



UNIVERSIDAD
DE BURGOS

REGENERACIÓN CUÁNTICA EN FRAGMENTOS DE GRAFENO: EFECTOS DE CURVATURA, ANCLAJE Y CAMPO ELÉCTRICO

Sergio de la Huerta Sainz

Doctorado en Química Avanzada

Departamento de Física
Burgos, 29 de abril de 2022

D. ÁNGEL BALLESTEROS CASTAÑEDA, Catedrático de Universidad de Física Aplicada de la Universidad de Burgos

y

D. NICOLÁS ALEJANDRO CORDERO TEJEDOR, Catedrático de Universidad de Física Aplicada de la Universidad de Burgos

HACEN CONSTAR

que la presente memoria, titulada

REGENERACIÓN CUÁNTICA EN FRAGMENTOS DE GRAFENO: EFECTOS DE CURVATURA, ANCLAJE Y CAMPO ELÉCTRICO

ha sido realizada bajo su supervisión por D. SERGIO DE LA HUERTA SAINZ y constituye la Tesis Doctoral del interesado para optar al grado de Doctor por la Universidad de Burgos en el Programa de Doctorado en Química Avanzada.

Y para que conste, en cumplimiento de la Ley vigente, presentan ante la Escuela de Doctorado de la Universidad de Burgos la referida Tesis, firmando el presente documento,

en Burgos, a 29 de abril de 2022



Ángel Ballesteros Castañeda



Nicolás A. Cordero Tejedor

Cuando me encontraba yo en pleno segundo año de carrera, esperando durante unos largos y calurosos veinte minutos diarios al segundo autobús para ir a clase y garabateando cosas sobre orbitales para matar el rato no me imaginé que la cosa iba a acabar en un Doctorado del tema. Tal vez debería haberlo hecho, porque visto lo visto y dada mi ligera fama de amenaza en el laboratorio, el acabar con un trabajo puramente teórico estaba cantado. Luego ya cuando tocó buscar algo que hacer para el Trabajo de Fin de Grado, el que no tuviese ni idea de por dónde tirar y lo poco sobre química cuántica que se daba en la carrera me llevaron hasta el departamento de Física, el cual ha sido mi segunda casa durante los últimos 5 años y medio, porque al TFG siguió el TFM, y luego ya el Doctorado... pues porque me gustaba lo que estábamos haciendo y conozco cómo va el Grado en Química: poca gente tendría ganas de continuar lo que empezamos. Y aquí estamos, en la sección de agradecimientos. No me enrollaré mucho.

Agradecimiento obligatorio a mi familia, que ha tenido que aguantar durante muchos años mis largas quejas sobre exámenes, interminables ristras de trabajos, fechas de entrega apuradas hasta el último segundo y, más recientemente, cálculos que fallan, gráficas que salen así así y el insufrible papeleo. Este tocho de más de cien hojas es lo que ha salido: si conseguís que no os explote la cabeza al final, mi más sincera enhorabuena.

Agradecimiento también a mis Alquimistas, estén o no aún en el grupo, por su amistad desde prácticamente el primer día que puse un pie en la facultad. Mi paso por la Universidad habría sido muy diferente si no hubierais estado ahí, especialmente tras convertir el Seminario de Física en un pequeño refugio dentro de la agobiante vida universitaria por la que hemos pasado. Siempre tendréis un lugar muy importante en mi corazón, y me temo que no vais a salir de ahí tan fácilmente, os guste o no.

Mención especial a mis camaradas de instituto y demás gente que ha estado ahí, sobre todo a quienes hice sufrir al invitar a ver las dos exposiciones de Grado y Máster y escucharme hablar de cosas que sonaban poco menos que satánicas. Mirad el lado positivo, esto es más de lo mismo, ya partís con ventaja.

Agradecimientos también para mis profesores y profesoras de Grado por haberme enseñado de todo sobre química a lo largo de los años. Gabi, José Vicente, Tojal, Gus, Asun, María, Satur... y la lista continúa; sé que me pasé al lado oscuro de la química, pero ya me habéis visto en el laboratorio, era la mejor opción para todo el mundo. También a todo el Departamento de Física, que me acogió con los brazos abiertos y aguantó el inevitable caos que ha supuesto mi paso por ahí, al ICCRAM por dejarme usar su increíble ordenador incluso tras haberlo atascado prácticamente yo solito, y a la Junta de Castilla y León por su financiación a lo largo de estos años.

Y cómo no, a mis profesores, directores de Tesis y de muchas otras cosas, Nicolás y Ángel. Vosotros me abristeis las puertas del Departamento de Física cuando andaba buscando alguna línea para mi TFG, y desde entonces no he hecho más que aprender sobre la tan extraña cuántica. Me ha encantado este viaje lleno de fórmulas, cálculos y líneas de código, y seguramente lo repetiría si tuviese la oportunidad de volver atrás. Gracias por todo.

ÍNDICE

Índice

Introducción.....	9
1 El grafeno	15
1.1 El carbono	15
1.2 Un poco de historia	18
1.3 Estructura del grafeno.....	20
1.4 Propiedades mecánicas del grafeno.....	24
1.5 Propiedades electrónicas: estructura de bandas.....	26
a) Teoría de bandas: Tight-Binding.....	26
b) Estructura electrónica del grafeno	31
c) Propiedades electrónicas.....	35
1.6 Obtención de grafeno.....	37
a) <i>Top-down</i>	37
b) <i>Bottom-up</i>	38
1.7 Aplicaciones	39
2 Cálculos computacionales: DFT.....	43
2.1 La ecuación de Schrödinger	43
2.2 Los inicios de DFT: el modelo de Thomas-Fermi-Dirac	46
2.3 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	47
2.4 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	49
2.5 El funcional de intercambio y correlación: aproximaciones.....	52
3 Evolución temporal.....	57
3.1 Tratamiento matemático	57
3.2 Paquete de ondas y aproximación analítica	64
3.3 Ejemplos experimentales	67
4 El sistema de estudio	71
4.1 Elección del sistema.....	71
4.2 Cálculos semiclásicos	75
4.3 Método de cálculo	77
4.4 Paquete de ondas	79
4.5 Aproximación analítica	80
4.6 Programas de cálculo.....	83

5	HexFera.....	87
5.1	Introducción.....	87
5.2	Generación del sistema	88
a)	Tamaño	89
b)	Patrón hexagonal	93
c)	Forma del fragmento.....	94
d)	Material.....	96
e)	Conectividad.....	97
f)	Conversión, curvatura y pasivado.....	98
5.3	Optimización estructural.....	99
5.4	Exportación de archivos.....	101
5.5	Evolución temporal.....	102
5.6	Extracción de tiempos.....	104
6	Efecto de la superficie.....	109
6.1	Introducción.....	109
6.2	Detalles computacionales	112
6.3	Resultados.....	114
a)	Energía de curvatura.....	114
b)	Tiempos de regeneración	116
6.4	Conclusiones.....	121
7	Efecto del anclaje.....	125
7.1	Introducción.....	125
7.2	Detalles computacionales	126
7.3	Resultados.....	128
a)	Energía de curvatura.....	129
b)	Tiempos de regeneración	132
7.4	Conclusiones.....	137
8	Efecto del campo eléctrico	143
8.1	Introducción.....	143
8.2	Detalles computacionales	144
8.3	Resultados.....	145
a)	Energía de curvatura.....	145
b)	Tiempos de regeneración	146
8.4	Conclusiones.....	152

9 Efecto del paquete de ondas	157
9.1 Introducción	157
9.2 Detalles computacionales	158
9.3 Resultados.....	162
a) Tiempo de trepidación.....	163
b) Tiempo clásico	164
c) Tiempo de revival	165
9.4 Conclusiones.....	168
Conclusiones.....	173
Bibliografía.....	175
Índice de ilustraciones.....	185
Índice de figuras	187

INTRODUCCIÓN

Introducción

No es tarea fácil resumir los avances científicos de un intervalo de tiempo considerable en una única palabra, pero eso no ha desanimado al ser humano a intentarlo, especialmente cuando se producen avances revolucionarios que prácticamente cambian el curso de los acontecimientos. Usamos términos como Edad de Piedra o Edad de los Metales para definir periodos de tiempo en los que hubo ciertos materiales que determinaban y condicionaban las posibilidades del ser humano, y aunque esta terminología no se ha aplicado a toda el recorrido de la humanidad, no es difícil dar con materiales clave en otras épocas, como el acero o el cemento, para un pasado no muy lejano, y otros como el plástico o el silicio para la época actual. No se conoce qué nos deparará el futuro ni si los historiadores venideros considerarán que “Edad del Grafeno” suena lo suficientemente bien, pero si nos fijamos en todo lo que está apareciendo sobre este material últimamente en cuanto a avances, es un candidato bastante prometedor.

No es ninguna sorpresa que el grafeno lleve protagonizando noticias con regularidad desde hace años, haciendo gala de las fabulosas propiedades que se van descubriendo año a año y las aplicaciones que se van encontrando en todo tipo de ámbitos. No en vano se conoce como el “redescubrimiento” del grafeno a su aislamiento a nivel experimental en 2004, cuando la aparente racha de dificultades a la hora de obtener este material en unas condiciones adecuadas para su estudio culminó por fin con algo tan sencillo como cinta adhesiva. Desde ese momento clave numerosos estudios sobre este compuesto prodigioso tanto a nivel experimental como teórico han ido apareciendo sin descanso, otorgando al grafeno su fama a lo largo de estos años.

Será precisamente el primer capítulo de esta Tesis Doctoral el que hable extensivamente del grafeno, comenzando por su constituyente más simple, el átomo de carbono. A partir de unas simples nociones sobre las posibilidades de este elemento se pasará al propio grafeno, con cierta profundidad en la turbulenta historia desde hace ya siglo y medio con los primeros experimentos en grafito, hasta el renacimiento y posterior época dorada de los últimos años. También se hablará de las excelentes propiedades mecánicas y electrónicas que lo han convertido en un material revolucionario (con especial énfasis en Tight-Binding como aproximación sencilla para explicar estas últimas) así como de algunos métodos de obtención y potenciales aplicaciones.

El estudio del grafeno recogido en esta Tesis es de naturaleza teórica, y por ello el segundo capítulo hablará de los métodos computacionales empleados para ello, concretamente la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Partiendo de la ecuación de Schrödinger, que recoge el comportamiento de un sistema cuántico, veremos las dificultades que presenta su resolución y la metodología radical propuesta por DFT que la convirtió en uno de los métodos de cálculo más empleados hoy en día. Una ligera introducción sobre las diversas formas en las que se puede aplicar (los denominados funcionales) ayudará a entender los cálculos computacionales que se han realizado en este proyecto.

La investigación teórica del grafeno ha sido la que ha prevalecido, debido a su mayor facilidad a nivel práctico y a las dificultades que presenta sintetizar y trabajar

experimentalmente con un material como el grafeno. Siguiendo esta línea, el principal foco de esta Tesis es el estudio teórico del fenómeno conocido como regeneración cuántica. Usando de nuevo la ecuación de Schrödinger como partida se verá cómo se comportan sus soluciones para el grafeno con el tiempo, en qué consiste la regeneración cuántica y cómo puede relacionarse con el propio material. Los conceptos del paquete de ondas y los tiempos de regeneración también se explicarán aquí, ya que constituirán la principal herramienta del análisis de los datos y los resultados que se extraigan de ellos.

El cuarto capítulo se centrará en el sistema de estudio empleado, que como el propio título de la Tesis indica, será un fragmento de grafeno. Durante este capítulo se hablará de cómo se han ido seleccionando y optimizando parámetros como el tamaño y forma de estos fragmentos, además de otros detalles más técnicos como el método de cálculo dentro de las posibilidades de DFT, el paquete de ondas para el estudio de la evolución temporal, las diversas aproximaciones analíticas para los resultados o los programas informáticos empleados durante estos años.

El quinto capítulo marcará el final de la parte explicativa de la Tesis y tratará sobre HexFera, una herramienta informática diseñada para este proyecto como ayuda para la preparación de los cálculos computacionales y posterior lectura y extracción de resultados. Se verán aspectos más internos del programa como la generación del fragmento, las optimizaciones previas al cálculo principal o el cálculo de la evolución temporal, entre otros. Puesto que simplemente es una herramienta de apoyo no es del todo necesario conocer su funcionamiento para entender los resultados del estudio, pero dada la gran cantidad de cálculos que se han realizado con su ayuda es difícil no dedicarle algo de atención en esta memoria.

Los siguientes capítulos hasta el final de la Tesis comprenden la parte más “experimental” del estudio, el análisis de los resultados de los cálculos para dichos fragmentos de grafeno, los cuales se han sometido a multitud de condiciones sobre las cuales observar sus efectos en las propiedades del material. Este análisis se realizará por un lado con un estudio energético, y por otro mediante los tiempos de regeneración.

El sexto capítulo servirá como línea base para toda la Tesis mostrando el factor más importante en este estudio: la curvatura del grafeno. Si bien el grafeno ideal es plano, en la práctica ha mostrado ser un material mucho más moldeable y cambiante, capaz de presentar una curvatura natural persistente; por ello, el principal efecto que consideraremos en este y posteriores capítulos es el de la curvatura, en diferentes tipos y magnitudes. El séptimo capítulo, por otra parte, se centra en un enfoque más realista del estudio del grafeno curvado, permitiendo que adopte las estructuras de menor energía posible a través de diferentes modos de anclaje de nuestro fragmento, los cuales intentan emular situaciones experimentales más asequibles. El estudio será fundamentalmente comparativo respecto al caso anterior y a los diferentes modos de anclaje, por lo que es de esperar que aparezcan tendencias similares.

El octavo capítulo se basa en la introducción de un campo eléctrico externo al grafeno, a fin de observar sus efectos conjuntos a la propia curvatura. Las sorprendentes propiedades electrónicas del grafeno se ven afectadas directamente por el campo eléctrico, llegando incluso a efectos claramente visibles en forma de modificaciones estructurales.

Observaremos precisamente cómo se comporta el material en presencia de un campo eléctrico perpendicular de intensidad y sentido conocidos, y su efecto en la energía y los tiempos de regeneración.

Finalmente, el noveno y último capítulo de resultados marca el final de este proyecto a través del estudio de un fenómeno ciertamente exótico y difícil de observar a nivel experimental, el *Zitterbewegung*. Para ello en lugar de modificar las condiciones del cálculo computacional se trabajará con un ejemplo muy particular del paquete de ondas, utilizando una vez más los cálculos iniciales de curvatura como base, a fin de obtener más información sobre este extraño fenómeno. A diferencia del resto de capítulos, reservaremos el trasfondo teórico sobre el *Zitterbewegung* para este último capítulo, dejando así los capítulos introductorios para la explicación de conceptos más globales y presentes en todo el proyecto.

Cerraremos esta Tesis Doctoral con una selección de las principales conclusiones extraídas a partir de los resultados que se han obtenido durante estos años y sus posibles implicaciones. Puesto que cada capítulo individual de resultados recogerá los hechos a un nivel más exhaustivo, este capítulo de conclusiones servirá de resumen de todo lo aprendido y descubierto a lo largo de este proyecto.

1. EL GRAFENO

1 El grafeno

1.1 El carbono

6 protones. 6 neutrones. 6 electrones. Estas tres cifras caracterizan el isótopo más común de uno de los elementos químicos más importantes que la humanidad haya conocido jamás, el carbono. De símbolo C y una masa atómica de 12 unidades, posee otros dos isótopos naturales, el ^{13}C , un viejo conocido en la química orgánica por su relevancia en Resonancia Magnética Nuclear, y el ^{14}C , cuya radiactividad y una vida media conocida de 5715 años [1] permiten su uso en la datación de especímenes orgánicos.

Dentro de la tabla periódica se encuentra en el periodo 2, y grupo 14, lo que le sitúa dentro del bloque p, tal y como se refleja en la configuración electrónica adoptada por sus seis electrones en el estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$. Estos cuatro últimos electrones, al estar en la capa más externa, constituyen sus electrones de valencia y los que definirán la mayor parte del comportamiento químico de este elemento. Para completar el llenado de sus orbitales, el carbono tiende a formar cuatro enlaces en su mayoría de compuestos, a fin de obtener otros cuatro electrones y obtener la configuración de gas noble $2s^2 2p^6$, con la inherente estabilidad que ello implica.

Estos cuatro electrones adicionales los puede adquirir en multitud de formas, dando lugar a compuestos de muy diversa naturaleza. Puede decantarse por un enlace de tipo iónico, adquiriendo los cuatro electrones para formar el anión carburo, C^{4-} , el cual al asociarse con cationes de ciertos elementos de los primeros grupos forma compuestos iónicos tipo Li_4C , Be_2C o Al_2C_3 .

También puede decantarse por otro tipo de compuestos con enlaces de tipo metálico y estequiometrías menos definidas, siendo más compuestos intersticiales o aleaciones en las que el carbono se introduce en los huecos presentes en la red metálica. Algunos de los ejemplos más representativos son el carburo de tungsteno, WC, de gran dureza y aplicación industrial como abrasivo, y la cementita, Fe_3C , uno de los principales componentes del acero.

Finalmente, en la sección derecha de la tabla periódica, el carbono presenta su mayor versatilidad gracias a la formación de enlaces covalentes con elementos muy diversos o incluso consigo mismo, siendo estas posibilidades tantas que básicamente marcan la por otro lado difusa línea entre la química orgánica e inorgánica. Estos enlaces covalentes pueden presentarse en diversas formas, como enlaces simples, dobles, triples o incluso sistemas aromáticos, dando lugar a familias extensas de compuestos.

En el caso de estos enlaces covalentes, las distancias y ángulos de enlace a los que dan lugar se puede explicar por medio de la hibridación de sus orbitales atómicos, una combinación lineal entre los orbitales s y p en este caso, que dan lugar a orbitales híbridos sp^n con orientaciones concretas, gracias a la proximidad en energía de los orbitales 2s y 2p [2]. Esto permite explicar las geometrías obtenidas en multitud de compuestos covalentes

de carbono, por lo que no es de extrañar que se emplee habitualmente en la química orgánica, así como algunos compuestos inorgánicos de carbono.

