

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO CON ÁTOMOS
ADSORBIDOS**

Trabajo Especial de Grado presentado por
Wilfredo Montero
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciado en Física**

Con la tutoría de: Dra. Nuri Hurtado Villasana
Dra. Tatiana Rappoport

Abril-2016

Caracas-Venezuela

Escuela de Física

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL GRAFENO CON ÁTOMOS ADSORBIDOS

Trabajo Especial de Grado presentado por
Wilfredo Montero
ante la Facultad de Ciencias de la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
como requisito parcial para optar al título
de: **Licenciado en Física**

Con la tutoría de: Dra. Nuri Hurtado Villasana
Dra. Tatiana Rappoport

Abril-2016

Caracas-Venezuela



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por **Wilfredo Igor Montero Ramírez**, Cédula de Identidad **V-16658568**, bajo el título **“Propiedades electrónicas del grafeno con átomos adsorbidos”**, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Licenciado en Física**, dejan constancia de lo siguiente:

1. Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del Jurado, éste fijó el día 2 de mayo de 2016, a las 9:00 am, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en la Sala de Seminarios Guillermo Ruggeri de la Escuela de Física, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado; todo ello conforme a los artículos 20, 21, 22, 25, 26 y 28 de la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente.
2. Finalizada la defensa pública del trabajo, el jurado decidió declararlo aprobado por considerar que se ajusta a lo dispuesto y exigido en la Normativa de Trabajo Especial de Grado de la Licenciatura en Física de la Facultad de Ciencias de la UCV vigente en sus artículos 1, 5 y 6.

Se levanta la presente acta a los 2 días del mes de mayo de 2016, dejándose también constancia de que, conforme a la normativa jurídica vigente, actuó como coordinadora del jurado la tutora del Trabajo Especial de Grado Profa. Nuri Janil Hurtado Villasana.

Firma del jurado evaluador

Prof David Tony Verrilli
Hernández
V-12952768
UCV



Profa. Nuri Janil Hurtado
Villasana
V-6180156
UCV

Prof. Daniel Isaias Macero
Cabrera
V-16247249
UCV

A mi madre

Esto es gracias a ti.

Agradecimientos

Primero que todo agradezco a Dios, por haberme dado la fuerza y salud para poder llegar a este momento de la vida y culminar este proyecto, un gran agradecimiento inmenso a mis tutoras la Dra. Nuri Hurtado por haber confiado en mí, por ser una de las primeras profesoras que motivaron la continuidad en la carrera y mostraron parte de la física que se hacía interesante en mí, por su gran paciencia para poder llevar las riendas, correcciones y pasos para llevar a cabo la investigación, a mi tutura externa la Dra. Tatiana Rappoport, por darme la oportunidad en éste trabajo, paciencia para explicar tópicos que eran desconocidos para mí, el tiempo dedicado, y emprender el camino de el proyecto, ha sido un privilegio poder trabajar con ambas.

Ademas profesores como Pierre Embaid, Carlos Gago, Steward Diaz, Fernando Guevara, Salvatore de Vincenzo, que indudablemente fueron profesores que marcaron de sabiduría, destreza matemática y física el camino para llegar hasta aquí.

A mi madre que con esfuerzo nos llevo por el camino del estudio y lograr el ingreso a la mejor casa de estudios de venezuela, la UCV. No hay manera tan grande para agradecer esto a tí madre, a mi padre que todo este tiempo sin decir muchas palabras, estuvo ahí ambos mostrando su apoyo en los buenos y malos momentos que se atravesaron en el camino, a mi hermana Wendy Montero, que aunque no este en presencia física en el país, se que esta apoyandome a la distancia, a mi hermano que tambien coloco su grano de arena motivandome en momentos duros y Tito que ya no nos acompaña fisicamente, pero que fue companero en noches de estudio y parte esencial de nuestra familia por mas de 10 años.

A mis amigos y compañeros de estudios, Jose Alí (Pipin), Ronald Tovar, Karen Escalona, entre otros, que para poder llegar a este punto compartimos tantas noches de Mecanica Cuántica y Electromagnetismo, eso hizo una especial amistad entre todos, gracias por compartir esos momentos y ser parte de la granja, mis compañeros de Physis, a Crísto, soportando tantas locuras y mal genio de mi parte. Y todos esos compañeros que vimos tantas materias juntos y logramos compartir y reir mientras aprobabamos. Gracias a mi casa de estudios UCV y la Facultad de Ciencias, que por tantos años me mantuvo luchando dentro de ella, entre momentos bonitos y fuertes me ha llevado a este punto de la vida, gracias querida UCV, gracias Facultad de Ciencias, momentos imborrables me dejás.

Sin dejar de agradecer a mi novia Dubrazka por tanto apoyo y paciencia conmigo en todos estos años, que sirvieron de animo y piedra fundamental para seguir adelante. A todos....muchisimas gracias.

RESUMEN

El estudio de los sólidos es un campo bastante amplio, un área muy interesante surge cuando el sólido en estudio permite la adsorción de átomos, ya que este suele cambiar su estructura electrónica. Para este tipo de fenómenos, uno de los métodos mas usados para el estudio de sólidos y cristales es la aproximación de Tight Binding, la cual toma en cuenta la interacción de vecinos inmediatos. Este método nos facilita el estudio de la estructura del sólido, ya que nos proporciona los autovalores del sistema. Con la adsorción de átomos el nivel de dificultad para resolver analíticamente el sistema se incrementa. En este trabajo se hizo estudio numérico, tanto de una cadena de átomos, así como de la estructura del grafeno. En ambos casos se estudiaron las propiedades electrónicas de estos dos sistemas, al ser modificados por átomos adsorbidos con diferentes energías, utilizando la aproximación de Tight Binding a través de densidades de estado, de sus siglas en ingles(DOS). De los resultados mas importantes que pudimos obtener para el grafeno, podemos mencionar, la aparición de la banda prohibida de energía o gap, en la zona del mínimo de probabilidad del DOS, al ser adsorbido un conjunto de átomos con un patrón periódico. Por otro lado, cuando la adsorción de átomos fue realizada de forma aleatoria se observaron disminuciones en los puntos de maxima probabilidad (singularidades de Van Hove), así como desplazamientos en la zona mínima de probabilidad (Puntos de Dirac).

Índice general

Lista de figuras	13
Lista de tablas	15
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. El Grafeno	3
2.1.1. Propiedades del Grafeno	5
2.2. Hamiltoniano De Tight Binding (TB)	5
2.2.1. Aproximación de tight Binding del Hamiltoniano	7
2.2.2. Aproximación de TB en 1-D con un átomo en zona de Brillouin . .	7
2.2.3. Aproximación de TB en 1D con dos átomos en zona de Brillouin . .	9
2.2.4. Aproximación de TB en 2D con dos átomos en zona de Brillouin . .	11
2.3. Diagonalización exácta ED	13
2.4. Densidad de estados	14
3. Metodología	17
3.1. Herramienta numérica para la diagonalización matricial exacta	17
3.1.1. Biblioteca BLAS	17
3.1.2. Biblioteca LAPACK	18
3.2. Modelos	19
3.2.1. Modelo unidimensional	20
3.2.2. Modelo bidimensional	24
3.2.3. Grafeno	24
3.3. Diagonalización del Hamiltoniano de TB	26
3.3.1. Diagonalización para el modelo unidimensional	26
3.3.2. Diagonalización para un modelo bidimensional	29
3.3.3. Diagonalización del Hamiltoniano de TB para el Grafeno	33

3.4. Cálculo de la Densidad de Estados (DOS)	35
4. Resultados y Discusión	39
4.1. Modelo unidimensional	39
4.1.1. Cadena de átomos	39
4.1.2. Cadena de átomos con átomos adsorbidos de diferente energías . . .	39
4.2. Grafeno	44
4.2.1. Grafeno puro	44
4.2.2. Grafeno con átomos adsorbidos	44
4.2.3. Grafeno con diferentes porcentajes de átomos adsorbidos	47
5. Conclusiones	49
A. Aproximación de TB en 1D con un átomo en zona de Brillouin	51
B. Aproximación de TB en 1D con dos átomos en zona de Brillouin	55
C. Aproximación de TB en 2D con dos átomos en zona de Brillouin	59

Índice de figuras

2.1. Estructura del grafito	4
2.2. Diferentes estructuras de carbono	4
2.3. Red de (a) de Bravais y (b) Recíproca en 1-D	6
2.4. Energías consideradas en la cadena de átomos	8
2.5. Cadena 1-D de dos átomos iguales con dos diferentes tipos de separación.	9
2.6. (a) Estructura del Grafeno, (b) Zona de Brillouin del Grafeno 2-D.	11
2.7. Distancias entre los átomos de carbono en grafeno.	12
2.8. Red de átomos en 1D: (a) átomos iguales y (b) un átomo adsorbido.	14
3.1. Modelo unidimensional de N átomos con condiciones de borde periódica.	20
3.2. Tiempo de cómputo (t_c) para diferentes números (N) de átomos iguales, en el modelo unidimensional con condiciones de borde periódicas.	21
3.3. Composición del grafeno a partir de la superposición de dos subredes triangulares: subred círculos vacíos y subred de círculos llenos.	25
3.4. Modelo bidimensional para 3×3 átomos idénticos	29
3.5. Red modificada bidimensional a 2 subredes, para simular posiciones pares e impares.	32
3.6. Representación de (a) la celda unitaria del grafeno y (b) su zona de Brillouin.	33
3.7. Red de grafeno compuesta por 2 subredes triangulares para simular sitios pares (subred A = sitio rojo) e impares (subred B = sitio azul)	35
3.8. Frecuencia de aparición de los autovalores ($E(t)/t$), para un modelo unidimensional con $N = 2048$ sitios con átomos iguales y condiciones de borde periódicas	36
3.9. Densidad de estados (de sus siglas en ingles: Density of States), para un modelo unidimensional con $N = 2048$ sitios con átomos iguales, condiciones de borde periódicas.	37

4.1.	Densidad de estados (DOS), para modelo unidimensional con $N = 2048$ átomos iguales y condiciones de borde periódicas: Teórica (línea punteada) y numérica (línea continua).	40
4.2.	Densidad de estados para cadena de $N = 2048$ sitios y condiciones de borde periódicas con: (a) átomos iguales , (b) con 1 átomo adsorbido de energía $E'_0 = -0,5$ y (c) $E'_0 = 0,5$	41
4.3.	Densidad de estados (DOS) para modelo unidimensional de $N = 2.048$ sitios y condiciones de borde periódicas con 1024 átomos adsorbidos de energía $E'_0 = 0,5$ en posiciones: (a) impares, (b) pares.	42
4.4.	Densidad de estados para cadena con $N = 2048$ sitios, 40 % de átomos adsorbidos y con energías: (a) $E'_0 = 1$ ó -1 y (b) $E'_0 = (0 \text{ ó } -1)$	43
4.5.	Resultados de la red de grafeno: (a) encontrada por Castro Neto y colaboradores [1], Das Sarma[2] y nuestros resultados usando (b) con $N = 5000$ y (c) 20000 sitios iguales.	45
4.6.	Red de grafeno con 20000 sitios y 10000 átomos adsorbidos con: 1) energía $E'_0 = -0,7$ en posiciones: (a) pares e (b) impares; y 2) energías $E'_0 = -2,0$ en posiciones: (c) pares e (d) impares	46
4.7.	Red de Grafeno de $N = 20.000$ sitios, considerando diferentes porcentajes de átomos adsorbidos con $E'_0 = 1$), distribuidos aleatoria y uniformemente sobre la red: 20 % (línea continua), 40 % (línea punteada), 50 % (línea con *) 60 % (línea con +), 80 % (línea con $\times$)	47
4.8.	Red de Grafeno de $N = 20000$ sitios considerando diferentes porcentajes de átomos adsorbidos, distribuidos aleatoria y uniformemente sobre la red: 20 % (línea continua), 40 % (línea punteada), 60 % (línea con +), 80 % (línea con $\times$). En este caso, los valores de energía de los átomos adsorbidos son aleatorios entre $E'_0 = 1$ y $E'_0 = -1$	48
A.1.	Red 1-D de átomos idénticos.	51
B.1.	Estructura de dos partículas 1-D.	55
C.1.	figura a: Estructura del Grafeno, figura b: Zona de Brillouin del Grafeno. .	59
C.2.	Distancias entre los átomos de carbono en grafeno.	60

Índice de cuadros

3.1. Descripción de las funciones usadas en el módulo desyev(), de la subrutina de LAPACK.	19
---	----

Capítulo 1

Introducción

El carbono es un elemento importante para la vida y la base de la química orgánica debido a la flexibilidad de sus enlaces. Los sistemas basados en carbono muestran un gran número de diferentes estructuras con una amplia variedad de propiedades físicas. Uno de los sistemas que posee solo átomos de carbono, y que en la actualidad está siendo muy estudiado es el grafeno. El grafeno es un material de dos dimensiones (2D) alótropo del carbono (capacidad del elemento en formar diversas estructuras moleculares) y actualmente juega un papel importante, ya que determinar sus propiedades electrónicas es la base para la comprensión de otros alótropos.

El grafeno ha sido estudiado desde hace mas de 50 años [3]. Aunque inicialmente solo era conocida la estructura electrónica y el enlace químico de la monocapa de grafito, no fue sino hasta 2004, cuando el grafeno fue obtenido experimentalmente por Andre Geim y a Konstantin Novoselov, los cuales en 2010 se hacen merecedores del Premio Nobel por sus trabajos en grafeno [4, 5, 6, 7]. Desde entonces, se han realizado numerosos trabajos, llegando a ser publicados mas de 5000 artículos en el periodo 2004-2009 [2], donde podemos mencionar estudio de las propiedades electrónicas [1, 2], su estructura [8, 9] entre otros .

Uno de los modelos matemáticos más usados para reproducir características importantes del grafeno (autovalores, autovectores, estructura electrónica) así como realizar aproximaciones para las bandas π y π^* [10], es el modelo de Tight-Binding (TB) [11], . Este modelo TB es uno de los modelos mas usados para el estudio de sólidos debido a su simplicidad (grafito, semiconductores y sistemas ionicos entre otros) [3, 12, 13].

Las propiedades del grafeno pueden ser estudiadas conociendo el operador Hamiltoniano que lo caracteriza, realizando una diagonalización para encontrar los niveles de energía permitidos en la red. Sin embargo cuando este sistema se ve afectado por un átomo, cuando existe una adsorción de éste, se hace más complicado realizar dicha diagonalización analítica, para finalmente encontrar los niveles de energía. En estos casos usamos un método numérico para poder realizar la diagonalización exacta. Estos métodos suelen ser utilizados en otros materiales, como por ejemplo [14, 15, 16, 17] así como en el grafeno [18].

La finalidad de este trabajo es desarrollar un software en lenguaje C, adaptando librerías y sub-rutinas estándar como BLAS y LAPACK, que permitan reproducir las propiedades electrónicas del grafeno puro, así como con átomos adsorbidos. En cada caso se espera obtener la densidad de estados del sistema, de esta manera poder simular el comportamiento del material, lo cual es importante para seguir con el desarrollo e investigación de sus bondades, ya que su producción de calidad es limitada.

Este trabajo está conformado por cinco capítulos, donde en el primero se hace una breve introducción y finalidad del documento, en el segundo de ellos se presentan aspectos importantes sobre la teoría del grafeno, una breve explicación del modelo de Tight Binding aplicado a diferentes sistemas que nos llevara finalmente al estudio del grafeno. En el capítulo 3 se explica la metodología empleada para llevar a cabo el desarrollo del software, cálculo de la densidad de estados, que nos permitan entender el comportamiento de las propiedades electrónicas del grafeno. En el capítulo 4, los resultados obtenidos así como un análisis de ellos y finalmente, en el capítulo 5, se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo.

Capítulo 2

Marco Teórico

En la siguiente sección tocaremos algunos conceptos importantes para la mejor comprensión de los procesos y resultados de este trabajo, específicamente hablaremos del grafeno, el Hamiltoniano de Tight Binding y sus aproximaciones en 1-D, 2-D, así como de su diagonalización.

2.1. El Grafeno

El **carbono** es un elemento muy importante, ya que a partir de él se forma un gran número de compuestos importantes para la vida, industria, desarrollo, investigación y muchos otros aspectos. Este material alótropo, debido a su capacidad para formar diversas estructuras y compuestos, es el responsable de la formación de grandes compuestos. Debido a las propiedades que nos proporciona la unión de dichos átomos, aparecen sistemas a base de carbono formando diferentes estructuras con una amplia variedad de propiedades físicas.

El carbono es fundamental en la química orgánica ya que en ésta se estudia básicamente, las propiedades y características de compuestos asociados por los enlaces de carbono. Se conocen muchísimos compuestos a base de carbono, aumentando este número con el pasar de los años. También se sabe que el carbono está presente en todas las formas de vida en la tierra.

