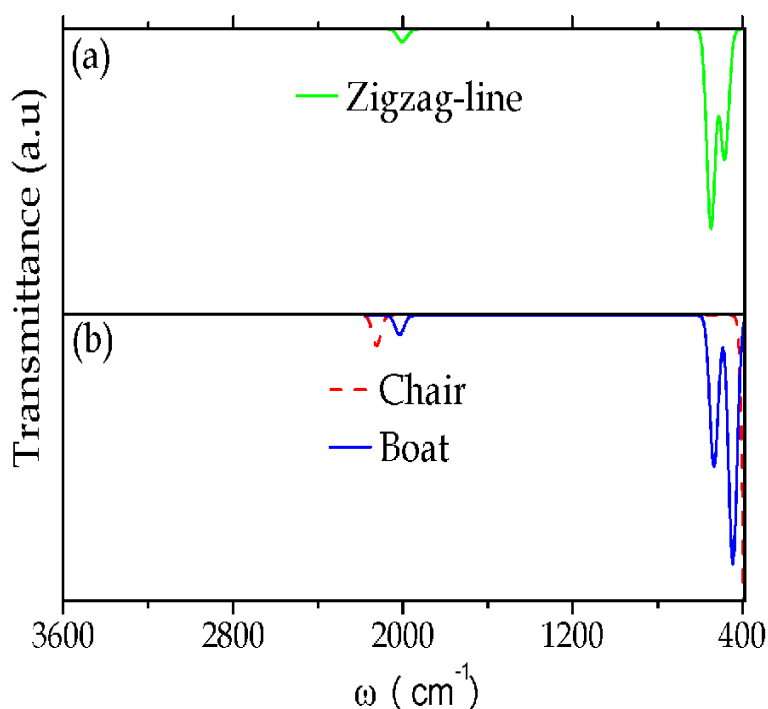


Figura 4.5: Espectro infrarrojo simulado del GeH para las configuraciones (a) zigzag-line (línea verde), (b) boat (línea azul continua) y chair (línea roja de segmentos), respectivamente. El rango de frecuencias desde 3600 cm^{-1} hasta 400 cm^{-1} fue seleccionado para coincidir con el rango experimental de la referencia [10]. En todas las otras figuras, las intensidades Raman e Infrarrojo fueron normalizadas al pico con la mayor intensidad en cada espectro.

Hay una notable similitud entre nuestro espectro IR simulado para las configuraciones zigzag-line y boat, y el espectro observado experimentalmente. No solo las frecuencias para los modos activos IR de las configuraciones zigzag-line y boat están de acuerdo con los experimentos, la amplitud y la forma del espectro simulado *ab initio* también está de acuerdo con el espectro experimental, compare la Figura 4.5 con el espectro experimental disponible dado en la Figura 4.6 (a) tomada de la referencia [10]. En la región de longitudes de onda de $400 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, la cual se corresponde con la región medida en el experimento, la principal contribución infrarroja para la configuración zigzag-line (línea verde) está a 484 cm^{-1} y 548 cm^{-1} y para la configuración boat (línea azul) a 445 cm^{-1} y 534 cm^{-1} , mientras que experimentalmente hay picos equivalentes a 475 cm^{-1} , 507 cm^{-1} y 570 cm^{-1} .

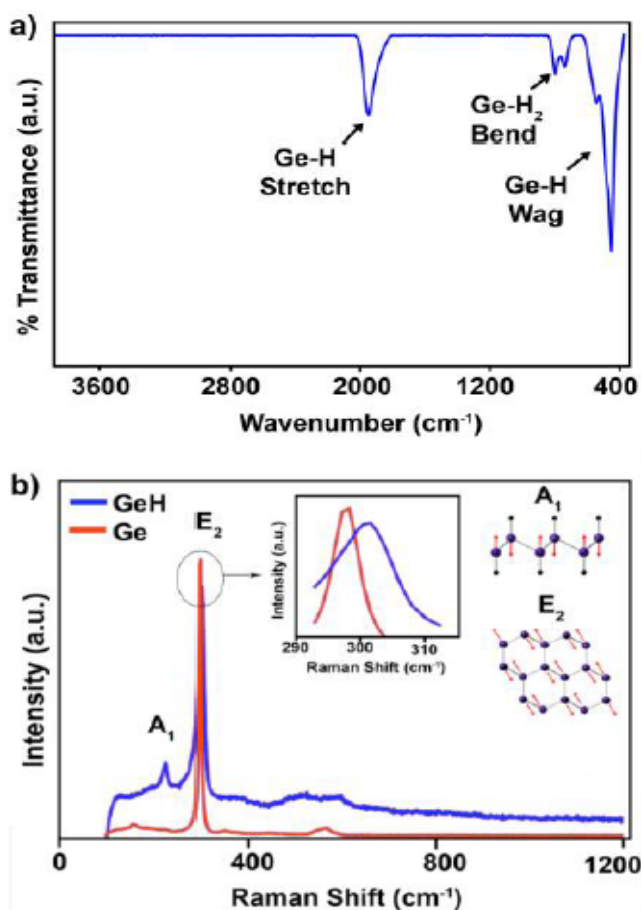


Figura 4.6: a) Espectro infrarrojo del GeH tomado de la referencia [10]. b) Frecuencias activas Raman para el GeH (rojo) y polvo de Ge (azul), se muestra la diferencia de energía entre los picos E₂ del GeH y Ge (ver figura insertada en el medio), también se observa una ilustración esquemática de los modos vibracionales A₁ y E₂[10].

Cerca de los 2000 cm^{-1} hay otro pico activo infrarrojo apreciable el cual puede ser asociado con las configuraciones zigzag-line y boat pero también con la chair, este es el modo oS previamente analizado. Aunque en el caso de la configuración chair está ligeramente desplazado respecto de las configuraciones anteriormente mencio-

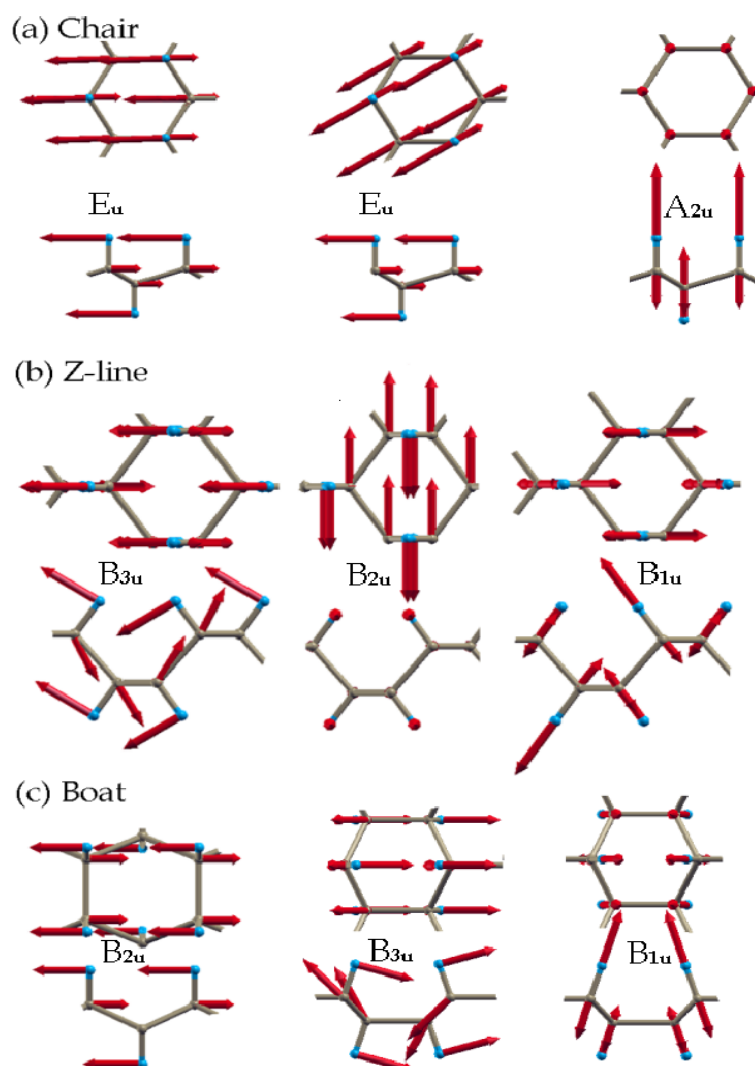


Figura 4.7: Autodesplazamientos de los modos activos IR en las configuraciones del GeH en el punto Γ . (a) Chair, (b) zigzag-line y (c) boat. Cada modo es acompañado por una vista superior y lateral de los desplazamientos atómicos.

nadas y también de los valores observados en el experimento. Si bien es importante tener en cuenta la diferencia entre los valores absolutos de los resultados teóricos y experimentales, lo cual se puede comparar de la Tabla 4.3, de la configuración chair se puede comparar su valor asociado a la contribución del pico experimental de 2000 cm^{-1} con un margen de error del 6 %, pero para los picos de baja frecuencia en el experimento, alrededor de 507 cm^{-1} , estos se encuentran más asociados a las contribuciones que vienen de las configuraciones zigzag-line y boat.

Por el análisis de los autodesplazamientos de los modos activos IR en las tres diferentes configuraciones es evidente como el *buckling* cambia la dirección de los autodesplazamientos y, de esta manera, cambia el comportamiento IR de los isómeros, ver Figura 4.7 y Figura 4.5. En la Tabla 4.1, podemos notar un gran incremento en la altura del *buckling* que va desde $0,741\text{ \AA}$ en la configuración chair hasta $1,056\text{ \AA}$ en la boat y $1,917\text{ \AA}$ en la configuración z-line. La distorsión que esta genera en las es-

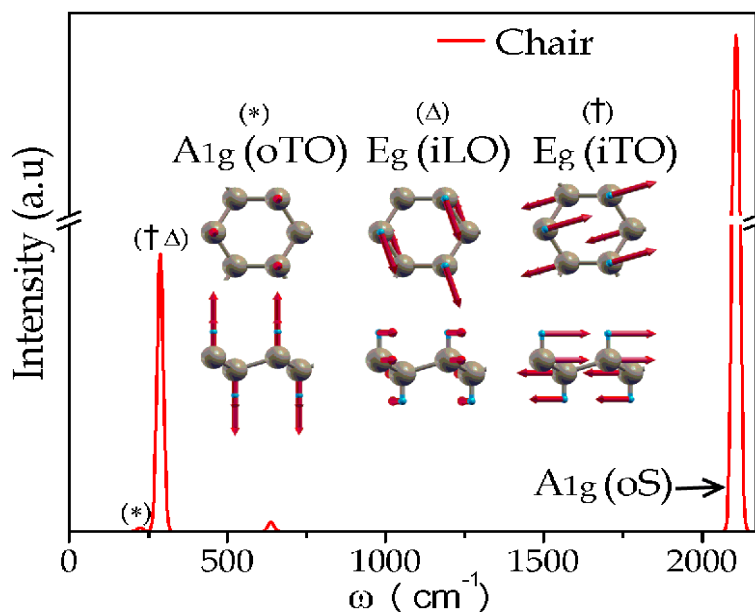


Figura 4.8: Las frecuencias activas Raman para la configuración GeH-chair en el punto Γ (línea roja).

estructuras es suficientemente grande como para apreciarse visualmente. Esto tiene un impacto en las frecuencias, las intensidades y en los autodesplazamientos de cada modo. Las consecuencias del *buckling* están implícitamente incorporadas en el análisis de simetría de otras estructuras 2D con *buckling* tales como el fósforo negro, siliceno y estaneno, observar por ejemplo la referencia [139].

La primera y segunda columna de la Figura 4.7 (a) corresponden a los modos ópticos dentro del plano, de nomenclatura E_u , de la configuración chair. La tercera columna es el modo A_{2u} , modo óptico saliendo del plano. Como muestran la Figura 4.7 (b) y Figura 4.7 (c), la distorsión asociada al fuerte *buckling* y los diferentes grupos espaciales de las configuraciones z-line y boat generan componentes de los autodesplazamientos en estas dos configuraciones con los correspondientes cambios en las frecuencias.

Mientras que las actividades de tipo infrarrojo parecen ser dominadas por la configuración z-line y la configuración boat la situación es diferente con los modos activos Raman. El pico más intenso del espectro Raman para las configuraciones z-line y boat está alrededor de 600 cm^{-1} , ver Figura 4.9. Sin embargo, en el espectro Raman experimental sólo hay pequeños picos en esta región los cuales pueden ser bien diferenciados del ruido.

El espectro experimental Raman se parece al comportamiento simulado *ab initio* para la configuración chair. Observar y comparar la Figura 4.9 con la Figura 4.6 tomada de la referencia [10]. Nótese que en la configuración chair, y además en los experimentos, hay dos picos principales activos en el Raman. Un pico que pertenece al modo activo doble degenerado E_g , símbolos \dagger , Δ en la Figura 4.8 que correspon-

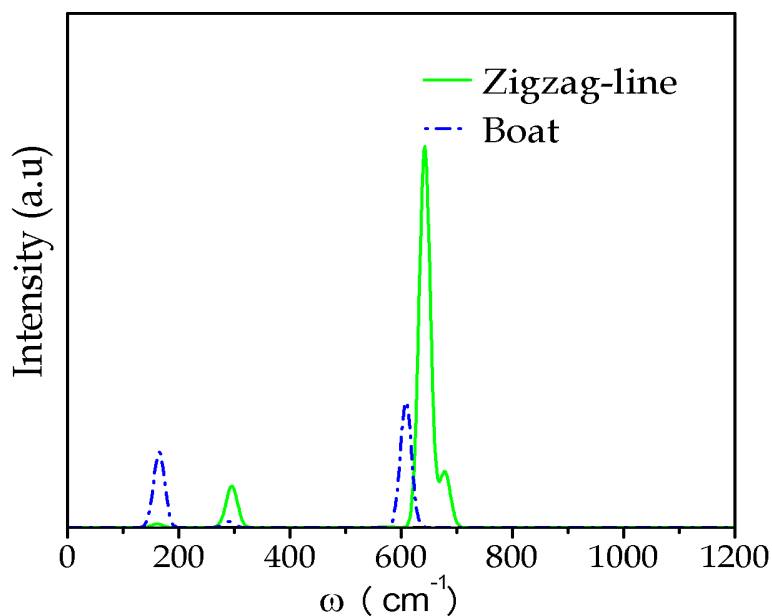


Figura 4.9: Frecuencias activas Raman para los sistemas GeH en el punto Γ . En las configuraciones boat (línea de puntos y segmentos azul) y zigzag-line (línea de puntos verde).

den a los modos degenerados iTO y al modo iLO con frecuencia de $\omega = 286 \text{ cm}^{-1}$. Y otro pico correspondiente al modo de vibración A_{1g} representado por el símbolo * en la Figura 4.8 es de tipo oTO y ocurre a una frecuencia $\omega = 223 \text{ cm}^{-1}$. En la Figura 4.8 a la frecuencia de $\omega = 2017 \text{ cm}^{-1}$ ocurre otro modo activo vibracional, el cual corresponde al modo oS, debido a las fuerzas perpendiculares sobre los enlaces GeH. En la configuración boat (zigzag-line) GeH, el más intenso de los picos activos Raman ocurre a $\omega_{\Gamma} = 2003 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_{\Gamma} = 1997 \text{ cm}^{-1}$). Este pico corresponde al modo *stretching* fuera del plano y tiene una frecuencia similar en todas las configuraciones. En la Figura 4.8 también hay un modo activo Raman a $\omega_{\Gamma} = 637 \text{ cm}^{-1}$ pero este pico no es tan intenso como los picos discutidos previamente de la configuración chair.

Como se discutió previamente, es de esperar la presencia de varios isómeros debido a la pequeña diferencia de energía entre las configuraciones chair, z-line y la boat. Esto puede ser explicado por el comportamiento global de las muestras en los experimentos incluyendo tanto la actividad Raman como la Infrarrojo. Incluso cuando las frecuencias e intensidades de los experimentos [10] parecen afirmar que la configuración mayoritaria es la chair, sin embargo, la presencia de otras configuraciones minoritarias con apreciable contribución Raman alrededor de 600 cm^{-1} no pueden ser descartadas. De hecho, en la figura 3(b) de la referencia [10] a los lados del pico principal a baja frecuencia, hay dos modos en el rango entre 500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , el cual puede ser asociado a la presencia de fases minoritarias en la muestra tales como la zigzag-line y la boat, ver Figura 4.9 esto posteriormente se confirmó por el predominio de los picos z-line y boat del espectro Infrarrojo como se discutió previamente. En general, el comportamiento global es consistente con una muestra

Infrarrojo GeF (cm^{-1})		
Chair	Zigzag-line	Boat
75 E_u	–	79 A_u
79 E_u	122 B_{1u}	82 B_{2u}
–	138 B_{3u}	140 B_{3u}
–	623 B_{2u}	–
650 A_{2u}	654 B_{1u}	651 B_{1u}
–	–	–
–	–	–
Raman GeF (cm^{-1})		
Chair	Zigzag-line	Boat
114 E_g	75 B_{1g}	44-78 A_g
169 A_{1g}	89 A_g	90-96 A_g
278 E_g	94 B_{2g}	114 B_{3g}
644 A_{1g}	129 B_{3g}	152-158 B_{2g}
–	296 A_g	282 B_{3g}
–	297 B_{1g}	291 B_{1g}
–	653 A_g	645 A_g

Tabla 4.4: Lista de frecuencias de fonones activos Raman e Infrarrojos para los sistemas GeF en el punto Γ .

compuesta por un isómero dominante chair con una pequeña porción de otras fases tales como z-line y boat.