En principio, el fenómeno de la hibridación implicaría un cierto aumento en energía puesto que los electrones del orbital 2s se ven forzados a desaparecer y a pasar a un nivel ligeramente más energético, pero la estabilización derivada de la formación de múltiples enlaces compensaría de sobra este aporte, haciendo posible que el carbono se encuentre en multitud de entornos geométricos. Por ejemplo, los átomos de carbono con cuatro enlaces se encuentran en un entorno tetraédrico que se correspondería con una hibridación sp^3 , dando cuatro orbitales híbridos con un electrón cada uno. Para reducir las repulsiones interelectrónicas, estos se orientan según los vértices de un tetraedro con un ángulo de $109,5^\circ$ entre sí, como se puede apreciar en la Ilustración 1:

$$\begin{aligned}\phi_{sp^3_1} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \phi_{sp^3_2} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \phi_{sp^3_3} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \\ \phi_{sp^3_4} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})\end{aligned}\quad (1.1)$$

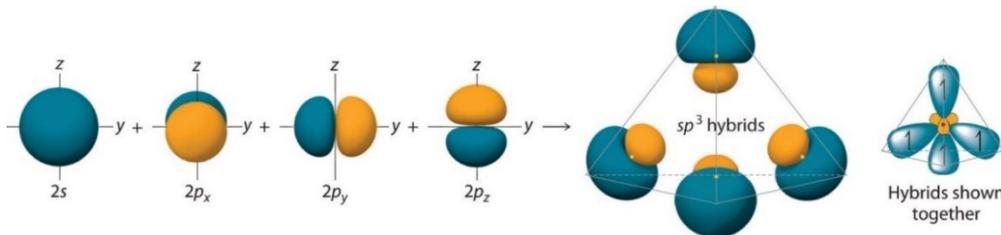


Ilustración 1: Formación de orbitales híbridos sp^3 , con su distribución espacial. Fuente: [3]

Cuando el carbono forma tres enlaces, por otra parte, éstos forman ángulos de enlace de 120° , dando lugar a un entorno trigonal plano. Para lograr orbitales híbridos que satisfagan esta geometría, en la hibridación sólo participan el orbital 2s y dos orbitales p, que por convención se consideran el x e y, quedando el z puro y perpendicular al plano formado por los híbridos sp^2 (Ilustración 2).

$$\begin{aligned}\phi_{sp^2_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{2p_x} \\ \phi_{sp^2_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y} \\ \phi_{sp^2_3} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{2p_y}\end{aligned}\quad (1.2)$$

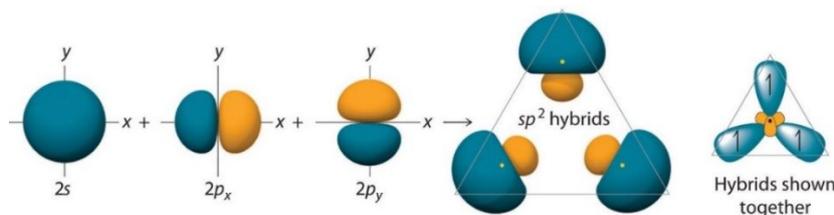


Ilustración 2: Formación de orbitales híbridos sp^2 , con su distribución espacial. Fuente: [3]

Por último, el carbono puede adoptar una hibridación más empleando el orbital 2s y un único orbital 2p, que por convención se designa como z, para formar dos híbridos sp que se sitúan en posiciones opuestas, dando lugar a dos enlaces con un ángulo entre ellos de 180°, formando así una geometría lineal o digonal (Ilustración 3):

$$\begin{aligned}\phi_{sp_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2p_z}) \\ \phi_{sp_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2p_z})\end{aligned}\quad (1.3)$$

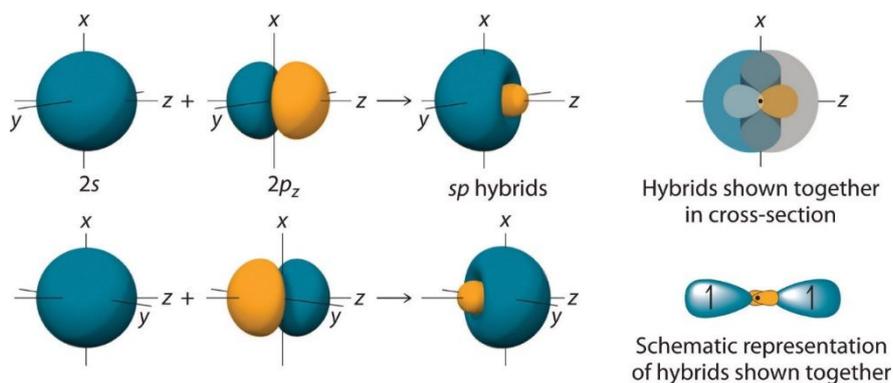


Ilustración 3: Formación de orbitales híbridos sp, con su distribución espacial. Fuente:[3]

Conviene mencionar que, aunque los orbitales 2p no se usen en la hibridación, sí que pueden participar en el enlace químico, formando enlaces de tipo π por solapamiento lateral, en lugar de los σ que surgen del solapamiento frontal de los orbitales híbridos. Estos enlaces π hacen que, cuando el carbono presente las hibridaciones sp^2 y sp , se formen enlaces dobles, triples o incluso sistemas deslocalizados de gran extensión si hay largas cadenas de estos átomos, a menudo constituyendo los orbitales más importantes de ciertas moléculas por su intervención en reacciones, propiedades ópticas derivadas, conductividad, etc. Las estructuras con una gran presencia de la hibridación sp^3 , por otro lado, suelen estar caracterizadas por su poca reactividad debido a la gran fortaleza del enlace σ formado.

Aunque aquí se ha hablado de las tres hibridaciones principales en las que aparece el carbono, es preciso señalar que la hibridación es un mero instrumento matemático empleado para explicar las geometrías de moléculas y compuestos que carecen de sentido empleando únicamente los orbitales puros 2s y 2p. Del mismo modo, en estos casos el número de orbitales puros empleados coincide con la suma de los subíndices de la hibridación (un s y un p para dar dos sp, etc), pero estos sólo denotan realmente la proporción de carácter s y p que tiene el resultado final: nada nos impediría formar un híbrido sp^4 , con un 20% de carácter s y un 80% de carácter p, a pesar de que no haya cuatro orbitales 2p. Esto sería necesario para formar 5 sp^4 idénticos, pero no hay nada que obligue a que en un compuesto los orbitales híbridos deban ser todos iguales.

Del mismo modo, aquí solo se han hablado de las hibridaciones sp , sp^2 y sp^3 del carbono, pero este tratamiento matemático no se limita a este elemento o este conjunto de orbitales, al contrario. La estructura de numerosos compuestos puede racionalizarse en primera instancia de esta forma que, aun con sus limitaciones, es un buen punto de partida para un estudio cualitativo más profundo tanto al tratar de moléculas sencillas como al considerar complejos de transición y demás compuestos con metales, donde es común emplear

hibridaciones que incluyan los orbitales d, como la dsp^2 para un entorno planocuadrado, sp^3d para una bipirámide trigonal, y sp^3d^2 para un octaedro. Nuestro átomo de carbono no podría presentar ninguna de ellas en condiciones normales por los niveles energéticos que requerirían (e incluso elementos más pesados del grupo p, como fósforo o azufre, pueden formar compuestos con esos entornos sin necesitarlas), por lo que no se hablará más de ellas.

De esta forma, y con las múltiples hibridaciones que se han visto, el carbono puede presentarse en multitud de formas, ya no sólo unido a otros elementos sino por sí solo, con el durísimo diamante como representante de la hibridación sp^3 , o el blando grafito con una estructura laminar con hibridación sp^2 , con enormes diferencias en aspecto, propiedades, usos, abundancia y valor.

1.2 Un poco de historia

La sección anterior acabó haciendo referencia a uno de los materiales con los que estamos más familiarizados, el grafito. A simple vista no nos parecería una sustancia demasiado interesante: es negro, lo vemos en las minas de los lápices, mancha mucho y se rompe con más facilidad de la que querríamos. Por eso a veces puede resultar difícil creer que a partir de este material se hayan encontrado otros de propiedades y usos tan sorprendentes, como el grafeno y, en cierto modo, los nanotubos de carbono y los fullerenos.

La historia del grafito y del grafeno están necesariamente relacionadas. El grafito ya se conocía desde la antigüedad, obteniendo su nombre precisamente de su uso en la escritura antigua. Su estructura, sin embargo, no se conoció hasta bastante más adelante: Brodie, en 1859 [4], logró obtener una sustancia laminar a base de tratar grafito con ácidos bastante fuertes, a la que llamó ácido grafitico. Esta estructura laminar se confirmó posteriormente con las técnicas de difracción en polvo en 1916 [5], y en monocristal en 1924 [6], obteniendo así la estructura de láminas paralelas superpuestas que conocemos.

Un tiempo después, en 1947, Wallace [7] comenzó los trabajos teóricos sobre el grafeno, esta lámina básica que por apilamiento formaba el grafito, calculando y publicando su estructura de bandas. Los cálculos realizados por Wallace no se pueden comparar a las grandes simulaciones que se hacen hoy en día, ya que se basaban en un modelo sencillo que ignoraba numerosas interacciones entre electrones y átomos, pero sus resultados fueron lo suficientemente importantes e impactantes como para que todavía se siga empleando hoy en día, ya sea para un estudio general de sus propiedades o de punto de partida a modelos mejores.

Los esfuerzos en ambos campos teórico y experimental comenzaron a progresar paulatinamente, los primeros prediciendo unas propiedades electrónicas y mecánicas nunca vistas (que se verán más adelante), y los segundos avanzando en las técnicas de aislamiento de capas, fabricación *in situ* y observación mediante técnicas de microscopía electrónica. Gracias a la mayor facilidad en la rama computacional la investigación teórica sobre las propiedades y potenciales aplicaciones del grafeno creció considerablemente,

mientras que la experimental encontraba bastantes dificultades a la hora de conseguir aislar estas escurridizas láminas.

Las esperanzas de aislar el grafeno de forma consistente y práctica parecían disminuir poco a poco, puesto que aunque sí se conocían métodos para desprender estas láminas, muchos de ellos basados en la intercalación de moléculas entre ellas para separarlas lo suficiente, al estilo de Schafhaeuti [8] cuando observó la dilatación de la red del grafito con sulfúrico, era complicado controlar la naturaleza del producto final, a menudo en forma de diversas estructuras tridimensionales.

Otra estrategia era generar la propia lámina por epitaxia [9], haciendo crecer la monocapa de grafeno sobre una superficie cristalina metálica que controlaría la distribución espacial de los átomos de carbono, los cuales podían ser suministrados en fase gaseosa para su posterior deposición en el soporte. Las láminas conseguidas de esta forma son de gran calidad y pueden alcanzar tamaños importantes, pero también surgían preocupaciones sobre el cambio de sus propiedades debido a la fuerte interacción que tenían con el substrato metálico.

Los procesos mecánicos también probaron suerte en esta hazaña, partiendo del material macroscópico y sometándolo a exfoliación repetida a fin de lograr reducir el número de capas —algo llamado escisión micromecánica—, y si bien se logró perfeccionar la técnica considerablemente pasando de algo más de un centenar de láminas a unas pocas decenas [10], el lograr una lámina de grosor monoatómico, pura, aislada y estudiable empezó a parecer un sueño lejano, llegando incluso a pensarse que el propio grafeno como material bidimensional era más un caso teórico que una realidad, como ya se había comenzado a sospechar algo antes [11].

Esta historia sobre el grafeno acaba, y en cierto modo, también empieza, con el acontecimiento que marca el fin de una larga serie de esfuerzos, el aislamiento de una monocapa de grafeno por Novoselov y Geim, en 2004 [12], haciendo uso de lo que se conocería luego como el “Scotch tape method”, que consistía básicamente en emplear papel de celofán para desprender un puñado de láminas de un bloque de grafito y, por pelados sucesivos, ir retirando capas hasta lograr la tan ansiada monocapa. Esta es la anécdota que se cuenta de cara a la divulgación, pero la verdad es que esta técnica no deja de ser una variante de la escisión micromecánica que ya se vería usando desde hace tiempo, algo que los propios Geim y Novoselov dejaron bien claro en su día. La gran innovación vino no por conseguir separar una monocapa, sino por lograr desprenderla del celofán y depositarla en una superficie de SiO_2 , la cual interaccionaba débilmente con el grafeno permitiendo variar su densidad de carga y estudiar las propiedades de lo que esencialmente era una monocapa aislada. Esta hazaña no sólo hizo que consiguieran el Premio Nobel de Física en 2010 [13], sino que hizo renacer las esperanzas en el uso del grafeno como material más allá de lo puramente teórico, desencadenando una nueva era de investigación basada en el grafeno que aún continúa en nuestros días. Podemos comprobar esto mismo observando cómo han ido evolucionando las publicaciones relativas al grafeno y a otros materiales basados en carbono (Figura 1), y ver claramente cómo a partir de 2010 las publicaciones sobre el grafeno se han disparado en comparación a otras que se han estancado con los años.

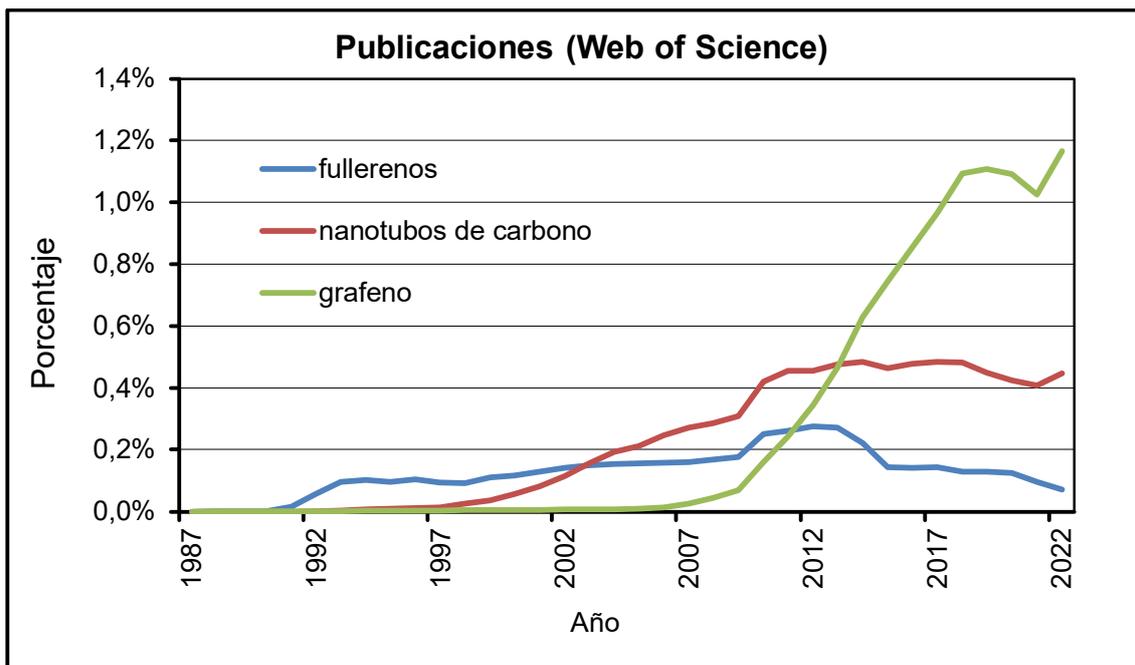


Figura 1: Porcentaje de publicaciones sobre el grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos en Web of Science en las últimas décadas.

1.3 Estructura del grafeno

Como ya se ha mencionado, diversas pruebas y estudios de difracción permitieron obtener la estructura del grafito, el cual está compuesto por el apilamiento de un gran número de láminas planas paralelas entre sí. A estas láminas aisladas es lo que se conoce normalmente como grafeno, y en ellas los átomos de carbono se encuentran dispuestos en una red hexagonal, formando hexágonos unidos en lo que recuerda mucho a un panal de abejas, como se aprecia en la Ilustración 4. El nombre grafeno procede precisamente de esta estructura, por poder verse como el equivalente infinito de un hidrocarburo aromático, cuyo nombre acaba en el sufijo *-eno*. Puesto que idealmente el grafeno tiene un átomo de espesor se considera un nanomaterial, al encontrarse una de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica, que por convención se establece por debajo de los 100 nm. En esta escala, los efectos de la mecánica cuántica se vuelven mucho más relevantes y dan lugar a propiedades muy diferentes a las del material macroscópico, como se verá más adelante.

Desde un punto de vista más químico, en el grafeno los átomos de carbono se encuentran todos en un mismo plano con enlaces a otros tres carbonos, de idéntica longitud y con ángulos de enlace de 120° . De acuerdo con lo que se ha visto sobre hibridación, se puede considerar que cada uno de estos átomos de carbono presenta una hibridación de tipo sp^2 , lo que le permite formar tres enlaces tipo σ por solapamiento frontal, mientras que los orbitales $2p_z$ permanecen puros paralelos al plano. Como ocurre en los hidrocarburos aromáticos, estos orbitales p_z sufren un solapamiento lateral que les permite formar enlaces de tipo π entre sí, y puesto que todos los átomos presentan esta configuración, se logra crear un sistema π deslocalizado a lo largo de toda la lámina de grafeno. Más adelante se

explicará cómo estos dos conjuntos de enlaces permiten explicar las propiedades mecánicas y electrónicas de este material.

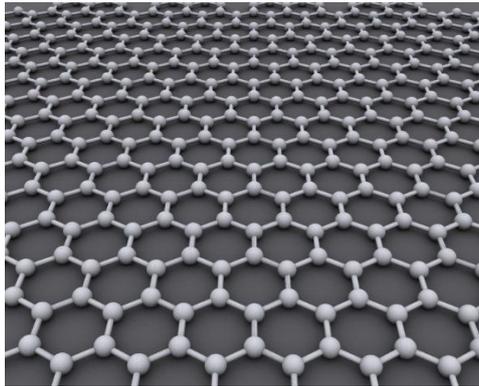


Ilustración 4: Representación artística de la estructura hexagonal del grafeno. Fuente: <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>

Debido a la existencia de enlaces s y p , se puede considerar que el enlace C-C se encuentra en un punto intermedio entre un enlace simple y uno doble, lo cual se corrobora atendiendo a las distancias de enlace, viendo que la del grafeno, con un promedio de $1,421 \text{ \AA}$ [14], se encuentra entre el enlace simple en el etano, de $1,535 \text{ \AA}$, y el enlace doble en el etileno, de $1,339 \text{ \AA}$ [15]. Esta distancia de enlace puede variar, especialmente si consideramos que una lámina infinita de grafeno es algo puramente teórico, y que en la práctica sólo se tendrían láminas de mayor o menor tamaño, en las cuales las distancias de enlace se irían alejando más de estos $1,421 \text{ \AA}$ a medida que nos vamos alejando de la zona más interna, en la que el fragmento sería más representativo del caso infinito.

Cuando forma parte del grafito, las láminas de grafeno se superponen paralelas entre sí, con una distancia promedio de $3,35 \text{ \AA}$ [16], la cual puede considerarse como el grosor de la lámina de grafeno [17]. Estas láminas pueden dar lugar a tres tipos de grafito según su apilamiento, el hexagonal con AA —con todos los carbonos superpuestos, común en compuestos de intercalación—, el α con ABA —los átomos coinciden verticalmente cada dos capas—, que es la forma más estable y común, y el β , con apilamiento ABC —coincidiendo cada tres—, más infrecuente [18,19]. En ambos tipos de grafito las láminas de grafeno se encuentran unidas por fuerzas tipo Van der Waals, interacciones intermoleculares entre dipolos de diferentes tipos, que no pueden llegar a considerarse enlaces químicos propios. Estas fuerzas son bastante débiles en comparación a los enlaces C-C dentro de la propia lámina, lo que hace que el grafito sea fácilmente exfoliable, pudiendo extraer láminas de grafeno sin demasiado esfuerzo mecánico.

Aunque esta es la estructura ideal del grafeno, en la práctica se ha visto que es susceptible a sufrir defectos. Uno de los más conocidos es la distorsión de la red hexagonal por la rotación de enlaces C-C, también llamado defectos de Stone-Wales, que puede provocar que algunos hexágonos contiguos se conviertan en heptágonos y pentágonos [20]. Otros casos del estilo pueden implicar la pérdida de átomos de carbono en la red, lo que genera zonas inestables de carbonos con enlaces de menos que pueden dar lugar a formas diversas, como octágonos, clústeres de polígonos o incluso cadenas extensas, en las zonas de unión entre dos láminas cuyas orientaciones no coinciden (

Ilustración 5).

Otros defectos involucran la incorporación de otros elementos al grafeno, algo bastante habitual cuando se trabaja con él al aire libre: los átomos de carbono reaccionan con el oxígeno, vapor de agua y demás gases del aire, lo que da lugar a la aparición de numerosos grupos funcionales tanto en los bordes de la lámina como en su interior, como alcoholes, epóxidos, ácidos carboxílicos, etc. A este grafeno funcionalizado se le conoce como óxido de grafeno (GO) [21] y es precisamente el ácido graffítico que obtuvo Brodie en su día tratando el grafito con sulfúrico. Experimentalmente este fenómeno puede suponer un problema, ya que los grupos funcionales pueden cambiar considerablemente las propiedades de la lámina, por reactividad no deseada o pérdida de su planaridad, por lo que habitualmente se trata con agentes reductores o procesos electroquímicos para eliminarlos, dando el óxido de grafeno reducido (rGO) (Ilustración 6).