El grafeno es un compuesto formado por átomos de carbono, que están situados en forma hexagonal (panal de abejas), en una hoja de un átomo de espesor. El grafeno se puede obtener a partir del grafito, el cual es un compuesto que se consigue fácilmente en la naturaleza (ver figura 2.1). Aunque se sabía de la existencia del grafeno desde 1930

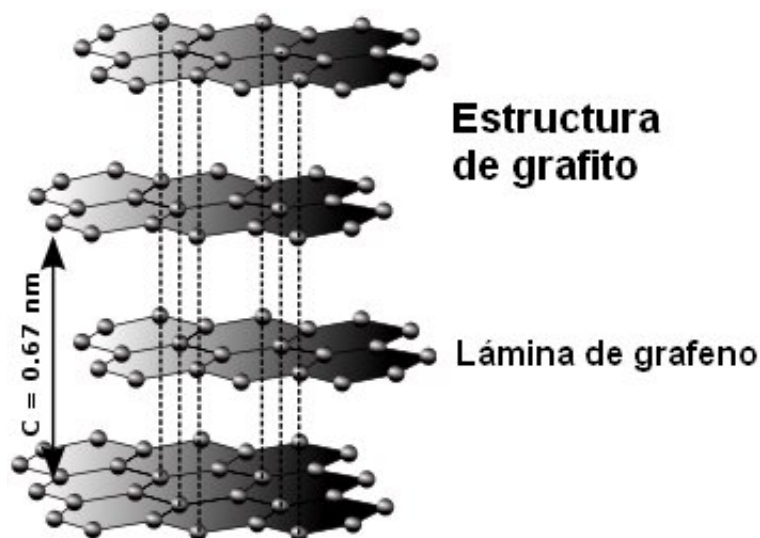


Figura 2.1: Estructura del grafito

[19], fue en 2005 cuando se comienza a estudiar mas a fondo y en 2010 se otorgó el Premio Nobel de Física a Andre Geim y a Konstantin Novoselov, por sus trabajos acerca de este material.

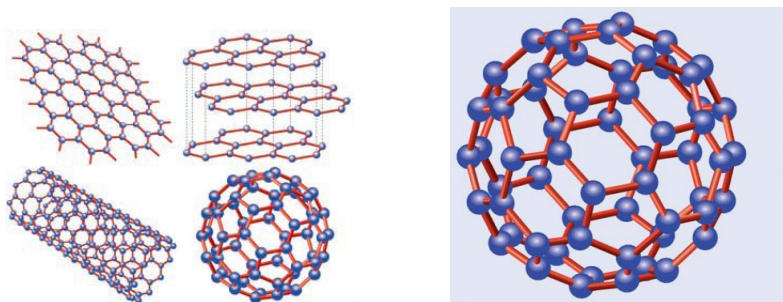


Figura 2.2: Diferentes estructuras de carbono

Muchas nanoestructuras, como los nanotubos de carbono y los fullerenos (Ver figura 2.2), están relacionadas con el grafeno, ya que por ejemplo, podría explicarse la estructura de los nanotubos de carbono como una hoja de grafeno enrolladas sobre si misma, y de hecho las propiedades de los nanotubos de carbono se describen y entienden fácilmente en términos de las del grafeno. Así mismo, el fullereno se puede entender como una hoja de grafeno unido en forma esférica. Cabe aclarar que los fullerenos y nanotubos aparecen naturalmente, no los podemos formar con grafeno, pero teóricamente pueden entenderse en función de este último.

2.1.1. Propiedades del Grafeno

Algunas de las propiedades más importantes del grafeno tenemos que posee una gran conductividad térmica y eléctrica [6], desde el punto de vista químico, el grafeno puede reaccionar con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades, esto hace al grafeno un material de gran potencial de desarrollo industrial [19]. Es muy ligero (una lámina de 1 metro cuadrado de grafeno pesa unos miligramos), además tan ligero como la fibra de carbono, pero mejorando la flexibilidad [19]. Tiene mayor resistencia que el acero y a su vez más ligero [23], posee gran elasticidad [1], el grafeno tiene una gran superficie, porque es directamente una única lámina, debido a esto muchos átomos pueden quedar adsorbidos y se pueden cambiar las características ópticas y eléctricas con adsorción de átomos y moléculas.

Situándonos en las propiedades electrónicas que constituyen el eje principal de este trabajo, los electrones en el grafeno son cuasi-partículas de Dirac, una consecuencia de que esto suceda es que el fenómeno de tunelamiento cuántico en el grafeno es distinto al tunelamiento en otro sólido. Aunque en nuestro trabajo no está contemplado el tunelamiento de Klein nos parece un efecto interesante a destacar que ocurre en el grafeno, ya que este tunelamiento cuántico perfecto en el grafeno podría tener una probabilidad de 100 % de que ocurra [6].

Dadas sus grandes y variadas propiedades, el grafeno es muy útil a nivel tecnológico e industrial, como por ejemplo en la fabricación de pantallas táctiles muy flexibles, procesadores de alta velocidad, baterías de gran almacenamiento, mejor aprovechamiento de la energía solar, entre muchas otras [24].

2.2. Hamiltoniano De Tight Binding (TB)

La estructura del grafeno, vista como un sólido, se puede describir mediante una red de Bravais bidimensional con la finalidad de obtener la Zona de Brillouin, para esto, pasamos al espacio de las frecuencias (Red Recíproca), así finalmente obtener una zona de Brillouin de 2 átomos en 2-D, una vez iniciados en la estructura del grafeno, se pasa al modelo matemático y la aplicación del modelo de aproximación del Hamiltoniano de Tight

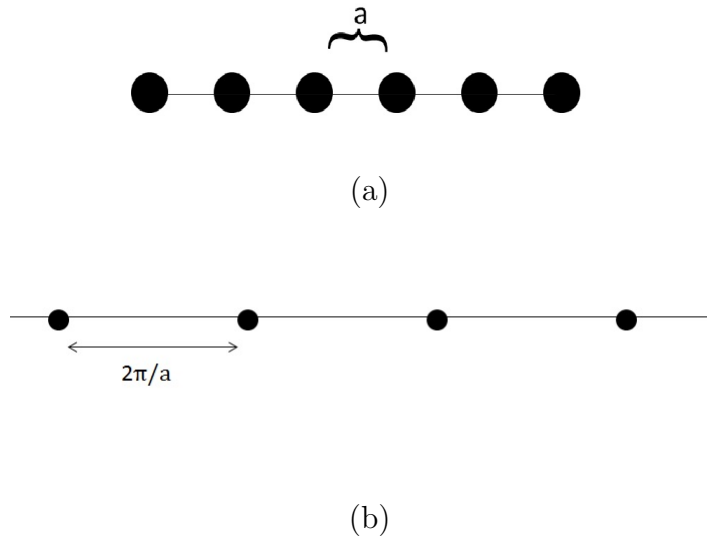


Figura 2.3: Red de (a) de Bravais y (b) Recíproca en 1-D

Binding en la estructura. Estos términos están definidos como:

- **Red de Bravais:**

Una red de Bravais es una colección infinita de puntos (átomos) que es invariante bajo ciertas traslaciones y, en la mayoría de los casos, también a rotaciones. De manera tal que si se estudia una celda de la red de Bravais, se sabe que es el mismo comportamiento en las celdas restantes del sistema (ver figura 2.3 (a)).

- **Red recíproca:**

Una red recíproca no es más que aplicarle Transformada de Fourier a una red de espacio real para llevarla a un espacio recíproco (de frecuencias). Los nodos que se obtienen en este espacio recíproco, son consecuencia de la combinación lineal de los vectores base en dicho espacio (ver figura 2.3 (b)).

- **Zona de Brillouin:**

La zona de Brillouin es la celda primitiva o unitaria en el espacio de frecuencias o red recíproca, usada para describir el comportamiento de un medio periódico. Es decir, la zona más pequeña que podemos usar para repetir el sistema mediante traslaciones y/o rotaciones.

2.2.1. Aproximación de tight Binding del Hamiltoniano

El Hamiltoniano de Tight Binding (también llamado enlace fuerte) es un modelo que nos permite obtener y estudiar la estructura de bandas de un sólido usando una base de funciones de onda y combinación lineal de ellas, tratando a este sólido como una colección de átomos en el cual se toma en cuenta solo los átomos fuertemente ligados. En la formulación matemática el modelo viene representado por el Hamiltoniano de un átomo agregándole un potencial generado por la interacción de sus vecinos inmediatos.

$$H(r) = \sum H_{at}(r - R_n) + \Delta U. \quad (2.1)$$

donde $H(r)$ representa el Hamiltoniano del sistema, H_{at} es el Hamiltoniano de un átomo aislado, ΔU la corrección del potencial atómico y R_n es la posición del átomo en la red.

Este Hamiltoniano debe cumplir con el operador traslación, lo cual es esperado, ya que en un sólido si un átomo pasa de su posición a la de su vecino inmediato, este sentirá la misma interacción que cuando se trabaja con condiciones de frontera periódica que nos hace simular una infinita colección de átomos.

2.2.2. Aproximación de TB en 1-D con un átomo en zona de Brillouin

Comenzamos con el estudio de una estructura 1D como se muestra en la figura 2.3(a), donde se observa una cadena de átomos, cuya celda unitaria se puede representar con un átomo. Partiendo de la ecuación de autovalores y autovectores para esta cadena:

$$E(\phi_0) = [h(\vec{k})](\phi_0), \quad (2.2)$$

dónde:

$$[h(\vec{k})] = \sum_m [H_{nm}] e^{i\vec{k} \cdot (d_m - d_n)}. \quad (2.3)$$

$E(\phi_0)$ es el autovalor energía y $[h(\vec{k})]$ sería nuestro Hamiltoniano

Por otro lado tenemos una estructura de N sitios (ver fig 2.4), para la cual tendríamos que su matriz Hamiltoniana sería de la forma:

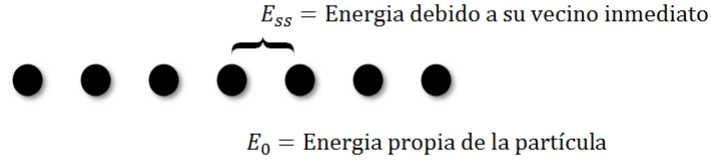


Figura 2.4: Energías consideradas en la cadena de átomos

$$\begin{array}{rcl}
 & & |1\rangle \quad |2\rangle \quad |3\rangle \quad \dots\dots \quad |N-1\rangle \quad |N\rangle \\
 \langle 1| & & E_0 \quad E_{ss} \quad 0 \quad \dots\dots \quad 0 \quad E_{ss} \\
 \langle 2| & & E_{ss} \quad E_0 \quad E_{ss} \quad \dots\dots \quad 0 \quad 0 \\
 \langle 3| & & 0 \quad E_{ss} \quad E_0 \quad \dots\dots \quad 0 \quad 0 \\
 H = \langle 4| & & 0 \quad 0 \quad E_{ss} \quad E_{ss} \quad 0 \quad \vdots \\
 & & \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\
 & & \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad 0 \quad E_{ss} \quad 0 \\
 \langle N-1| & & 0 \quad 0 \quad \vdots \quad \vdots \quad E_0 \quad E_{ss} \\
 \langle N| & & E_{ss} \quad 0 \quad 0 \quad \dots\dots \quad E_{ss} \quad E_0
 \end{array} \tag{2.4}$$

dónde $|N\rangle$ es la posición de cada sitio, a partir del cual, podemos obtener que la energía de interacción de un sitio (E_0) y la energía de interacción con sus vecinos (E_{ss}).

$$H |N\rangle = E_0 |N\rangle, \tag{2.5}$$

$$E_\alpha |N\rangle = E_0 \mathbb{I} + E_{ss}(|N-1\rangle + |N+1\rangle). \tag{2.6}$$

Al desarrollar esta expresión obtenemos¹:

$$E_\alpha = E_0 \mathbb{I} + 2E_{ss} \cos(ka) \quad , \text{ donde } \quad k_\alpha a = \alpha 2\pi / N. \tag{2.7}$$

¹Desarrollo completo ver el apéndice A


$$E\psi_n = E_0\psi_n + E_{ss}\psi_{n-1} + E_{ss}\psi_{n+1}. \quad (2.8)$$
$$E\psi_0 e^{ikna} = E_0\psi_0 e^{ikna} + E_{ss}\psi_0 e^{ikna}(e^{-ika} + e^{ika}), \quad (2.9)$$
$$E = E_0 + 2E_{ss} \cos(ka), \quad (2.10)$$

2.2.3. Aproximación de TB en 1D con dos átomos en zona de Brillouin

La matriz Hamiltoniana generada por esta configuración es:

[illegible]

La cual se puede reescribir esta matriz en bloques:

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{ccccccc}
 & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & \cdots & |N-1\rangle & |N\rangle \\
 \langle 1| & H_{1,1} & H_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle 2| & H_{2,1} & H_{2,2} & H_{2,3} & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle 3| & 0 & H_{3,2} & H_{3,3} & \cdots & 0 & 0 \\
 H = \langle 4| & 0 & 0 & H_{4,3} & \cdots & 0 & \vdots \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \langle N-2| & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & H_{n-2,n-1} & 0 \\
 \langle N-1| & 0 & 0 & \vdots & \vdots & H_{n-1,n-1} & H_{n-1,n} \\
 \langle N| & 0 & 0 & \cdots & \cdots & H_{n,n-1} & H_{n,n}
 \end{array}
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Matriz que ya es similar a la matriz (2.11) del ejemplo de un átomo, en la cual podemos tomar la energía de la siguiente manera:

$$E\Phi_n = H_{n,n}\Phi_n + H_{n,n-1}\Phi_{n-1} + H_{n,n+1}\Phi_{n+1}. \tag{2.13}$$

Al simplificar la expresión nos queda:

$$E\Phi_0 = H_{n,n}\Phi_0 + H_{n,n-1}\Phi_0 e^{-ika} + H_{n,n+1}\Phi_0 e^{ika}. \tag{2.14}$$

y retomando las definiciones de $H_{n,m}$, $H_{n,n+1}$, $H_{n,n-1}$ ², quedandonos de la siguiente forma:

$$E\Phi_0 = \begin{pmatrix} E_0 & E_{ss} \\ E_{ss} & E_0 \end{pmatrix} \Phi_0 + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ E'_{ss} & 0 \end{pmatrix} e^{ika} \Phi_0 + \begin{pmatrix} 0 & E'_{ss} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-ika} \Phi_0. \tag{2.15}$$

$$E\Phi_0 = \begin{pmatrix} E_0 & E_{ss} + E'_{ss} e^{-ika} \\ E_{ss} + E'_{ss} e^{-ika} & E_0 \end{pmatrix} \Phi_0, \tag{2.16}$$

dónde la matriz (2.16) representa la matriz de autovalores de la energía, autovalores que obtenemos al colocar en la diagonal el término $-\lambda$ y calculando el determinante de dicha matriz resultante igualada a 0.

²ver apendice B.2

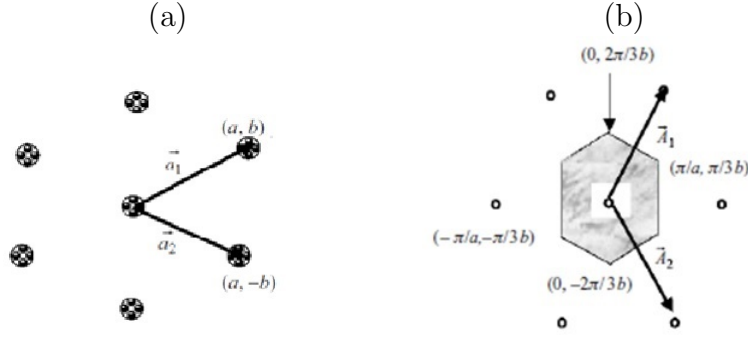


Figura 2.6: (a) Estructura del Grafeno, (b) Zona de Brillouin del Grafeno 2-D.

$$\det \begin{pmatrix} E_0 - \lambda & E_{ss} + E'_{ss} e^{-ika} \\ E_{ss} + E'_{ss} e^{ika} & E_0 - \lambda \end{pmatrix} = 0, \quad (2.17)$$

$$\lambda = E_0 \pm \sqrt{(E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + 2E_{ss}E'_{ss}\cos(ka)}, \quad (2.18)$$

donde los λ , son los autovalores para una red de de 2 átomos separadas distancias “az” de sus vecinos inmediatos.