Todas las actividades correspondientes a los modos activos Raman para las configuraciones chair, zigzag-line y boat del compuesto GeF son mostrados en la Figura 4.10. Los picos Raman más intensos para las configuraciones boat, zigzag-line y la chair en GeF aparecen en la región de frecuencia media a $291cm^{-1}$, $297 cm^{-1}$ y $278 cm^{-1}$, respectivamente. Esto muestra que las diferencias en el espectro Raman para los tres isómeros es más pequeña en este caso que en el germaneno hidrogenado.

El pico con la segunda intensidad más alta muestra una mayor diferencia en frecuencias y es también un medio para diferenciar experimentalmente los tres isómeros. El modo activo Raman A_g , el cual es un modo óptico transversal fuera del plano (oTO), aparece a $\omega_{\Gamma} = 169 cm^{-1}$ para la configuración GeF-chair. Para la configuración z-line el segundo pico más intenso ocurre a $\omega_{\Gamma} = 75 cm^{-1}$, mientras que para la configuración boat no hay otro pico apreciable además del más intenso. Para la configuración GeF-chair, otro pico importante es el modo E_g doblemente degenerado, el cual corresponde a los modos iTO y iLO, y aparece a $\omega_{\Gamma} = 114 cm^{-1}$.

Similar al caso de las configuraciones que analizamos para el GeH, los picos correspondientes a los modos oS en los sistemas GeF-chair son relativamente cercanos en frecuencia para todas las configuraciones. Estos picos ocurren a una frecuencia

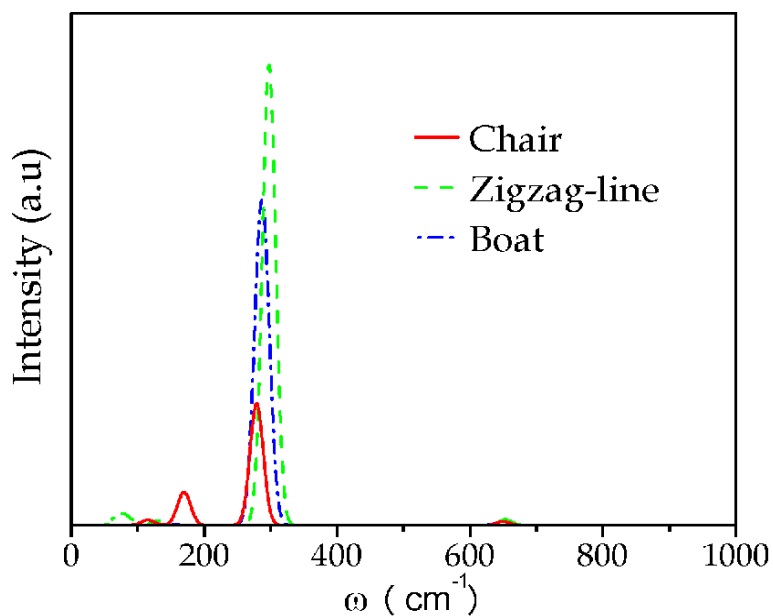


Figura 4.10: Frecuencias activas Raman para el sistema GeF en el punto Γ . En las configuraciones chair (línea roja), boat (línea de puntos y segmentos azul) y zigzag-line (línea de puntos verde).

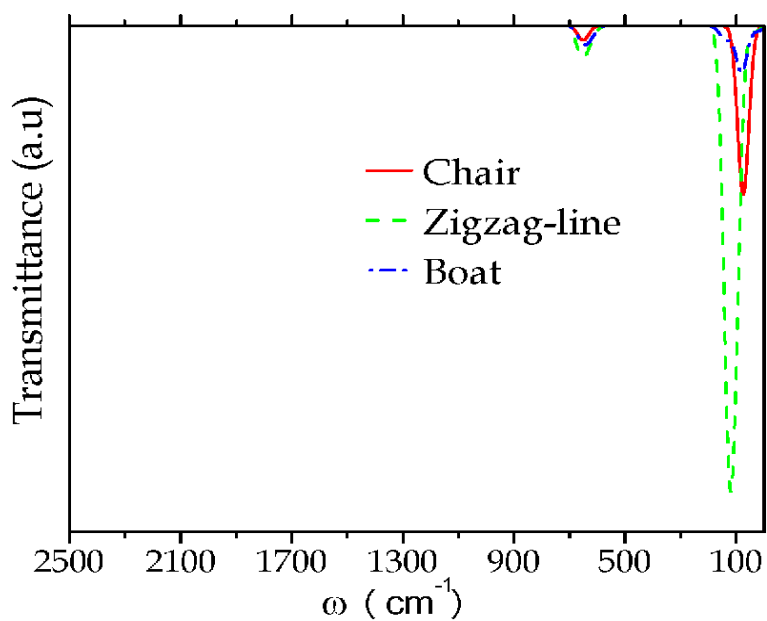


Figura 4.11: Espectro Infrarrojo para el sistema GeF en el punto Γ . En las configuraciones: Chair (línea roja), zigzag-line (línea verde de segmentos) y boat (línea azul de segmentos y puntos).

de $\omega_{\Gamma} = 645 \text{ cm}^{-1}$ y a $\omega_{\Gamma} = 653 \text{ cm}^{-1}$ para las configuraciones boat y la zigzag-line respectivamente, mientras para la GeF-chair esto ocurre a $\omega_{\Gamma} = 644 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros infrarrojos para los tres isómeros del sistema GeF son también muy similares entre sí, ver Figura 4.11. Como se puede ver, el principal pico activo se encuentra alrededor de 100 cm^{-1} . Hay además otros picos activos apreciables en el infrarrojo alrededor de los 650 cm^{-1} con similar intensidad para las configuraciones chair (línea roja) y boat (línea azul de segmentos y puntos) originadas por las vibraciones *stretching* de los átomos de flúor. El comportamiento IR de los tres isómeros es mucho más parecido entre sí que lo que habíamos analizado previamente del espectro Raman, ver Figura 4.10.

Hasta donde sabemos, no hay resultados de experimentos Raman o Infrarrojo que puedan compararse con nuestros resultados teóricos para el GeF. Debido a las pequeñas diferencias entre los diferentes isómeros de GeF es también de esperar que nos encontremos experimentalmente con una coexistencia de varios isómeros al menos localmente en varias regiones de la muestra.

4.4. Conclusiones

En resumen, hemos investigado a partir de cálculos *ab initio* configuraciones posibles para el germanano y el germaneno fluorinado. La configuración de más baja energía en ambos casos es la configuración chair. Sin embargo, la presencia de varios isómeros como fases minoritarias en una conformación mayormente chair en el material es esperado debido a la pequeña diferencia de energía entre las configuraciones zigzag-line, chair y boat.

Esto puede explicar el comportamiento experimental de las muestras de germanano incluyendo los espectros Raman e Infrarrojo. Encontramos que ninguno de los picos experimentales IR pueden ser explicados solamente por el comportamiento esperado debido a la configuración chair. Mientras tanto, hay similitudes entre nuestra simulación del espectro IR en las configuraciones zigzag-line y boat y lo observado experimentalmente. No sólo las frecuencias de los modos activos IR z-line y boat están de acuerdo con los experimentos, la amplitud y la forma de los espectros simulados *ab initio* también están de acuerdo con los datos disponibles de los espectros experimentales.

Mientras que la actividad Infrarroja del germanano parece ser dominada por las configuraciones z-line y boat la situación es diferente con los modos activos Raman. El espectro experimental Raman se parece al espectro simulado *ab initio* para la configuración chair.

Por tanto el comportamiento general es consistente con una muestra compuesta

donde predomina un isómero chair con porciones de otras fases tales como zigzag-line y boat. Lo cual está sustentado en nuestros resultados de espectros Raman e Infrarrojo.

Nuestros resultados pueden ser usados para identificar las diferentes configuraciones atómicas del GeF cuando los espectros Raman e Infrarrojo estén disponibles experimentalmente para este compuesto. Sin embargo debido a que nuestras diferencias son menores esto puede ser una dificultad para lograr identificar dichas configuraciones en el experimento.

Como estas configuraciones son metaestables, el presente trabajo muestra que la síntesis de estas fases que compiten en energía resultan viables si selectivamente cambiamos las condiciones de síntesis (tales como la temperatura de síntesis o la presión), lo cuál es una oportunidad para disponer de nuevos compuestos bidimensionales con aplicación en dispositivos electrónicos.

De hecho, el germanano ya está mostrándose como un material prometedor para aplicaciones. Por ejemplo, la primera realización de un transistor de efecto de campo hecho con germanano fue reportado recientemente, lo cual podría tener una gran aplicación en optoelectrónica [141]. El germanano es también un material prometedor para el mejoramiento de la eficiencia para las baterías de iones de litio [142].

Capítulo 5

Aislantes Topológicos, Estaneno y Estaneno Fluorinado.

5.1. Introducción

Los aislantes topológicos son una familia de nuevos materiales donde ocurre un nuevo estado cuántico de la materia propuesto teóricamente en el 2005 [31–33] el cual ha sido observado posteriormente en diferentes experimentos [11, 143]. Los aislantes topológicos se forman tanto en dos dimensiones (2D) como en tres dimensiones (3D), son aislantes en el volumen pero presentan estados, que son estados en el nivel de Fermi, es decir que son conductores en la superficie (borde 1D o superficie 2D). La propiedad novedosa de estos estados es que son originados por un orden topológico [33].

Los aislantes topológicos son materiales donde ocurre el efecto Hall cuántico de espín. Para entender éste explicaremos en qué consiste el efecto Hall cuántico entero. En el efecto Hall cuántico entero un gas de electrones cuasi-bidimensional es sometido a un campo magnético fuerte [144], los electrones forman niveles de Landau. La degeneración de cada nivel de Landau suele ser escrita como $N_\phi = AB/\Phi_0$, donde B es el campo magnético y A el área del sistema y $\Phi_0 = ch/e$ el cuanto de flujo magnético. Para caracterizar el sistema suele ser utilizado el factor de llenado $\nu = N/N_\phi$, el cual es una medida de los niveles de Landau ocupados, siendo N el número de electrones. A valores enteros de ν el nivel de Fermi se ubica entre dos niveles de Landau vecinos y en el experimento se observan plateaus en ρ_{xy} , los cuales son múltiplos enteros de $\frac{h}{e^2}$, obteniendo así $\rho_{xy} = \frac{1}{\nu} \frac{h}{e^2}$ y $\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}$ [145]. Sin embargo, en el nivel de Fermi hay estados los cuales están localizados en los bordes del sistema. En el efecto Hall cuántico entero estos estados son quirales y viajan a lo largo del borde solo en una dirección pero no en la otra. El número de estados quirales N' es un número topológico y es independiente de la forma de los

bordes. Este número N' que en realidad es ν es el llamado número de Chern, el cual da la conductividad cuantizada Hall [146].

El efecto Hall cuántico de espín, (QSHE) por su denominación en inglés *Quantum Spin Hall Effect*, propuesto teóricamente en el grafeno [32, 33], sería la superposición de dos subsistemas con efecto Hall cuántico entero, uno con espín hacia arriba y otro con espín hacia abajo, $N' = 1$ y $N' = -1$, con quiralidades opuestas, pero sin la necesidad de aplicar campo magnético ya que este sería reemplazado por un fuerte campo magnético efectivo originado por el acoplamiento espín-órbita inherente [32]. En los aislantes topológicos se preserva la simetría de inversión temporal y los estados de superficie asociados a corrientes de espín up y espín down se transforman el uno en el otro cuando se les aplica una operación de simetría de inversión temporal, estos estados son corrientes de espín llamados *helicales*. Una conductancia cuantizada asociada con estados de borde helicales fue medida por transporte cuántico en el compuesto *InAs/GaSb* [147].

Un sistema que exhibe QSHE es también conocido como un aislante topológico bidimensional [148]. Las dos condiciones necesarias para los aislantes topológicos son: Simetría de inversión temporal, y fuerte acoplamiento espín-órbita donde el sistema sin acoplamiento espín-órbita sería un aislante ordinario o un semiconductor de gap cero como el grafeno y el estaneno [7, 32, 149].

En la presente tesis estudiamos nuevos materiales bidimensionales que al mismo tiempo son buenos candidatos a ser Aislantes Topológicos. En particular hemos considerado materiales bidimensionales formados por los elementos más pesados del grupo IV de la tabla periódica.

Un buen candidato es el estaneno [7, 149], un nuevo material formado por átomos de estaño que forman una estructura cristalina, Sn 2D, sus propiedades estructurales como el *buckling* y propiedades electrónicas como el fuerte acoplamiento espín-órbita [7, 8] lo hacen un candidato importante para acceder al estado de efecto Hall cuántico de espín.

En este capítulo de tesis estudiamos nanocintas de estaneno y estaneno fluorado del tipo armchair [58], investigando sus propiedades electrónicas y magnéticas. Así mismo realizamos un estudio de las nanocintas armchair incluyendo los efectos del acoplamiento espín-órbita. En el caso de las nanocintas tipo armchair de estaneno encontramos que la brecha de energía oscila con el largo de la nanocinta debido a condiciones de cuantización pero para nanocintas de estaneno fluorinado la brecha de energía decrece monótonamente con el incremento del largo de la nanocinta y si se incluyen los efectos del acoplamiento espín-órbita la brecha de energía tiende a ser menor que el valor obtenido al incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita. También se estudió la distribución de carga en el espacio real. En las nanocintas de estaneno no se da una localización de la carga distribuida en los bordes de la

nanocinta cuando se incluyen los efectos del acoplamiento espín-órbita mientras que en las nanocintas de estaneno fluorinado sí. Esto muestra (un indicio) de que el estaneno fluorinado muestra un comportamiento típico de un aislante topológico. En el caso del estaneno la no localización de la carga en los bordes es debido a efectos de tamaño finito. Cálculos de *tight-binding* en muestras más grandes muestran un confinamiento de la carga en los bordes, lo cual es consistente con que el estaneno también es un aislante topológico.

5.2. Detalles computacionales

Los cálculos de este capítulo fueron realizados por medio de la Teoría de la Funcional Densidad polarizada en espín (DFT), como se encuentra implementada en el paquete de simulación computacional Quantum-Expresso [82]. Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados dentro de la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) [67] del funcional de intercambio y correlación. Los cálculos de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi fueron realizados con pseudopotenciales escalares relativistas [62]. Por otra parte los efectos de interacción debido al acoplamiento espín-órbita fueron calculados con pseudopotenciales totalmente relativistas [66]. Una descripción de pseudopotencial ultra suave fue usada en la interacción ión-electrón junto con un conjunto base de ondas planas para la función de onda electrónica y la densidad de carga, con energías de corte de 36 Ry y 360 Ry respectivamente. Los cálculos de energía total fueron convergidos con una grilla uniforme de la zona de Brillouin de $25 \times 25 \times 1$ de puntos k y un smearing de 0.002 Ry Methfessel-Paxton [126] (la convergencia en el smearing también fue tratada con una implementación tipo Gaussian pero no se encontró cambio en los resultados). El umbral de convergencia para el cálculo auto-consistente fue de 10^{-7} Ry. El sistema bidimensional de estaneno fue simulado utilizando un espacio vacío de 18 \AA entre las placas de estaneno adyacentes para evitar interacciones coulombianas. Todas las estructuras fueron relajadas usando un criterio de fuerza y presión sobre los átomos de 0.001 eV/\AA y 0.2 GPa . El criterio de convergencia de la energía fue de 0.5 meV por átomo.

5.3. Estaneno

Para estudiar la estructura cristalina del estaneno, primero optimizamos los parámetros estructurales del *bulk* tales como la constante de red a , la longitud de enlace d , y la altura del *buckling* δ , ver Figura 5.1. Para este material 2D, el *buckling*

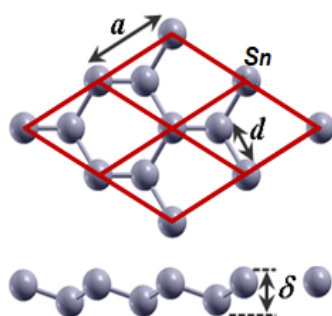


Figura 5.1: Estructura cristalina de una capa de espesor atómico de estaño, denominada estaneno. Vista desde arriba (parte superior de la figura) y vista de perfil (parte inferior de la figura).

es una propiedad que está directamente relacionada con la masa atómica del elemento. El estaneno es uno de los elementos del grupo IV con mayor masa atómica, la longitud de los enlaces entre átomos vecinos tiende a ser mayor con respecto a la de los otros elementos pertenecientes al grupo IV, en este caso se debilitan los enlaces sigma produciéndose una deformación local. Esto hace que se de un solapamiento entre los enlaces π y los σ resultando en una mezcla de orbitales híbridos $sp^2 - sp^3$ para darle mayor estabilidad al sistema [116], ver parte inferior de la Figura 5.1.

Como mostramos en la Tabla 5.1, los resultados para el parámetro de red, longitud de enlace y *buckling* del estaneno están de acuerdo a los valores teóricos y experimentales previamente publicados [8, 50, 51].