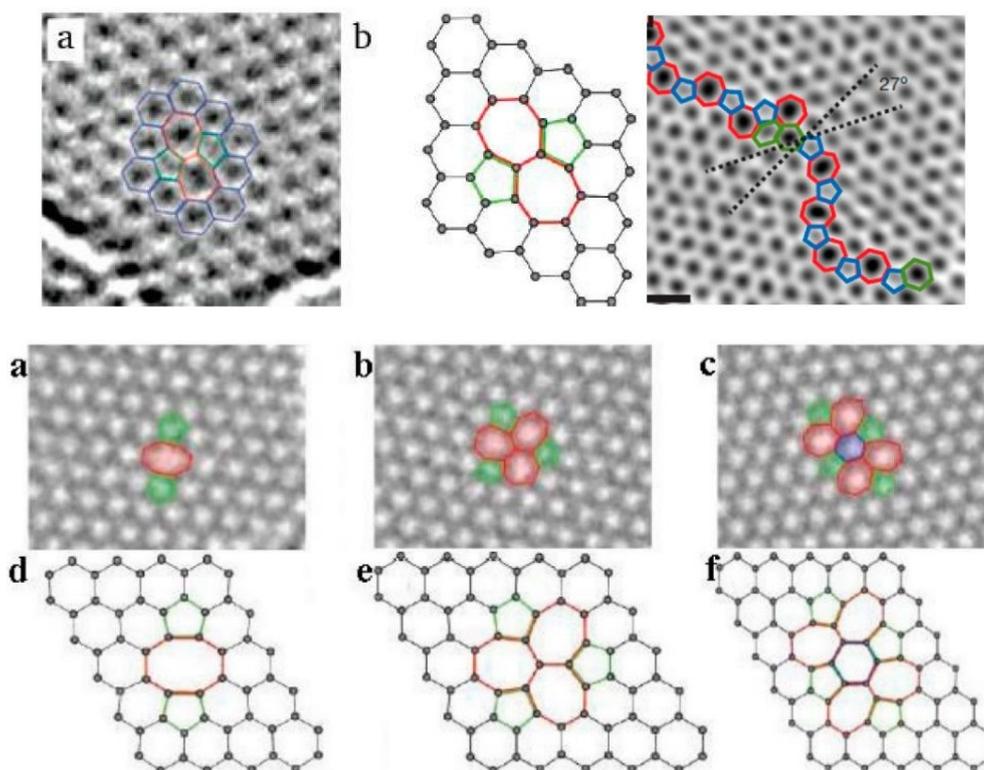


Ilustración 5: Algunos defectos estructurales del grafeno, originados por la rotación de enlaces (arriba, izquierda y centro), la unión de láminas (arriba, derecha) o la pérdida de átomos (abajo). Fuente: [20]

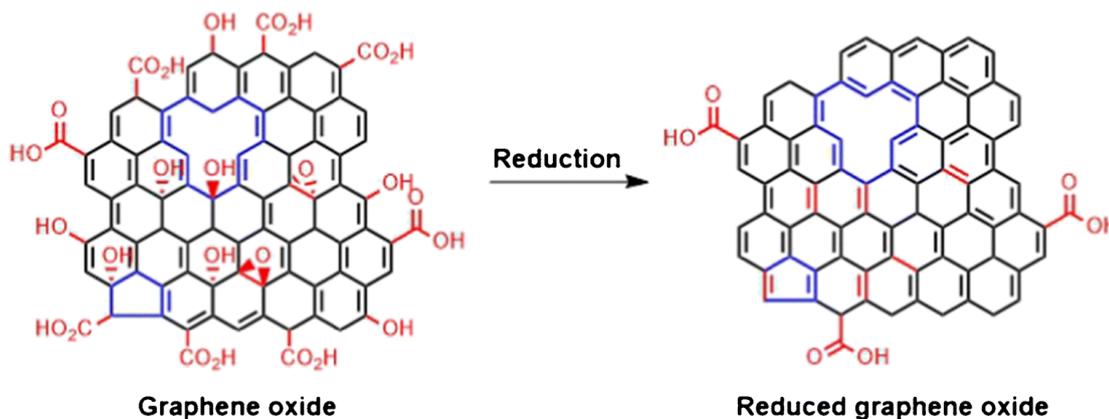


Ilustración 6: Estructura del óxido de grafeno (GO) y del óxido reducido (rGO) tras la eliminación de muchos grupos funcionales. Fuente: [21]

Conviene mencionar también el hecho de que, aunque el grafeno se toma como plano, y en numerosos casos es una consideración aceptable, se ha observado que, para monocapas y bicapas el grafeno presenta una rugosidad natural [22]. En un principio se pensó que era debido a la rugosidad del sustrato en el que se encontraba, pero estudios posteriores por difracción y microscopía de transmisión electrónica han corroborado que es intrínseca del material. Esta rugosidad se puede observar en la Ilustración 7.

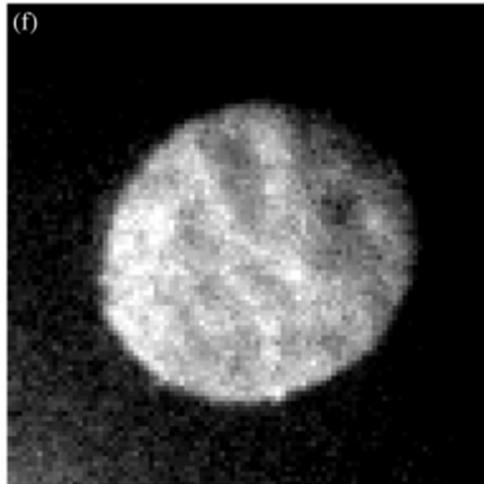


Ilustración 7: Ondulaciones naturales del grafeno —bicapa, en este caso— obtenidas por difracción de electrones de haz convergente. Fuente:[22]

La existencia de estas ondulaciones no fue precisamente una sorpresa: desde hacía ya 70 años Peierls [23] y Landau [24] argumentaban que los cristales puramente bidimensionales no eran estables, puesto que las vibraciones producidas a cualquier temperatura acabarían produciendo deformaciones del orden de las distancias interatómicas, las cuales acabarían rompiendo la estructura cristalina. Tras el aislamiento del grafeno en 2004 parecían rebatirse estas afirmaciones, pero la observación de esta rugosidad incluso en grafeno suspendido [25] ha reabierto el debate. Existen diferentes explicaciones acerca de su origen, algunas de carácter más termodinámico y otras a un nivel más electrónico; más adelante se tratarán un poco más.

Las diferentes ondulaciones que se han observado en el grafeno pueden presentarse de múltiples formas, como abultamientos suaves distribuidos de forma más o menos aleatoria (*ripples*), arrugas longitudinales, a menudo originadas por esfuerzos de tensión (*wrinkles*) o incluso pliegues aleatorios (*crumple*) [26]. Estas ondulaciones suelen ser más comunes cerca del borde de las láminas, aunque pueden observarse en cualquier punto de esta, incluso sin la influencia de factores externos.

Su tamaño y alcance varía, pero diversas simulaciones computacionales han arrojado una separación entre ellas de unos 80 Å [27,28] —que podrían considerarse como abultamientos de unos 40 Å si lo interpretamos como una distribución de colinas y valles —algo de acuerdo al rango de 50-100 Å observado experimentalmente. Otras técnicas de microscopía y barrido en diferentes temperaturas y entornos han dado alturas diversas de unos pocos angstrom a algunas decenas [29–31], dependiendo del caso.

Esta estructura ondulada permite conceptualizar el grafeno como una estructura ondulada dinámica y moldeable, más que como un plano rígido y estático, y ha llevado a motivar el

estudio de la creación controlada de estas ondulaciones, las denominadas nanoburbujas [32–34], para poder modificar las propiedades electrónicas, ópticas y demás del grafeno para ajustarlas a las necesidades de cada caso. Esto hace que el estudio del grafeno como una estructura curva tenga también un papel importante en la comprensión de este material.

Gracias a esto se considera el grafeno como un material de construcción para otras estructuras basadas en carbono, permitiendo obtener a partir de un mismo material 2D otros tan diversos como el grafito (3D), los nanotubos de carbono (1D) y los fullerenos (0D), según el número de dimensiones en la nanoescala [35], como se observa en la Ilustración 8, poniendo de manifiesto la gran versatilidad del átomo de carbono para formar diferentes estructuras aun conservando la hibridación sp^2 (si bien en fullerenos y nanotubos, al haber curvatura, esta hibridación se distorsiona ligeramente). Más adelante, en los métodos de obtención, se verán cómo estos materiales pueden dar lugar al grafeno o utilizarlo como punto de partida.

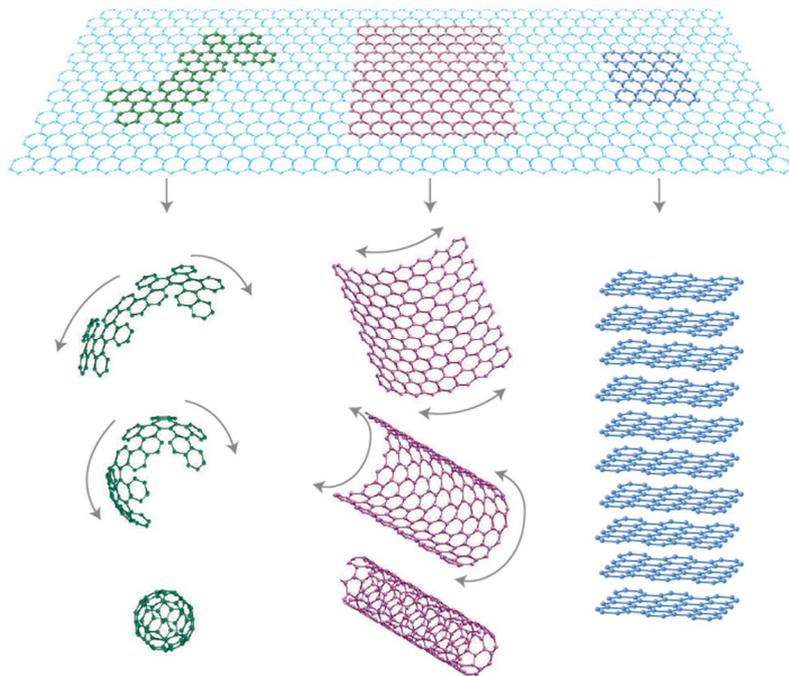


Ilustración 8: Derivación de diferentes estructuras de carbono a partir del grafeno: fullerenos (izquierda), nanotubos (centro) y grafeno multicapa/grafito (derecha). Fuente: [35]

1.4 Propiedades mecánicas del grafeno

Desde un punto de vista mecánico, el grafeno presenta unas propiedades excepcionales, lo que en principio parece chocar con el hecho de que sea una lámina de un átomo de espesor, y considerando además que el grafito, del que procede, no destaca precisamente en este aspecto. Estas grandes propiedades proceden del gran sistema de enlaces σ C-C, que ya de por sí tienen una considerable fortaleza, y que al extenderse a un sistema plano de gran tamaño su efecto se acumula hasta lograr resultados poco usuales. En el caso del grafito, como las interacciones entre capas son mucho más débiles, su comportamiento mecánico es muy inferior.

Por ejemplo, el módulo de Young del grafeno, que da cuenta de su resistencia a la deformación longitudinal y de la elasticidad del material, fue calculado a 0 K, para la situación ideal del material, obteniendo un valor de 1,05 TPa para deformaciones pequeñas [36]. También se calculó para fragmentos finitos de grafeno, puesto que estos serían más realistas desde un punto de vista experimental, con un valor entre 0,91 y 1,01 TPa [37], dando cuenta de que el resultado no es exclusivo de un hipotético caso infinito. Este valor es muy superior al de materiales resistentes más conocidos como el acero, con 0,2 TPa [38], o el carburo de tungsteno, con 640 TPa aproximadamente [39].

Por supuesto, los cálculos computacionales realizados no tienen por qué ser fieles representantes de la realidad, especialmente cuando a nivel experimental pueden presentarse defectos en el material que sin duda pueden afectar a sus propiedades. No obstante, al cabo de poco tiempo se logró medir experimentalmente el módulo de Young, utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) sobre grafeno suspendido en un sustrato agujereado, literalmente empujando el material sobre estos huecos para comprobar su elasticidad, obteniendo un valor, ahora experimental, de 1 TPa [40]. Medidas más directas de la elasticidad del material, con un estilo similar a los ensayos de elasticidad en otros materiales [41], confirmaron este valor, y concluyeron que a pesar de que la tensión de rotura —la máxima que puede soportar el material antes de romperse— era algo inferior a la ideal, probablemente debido a la existencia de defectos en el borde, el grafeno es uno de los materiales más fuertes conocidos.

A pesar de que el grafeno presenta una gran rigidez, también es considerablemente frágil, puesto que la tenacidad a la rotura observada, que representa la resistencia a que una fractura se propague una vez iniciada, es considerablemente baja, de unos $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [42], asemejándose más a un material cerámico que a uno metálico, que suelen tener una tenacidad un orden de magnitud superior.

Si bien las medidas de esta gran resistencia del grafeno se han realizado a nivel longitudinal, con los esfuerzos aplicados en el plano, también se obtienen resultados asombrosos en la dirección perpendicular. Empleando pulsos láser para lanzar microproyectiles a velocidades extremas a un sistema multicapa de grafeno se ha observado que presenta una gran disipación de la energía de impacto, unas diez veces mayor que láminas de acero macroscópicas [43].

Hasta ahora, todos estos aspectos impresionantes se han centrado en grafeno perfecto, sin defectos, con una gran regularidad en su estructura. Pero como ya hemos visto anteriormente, el grafeno es propenso a sufrir defectos estructurales, los cuales pueden ser difícilmente evitables dependiendo del modo de obtención. La deposición de vapor —método empleado para obtener láminas de gran tamaño sobre un soporte— a menudo genera grafeno policristalino puesto que en el proceso se generan simultáneamente varios fragmentos que no tienen por qué tener la misma orientación. A medida que estos fragmentos crecen se irán juntando, dando lugar a las denominadas fronteras de grano que, como ya hemos visto, son zonas con abundancia de pentágonos y heptágonos en su estructura.

El efecto de esta estructura policristalina no tiene por qué ser perjudicial para el material, sin embargo. En un principio se modelaron estas fronteras de grano y observaron cómo influía

el ángulo entre los dos ordenamientos cristalinos, obteniendo que, si éste es lo suficientemente grande, el material no presentaba propiedades mecánicas muy diferentes del material perfecto [44], lo cual también se ha confirmado experimentalmente con técnicas similares a las ya vistas [45]. Sí se ha observado, a través de diferentes simulaciones, que la uniformidad en el tamaño de grano puede afectar a las tensiones máximas soportables, debido a los diferentes patrones de fractura que se originan [46]. Las vacantes de átomos en el grafeno, algo también bastante común cuando se sintetiza grafeno policristalino, sí afectan considerablemente a sus propiedades si su número es suficientemente grande [47].

Acabaremos este apartado sobre las formidables propiedades mecánicas del grafeno mencionando que, aunque en todos estos casos se ha trabajado con un material plano, no hay que olvidar que el grafeno de forma natural presenta ondulaciones, lo que hace un poco complicado considerarlo un verdadero material 2D. Ya se sabía de la inestabilidad de un cristal de dos dimensiones debido a que las fluctuaciones espontáneas podrían hacerlo arrugarse a fin de estabilizarse [48,49], pero por el momento no se ha observado que esto afecte negativamente a sus propiedades. De hecho, esta aleatoriedad en la planaridad del material se puede aprovechar y modular con la incorporación de vacantes, logrando incluso conseguir un coeficiente de Poisson negativo, que haría que el material se expandiese bajo esfuerzos de tracción en lugar de comprimirse como otros materiales, lo que lo convertiría en el material augético más fino conocido [50].

1.5 Propiedades electrónicas: estructura de bandas

a) Teoría de bandas: Tight-Binding

Si las propiedades mecánicas del grafeno tienen su origen en la extensa red de enlaces σ C-C, las electrónicas a su vez se derivan del gran sistema π deslocalizado a lo largo de toda la lámina, que le confieren unas propiedades únicas muy diferentes a las de otros materiales. Para entender mejor cuál es el efecto de este sistema π , vamos a echar un vistazo a los cálculos que hizo Wallace en su día, cuando publicó la estructura de bandas del grafeno, utilizando un método sencillo pero suficiente para explicar el comportamiento del material, el método de ligaduras fuertes (Tight-Binding en inglés).

Tight-Binding es una generalización para sistemas periódicos de la Combinación Lineal de Orbitales Atómicos empleada para sistemas discretos, según la cual un orbital molecular de una molécula se puede expresar como una combinación lineal de n orbitales atómicos de la misma:

$$\psi = \sum_i^n c_i \phi_i \quad (1.4)$$

La energía de un sistema cuántico puede expresarse como:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.5)$$

Aplicando nuestro orbital molecular llegamos a:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \sum_i^n c_i^* \phi_i^* \hat{H} \sum_j^n c_j \phi_j d\tau = \sum_i^n \sum_j^n \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad (1.6)$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int \sum_i^n c_i^* \phi_i^* \sum_j^n c_j \phi_j d\tau = \sum_i^n \sum_j^n \int \phi_i^* \phi_j d\tau \quad (1.7)$$

$$\sum_i^n \sum_j^n \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = E(c_1, \dots, c_n) \sum_i^n \sum_j^n \int \phi_i^* \phi_j d\tau \quad (1.8)$$

Para simplificar la notación, llamaremos H_{ij} a las integrales del lado izquierdo (por tener el hamiltoniano) y S_{ij} a las del lado derecho, por representar el solapamiento entre orbitales, y las separaremos según estos subíndices sean iguales o no:

$$\sum_i^n \sum_j^n H_{ij} = E(c_1, \dots, c_n) \sum_i^n \sum_j^n S_{ij} \quad (1.9)$$

$$\sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n H_{ij} = E(c_1, \dots, c_n) \left(\sum_i^n S_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n S_{ij} \right) \quad (1.10)$$

Para que la energía E sea mínima, se igualan a cero sus derivadas respecto a los coeficientes c_n , dando lugar a las denominadas ecuaciones seculares, con la siguiente forma:

$$\sum_j^n c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (1.11)$$

Las soluciones de este sistema de ecuaciones se pueden obtener, usando álgebra lineal, con un determinante de sus coeficientes, el cual debe ser igual a 0 para soluciones no triviales:

$$\det[H_{ij} - ES_{ij}] = 0 \quad (1.12)$$

Una aproximación muy sencilla pero eficaz para sistemas π deslocalizados, especialmente los de un solo tipo de átomo como hidrocarburos, es la de Hückel, según la cual la interacción entre átomos no contiguos y el solapamiento de orbitales de átomos vecinos es 0. H_{ii} , las denominadas integrales coulombianas, se simbolizan como α , y H_{ij} , las hamiltonianas para átomos contiguos, como $-\beta$ (por ser negativas).

Tomando por ejemplo los orbitales π del etileno, $H_2C=CH_2$, obtenemos una matriz 2x2 cuyo determinante debe ser 0.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - E & -\beta \\ -\beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.13)$$

$$(\alpha - E)^2 + \beta^2 = 0 \quad \alpha - E = \pm\beta \quad E = \alpha \pm \beta \quad (1.14)$$

A partir de esta expresión de E se pueden calcular los coeficientes c_n para los orbitales atómicos, que para este ejemplo del etileno son los correspondientes a una suma y una resta de los orbitales p individuales, representando el orbital molecular enlazante y antienlazante respectivamente:

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2pz(1)} + \phi_{2pz(2)}) \quad \pi^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2pz(1)} - \phi_{2pz(2)}) \quad (1.15)$$

El resultado obtenido para E , además, es de gran importancia al representar la estructura electrónica obtenida a partir de estos orbitales: partiendo de dos orbitales atómicos obtenemos dos orbitales moleculares, cada uno con una energía. Esta aproximación es muy útil en sistemas aromáticos como los formados por benceno, y permite explicar su reactividad, energías de enlace, de disociación, densidades energéticas, etc. a pesar de su sencillez.

Tight-Binding, en su forma más simple, aquella que solo tiene en cuenta las interacciones más fuertes, y por tanto las de átomos más próximos, es muy similar a lo que hemos visto en el método de Hückel. La principal diferencia radica en que hay que incorporar al sistema, y con ello a los cálculos, la simetría traslacional que caracteriza a un cristal. Esta simetría se aplica a través de su operador traslacional T para garantizar que la función de onda es la misma al cabo de una cierta distancia, la cual depende de los vectores generadores de la red cristalina.

Así, por ejemplo, en un cristal con los vectores generadores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, se cumpliría:

$$T_{pqS}\psi(\vec{r}) = \psi(p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 + s\vec{a}_3) = e^{i(p\vec{k}\vec{a}_1 + q\vec{k}\vec{a}_2 + s\vec{k}\vec{a}_3)}\psi(\vec{r}) \quad (1.16)$$

La exponencial imaginaria hace que la función original sea una función propia del operador traslación, y el vector \vec{k} es un vector de onda que corresponde al espacio recíproco en lugar del espacio real de la red, el cual representa el momento de dicha onda. A grandes rasgos, si cuando trabajamos con moléculas discretas obtenemos niveles de energía discretos, al pasar a sistemas periódicos la energía aparece como una función periódica en lugar de un valor aislado. Estas energías periódicas, que es lo que se denominan bandas de energía, residen en el espacio recíproco, y los vectores de onda \vec{k} nos permitirán desplazarnos por la banda como si de una superficie espacial se tratase.