2.2.4. Aproximación de TB en 2D con dos átomos en zona de Brillouin

Finalmente después de haber estudiado el sistema de un átomo en 1-D, dos átomos en 1-D, llegamos al grafeno, que es un sistema de dos átomos en 2-D, ver figura 2.6(a). Luego al tomar la zona de Brillouin del grafeno (celda primitiva), podemos observar el sistema figura 2.6(b). Dónde podemos obtener las coordenadas de cada una de los átomos (ver figura 2.7):

$$\hat{X} : X_1 = 0 \quad , \quad X_2 = a \quad \text{y} \quad X_3 = a.$$

$$\hat{Y} : Y_1 = 0 \quad , \quad Y_2 = b \quad \text{y} \quad Y_3 = -b.$$

Esta zona de Brillouin del grafeno se tratará por coordenadas separadas, de manera tal que tomaremos las coordenadas horizontales del sistema y luego las coordenadas verticales,

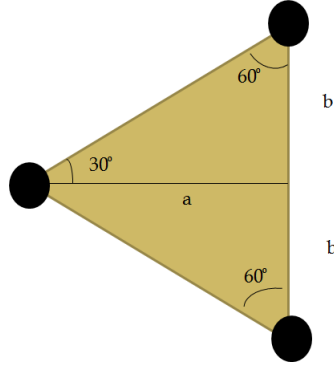


Figura 2.7: Distancias entre los átomos de carbono en grafeno.

de manera que es el centro de masa en la horizontal.

$$X_{cm} = \frac{0 + a + a}{3} = \frac{2a}{3}. \quad (2.19)$$

Si llamamos $X_{cm} = a_0$ nos quedará:

$$a = \frac{3a_0}{2}. \quad (2.20)$$

Ahora, cuando hallamos la distancia vertical figura 2.7.

podemos tomar las siguientes distancias: $\tan(30^\circ) = \frac{b}{a}$.

$$a \times \tan(30^\circ) = b.$$

Al sustituir la ecuación (2.20)

$$\Rightarrow b = \frac{a_0 \sqrt{3}}{2}.$$

Ahora $\vec{a}_1 = a\hat{x} + b\hat{y}$; $\vec{a}_2 = a\hat{x} - b\hat{y}$; $\vec{a}_3 = c\hat{z}$.

$$\Rightarrow \vec{A}_1 = \left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{x} + \left(\frac{\pi}{b}\right)\hat{y}. \quad (2.21)$$

obtenemos el mismo resultado al calcular $\vec{A}_2$:

$$\Rightarrow \vec{A}_2 = \left(\frac{\pi}{a}\right) \hat{x} - \left(\frac{\pi}{b}\right) \hat{y}. \quad (2.22)$$

Para así obtener el hamiltoniano del sistema con la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} [h(\hat{k})] &= \begin{pmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

resultando:

$$[h(\hat{k})] = \begin{pmatrix} 0 & -t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \\ -t - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.24)$$

Para tal matriz se obtendrán los autovalores a partir de: $\det \begin{pmatrix} -\lambda & h_0 \\ h_0^* & -\lambda \end{pmatrix} = 0$.

$$\Rightarrow E = \pm |h_0|. \quad (2.25)$$

donde $h_0 = -t(1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b))$, de manera que finalmente los autovalores de energía son:

$$E = \pm t \sqrt{1 + 4\cos(k_y b) \cos(k_x a) + 4\cos^2(k_y b)}. \quad (2.26)$$

2.3. Diagonalización exácta ED

El método de diagonalización exácta (ED) es una técnica para calcular los autovalores y autovectores de una matriz H, se plantea un problema de ED cuando la ecuación de Schrodinger es independiente del tiempo y se puede resolver por medio de un conjunto finito de bases del sistema. Con el conocimiento de la configuración física, simetrías, puede ser implementado el método para simplificar los cálculos. El objetivo de la DE en la física es por lo general el cálculo de un observable. Es uno de los métodos numéricos mas usados ya que se puede aplicar a una gran variedad de modelos, redes y condiciones de frontera. Dicho de otro modo, en este método se reescribe la matriz Hamiltoniano en una base de autovectores que conmutan con el operador Hamiltoniano. Dicha base al

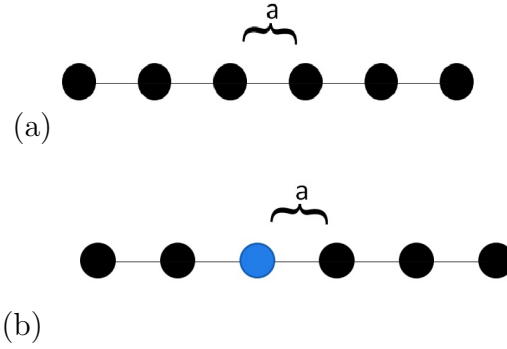


Figura 2.8: Red de átomos en 1D: (a) átomos iguales y (b) un átomo adsorbido.

ser aplicada al Hamiltoniano se reduce a una matriz de bloques, donde cada bloque nos representa un conjunto de números cuánticos de los operadores. La diagonalización se realiza en cada uno de los bloques, por lo que esto nos genera menor dificultad en los cálculos.

¿ Por que utilizar diagonalización exácta?

Tomando en cuenta una red en 1-D, como ejemplo, la red inicialmente está constituida de los mismos átomos tendremos fig 2.8 (a), permitiendo hacer, de manera sencilla, un análisis numérico. Pero al obtener en la red un átomo adsorbido fig 2.8 (b), la configuración cambia por lo cual encontrar los autovalores y autovectores del nuevo sistema no se realiza facilmente, lo cual nos lleva a usar métodos numéricos para estimar-encontrar dichos autovalores y autovectores, la diagonalización exacta nos ofrece autovalores y autovectores del Hamiltoniano con lo cual se puede obtener las cantidades termodinámicas que se deseen.

2.4. Densidad de estados

La densidad de estados es por definición la distribución de estados entre dos energías donde la integral en esta región o intervalo da el número accesibles de estados del sistema (ver ecuación (2.26)).

$$dN(E) = D(E)dE \quad \Rightarrow \quad N(E_2) - N(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} D(E)dE. \quad (2.27)$$

siendo $D(E)$ la densidad de estados y $N(E)$ el número de estados con energía menor o igual que E .

Si el número de estados viene etiquetado por E_m , la anterior relación viene satisfecha por la siguiente distribución:

$$D(E) = \sum_k \delta(E_k - E). \quad (2.28)$$

siendo $\delta(x)$ la distribución delta de Dirac.

En un sistema cuántico finito (partícula en un pozo) existe un número discreto de estados posibles de energía, de modo que la densidad de estados será una distribución discreta; en cambio en sistemas infinitos, las energías accesibles forman un continuo, de modo que la densidad de estados formará también un continuo (ecuación 2.29). La densidad de estados depende esencialmente del tipo de interacción del sistema (ya que es ésta quien determina la cuantización de las energías y el comportamiento del sistema).

En un sólido se introduce un 2 a la expresión debido al spín.

$$D(E) = 2 \sum_k \delta(E(k) - E). \quad (2.29)$$

$$= 2 \int_{B.Z.} \frac{V}{(2\pi)^3} \delta(E(\mathbf{k}) - E) d\mathbf{k}, \quad (2.30)$$

donde $\vec{k}$ es un vector del espacio recíproco, B. Z. es la zona de Brillouin y $d\mathbf{k}$ el elemento diferencial de superficie en el espacio recíproco para una superficie de energía constante.

Los autovalores (E_k) obtenidos mediante la diagonalización, pueden ser sustituidos en la ecuación (2.30) y así obtener la densidad de estados teórica para el sistema en estudio.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo presentamos las estrategias utilizadas para realizar el cálculo de autovalores y seguidamente la densidad de estados de los sistemas 1D, 2D y Grafeno.

3.1. Herramienta numérica para la diagonalización matricial exacta

Mediante la biblioteca de cálculo BLAS (Basic Linear Algebra Subprograms), se pueden desarrollar códigos sencillos y eficientes, en lenguaje C, que permiten realizar operaciones de la álgebra matricial, fundamentales para este trabajo. Por lo cual realizamos una breve explicación de la biblioteca BLAS, así como una de sus rutinas más importantes en esta área, la biblioteca LAPACK.

3.1.1. Biblioteca BLAS

BLAS es una biblioteca que establece un conjunto de rutinas de bajo nivel, que permiten realizar operaciones de álgebra lineal comunes como la suma de vectores, multiplicación escalar, producto punto, combinaciones lineales y las operación con matrices. Las sub-rutinas de BLAS tienen enlaces tanto para C como para Fortran. Aunque la especificación BLAS es general, sus implementaciones suelen estar optimizadas para la velocidad de una máquina en particular, por lo que su uso puede traer beneficios sustanciales de rendimiento.

La mayoría de las bibliotecas que ofrecen rutinas de álgebra lineal se ajustan a la interfaz BLAS, permitiendo a los usuarios de la biblioteca, desarrollar programas que

son independientes a la biblioteca BLAS [21], pero en cualquier momento pueden ser adaptadas a ésta.

3.1.2. Biblioteca LAPACK

LAPACK (Linear Algebra Package) es una subrutina de software estándar para cálculos de álgebra lineal numérica. Proporciona subrutinas para los sistemas de ecuaciones lineales, mínimos cuadrados, problemas de autovalores; así como para la técnica de la descomposición del valor singular. LAPACK también incluye rutinas para implementar factorizaciones matriciales como LU, QR, y la descomposición de Cholesky y Schur. LAPACK fue originalmente escrito en FORTRAN 77, actualmente se encuentra en Fortran 90. Matrices con alto nivel de dificultad se pueden manejar, pero no se extiende a matrices generales. En todas las áreas, se proporciona una funcionalidad similar para matrices reales y complejos, tanto en precisión simple como en doble.

Existen otros paquetes como LINPACK y EISPACK que han sido diseñados para ejecutarse en los computadores con memoria compartida. LAPACK, fue diseñado para aprovechar eficazmente cachés en arquitecturas modernas basadas en memoria caché, y por lo tanto se ejecutan órdenes de magnitud más rápido que LINPACK, en este tipo de máquinas.

Las subrutinas de LAPACK se escriben de manera que se realizan llamadas a los subprogramas de la biblioteca de álgebra lineal básica (BLAS)[20]. Para el uso de la subrutina LAPACK, se desarrollará un código, para simular una matriz que podrá ser reescrita en un vector, el tamaño del vector dependerá de la cantidad de autovalores solicitados en el programa, la declaración de variables y funciones para LAPACK, tomará los valores del vector para diagonalizar y suministrar como resultado, los autovalores del sistema. El llamado de la subrutina se hace mediante la ejecución de la función:

$$dsyev(&jobz, &uplo, &n, h, &n, e, work, &lwork, &info)$$

donde cada una de las funciones que lleva la función *dsyev()* las hemos especificado en la tabla 3.1.

Cuadro 3.1: Descripción de las funciones usadas en el módulo `dsyev()`, de la subrutina de LAPACK.

<i>dsyev</i>	Esta función permite la obtención de autovalores y opcionalmente los autovectores de la matriz simétrica
<i>jobz</i>	Es un parámetro de entrada que se usa para indicar que el resultado de la ejecución del programa nos debe proporcionar los autovectores ($jobz = N$) y/ó autovalores ($jobz = V$)
<i>uplo</i>	Es un parámetro de entrada que indica que la ejecución del programa debe generar y almacenar la triangular de la matriz pudiendo variar entre la superior ($uplo = U$) ó inferior ($uplo = L$).
<i>n</i>	Es un entero positivo ($n \geq 0$), representa el orden de la matriz.
<i>h</i>	Indica un arreglo simétrico de doble precisión
<i>e</i>	Indica un arreglo de doble precisión de dimension “n”. Genera los autovalores, colocandolos en orden ascendente.
<i>work</i>	Es un arreglo de doble presición Se usa para definir el tipo de arreglo, entero (<i>iwork</i>), real (<i>rwork</i>) o lógico de tipo booleano (<i>bwork</i>)
<i>lwork</i>	Es un parámetro que funciona como la longitud del arreglo <i>work</i> $lwork \geq \max(1, 3 * N - 1)$ Para una eficacia óptima $lwork = \geq (NB + 2) * N$ Si $lwork = -1$, entonces se asume una consulta espacio de <i>work</i> y la rutina solo calcula el tamaño óptimo de la matriz <i>work</i>
<i>info</i>	Es un indicador, $i = orden$ del argumento, de posibles fallos en la rutina Si $info = 0 \rightarrow$ salida exitosa. Si $info < 0 \rightarrow info = -i$, el argumento es no válido. Si $info > 0 \rightarrow info = i$, el algoritmo tiene fallos para converger, elementos fuera de la diagonal de una tridiagonal intermedia forma una no convergencia a cero

3.2. Modelos

En la siguiente sección se describen los modelos que hemos utilizado para entender la física y aplicar adecuadamente las herramientas de cálculo. Estos modelos son desa-

rollados en C. Comenzamos por el modelo unidimensional, para luego realizar sucesivas modificaciones hasta obtener el grafeno.

3.2.1. Modelo unidimensional

Para este modelo desarrollamos un código en lenguaje C, que simula una cadena de átomos, las características utilizadas para este modelo se describen a continuación:

Condiciones de frontera periódica:

En este caso el N -ésimo sitio de la cadena es uno de los dos vecinos más próximos $(1, N)$ del el primer sitio (0) . De igual forma los vecinos del sitio en la posición N , son los sitios ubicados en la posición cero (0) y $N-1$, como se muestra en la figura 3.1. En el software desarrollado se indica esta condición, colocando el valor de hopping (t) en los términos $(1, N)$ y $(N, 1)$ como se muestra en la ec 2.4.

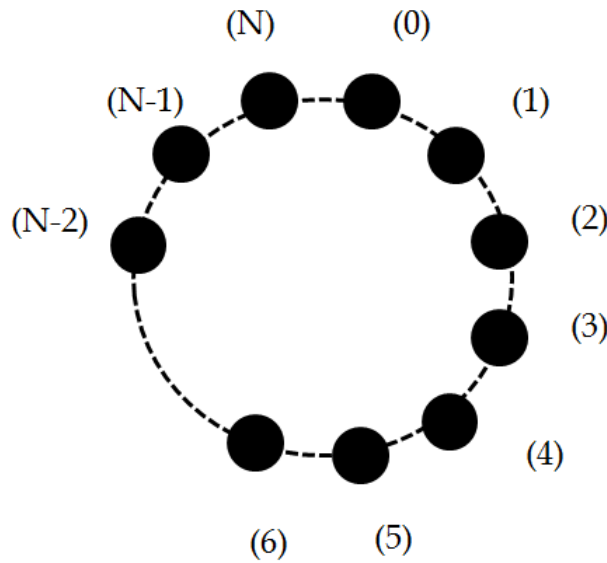


Figura 3.1: Modelo unidimensional de N átomos con condiciones de borde periódica.

Efectos de tamaño:

Hemos realizado un estudio de efectos de tamaño de la red, sobre el tiempo de cómputo t_c . Para esto hemos variado la cantidad de sitios según la relación 2^x hasta obtener 2048 sitios. Para cada uno de esos tamaños se determinó el tiempo real de cómputo

a fin de encontrar la zona a partir de la cual se toma un valor aceptable y no exagerado, entre el tamaño de la red y el tiempo de cómputo, como se muestra en la figura 3.2.

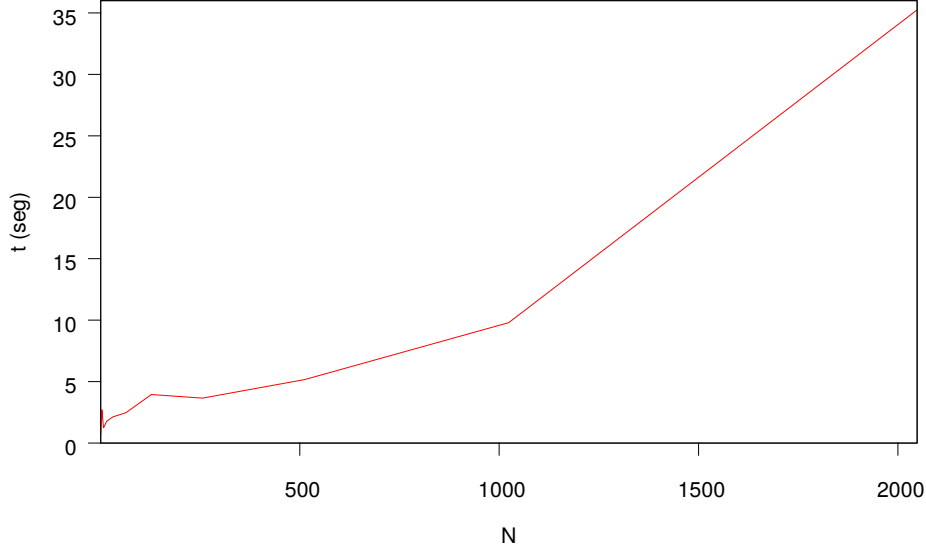


Figura 3.2: Tiempo de cómputo (t_c) para diferentes números (N) de átomos iguales, en el modelo unidimensional con condiciones de borde periódicas.