	$Teo(\text{Å})$		
	[150]	PAW	UP-SS
$a(\text{Å})$	4.67	4.67	4.68
$d_{Sn-Sn}(\text{Å})$	2.82	2.83	2.83
<i>buckling</i> (Å)	0.85	0.85	0.85

Tabla 5.1: Parámetros estructurales para el estaneno. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo utilizando el método PAW con valores obtenidos mediante potenciales ultra suaves que han sido valores reportados por otros trabajos teóricos (ver texto).

Se confirmó adicionalmente la estabilidad del sistema mediante el cálculo de la dispersión de fonones basado en DFPT [84], los cuales no muestran frecuencias imaginarias, consistente con la ausencia de una inestabilidad dinámica.

La estructura de bandas del estaneno, así como para otros elementos del grupo IV como grafeno y germaneno, fue calculada con el objetivo de contrastar sus características electrónicas, como se muestra en la Figura 5.2. Cuando el acoplamiento espín-órbita no es tomado en cuenta estos materiales tienen gap cero y son semiconductores con dispersión lineal en el punto **K**.

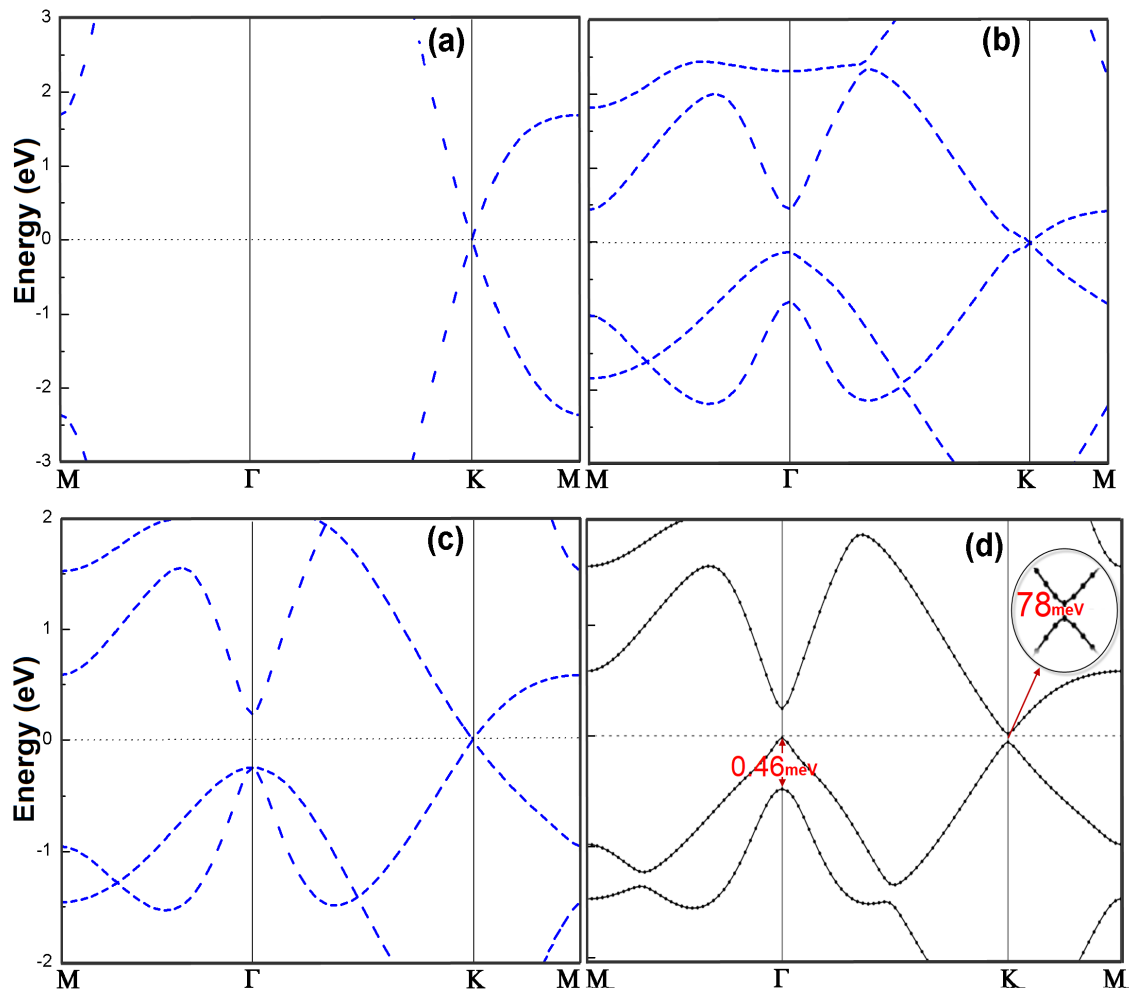


Figura 5.2: Estructura de bandas para sistemas bidimensionales formadas por elementos del grupo IV. La línea segmentada está asociada a cálculos realizados sin tener en cuenta la inclusión de los efectos de la interacción espín-órbita. (a) grafeno, (b) germaneno, (c) estaneno y (d) estaneno teniendo en cuenta la inclusión de los efectos de la interacción espín-órbita.

Es por esto que en el estaneno dos de las bandas de energía se cruzan de forma lineal en el punto K formando un cono de Dirac cuando no se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita, ver Figura 5.2 (c). Sin embargo, la Figura 5.2 (d) muestra cómo se abre una banda prohibida cuando se activa el acoplamiento espín-órbita. En comparación al resto de los materiales 2D del grupo IV tales como el siliceno o el germaneno con una brecha de energía de 1.55 meV y 23.9 meV respectivamente cuando el acoplamiento espín-órbita es incluido [151], Figura 5.2 (a) y (b), el estaneno presenta la mayor brecha de energía, del orden de 78 meV cuando el acoplamiento espín-órbita es incluido, ver también recuadro interno superior de la Figura 5.2 (d). Este valor de la brecha de energía como consecuencia del fuerte acoplamiento espín-órbita lo hace un candidato para ser aislante topológico 2D.

Una de las características que reflejan los materiales 2D al ser aislantes topológicos es la inversión de banda del material en el *bulk*, como veremos más adelante. Esta inversión de banda se produce entre la banda de conducción y la banda de

valencia, causado por el fuerte acoplamiento de espín-órbita [12, 50, 152]. Esta inversión trae como resultado la aparición de estados de conducción en el borde de la nanocinta [12]. En un aislante topológico 2D se cumplen ciertas propiedades, dentro de las que destacamos las siguientes:

- a) En la estructura de bandas de las nanocintas existe un único cono de Dirac en el punto de alta simetría del espacio recíproco Γ debido a los estados topológicos de borde[153–155].
- b) La distribución de carga en el espacio real está localizada en los bordes de la nanocinta [153].

A continuación haremos énfasis en estudiar el cumplimiento de estas dos propiedades en las nanocintas de tipo armchair de estaneno y estaneno fluorinado.

5.4. Nanocintas de estaneno y estaneno fluorinado tipo armchair.

5.4.1. Nanocintas de Estaneno.

Comenzamos estudiando la estructura electrónica de las nanocintas de estaneno de borde tipo armchair. Se obtuvo el valor de la brecha de energía, valor entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, en función del ancho de la nanocinta, ver Figura 5.3.

Se puede observar en la Figura 5.3 (b) que el valor de la brecha de energía varía, presentando oscilaciones que dependen del ancho de la nanocinta. En particular para aquellas nanocintas cuyo ancho es de periodicidad $W = 3m - 1$, donde m es un número entero y W es la cantidad de átomos del borde en la dirección zigzag, ver Figura 5.3 (a), se puede ver que el gap se anula en ambos casos: Cuando se tienen en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita, (cuadros color rojo de la Figura 5.3 (b), ver además Figura 5.4), así como cuando no se tienen en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (estrellas color azul Figura 5.3 (b)).

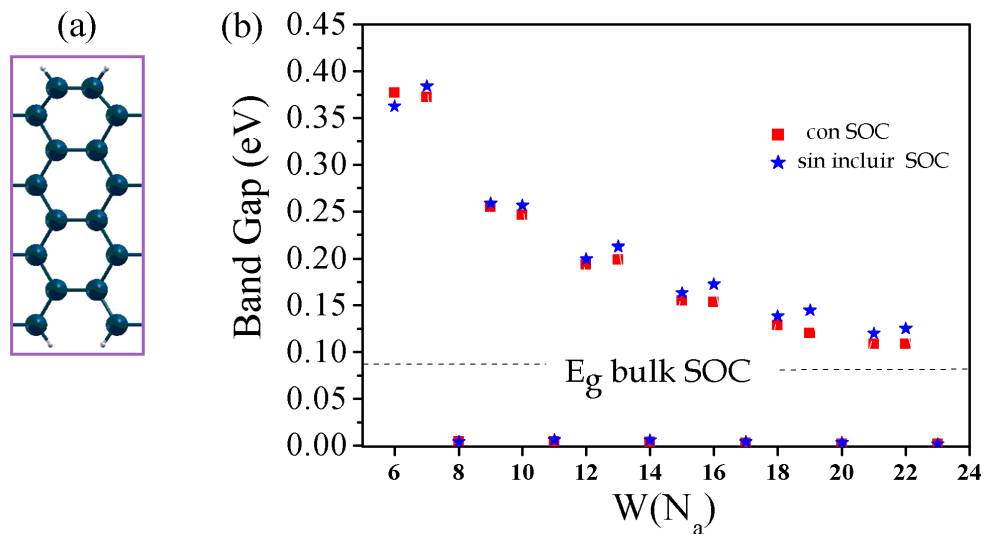


Figura 5.3: (a) Estructura atómica de una nanocinta de estaneno de borde tipo armchair con $W=8$ en función del número de átomos de Sn a lo largo de la dirección zigzag perpendicular al borde, pasivada con átomos de hidrógeno en los bordes. Acompañado de la celda unidad (línea purpura). Las esferas azules y blancas corresponden a átomos de Sn y H respectivamente. (b) Cómputo del gap correspondiente a la brecha de energía para nanocintas de estaneno tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita (cuadros color rojo), y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (estrellas color azul).

Además se nota que nanocintas cuyos anchos son de periodicidad diferente a $W = 3m - 1$, los valores de la brecha de energía tienden a ser menores en el caso de incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita.

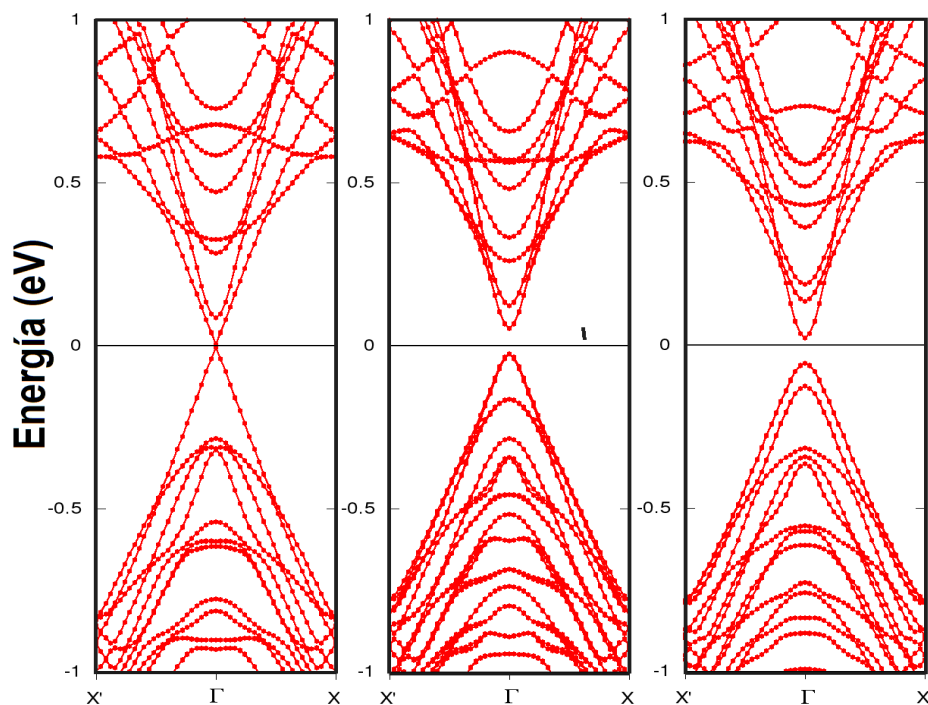


Figura 5.4: Estructura de bandas para nanocintas de estanene tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita, para anchos de $W=20$, 21 y 22 , los extremos son pasivados con átomos de hidrógeno.

Este comportamiento discontinuo en la brecha de energía de los estados confinados y su decaimiento con respecto al ancho de la nanocinta se puede explicar bajo los siguientes argumentos:

En estudios previos realizados por medio de la técnica de enlace fuerte (*tight-binding*) en nanocintas de grafeno tipo armchair se estudió como variaba el valor de la brecha de energía con el tamaño de las nanocintas [20, 156], mostrando que las energías de los estados confinados se comportan en forma discontinua con respecto al ancho de la nanocinta, ver Figura 5.5 (b) y (d).

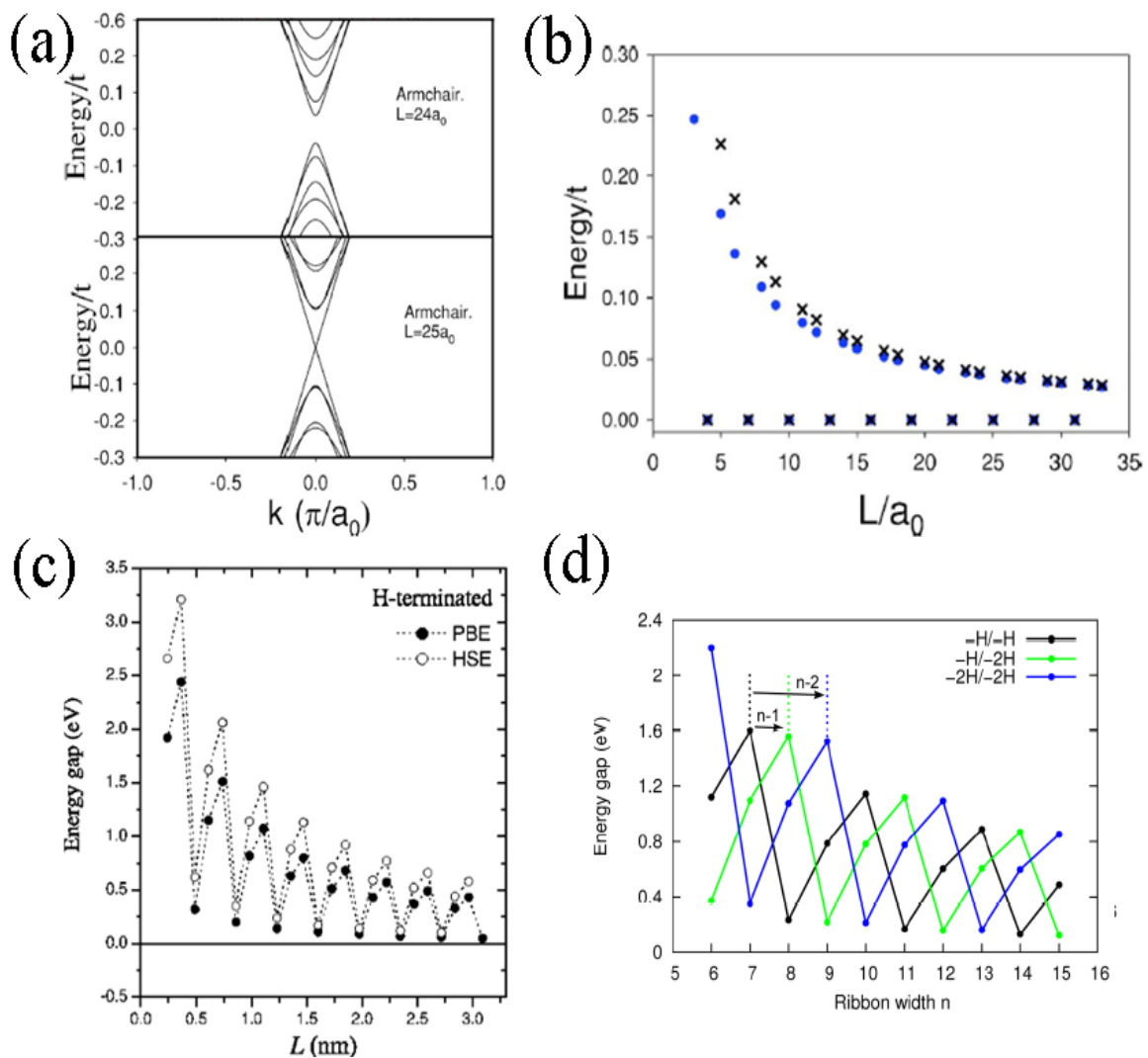


Figura 5.5: (a) Estructuras de bandas para nanocintas de grafeno de borde tipo armchair de diferentes tamaños, aislante (arriba) y metálica (abajo) [20]. (b) Cálculo de la brecha de energía con respecto al ancho de la nanocinta, para nanocintas armchair. Los puntos corresponden a los resultados de *tight-binding* y las cruces son los resultados de la aproximación k -P [20]. (c) Valor de la brecha de energía en función del ancho de la nanocinta en nanocintas armchair de grafeno pasivadas con hidrógeno [21]. (d) Brecha de energía calculado para nanocintas armchair en función del ancho de la nanocinta y para distintos tipos de pasivaciones de hidrógeno en los bordes. [22]. (c) y (d) son resultados obtenidos con DFT.