El caso más sencillo de Tight-Binding es el de una cadena infinita de orbitales, que podría considerarse un cristal de una dimensión, y que siguiendo con nuestro ejemplo del etileno corresponde a un polímero, en este caso el poliacetileno, $-(CH=CH)_n-$, para garantizar que hay un sistema π deslocalizado por toda la cadena. Supongamos, por un momento, que debido a la deslocalización de enlaces todos los grupos CH se encuentran separados entre sí por una misma distancia a y que la cadena se encuentra a lo largo del eje x . El orbital molecular estaría formado por el orbital p de la unidad CH (la celda unidad) más la interacción con otras unidades CH, a una distancia de a en este caso puesto que solo consideramos los vecinos más próximos:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N}} [\phi_{2p}(x) + e^{-ika} \phi_{2p}(x-a) + e^{ika} \phi_{2p}(x+a)] \quad (1.17)$$

$$\langle \phi_{2p}(x) | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \phi_{2p}(x) | \hat{H} | \phi_{2p}(x) \rangle + e^{-ika} \langle \phi_{2p}(x) | \hat{H} | \phi_{2p}(x-a) \rangle + e^{ika} \langle \phi_{2p}(x) | \hat{H} | \phi_{2p}(x+a) \rangle \quad (1.18)$$

$$\langle \phi_{2p}(x) | \psi \rangle = \langle \phi_{2p}(x) | \phi_{2p}(x) \rangle + e^{-ika} \langle \phi_{2p}(x) | \phi_{2p}(x+a) \rangle + e^{ika} \langle \phi_{2p}(x) | \phi_{2p}(x-a) \rangle \quad (1.19)$$

Siguiendo la notación de Hückel, llamaremos α al primer término, al centrarse en un único orbital, y $-\beta$ a los otros dos, al dar cuenta de la interacción con los orbitales vecinos, iguales puesto que se trata de un sistema periódico. Los solapamientos, como antes, son 1 entre orbitales iguales, y 0 en todos los demás casos. El determinante correspondiente sería de un único elemento, al tener la celda unidad un único orbital p, quedando:

$$|H - ES| = |\alpha - \beta(e^{ika} + e^{-ika}) - E(1 + 0 + 0)| = 0 \quad (1.20)$$

$$E = \alpha - \beta(e^{ika} + e^{-ika}) \quad (1.21)$$

Utilizando la fórmula de Euler, podemos transformar esas exponenciales imaginarias en funciones trigonométricas:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad e^{-ix} = \cos x - i \sin x \quad (1.22)$$

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x \quad (1.23)$$

$$E = \alpha - \beta(e^{ika} + e^{-ika}) = \alpha - 2\beta \cos(ka) \quad (1.24)$$

Obtenemos así la banda de energía de este sistema periódico, un análogo monodimensional al nivel energético discreto que tendríamos con una única unidad CH. Esta expresión nos proporciona, para un determinado valor de k, la energía de un cristal monodimensional de parámetro de red a, en función de las integrales α y β , similar al método de Hückel. Esta expresión de E en función del vector de onda \vec{k} es lo que se conoce como relación de dispersión, y proporciona la energía (y estados) que son posibles para distintos k, que indica el momento del electrón.

Se puede visualizar la banda como una colección de todos los orbitales moleculares que se obtendrían en esta cadena infinita, con el vector k seleccionando los diferentes estados y variando los coeficientes de la combinación lineal global. Observando la Ilustración 9 (izquierda), con $k = 0$, la energía sería de $\alpha - 2\beta$, el valor mínimo que puede adoptar, correspondiente al estado más enlazante (todos los orbitales p en fase), mientras que con $k = \pi$ sería de $\alpha + 2\beta$, su máximo, siendo el estado más antienlazante (todos los orbitales en fases opuestas entre sí).

Antes de ver cómo todo esto se relaciona con el grafeno, y el porqué de su relevancia en esta Tesis, hay una pequeña consideración que hacer sobre esta cadena monodimensional: es inestable. Puesto que solo partimos de un orbital y un electrón por celda unidad, esta banda se encontrará llena a medias, ya que todos los orbitales de la cadena podrían ganar

otro electrón. Esta es una situación bastante inestable, y espontáneamente deriva a una situación más favorable a fin de dar una banda llena. En este caso esto se logra acercando las subunidades CH en parejas, de modo que la celda unidad no sea $-(CH)-$ sino $-(CH=CH)-$, por lo que la distancia entre carbonos de la celda no es la misma que con los de las contiguas. La consecuencia de esto es que la banda original se divide en dos, originando un pequeño gap entre ellas y dando un sistema más estable (Ilustración 9, derecha). Esto se conoce como la distorsión de Peierls y explica que el poliacetileno se presente como trans-poliacetileno a pesar de tener un sistema deslocalizado global, con unidades $-CH=CH-$ claramente diferenciables y dos distancias de enlace C-C. Más adelante veremos qué consecuencias puede tener este hecho.

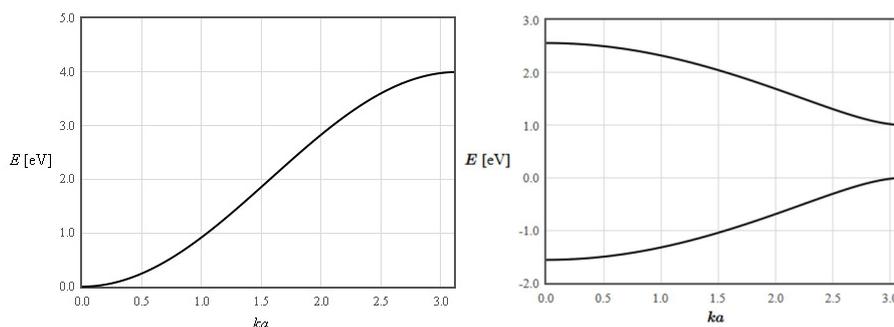


Ilustración 9: Estructura de bandas del poliacetileno ideal (izquierda) y real (derecha) calculadas por Tight-Binding. Puede verse la formación de un gap de energía debido a la distorsión de Peierls. Fuente:[51]

Como nota general, cuando se emplea este modelo de bandas se denomina banda de valencia a la banda llena más energética, y banda de conducción a la vacía menos energética, de forma análoga a los orbitales frontera HOMO-LUMO. La banda de valencia es la primera en ser ocupada según las reglas de llenado (y por ello, con los electrones de valencia) y la de conducción contiene electrones excitados que pueden moverse libremente por el material, otorgándole conductividad eléctrica. En nuestro caso, el politransacetileno tendría una banda de valencia llena y una de conducción vacía: el caso ideal tendría una sola banda medio llena, que podría considerarse tanto de valencia como de conducción.

La interacción entre estas bandas determina el comportamiento del material en cuanto a conductividad:

- Los metales presentan un solapamiento entre ambas bandas, o una sola banda semillena, lo que permite que conduzcan la electricidad a cualquier temperatura. Al aumentarla, sin embargo, la red metálica se distorsiona y los electrones pierden movilidad, disminuyendo la conductividad. En este rango de energía hay numerosos niveles accesibles, por lo que hay abundantes portadores de carga.

- Los semiconductores presentan un gap de energía, un intervalo sin niveles accesibles, el cual hay que superar para poder presentar conductividad. Este gap es lo suficientemente pequeño como para que la energía térmica externa provoque este salto, dando lugar a pares electrón-hueco que actúan de portadores de carga. Su número aumenta con la temperatura, por lo que la conductividad también.

- Los aislantes presentan un gap demasiado grande como para que los electrones puedan saltarlo, por lo que su conductividad eléctrica es muy baja o nula. Se puede

forzar con un aporte energético externo lo suficientemente grande, pero a menudo esto conlleva cambios irreversibles en el material.

-Los semimetales presentan una situación intermedia entre metales y semiconductores: las bandas se tocan o presentan un solapamiento indirecto (máximo y mínimo en distintos sitios de la zona de Brillouin) dando un gap nulo o incluso negativo que les permite conducir a cualquier temperatura, pero la densidad de estados cerca de este gap es muy baja, por lo que no llegan a la conductividad de un metal.

b) Estructura electrónica del grafeno

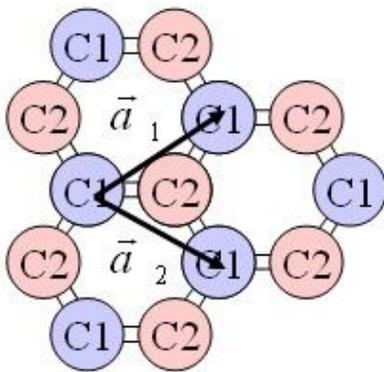


Ilustración 10: Vectores de red del grafeno, junto a los dos subgrupos de átomos/orbitales. Fuente:[51]

Veamos ahora cómo se aplica Tight-Binding al grafeno. A diferencia de la cadena unidimensional, en este caso tenemos dos vectores de red al tratarse de un cristal bidimensional, además de dos átomos en la celda unidad. Partiendo de la Ilustración 10, estos vectores de red son:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{\sqrt{3}a}{2} \vec{i} + \frac{a}{2} \vec{j} \\ \vec{a}_2 &= \frac{\sqrt{3}a}{2} \vec{i} - \frac{a}{2} \vec{j} \end{aligned} \tag{1.25}$$

Aplicando el operador traslación, nos queda que el orbital molecular para este caso es:

$$\begin{aligned} \psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_{h,j} e^{i(h\vec{k}\vec{a}_1 + j\vec{k}\vec{a}_2)} \left(c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} - h\vec{a}_1 - j\vec{a}_2) \right. \right. \\ \left. \left. + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} - h\vec{a}_1 - j\vec{a}_2) \right) \right] \end{aligned} \tag{1.26}$$

Seleccionando solo los orbitales de la celda unidad ($h, j = 0$) y los vecinos más próximos ($h = \pm 1, j = 0$ y $h = 0, j = \pm 1$)

$$\begin{aligned} \psi = \frac{1}{\sqrt{N}} [c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r})] + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \left[e^{i(\vec{k}\vec{a}_1)} (c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} - \vec{a}_1) + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} - \vec{a}_1)) + \right. \\ \left. + e^{i(\vec{k}\vec{a}_2)} (c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} - \vec{a}_2) + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} - \vec{a}_2)) \right] + \\ + \frac{1}{\sqrt{N}} \left[e^{-i(\vec{k}\vec{a}_1)} (c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} + \vec{a}_1) + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} + \vec{a}_1)) + \right. \\ \left. + e^{-i(\vec{k}\vec{a}_2)} (c_1 \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} + \vec{a}_2) + c_2 \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} + \vec{a}_2)) \right] \end{aligned} \tag{1.27}$$

Para realizar la aproximación de Hückel es preciso considerar que, si dividimos los orbitales p en dos subredes, cada orbital de una subred solo tendrá de vecinos próximos a los de la otra, por lo que no habrá interacción entre un orbital p y sus análogos en otras celdas unidad. De nuevo, llamamos α a las integrales coulombianas, aquellas que atañen a un único orbital, y $-\beta$ a las que involucran orbitales vecinos, obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi \rangle &= c_1 \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) \rangle + c_2 \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) \rangle + \\ &+ c_2 e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} - \vec{a}_1) \rangle + c_2 e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z2}}(\vec{r} - \vec{a}_2) \rangle = \quad (1.28) \\ &= c_1 \alpha - c_2 \beta \left(1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi \rangle &= c_2 \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) \rangle + c_2 \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) \rangle + \\ &+ c_2 e^{i\vec{k}\vec{a}_1} \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} + \vec{a}_1) \rangle + c_2 e^{i\vec{k}\vec{a}_2} \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \phi_{2p_{z1}}(\vec{r} + \vec{a}_2) \rangle = \quad (1.29) \\ &= c_2 \alpha - c_1 \beta \left(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2} \right) \end{aligned}$$

Con los solapamientos procedemos de igual forma, siendo 1 los que implican un solo orbital, y 0 todos los demás:

$$\langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \psi \rangle = c_1 \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) \rangle = c_1 \quad (1.30)$$

$$\langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \psi \rangle = c_2 \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) \rangle = c_2 \quad (1.31)$$

Aplicando la ecuación de Schrödinger para juntar ambas expresiones obtenemos las ecuaciones seculares:

$$\langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \phi_{2p_{z1}}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \hat{H} | \psi \rangle = E \langle \phi_{2p_{z2}}(\vec{r}) | \psi \rangle \quad (1.32)$$

$$c_1 \alpha - c_2 \beta \left(1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} \right) = E c_1 \quad c_2 \alpha - c_1 \beta \left(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2} \right) = E c_2 \quad (1.33)$$

Para resolver estas ecuaciones planteamos su correspondiente determinante. Aquí es cuando vamos a desarrollar además el producto del vector de onda por los vectores de red:

$$\vec{k}\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x + \frac{a}{2} k_y \quad \vec{k}\vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2} k_x - \frac{a}{2} k_y \quad (1.34)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & -\beta \left(1 + e^{-i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{-i\frac{a}{2}k_y} + e^{-i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{i\frac{a}{2}k_y} \right) \\ -\beta \left(1 + e^{i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{i\frac{a}{2}k_y} + e^{i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{-i\frac{a}{2}k_y} \right) & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} &(\alpha - E)^2 - \beta^2 \left(1 + e^{-i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{-i\frac{a}{2}k_y} + e^{-i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{i\frac{a}{2}k_y} \right) \cdot \\ &\cdot \left(1 + e^{i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{i\frac{a}{2}k_y} + e^{i\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x} e^{-i\frac{a}{2}k_y} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.36)$$

Las exponenciales imaginarias se pueden comprimir entre sí empleando la definición compleja del coseno, como se hizo para el caso unidimensional:

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 \left(3 + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x + \frac{a}{2}k_y\right) + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x - \frac{a}{2}k_y\right) + 2\cos(ak_y) \right) = 0 \quad (1.37)$$

Por último, los cosenos de suma y diferencia y el último término se pueden simplificar con más trigonometría:

$$\cos(a) + \cos(b) = 2\cos\left(\frac{a+b}{2}\right)\cos\left(\frac{a-b}{2}\right) \quad (1.38)$$

$$2\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x + \frac{a}{2}k_y\right) + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x - \frac{a}{2}k_y\right) = 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) \quad (1.39)$$

$$\cos(2a) = \cos^2(a) - \sin^2(a) = 2\cos^2(a) - 1 \quad (1.40)$$

$$2\cos\left(2\frac{a}{2}k_y\right) = 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) - 2 \quad (1.41)$$

Simplificando y resolviendo obtenemos, por fin, la relación de dispersión del grafeno:

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 \left(1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) \right) = 0 \quad (1.42)$$

$$E = \alpha \pm \beta \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right)} \quad (1.43)$$

En los casos unidimensionales que hemos visto la relación de dispersión sólo tiene una componente del vector \vec{k} , por lo que se puede representar sin problemas en dos dimensiones. Para el grafeno y cualquier caso bidimensional es preciso recurrir a representaciones 3D para observar la forma general de la banda (Ilustración 11), y con redes tridimensionales se recurre a representar la banda para valores específicos de E . Por ello, y con el fin de unificar las representaciones de las bandas, se recurre a usar diagramas que representan un barrido unidimensional de la superficie en lugar de toda la función. Este barrido se hace empleando los denominados puntos \vec{k} , puntos de especial simetría en el espacio recíproco situados en la primera zona de Brillouin —el equivalente a la celda unidad para la banda de energía—. Para el caso del grafeno, la zona de Brillouin es hexagonal y el barrido cruza los puntos Γ , M y K como se observa en la Ilustración 12.

Echando un vistazo a esta expresión podemos deducir varias cosas: la primera, es considerablemente más compleja que la que se obtuvo para la cadena infinita, lo cual es más que esperable teniendo en cuenta que hemos pasado a un patrón hexagonal de dos dimensiones; y la segunda, su expresión general no depende realmente de los parámetros α y β , estos son sólo constantes y factores de escala; el único parámetro que aparece dentro de la raíz es el parámetro de red a , que para el grafeno sería proporcional a la distancia de enlace C-C, y tampoco va mucho más allá que un factor de escala para los ejes.

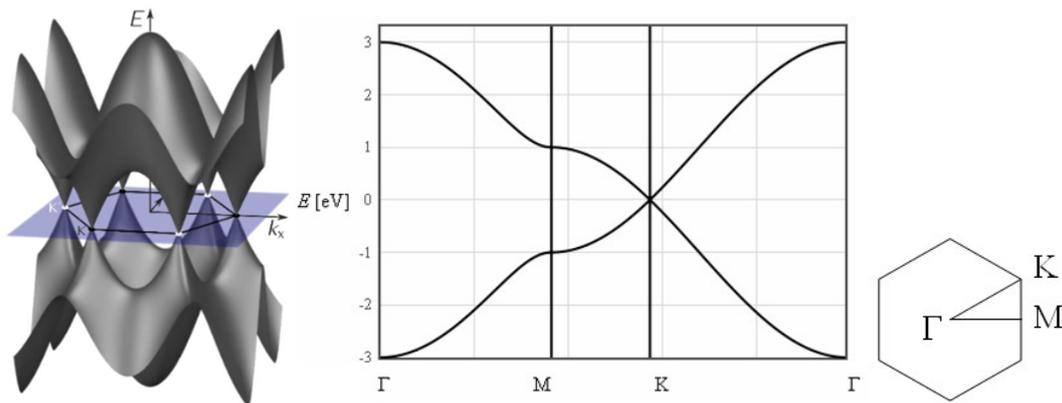


Ilustración 11 (izquierda): Bandas del grafeno calculadas por Tight-Binding, con la representación de la zona de Brillouin entre ellas y los puntos de contacto. Fuente: https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_properties_of_graphene

Ilustración 12 (centro y derecha): Diagrama de bandas del grafeno, también calculadas por Tight-Binding, junto a los diferentes puntos K en la zona de Brillouin. Fuente:[51]

Esto significa que, en esencia, la relación de dispersión es independiente de qué átomo forme el material, siempre que se mantenga un patrón hexagonal y el sistema sea plano. Así, el mismo resultado debería, en principio, obtenerse con los materiales análogos al grafeno como el siliceno, el germaneno [52] o el estaneno [53], ya que todos tienen el mismo patrón hexagonal como estructura. La realidad es que, aunque estos materiales tengan una estructura similar, esto no basta para deducir que la estructura de bandas y su comportamiento electrónico vayan a ser similares.

Para empezar, ninguno de estos análogos es plano, y no es precisamente por las ondulaciones vistas en el grafeno: estos materiales presentan una corrugación tal que los átomos se encuentran divididos en dos planos, cada uno de ellos con una subred triangular de átomos. Aunque esto no elimina las conectividades empleadas en el cálculo, sí que puede dar resultados diferentes. Además, hemos de recordar que Tight-Binding, y más concretamente el caso de vecinos próximos, es una aproximación muy fuerte, y sólo hemos empleado los orbitales p : los átomos más pesados poseen orbitales superiores accesibles, los cuales pueden incorporarse a los cálculos y dar bandas adicionales, lo que origina estructuras diferentes.

De todas formas, a pesar de estas diferencias, las estructuras de bandas de estos materiales, incluso con métodos de cálculo más avanzados, presentan ciertas similitudes, como se observa en la

Ilustración 13. En todos los casos la banda alrededor del punto K es cónica (se explicarán sus implicaciones más adelante), y la forma general de la banda se conserva a excepción de cerca del punto Γ , donde las bandas se juntan más al descender en el grupo, algo comprensible dado el mayor comportamiento metálico del estaño.

Acabaremos esta sección sobre la estructura de bandas del grafeno comentando que, al igual que ocurría con la cadena unidimensional y la distorsión de Peierls [23,54], las redes bidimensionales también experimental algo parecido, la distorsión de Kekulé. La estructura plana hexagonal puede considerarse un estado metaestable que, aunque al formar parte de un material tridimensional puede encontrarse estabilizada, como ocurre con el grafito y el grafeno, al encontrarse aislada intentará disminuir su energía de diversas formas.