En esta figura se puede apreciar, que para $N \geq 100$ la relación entre tamaño del sistema y tiempo de cómputo va en aumento de manera no lineal, por lo que hemos escogido $N = 2048$, en los tipos de modelos estudiados, ya que este valor nos ofrece un tiempo de cómputo no tan elevado para comenzar con el análisis de este sistema.

Hamiltoniano de TB

El Hamiltoniano de TB que describe el sistema de la red lineal se puede escribir como:

$$H = t \sum_{i \neq j} C_i^\dagger C_j. \quad (3.1)$$

donde t representa la probabilidad de que un electrón realice un salto hacia el sitio más próximo (hopping), $C_i^\dagger$ y C_j son los operadores de creación y destrucción que representan la proyección de la energía de el i -ésimo sitio sobre el j -ésimo sitio, y la suma va sobre todos los sitios de la red, salvo los casos en que $i \neq j$.

Casos analizados en el modelo 1D

A continuación describiremos los cuatro casos que hemos estudiado para el modelo unidimensional, de acuerdo al tipo de adsorción que se realiza:

- Modelo 1D con sitios iguales (sin adsorción):

En este caso estudiamos una cadena de sitios iguales, sin modificar, para la cual la matriz Hamiltoniana sería:

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle = & \begin{array}{c|cccccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & \cdots & |N-1\rangle & |N\rangle \\ \hline \langle 1| & 0 & t & 0 & \cdots & 0 & t \\ \langle 2| & t & 0 & t & \cdots & 0 & 0 \\ \langle 3| & 0 & t & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \langle 4| & 0 & 0 & t & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \langle N-1| & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t \\ \langle N| & t & 0 & 0 & \cdots & t & 0 \end{array} \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

donde t representa la energía (ligada proporcionalmente a la probabilidad) que se tiene para realizar un salto a la vecindad (hopping). Se ha colocado en el N -ésimo término un valor diferente a cero e igual al hopping para simular condiciones de frontera periódica, ya que estaría en interacción con la posición 1.

- Modelo 1D con un átomo adsorbido:

Para simular este modelo, perturbamos la cadena de átomos iguales en una posición cualquiera “ i ”, donde esta perturbación viene dada por una energía E'_0 , donde $E'_0 = E_a - t$. E_a representa la energía del átomo adsorbido y E'_0 varía de : $\{0,5; \pm 1; +4\}$. Donde la diferencia con la matriz (3.2) está en la aparición de dicha energía E'_0 en la posición (i,i) de la matriz es decir, en el término de la diagonal correspondiente al sitio, como ejemplo, si el átomo adsorbido está en la posición 3 de la cadena con un valor de $E_a = 2,5$; se verá reflejado dicho valor de energía en la posición $(3,3)$ de la diagonal principal de la matriz (3.3).

$$\begin{array}{rcccccccc}
& |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & \dots & |N-2\rangle & |N-1\rangle & |N\rangle \\
\langle 1| & 0 & t & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & t \\
\langle 2| & t & 0 & t & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
\langle 3| & 0 & t & E'_0 & t & \dots & 0 & 0 & 0 \\
\langle H \rangle = \langle 4| & 0 & 0 & t & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
& \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\langle N-2| & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t & 0 \\
\langle N-1| & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t & 0 & t \\
\langle N| & t & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t & 0
\end{array} \quad (3.3)$$

- Modelo 1D con varios átomos adsorbidos:

La adsorción de varios átomos en la red, lo podemos clasificar en 2 categorías; según sea la distribución aleatoria o por un patrón de átomos adsorbidos.

- Adsorción de átomos con un patrón periódico:

En este caso, cambiamos la configuración del sistema, colocando adsorción de átomos solo en: (a) sitios pares ó (b) sitios impares de la cadena. Para el caso de los sitios pares, se obtiene una matriz Hamiltoniana de la forma:

$$\begin{array}{rcccccccc}
& |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & \dots & |N-2\rangle & |N-1\rangle & |N\rangle \\
\langle 1| & 0 & t & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & t \\
\langle 2| & t & E'_0 & t & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
\langle 3| & 0 & t & 0 & t & \dots & 0 & 0 & 0 \\
\langle H \rangle = \langle 4| & 0 & 0 & t & E'_0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
& \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\langle N-2| & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & E'_0 & t & 0 \\
\langle N-1| & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t & 0 & t \\
\langle N| & t & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t & E'_0
\end{array} \quad (3.4)$$

donde E'_0 representa la diferencia de energía del átomo adsorbido E_a y la energía “t” (que está ligada fuertemente a la probabilidad) de un electrón para realizar un salto hacia el sitio más próximo, (hopping). En el caso de estudiar la adsorción de átomos en posiciones, impares la matriz Hamiltoniana cambia en la posición de la energía de la diagonal principal, desplazandose hacia los valores impares de dicha diagonal, es decir posición (1,1), (3,3), (5,5), etc.

- Adsorción de átomos con patrón aleatorio:

En este caso simulamos una cadena de átomos en la cual se produce una adsorción de átomos de manera aleatoria. Para este tipo de adsorción, consideramos que la diferencia de los átomos adsorbidos podrán tener energías: (a) valores $[-1 \text{ ó } 1]$; (b) un rango de valores entre $[0 \text{ y } 1]$.

3.2.2. Modelo bidimensional

Sistema 2D sin átomos adsorbidos

En este modelo se usaron las siguientes condiciones:

- Condiciones de frontera periódica
- Tamaño de la red 50×50 átomos (2500 átomos)
- El Hamiltoniano del sistema cumple también con la ecuación 3.1, y la matriz Hamiltoniana para una red 3×3 será de la forma:

$$\langle H \rangle = \begin{array}{c|cccccccccc} & |0\rangle & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle & |8\rangle \\ \hline \langle 0| & 0 & t & t & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\ \langle 1| & t & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & t & 0 \\ \langle 2| & t & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & t \\ \langle 3| & t & 0 & 0 & 0 & t & t & t & 0 & 0 \\ \langle 4| & 0 & t & 0 & t & 0 & t & 0 & t & 0 \\ \langle 5| & 0 & 0 & t & t & t & 0 & 0 & 0 & t \\ \langle 6| & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & t \\ \langle 7| & 0 & t & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & t \\ \langle 8| & 0 & 0 & t & 0 & 0 & t & t & t & 0 \end{array} \quad (3.5)$$

el cual representa un Hamiltoniano para una configuración de 9 átomos, con condiciones de frontera periódicas.

3.2.3. Grafeno

Al igual que para los modelos anteriores, para el grafeno se utilizaron las siguientes condiciones:

- Condiciones de frontera periódicas.
- Tamaño de la red es de 5000 y 20000 sitios.
- El hamiltoniano del sistema está compuesto por dos subredes triangulares intercaladas entre si que forman un hexagono (ver figura 3.3).

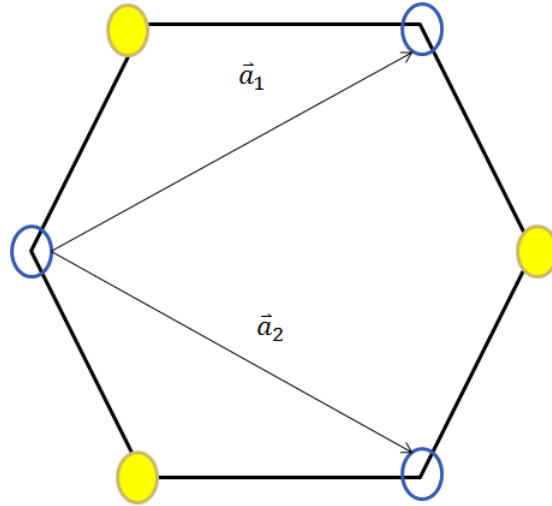


Figura 3.3: Composición del grafeno a partir de la superposición de dos subredes triangulares: subred círculos vacíos y subred de círculos llenos.

Casos analizados para el grafeno:

- **Grafeno puro:** Se realiza el análisis del código desarrollado para generar la densidad de estados experimental del grafeno y ser comparada la obtenida con la teórica.
- **Grafeno con átomos adsorbidos de patrón regular:** Se analiza la estructura de grafeno con átomos adsorbidos en un patrón definido de sitios en sub-redes distintas, para energía de átomos adsorbidos $E'_0 = -2,0; -0,7$; donde E'_0 es la diferencia de energía entre el átomo adsorbido y la energía propia del átomo de la red, en este caso de carbono.
- **Grafeno con átomos adsorbidos de patrón aleatorio con distintos porcentajes de adsorción:** Se hace el análisis de la red de grafeno colocando átomos adsorbidos de forma aleatoria en la red, variando el porcentaje de adsorción de átomos (20 %, 40 %, 60 % y 80 %). Adicionalmente a la variación del porcentaje

de átomos adsorbidos, las energías de los átomos las hicimos variar entre 2 valores $E'_0 = +1,0$ y $E'_0 = -1,0$ de forma aleatoria.

3.3. Diagonalización del Hamiltoniano de TB

En esta sección explicaremos los pasos realizados para la diagonalización analítica y numérica del Hamiltoniano TB en cada un de los modelos estudiados.

3.3.1. Diagonalización para el modelo unidimensional

Dada una matriz del tipo (3.5), donde la matriz representa una cadena de N átomos con condiciones de borde periódicas sin adsorción de átomos:

$$\begin{array}{rcccl}
 & & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & \cdots & |N-2\rangle & |N-1\rangle & |N\rangle \\
 \langle 1| & & 0 & t & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & t \\
 \langle 2| & & t & 0 & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 3| & & 0 & t & 0 & t & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle H \rangle = \langle 4| & & 0 & 0 & t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \langle N-2| & & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & 0 \\
 \langle N-1| & & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & t & 0 & t \\
 \langle N| & & t & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t & 0
 \end{array} \quad (3.6)$$

■ Diagonalización analítica:

Haciendo un desarrollo analítico ¹ de la matriz (3.6), hemos obtenido:

$$E = E_0 + 2t \cos(ka), \quad (3.7)$$

donde E son los autovalores de la matriz Hamiltoniana, E_0 la energía propia del sitio en la posición estudiada, t la energía que siente el sitio debido a sus vecinos inmediatos, “ a ” la separación entre sitios, con $k = \frac{2n\pi}{N}$, $n = 1, 2, \dots, N$ y N el numero de sitios del sistema.

¹El procedimiento en detalle se muestra en el apéndice A

Estos autovalores obtenidos, al combinarlos con la ecuación de densidad de estados (ecuación 2.30), obtenemos la expresión (3.8), que representaría la densidad de estados de un cadena de átomos iguales.

$$D(E) = \frac{4}{|\sqrt{4t^2 - E^2}|}. \quad (3.8)$$

■ Diagonalización numérica:

Para representar el sistema 1D con interacción entre sus primeros vecinos, se utiliza una matriz cuadrada y simétrica, en la cual cada elemento representa la energía que siente un sitio en esa posición, debido a la interacción entre sus primeros vecinos. Se desarrolla un software representando la matriz con las características antes mencionadas, similar a la matriz (3.6).

Inicialmente se define el tamaño del sistema “n”, seguido a esto se genera la matriz Hamiltoniana del tipo matriz (3.2) cuando se tiene sistema puro, matriz (3.3) cuando hay 1 átomo adsorbido y matriz (3.4) cuando hay adsorción con periodicidad. En las matrices aparecen diagonales, con patrones similares, ya que la matriz Hamiltoniana del sistema debe ser simétrica.

Se desarrolla un código para usar LAPACK, a partir del cual se obtienen los autovalores y autovectores de la matriz Hamiltoniana del sistema. Ya que cada columna de la matriz es un vector diferente, para realizar la diagonalización, se debe llevar la representación matricial del hamiltoniano a una representación vectorial, dicho procedimiento se lleva a cabo con un cambio de índices de la forma ecuación (3.8), de tal forma que el nuevo arreglo es tomado como el vector de tamaño $n \times n$ el cual será diagonalizado mediante la subrutina LAPACK.

$$h = (n \times i) + j. \quad (3.9)$$

Finalmente, en el código desarrollado se toma la representación vectorial del Hamiltoniano del sistema, y se hace el llamado de la subrutina que tendrá como resultado un archivo con los autovalores y otro archivo donde se generan autovalores

y autovectores del sistema.

Por ejemplo, al tener un sistema 1D de 3 sitios, se genera una matriz Hamiltoniana TB (3x3) matriz (3.7), siendo simulada en el programa mediante un arreglo bidimensional.

$$\langle H \rangle = \begin{array}{c|ccc} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle \\ \hline \langle 1| & 0 & t & 0 \\ \langle 2| & t & 0 & t \\ \langle 3| & 0 & t & 0 \end{array}, \quad (3.10)$$

donde, su base es $n = 3$, de manera que podríamos aplicar el cambio de la siguiente forma:

$$(3 \times i) + j, \quad (3.11)$$

y siguiendo dicho cambio al tomar la coordenada $(0, 0)$, $(0, 1)$ y $(0, 2)$:

$$\begin{array}{lll} (3 \times 0) + 0 = 0 & \longrightarrow & H_0 = 0 \\ (3 \times 0) + 1 = 1 & \longrightarrow & H_1 = t \\ (3 \times 0) + 2 = 2 & \longrightarrow & H_2 = 0 \\ \vdots & & \vdots \\ (3 \times 2) + 2 = 8 & \longrightarrow & H_8 = 0, \end{array}$$

Generando como resultado al completar todas las coordenadas un vector de la forma:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ t \\ 0 \\ t \\ 0 \\ t \\ 0 \\ t \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

Lo que nos lleva finalmente un vector de 9 términos ó coordenadas; luego de este cambio de índices, se realiza el llamado de la función de LAPACK para diagonalizar.

El comando usado es: `dsyev_(&jobz, &uplo, &n, h, &n, e, work, &lwork, &info)`

Finalmente el programa arroja como resultado un archivo con los autovalores de la matriz colocados en orden ascendente (menor a mayor) y opcionalmente otro archivo donde se arrojan los autovalores y autovectores ordenados.

3.3.2. Diagonalización para un modelo bidimensional

- Diagonalización numérica:

Para la diagonalización numérica en 2D, en el software que hemos desarrollado, se simula una configuración de sitios con dos coordenadas espaciales figura (3.4), cada coordenada puede ser representada con un índice en un arreglo bidimensional. En el código cada coordenada debe tener un índice diferente, podemos realizar el cambio de 2 índices a 1, de esta manera llevar nuestra representación a un solo parámetro; de esta manera se simplifica el sistema de dos coordenadas (espaciales) a una sola.

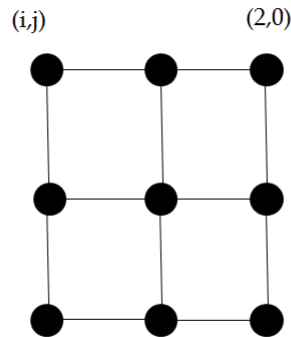


Figura 3.4: Modelo bidimensional para 3×3 átomos idénticos

Tomando una red 3×3 (ver figura 3.4) podríamos implementar un cambio de índices realizándolo en el procedimiento 1D, de manera que podremos pasar de unas coordenadas $(i,j) \rightarrow h$, sabiendo que la red tiene base $n=3$.

$$h = (n \times j) + i \quad (3.13)$$

En este caso obtendríamos:

$$\begin{array}{lll} (3 \times 0) + 0 = 0 & \longrightarrow & (0, 0) = 0 \\ (3 \times 0) + 1 = 1 & \longrightarrow & (1, 0) = 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (3 \times 2) + 2 = 8 & \longrightarrow & (2, 2) = 8 \end{array}$$

Llevando a una representación vectorial donde los nuevos índices de cada sitio son de la forma:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Acotando que este vector representado es para indicar las posiciones nuevas. Una vez cambiada la representación se realiza la matriz TB, y ya que se tiene ahora un vector de 9 sitios, recordando que tomamos condiciones de borde periódicas, esto nos genera una matriz TB 9×9 de la forma:

$$\begin{array}{c}
\langle H \rangle = \begin{array}{c|cccccccccc}
& |0\rangle & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & |5\rangle & |6\rangle & |7\rangle & |8\rangle \\
\hline
\langle 0| & 0 & t & t & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 \\
\langle 1| & t & 0 & t & 0 & t & 0 & 0 & t & 0 \\
\langle 2| & t & t & 0 & 0 & 0 & t & 0 & 0 & t \\
\langle 3| & t & 0 & 0 & 0 & t & t & t & 0 & 0 \\
\langle 4| & 0 & t & 0 & t & 0 & t & 0 & t & 0 \\
\langle 5| & 0 & 0 & t & t & t & 0 & 0 & 0 & t \\
\langle 6| & t & 0 & 0 & t & 0 & 0 & 0 & t & t \\
\langle 7| & 0 & t & 0 & 0 & t & 0 & t & 0 & t \\
\langle 8| & 0 & 0 & t & 0 & 0 & t & t & t & 0
\end{array}
\end{array} \quad (3.15)$$

Para lograr la diagonalización en este caso notamos que en las diagonales existen patrones definidos. Este comportamiento es el que debemos simular en el programa para luego poder diagonalizar este nuevo sistema².