Para estos cálculos se ajustó el *hopping* a próximos vecinos y energías de sitio a partir de la estructura de bandas del sistema en el *bulk*, para los estados cerca al nivel de Fermi [20, 156].

Al modelar con enlace fuerte sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita, la estructura muestra un comportamiento metálico (o aislante) que varía con respecto al ancho de la nanocinta, ver Figura 5.5 (a). Debido al interés en el comportamiento de los estados de más baja energía en los puntos de alta simetría de la ZB implementaron una aproximación k-P [157] y demostraron que las energías y los autoestados pueden ser entendidos en términos de los autovalores y autovectores del Hamiltoniano de Dirac [20, 156].

Por el tipo de borde en las nanocintas armchair se dan condiciones de contorno que llevan a que la función de onda para ambas subredes desaparezca en los extremos de la nanocinta donde $x = 0$ y $x = L + \frac{a_0}{2}$, siendo L el ancho de la nanocinta, y a_0 la constante de red. En este sistema para los estados a bajas energías cerca de los vectores $K = \frac{2\pi}{a_0}(\frac{1}{3}, \frac{1}{\sqrt{3}})$ y $K' = \frac{2\pi}{a_0}(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{\sqrt{3}})$ de la BZ tenemos que $\Delta K = \frac{4\pi}{3a_0}$ [20]. Con las condiciones de contorno dadas las soluciones de la ecuación de Dirac para una subred son de la forma $e^{-ik_n x}$, y el vector de onda k_n satisface la condición $e^{-2ik_n(L+\frac{a_0}{2})} = e^{-i\Delta K(L+\frac{a_0}{2})}$, por tanto:

$$(k_n - \frac{2\pi}{3a_0})(2L + a_0) = 2\pi n,$$

con n un entero.

Para nanocintas armchair los valores permitidos de k_n son: $k_n = \frac{2\pi n}{2L+a_0} + \frac{2\pi}{3a_0}$ con energías $\pm \sqrt{k_n^2 + k_y^2}$, [20]. Así cuando las nanocintas de grafeno tengan un ancho dado por la condición $L = (3m + 1)a_0$ en términos de la longitud de la celda, (lo que en nuestra situación corresponde a la condición $W = 3m - 1$), permiten valores de $k_n = \frac{2\pi}{3a_0}(\frac{2M+1+n}{2M+1})$ que crean estados doblemente degenerados para $|2M + 1 + n| \geq 0$ y permiten estados de energía cero cuando k_y tiende a cero. Nanocintas con ancho diferente tienen estados no degenerados y no permiten el modo de energía cero. Por tanto estas nanocintas son aislantes.

Otros estudios realizados mediante DFT muestran resultados similares a los obtenidos con *tight-binding*, el valor del gap oscila con una periodicidad característica de $3n$ en función del ancho de la nanocinta, independientemente del funcional utilizado, ver Figura 5.5 (c), [21]. Sin embargo, distintos tipos de pasivación con hidrógeno en los bordes de la nanocintas muestran un desplazamiento de los patrones de las oscilaciones así como una variación del gap, ver Figura 5.5 (d), Ref. [21]. Para los sistemas mencionados anteriormente al comparar los resultados DFT con los obtenidos por *tight-binding*, sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita, vemos que el comportamiento oscilatorio es el mismo obedeciendo a efectos de tamaño finito.

Aunque el *tight-binding* muestra que para aquellas nanocintas que cumplen con la condición de periodicidad $W = 3m - 1$ el gap es cero y el DFT muestra una fuerte influencia de la funcionalización de los bordes. Esto apunta a que una de las causas que permite entender este comportamiento es que en el *tight-binding* los parámetros de *hopping* o energías de sitio serían iguales a los del *bulk*, sin embargo en un sistema de nanocintas real en cercanías de los bordes los parámetros de *hopping* y energías de sitio no son iguales a los del *bulk* y dependen más de la funcionalización de los bordes, por lo que la inclusión de la saturación de los bordes se refleja en el valor del gap en las nanocintas, ver Figura 5.5 (d).

Por otra parte, en el estudio de nanocintas de estaneno tipo armchair realizado por Houssa *et al.* Ref.[158], en aquellos sistemas donde se cumple con la condición $W = 3m - 1$ y se incluye el acoplamiento espín-órbita se presenta una transición de fase en la cual dichos sistemas son predichos como aislantes topológicos [158], concluyendo que el orden topológico depende de W . Sin embargo según Kane y Mele [32], un aislante topológico siempre tiene estados de borde, los cuales son estados de borde topológicos, no importando el tamaño del sistema, a menos que el sistema se haga muy pequeño de tal forma que los estados de borde interactúen. Por eso, a partir de cierto tamaño para el ancho de las nanocintas, los estados de borde siempre deberán existir, pues dichos estados de borde están relacionados con la topología de las bandas en el *bulk* cuando el acoplamiento espín-órbita se incluye. En otras palabras lo que acontece es que la brecha de energía del material en el *bulk* cuando se agrega el efecto de acoplamiento espín-órbita es muy pequeña y los estados de borde estarán dentro de esa brecha de energía. Por tanto si los estados de borde interactúan se necesita una nanocinta de mayor tamaño para que existan dichos estados de borde topológicos (Fundamentación del artículo teórico de Kane [32] que sirvió de punto inicial para el resto de los trabajos subsiguientes). Es por esto que en el grafeno la brecha de energía que se produce cuando se agrega el efecto de acoplamiento espín-órbita es muy pequeña por ser un material ligero, y por tanto se necesita un tamaño gigantesco de la nanocinta para que se vean los estados de borde topológicos [159].

En nuestro estudio la aparición de conos de Dirac en el punto de alta simetría Γ de los diagramas de energía de la nanocinta, que fue previamente asociado a estados de borde topológicos [158], se da para nanocintas pequeñas que cumplen ciertas condiciones de tamaño. Para estas nanocintas de estaneno resultaría difícil poder ver los estados topológicos, dado a que se ve la física de algo demasiado angosto para el estado topológico, por tanto la aparición de conos de Dirac en estos tamaños sería un efecto de tamaño finito, análogo al de las nanocintas de grafeno tipo armchair cuyo comportamiento no es topológico [20].

5.4.1.1. Distribución de carga en el espacio real para nanocintas de estaneno tipo armchair.

A través del cálculo de la integral de la densidad de estados localizada (ILDOS) podemos conocer la localización espacial de la carga, correspondiente al cono de Dirac que se muestra en la Figura 5.6 y verificar si realmente corresponde a estados topológicos.

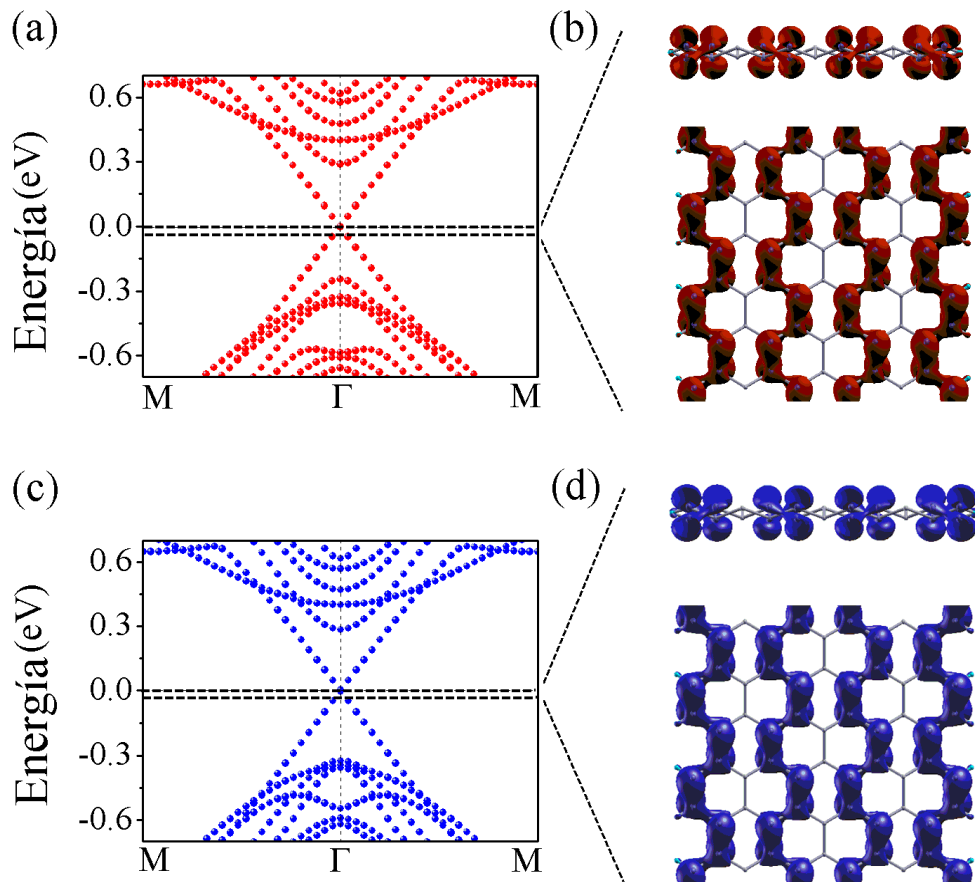


Figura 5.6: Estructura de bandas y distribución de carga en el espacio real de una ventana de energía alrededor de Γ , muy cercana al nivel de Fermi, para una nanocinta de estaneno con un ancho de $W=11$ (a) teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. (c) sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita. (b) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (a). $E_f = -2,7883$, $E_{min} = -2,7883$, $E_{max} = -2,8300$, $\Delta E = 0,04eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. (d) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (c). $E_f = -2,7862$, $E_{min} = -2,7863$, $E_{max} = -2,7883$, $\Delta E = 0,002eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. Las isosuperficies en cada una de las figuras corresponden a la densidad total de electrones. Los extremos de las nanocintas son pasivados con átomos de hidrógeno. E_f es el nivel de Fermi y ΔE la ventana de energía correspondiente.

Para estudiar los estados de borde se realizó una selección de una ventana de energía muy cercana al nivel de Fermi, ver Figuras 5.6 (a) y (c). En las Figuras 5.6 (b) y (d) se tiene una visualización de la distribución de la carga en una vista de perfil

y superior para una nanocinta de $W=11$ de ancho, pasivando los extremos de las nanocintas con átomos de hidrógeno. En cada una de estas figuras E_f es el nivel de Fermi, E_{min} es el nivel de energía mínimo en la ventana de energía, E_{max} es el nivel de energía máximo en la ventana de energía y ΔE la ventana de energía correspondiente. Las ventanas de energía fueron tomadas de tal manera que correspondieran al intervalo de energía donde se logra ver el cono de Dirac que se muestra en las Figura 5.6 (a) y (c). Las isosuperficies en cada una de las figuras corresponden a la densidad total de electrones.

Al hacer una descripción de la distribución de la carga en las nanocintas, ver Figuras 5.6 (b) y (d), en la vista superior y en la de perfil, se nota que tanto el caso donde se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita, así como el caso en el que no se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita, los estados están extendidos en toda la nanocinta y no se observa una localización de dichos estados en los bordes de la nanocinta. Es decir, la distribución de la carga en el espacio real nos permite decir inicialmente que el cono de Dirac que se observa en la estructura de bandas no está asociado a estados de borde de un aislante topológico, o por lo menos el tamaño de las nanocintas no es lo suficientemente grande como para que los estados de borde no interactúen entre sí. Según los trabajos de Zhang [8] el estaneno es aislante topológico, pero por otra parte el argumento de Houssa [158] concluye que en las nanocintas de estaneno tipo armchair hay una transición de fase de aislante topológico a aislante trivial con una condición que depende de ciertos tamaños de nanocintas. Por ahora la descripción de la distribución de la carga en el espacio real apunta a concluir que los conos de Dirac que aparecen en la estructura de bandas para las nanocintas estudiadas no son estados de borde.

Para profundizar el estudio del comportamiento de la muestra se realizó el cálculo de la estructura electrónica de bandas para las nanocintas de estaneno tipo armchair utilizando la técnica de enlace fuerte (*tight-binding*). Para esto utilizamos un Hamiltoniano multi-orbital de enlace fuerte para modelar el estaneno, una base de orbitales atómicos $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ e incluyendo en el Hamiltoniano términos asociados a la energía de sitio, *hopping* de energía entre orbitales y una constante de acoplamiento espín-órbita entre orbitales. Los parámetros fueron ajustados a partir de la estructura de bandas del estaneno en el volumen y con una interacción entre orbitales a terceros vecinos, ver Tabla A.1 del apéndice A.1. Con dichos parámetros ajustados calculamos la estructura electrónica de las nanocintas de estaneno tipo armchair sin pasivar. La ventaja del *tight-binding* es que permite hacer cálculos en cintas de mucho mayor tamaño. Lo cual es crucial en el presente estudio.

En la Figura 5.7 vemos la estructura electrónica obtenida en nanocintas pequeñas de estaneno tipo armchair utilizando un Hamiltoniano de enlace fuerte, Figuras 5.7 (a) y (b), y a partir de DFT, Figuras 5.7 (c) y (d), sin incluir los efectos del aco-

plamiento espín-órbita (línea roja segmentada) y teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea azul).

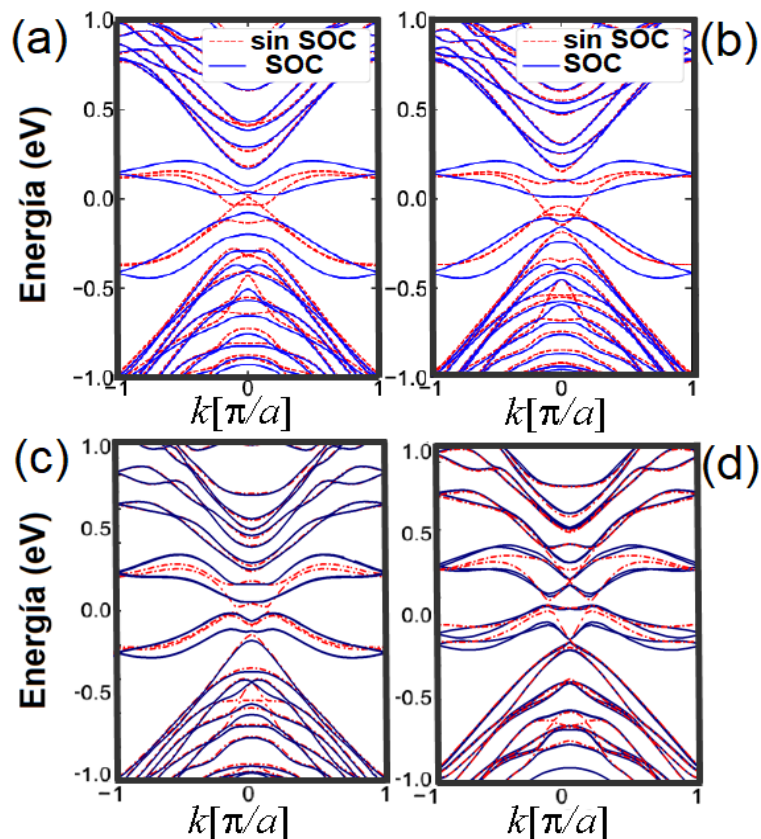


Figura 5.7: Comparación de la estructura electrónica en nanocintas de estaneno tipo armchair utilizando un Hamiltoniano de enlace fuerte y por DFT para anchos de $W=13$ y 14 . (a) estructura de bandas calculada por enlace fuerte para una nanocinta de estaneno de $W=13$. (b) estructura de bandas calculada por enlace fuerte para una nanocinta de estaneno de $W=14$. (c) estructura de bandas calculada por DFT para una nanocinta de estaneno de $W=13$. (d) estructura de bandas calculada por DFT para una nanocinta de estaneno de $W=14$. W está en función del número de filas de dímeros de Sn a lo largo de la dirección zigzag. Los cálculos fueron realizados sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea roja segmentada) y teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea azul). Los extremos de las nanocintas no están pasivados. Figura aportada por L. L. Li (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica).

Particularmente para dos tamaños de nanocintas $W=13$ y 14 con W en función del número de filas de dímeros de Sn a lo largo de la dirección zigzag. Ambas técnicas numéricas muestran estructuras de bandas similares. Esta similitud entre ambas técnicas no se presenta cuando en el método de enlace fuerte solo se incluye la interacción a segundos vecinos. Por tanto la interacción a terceros vecinos recupera la estructura de bandas calculada por medio de DFT. Los cálculos fueron comparados para nanocintas pequeñas cuyos extremos no estaban pasivados. Vemos que la brecha de energía se encuentra desplazada de $k = 0$ en estos tamaños pequeños de nanocintas sin pasivación tanto como para enlace fuerte como para el cálculo DFT si se introduce el SOC, Figura 5.7, mientras que sin SOC el comportamiento es metálico. Como mostraremos más adelante en los resultados de *tight-binding* sin SOC

la brecha de energía pasa a ser directa cuando se aumenta el ancho de la nanocinta. Los resultados obtenidos por enlace fuerte no pueden compararse con DFT para nanocintas anchas dado la complejidad de los cálculos numéricos necesarios en DFT que impiden el cálculo de nanocintas muy anchas.