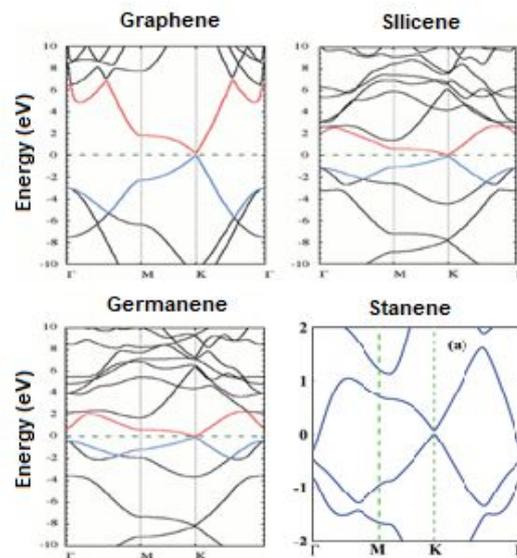


Ilustración 13: Estructuras de bandas del grafeno, siliceno, germaneno y estaneno, computadas por DFT con un funcional PBE. Fuentes: [52,53]

En la distorsión de Kekulé, de forma similar a la de Peierls, los hexágonos se deforman acortando y encogiendo sus enlaces rompiendo el patrón de hexágonos regulares [55,56], lo cual por un lado disminuye su energía al alterarse la estructura de bandas, pero por otro la aumenta por modificación de los enlaces. Estas distorsiones, al igual que con el poliacetileno, pueden acabar rompiendo el carácter bidimensional obligando a algunos átomos a salir del plano, que junto a las propias fluctuaciones térmicas podrían explicar la existencia de las ondulaciones del grafeno: a cambio de un incremento en la energía elástica, el material se estabiliza a nivel electrónico, permitiendo mantenerse como un material plano aproximadamente bidimensional.

c) Propiedades electrónicas

Ahora que ya tenemos un conocimiento adecuado de la estructura de bandas del grafeno, podemos entender las propiedades electrónicas que posee, ya que muchas de ellas vienen derivadas precisamente de sus bandas. Por supuesto, hasta ahora solo hemos tenido en cuenta los orbitales p de los átomos de carbono, pero puesto que son los más externos —y por ello, los más relevantes en las propiedades— y el resto de los electrones se encuentran fuertemente fijados en los enlaces covalentes, es suficiente.

A la vista de su estructura de bandas, el grafeno exhibe un comportamiento en principio semimetálico, puesto que las bandas de conducción y valencia se tocan, pero con una densidad de estados muy baja. En el caso del grafeno, este contacto entre bandas ocurre en los puntos K de la zona de Brillouin, en los cuales la relación de dispersión se puede considerar lineal respecto al valor del módulo del vector \vec{k} . Esto hace que en estas regiones de la zona de Brillouin los electrones se comporten de manera diferente, pudiendo ser

descritos de forma similar a la ecuación de Dirac. Esta ecuación es un análogo a la ecuación de Schrödinger, que se verá más adelante, para partículas relativistas (con velocidades próximas a la luz) e implica que, en estas regiones, los electrones se comporten como partículas sin masa en reposo. Debido a esto, a las regiones circundantes de las bandas se les denomina conos de Dirac, y a las zonas de contacto entre bandas, los puntos de Dirac.

Debido a que en los puntos de Dirac la densidad de estados es cero, puesto que no hay solapamiento entre bandas, la cantidad de portadores de carga es muy baja, lo que en principio implicaría una conductividad eléctrica muy baja. En la práctica, el grafeno presenta una conductividad eléctrica enorme, con una resistividad de $10^{-8} \Omega \text{ m}$ a temperatura ambiente, inferior aún a la de la plata, uno de los metales más conductores ($1,63 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$) [57]. Esto se debe, por un lado, a que la densidad de portadores de carga puede aumentar hasta 10^{13} por centímetro cuadrado a temperatura ambiente [35], y, por otro, a la elevada movilidad de los electrones en el grafeno (hasta $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [58].

Además de presentar una de las mayores conductividades conocidas, el grafeno puede además ir más allá y exhibir superconductividad, como la que se ha predicho [59] y observado [60] en grafeno bicapa girado. La temperatura precisa es cercana al cero absoluto, algo común en el estudio de materiales superconductores, pero esta temperatura de operación parece ir aumentando ligeramente [61].

El mecanismo de transporte de electrones en grafeno también es poco usual. Debido a su dispersión lineal cerca de los puntos K estos se comportan como electrones sin masa en reposo, denominados fermiones de Dirac, y la red cristalina no ofrece prácticamente ninguna resistencia a su movimiento, incluso a temperaturas de hasta 300 K. Combinado con la alta densidad de portadores que puede lograrse con la temperatura o el dopaje, esto resulta en un transporte balístico: los electrones requieren un campo eléctrico para moverse, pero una vez que empiezan, su movimiento es prácticamente libre, con velocidades de hasta $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [62]. Este fenómeno tiene un alcance de aproximadamente 300 nm a temperaturas no muy elevadas [35,63].

Estas propiedades electrónicas tan singulares se mantienen incluso cuando el grafeno se encuentra muy deformado, sin apenas observar cambios en su estructura de bandas, y conservando una movilidad electrónica elevada teniendo en cuenta el grado de deformación soportado por la lámina [64]. Por si fuera poco, muchas de estas propiedades pueden ajustarse con elevada precisión a través de campos eléctricos, curvaturas localizadas, dopajes u otros materiales. Los electrones sin masa, por ejemplo, pueden presentar masa positiva o negativa según interese al poner con contacto el grafeno con una lámina de nitruro de boro [65]; el tipo de portadores de carga (electrones o huecos) puede modificarse con campos eléctricos, gracias al desplazamiento de la energía de Fermi [66]; la densidad de carga y su movilidad puede afinarse por funcionalización controlada [67]; y se pueden lograr concentraciones locales de carga mediante la incorporación selectiva de defectos estructurales [68].

Gracias a estas extraordinarias propiedades y a su potencial de personalización, el grafeno se está presentando como uno de los materiales más prometedores en el campo de la electrónica. La mejora en los métodos de obtención y la confirmación de numerosas predicciones experimentales (y otras tantas nuevas que van surgiendo) están impulsando

su uso en muy diversas áreas por sus propiedades mecánicas, electrónicas y demás, como se verá a continuación.

1.6 Obtención de grafeno

Se ha hablado considerablemente del grafeno, su estructura, su comportamiento y sus increíbles propiedades, pero apenas se ha dicho nada de cómo obtener tan fabuloso material. Existen múltiples y muy variadas técnicas de obtención del grafeno, muchas de las cuales se pueden emplear en la obtención de otros materiales, y su utilidad depende del uso que se vaya a dar al producto final, pues la estructura y morfología del grafeno pueden variar según el proceso de fabricación. A continuación, se comentan algunos de los métodos disponibles para la obtención de grafeno.

En general, las técnicas de fabricación de grafeno —y, por ende, de otros materiales— se pueden dividir en dos categorías: de arriba abajo (*top-down*) y de abajo arriba (*bottom-up*).

-Las técnicas *top-down* utilizan como material de partida el grafito para el caso del grafeno. Consisten en eliminar material de la muestra de partida por diferentes procesos físicos y químicos hasta llegar al producto final. A menudo emplean equipo especializado externo para controlar parámetros del material como la forma o el tamaño, dentro de lo posible. Suelen ser técnicas de bajo coste, aunque existe cierto grado de aleatoriedad en cuanto a la naturaleza de producto final.

-Las técnicas *bottom-up* emplean átomos o moléculas de los elementos apropiados como bloques de construcción, haciendo crecer el material de forma gradual para dar estructuras más complejas; los mecanismos de fabricación a menudo implican fenómenos de autoensamblaje de estructuras, además de diferentes técnicas para manipular y controlar la forma y tamaño del producto. Por su propia naturaleza permiten un control mucho mayor sobre el producto final, pero presentan ciertas limitaciones en cuanto a su aplicación a gran escala, tanto por tamaño como por coste.

a) *Top-down*

Las técnicas *top-down* para la obtención del grafeno parten del material macroscópico, el grafito, por lo que no sorprende que fuesen las primeras empleadas, aunque de forma indirecta, para la obtención de láminas de grafeno. La ruptura del grafito hace uso de la fácil exfoliación del grafito debida a la débil interacción entre capas por la baja intensidad de las fuerzas de Van der Waals que las unen. El aislamiento de capas se puede conseguir empleando medios físicos, separando mecánicamente las láminas, o químicos, empleando diferentes reactivos para separarlas y aislarlas.

Entre los métodos físicos, el más conocido es la exfoliación directa, la eliminación progresiva de láminas hasta lograr sistemas de pocas capas de espesor, idealmente sólo una. Una de las técnicas más conocidas es la escisión micromecánica, popularizada por Novoselov y

Geim como la técnica de la cinta adhesiva [12], aunque existen otras más exóticas como el empleo de cuñas de diamante monocristalino para separar las láminas [69], o la cizalladura del material en fase líquida [70,71]. Estas técnicas producen grafeno de alta pureza, puesto que la modificación del sistema es mínima, pero a menudo presentan ciertas limitaciones en cuanto al número de capas que se pueden lograr.

La separación de láminas también puede lograrse por sonicación [72]: empleando ondas ultrasónicas de alta frecuencia se puede perturbar la estructura lo suficiente como para que las láminas se separen, partiendo generalmente del material de partida en un medio líquido. Se trata de un método muy sencillo, pero con la desventaja de que las ondas sonoras pueden destruir las nanoestructuras formadas [73]. Se puede mejorar su rendimiento con el uso de surfactantes para impedir que las láminas se vuelvan a unir. También se ha estudiado el uso de campos eléctricos para debilitar las fuerzas de Van der Waals entre capas e inducir su exfoliación [74].

Los métodos químicos implican el uso de diferentes reactivos para provocar una separación y aislamiento de las láminas de grafeno, de forma similar a las primeras pruebas con sulfúrico de Brodie en las primeras investigaciones del grafito. El uso de moléculas intercaladoras consiste, precisamente, en introducir moléculas de tamaño considerable entre las láminas para romper las interacciones entre ellas. Esto se puede emplear por sí mismo o como método de aislamiento para el producto obtenido por otras vías, como sonicación o cizalla. Ejemplos de este tipo de moléculas son surfactantes como el dodecilsulfato sódico (SDS), o el dodecylbencenosulfonato sódico (NaDBS) [63].

Otros métodos químicos consisten en la reducción de óxido de grafeno con agentes reductores [75], calor [76] o incluso deshidratación [77], a fin de eliminar el mayor número de grupos funcionales. Tales tratamientos tienen la desventaja de que pueden modificar sustancialmente las propiedades del grafeno y a veces requieren procesos adicionales para purificar el producto.

b) *Bottom-up*

Las técnicas bottom-up, por otra parte, utilizan los propios átomos de carbono, o bien moléculas que los contengan, como punto de partida para la síntesis de grafeno. Para facilitar el ensamblaje del material se suele utilizar un soporte a fin de que el grafeno conserve su carácter plano y no se deforme espontáneamente en estructuras tridimensionales.

Uno de los métodos más empleados y conocidos es la deposición química de vapor (CVD), la cual se ha mencionado ya en secciones anteriores. Esta técnica consiste en el uso de compuestos gaseosos de carbono, como hidrocarburos o alcoholes de bajo peso molecular, en un soporte metálico como cobre, níquel, iridio o rutenio [78–80]. El número de capas y fragmentos generados depende del metal empleado y la muestra de carbono en cuestión. El carbono puede proceder de muestras sólidas, como electrodos de carbono vaporizados por corriente eléctrica o calor, en cuyo caso es más apropiado hablar de deposición física de vapor.

Un método similar es la epitaxia, que funciona de forma parecida a la deposición química de vapor: la principal diferencia es que los átomos de carbono se alinean con los del soporte, por lo que es preciso emplear un metal con la orientación apropiada para la formación de grafeno. A menudo se emplean como precursores pequeños fragmentos (semillas) de otros compuestos de carbono, como carburo de silicio, para inducir y orientar el crecimiento [81,82]. Tanto la epitaxia como la deposición son muy empleadas dada su capacidad de generar láminas de gran tamaño, e incluso generarlas directamente sobre el soporte definitivo evitando procesos adicionales de separación.

También es posible obtener grafeno a partir de la ruptura de otras nanoestructuras, como la apertura de nanotubos de carbono por corte [83] o agentes oxidantes [84], dando nanocintas de grafeno, o incluso estrellar fullerenos contra un sustrato metálico a gran velocidad para dar fragmentos que luego pueden unirse en láminas [85]. Estas estrategias podrían considerarse intermedias entre top-down y bottom-up, por otra parte, ya que no se parte ni del material macroscópico ni de los átomos constituyentes, sino de otras nanoestructuras.

Por último, la síntesis química de fragmentos de grafeno a partir de reacciones orgánicas también es posible. Empleando compuestos aromáticos se puede llegar, por medio de diversas reacciones encadenadas, a sistemas aromáticos policíclicos [86]. Se trata de un método que permite un gran control del tamaño y forma del producto final, pero con la desventaja de que no permite obtener nanoestructuras de carbono de gran tamaño.

1.7 Aplicaciones

Acabaremos este capítulo dedicado al grafeno enumerando alguna de las aplicaciones que se han propuesto y encontrado a lo largo de los años desde su aislamiento en 2004. Muchas de ellas son derivadas de las asombrosas propiedades mecánicas y electrónicas que se han visto hasta ahora, mientras que otras son consecuencia directa de su morfología y carácter nanométrico.

Por sus excelentes propiedades mecánicas, como su gran rigidez y resistencia, combinada con su ligereza, se ha investigado su uso en materiales compuestos a fin de reforzar las propiedades mecánicas de éstos, como polímeros biodegradables para tejido óseo [87], o refuerzo para materiales estructurales como el hormigón [88], facilitando su fabricación y mejorándolo. Muchas de estas aplicaciones requerirían una producción a gran escala de grafeno de alta calidad, por lo que habitualmente tienen un papel secundario.

La gran resistencia del material también permite su uso como lubricante, mejor incluso que el grafito del que procede. Mientras la acción lubricante del grafito se debe a su facilidad de exfoliación, el grafeno ofrece una capa protectora a las superficies evitando el contacto entre irregularidades, evitando el desgaste de superficies considerablemente [89,90].

Además, su gran conductividad térmica y eléctrica, junto a su resistencia a la corrosión y su peso hacen que se estudie su uso como conductor de altos voltajes, donde el cobre actualmente usado comienza a presentar limitaciones. Añadiendo el transporte balístico de

electrones, se podría lograr un material conductor con pérdidas despreciables de energía por disipación y calentamiento, permitiendo el empleo de intensidades de corriente elevadas.

A nivel electrónico hay mucha expectación respecto a su uso en transistores. El grafeno ideal no valdría para ello debido a su densidad de estados nula en los puntos K, pero cuando se presenta en forma de nanocintas esta situación cambia. Su comportamiento respecto a campos eléctricos permite su uso en transistores de efecto de campo (activados por campos eléctricos) y la gran movilidad electrónica haría que pudiesen operar a una frecuencia mucho mayor que los actuales con semiconductores. Junto a su transparencia además podría presentarse en pantallas táctiles y paneles solares [91], donde interesa que la absorción de luz sea baja.

Las propias nanocintas poseen muchas más aplicaciones, además de formar transistores, ya que su geometría afecta considerablemente a su comportamiento conductor: con los tamaños y bordes adecuados se puede conseguir un comportamiento metálico y semiconductor en el mismo sistema, permitiendo la creación de dispositivos electrónicos comunes como diodos. Esto dispara el potencial de futuros equipos informáticos de gran potencia y capacidad, al combinar la elevada frecuencia de respuesta con su minúsculo tamaño.

A nivel energético, las láminas pueden emplearse en supercondensadores [92] debido a la gran área superficial por unidad de masa que posee el grafeno, así como en la mejora de las actuales baterías basadas en litio. También puede emplearse para almacenamiento en pilas de combustible, creando una barrera selectiva a los protones con el tratamiento preciso [93].

Existen un sinnúmero de posibles aplicaciones del grafeno en la actualidad, además de las ya mencionadas, en muy diversos ámbitos. Por lo que vimos en cuanto a sus propiedades mecánicas y electrónicas no es de extrañar su gran potencial en la ingeniería y la informática, pero también otros campos como la medicina, la óptica, la producción de energía, el sonido, etc. pueden aprovecharse de este material. La viabilidad de muchas de ellas aún está por ver al tratarse de propuestas, pero los grandes avances que se están llevando a cabo dan pie a pensar que puedan hacerse realidad.

2. CÁLCULOS COMPUTACIONALES: DFT

2 Cálculos computacionales: DFT

2.1 La ecuación de Schrödinger

Cuando se habla de química computacional, o de cualquier tema que dependa de una forma u otra de la mecánica cuántica, es inevitable acabar mencionando la famosa ecuación de Schrödinger. Propuesta por Erwin Schrödinger [94] en 1926, esta ecuación permite conocer el comportamiento de sistema cuántico en un lugar y momento dado, a partir de unas condiciones iniciales del mismo, de forma análoga a cómo la segunda ley de Newton lo hace con sistemas clásicos. El éxito de esta ecuación estableció un punto clave en el campo de la Mecánica Cuántica, culminando en su Premio Nobel en 1933 [95].

Este hallazgo de la Mecánica Cuántica se presenta como una ecuación diferencial lineal que, en la gran mayoría de aplicaciones, y despreciando efectos relativistas o derivados de campos magnéticos, adopta la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Siendo ψ la función de onda, \hbar la constante de Planck reducida, m la masa de la partícula en cuestión, V el potencial externo —que da cuenta del entorno en el que se encuentra dicha partícula— y E la energía total de la misma. Las variables x y t indican la posición de dicha partícula y el tiempo, respectivamente, y constituyen las variables de la que dependerá la función de onda resultante. ∇^2 es el operador laplaciano, un operador diferencial de segundo orden, definido en coordenadas cartesianas tridimensionales como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

En numerosas ocasiones se trabaja con sistemas en los que esta dependencia temporal no existe, empleando por ejemplo potenciales V que no varían a lo largo del tiempo. Más adelante, en el capítulo 3, hablaremos de los efectos temporales en la función de onda y su derivación desde la ecuación de Schrödinger; mientras, para este capítulo emplearemos la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la cual, expresada por motivos de sencillez para el caso de una partícula moviéndose en una dimensión, tiene la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.3)$$

La solución (o soluciones) de esta ecuación es la denominada función de onda, un ente matemático que recoge el comportamiento de dicho sistema cuántico, del cual se pueden extraer todas sus propiedades aplicando los operadores adecuados. En el caso anterior, el

lado izquierdo de la ecuación representa la aplicación del denominado operador hamiltoniano —que aparecerá como \hat{H} de ahora en adelante—, el cual proporciona la energía del sistema. Aplicando otros se obtienen otras propiedades de la función de onda, denominadas observables en este ámbito.

Aunque la ecuación de Schrödinger puede aplicarse a cualquier sistema cuántico, en el campo de la química computacional los sistemas estarán constituidos por átomos y moléculas, por lo que las partículas a tener en cuenta serán fundamentalmente los núcleos atómicos y los electrones, y el potencial existente será de tipo electrostático. De esta forma, para un sistema cualquiera constituido por N núcleos de carga Z_I y n electrones el hamiltoniano tendrá la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\sum_I^N \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \sum_i^n \frac{1}{m_e} \nabla_i^2 \right) + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(-\sum_{I,i}^{N,n} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (2.4)$$

El cual incluye, en orden de aparición, los términos cinéticos nuclear y electrónico, la atracción electrón-núcleo y las repulsiones internuclear e interelectrónica. Como puede verse, la complejidad del hamiltoniano puede aumentar muy rápidamente al incrementar el número de núcleos y electrones, por lo que se recurren a ciertas estrategias para simplificarlo. Una de las más importantes es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual considera que, puesto que los núcleos atómicos, incluso el protón, el más sencillo, son mucho más masivos que los electrones, se moverán muy lentamente en comparación. Empleando este hecho, se pueden desacoplar ambos tipos de movimientos y tratarlos por separado sin que la función de onda resultante se vea apenas afectada.

Para no complicar innecesariamente lo que será un vistazo ligero a la ecuación de Schrödinger aplicada a la química computacional, vamos a partir del hamiltoniano —el cual se sobreentiende electrónico de ahora en adelante— de un sistema consistente en un único átomo neutro, de número atómico Z y, por tanto, con Z electrones, el cual adopta la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_j^Z \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z e^2}{r_j} \right\} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{j \neq k}^Z \frac{e^2}{|r_j - r_k|} \quad (2.5)$$

En la expresión anterior se pueden distinguir tres contribuciones ya vistas en el caso completo: las energías cinética y potencial de los electrones y la repulsión interelectrónica. El primero de estos sumatorios contiene tantos sumandos como electrones tenga el átomo, ya que la energía cinética y la atracción con el núcleo son dependientes de un único electrón, mientras que el segundo implica dos electrones por sumando; el factor $1/2$ anterior al sumatorio compensa el hecho de que se cuente la misma pareja de electrones dos veces.

Tomando el caso más simple, el del átomo de hidrógeno, el hamiltoniano se simplifica considerablemente debido a que sólo hay un electrón, constando sólo de su energía cinética y su atracción con el núcleo.

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{r_j} \quad (2.6)$$

Aplicando este hamiltoniano a la función de onda y resolviendo la ecuación diferencial correspondiente por diversos métodos (que no se discutirán aquí por su enorme complejidad formal y falta de necesidad para explicar los cálculos realizados en esta Tesis) se pueden obtener soluciones analíticas exactas para el átomo de hidrógeno, los llamados orbitales atómicos. Estas soluciones son las funciones de onda para el único electrón del hidrógeno en los diferentes niveles electrónicos que éste puede adoptar.