Con un modelo bidimensional se puede realizar una variación, de manera de obtener dos subredes dentro de la configuración, esto nos dá la representación al variar solo los elementos de una de esas subredes, como si se cambiaran los elementos pares o impares de la red original ver figura (3.5).

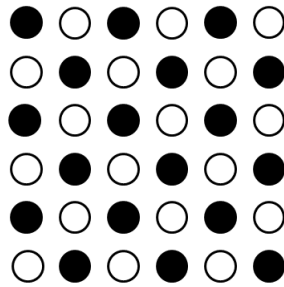


Figura 3.5: Red modificada bidimensional a 2 subredes, para simular posiciones pares e impares.

²Estudio de una red 4x4 en el apendice D

3.3.3. Diagonalización del Hamiltoniano de TB para el Grafeno

■ Diagonalización analítica:

Para la representación del grafeno, utilizamos una red tipo panal como se muestra en la figura (2.6). A continuación presentamos los pasos intermedios para la obtención de autovalores de este modelo; partiendo de las coordenadas en la horizontal y vertical de cada una de los átomos (ver figura (3.6)):

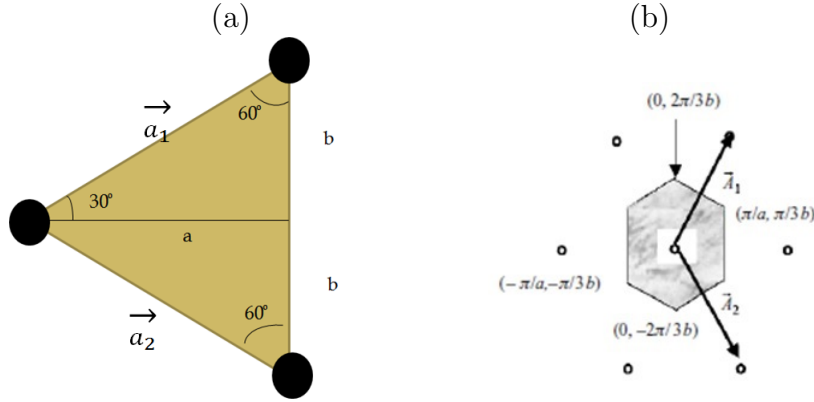


Figura 3.6: Representación de (a) la celda unitaria del grafeno y (b) su zona de Brillouin.

$$\begin{aligned}\hat{X} : X_1 &= 0, X_2 = a, X_3 = a. \\ \hat{Y} : Y_1 &= 0, Y_2 = b, Y_3 = -b.\end{aligned}$$

De manera que su centro de masa en la horizontal "a₀" y la altura "b" vienen dadas por:

$$X_{cm} = a_0 = \frac{0 + a + a}{3} = \frac{2a}{3} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{a_0\sqrt{3}}{2}.$$

De forma tal que los vectores directores $\vec{A}_1$ y $\vec{A}_2$ pertenecientes a la zona de Brillouin están definidos por:

$$\Rightarrow \quad \vec{A}_1 = \left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{x} + \left(\frac{\pi}{b}\right)\hat{y}. \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow \quad \vec{A}_2 = \left(\frac{\pi}{a}\right) \hat{x} - \left(\frac{\pi}{b}\right) \hat{y}. \quad (3.17)$$

De esta manera se puede obtener el Hamiltoniano del sistema:

$$\begin{aligned} [h(\vec{k})] &= \begin{pmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Resultando:

$$[h(\vec{k})] = \begin{pmatrix} 0 & -t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \\ -t - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

donde al renombrar $h_0 = -t(1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b))$.

Se obtendrán los autovalores a partir de:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & h_0 \\ h_0^* & -\lambda \end{pmatrix} = 0, \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow E = \pm |h_0|,$$

de manera que finalmente los autovalores de energía se pueden escribir como³:

$$E = \pm t \sqrt{[1 + 4\cos(k_y b)\cos(k_x a) + 4\cos^2(k_y b)]}. \quad (3.21)$$

■ Diagonalización numérica:

Para la diagonalización numérica se toman dos subredes triangulares (figura 3.6) intercaladas entre si, tal que forman un hexagono como se muestra en la figura(3.3):

³Se puede observar el desarrollo completo en en apéndice C

Para esto en el código consideramos la interacción entre los sitios de una subred con interacciones cruzadas de la otra subred.

De manera similar a los casos anteriores se desarrolla este sistema con una configuración de índices espaciales (como en el caso del arreglo bidimensional de dos índices), a una representación simplificada de 1 solo índice para luego tomar las interacciones con sus vecinos de la otra subred.

Para generar una configuración periódica con átomos pares é impares, se lleva a cabo dopando una de las subredes triangulares usadas para generar la estructura tipo panal del grafeno (ver figura 3.7).

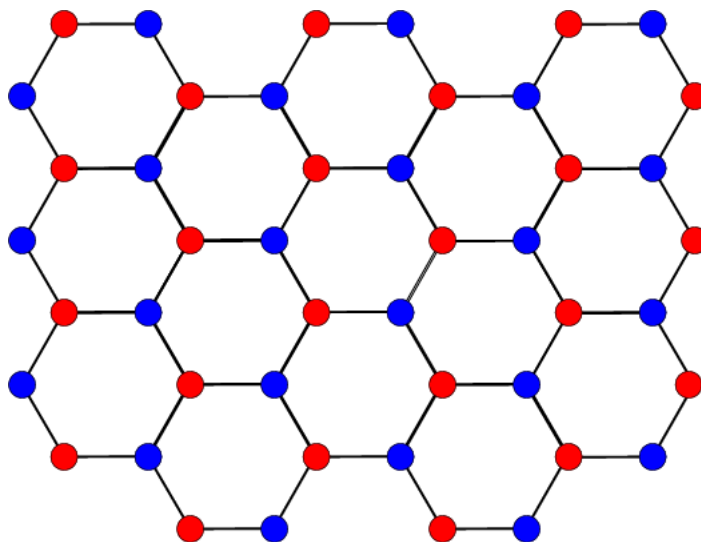


Figura 3.7: Red de grafeno compuesta por 2 subredes triangulares para simular sitios pares (subred A = sitio rojo) e impares (subred B = sitio azul)

3.4. Cálculo de la Densidad de Estados (DOS)

El cálculo de la densidad de estados (de sus siglas en inglés: Density Of States), se realizará, a partir de un histograma de autovalores del sistema, donde se grafica la frecuencia de aparición de energías categorizadas de acuerdo a intervalos de energía que denominamos *clase* (ver figura 3.8). La cantidad de intervalos de energía o clases están en el orden de 40 a 80. Este procedimiento nos permite determinar la distribución de autovalores, así

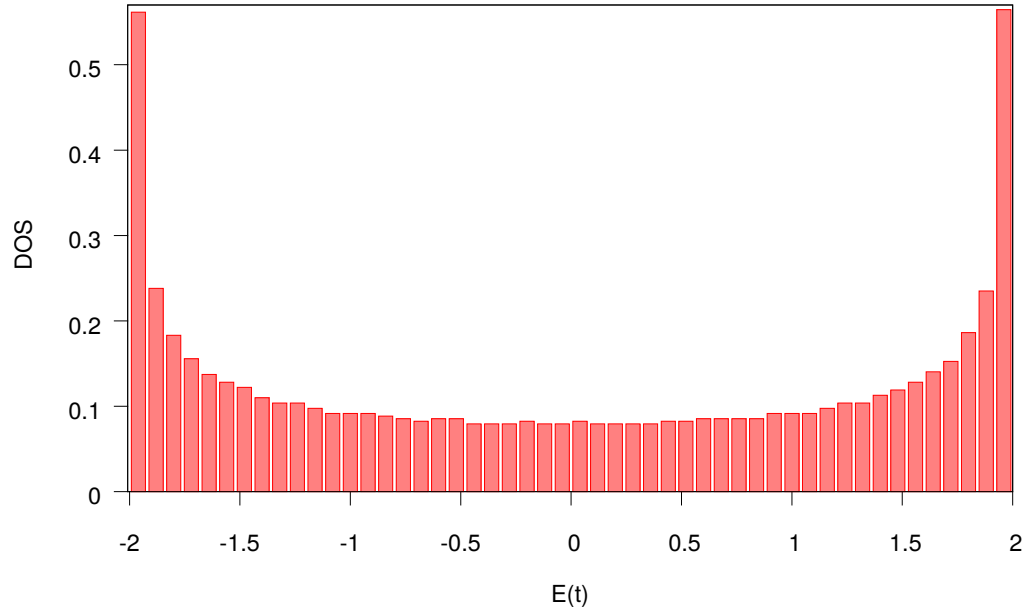


Figura 3.8: Frecuencia de aparición de los autovalores $(E(t)/t)$, para un modelo unidimensional con $N = 2048$ sitios con átomos iguales y condiciones de borde periódicas

como la tendencia del espectro de energía.

La densidad de estados, a parte del comportamiento del espectro, nos permite obtener el grado de homogeneidad, o en contraposición, grado de variabilidad, así como la dispersión de todos los valores de energía del sistema. A veces es posible no encontrar tendencia alguna en este histograma de frecuencia. El análisis de las tendencias de las variaciones globales del histograma, es equivalente al comportamiento de la densidad de estados del sistema (figura 3.9).

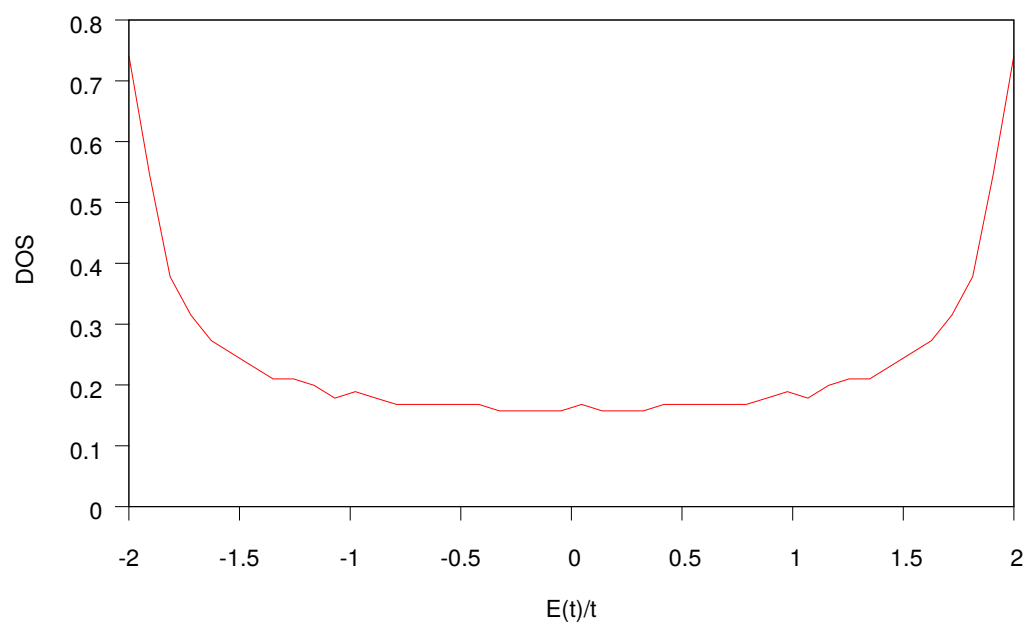


Figura 3.9: Densidad de estados (de sus siglas en ingles: Density of States), para un modelo unidimensional con $N = 2048$ sitios con átomos iguales, condiciones de borde periódicas.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Modelo unidimensional

En esta sección mostraremos los resultados correspondientes a las diferentes pruebas que se realizaron para una cadena de $N = 2048$ sitios que se especifican a continuación.

4.1.1. Cadena de átomos

Al diagonalizar la matriz Hamiltoniana que representa la cadena de átomos, se obtuvo una densidad de estados como se muestra en la figura 4.2(a), donde se observa que la mayor densidad de estados se aloja en los valores extremos de la gráfica, lo que nos indica que los estados mas accesibles del sistema son los asociados a las energías: $E(t) = -2$ y $E(t) = 2$; la densidad de estados obtenida numéricamente para una cadena de $N = 2048$ sitios, se ajusta al valor teórico representado en la ecuación (3.8).

4.1.2. Cadena de átomos con átomos adsorbidos de diferente energías

Cadena con un solo átomo adsorbido

En el caso en que la cadena solo adsorbe un átomo, (en este caso lo hemos ubicado en el sitio 1024), con energía $E'_0 = -1$ (ver figura 4.2 (b)), se genera un evidente desplazamiento de la densidad de estados hacia la izquierda obteniendose valores de energía mas desplazados hacia los negativos. De igual forma ocurre cuando se coloca el átomo adsorbido con energía $+1$ (figura 4.2 (c)), solo que en este caso ocurre el desplazamiento de la densidad de estados hacia la derecha. Esto nos indica que la densidad de estados esta fuertemente relacionada con el valor del átomo adsorbido.

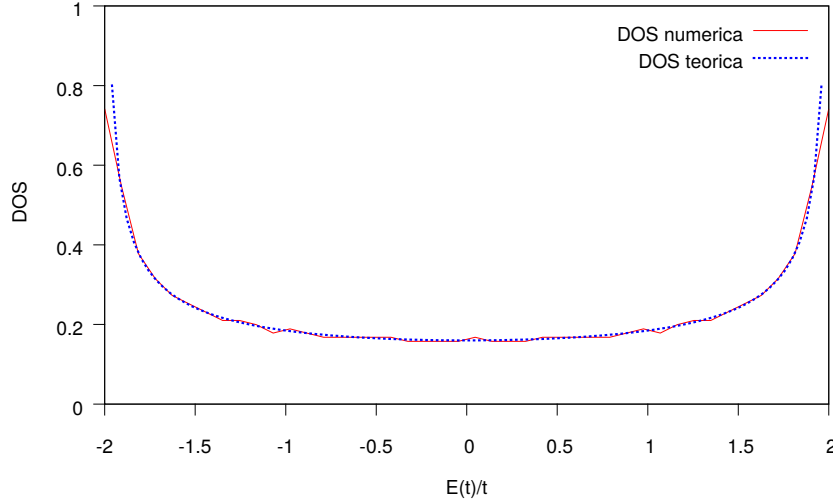


Figura 4.1: Densidad de estados (DOS), para modelo unidimensional con $N = 2048$ átomos iguales y condiciones de borde periódicas: Teórica (línea punteada) y numérica (línea continua).

Cadena con átomos adsorbidos en posiciones pares o impares

Al adsorber en la red un conjunto de átomos de energías diferentes, cuya distribución sobre la red es en posiciones pares ó impares se encontraron densidades de estados de energía con patrones similares (ver figura 4.3). En estas figuras se observa una "banda prohibida de energía" o gap, donde el ancho de cada gap generado, es en promedio al valor de la energía de un átomo adsorbido $E'_0 = 0,5$.

Cadena de átomos adsorbidos en posiciones aleatorias

Cuando los átomos adsorbidos por la red forman un patrón aleatorio (con energía entre $E'_0 = -1$ ó $E'_0 = 1$) obtenemos que la distribución de la densidad de energía cambia totalmente (ver figura 4.4) respecto a las distribuciones observadas en los otros casos (ver figura 4.2 y 4.3). Así mismo se observa que la densidad de estados es mínima para valores de $E'_0 = 1$ y -1 . Para el caso en que las energías de los átomos adsorbidos, del patrón aleatorio, fueron $E'_0 = 0$ y $E'_0 = 1$, la densidad de estados (figura 4.4 (b)) podría interpretarse como la superposición entre las densidades de estado de la cadena de un átomo con un solo átomo adsorbido de $E'_0 = 0,5$ con la cadena de un átomo adsorbido de $E'_0 = -0,5$ (figura 4.2 (b) y (c)). La curva en la zona intermedia de la figura no es suave, debido probablemente a la cantidad de átomos adsorbidos que genera la irregularidad en la densidad de estados.