La validación de los resultados por enlace fuerte muestran que el comportamiento del valor de la brecha de energía para las nanocintas de estaneno es diferente con y sin los efectos de acoplamiento espín-órbita, ver Figura 5.8. Para nanocintas de un ancho suficiente (>20 nm), cuando es incluido el SOC, el valor de la brecha de energía de las nanocintas tiende a cero. Esta tendencia a cero y no al valor del gap del *bulk*, que surge cuando se incluye el SOC, corresponde a la aparición de estados de borde que se encuentran dentro de la brecha de energía del *bulk*, ver recuadro interno superior de la Figura 5.2 (d). Es por esto que a medida que aumenta el ancho de las nanocintas el valor del gap tiende a estar dentro del rango dado por la brecha de energía del *bulk*, 0.078 eV, ver Figura 5.8, apareciendo en la estructura de bandas de las nanocintas un cono de Dirac. Sin embargo, el estaneno infinito presenta un cono de Dirac en $K=0$ por tanto debe esperarse que para anchos muy grandes de nanocintas y sin incluir SOC el valor de la brecha de también debería tender a cero.

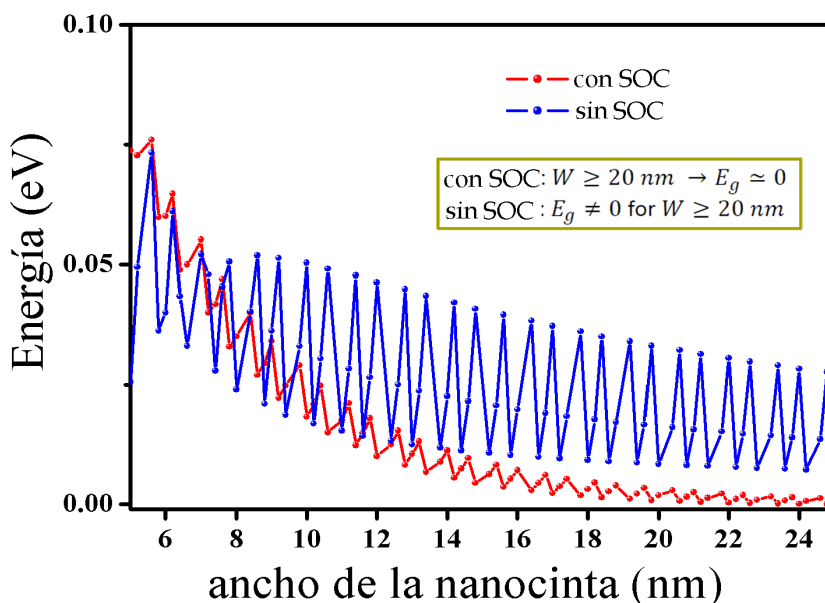


Figura 5.8: Cómputo del band gap para nanocintas de estaneno tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea y puntos color rojo), y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea y puntos color azul). Resultados obtenidos por enlace fuerte. Los extremos de las nanocintas no están pasivados. Datos aportados por L. L. Li (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica).

Las Figuras A.1 (a) y (b) del Apéndice A.1 muestran como se encuentra distribuida la función de onda en la nanocinta de estaneno para anchos grandes obtenidos con enlace fuerte. Cuando se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita, la función de onda se encuentra localizada en los extremos confirmando la aparición

de los estados de borde (Figura A.1 (a)), mostrando un comportamiento propio de un Aislante Topológico con estados de borde bien definidos. Al no incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita se puede observar a la función de onda en todo el ancho de la nanocinta de estaneno y deslocalizada de los extremos de esta, ver Figura A.1 (b).

De los resultados obtenidos por DFT y *tight-binding* concluimos que resulta muy difícil estudiar el estado topológico para las nanocintas pequeñas (<20 nm) armchair de estaneno dado a que nos encontraríamos con efectos de tamaño finito o una mezcla de estados de borde interactuantes (si están presentes) con efectos de tamaño finito.

Los cálculos de enlace fuerte para nanocintas anchas fueron adjuntados como apéndice dado que son cortesía de L. L. Li de la Universidad de Amberes, Bélgica.

5.4.2. Nanocintas de Estaneno Fluorado.

Como una ruta para mejorar las propiedades topológicas de las nanocintas de estaneno podemos saturar los orbitales p_z no saturados de cada Sn ligándolos a un átomo adsorbato. Un adsorbato ideal es el átomo de F pues además de las propiedades mencionadas en los capítulos 3 y 4 induce a un incremento de los efectos de acoplamiento espín-órbita [160].

En esta sección mostramos los resultados del estudio realizado en nanocintas armchair de estaneno fluorinado. La optimización del parámetro de red del sistema 2D en el *bulk* dió 5,05 Å de acuerdo a lo reportado en otros cálculos [8, 50].

En el interior de la Figura 5.9 se muestra la estructura geométrica de la celda primitiva (línea continua violeta) usada para describir el estaneno fluorinado. El cálculo de la dispersión electrónica del sistema 2D en el *bulk* también es mostrada cuando se tienen en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea roja de puntos) y sin acoplamiento espín-órbita (línea azul de puntos). En el caso en el cual no se tienen en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita no hay brecha de energía en el punto Γ , (ver interior Figura 5.9, línea azul oscura de puntos). En el caso en el cual se tienen en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita se abre una banda de energía prohibida en el punto Γ , (ver interior Figura 5.9, línea roja de puntos). Comparando con el estaneno vemos que en el estaneno fluorinado la formación del gap ocurre en el punto Γ y no en el punto K, es decir, debido a la saturación de los orbitales p_i por la absorción de flúor la banda prohibida se amplía sustancialmente en el punto K y hace que la física de los estados topológicos sea en otro punto de alta simetría en la ZB del sistema 2D en el *bulk*, ver Figura 5.2 (d) y recuadro interior Figura 5.9. Esta banda prohibida que aparece cuando el acoplamiento espín-órbita se activa, puede estar asociada a una inversión entre la banda de conducción y la

banda de valencia del sistema en el *bulk*, como mencionamos para el estaneno.

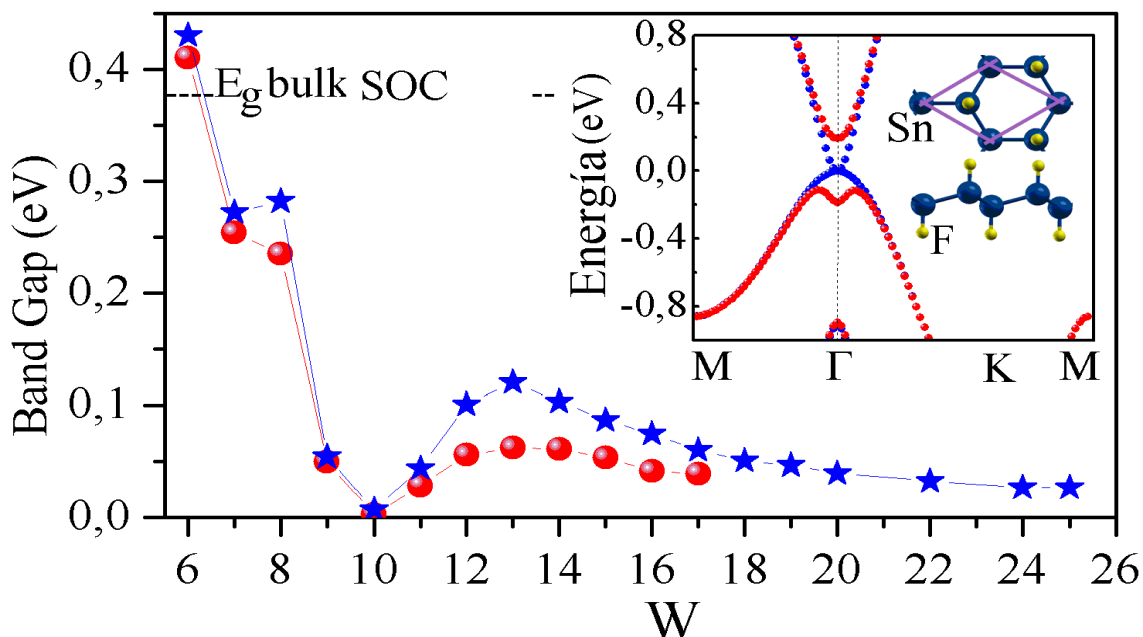


Figura 5.9: Valores del gap correspondiente a la brecha de energía para nanocintas de estaneno fluorinado en función del número de filas de dímeros de Sn a lo largo de la dirección zigzag (W), teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (esferas rojas) y sin acoplamiento espín-órbita (estrellas azules). Dado la complejidad de los cálculos numéricos en DFT por ahora no se ha logrado tener los valores la brecha de energía para nanocintas muy anchas con inclusión del SOC. La figura en el interior corresponde a la estructura de bandas en el volumen del sistema bidimensional estaneno fluorinado teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (línea roja de puntos) y sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea azul oscura de puntos), acompañado de una vista lateral y superior de la celda unidad. Átomos de estaño esferas azules, átomos de flúor esferas amarillas.

Siguiendo la misma metodología que se utilizó para las nanocintas de estaneno 2D se estudió la estructura electrónica de nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair. En la Figura 5.10 se muestra la estructura de bandas de nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair en función del ancho teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita, donde los extremos de la nanocinta son pasivados con átomos de hidrógeno. Se obtuvo también el valor de la brecha de energía en función del ancho de la nanocinta, ver Figura 5.9, teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita (esferas rojas) y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (estrellas azules).

En contraste con las nanocintas tipo armchair de estaneno sin ser funcionalizadas, cuando se tienen en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita, ver Figuras 5.9, 5.10 y 5.11, se observa que el valor de la brecha de energía no oscila con el ancho de la nanocinta, cuando está toma un valor de $W=10$ tiende a cero mostrando un comportamiento análogo al de las nanocintas de estaneno sin fluorinar cuyo comportamiento responde a efectos de tamaño finito. De la Figura 5.9 notamos que solo decrece monótonamente para valores mayores a $W=13$. Más específicamente

al observarse la estructura de bandas de las nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair con anchos de $W=10, 12$ y 13 , ver la Figura 5.11 y Figura 5.9, se puede notar mejor el comportamiento del valor de la brecha de energía.

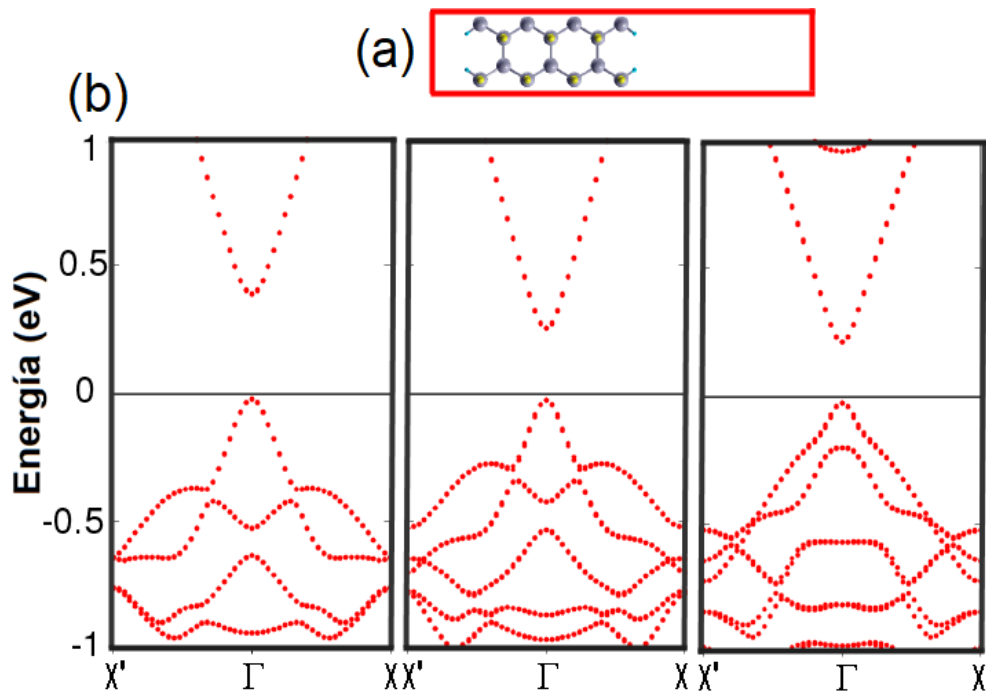


Figura 5.10: a) Estructura geométrica de una nanocinta de estaneno fluorinado tipo armchair de ancho $W=7$, con un parámetro de red de $5,05 \text{ \AA}$. Acompañado de la celda unidad (línea roja). b) Estructura de bandas para anchos de $W= 6, 7$ y 8 incluyendo los efectos del acoplamiento espín-órbita. Los extremos de la nanocinta están pasivados con átomos de hidrógeno.

Cuando no se incluyen los efectos del acoplamiento espín-órbita el valor del gap de energía decrece monótonamente con el incremento del ancho, ver Figura 5.9. Esta cualidad nos permite concluir que existe la posibilidad de que cuando el ancho de las nanocintas se incrementa y se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita tienden a aparecer los estados de borde, los cuales forman un cono de Dirac único en el punto Γ , ver Figura 5.11 y Figura 5.9. Pero cuando la nanocinta es muy pequeña hay una interacción entre dichos estados de borde lo cual se refleja como un pequeño gap de energía en el sistema, ver Figura 5.10. Es decir, en el caso de las nanocintas de estaneno fluorinado la existencia de estados de bordes son independientes de condiciones de cuantización, tal como pudo haberse pensado para las nanocintas pequeñas de estaneno donde los efectos de tamaño finito daban origen a conos de Dirac con un patrón dado por el ancho de las nanocintas.

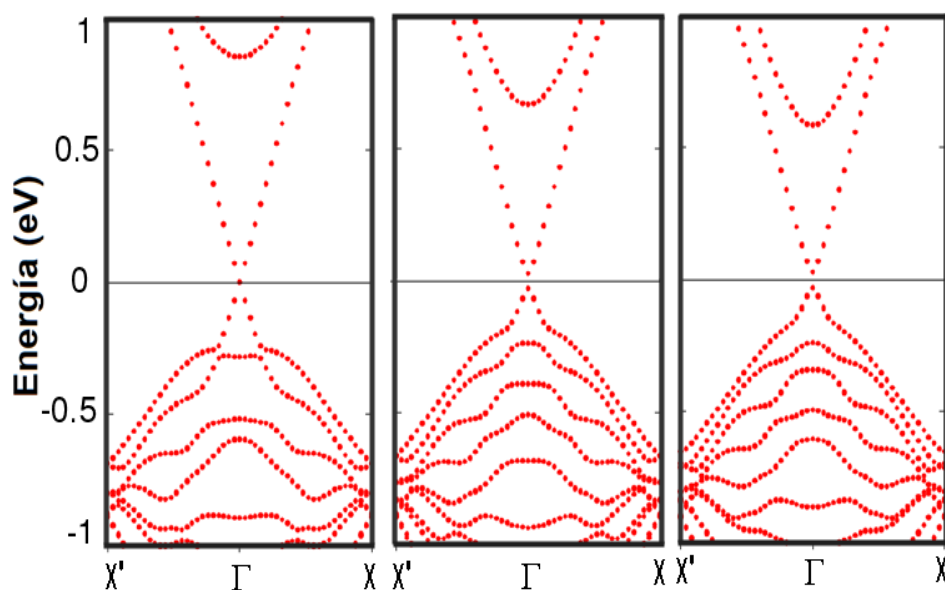


Figura 5.11: Estructura de Bandas de nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair con anchos de $W=10, 12$ y 13 teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. Los extremos de la nanocinta están pasivados con átomos de hidrógeno.

Así, a diferencia de las nanocintas de estaneno tipo armchair donde resulta muy difícil estudiar el estado topológico para las nanocintas pequeñas, dado que nos encontraríamos con efectos de tamaño finito, para el estaneno fluorinado la tendencia a cero de la brecha de energía, que se presenta en nanocintas grandes en el estaneno, aparece para nanocintas de tamaños pequeños, a partir de $W=13$, lo cual daría indicios de estados de borde.

Para investigar si los estados que aparecen en la nanocinta de estaneno fluorinado corresponden a estados de borde topológico en la nanocinta, a continuación estudiamos el comportamiento de la distribución de carga en el espacio real.