La expresión de las soluciones de esta ecuación no aparecerá aquí puesto que no es preciso conocerlas para comprender esta sección, pero sí se hará mención especial al valor que adopta la energía del sistema por su gran relevancia en la mecánica cuántica:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

Esta expresión de la energía fue derivada por Niels Bohr en 1913, cuando trabajaba en su modelo semiclásico para el átomo, a fin de solventar los problemas que tenía el modelo atómico de Rutherford. Si bien la deducción que realizó se basaba en una aplicación incorrecta de la mecánica clásica que buscaba explicar cómo los electrones describían supuestas órbitas estables alrededor del núcleo, logró explicar los resultados espectrales del átomo de hidrógeno y dar un fundamento teórico a la fórmula de Rydberg para las transiciones electrónicas, enseñándose aún hoy en día como punto introductorio a la mecánica cuántica.

Aunque la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de forma exacta para el hidrógeno —y, sin demasiada complicación adicional, para cualquier caso que tenga un único electrón, los llamados sistemas hidrogenoides—, en el momento en el que se introducen otros electrones la complejidad del sistema aumenta enormemente. Supongamos, por ejemplo, el siguiente átomo en la tabla periódica, el helio, con dos electrones y un núcleo más pesado:

$$\hat{H}_{\text{He}} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2}{|\vec{r}_1|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{2e^2}{|\vec{r}_2|} \right] + \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (2.8)$$

Además de los términos cinético y potencial para cada electrón, aquí aparece la repulsión interelectrónica que ya se mencionó anteriormente. Es precisamente este término el que vuelve la ecuación de Schrödinger irresoluble para casos con múltiples electrones, pues no hay una forma general de separar ese término en otros que dependan exclusivamente de un único electrón, siendo preciso recurrir a diversas aproximaciones para solventar este problema.

Una de los primeros intentos para atajarlo fue ignorarlo directamente. Parece obvio que en sistemas con muchos electrones la repulsión entre ellos sea un término importante y haya que tenerlo en cuenta inevitablemente, pero si entre dos electrones es reducido, quizá en átomos ligeros se podrían obtener resultados decentes sin mucha complicación. Estas esperanzas no duraron mucho, pues incluso para el caso del helio se observó que este término era considerablemente grande, obteniendo una energía de -109 eV si se ignoraba, frente a los -78,975 eV determinados experimentalmente, por lo que era preciso recurrir a aproximaciones mejores incluso para los casos más sencillos.

Antes de explicar en más detalle algunas de estas aproximaciones conviene que, para simplificar la notación un poco y facilitar su comprensión, representemos los distintos términos del hamiltoniano de forma más sencilla:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad \hat{V} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \sum_i \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} \quad \hat{U} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \sum_{i \neq j}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.9)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.10)$$

Siendo T, V y U los términos cinético, potencial y culombiano del hamiltoniano. Estrictamente hablando, la interacción descrita por V también es de tipo culombiano, pero puesto que los núcleos atómicos vienen a establecer un potencial externo que para casi todos los efectos se puede considerar independiente de los electrones, reservaremos este adjetivo para la repulsión interelectrónica, que es la que más nos interesa en este momento.

2.2 Los inicios de DFT: el modelo de Thomas-Fermi-Dirac

Uno de los principales problemas de la ecuación de Schrödinger tal como la hemos visto es que, salvo para casos muy sencillos, depende de muchas variables, lo cual dificulta enormemente su resolución incluso recurriendo a aproximaciones y métodos numéricos. Si el hamiltoniano involucra el comportamiento de N electrones, la ecuación a resolver tendría 3N variables (o incluso 4N si se considera el espín). Si el sistema lo permite se puede utilizar la simetría del mismo para simplificarlo en cierta medida, pero la complejidad matemática y el coste computacional sigue siendo muy elevado en casos rutinarios.

Es en este punto en el que la Teoría del Funcional de la Densidad, abreviada como DFT de ahora en adelante, ofrece una alternativa mucho más factible proponiendo un cambio en cómo se resuelve esta ecuación: en lugar de minimizar la energía empleando la función de onda de 3N variables, se minimiza utilizando la densidad electrónica del sistema, $n(\vec{r})$ o $\rho(\vec{r})$, que depende solo de 3, las coordenadas espaciales x, y, z. Esta propuesta supone un cambio radical en el paradigma, puesto que la densidad electrónica se venía extrayendo de la función de onda como un observable, aplicando el operador correspondiente:

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle = N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.11)$$

La densidad electrónica del sistema viene a ser una medida de la probabilidad de encontrar a un electrón en un determinado punto del espacio, puesto que debido al principio de incertidumbre no es posible conocer su posición con total precisión, a diferencia de en la mecánica clásica.

La gran innovación de DFT consiste en realizar el proceso inverso, obtener la función de onda a partir de la densidad electrónica, y posteriormente extraer los diferentes observables como, por ejemplo, el potencial externo. Esta estrategia pasa por expresar el hamiltoniano

en términos de la densidad electrónica, más que de las coordenadas espaciales de los electrones, algo que Llewellyn Thomas [96] y Enrico Fermi [97] intentaron en 1927 y 1928, de forma independiente, y con alguna corrección de Paul Dirac [98] en 1930, para átomos aislados. Debido a una aproximación incorrecta en el término de la energía cinética (utilizaron la energía cinética de un gas homogéneo), sin embargo, este modelo inicial no proporcionó predicciones muy fiables y fallaba al explicar algunos aspectos básicos del átomo como la estructura de capas, pero sí sentó las bases para emplear la densidad electrónica como base en la ecuación de Schrödinger.

$$E_{\text{Total}}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (2.12)$$

$$V[n(\vec{r})] = - \int \frac{Ze^2}{r} n(\vec{r}) dr \quad U[n(\vec{r})] = - \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (2.13)$$

$$T[n(\vec{r})] \approx - \int t(\vec{r}) dr = - \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} dr \quad (2.14)$$

2.3 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hubo que esperar unos cuantos años, hasta 1964, cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn [99] demostraron un par de teoremas que hoy día llevan su nombre, y que lograron establecer los fundamentos para su posterior uso en los cálculos computacionales:

-El primer teorema enuncia que la densidad electrónica del estado fundamental no degenerado, $n(\vec{r})$, de un sistema finito de electrones determina de forma única el potencial externo $v(\vec{r})$ al que está sometido dicho sistema. Esto viene a indicar que la correspondencia entre la densidad electrónica y el potencial es única (salvo añadir una constante, lo cual no afecta en última instancia a la función de onda), de forma que conociendo uno de ellos se puede extraer el otro.

Para demostrarlo partiremos de un sistema de N electrones no degenerado, el cual se encuentra sometido a un potencial $v(\vec{r})$, y con una densidad electrónica $n(\vec{r})$. Si esta configuración corresponde al estado fundamental, su función de onda se puede expresar como Ψ_0 , y su energía como E_0 :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_0 + \hat{U} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int v_0(\vec{r})n(\vec{r}) dr \quad (2.15)$$

Supongamos ahora que existe otro potencial, $v_1(\vec{r})$, diferente de $v_0(\vec{r})$ más allá de añadir una constante, con otra función de onda fundamental Ψ_1 , también distinta de la original, que da lugar a la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$. Se cumpliría entonces que:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle + \int v_1(\vec{r})n(\vec{r}) dr \quad (2.16)$$

Como el sistema es no degenerado y E_0 es la energía del estado fundamental, E_1 en virtud del principio variacional debe ser mayor:

$$\begin{aligned}
E_0 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle &= \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle + \int v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) dr = \\
= \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle - \int v_1(\vec{r}) n(\vec{r}) dr &+ \int v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) dr = E_1 + \int [v_0(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad (2.17)
\end{aligned}$$

Aplicando el mismo razonamiento pero al otro potencial llegamos a una situación similar:

$$\begin{aligned}
E_1 < \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \int v_1(\vec{r}) n(\vec{r}) dr = \\
= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle - \int v_0(\vec{r}) n(\vec{r}) dr &+ \int v_1(\vec{r}) n(\vec{r}) dr = E_0 + \int [v_1(\vec{r}) - v_0(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Obteniendo dos expresiones similares que, sumándolas, nos conducen a un sinsentido.

$$E_0 < E_1 + \int [v_0(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad E_1 < E_0 + \int [v_0(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad (2.19)$$

$$E_0 + E_1 < E_1 + E_0 \quad (2.20)$$

Por reducción al absurdo, se demuestra que no puede haber dos potenciales diferentes que conduzcan, en el estado fundamental, a la misma densidad electrónica, lo que establece una relación única entre $v(\vec{r})$ y $n(\vec{r})$.

-El segundo teorema enuncia que, para este sistema finito [100] de fermiones con potencial externo $v(\vec{r})$, la energía del estado fundamental E_0 es un funcional de la densidad electrónica $n(\vec{r})$ asociada a dicho potencial, y que esta densidad electrónica es la que minimiza el funcional de la energía.

Antes de exponer la demostración de este teorema, comentaremos brevemente que un funcional puede entenderse como una función que, en lugar de números como argumento, tiene otras funciones. Así, por ejemplo la densidad electrónica es función de las coordenadas espaciales x , y y z , mientras que las expresiones que hemos visto para los términos del hamiltoniano en el modelo de Thomas, Fermi y Dirac son funcionales, al depender de la densidad electrónica.

Gracias al primer teorema, se puede partir del hecho de que, para el estado fundamental, la energía del sistema es un funcional de $n(\vec{r})$:

$$E_0 = E[\Psi]_{\Psi=\Psi_0} = E[n_0(\vec{r})] \quad (2.21)$$

Otra forma de escribir la energía, como se hizo en el teorema anterior, es:

$$E_0 = E[\Psi_0] < E[\Psi] + \int [v_0(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) dr \quad (2.22)$$

Para que ambas energías se igualen, ambos potenciales deben ser iguales también, a fin de cancelar la integral, cosa que gracias al primer teorema sabemos que sólo ocurre si las densidades electrónicas asociadas a cada uno son idénticas. Esto lleva a demostrar, precisamente, que la energía, y por tanto el funcional de la densidad

electrónica, queda minimizado cuando esta densidad corresponde al estado fundamental.

Gracias a estos dos teoremas, Hohenberg y Kohn lograron convertir el problema original de la función de onda, dependiente de $3N$ variables, a uno de sólo 3 al emplear la densidad electrónica en su lugar. Así, la expresión de la energía, ahora en función de $n(\vec{r})$, queda de la siguiente forma:

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + F[n(\vec{r})] \quad (2.23)$$

Donde $F[n(\vec{r})]$ es un funcional universal, el cual engloba los términos cinético y culombiano, y cuya expresión sería independiente del potencial externo, es decir, es idéntico para todos los átomos y moléculas.

2.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn, aunque ofrecen una alternativa válida y exacta para resolver la ecuación de Schrödinger en función de la densidad electrónica, no presentan realmente una forma directa de hacerlo, pues de este funcional universal $F[n(\vec{r})]$ válido para todos los sistemas solo demuestran que existe, no dan ningún tipo de información de cómo es o qué propiedades tiene, por lo que el problema sigue abierto.

No hubo que esperar mucho tiempo, un año concretamente, hasta que el propio Kohn y su doctorando Lu Sham ofrecieron una vía concreta para poder aplicar los teoremas de Hohenberg y Kohn al cálculo de sistemas atómicos y moleculares. Esta vía logró convertir el funcional universal en diversos términos exactos y conocidos más una pequeña porción que en último término sería la que debería aproximarse, reduciendo el error posible notablemente.

La estrategia propuesta por Kohn y Sham consistía en convertir el problema de un grupo de electrones interactuantes bajo un potencial dado, a otro de electrones no interactuantes bajo un potencial diferente, pero con la misma densidad electrónica: los electrones se tratarían como entidades independientes entre sí, cuyas ecuaciones podrían resolverse sin problemas al no estar entrelazadas, y la diferencia con el problema real se agruparía en un nuevo término aproximado.

Así, sabemos que en el problema original la energía adopta la forma ya conocida:

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + F[n(\vec{r})] \quad (2.24)$$

Un sistema análogo de electrones no interactuantes con la misma densidad electrónica, al que denominaremos con el subíndice s (*single-particle system*), también tendrá una expresión similar por el segundo teorema de Hohenberg-Kohn:

$$E_s[n(\vec{r})] = \int v_s(\vec{r})n(\vec{r}) dr + F_s[n(\vec{r})] \quad (2.25)$$

De este nuevo sistema se sabe, por un lado, que el conjunto de toda la densidad electrónica debe dar N , el número total de electrones del sistema:

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (2.26)$$

Y por otro, que los electrones son independientes entre sí, por lo que todos ellos satisfarán la ecuación de Schrödinger como si fueran el único electrón del sistema, similar a un caso hidrogenoide:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.27)$$

Gracias a lo cual se obtiene la densidad electrónica, como ya se mencionó para el caso del hidrógeno, con el cuadrado de la función de onda resultante, aunque sumando ahora sobre todos los electrones:

$$\sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) \quad (2.28)$$

En cuanto al nuevo potencial v_s , aplicando la hipótesis de Kohn y Sham podemos expresar nuestro sistema inicial real en función de la densidad electrónica:

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + F[n(\vec{r})] \quad (2.29)$$

El funcional universal F se puede dividir en términos que ya se conocen, como la energía cinética del sistema no interactuante o la repulsión interelectrónica clásica, y un término desconocido que en última instancia sufrirá la aproximación:

$$\begin{aligned} F[n(\vec{r})] &= \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} drdr' + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] = \\ &= E_H[n(\vec{r})] + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.30)$$

Por lo que la energía del sistema queda como:

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r})n(\vec{r}) dr + E_H[n(\vec{r})] + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.31)$$

El término E_{xc} es el llamado funcional de intercambio y correlación, el cual contiene, precisamente, todas las discrepancias entre los términos cinético y culombiano reales y del sistema no interactuante, y es sobre el que se formulan las diferentes aproximaciones de DFT, algunas de las cuales se tratarán más adelante.

La resolución del problema pasa por minimizar el funcional de la energía, vía resolución de las ecuaciones de Euler-Lagrange, resultantes de imponer la condición de que toda la densidad electrónica debe equivaler al número total de electrones N :

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n(\vec{r})] - \mu \int n(\vec{r}) dr \right] = 0 \quad (2.32)$$

Si definimos el potencial de intercambio y correlación, v_{xc} , usando la variación primera:

$$v_{xc}[n(\vec{r}), r] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.33)$$

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E[n(\vec{r})] - \mu \int n(\vec{r}) dr \right] = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v_{xc}[n(\vec{r}), \vec{r}] - \mu = 0 \quad (2.34)$$

La ecuación de Euler-Lagrange también se cumple para el sistema no interactuante, puesto que tiene la misma densidad electrónica que el original:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E_s[n(\vec{r})] - \mu_s \int n(\vec{r}) dr \right] &= \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[T_s[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] - \mu_s \int n(\vec{r}) dr \right] = \\ &= \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v_s[n(\vec{r})] - \mu_s = 0 \end{aligned} \quad (2.35)$$

Ambas ecuaciones tienen la misma densidad como solución, por lo que comparando las dos expresiones se obtiene:

$$v_s[n(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + v_{xc}[n(\vec{r}), \vec{r}] \quad (2.36)$$

Escogiendo el valor límite de v_{xc} cuando r tiende a infinito, para que μ y μ_s se igualen.

De esta forma, y recordando que al ser electrones libres cada uno de ellos debe cumplir la ecuación de Schrödinger hidrogenoide, las ecuaciones finales, denominadas también ecuaciones de Kohn-Sham, tienen la siguiente forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr' + v_{xc}[n(\vec{r}), \vec{r}] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.37)$$

Estas ecuaciones son autoconsistentes, puesto que $v_s(\vec{r})$ depende de $n(\vec{r})$, y pueden resolverse de forma iterativa; partiendo de una densidad electrónica inicial, se calcula el potencial de Kohn-Sham v_s , se resuelven las ecuaciones para obtener los orbitales ϕ_i , y a partir de ellos se calcula una nueva densidad electrónica, repitiendo el proceso una y otra vez.

La ventaja de las ecuaciones de Kohn-Sham, además de proporcionar una forma concreta de implementar DFT a programas de cálculo, es que la energía cinética, que en los modelos anteriores como el de Thomas-Fermi-Dirac era la principal fuente de error, ahora está en su mayoría calculada de forma exacta, posibilitando que la Teoría del Funcional de la Densidad se pueda emplear de forma generalizada para sistemas atómicos y moleculares de diversos tipos. Gracias a esto, Kohn fue galardonado con el Premio Nobel en Química en 1998 [101], junto a John Pople, quien también realizó importantes avances en la química computacional con el desarrollo de uno de los principales programas de cálculo, Gaussian.

Conviene mencionar como aclaración final que, aunque en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham se obtengan una serie de orbitales ϕ_i y de energías ε_i , éstas no tienen mucha utilidad más allá de servir como parámetros para el método iterativo: son resultados correspondientes al modelo de electrones independientes, y tienen que ver poco o nada con

sus análogos en el sistema real. En ciertos casos se podrían utilizar como primera aproximación a cantidades reales, como las energías de ionización de los electrones, pero en principio, únicamente la densidad electrónica $n(\vec{r})$ tiene significado físico.

2.5 El funcional de intercambio y correlación: aproximaciones

De nuevo, y al igual que cuando comentamos los postulados de Hohenberg y Kohn, nos encontramos frente a un pequeño problema. Sabemos que existe un funcional de intercambio y correlación, $v_{xc}[n(\vec{r})]$, que contiene las contribuciones cinética y potencial debidas únicamente a la interacción entre electrones, pero no sabemos cómo es ni qué propiedades tiene, por lo que, una vez más, toca aproximarlo de alguna forma.

Igual que con el hamiltoniano del helio, siempre se puede empezar con un caso sencillo. Si bien en esa ocasión no se va a ignorar este potencial, ya que sólo se obtendría el propio modelo no interactuante, sí se puede utilizar algún caso en el que el potencial de intercambio y correlación tenga una expresión conocida, aunque no sea precisamente nuestro sistema original. El ejemplo más sencillo es emplear el potencial de un gas homogéneo de electrones, en el que, como su propio nombre indica, la densidad electrónica es constante en todos los puntos; a esta aproximación se le conoce como Local Density Approximation (LDA), puesto que sólo tiene en cuenta el valor de la densidad electrónica a nivel local.

En LDA, el funcional de intercambio y correlación se puede separar en dos partes, una debida al intercambio, y la otra a la correlación:

$$E_{xc}^{LDA} = E_x + E_c \quad (2.38)$$

El funcional de intercambio se extrae a partir del modelo del gas homogéneo, cuya expresión analítica es conocida:

$$E_x^{LDA}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} dr \quad (2.39)$$

El funcional de correlación, sin embargo, puede presentarse con muchas formulaciones, muchas de ellas obtenidas por métodos de Monte Carlo aplicadas al problema de muchos cuerpos, por lo que no se puede presentar una expresión general. Gaussian, que como se comentará más adelante será el programa empleado para realizar los cálculos, utiliza para la correlación de LDA el funcional de Vosko, Wilk y Nusair [102] para el gas electrónico.

La LDA es de las aproximaciones más sencillas al funcional de intercambio y correlación que pueden hacerse, por lo que es lógico que sea también una de las primeras propuestas [103]. Por supuesto, y dada la simplificación que hay detrás de ella, es de esperar que la calidad de los resultados que ofrece no sea precisamente buena, y en efecto así ocurre: las barreras energéticas que predice son muy pequeñas como para tener aplicación desde un punto de vista químico, tiene problemas generales para calcular iones y describe bastante mal los enlaces débiles tipo fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno. Tiene sus

aplicaciones en campos en los que no se requieran cálculos moleculares, como la física del estado sólido o el estudio de metales, pero como norma general no se utiliza como funcional principal, sino más como punto de partida o para construir otros funcionales más avanzados.

Debido a la falta de precisión de las aproximaciones locales, no tardaron en aparecer funcionales superiores para solventar sus fallos. Aquí es donde entran las aproximaciones de gradiente generalizado, también llamadas GGA, que además de la densidad local también incorporan la variación de esta en el espacio, en forma de gradientes, para explicar mejor un sistema no homogéneo. Existen diferentes estrategias para determinar la forma de introducir la densidad local y su gradiente en el funcional: algunas se hacen intentando reproducir datos experimentales de ciertas moléculas, como el funcional de Becke [104], mientras que otros aplican un enfoque más dirigido a explicar diferentes tipos de enlace, como el de Perdew-Wang [105].