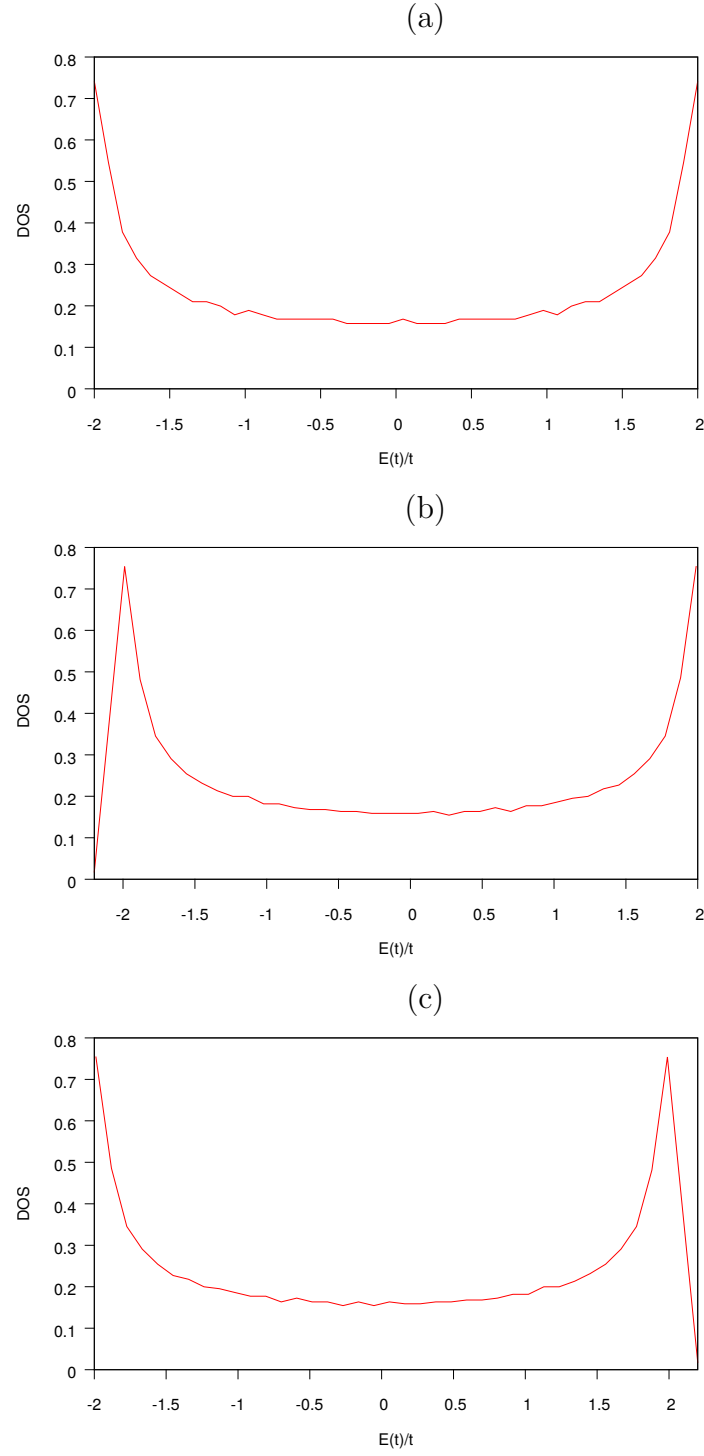


Figura 4.2: Densidad de estados para cadena de $N = 2048$ sitios y condiciones de borde periódicas con: (a) átomos iguales , (b) con 1 átomo adsorbido de energía $E'_0 = -0,5$ y (c) $E'_0 = 0,5$.

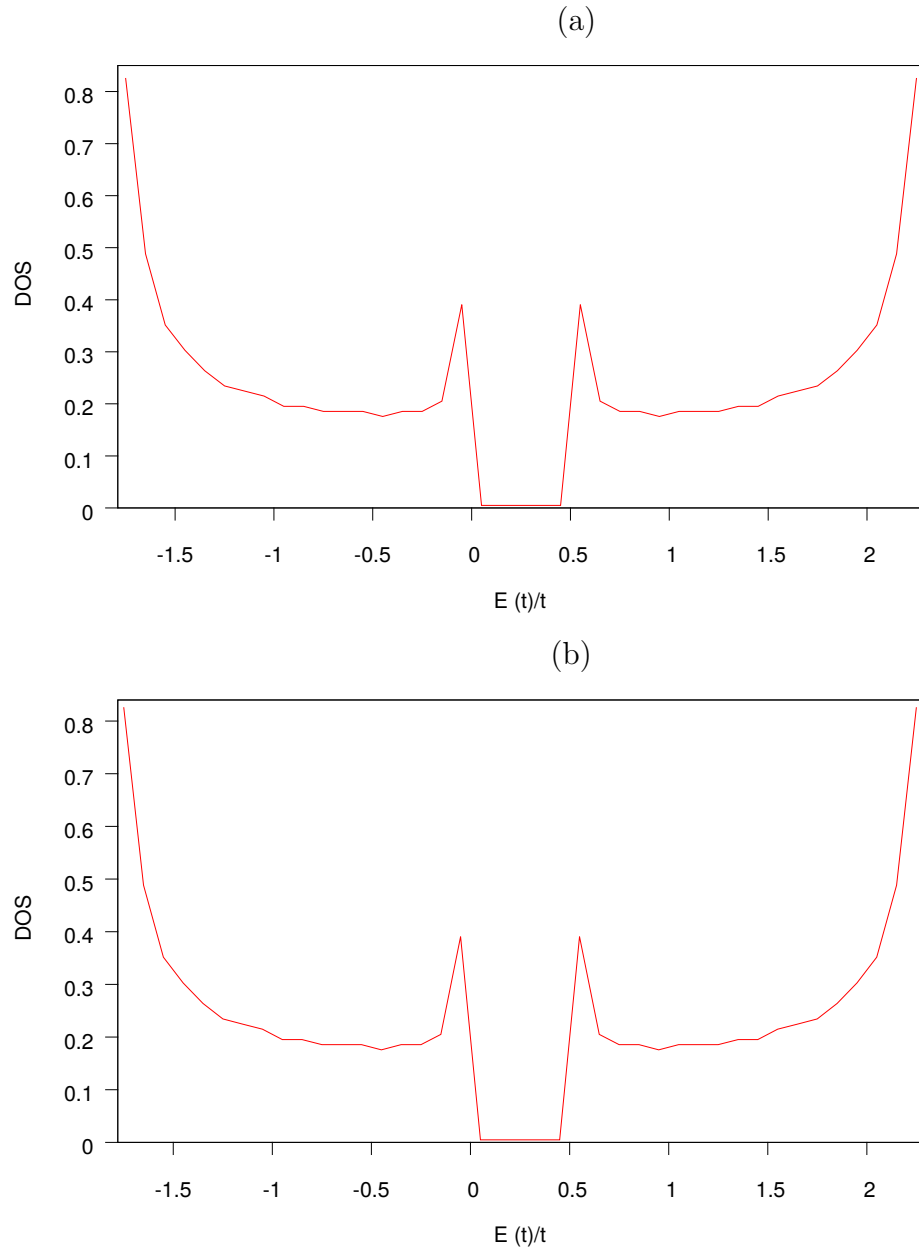


Figura 4.3: Densidad de estados (DOS) para modelo unidimensional de $N = 2.048$ sitios y condiciones de borde periódicas con 1024 átomos adsorbidos de energía $E'_0 = 0,5$ en posiciones: (a) impares, (b) pares.

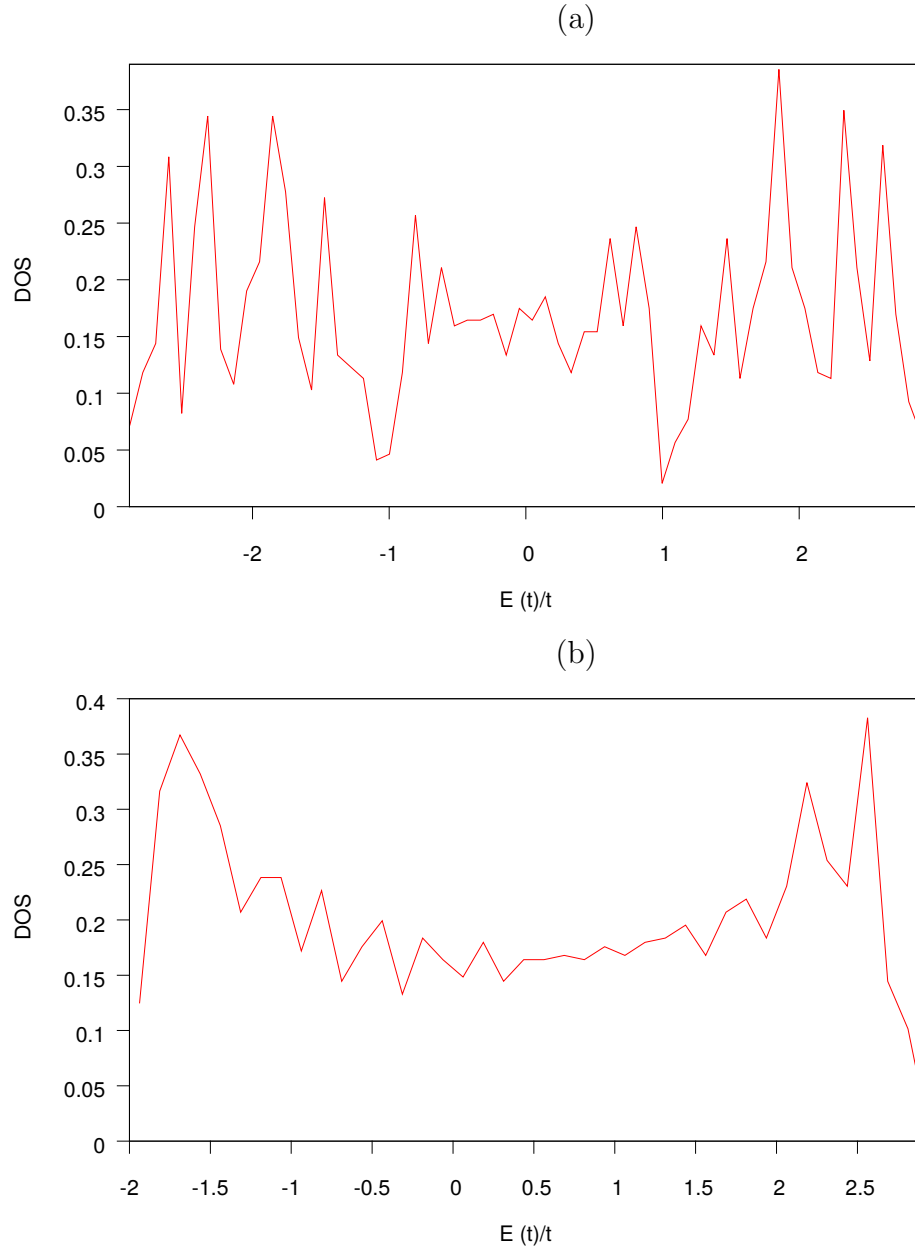


Figura 4.4: Densidad de estados para cadena con $N = 2048$ sitios, 40 % de átomos adsorbidos y con energías: (a) $E'_0 = 1$ ó -1 y (b) $E'_0 = (0 \text{ ó } -1)$.

4.2. Grafeno

Al igual que el en caso unidimensional, para el grafeno, hacemos el estudio de la densidad de estados para diferentes casos: grafeno puro, grafeno con adsorción de átomos con patrón definido (adsorción en sitios pares o impares) y adsorción de átomos con patrón aleatorio, dichos casos serán discutidos a continuación.

4.2.1. Grafeno puro

En este caso se hicieron pruebas con una estructura de 5000 y 20000 átomos. En la figura 4.5 mostramos los resultados encontrándose que los resultados numéricos, coinciden con los valores propuestos por Castro Neto [1] y Das Sarma[2]. Este resultado es muy importante ya que nos permite validar favorablemente el software desarrollado.

4.2.2. Grafeno con átomos adsorbidos

Patrón de átomos adsorbidos en sitios pares o impares con $E'_0 = -2,0$

Para modificar la red de grafeno y lograr colocar átomos en posiciones pares o impares, la estrategia utilizada consistió en dopar una sola subred con átomos adsorbidos, y la otra subred manteniendola sin dopar (ver fig 3.7) y , de esta manera, generar la forma alternada de la adsorción de átomos. En estos casos se pudo observar la aparición de una banda no permitida de energía (gap), cuyo un ancho es aproximado al del valor del átomo adsorbido (ver fig 4.6). Se puede observar, que uno de los extremos del gap es equivalente al de la energía central en la configuración de grafeno puro y el otro extremo del gap en el valor del átomo adsorbido. Con lo que podemos evidenciar la forma en que este tipo de patrón de adsorción, modifica la DOS.

Patrón de átomos adsorbidos en sub-redes diferentes con $E'_0 = -0,7$

Al igual que la subsección anterior, se realizó el la modificación de una de las subredes a la vez, pero a diferencia del caso anterior, en este caso el valor del átomo adsorbido fue de $E'_0 = -0,7$. En este caso también observamos la aparición de un gap de energía con un ancho del valor de los átomos adsorbidos ($E'_0 = -0,7$) manteniendose como antes parte del comportamiento original de la densidad de estados del grafeno. Como en el caso anterior, uno de los extremos del gap de energía aparece en el centro original de la estructura ($E'_0 = -0,0$) y el otro extremo de la barrera el valor de los átomos adsorbidos ($E'_0 = -0,7$), de igual forma dejando un desplazamiento de la gráfica en dirección de las

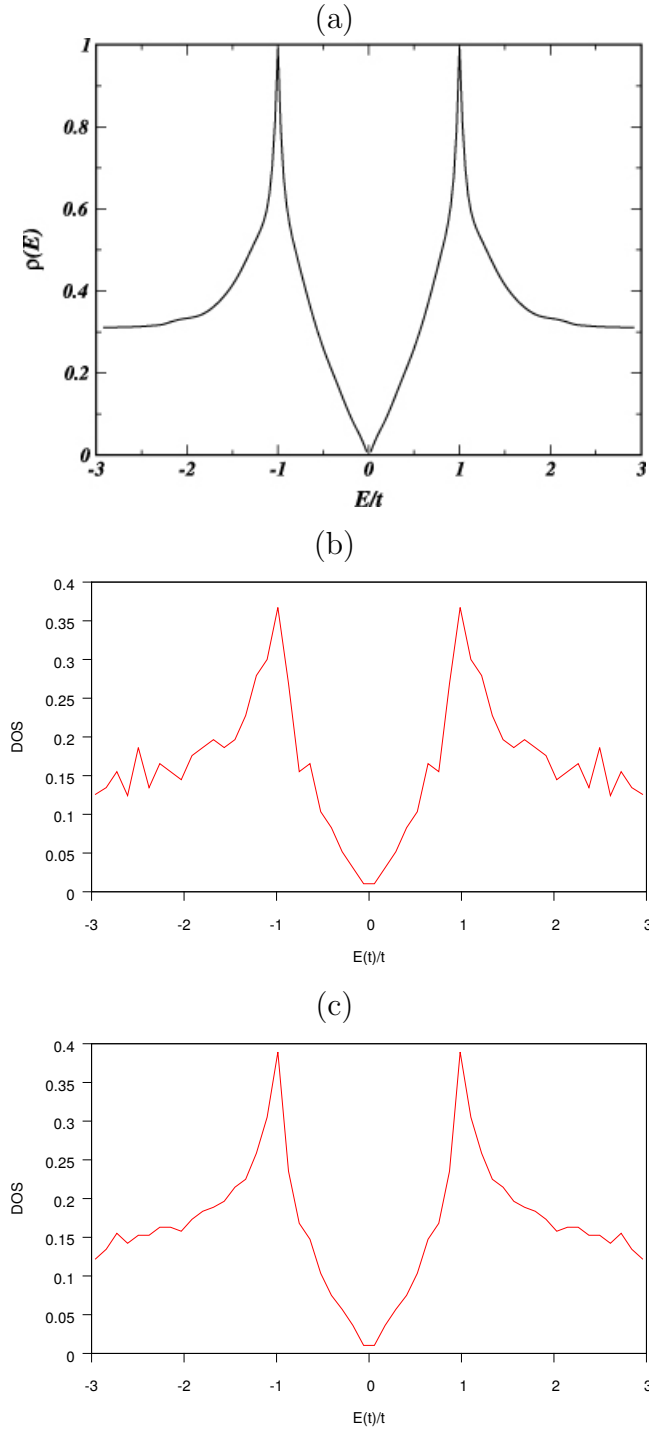


Figura 4.5: Resultados de la red de grafeno: (a) encontrada por Castro Neto y colaboradores [1], Das Sarma[2] y nuestros resultados usando (b) con $N = 5000$ y (c) 20000 sitios iguales.