5.4.2.1. Distribución de carga en el espacio real para nanocintas de estaneno fluorinado tipo armchair.

A continuación se describe como se caracterizaron los conos de Dirac que se logran visualizar, inicialmente en el espectro de bandas correspondiente a las nanocintas de anchos de $W=10, 12$ y 13 (Figura 5.11), lo que nos llevó a sugerir fuertemente que corresponden a estados topológicos. Inicialmente se seleccionó una nanocinta de tamaño $W=16$, si bien la brecha de energía aún no llega a ser cero, (ver Figura 5.9), se comprobó que la formación de un potencial cono de Dirac en la estructura de bandas para las nanocintas de estaneno fluorinado se da cuando los efectos de acoplamiento de espín-órbita son incluidos, ver Figura 5.12 (a), ya que una vez suprimidos los efectos de acoplamiento espín-órbita del cálculo de la estructura de bandas se da la formación de un gap de energía en la gráfica, ver Figura 5.12 (c),

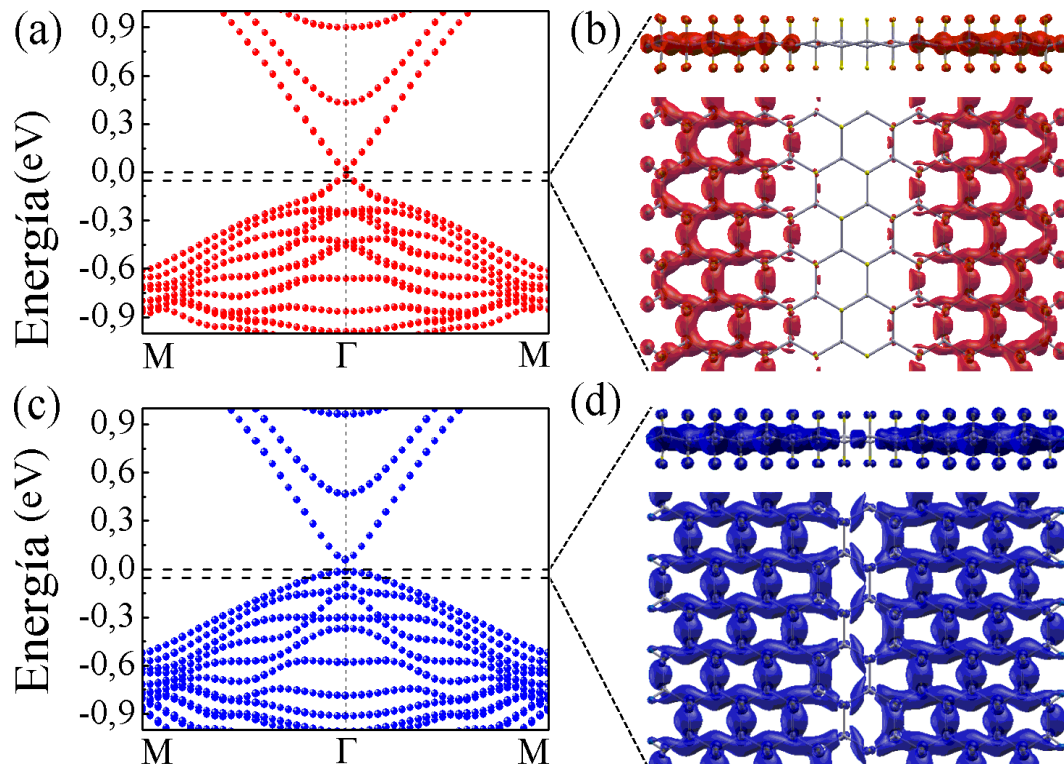


Figura 5.12: Estructura de bandas y distribución de carga en el espacio real de una ventana de energía alrededor de Γ , muy cercana al nivel de Fermi, para una nanocinta de estaneno fluorinado con un ancho de $W=16$ (a) teniendo en cuenta los efectos del acoplamiento espín-órbita. (c) sin incluir los efectos del acoplamiento espín-órbita. b) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (a). $E_f = -4,9008$, $E_{min} = -4,9008$, $E_{max} = -4,9508$, $\Delta E = 0,05eV$. Se observa que los estados se encuentran localizados en los bordes de la nanocinta. (d) vista de perfil y vista superior de la distribución de carga de la ventana de energía mostrada en (c). $E_f = -5,0104$, $E_{min} = -5,0615$, $E_{max} = -5,0103$, $\Delta E = 0,0512eV$. Se observa que los estados no están localizados en los bordes de la nanocinta. Las isosuperficies en cada una de las figuras corresponden a la densidad total de electrones. Los extremos de las nanocintas son pasivados con átomos de hidrógeno. E_f es el nivel de Fermi y ΔE la ventana de energía correspondiente.

apuntando a una transición de estado en el material al pasar de ser un aislante topológico o de efecto Hall cuántico de espín a ser un aislante trivial. Esto comprueba la propiedad (a) que destacamos a cumplir en estos Aislantes Topológicos 2D.

Por otra parte se verificó que este único cono de Dirac en el punto Γ realmente corresponde a estados de borde al haber realizado la integral de la densidad de estados localizada (ILDOS). Esta nos permitió obtener cómo es la distribución de la carga o la localización de esta en el espacio real [153]. Por tanto se realizó una selección de una ventana de energía en el punto Γ muy cercana al nivel de Fermi para visualizar la distribución de la carga en el espacio real, ver Figura 5.12 (b) y (d).

La vista de perfil y vista superior para una nanocinta de $W=16$ de ancho tipo armchair teniendo en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita están dados en la Figura 5.12 (b). Se observa que los estados están localizados en los dos bordes de la nanocinta. En el caso de no tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín

órbita, ver Figura 5.12 (d), se observa que los estados no se encuentran localizados en los dos bordes de la nanocinta. Para este cálculo la ventana de energía seleccionada abarcando el nivel de Fermi fue de $\Delta E = 0,05eV$.

5.5. Conclusiones

Al estudiar las propiedades electrónicas del estaneno, se puede concluir que en las nanocintas de tipo armchair el gap decae dependiendo del ancho W , con una periodicidad típica de 3 átomos de ancho, correspondiendo a $W=3m-1$, $W=3m$ y $W=3m+1$. Este comportamiento discontinuo y su decaimiento en la energía de los estados confinados con respecto al ancho de la nanocinta básicamente se puede explicar por condiciones de cuantización en analogía con las nanocintas de grafeno tipo armchair.

En los sistemas con $W = 3m-1$, los conos de Dirac están aún presentes incluso sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita, esto no fue notado en la referencia [158]. Cuando el cálculo de la distribución de la carga por medio de la integral de la densidad de estados localizada ILDOS es obtenida en los sistemas con $W = 3m-1$ se nota que todos los estados son extendidos (con y sin inclusión de los efectos de acoplamiento espín-órbita), en la referencia [158] los sistemas con $W = 3m-1$ son predichos como un comportamiento topológico no trivial.

Cuando se comparan los resultados con DFT y enlace fuerte para nanocintas pequeñas y sin pasivación los resultados presentan el mismo comportamiento sin embargo es difícil poder estudiar el estado topológico para estos tamaños dado a que nos encontramos con efectos emergentes dados por tamaño finito o una mezcla de estados de borde interactuantes (si están presentes) con efectos de tamaño finito. Al implementar un Hamiltoniano de enlace fuerte obtuvimos el mismo comportamiento oscilatorio que se obtuvo por el método DFT. Para nanocintas mucho mayores a 20 nm cuando los efectos de acoplamiento espín-órbita son incluidos el gap tiende a cero independiente del ancho. Esto sugiere fuertemente que el estaneno es un aislante topológico.

Los resultados además demuestran que el estaneno fluorinado es un aislante topológico: En las nanocintas de tipo armchair la brecha de energía o el gap en las nanocintas estaneno fluorinado tienden a cero y los estados de borde están localizados en el borde de la muestra y aparece un cono de Dirac producto de estos estados de borde, si los efectos de acoplamiento espín-órbita son incluidos en los cálculos de primeros principios. Este comportamiento dado al tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita es cada vez más notorio al incrementar el ancho de las nanocintas de estaneno fluorinado. En nuestro caso, este ancho en el cual comien-

zan a observarse nitidamente los estados de borde localizados es aproximadamente 2nm. Si los efectos de acoplamiento espín-órbita son removidos, aparece una brecha de energía o gap en las nanocintas de estaneno fluorinado y los estados en el sistema para un intervalo de energía cerca del nivel de Fermi son extendido o deslocalizados (ver Figura 5.12 (c) y (d)).

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En la presente tesis estudiamos las propiedades electrónicas, magnéticas y vibracionales de nuevos materiales bidimensionales utilizando la teoría de la funcional densidad. En una *primera parte* se realizó un estudio de las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de pequeños clusters de flúor sobre grafeno (Capítulo 3). Fueron calculadas las barreras de energía y la energía de activación para la difusión y adsorción de átomos de flúor sobre láminas de grafeno utilizando la técnica de la Nudged Elastic Band (NEB). Considerando diferentes configuraciones para las posiciones de dímeros o trímeros de flúor sobre láminas de grafeno se identificaron estados magnéticos estables y metaestables.

Mostramos que para los trímeros de flúor el espín total (S) no está determinado por el imbalance entre las dos subredes ($S = |N_A - N_B|/2$) como es el caso de los clusters de hidrógeno. Encontramos que algunos de los trímeros analizados de flúor no son magnéticos incluso cuando las subredes de grafeno no están balanceadas al tratarse de un número impar de átomos adicionales.

El mapeo de la densidad de espín muestra que los átomos adicionales de flúor inducen pequeños momentos magnéticos sobre las subredes de carbonos a su alrededor a distancias tan grandes como la súper red de grafeno analizada de 5×5 , la cual contiene 50 átomos de carbono. Un comportamiento que en este caso es similar al comportamiento de pequeños clusters de hidrógeno sobre grafeno.

La diferencia de energía entre los estados magnéticos y los estados no magnéticos metaestables de los flúor adsorbidos en los cis-clusters son pequeños, del orden de 3 meV . Esto quiere decir que la presencia de estos estados magnéticos pueden ser notados para temperaturas por debajo de $\sim 35 \text{ K}$.

En una *segunda parte* fueron investigadas las propiedades vibracionales del germanano y del germaneno fluorinado (Capítulo 4). Se realizó un análisis de las diferencias de energía entre las diferentes configuraciones propuestas, utilizando diferentes funcionales tipo LDA, GGA y funcionales híbridos. La configuración de más

baja energía en ambos casos es la configuración chair. Sin embargo, la presencia de varios isómeros en una conformación mayormente chair en el material es esperada debido a la pequeña diferencia de energía entre las configuraciones zigzag-line, chair y boat.

A continuación se calculó el espectro Raman e infrarrojo para estas configuraciones mediante primeros principios y se comparó con los espectros experimentales disponibles para el germanano.

Encontramos que ninguno de los picos experimentales IR pueden ser explicados solamente por el comportamiento esperado debido a la configuración chair. Mientras que, hay similitudes entre nuestra simulación del espectro IR en las configuraciones zigzag-line y boat y lo observado experimentalmente. No sólo las frecuencias de los modos activos IR z-line y boat están de acuerdo con los experimentos, la amplitud y la forma de los espectros simulados *ab initio* también están de acuerdo con los datos disponibles de los espectros experimentales. Mientras que la actividad Infrarroja del germanano parece estar dominada por las configuraciones z-line y boat la situación es diferente con los modos activos Raman. El espectro experimental Raman se parece al espectro simulado *ab initio* para la configuración chair. Por tanto el comportamiento general es consistente con una muestra donde predomina un isómero chair con porciones de otras fases tales como zigzag-line y boat.

Nuestros resultados pueden ser usados para identificar las diferentes configuraciones atómicas del GeF cuando los espectros Raman e Infrarrojo estén disponibles experimentalmente para este compuesto. Como estas configuraciones son metaestables, el presente trabajo muestra que la síntesis de estas fases que compiten en energía resultan viables cambiando selectivamente las condiciones de síntesis, lo cual es una oportunidad para disponer de nuevos compuestos bidimensionales con posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos. De hecho, el germanano está mostrándose como un material prometedor para aplicaciones. Por ejemplo, la primera realización de un transistor de efecto de campo hecho de germanano fue reportado recientemente, lo cual tiene una gran aplicación en optoelectrónica [141]. El germanano es también un material prometedor para el mejoramiento de la eficiencia para las baterías de iones de litio [142].

En la *última parte* de la tesis, se estudió las propiedades electrónicas del estaneno y el estaneno fluorado incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita en los cálculos DFT, verificando la presencia de la fase emergente de QSHE o Aislante Topológico (Capítulo 5). Se estudió la estructura electrónica de las nanocintas de estaneno y estaneno fluorinado de borde tipo armchair.

En el caso del estaneno encontramos que la brecha de energía oscila con el ancho de la nanocinta para nanocintas de cierto tamaño debido a condiciones de cuantización. Para el estaneno fluorinado la brecha de energía decrece monotonamente con

el incremento del ancho de la nanocinta y tiende a cero si se incluye el SOC.

Además se estudió la distribución de la carga en el espacio real, lo cual permitió la observación de los estados de borde topológicos.

Mostramos a partir de la estructura electrónica en las nanocintas de estaneno de borde tipo armchair que el gap decae dependiendo del ancho W , con una periodicidad típica de 3 átomos de ancho, correspondiendo a $W=3m-1$, $W=3m$ y $W=3m+1$. Este comportamiento discontinuo y su decaimiento en la energía de los estados confinados con respecto al ancho de la nanocinta se puede explicar por condiciones de cuantización en analogía con las nanocintas de grafeno tipo armchair. En los sistemas con $W = 3m-1$, los conos de Dirac aún están presentes incluso sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita, esto no fue notado en la referencia [158].

El cálculo de la distribución de la carga por medio de la integral de la densidad de estados localizada ILDOS para sistemas con $W = 3m-1$ muestra que todos los estados son extendidos (con y sin inclusión de los efectos de acoplamiento espín-órbita), lo cual contradice la referencia [158], donde predicen que los sistemas con $W = 3m-1$ tienen un comportamiento topológico no trivial.

Al implementar un Hamiltoniano de enlace fuerte se obtiene el mismo comportamiento oscilatorio que se obtuvo por el método DFT para nanocintas de estaneno. El enlace fuerte muestra que en nanocintas de estaneno mucho mayores a 20 nm el gap tiende a cero independientemente del ancho al incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita.

Cuando se comparan los resultados con DFT y enlace fuerte para nanocintas de estaneno pequeñas y sin pasivación los resultados presentan el mismo comportamiento en el valor del gap no siendo igual a cero para nanocintas con ancho $W = 3m - 1$. Esto nos muestra que la pasivación juega un rol en la contribución del cierre del gap para las nanocintas armchair de $W = 3m - 1$.

Nuestros resultados muestran que el estaneno fluorinado es un aislante topológico puesto que nuestros cálculos validan las propiedades de la fase emergente QSHE. En las nanocintas de tipo armchair la existencia de los estados de borde topológicos no está determinada por la condición $W=3m-1$. Esto se observa al incrementarse el ancho de las nanocintas de estaneno fluorinado y teniendo en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita. En nuestro caso este ancho en el cual se observan los estados de borde localizados es aproximadamente 2nm .

Si removemos los efectos de acoplamiento espín-órbita vemos que aparece una brecha de energía o gap en las nanocintas de estaneno fluorinado y que todos los estados del sistema para un intervalo de energía cerca del nivel de Fermi son extendidos o deslocalizados. Si incluimos los efectos de acoplamiento espín-órbita, los valores del gap en las nanocintas estaneno fluorinado tienden a cero y los estados del sistema para un intervalo cercano al nivel de Fermi son localizados en el borde

de a nanocinta.

A manera de perspectiva vamos a realizar cálculos con un funcional híbrido en el caso correspondiente a la adsorción de un flúor sobre grafeno en función de la distancia de adsorción y tener una mejor comparación con los resultados que estamos obteniendo desde nuestra aproximación. En estos momentos estamos realizando estudios de funciones de Wannier máximamente localizados para obtener los parámetros asociados a un Hamiltoniano de enlace fuerte (*tight-binding*) en el caso del estaneno fluorinado y lograr el modelado de nanocintas para su mejor comprensión.

A manera de conclusión general de la tesis, se puede decir que los materiales 2D y de baja dimensionalidad, en específico aquellos que hemos estudiado en esta tesis como el germaneno, el germanano, el grafeno fluorinado, el germaneno fluorinado, el estaneno y el estaneno fluorinado son un campo de estudio con mucho por explorar, la fenomenología presente en estos sistemas es novedosa y su entendimiento es un causal de investigación. El motivo de uso de la teoría DFT para el estudio de estos sistemas está en su alto nivel de precisión y predicción lo que nos permite tener confianza en los resultados obtenidos, para luego, a partir de la reconstrucción del sistema en su forma más simple entender lo esencial del fenómeno físico por medio un modelo simplificado y reproducir de manera fidedigna dichas propiedades entendiendo al detalle cada una de estas.

Apéndice A

Estructura electrónica del estaneno.

A.1. Hamiltoniano de enlace fuerte para el estaneno

En el capítulo 5 se presentaron cálculos de enlace fuerte (*tight-binding*, *tb*) para las nanocintas de estaneno armchair cuyos resultados fueron comparados con los obtenidos por DFT. Los resultados de enlace fuerte para la estructura electrónica de las nanocintas estaneno reproducen los resultados de DFT cuando la interacción a terceros vecinos es incluida. En esta parte del apéndice mostramos los resultados obtenidos por el Dr L. L. Li (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica) y el Dr. Bart Partoens (Universidad de Antwerp, Amberes-Bélgica). Estos resultados junto con los obtenidos de la presente tesis forman parte de un mismo trabajos que será publicado próximamente.