A partir de ahí, gran parte de los esfuerzos de la química computacional se centraron en el desarrollo de nuevos funcionales a fin de corregir las carencias que presentaban y aumentar su rango de aplicabilidad, mediante combinaciones diversas entre múltiples funcionales, conduciendo a los llamados funcionales híbridos. La lista de funcionales híbridos disponibles en la actualidad es inmensa y se ajustan a las diferentes necesidades computacionales de cada caso, por lo que no se incluirán en esta Tesis. Sin embargo, es imposible explicar medianamente los fundamentos de DFT sin mencionar por lo menos el funcional que supuso un antes y un después para esta teoría, el mundialmente extendido B3LYP.

B3LYP se trata de un funcional híbrido que emplea para el intercambio una combinación del funcional GGA de Becke, LDA y la componente exacta de Hartree Fock, mientras que para la correlación hace uso de otra combinación en la que participan el funcional propuesto por Lee, Yang y Parr [106], y el ya mencionado funcional de Vosko, Wilk, Nusair, VWN [102], con la siguiente fórmula [107]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{VWN} \quad (2.40)$$

Este funcional híbrido logró proporcionar unos resultados de gran calidad para sistemas químicos de diversa naturaleza en un tiempo razonable, por lo que no sólo sirvió como empujón final para que la DFT se usase de forma rutinaria en la química computacional más allá del estado sólido, sino que hoy en día aún continúa siendo el funcional más utilizado en el campo, a pesar de existir otros muchos más modernos creados después. Pese a su enorme e innegable éxito, todavía se siguen desarrollando funcionales orientados a corregir sus errores, normalmente destinados a mejorar su interpretación de los efectos a larga distancia y enlaces débiles.

Por último, aunque el desarrollo de mejores funcionales es una de las principales metas a alcanzar en el ámbito de la DFT, no han sido las únicas mejoras al respecto: la forma de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham también se ha ido optimizando con estrategias para reducir el tiempo de cálculo o mejorar la aplicabilidad a sistemas de gran tamaño, como emplear diferentes tipos de orbitales, incorporar efectos relativistas y de espín, o simplemente mejorar la forma en la que diversos programas de cálculo abordan el problema, haciendo que su situación como método de cálculo pasase de algo que funcionaba en unas condiciones específicas, a un medio versátil y eficaz en la química computacional.

3. EVOLUCIÓN TEMPORAL

3 Evolución temporal

3.1 Tratamiento matemático

Como ya se ha visto anteriormente, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, sin considerar efectos relativistas, actúa como piedra angular de la mecánica cuántica, se presenta en su forma más conocida y empleada con la siguiente expresión:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Donde Ψ es la función de onda dependiente del tiempo, e i la unidad imaginaria, lo que hace que generalmente $\Psi(x, t)$ tome valores complejos. Una propiedad importante de esta ecuación es que, al tratarse de una ecuación diferencial lineal, cumple el principio de superposición. Según esto, si se tienen dos soluciones de la ecuación (3.1), $\Psi_1(x, t)$ y $\Psi_2(x, t)$, cualquier combinación lineal de las mismas:

$$\Psi(x, t) = \alpha \Psi_1(x, t) + \beta \Psi_2(x, t) \quad (3.2)$$

donde α y β son coeficientes complejos, también será una solución de la misma ecuación de Schrödinger. Más adelante veremos la utilidad de este principio.

Una posible forma de resolver la ecuación es empleando el método de separación de variables, suponiendo que la función Ψ es un producto de dos funciones, cada una de ellas dependiente de una única variable:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t) \quad (3.3)$$

Esta suposición es sin duda una restricción muy fuerte, y conduce a que sólo se obtenga una pequeña fracción de las soluciones posibles, pero aquellas que surgen de este modo son de gran interés, empleándose también para la separación de variables espaciales, en las conocidas partes radial y angular de la función de onda, aunque de estas últimas no será necesario hablar aquí.

Al introducir una función de este tipo en la ecuación, ambas variables x y t pueden separarse a diferentes lados de la igualdad. Primero, se aplican las derivadas parciales, en las cuales una de las dos componentes sale como constante:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi(x) f(t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi(x)}{\partial t} f(t) + \psi(x) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \psi(x) \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi(x) f(t)}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} f(t) + \psi(x) \frac{\partial f(t)}{\partial x} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} f(t) \right) = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} f(t) + \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \frac{\partial f(t)}{\partial x} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} f(t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} f(t) + V(x)\psi(x)f(t) = i\hbar\psi(x) \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (3.6)$$

Dividiendo por $\psi(x) \cdot f(t)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \frac{1}{\psi(x)} + V(x) = i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} \quad (3.7)$$

Así, se obtiene una expresión dependiente de x a un lado de la ecuación, y otra dependiente de t al otro. Esto obliga a que, para que ambas expresiones sean iguales, ninguna de ellas pueda implicar ninguna variable en último término, es decir, ambos términos deben ser igual a una constante, llamada E puesto que el término de la izquierda es el análogo cuántico al operador hamiltoniano, que en mecánica clásica proporciona la energía, entendida como la suma de la energía cinética y la potencial.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \frac{1}{\psi(x)} + V(x) = E \quad (3.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.9)$$

Llegamos así a la anteriormente vista ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la cual, asumiendo que el potencial V sólo depende de la posición en el espacio x , tendrá como soluciones funciones de onda que no involucren la variable tiempo en ninguna forma, siendo por ello soluciones estacionarias. En la mayoría de los casos que se dan en química computacional se dan estas condiciones, por lo que es la más empleada de cara a los cálculos, como los que se realizarán en esta Tesis.

En cuanto al término temporal, puesto que la única variable es el tiempo, la ecuación diferencial puede resolverse sin necesidad de recurrir a más separaciones de variables:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E \quad (3.10)$$

$$df(t) = dt \frac{E}{i\hbar} f(t) = \frac{-iE}{\hbar} f(t) dt \quad (3.11)$$

$$f(t) = \int \frac{-iE}{\hbar} f(t) dt = C e^{-iEt/\hbar} \quad (3.12)$$

Siendo C una constante de integración. De esta forma obtenemos que, para convertir las soluciones independientes del tiempo en dependientes basta con multiplicarlas por este término temporal, el cual será denominado de aquí en adelante como el término de evolución temporal:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (3.13)$$

Conviene tener en cuenta que, aunque aquí estamos trabajando con la función de onda, es su módulo al cuadrado:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x, t) \cdot \Psi(x, t) \quad (3.14)$$

el que tiene el significado físico, al ser la densidad de probabilidad de que la partícula se encuentre en la posición x en el instante t . En el caso de que la función de onda posea una energía E y tenga la forma $\Psi(x) \cdot f(t)$, su densidad de probabilidad:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^*(x) \cdot e^{\frac{iEt}{\hbar}} \cdot \Psi(x) \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = \Psi^*(x) \cdot \Psi(x) = |\Psi(x)|^2 \quad (3.15)$$

es independiente del tiempo, por lo que se habla de un estado estacionario de energía E .

Una de las consecuencias de que el término evolución temporal tenga esta forma es la periodicidad de la función de onda $\Psi(x, t)$ en la variable t . Al tratarse de una exponencial con exponente imaginario, ésta puede expresarse de acuerdo con la fórmula de Euler, como una suma de senos y cosenos.

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (3.16)$$

$$e^{-iEt/\hbar} = \cos\left(\frac{-iE}{\hbar}t\right) + i \sin\left(\frac{-iE}{\hbar}t\right) \quad (3.17)$$

Puesto que ambas funciones son periódicas, la evolución temporal de $\Psi(x, t)$ también será periódica en t . El periodo T de dicha función, teniendo en cuenta su definición, será:

$$f(t) = f(t + T) \quad (3.18)$$

$$C e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = C e^{-i\frac{E}{\hbar}(t+T)} = C e^{-i\frac{E}{\hbar}t} e^{-i\frac{E}{\hbar}T} \quad (3.19)$$

$$1 = e^{-i\frac{E}{\hbar}T} \rightarrow \frac{E}{\hbar}T = k \cdot 2\pi \quad (3.20)$$

$$T = k \cdot \frac{2\pi\hbar}{E} \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.21)$$

Se puede comprobar que este periodo cumple la ecuación (3.20):

$$\begin{aligned} 1 &= e^{-iEt/\hbar} = \cos\left(\frac{-iE}{\hbar}T\right) + i \sin\left(\frac{-iE}{\hbar}T\right) = \\ &= \cos\left(\frac{-iE}{\hbar} \cdot \frac{2\pi\hbar}{E}\right) + i \sin\left(\frac{-iE}{\hbar} \cdot \frac{2\pi\hbar}{E}\right) = 1 + 0 \cdot i = 1 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Esta periodicidad se traduce en que una función de onda $\Psi(x, t)$ recupera su forma inicial total trascurrido un determinado intervalo de tiempo T desde que comenzó su evolución temporal.

Como ya se ha visto, el término de evolución temporal únicamente depende de dos parámetros: el tiempo y la energía de la función empleada. Aunque en principio la función de onda original puede ser esencialmente cualquiera, ya que bastaría con aplicar el operador evolución temporal para comenzar el análisis, no todos los sistemas experimentarán esta recuperación del estado inicial, conocida como regeneración cuántica. Para poder observar bien este fenómeno el sistema debe consistir en la superposición de varios estados de diferentes energías, a fin de que sus términos temporales no se cancelen y la densidad

electrónica presente este carácter oscilatorio; en la práctica se suelen utilizar sistemas con una distribución energética sencilla y un número reducido de niveles relativamente próximos entre sí, ya que, como se verá más adelante, las diferencias de energías entre estos niveles determinarán el valor de los periodos de estas oscilaciones.

Para el análisis matemático de la evolución temporal vamos a partir precisamente de un sistema sencillo, un paquete de ondas, consistente en la superposición de un conjunto de funciones de onda más sencillas para dar una más compleja, pero que continúa siendo una solución válida de la ecuación de Schrödinger debido al principio de superposición que ya se vio anteriormente. Este paquete se escribe como una combinación lineal de los orbitales atómicos o moleculares obtenidos, con los coeficientes precisos para controlar cuántos niveles intervienen y en qué proporción contribuye cada uno:

$$\Phi(x, t) = \sum_j^n c_j \phi_j(x, t) \quad (3.23)$$

Este paquete, definido a partir de las funciones de onda obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger, se puede considerar como el estado inicial, con $t = 0$, pudiendo definir de la misma forma el paquete al cabo de un tiempo arbitrario t .

$$\Phi(x, 0) = \sum_j^n c_j \phi_j(x, 0) \quad \Phi(x, t) = \sum_j^n c_j \phi_j(x, t) \quad (3.24)$$

Como el paquete es una combinación lineal de funciones, para introducir la evolución temporal dentro del sumatorio es preciso aplicarla cada función individual $f(t)$, usando para cada una su correspondiente valor de E que, en este caso, son los autovalores respectivos:

$$\Phi(x, t) = \sum_j^n c_j \phi_j(x, t) = \sum_j^n c_j \phi_j(x, 0) e^{-i E_j t / \hbar} \quad (3.25)$$

Puesto que la regeneración cuántica implica que la densidad electrónica recupera su aspecto inicial, para poder estudiarlo es preciso definir en qué medida se da este fenómeno, algo cuantificable que poder seguir; la función de autocorrelación del paquete se define como la proyección de la función resultante al cabo de un tiempo t con la inicial:

$$\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle = \int \Phi^*(x, t) \cdot \Phi(x, 0) d\tau \quad (3.26)$$

donde $\Phi^*(x, t)$ es el complejo conjugado del paquete de ondas. Cabe mencionar que, aunque en la deducción matemática que se ha hecho anteriormente se ha hablado en términos de x como la posición en el espacio, a partir de aquí se usará el diferencial de volumen $d\tau$, entendido como $dx \cdot dy \cdot dz$ puesto que la función de ondas se define en el espacio tridimensional. Seguiremos utilizando x como hasta ahora, pero teniendo en cuenta que representa las tres coordenadas espaciales, para no complicar demasiado la notación,

Desarrollando ambas funciones como combinaciones lineales se obtiene:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle &= \int \Phi^*(x, t) \cdot \Phi(x, 0) d\tau = \int \sum_j^n c_j^* \phi_j^*(x, 0) e^{-i E_j t / \hbar} \cdot \sum_k^m c_k \phi_k(x, 0) d\tau = \\
&= \int \sum_j^n \sum_k^m c_j^* c_k \phi_j^*(x, 0) \phi_k(x, 0) \cdot e^{-i E_j t / \hbar} d\tau
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Antes de seguir, se pueden realizar unas cuantas simplificaciones, ya que las fórmulas pueden complicarse notablemente en pocos pasos. Primero, los índices n y m , que indican el número de términos de la combinación lineal, son iguales, ya que aplicar el operador no elimina ninguno de ellos. Los subíndices j y k , aunque ambos paquetes contienen las mismas funciones, surgen del hecho de que la superposición tiene lugar en todas las combinaciones posibles entre un paquete y otro, no solo entre orbitales de idéntico índice, por lo que en principio deben permanecer separados.

Se pueden extraer fuera de la integral los coeficientes c de la combinación lineal y el término de la evolución temporal, ya que ninguno de ellos depende del volumen en el que se integra. Debido al carácter lineal de la integración, la integral de una combinación lineal es la combinación lineal de las integrales, por lo que ambos sumatorios también pueden salir de esta:

$$\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j^* c_k e^{-i E_j t / \hbar} \int \phi_j^*(x, 0) \phi_k(x, 0) d\tau \tag{3.28}$$

El siguiente paso es considerar que, puesto que los orbitales moleculares han sido obtenidos como soluciones a la ecuación de Schrödinger, estos son ortonormales entre sí: la integral de solapamiento entre dos orbitales idénticos vale 1, mientras que con dos orbitales diferentes se vuelve 0. Esto permite sustituir la integral por la función delta de Kronecker, δ_{jk} , la cual vale 1 cuando ambos índices son iguales, y 0 en cualquier otro caso:

$$\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle = \sum_j^n \sum_k^n c_j^* c_k e^{-i E_j t / \hbar} \delta_{jk} \tag{3.29}$$

Aplicando esta ortonormalidad se consigue simplificar la autocorrelación aún más puesto que, del doble sumatorio, todos los términos en los que los índices j y k sean diferentes se anularán, sobreviviendo únicamente aquellos en los que coincidan. Puesto que esto obliga a que j y k valgan lo mismo, se puede sustituir el doble sumatorio por uno solo, y eliminar la delta de Kronecker puesto que en los casos restantes valdrá 1. Tenemos entonces:

$$\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle = \sum_j^n |c_j|^2 e^{-i E_j t / \hbar} \quad \text{con } |c_j|^2 = c_j^* c_j \tag{3.30}$$

De esta forma se ha logrado simplificar la autocorrelación del paquete de ondas a una expresión mucho más limpia, dependiente únicamente de los coeficientes de la combinación, los autovalores de cada función de onda y el tiempo. Sin embargo, puesto que continúa habiendo una exponencial imaginaria, la autocorrelación es un número complejo; si se calcula el módulo al cuadrado de la autocorrelación, es decir, el producto de ésta por su complejo conjugado, obtenemos:

$$|\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle|^2 = \sum_j^n |c_j|^2 e^{-i E_j t / \hbar} \cdot \sum_k^n |c_k|^2 e^{i E_k t / \hbar} = \sum_j^n \sum_k^n |c_j|^2 |c_k|^2 e^{i (E_k - E_j) t / \hbar} \quad (3.31)$$

que debe ser necesariamente un número real.

En la fórmula final de la autocorrelación cabe destacar que en la exponencial hay una diferencia de energías. Esto ya revela un hecho clave en el funcionamiento de la función de autocorrelación: depende de las diferencias entre ellos autovalores, lo que desde el punto de vista energético se traduce en las transiciones electrónicas que puedan darse entre los orbitales que forman el paquete.

De forma similar a cuando se simplificó anteriormente, cuando j y k valen lo mismo, es decir, hacen referencia al mismo orbital, la diferencia de energías es 0, la exponencial en su conjunto se vuelve 1 y los coeficientes c_j y c_k se igualan. Por tanto, podemos escribir:

$$|\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle|^2 = \sum_j^n |c_j|^4 + \sum_j^n \sum_{k \neq j}^n |c_j|^2 |c_k|^2 e^{i (E_k - E_j) t / \hbar} \quad (3.32)$$

Así se logra separar la evolución temporal en un término constante y otro dependiente de t , siendo este último el único responsable de la regeneración cuántica y los tiempos de regeneración. Es en este segundo término donde puede realizarse otra observación: cuando j y k intercambien valores, la diferencia de energías en el exponente será idéntica a excepción del signo, y puesto que se han eliminado los casos en los que j y k se igualan, para cada pareja de valores que puedan adoptar esos índices existirá un término de igual valor, pero signo contrario, su complejo conjugado.

Es aquí donde entra en juego la última simplificación para esta fórmula. El segundo término consiste en varias exponenciales imaginarias sumadas a sus correspondientes conjugadas, lo que permite, de nuevo teniendo en cuenta la fórmula de Euler, a expresarlas como funciones trigonométricas:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad e^{-ix} = \cos x - i \sin x \quad (3.33)$$

$$e^{ix} + e^{-ix} = 2 \cos x \quad (3.34)$$

Aplicando esta identidad a la fórmula se obtiene:

$$|\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle|^2 = \sum_j^n |c_j|^4 + \sum_j^n \sum_{k > j}^n 2 |c_j|^2 |c_k|^2 \cos\left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} t\right) \quad (3.35)$$

la cual, efectivamente, es siempre una función real

Para comprender el porqué del $k > j$ de ese sumatorio, puede ayudar ver este producto de sumatorios como una matriz cuadrada, donde en cada elemento (j, k) está la correspondiente exponencial imaginaria con su $E_k - E_j$. El primer sumatorio, cuando j y k se igualan, corresponden a los elementos de la diagonal, los cuales se extraen puesto que no contribuyen a la evolución temporal de forma real. Esto hace que de dicha matriz queden dos "matrices" triangulares, opuestas en el signo de su exponencial, que al aplicar la

definición de coseno se combinan en una sola en la que, para un valor inicial de j , sólo permanecerán los valores de k superiores a este, resultando así en $k > j$ en el sumatorio.

Aunque la fórmula final haya quedado como una combinación de cosenos, esto no implica que necesariamente sea una función periódica. Si llamamos:

$$\omega_{jk} = \frac{E_j - E_k}{\hbar} \quad (3.36)$$

a las frecuencias individuales de estos cosenos, la función $|\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle|^2$ será periódica cuando las frecuencias de transición ω_{jk} sean números enteros, siendo el periodo global $T = 2\pi/\omega$ el mínimo común múltiplo de los periodos individuales $T_{jk} = 2\pi/\omega_{jk}$. Esto es posible cuando los cocientes entre autovalores, o entre diferencias entre ellos en este caso, se puedan expresar como números racionales; se dice entonces que las energías son conmensurables.

Se puede comprender que la densidad electrónica se regenere de forma total o parcial dado que, al superponer por ejemplo dos cosenos de diferente frecuencia, habrá oscilaciones de mayor tamaño debido a la interferencia constructiva, y otras de intensidad más reducida por una interferencia algo más destructiva. A estas oscilaciones reducidas les corresponde un periodo, un tiempo de regeneración, al que se denominará tiempo clásico, y a las debidas a interferencias constructivas entre ellas les corresponderá otro, que debido a la casi completa regeneración de la densidad electrónica, se denomina tiempo de revival (o directamente tiempo de regeneración).

De esta forma, se puede establecer un origen específico a estos tiempos, relacionándolos de forma directa con los niveles de energía y la estructura electrónica del sistema. El tiempo clásico se deriva de los valores absolutos de estas diferencias de energía, de forma que cuando los niveles se alejan entre sí, la frecuencia de estos cosenos aumenta, y por tanto su periodo, el tiempo clásico, disminuye. Se puede esperar entonces que aquellos fenómenos que provoquen un distanciamiento entre niveles involucren menores valores de este tiempo.

El tiempo de revival, por otra parte, al surgir como interferencia constructiva entre los cosenos, tendría un valor teórico del mínimo común múltiplo de los periodos derivados de las transiciones, en lugar de deberse a una en concreto. Esto da lugar a la consecuencia de que, si se superponen dos ondas, a medida que sus periodos se hacen más similares, su mínimo común múltiplo aumenta, dando lugar a que la interferencia ocurra al cabo de más tiempo. Trasladando esto a transiciones, si el tiempo clásico era afectado por su valor absoluto, el de revival se ve afectado por su valor relativo.