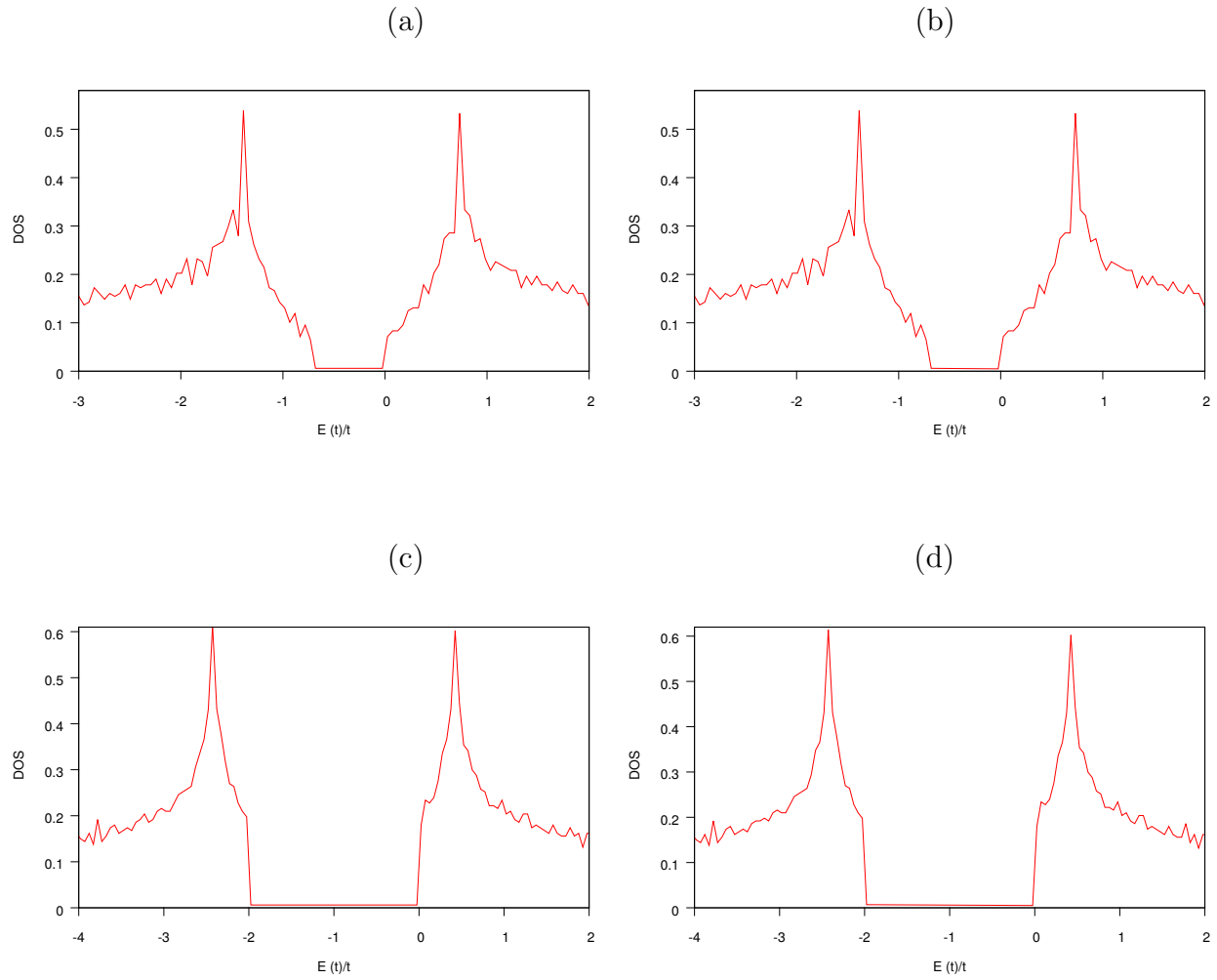


Figura 4.6: Red de grafeno con 20000 sitios y 10000 átomos adsorbidos con: 1) energía $E'_0 = -0,7$ en posiciones: (a) pares e (b) impares; y 2) energías $E'_0 = -2,0$ en posiciones: (c) pares e (d) impares

energías de los átomos adsorbidos.

4.2.3. Grafeno con diferentes porcentajes de átomos adsorbidos

Para esta sección se decidió trabajar por separado átomos adsorbidos aleatoriamente de energía $E'_0 = 1$ y de energías $E'_0 = \{-1, 0, +1\}$.

Patrón aleatorio de 20000 sitios y átomos adsorbidos con $E'_0 = 1$

En el caso en que la red de grafeno adsorbió átomos adsorbidos en diferentes posiciones, de forma aleatoria, y con energía $E'_0 = 1$, se observa en la densidad de estados que la posición del mínimo de probabilidad (puntos de Dirac) se desplaza, mientras que los máximos de probabilidad (singulariad de Van Hove) también se desplazan y su altura cambia un poco. Cuando aumentamos el porcentaje de átomos adsorbidos (ver fig4.7) el mínimo de probabilidad se desplaza hacia los valores positivos, debido al incremento de energía que generan estos átomos adsorbidos.

Para algunos porcentajes de átomos adsorbidos parece estar disminuyendo las singularidades de Van Hove (picos en la DOS), sin embargo, este resultado no es concluyente ya que no se ve que se mantenga esa proporcionalidad. Pruebas posteriores, con un número de sitios en la red de grafeno, nos podrían dar resultados mas concluyentes.

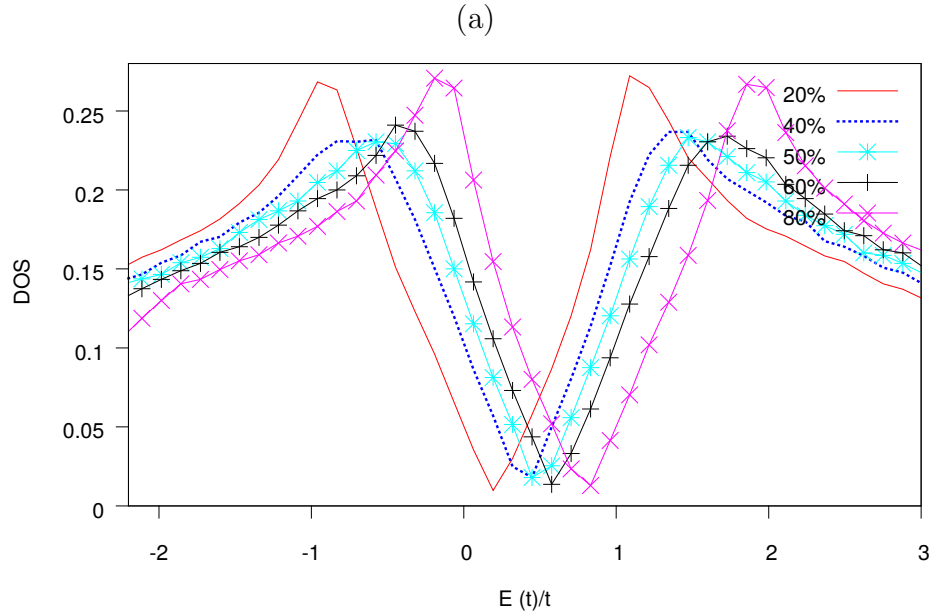


Figura 4.7: Red de Grafeno de $N = 20.000$ sitios, considerando diferentes porcentajes de átomos adsorbidos con $E'_0 = 1$), distribuidos aleatoria y uniformemente sobre la red: 20 % (línea continua), 40 % (línea punteada), 50 % (línea con *) 60 % (línea con +), 80 % (línea con $\times$)

Patrón aleatorio con 20000 sitios y átomos adsorbidos con $E'_0 = \{-1, 0, +1\}$ escogidos aleatoriamente

En este caso la densidad de estados del grafeno no se desplaza lateralmente lo cual era de esperarse ya que las energías adsorbidas por el sistema son simétricas alrededor de cero y producen cero desplazamiento en energías. Por otra parte, tenemos que a mayor porcentaje de átomos adsorbidos, comienza a disminuir considerablemente la altura de los máximos de probabilidad (singularidad de Van Hove). Lo cual representa una disminución de probabilidad de encontrar el sistema en esos puntos de energía, a la vez que aumenta la probabilidad de encontrar las configuraciones con $E_0 = 0$ (puntos de Dirac).

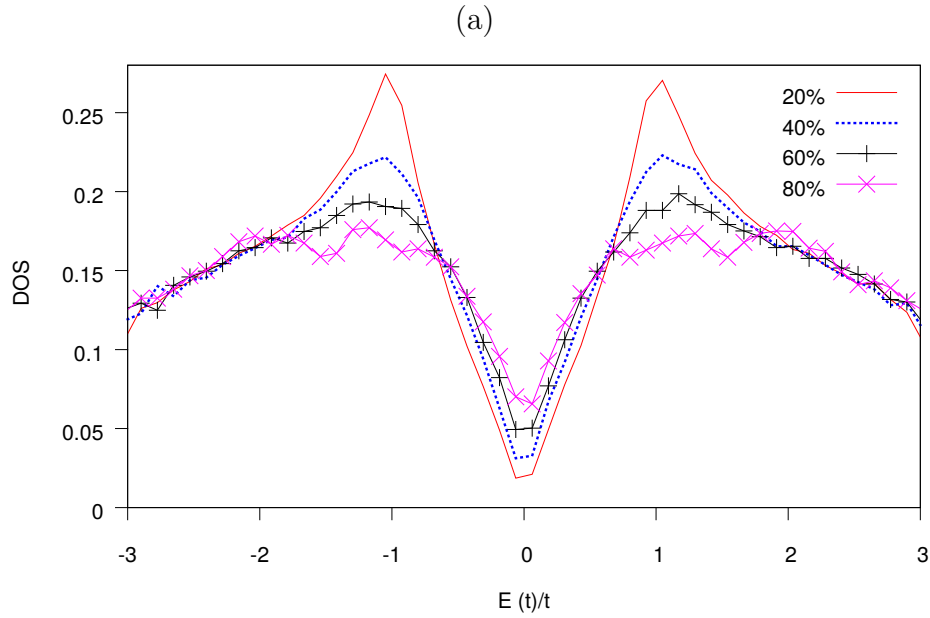


Figura 4.8: Red de Grafeno de $N = 20000$ sitios considerando diferentes porcentajes de átomos adsorbidos, distribuidos aleatoria y uniformemente sobre la red: 20 % (línea continua), 40 % (línea punteada), 60 % (línea con +), 80 % (línea con $\times$). En este caso, los valores de energía de los átomos adsorbidos son aleatorios entre $E'_0 = 1$ y $E'_0 = -1$

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado numéricamente la densidad de estados (DOS) de una cadena de $N = 2048$ átomos, así como la estructura del grafeno de $N = 20000$ sitios en la red, las conclusiones más importantes a las que se ha llegado son:

- Se logró reproducir numéricamente la densidad de estados del grafeno, la cual coincidió con la encontrada por Castro Neto y colaboradores [1], también usada por Das Sarma y colaboradores [2]. Se evidenció que mientras mayor es la cantidad de átomos en la red ó sitios la comparación con el valor teórico resulta mejor.
 - Se encontró que la existencia de átomos adsorbidos de forma periódica en sitios pares ó impares, es equivalente, ya que genera la misma densidad de estados (DOS), resultado que es esperado, ya que el Hamiltiano del sistema debe cumplir con el operador de traslación, y por lo tanto, se estaría trasladando la posición de la subred que tiene adsorción de átomos.
 - Pudimos comprobar que cuando ocurre adsorción de átomos de forma periódica en la estructura del grafeno, así como en una cadena de átomos, se genera un gap de energía, y el ancho de este gap depende del valor de las energías de los átomos en adsorción. A pesar del gap generado la forma general de la DOS del grafeno no varía, específicamente, se mantiene la forma de los máximos de probabilidad (singularidades de Van Hove).
 - Encontramos que cuando la adsorción de átomos de igual energía se realiza de forma aleatoria, el mínimo de probabilidad de la densidad de estados se ve desplazada lateralmente, probablemente se deba al aumento de energía en el sistema, producido por los átomos adsorbidos. Este valor de desplazamiento de la densidad de estados
-

está íntimamente relacionado con el valor y el porcentaje de átomos adsorbidos por el grafeno.

- Para los casos en que se tienen valores positivos y negativos de adsorción de átomos, se observa una deformación (pérdida) de la forma de la DOS del grafeno, la cual es más evidente a medida que se aumenta el número de átomos.
 - Un aumento en el número de iteraciones para mejorar la calidad del resultado y el tiempo de cómputo no es lineal, por lo que la tasa de aumento en el tiempo de cómputo aumenta exponencialmente con el aumento del número de iteraciones.
 - Como hecho interesante, este estudio fue realizado con los autovalores del sistema obtenidos mediante la diagonalización exacta del Hamiltoniano, pero el software desarrollado también puede ser modificado para que nos arroje como resultado los autovectores, que es de gran importancia para encontrar varias cantidades termodinámicas y describir el sistema, no solamente la densidad de estados, esto puede ser base para mayor estudio a futuro de las propiedades electrónicas y termodinámicas del grafeno.
-

Apéndice A

Aproximación de TB en 1D con un átomo en zona de Brillouin

Comenzamos tomando una cadena infinita de átomos iguales separadas por una distancia “a” igual entre cada uno de los sitios figura A.1

Partiendo de la ecuación de autovalores y autovectores: $E(\phi_0) = [h(\vec{k})](\phi_0)$,

donde

$$[h(\vec{k})] = \sum_m [H_{nm}] e^{i\vec{k} \cdot (d_m - d_n)}, \quad (\text{A.1})$$

donde $E(\phi_0)$ es el autovalor energía y $[h(\vec{k})]$ sería nuestra matriz Hamiltoniano del sistema.

Para esta red, tenemos que su Hamiltoniano sería de la forma:

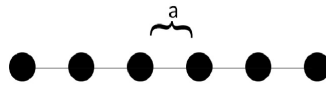


Figura A.1: Red 1-D de átomos idénticos.

$$\begin{array}{rcccccccc}
 & & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & \cdots & |N-1\rangle & |N\rangle \\
 \langle 1| & & E_0 & E_{ss} & 0 & 0 & \cdots & 0 & E_{ss} \\
 \langle 2| & & E_{ss} & E_0 & E_{ss} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle 3| & & 0 & E_{ss} & E_0 & E_{ss} & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle H \rangle = \langle 4| & & 0 & 0 & E_{ss} & E_0 & \vdots & 0 & 0 \\
 & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & E_{ss} & 0 \\
 \langle N-1| & & 0 & 0 & \vdots & \vdots & \vdots & E_0 & E_{ss} \\
 \langle N| & & E_{ss} & 0 & 0 & \cdots & \cdots & E_{ss} & E_0
 \end{array} \tag{A.2}$$

Donde $|N\rangle$ es la posición de cada sitio.

La matriz anterior también podría ser reescrita como:

$$\begin{array}{rcccccccc}
 & & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle & \cdots & |N-1\rangle & |N\rangle \\
 \langle 1| & & 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\
 \langle 2| & & 1 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle 3| & & 0 & 1 & 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\
 \langle H_\alpha \rangle = E_0 \mathbb{I} + E_{ss} \langle 4| & & 0 & 0 & 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\
 & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 1 & 0 \\
 \langle N-1| & & 0 & 0 & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & 1 \\
 \langle N| & & 1 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 1 & 0
 \end{array} \tag{A.3}$$

Así podremos observar claramente que la energía de interacción de un sitio será de la forma:

$$E_\alpha |N\rangle = E_0 \mathbb{I} + E_{ss}(|N-1\rangle + |N+1\rangle). \tag{A.4}$$

Para desarrollar esta expresión tomamos en cuenta que:

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_n e^{-ikan} |n\rangle. \quad (\text{A.5})$$

aplicamos a E_{ss} para simplificar las cuentas que es el término que se verá afectado por alguna perturbación en su vecindad.

$$E_{ss} |k\rangle = E_{ss} \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_n e^{-ikan} |n\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Debido a que los únicos dos términos que aportan a E_{ss} es los vecinos, esto será de la forma:

$$E_{ss} |k\rangle = E_{ss} \frac{1}{\sqrt{4}} e^{-ikan} (|n-1\rangle + |n+1\rangle). \quad (\text{A.7})$$

Al aplicar el operador de rotación e^{-ikan} a $|n\rangle$ resulta:

$$e^{-ikan} |n-1\rangle = e^{-ika(n-1)} |n\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Usando el último término en la ecuación de $E_{ss} |k\rangle$, nos queda de la forma:

$$E_{ss} |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} (e^{-ika(n-1)} + e^{-ika(n+1)}) |n\rangle. \quad (\text{A.9})$$

Al desarrollar obtenemos:

$$= \frac{1}{\sqrt{4}} e^{-ikan} (e^{ika} + e^{-ika}) |n\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Al devolver el cambio:

$$E_{ss} |k\rangle = 2\cos(ka) |k\rangle. \quad (\text{A.11})$$

Dejandonos:

$$E_\alpha = E_0\mathbb{I} + 2E_{ss}\cos(ka), \quad (\text{A.12})$$

donde $k_\alpha a = \alpha 2\pi/N$.