El Hamiltoniano *tight-binding* para el estaneno prístino con la inclusión de los efectos de acoplamiento espín-órbita está dado por:

$$\hat{H} = \sum_i \sum_{\alpha} \varepsilon_{i\alpha} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\alpha} + \sum_i \sum_{\alpha, \beta} \lambda_{i\alpha, i\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{i\beta} + \sum_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} t_{i\alpha, j\beta} c_{i\alpha}^{\dagger} c_{j\beta}. \quad (\text{A.1})$$

donde $\alpha(\beta)$ son los orbitales de espín localizados en el sitio i (j), $\varepsilon_{i\alpha}$ es la energía de sitio del orbital α en el sitio i , $t_{i\alpha, j\beta}$ es la energía de hopping entre α y β , $\lambda_{i\alpha, i\beta}$ es la energía del acoplamiento espín-órbita entre α y β . Se seleccionó una base de orbitales atómicos en $\{s, p_x, p_y, p_z\} \otimes \{\uparrow, \downarrow\}$, por lo tanto es un modelo *tb* multiorbital (sp^3) que incluye el acoplamiento espín-órbita, donde los parámetros de ajuste para el Hamiltoniano *tight-binding* incluyeron la interacción a terceros vecinos.

La Tabla A.1 muestra los valores de los parámetros ajustados para el cálculo de la estructura electrónica del estaneno en el *bulk* a partir de valores dados de los elementos de matrices usados en las referencias [25, 26], los valores están en eV.

En la Figura 5.8 (capítulo 5) presentamos el cómputo del gap de energía para nanocintas de estaneno tipo armchair, incluyendo los efectos de acoplamiento espín-

Δ_{pz}	ε_s	ε_p	$(ss\sigma)$	$(sp\sigma)$	$(pp\sigma)$	$(pp\pi)$	
-	5,1576	0,4728	-1.2531	1.8809	1.5222	-0.7384	
$(ss\sigma_2)$	$(sp\sigma_2)$	$(pp\sigma_2)$	$(pp\pi_2)$	$(ss\sigma_3)$	$(sp\sigma_3)$	$(pp\sigma_3)$	$(pp\pi_3)$
-0.0496	0.0358	0.1020	-0.0236	0.0537	0.0507	0.1341	-0.0010

Tabla A.1: Valores de los elementos de matrices del Hamiltoniano de enlace fuerte usados para el cálculo de la estructura electrónica del estaneno. Los valores están en eV [25, 26].

órbita (línea y puntos color azul), y sin tener en cuenta los efectos de acoplamiento espín-órbita (línea y puntos color rojo). Los resultados obtenidos por enlace fuerte son para nanocintas cuyos extremos no están pasivados.

Como se expuso en el capítulo 5 y en acuerdo a como se muestra en la Figura 5.8 el comportamiento del gap para las nanocintas de estaneno es diferente en presencia y con ausencia de los efectos de acoplamiento espín-órbita. Para nanocintas de un ancho suficiente (>20 nm), cuando es incluido el SOC el valor de la brecha de energía de las nanocintas tiende a cero. Esta tendencia a cero y no al valor del gap del *bulk*, que aparece cuando se incluye el SOC, corresponde a la aparición de estados de borde que se encuentran dentro del gap del *bulk* . Es por esto que para estas nanocintas el valor del gap cruza el límite del valor dado por el gap del *bulk*, 0.078 eV, ver Figura 5.8, apareciendo en la estructura de bandas de las nanocintas un cono de Dirac.

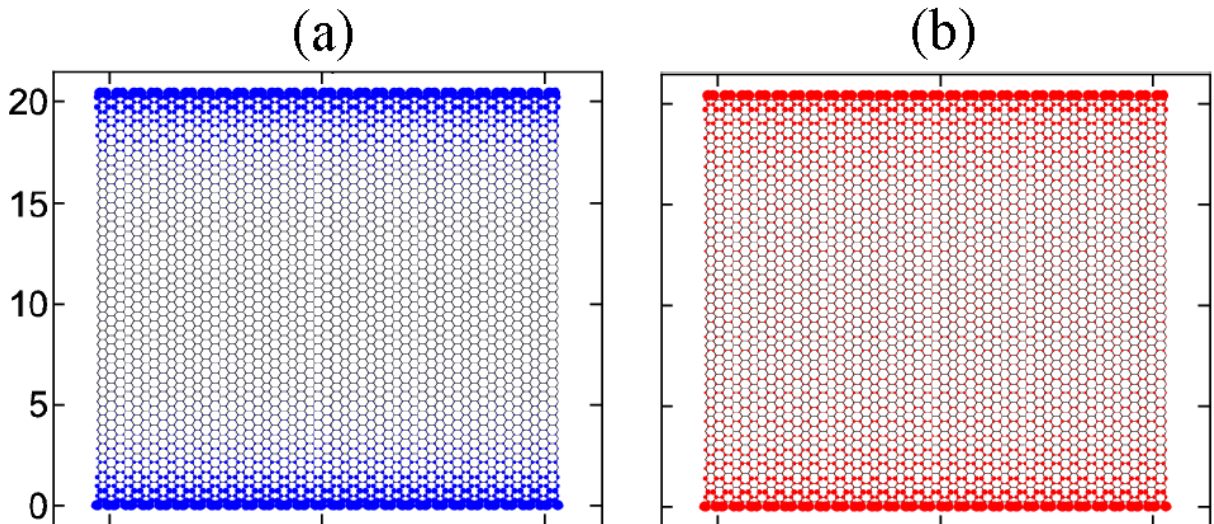


Figura A.1: Cómputo de la función de onda en todo el ancho de la nanocinta. (a) Incluyendo los efectos de acoplamiento espín-órbita. La función de onda se encuentra localizada en los extremos confirmando la aparición de los estados de borde (b) Sin incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita. La función de onda se encuentra deslocalizada y abarca toda la nanocinta. Resultados obtenidos por enlace fuerte. Los extremos y abarca toda las nanocintas no están pasivados.

Las Figuras A.1 (a) y (b) muestran como se encuentra distribuida la función de onda en la nanocinta de estaneno. Cuando se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita, la función de onda se encuentra localizada en los extremos confirmando la aparición de los estados de borde (Figura A.1 (a)), mostrando un comportamiento propio de un Aislante Topológico con estados de borde bien definidos. Cuando no se incluyen los efectos de acoplamiento espín-órbita se puede observar a la función de onda en todo el ancho de la nanocinta de estaneno y deslocalizada de los extremos de esta, ver Figura A.1 (b).

Bibliografía

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S. *Nature mater.* **6**, 183 (2007), 2010.
- [2] Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, **10** (1-2), 20–27, 2007.
- [3] Ruffieux, P., Wang, S., Yang, B., Sánchez-Sánchez, C., Liu, J., Dienel, T., *et al.* On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. *Nature*, **531** (7595), 489, 2016.
- [4] Hernández-Nieves, A., Partoens, B., Peeters, F. Electronic and magnetic properties of superlattices of graphene/graphane nanoribbons with different edge hydrogenation. *Physical Review B*, **82** (16), 165412, 2010.
- [5] Ranjbar, A., Bahramy, M. S., Khazaei, M., Mizuseki, H., Kawazoe, Y. First-principles study of structural stability, magnetism, and hyperfine coupling in hydrogen clusters adsorbed on graphene. *Physical Review B*, **82** (16), 165446, 2010.
- [6] Robinson, J. T., Burgess, J. S., Junkermeier, C. E., Badescu, S. C., Reinecke, T. L., Perkins, F. K., *et al.* Properties of fluorinated graphene films. *Nano letters*, **10** (8), 3001–3005, 2010.
- [7] Molle, A., Goldberger, J., Houssa, M., Xu, Y., Zhang, S.-C., Akinwande, D. Buckled two-dimensional xene sheets. *Nature materials*, **16** (2), 163, 2017.
- [8] Xu, Y., Yan, B., Zhang, H.-J., Wang, J., Xu, G., Tang, P., *et al.* Large-gap quantum spin hall insulators in tin films. *Physical review letters*, **111** (13), 136804, 2013.
- [9] Lyu, J.-K., Zhang, S.-F., Zhang, C.-W., Wang, P.-J. Stanene: A promising material for new electronic and spintronic applications. *Annalen der Physik*, **531** (10), 1900017, 2019.
- [10] Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W., Goldberger, J. E. Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue. *Acs Nano*, **7** (5), 4414–4421, 2013.

- [11] König, M., Wiedmann, S., Brüne, C., Roth, A., Buhmann, H., Molenkamp, L. W., *et al.* Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. *Science*, **318** (5851), 766–770, 2007.
- [12] Chang, C.-Z., Li, M. Quantum anomalous hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28** (12), 123002, 2016.
- [13] Rivera Julio, J., *et al.* Adsorción y difusión de átomos de metales de transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001) AlN. Proyecto Fin de Carrera, Maestría en Física Aplicada, 2013.
- [14] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T., Joannopoulos, a. J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, **64** (4), 1045, 1992.
- [15] Sheppard, D., Terrell, R., Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, **128** (13), 134106, 2008.
- [16] Henkelman, G., Jónsson, H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, **113** (22), 9978–9985, 2000.
- [17] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, **113** (22), 9901–9904, 2000.
- [18] Leenaerts, O., Peelaers, H., Hernández-Nieves, A., Partoens, B., Peeters, F. First-principles investigation of graphene fluoride and graphane. *Physical Review B*, **82** (19), 195436, 2010.
- [19] Shu, H., Li, Y., Wang, S., Wang, J. Quasi-particle energies and optical excitations of hydrogenated and fluorinated germanene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (6), 4542–4550, 2015.
- [20] Brey, L., Fertig, H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, **73** (23), 235411, 2006.
- [21] Barone, V., Hod, O., Scuseria, G. E. Electronic structure and stability of semi-conducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, **6** (12), 2748–2754, 2006.
- [22] Wagner, P., Ewels, C. P., Adjizian, J.-J., Magaud, L., Pochet, P., Roche, S., *et al.* Band gap engineering via edge-functionalization of graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (50), 26790–26796, 2013.

- [23] Kroumova, E., Aroyo, M., Perez-Mato, J., Kirov, A., Capillas, C., Ivantchev, S., *et al.* Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, **76** (1-2), 155–170, 2003.
- [24] Cultrara, N. D., Wang, Y., Arguilla, M. Q., Scudder, M. R., Jiang, S., Windl, W., *et al.* Synthesis of 1t, 2h, and 6r germanane polytypes. *Chemistry of Materials*, **30** (4), 1335–1343, 2018.
- [25] Jiang, L., Marconcini, P., Hossian, M. S., Qiu, W., Evans, R., Macucci, M., *et al.* A tight binding and kp study of monolayer stanene. *Scientific reports*, **7** (1), 12069, 2017.
- [26] Vogl, á., Hjalmarson, H. P., Dow, J. D. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **44** (5), 365–378, 1983.
- [27] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, **306** (5696), 666–669, 2004.
- [28] Torres, L. E. F., Roche, S., Charlier, J.-C. Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport. Cambridge University Press, 2014.
- [29] Karlicky, F., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M., Zboril, R. Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS nano*, **7** (8), 6434–6464, 2013.
- [30] Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, **48** (42), 7752–7777, 2009.
- [31] Bernevig, B. A., Zhang, S.-C. Quantum spin hall effect. *Physical review letters*, **96** (10), 106802, 2006.
- [32] Kane, C. L., Mele, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. *Physical review letters*, **95** (22), 226801, 2005.
- [33] Kane, C. L., Mele, E. J. Z₂ topological order and the quantum spin hall effect. *Physical review letters*, **95** (14), 146802, 2005.
- [34] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, **81** (1), 109, 2009.

- [35] Magda, G. Z., Jin, X., Hagymási, I., Vancsó, P., Osváth, Z., Nemes-Incze, P., *et al.* Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature*, **514** (7524), 608, 2014.
- [36] Jia, X., Hofmann, M., Meunier, V., Sumpter, B. G., Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J. M., *et al.* Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons. *Science*, **323** (5922), 1701–1705, 2009.
- [37] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., Dai, H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, **319** (5867), 1229–1232, 2008.
- [38] Jiao, L., Wang, X., Diankov, G., Wang, H., Dai, H. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature nanotechnology*, **5** (5), 321, 2010.
- [39] Yazyev, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, **73** (5), 056501, 2010.
- [40] Hollen, S., Gupta, J. Painting magnetism on a canvas of graphene. *Science*, **352** (6284), 415–416, 2016.
- [41] Lehtinen, P., Foster, A. S., Ayuela, A., Krasheninnikov, A., Nordlund, K., Nieminen, R. M. Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet. *Physical review letters*, **91** (1), 017202, 2003.
- [42] Meyer, J. C., Girit, C. O., Crommie, M., Zettl, A. Imaging and dynamics of light atoms and molecules on graphene. *Nature*, **454** (7202), 319, 2008.
- [43] Neto, A. C., Guinea, F. Impurity-induced spin-orbit coupling in graphene. *Physical review letters*, **103** (2), 026804, 2009.
- [44] Sofo, J., Suarez, A., Usaj, G., Cornaglia, P., Hernández-Nieves, A., Balseiro, C. Electrical control of the chemical bonding of fluorine on graphene. *Physical Review B*, **83** (8), 081411, 2011.
- [45] Sofo, J., Usaj, G., Cornaglia, P., Suarez, A., Hernández-Nieves, A., Balseiro, C. Magnetic structure of hydrogen-induced defects on graphene. *Physical Review B*, **85** (11), 115405, 2012.
- [46] Balog, R., Jørgensen, B., Wells, J., Lægsgaard, E., Hofmann, P., Besenbacher, F., *et al.* Atomic hydrogen adsorbate structures on graphene. *Journal of the American Chemical Society*, **131** (25), 8744–8745, 2009.
- [47] Šljivančanin, Ž., Rauls, E., Hornekær, L., Xu, W., Besenbacher, F., Hammer, B. Extended atomic hydrogen dimer configurations on the graphite (0001) surface. *The Journal of chemical physics*, **131** (8), 084706, 2009.

- [48] Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Sriram, S., Bhaskaran, M. Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene. *small*, **11** (6), 640–652, 2015.
- [49] Moss, G., Smith, P., Tavernier, D. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (iupac recommendations 1995). *Pure and applied chemistry*, **67** (8-9), 1307–1375, 1995.
- [50] Xu, Y., Tang, P., Zhang, S.-C. Large-gap quantum spin hall states in decorated stanene grown on a substrate. *Physical Review B*, **92** (8), 081112, 2015.
- [51] Zhu, F.-f., Chen, W.-j., Xu, Y., Gao, C.-l. D.-d. guan, c.-h. liu, d. qian, s.-c. zhang and j.-f. jia. *Nat. Mater*, **14** (1020), 46, 2015.
- [52] Negreira, A. S., Vandenberghe, W. G., Fischetti, M. V. Ab initio study of the electronic properties and thermodynamic stability of supported and functionalized two-dimensional sn films. *Physical Review B*, **91** (24), 245103, 2015.
- [53] Van de Walle, C. G., Northrup, J. E. First-principles investigation of visible light emission from silicon-based materials. *Physical review letters*, **70** (8), 1116, 1993.
- [54] Cardona, M. Vibrational spectra of hydrogen in silicon and germanium. *Physica status solidi (b)*, **118** (2), 463–481, 1983.
- [55] Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T., Morozov, S., Blake, P., Halsall, M., *et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, **323** (5914), 610–613, 2009.
- [56] Charlier, J.-C., Gonze, X., Michenaud, J.-P. First-principles study of graphite monofluoride (cf) n. *Physical Review B*, **47** (24), 16162, 1993.
- [57] Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., *et al.* Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon. *small*, **6** (24), 2877–2884, 2010.
- [58] Lado, J. L., Fernández-Rossier, J. Magnetic edge anisotropy in graphenelike honeycomb crystals. *Physical review letters*, **113** (2), 027203, 2014.
- [59] Wu, C., Bernevig, B. A., Zhang, S.-C. Helical liquid and the edge of quantum spin hall systems. *Physical review letters*, **96** (10), 106401, 2006.
- [60] Balendhran, S., Ou, J. Z., Bhaskaran, M., Sriram, S., Ippolito, S., Vasic, Z., *et al.* Atomically thin layers of mos 2 via a two step thermal evaporation–exfoliation method. *Nanoscale*, **4** (2), 461–466, 2012.

- [61] Kuc, A., Zibouche, N., Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TiS_2 . *Physical Review B*, **83** (24), 245213, 2011.
- [62] Kohanoff, J. Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods. Cambridge University Press, 2006.
- [63] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, **136** (3B), B864, 1964.
- [64] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, **140** (4A), A1133, 1965.
- [65] Lee, J. G. Computational materials science: an introduction. Crc Press, 2016.
- [66] Martin, R. M. Electronic structure: basic theory and practical methods. Cambridge university press, 2004.
- [67] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, **77** (18), 3865, 1996.
- [68] Singh, D. J., Nordström, L. Car-parrinello and the lapw method. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, págs. 107–122, 2006.
- [69] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, **13** (12), 5188, 1976.
- [70] Phillips, J. C., Kleinman, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, **116** (2), 287, 1959.
- [71] Hamann, D., Schlüter, M., Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **43** (20), 1494, 1979.
- [72] Bachelet, G., Hamann, D., Schlüter, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, **26** (8), 4199, 1982.
- [73] Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, **41** (11), 7892, 1990.
- [74] Laasonen, K., Car, R., Lee, C., Vanderbilt, D. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Physical Review B*, **43** (8), 6796, 1991.
- [75] Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C., Vanderbilt, D. Car-parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, **47** (16), 10142, 1993.