Ahora tomando en cuenta que para cada elemento de la matriz, la energía sería una función del sitio en sí y la interacción con sus vecinos inmediatos de manera que:

$$E\psi_n = E_0\psi_n + E_{ss}\psi_{n-1} + E_{ss}\psi_{n+1}, \quad (\text{A.13})$$

donde podremos plantear la siguiente solución $\psi_n = \psi_0 e^{ikna}$

Al aplicar la solución propuesta queda como resultado:

$$\begin{aligned} E\psi_0 e^{ikna} &= E_0\psi_0 e^{ikna} + E_{ss}\psi_0 e^{ika(n-1)} + E_{ss}\psi_0 e^{ika(n+1)}. \\ &= E_0\psi_0 e^{ikna} + E_{ss}\psi_0 (e^{ika(n-1)} e^{ika(n+1)}). \\ &= E_0\psi_0 e^{ikna} + E_{ss}\psi_0 e^{ikna} (e^{-ika} + e^{ika}). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Y recordando la siguiente propiedad del Coseno:

$$\cos(\alpha) = \frac{e^{-ika} + e^{ika}}{2}, \quad (\text{A.15})$$

podemos reescribir la expresión de la siguiente manera:

$$E\psi_0 = E_0 + 2E_{ss}\cos(ka). \quad (\text{A.16})$$

Apéndice B

Aproximación de TB en 1D con dos átomos en zona de Brillouin

La matriz hamiltoniana generada por esta configuración es:

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle = & \begin{array}{c|cccccc} & |1A\rangle & |1B\rangle & |2A\rangle & |2B\rangle & |3A\rangle & |3B\rangle & \dots \\ \hline \langle 1A| & E_0 & E_{ss} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \langle 1B| & E_{ss} & E_0 & E'_{ss} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \langle 2A| & 0 & E'_{ss} & E_0 & E_{ss} & 0 & 0 & \dots \\ \langle 2B| & 0 & 0 & E_{ss} & E_0 & E'_{ss} & 0 & \vdots \\ \langle 3A| & 0 & 0 & 0 & E'_{ss} & E_0 & E_{ss} & \vdots \\ \langle 3B| & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{ss} & E_0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & E'_{ss} & E_{ss} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

Donde podemos llamar:

$$H_{n,m} = \begin{pmatrix} E_0 & E_{ss} \\ E_{ss} & E_0 \end{pmatrix}; \quad H_{n,n+1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ E'_{ss} & 0 \end{pmatrix}; \quad H_{n,n-1} = \begin{pmatrix} 0 & E'_{ss} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (B.2)$$

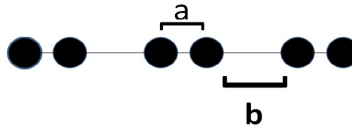


Figura B.1: Estructura de dos partículas 1-D.

De manera que nos queda la siguiente matriz hamiltoniana en bloques:

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle = & \begin{array}{cccccccc}
 & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & \cdots & |N-2\rangle & |N-1\rangle & |N\rangle \\
 \langle 1| & H_{1,1} & H_{1,2} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 2| & H_{2,1} & H_{2,2} & H_{2,3} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \langle 3| & 0 & H_{3,2} & H_{3,3} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 \langle N-2| & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & H_{n-2,n-2} & H_{n-2,n-1} & 0 \\
 \langle N-1| & 0 & 0 & 0 & \vdots & H_{n-1,n-2s} & H_{n-1,n-1} & H_{n-1,n} \\
 \langle N| & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & H_{n,n-1} & H_{n,n}
 \end{array} \quad (B.3)
 \end{aligned}$$

Matriz que ya es similar a la tratada anteriormente en el ejemplo de un átomo en la zona de Brillouin , para la cual podemos tomar la energía de la siguiente manera:

$$E\Phi_n = H_{n,n}\Phi_n + H_{n,n-1}\Phi_{n-1} + H_{n,n+1}\Phi_{n+1}. \quad (B.4)$$

De esta manera usaremos el antsatz:

$$\Phi_n = \Phi_0 e^{ikna}. \quad (B.5)$$

Cuando desarrollamos podemos obtener:

$$E\Phi_0 e^{ikna} = H_{n,n}\Phi_0 e^{ikna} + H_{n,n-1}\Phi_0 e^{ika(n-1)} + H_{n,n+1}\Phi_0 e^{ika(n+1)}.$$

$$= H_{n,n}\Phi_0 e^{ikna} + H_{n,n-1}\Phi_0 e^{ikan} e^{-ika} + H_{n,n+1}\Phi_0 e^{ikan} e^{ika}.$$

$$E\Phi_0 e^{ikna} = [H_{n,n}\Phi_0 + H_{n,n-1}\Phi_0 e^{-ika} + H_{n,n+1}\Phi_0 e^{ika}] e^{ikan}.$$

Al simplificar la expresión nos queda:

$$E\Phi_0 = H_{n,n}\Phi_0 + H_{n,n-1}\Phi_0 e^{-ika} + H_{n,n+1}\Phi_0 e^{ika}. \quad (\text{B.6})$$

Y retomando las definiciones de B.2, quedandonos de la siguiente forma:

$$E\Phi_0 = \begin{pmatrix} E_0 & E_{ss} \\ E_{ss} & E_0 \end{pmatrix} \Phi_0 + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ E'_{ss} & 0 \end{pmatrix} e^{ika}\Phi_0 + \begin{pmatrix} 0 & E'_{ss} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-ika}\Phi_0.$$

$$E\Phi_0 = \begin{pmatrix} E_0 & E_{ss} + E'_{ss}e^{-ika} \\ E_{ss} + E'_{ss}e^{-ika} & E_0 \end{pmatrix} \Phi_0 \quad (\text{B.7})$$

donde esta representa la matriz de autovalores de la energía, autovalores que obtendremos al colocar en la diagonal el término $-\lambda$ y calculando el determinante de dicha matriz resultante igualado a 0.

$$\det \begin{pmatrix} E_0 - \lambda & E_{ss} + E'_{ss}e^{-ika} \\ E_{ss} + E'_{ss}e^{ika} & E_0 - \lambda \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{B.8})$$

Al calcular el determinante de la matriz nos queda la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} (E_0 - \lambda)^2 - (E_{ss} + E'_{ss}e^{ika})(E_{ss} + E'_{ss}e^{-ika}) &= 0. \\ (E_0 - \lambda)^2 &= (E_{ss} + E'_{ss}e^{ika})(E_{ss} + E'_{ss}e^{-ika}). \\ &= (E_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}e^{-ika} + E'_{ss}e^{ika}E_{ss} + (E'_{ss})^2e^{ika}e^{-ika}. \\ &= (E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}e^{-ika} + E'_{ss}e^{ika}E_{ss}. \end{aligned}$$

Debido a que el operador de traslación $e^{\pm ika}$ conmuta con cualquier operador la expresión anterior queda de la forma:

$$\begin{aligned} (E_0 - \lambda)^2 &= (E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}e^{-ika} + E_{ss}E'_{ss}e^{ika} \\ (E_0 - \lambda)^2 &= (E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}(e^{-ika} + e^{ika}). \end{aligned}$$

$$= (E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}\cos(ka).$$

$$E_0 - \lambda = \pm \sqrt{(E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}\cos(ka)}.$$

$$\lambda = E_0 \pm \sqrt{(E_{ss})^2 + (E'_{ss})^2 + E_{ss}E'_{ss}\cos(ka)}. \quad (\text{B.9})$$

los cuales serían los autovalores para una red de 2 átomos separadas distancia “a” de sus vecinos inmediatos.

Apéndice C

Aproximación de TB en 2D con dos átomos en zona de Brillouin

Cuando estudiamos el grafeno que es un sistema de sitios con 2 átomos distintos en 2-D.

Al tomar la zona de Brillouin del grafeno, podemos observar el sistema figura C.1-b

Donde las coordenadas en la horizontal de cada una de los átomos serán las siguientes (ver fig C.2):

$$\hat{X} : X_1 = 0, X_2 = a, X_3 = a.$$

$$\hat{Y} : Y_1 = 0, Y_2 = b, Y_3 = -b.$$

Este sistema se tratara por coordenadas separadas, de manera tal que tomaremos las coordenadas en x del sistema y luego las coordenadas y. De manera q su centro de masa en la horizontal sera: $X_{cm} = \frac{0 + a + a}{3} = \frac{2a}{3}$

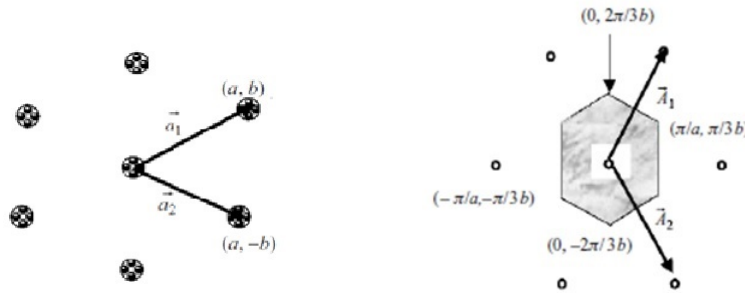


Figura C.1: figura a: Estructura del Grafeno, figura b: Zona de Brillouin del Grafeno.

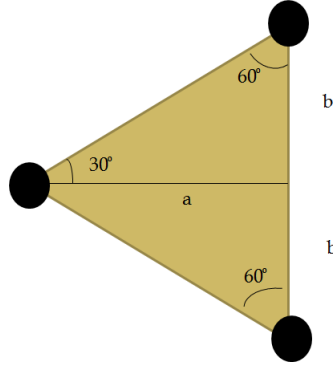


Figura C.2: Distancias entre los átomos de carbono en grafeno.

Si llamamos $X_{cm} = a_0$ nos quedara que

$$a = \frac{3a_0}{2}, \quad (C.1)$$

del cual podemos tomar las siguientes distancias: $\tan(30^\circ) = \frac{b}{a}$

$$a \cdot \tan(30^\circ) = b \quad \Rightarrow \quad \frac{3a_0}{2} \frac{\sqrt{3}}{3} = b \quad \Rightarrow \quad b = \frac{a_0\sqrt{3}}{2}.$$

Ahora

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} + b\hat{y}; \quad \vec{a}_2 = a\hat{x} - b\hat{y}; \quad \vec{a}_3 = c\hat{z}. \quad (C.2)$$

$$\vec{A}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times c\hat{z})}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times c\hat{z})} = \frac{2\pi \cdot [(a\hat{x} - b\hat{y}) \times c\hat{z}]}{(a\hat{x} + b\hat{y}) \cdot [(a\hat{x} - b\hat{y}) \times c\hat{z}]} = 2\pi \left[\frac{b\hat{x} + a\hat{y}}{ab + ba} \right] = 2\pi \left[\frac{b\hat{x} + a\hat{y}}{2ab} \right].$$

$$\Rightarrow \quad \vec{A}_1 = \left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{x} + \left(\frac{\pi}{b}\right)\hat{y}. \quad (C.3)$$

De igual forma sucede cuando analizamos $\vec{A}_2$:

$$\vec{A}_2 = \frac{2\pi(\hat{z} \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 \cdot (\hat{z} \times \vec{a}_1)} = \frac{2\pi[\hat{z} \times (a\hat{x} + b\hat{y})]}{\vec{a}_2 \cdot (a\hat{x} + b\hat{y})} = \frac{2\pi(-a\hat{y} + b\hat{x})}{ab + ba} = \frac{2\pi(-a\hat{y} + b\hat{x})}{2ab}.$$

$$\Rightarrow \quad \vec{A}_2 = \left(\frac{\pi}{a}\right)\hat{x} - \left(\frac{\pi}{b}\right)\hat{y}. \quad (C.4)$$

De esta manera podemos obtener el Hamiltoniano del sistema con la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 [h(\hat{k})] &= \begin{pmatrix} 0 & -t \\ -t & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -te^{(i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &\quad + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1)} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -te^{(-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2)} & 0 \end{pmatrix}. \\
 [h(\hat{k})] &= \begin{pmatrix} 0 & -t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \\ -t - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} & 0 \end{pmatrix}. \tag{C.5}
 \end{aligned}$$

Ahora cuando desarrollamos el término $-t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}$.

$$\begin{aligned}
 -t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} &= -t(1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2}) \\
 &= -t(1 + e^{i(k_x a + k_y b)} + e^{i(k_x a - k_y b)}) = -t(1 + e^{ik_x a}(e^{k_y b} + e^{-k_y b}))
 \end{aligned}$$

$$-t - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} - te^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} = -t(1 + e^{ik_x a} 2\cos(k_y b)). \tag{C.6}$$

Ahora definimos:

$$h_0 = -t(1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b)). \tag{C.7}$$

De manera que:

$$[h(\hat{k})] = \begin{pmatrix} 0 & h_0 \\ h_0^* & 0 \end{pmatrix}. \tag{C.8}$$

Para tal matriz se obtendrá los autovalores a partir de: $\det \begin{pmatrix} -\lambda & h_0 \\ h_0^* & -\lambda \end{pmatrix} = 0$
 $\Rightarrow \lambda^2 - |h_0|^2 = 0 \quad \Rightarrow \lambda^2 = |h_0|^2 \quad \lambda = \pm |h_0|.$

$$\Rightarrow E = \pm |h_0|. \tag{C.9}$$

Si hemos definido $h_0 = -t(1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b))$ quedaría al devolver el cambio:

$$|h_0| = \sqrt{h_0 h_0^*} = \sqrt{t^2 [1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b)][1 + 2e^{-ik_x a} \cos(k_y b)]}$$

$$= \sqrt{t^2[1 + 2e^{ik_x a} \cos(k_y b) + 2e^{-ik_x a} \cos(k_y b)] + 4\cos^2(k_y b)}$$

.

$$= \sqrt{t^2[1 + 2\cos(k_y b)(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) + 4\cos^2(k_y b)]}$$

.

$$= \sqrt{t^2[1 + 4\cos(k_y b)\cos(k_x a) + 4\cos^2(k_y b)]}$$

.

$$E = \pm t \sqrt{[1 + 4\cos(k_y b)\cos(k_x a) + 4\cos^2(k_y b)]}. \quad (\text{C.10})$$

Que serian los autovalores para nuestro sistema de 2 particulas en 2-D.

Bibliografía

- [1] A.H. Castro-Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and K. Geim. The electronic properties of graphene. *Modern Physics*, 81:109–162, 2009.
 - [2] S. Das-Sarma, S. Adam, E. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Modern Physics*, 83:407–470, 2011.
 - [3] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review B*, 71:622–634, 1947.
 - [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D.Jiang, Y.Zang, S.V. Dubonos, I.V.Grigorieva, and A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
 - [5] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183–191, Mar 2007.
 - [6] A. Geim and P. Kim. Carbon wonderland. *Scientific American*, 83:90–97, 2008.
 - [7] A. Geim and A. MacDonald. Graphene: Exploring carbon flatland. *American Institute of Physics*, 83:35–40, 2007.
 - [8] M. Katsnelson. *Graphene: Carbon in two dimensions*. Cambridge University, 1 edition, 2012.
 - [9] S. Mikhailov. *Physics and applications of graphene-theory*. InTech, 1 edition, 2011.
 - [10] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B*, 66:035412, Jul 2002.
 - [11] S. Datta. *Quantum transport Atom to Transistor*. Cambridge University, 1 edition, 2005.
 - [12] C.M. Goringe, D.R. Bowler, E. Hernández, and P. Ordejón. Tight-binding modelling of materials. *Reports on Progress in Physics.*, 60:1447–1512, 1999.
-

- [13] R. Schneider, A. Raj-Sharma, A. Rai, and H. Fehske. *Computer Simulation in Materials Science*. Springer Netherlands, 1 edition, 1991.
 - [14] C. A. Perroni, H. Ishida, and A. Liebsch. Exact diagonalization dynamical mean-field theory for multiband materials: Effect of coulomb correlations on the fermi surface of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$. *Physical Review B*, 75:045125, Jan 2007.
 - [15] R. Schneider, A. Raj-Sharma, A. Rai, and H. Fehske. *Lecture Notes in Physics 739-Computational Many-Particle Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2008.
 - [16] H.O. Jeschke. Exact diagonalization: <http://itp.uni-frankfurt.de/~jeschke/cmsst/chapter7.pdf>.
 - [17] P. Giannozzi. Exact diagonalization of quantum spin models: <http://www.fisica.uniud.it/~giannozz/corsi/mq/lecturenotes/mq-cap11.pdf>.
 - [18] David J. Luitz, Fakher F. Assaad, and Manuel J. Schmidt. Exact diagonalization study of the tunable edge magnetism in graphene. *Physical Review B*, 83:195432, May 2011.
 - [19] J. Tutor. Grafeno: sueño o realidad de la nanotecnología. *Anales*, 60:40–44, 2010.
 - [20] Lapack. Lapack: <http://www.netlib.org/lapack/>.
 - [21] BLAS-Legacy-Website. Blas: <http://www.netlib.org/blas/>.
 - [22] A. W. Sandvik. Exact diagonalization studies: <http://physics.bu.edu/~sandvik/vietri/dia.pdf>.
 - [23] Wikipedia. Grafeno: <https://es.wikipedia.org/wiki/grafeno>.
 - [24] University of Manchester. Graphene: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-applications/>.
-