- [76] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, **50** (24), 17953, 1994.
- [77] Kresse, G., Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, **59** (3), 1758, 1999.
- [78] Singh, D. J. Introduction to the lapw method. En: Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method, págs. 35–43. Springer, 1994.
- [79] Andersen, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, **12** (8), 3060, 1975.
- [80] Holzwarth, N., Matthews, G., Dunning, R., Tackett, A., Zeng, Y. Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and lapw formalisms for densityfunctional calculation of solid. *Phys. Rev. B*, **55** (4), 1997, 2005.
- [81] Goedecker, S., Teter, M., Hutter, J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, **54** (3), 1703, 1996.
- [82] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, **21** (39), 395502, 2009.
- [83] Pulay, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. theory. *Molecular Physics*, **17** (2), 197–204, 1969.
- [84] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, **73** (2), 515, 2001.
- [85] Messiah, A. The search for high isospin states of elementary particles. *Physics Letters*, **1** (5), 181–184, 1962.
- [86] Shankar, R. Principles of quantum mechanics. Springer Science & Business Media, 2012.
- [87] Gonze, X., Vigneron, J.-P. Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Physical Review B*, **39** (18), 13120, 1989.
- [88] Sternheimer, R. Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Physical Review*, **96** (4), 951, 1954.
- [89] Yin, M., Cohen, M. L. Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to si and ge. *Physical Review B*, **26** (6), 3259, 1982.

- [90] Marcus, R. On the analytical mechanics of chemical reactions. quantum mechanics of linear collisions. *The Journal of Chemical Physics*, **45** (12), 4493–4499, 1966.
- [91] Vineyard, G. H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **3** (1-2), 121–127, 1957.
- [92] Choi, C., Elber, R. Reaction path study of helix formation in tetrapeptides: Effect of side chains. *The Journal of chemical physics*, **94** (1), 751–760, 1991.
- [93] Dirac, P. A. M. The principles of quantum mechanics. 27. Oxford university press, 1981.
- [94] Dal Corso, A., Conte, A. M. Spin-orbit coupling with ultrasoft pseudopotentials: Application to au and pt. *Physical Review B*, **71** (11), 115106, 2005.
- [95] Bjorken, J. D., Drell, S. D. Relativistic quantum mechanics. McGraw-Hill, 1965.
- [96] Lieb, E. H. Two theorems on the Hubbard model. *Physical review letters*, **62** (10), 1201, 1989.
- [97] González-Herrero, H., Gómez-Rodríguez, J. M., Mallet, P., Moaied, M., Palacios, J. J., Salgado, C., *et al.* Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science*, **352** (6284), 437–441, 2016.
- [98] Hong, X., Cheng, S.-H., Herding, C., Zhu, J. Colossal negative magnetoresistance in dilute fluorinated graphene. *Physical Review B*, **83** (8), 085410, 2011.
- [99] Yuan, S., Rösner, M., Schulz, A., Wehling, T. O., Katsnelson, M. I. Electronic structures and optical properties of partially and fully fluorinated graphene. *Physical review letters*, **114** (4), 047403, 2015.
- [100] Nair, R., Sepioni, M., Tsai, I.-L., Lehtinen, O., Keinonen, J., Krasheninnikov, A., *et al.* Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects. *Nature Physics*, **8** (3), 199, 2012.
- [101] Qu, L.-H., Zhang, J.-M., Xu, K.-W., Ji, V. Structural and electronic properties of single-side fluorinated graphene c4f under equibiaxial strains. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **58**, 59–62, 2014.
- [102] Tersoff, J., Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, **31** (2), 805, 1985.
- [103] Šljivančanin, Ž., Andersen, M., Hornekær, L., Hammer, B. Structure and stability of small h clusters on graphene. *Physical Review B*, **83** (20), 205426, 2011.

- [104] Santos, H., Henrard, L. Fluorine adsorption on single and bilayer graphene: role of sublattice and layer decoupling. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (46), 27074–27080, 2014.
- [105] Wellenhofer, S., Stabile, A., Kochan, D., Gmitra, M., Chuang, Y.-W., Zhu, J., *et al.* Spin relaxation in fluorinated single and bilayer graphene. *Physical Review B*, **100** (3), 035421, 2019.
- [106] Kim, H.-J., Cho, J.-H. Fluorine-induced local magnetic moment in graphene: A hybrid dft study. *Physical Review B*, **87** (17), 174435, 2013.
- [107] Roman, T., Nakanishi, H., Kasai, H., Nobuhara, K., Sugimoto, T., Tange, K. Stability of three-hydrogen clusters on graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (3), 035002–035002, 2009.
- [108] Sevinçli, H., Topsakal, M., Durgun, E., Ciraci, S. Electronic and magnetic properties of 3 d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons. *Physical Review B*, **77** (19), 195434, 2008.
- [109] Zanella, I., Fagan, S. B., Mota, R., Fazzio, A. Electronic and magnetic properties of ti and fe on graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (25), 9163–9167, 2008.
- [110] Wu, M., Liu, E.-Z., Jiang, J. Magnetic behavior of graphene absorbed with n, o, and f atoms: A first-principles study. *Applied Physics Letters*, **93** (8), 082504, 2008.
- [111] Yazyev, O. V., Helm, L. Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, **75** (12), 125408, 2007.
- [112] Borodin, V., Vehviläinen, T., Ganchenkova, M., Nieminen, R. M. Hydrogen transport on graphene: Competition of mobility and desorption. *Physical Review B*, **84** (7), 075486, 2011.
- [113] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., *et al.* Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, **97** (22), 223109, 2010.
- [114] Dávila, M., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, **16** (9), 095002, 2014.
- [115] Takeda, K., Shiraishi, K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, **50** (20), 14916, 1994.

- [116] Trivedi, S., Srivastava, A., Kurchania, R. Silicene and germanene: a first principle study of electronic structure and effect of hydrogenation-passivation. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **11** (3), 781–788, 2014.
- [117] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Ciraci, S. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, **102** (23), 236804, 2009.
- [118] Sluiter, M. H., Kawazoe, Y. Cluster expansion method for adsorption: Application to hydrogen chemisorption on graphene. *Physical Review B*, **68** (8), 085410, 2003.
- [119] Ferrari, A., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., *et al.* The raman fingerprint of graphene. *arXiv preprint cond-mat/0606284*, 2006.
- [120] Zhang, K., Bao, C., Gu, Q., Ren, X., Zhang, H., Deng, K., *et al.* Raman signatures of inversion symmetry breaking and structural phase transition in type-ii weyl semimetal mote 2. *Nature communications*, **7**, 13552, 2016.
- [121] Calzolari, A., Nardelli, M. B. Dielectric properties and raman spectra of zno from a first principles finite-differences/finite-fields approach. *Scientific reports*, **3**, 2999, 2013.
- [122] Amamou, W., Odenthal, P. M., Bushong, E. J., O'Hara, D. J., Luo, Y. K., Van Baren, J., *et al.* Large area epitaxial germanane for electronic devices. *2D Materials*, **2** (3), 035012, 2015.
- [123] Li, C., Kang, J., Xie, J., Wang, Y., Zhou, L., Hu, H., *et al.* Two-dimensional monoelemental germanene nanosheets: facile preparation and optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **8** (46), 16318–16325, 2020.
- [124] Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, **118** (18), 8207–8215, 2003.
- [125] Stephens, P., Devlin, F., Chabalowski, C., Frisch, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, **98** (45), 11623–11627, 1994.
- [126] Methfessel, M., Paxton, A. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, **40** (6), 3616, 1989.
- [127] Bampoulis, P., Zhang, L., Safaei, A., van Gastel, R., Poelsema, B., Zandvliet, H. J. W. Germanene termination of Ge₂ Pt crystals on Ge (110). *Journal of physics: Condensed matter*, **26** (44), 442001, 2014.

- [128] Jiang, S., Butler, S., Bianco, E., Restrepo, O. D., Windl, W., Goldberger, J. E. Improving the stability and optical properties of germanene via one-step covalent methyl-termination. *Nature communications*, **5**, 3389, 2014.
- [129] Scalise, E. Vibrational properties of silicene and germanene. *En: Vibrational Properties of Defective Oxides and 2D Nanolattices*, págs. 61–93. Springer, 2014.
- [130] Acun, A., Zhang, L., Bampoulis, P., Farmanbar, M., Van Houselt, A., Rudenko, A., *et al.* Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of physics: Condensed matter*, **27** (44), 443002, 2015.
- [131] Bechstedt, F., Matthes, L., Gori, P., Pulci, O. Infrared absorbance of silicene and germanene. *Applied Physics Letters*, **100** (26), 261906, 2012.
- [132] Li, X., Wu, S., Zhou, S., Zhu, Z. Structural and electronic properties of germanene/ MoS₂ monolayer and silicene/ MoS₂ monolayer superlattices. *Nanoscale research letters*, **9** (1), 110, 2014.
- [133] Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, **473** (5-6), 51–87, 2009.
- [134] Huang, L.-F., Gong, P.-L., Zeng, Z. Phonon properties, thermal expansion, and thermomechanics of silicene and germanene. *Physical Review B*, **91** (20), 205433, 2015.
- [135] Feng Huang, L., Zeng, Z. Lattice dynamics and disorder-induced contraction in functionalized graphene. *Journal of Applied Physics*, **113** (8), 083524, 2013.
- [136] Peelaers, H., Hernandez-Nieves, A., Leenaerts, O., Partoens, B., Peeters, F. Vibrational properties of graphene fluoride and graphane. *Applied Physics Letters*, **98** (5), 051914, 2011.
- [137] Du, T., Zhao, J., Liu, G., Le, J., Xu, B. First-principles study of the stability of silicene and germanene under strain. *Modern Physics Letters B*, **28** (17), 1450138, 2014.
- [138] Zolyomi, V., Wallbank, J., Fal'Ko, V. Silicene and germanene: tight-binding and first-principles studies. *arXiv preprint arXiv:1401.2365*, 2014.
- [139] Ribeiro-Soares, J., Almeida, R., Cançado, L., Dresselhaus, M., Jorio, A. Group theory for structural analysis and lattice vibrations in phosphorene systems. *Physical Review B*, **91** (20), 205421, 2015.

- [140] Antunes, E., Lobo, A., Corat, E., Trava-Airoldi, V., Martin, A., Veríssimo, C. Comparative study of first-and second-order Raman spectra of mwcnt at visible and infrared laser excitation. *Carbon*, **44** (11), 2202–2211, 2006.
- [141] Madhushankar, B., Kaverzin, A., Giousis, T., Potsi, G., Gournis, D., Rudolf, P., *et al.* Electronic properties of germanane field-effect transistors. *2D Materials*, **4** (2), 021009, 2017.
- [142] Serino, A. C., Ko, J. S., Yeung, M. T., Schwartz, J. J., Kang, C. B., Tolbert, S. H., *et al.* Lithium-ion insertion properties of solution-exfoliated germanane. *ACS nano*, **11** (8), 7995–8001, 2017.
- [143] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J., *et al.* A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature*, **452** (7190), 970, 2008.
- [144] Datta, S. Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge university press, 1997.
- [145] Klitzing, K. v., Dorda, G., Pepper, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Physical Review Letters*, **45** (6), 494, 1980.
- [146] Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P., den Nijs, M. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Physical review letters*, **49** (6), 405, 1982.
- [147] Knez, I., Du, R.-R., Sullivan, G. Evidence for helical edge modes in inverted inas/gasb quantum wells. *Physical review letters*, **107** (13), 136603, 2011.
- [148] Li, J., Martin, I., Büttiker, M., Morpurgo, A. F. Marginal topological properties of graphene: a comparison with topological insulators. *Physica Scripta*, **2012** (T146), 014021, 2012.
- [149] Fuhr, J., Roura-Bas, P., Aligia, A. Maximally localized wannier functions for describing a topological phase transition in stanene. *Physical Review B*, **103** (3), 035126, 2021.
- [150] Matthes, L., Pulci, O., Bechstedt, F. Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25** (39), 395305, 2013.
- [151] Liu, C.-C., Feng, W., Yao, Y. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Physical review letters*, **107** (7), 076802, 2011.

- [152] Maciejko, J., Hughes, T. L., Zhang, S.-C. The quantum spin Hall effect. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2** (1), 31–53, 2011.
- [153] Si, C., Liu, J., Xu, Y., Wu, J., Gu, B.-L., Duan, W. Functionalized germanene as a prototype of large-gap two-dimensional topological insulators. *Physical Review B*, **89** (11), 115429, 2014.
- [154] Fang, Y., Huang, Z.-Q., Hsu, C.-H., Li, X., Xu, Y., Zhou, Y., *et al.* Quantum spin Hall states in stanene/ Ge (111). *Scientific reports*, **5**, 14196, 2015.
- [155] Ezawa, M. Monolayer topological insulators: silicene, germanene, and stanene. *Journal of the Physical Society of Japan*, **84** (12), 121003, 2015.
- [156] Ezawa, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, **73** (4), 045432, 2006.
- [157] DiVincenzo, D., Mele, E. Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, **29** (4), 1685, 1984.
- [158] Houssa, M., van den Broek, B., Iordanidou, K., Lu, A. K. A., Pourtois, G., Locquet, J.-P., *et al.* Topological to trivial insulating phase transition in stanene. *Nano Research*, **9** (3), 774–778, 2016.
- [159] Perez-Piskunow, P., Usaj, G., Balseiro, C., Torres, L. F. Floquet chiral edge states in graphene. *Physical Review B*, **89** (12), 121401, 2014.
- [160] Guzmán-Arellano, R. M., Hernández-Nieves, A. D., Balseiro, C. A., Usaj, G. Gate-induced enhancement of spin-orbit coupling in dilute fluorinated graphene. *Physical Review B*, **91** (19), 195408, 2015.

Publicaciones asociadas

1. **J. Rivera-Julio**, and A.D. Hernández-Nieves. "Ab Initio Spin-Polarized calculations of Fluorine Trimers on Graphene", *Journal of Low Temperature Physics*. 179 (1-2), (2015). *En esta tesis*: 3.1.
2. **J. Rivera-Julio**, A. González-García, R. González-Hernández, W. López-Pérez, F. M. Peeters, and A.D. Hernández-Nieves. "Vibrational properties of germanene and fluorinated germanene in the chair, boat, and zigzag-line configurations", *Journal of Physics Condensed Matter*, 31(7) (2018). *En esta tesis*: 4.1.
3. L. L. Li, **J. Rivera-Julio**, B. Partoens, F. M. Peeters, A.D. Hernández-Nieves and Gonzalo Usaj. "Spin-orbit coupling effects on the electronic properties of stanene armchair nanoribbons". (en preparación, resultados preliminares en esta tesis). *En esta tesis*: 5.1.
4. **J. Rivera-Julio**, L. L. Li, B. Partoens, F. M. Peeters, A.D. Hernández-Nieves and Gonzalo Usaj. "Spin-orbit coupling effects on the electronic properties of stanene and fluorinated stanene armchair nanoribbons". (en preparación, resultados preliminares en esta tesis). *En esta tesis*: 5.1.
5. **J. Rivera-Julio**, and A.D. Hernández-Nieves. "Fluorine Trimers and Dimers on Graphene". (en preparación, resultados preliminares en esta tesis). *En esta tesis*: 3.1..

Agradecimientos

Antes que nada mi agradecimiento a la República de la Argentina, por medio de la gente que hace ciencia día a día y la gente que gestionan para darle la oportunidad a estudiantes del extranjero CONICET y mi director Alexander) quien me abrió las puertas para mi preparación y estadía en Bariloche. Especial agradecimiento también al Instituto Balseiro por brindarme la oportunidad de estudiar y compartir con excelentes compañeros y profesores. Muchas gracias a toda la gente del grupo de Teoría de la Materia Condensada por lo aprendido y compartido durante discusiones, journals. A mis profesores Carlos Balseiro, Cesar Proetto, Javier Furh, Daniel Dominguez, Daniel Garcia, y a la gente del grupo por transmitirme indirectamente su modelo de ser un investigador siempre haciendo ciencia en forma honesta en pro de la comunidad.

A mi Madre Rosa y a mi pareja Natalia, Siempre fueron mi soporte desde la lejanía para poder seguir en mis estudios.

Agradecimientos a Debora Zambrano, por las ayudas en cuanto a las discusiones de convoluciones de medidas Raman con gente del grupo de materiales y por todo su aguante en mi estadía en la Argentina.

A la gente de la Universidad de Antwerpen en Bélgica por al apoyo dado durante toda mi estadía. Agradecimientos al Dr Francois Peters y Bart Partoens por su guía y apoyo en mi estancia en Bélgica. Así como al resto de gente del grupo.

A Daniel Miraveth, Yuriel Nuñez y sus esposas por todo el apoyo dado desde mi ingreso al grupo de sólidos. A Karen Hallberg por motivarme siempre a entender y a buscar el camino de las cosas que hacía durante mis presentaciones en los journals.

A la gente de la Universidad del Norte de Barranquilla, Colombia, por al apoyo dado durante toda mi estadía en Bariloche y en Barranquilla. A el Dr Álvaro González y Willian López más que amigos unos segundos padres. Al doctor Rafael por las discusiones de física en Barranquilla por su motivación con el ejemplo y por haberme dado el respaldo cuando aplique para venir a Bariloche.

A Robert Guzmán por

A la gente encargada de la administración de los clusters tanto en Bariloche como en Amberes particularmente Gustavo Berman, Jannis Bistevins, Estephan Becuwe y Nikolas Garofil.

A todos aquellos que contribuyeron a permitirme alcanzar esta etapa del saber en mi vida...