Existen otros tiempos de regeneración aparte del clásico y el de revival, pero se encuentran restringidos a condiciones mucho más específicas o son muy difíciles de observar o relacionar con conceptos más allá de lo matemático. Se nombrarán en esta sección a continuación, pero los detalles más específicos, de haberlos, se expondrán más adelante.

Concluiremos esta sección mostrando un ejemplo de la evolución temporal obtenida en este estudio en la Figura 2. Aunque los detalles de su origen se tratarán en profundidad más adelante, como la naturaleza del sistema calculado o el paquete de ondas, por ahora sirve para ilustrar el comportamiento ondulatorio del que se ha hablado, así como dar una idea

visual de qué son exactamente los tiempos de regeneración; por este último motivo se ha escogido un caso en los que los tiempos se vean especialmente bien, pero es de esperar que en otros cálculos no sea tan evidente.

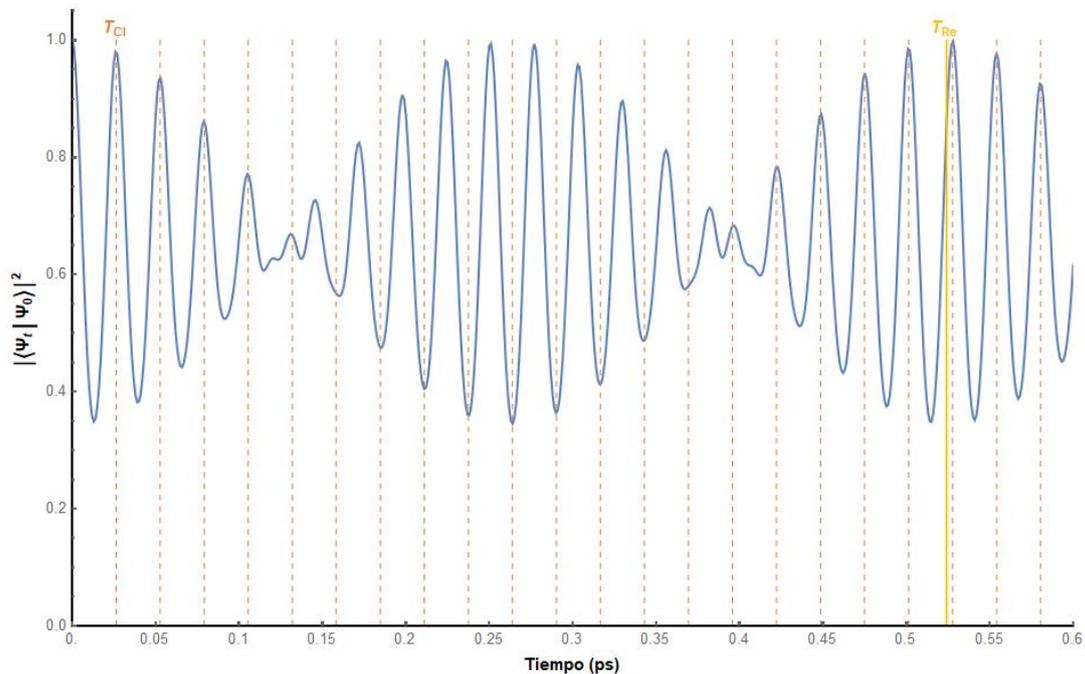


Figura 2: Evolución temporal para un fragmento de grafeno típico con los dos principales tiempos de regeneración, el clásico (naranja) y el de revival (amarillo).

Lo primero que se observa es la evidente estructura ondulatoria de la gráfica de gran regularidad, con autocorrelaciones muy próximas a 1 al cabo de ciertos momentos, lo que demuestra que se está produciendo el fenómeno de la regeneración cuántica. La gráfica resultante aparece como una onda compuesta en la que rápidamente se pueden distinguir dos periodos, uno para las oscilaciones pequeñas y otro para las grandes, correspondiente al tiempo clásico y de revival respectivamente. También se muestran múltiplos del tiempo clásico y la mitad del tiempo de revival para observar cómo van encajando perfectamente en la evolución temporal.

Puede resultar raro que el tiempo clásico se corresponda al primer máximo a partir del momento inicial, y el de revival al segundo “lóbulo” de la onda general: se debe principalmente a que, si seguimos la curva envolvente descrita por los máximos y mínimos, ésta no alcanza un máximo hasta el segundo lóbulo.

3.2 Paquete de ondas y aproximación analítica

En principio, a partir de las frecuencias ω_{jk} se podría extraer una expresión analítica para los diversos tiempos, sin necesidad de recurrir a calcular toda la evolución temporal para obtenerlos. Sin embargo, resolver este tipo de ecuaciones es mucho más complicado de lo que pueda parecer en un principio, especialmente cuando se intenta incorporar los coeficientes c_j y c_k o las derivadas de los cosenos (pues sacar los tiempos implicaría conocer

los máximos relativos y absolutos de la evolución temporal), e incluso sin tomarlos en cuenta la solución sólo es factible para casos muy concretos, con muy pocos niveles, por lo que en la práctica resulta más rápido y sencillo sacar los tiempos numéricamente a partir de la evolución temporal.

Esto no significa que no se puedan emplear aproximaciones analíticas al problema, al contrario, si éstas se hacen bien pueden ser una herramienta muy útil al buscar estos tiempos, especialmente cuando las interferencias hacen difícil su determinación. La que se va a emplear en este trabajo viene descrita en mayor profundidad en el artículo de revisión sobre la evolución temporal de Robinett [108], por lo que aquí sólo se ofrecerá una versión más simple y centrada a los casos aquí estudiados.

Antes de entrar en detalle sobre esta aproximación, conviene hablar un poco sobre la definición del paquete de ondas empleado. La forma del paquete viene determinada precisamente por los coeficientes c_j de la combinación lineal, y uno de los casos más habituales es que éstos sean todos reales y sigan una distribución gaussiana, utilizando un valor central al que le correspondería el coeficiente máximo.

Existen, sin embargo, varias opciones sobre cómo definir esta distribución. La más lógica desde un punto de vista realista sería utilizar la energía como variable: escoger una cierta energía, que actuaría como centro, asignando a cada orbital un coeficiente que dependería de cuánto se alejase su autovalor de este punto central:

$$c_j = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(E_j - E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.37)$$

Experimentalmente esta sería la mejor opción, puesto que se correspondería con la metodología para construir el paquete de ondas, excitando el sistema con un láser, por ejemplo: el haz de fotones tendría una frecuencia concreta, la cual correspondería a la energía central, pero con una selección de frecuencias apropiada se puede permitir que otras frecuencias cercanas sean emitidas, aunque en una proporción más pequeña, resultando en una distribución similar a la gaussiana.

Otra alternativa es emplear números de orbital en lugar de energías: numerando los orbitales como positivos aquellos que se encuentren por encima de la energía de Fermi (en este caso, se asume que es el punto medio del gap HOMO-LUMO), y negativos los que se encuentren por debajo. Así, el HOMO sería el -1, HOMO+1 el -2, etc. Y de la misma forma, el LUMO sería el 1, y los orbitales de mayor energía tendrían números superiores. Para el paquete se escogería un nivel central, resultando en que los coeficientes vendrían dados por la distancia a la que se encuentran los demás orbitales en esta escala numérica:

$$c_j = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(n_j - n_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.38)$$

Este paquete es más difícil de replicar experimentalmente, ya que no se podría emplear la misma frecuencia para el láser en diferentes casos, sino que habría que ajustarla a la energía de dicho nivel. No obstante, cuando el sistema absorbe radiación pueden darse también saltos a niveles superiores e inferiores siempre que el haz no tenga una energía

única. Este paquete además es simétrico, lo que ayuda a comprender mejor las contribuciones de cada orbital al mismo.

Para poder hacer uso de la aproximación analítica de Robinett es preciso que el paquete de ondas se base en números de orbital, ya que es en función de estos sobre los que se extraen los tiempos de regeneración. Aunque sería más apropiado emplear energías, puesto que éste es un trabajo computacional enfocado al comportamiento de estos tiempos en situaciones diversas, no es necesario llegar a un nivel tan riguroso en este sentido.

Otra condición que debe cumplirse es que el espectro de autovalores no puede ser degenerado, no puede haber niveles con los mismos autovalores. Independientemente del tipo de paquete, la degeneración llevaría a que al hacer la combinación lineal se dé mucho más peso a un orbital si este se encuentra duplicado, en el caso de usar energías, o a que se traten como diferentes a dos orbitales que en esencia representan lo mismo, si se usan los números de orbital. El procedimiento para eliminar esta degeneración se explicará más adelante, así como los criterios que se han tenido en cuenta para ello.

La aproximación de Robinett parte de aproximar el espectro de autovalores a una función dependiente del número de orbital n . No hay restricciones acerca de qué función se debe emplear, salvo que ésta debe de ser continua y derivable, y por supuesto cuando mejor se ajuste a los autovalores mayor será la calidad de la aproximación. De nuevo, los diferentes casos que se han barajado para este paso se comentarán con más detalle en capítulos posteriores.

Una vez que se tiene el espectro como una función $E(n)$ se realiza un desarrollo en serie de Taylor de ésta alrededor del orbital central del paquete n_0 :

$$E(n) \approx E(n_0) + \frac{1}{1!} \left(\frac{dE}{dn} \right)_{n_0} (n - n_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2E}{dn^2} \right)_{n_0} (n - n_0)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3E}{dn^3} \right)_{n_0} (n - n_0)^3 + \dots \quad (3.39)$$

De esta forma, a partir de los diferentes términos de esta suma se extraen los diversos tiempos de regeneración:

$$T_{Zb} = \frac{\pi\hbar}{|E(n_0)|} \quad T_{Cl} = \frac{1! \cdot 2\pi\hbar}{|(dE/dn)_{n_0}|} \quad T_{Re} = \frac{2! \cdot 2\pi\hbar}{|(d^2E/dn^2)_{n_0}|} \quad T_{Su} = \frac{3! \cdot 2\pi\hbar}{|(d^3E/dn^3)_{n_0}|} \quad (3.40)$$

Ya se ha hablado de dos de los cuatro tiempos aquí mostrados, el tiempo clásico (T_{Cl}) y el tiempo de revival (T_{Re}), incluyendo el origen de cada uno de ellos a partir de la evolución temporal. Los otros dos que aparecen son el tiempo de trepidación (T_{Zb} , del alemán *Zitterbewegung*, movimiento tembloroso, como también se le conoce) y el tiempo de superregeneración o superrevival (T_{Su}). Del *Zitterbewegung* se hablará en mayor profundidad más adelante, puesto de su estudio requiere un tipo de paquete de ondas específico y un análisis más avanzado y complejo, por lo que se le ha dedicado un capítulo en el comentario de resultados de esta Tesis.

El tiempo de superrevival, por su parte, es un tiempo de regeneración del cual se va a ofrecer muy poca información en esta memoria. Debido a su naturaleza, y a su dependencia de la tercera derivada del espectro, no puede aparecer en sistemas cuyos niveles se acomodan a una distribución cuadrática, como el pozo infinito o el rotor rígido. En sistemas más

realistas, en los que el espectro adopte una forma más compleja y se puedan obtener términos de mayor orden sí se podría analizar [109], e incluso ir a tiempos de orden superior [110]. Sin embargo, a medida que se añaden términos de orden superior al espectro, las derivadas disminuyen considerablemente, por lo que en muchas ocasiones este tiempo resulta imperceptible, o de un valor tan grande que su análisis no es práctico.

En lo que concierne a esta Tesis, la mayor parte del estudio de la evolución temporal girará en torno a los tiempos clásico y de revival, con el *Zitterbewegung* ocupando una sección aparte, y el de superrevival mencionado como muestra de que, en sistemas más realistas, la evolución temporal puede presentar patrones y comportamientos más exóticos que los que aquí se van a observar.

3.3 Ejemplos experimentales

Acabaremos este capítulo introductorio dedicado a la evolución temporal explorando un poco la parte más experimental de este fenómeno, puesto que aunque hasta ahora se ha hablado exclusivamente del punto de vista teórico, conviene enfatizar que hay sólidas evidencias que confirman todo lo discutido, obteniendo la evolución temporal por medios experimentales, y extrayendo de ella los distintos tiempos de regeneración.

Las principales dificultades experimentales a la hora de estudiar la regeneración cuántica son la escala de los tiempos de regeneración y la propia dificultad de lograr un sistema que la experimente. Ya se verá en la sección de resultados, pero a partir de las fórmulas proporcionadas por la aproximación de Robinett se puede intuir que estos tiempos son muy pequeños, a juzgar por la aparición de la constante de Planck en ellos, y en efecto así ha sido en nuestro caso: tanto el tiempo clásico como el de revival son del orden de picosegundos, mientras que para el *Zitterbewegung* es más apropiado hablar de femtosegundos. A nivel experimental se precisa un equipo capaz de operar con un tiempo de respuesta muy reducido, preferiblemente capaz de alcanzar escalas de tiempo de algún orden de magnitud inferior a la de los propios tiempos de regeneración a fin de poder hacer un barrido apropiado de la evolución temporal.

Sobre el segundo inconveniente, ya se ha comentado que para que la regeneración cuántica se de es preciso que el sistema de estudio posea un rango de energías limitado, de lo contrario resultaría muy difícil de observar ningún tiempo de regeneración por el gran número de interferencias entre numerosos niveles. De ahí que los principales sistemas de estudio a nivel práctico hayan sido casos en los que la estructura energética sencilla, bien por su propia naturaleza o preparando el sistema para trabajar con un número reducido de niveles.

Uno de los casos más sencillos son átomos aislados, que experimentalmente se traduciría en emplear un sistema de estudio gaseoso y monoatómico. Así se ha hecho, por ejemplo, con átomos de rubidio [111] y calcio [112], los cuales han sido excitados hasta estados de Rydberg, niveles electrónicos muy energéticos —y por ello, con un número cuántico principal muy elevado— con la ventaja de que en este rango de energías la distribución de niveles es considerablemente simple, pudiendo preparar un buen sistema para que se de la

regeneración cuántica. El procedimiento experimental consiste en vaporizar la muestra del metal correspondiente y excitar el gas resultante con un laser, el cual emite dos pulsos de una frecuencia preestablecida y a intervalos de tiempo variables. Tras crear el paquete de ondas con el primer pulso, este va evolucionando hasta que el segundo pulso crea una copia idéntica del original: la superposición de estos ocurre en el segundo pulso, y la existencia o no de interferencias constructivas entre ellos, lo cual depende de la evolución temporal que se haya producido, afectará a la población final de átomos de Rydberg. Esta población se cuantifica con una ionización de los mismos y su aislamiento empleando técnicas de espectrometría de masas, como los analizadores de tiempo de vuelo.

Esta población de iones (aunque también se pueden emplear también los electrones extraídos) depende directamente del valor de la superposición entre ambos paquetes, es decir, de su autocorrelación. Obteniendo este valor para diferentes intervalos de tiempo se consigue, precisamente, observar la evolución temporal del sistema. El uso de este tipo de estados de alta energía no es aleatorio: cuando se trata de niveles de tan alta energía, el espaciado entre ellos es mucho más reducido que los estados habituales de estos átomos. Al ser las diferencias de energía entre niveles menores, lo que se puede interpretar como unas derivadas menores en su espectro, los tiempos de regeneración aumentan su valor, facilitando su detección al no necesitar barridos de tiempo tan finos. El uso de elementos alcalinos y alcalinotérreos, además, permite controlar mucho mejor la excitación, pues al tener tan pocos electrones de valencia lo único que queda para definir la transición es hasta qué nivel se quiere llevar el electrón.

El estudio de la evolución temporal no es exclusivo de los niveles electrónicos, sino que puede aplicarse prácticamente a cualquier situación en la que aparezcan diversos niveles de energía, como por ejemplo, estados vibracionales de moléculas diatómicas, como gases halógenos [113] o haluros alcalinos [114], con un enfoque mucho más extensivo puesto que en el estudio de la evolución temporal se puede comprobar el progreso de diversas reacciones químicas en la muestra inducidas por el propio pulso laser, como procesos de fotólisis de enlaces. Tanto es el potencial detrás de este fenómeno que ha llegado a aparecer la denominada femtoquímica, la química de velocidades ultrarrápidas, como rama especializada a la monitorización en tiempo real de reacciones químicas y estudio de estados de transición [115], gracias a los trabajos pioneros de Ahmed Zewail, cuyas investigaciones en este ámbito fueron recompensadas con el Premio Nobel de Química en el año 1999 [116].

Por supuesto, estas numerosas aplicaciones experimentales van mucho más allá del ámbito de estudio de esta Tesis, pero igualmente conviene conocer otros enfoques y usos surgidos del mismo fenómeno. En los capítulos siguientes se ofrecerá un enfoque mucho más teórico de la evolución temporal a partir de diversos cálculos computacionales, realizando un estudio en profundidad de la evolución temporal aplicada a los niveles electrónicos, analizando los efectos de diferentes factores en su comportamiento y buscando tendencias más o menos generales que expliquen los datos obtenidos.

4. EL SISTEMA DE ESTUDIO

4 El sistema de estudio

A lo largo de los capítulos anteriores se ha estado comentando en profundidad todo lo relativo al grafeno, como constituyente fundamental de este estudio, los cálculos computacionales que se van a llevar a cabo, entrando en detalle en los fundamentos de DFT de cara a su uso como método de cálculo principal, en qué consiste el fenómeno de la evolución temporal y el funcionamiento de HexFera, desarrollado como herramienta de apoyo a la hora de preparar e interpretar dichos cálculos. Sin embargo, salvo el hecho de que el grafeno será el material estudiado, no se ha dado mucha más información concreta acerca del sistema de estudio, qué características tiene y cómo se ha escogido y optimizado.

Este capítulo va a tratar precisamente de eso: todas las consideraciones, pruebas y cálculos previos para seleccionar y optimizar nuestro objeto de estudio, desde los detalles más básicos, como su estructura y geometría, a los más técnicos, como los relativos al estudio de la evolución temporal.

4.1 Elección del sistema

El primer paso consiste, precisamente, en escoger un sistema cuántico del que se vayan a calcular y analizar sus propiedades. Como ya se puede intuir, en este caso se va a estudiar el grafeno, del cual ya se ha hablado notablemente en esta memoria, si bien no se ha especificado mucho más.

Antes de continuar, conviene mencionar que, aunque desde un primer momento se tenía claro que el material iba a ser el grafeno, tanto por sus propiedades ya conocidas como por los hallazgos que se han hecho recientemente, también se han considerado otros materiales semejantes, como el nitruro de boro [117–120], el siliceno [121] o el recientemente propuesto Si_2BN [122], los cuales comienzan a abrirse paso dentro del campo de los nanomateriales bidimensionales. De hecho, de forma muy similar a lo que se ha hecho aquí con el grafeno, se ha hecho anteriormente con el nitruro de boro a modo de sistema de prueba para comprobar el funcionamiento de HexFera, si bien a un nivel mucho menos exhaustivo que el estudio que aquí se detalla, pero sí lo suficiente como para ver todas las funcionalidades de HexFera, desde la generación del sistema al estudio de la evolución temporal. En principio no se comentará mucho más del nitruro de boro en esta memoria, puesto que obviamente no es el principal foco de esta.

Una vez escogido el material, el siguiente paso es en qué forma se va a presentar. Aunque el grafeno técnicamente es una lámina infinita, de un átomo de espesor, en la que los átomos de carbono se disponen en una red cristalina hexagonal, numerosos sistemas derivados (experimental o conceptualmente) de él se pueden considerar otras formas de grafeno, o sistemas muy similares, como el grafeno bicapa, los fragmentos de grafeno de diferentes formas y, en el caso de estructuras más diferentes, los nanotubos de carbono y los fullerenos. Estas múltiples estructuras pueden concebirse en mayor o menor medida para otros materiales bidimensionales como los ya mencionados, por lo que, aunque en

ocasiones se consideren materiales completamente diferentes, no es del todo descabellado verlos como diferentes configuraciones.

Para este estudio se van a emplear fragmentos finitos de grafeno, en lugar de trabajar con una lámina infinita. Por supuesto esto hará que las propiedades observadas difieran respecto al caso ideal, pero también hay que tener en cuenta que, desde un punto de vista realista, una lámina infinita no es algo que se pueda estudiar o emplear experimentalmente; es más un caso límite del que se desprenderían las propiedades de un fragmento de este cuando el tamaño tiende a un hipotético caso infinitamente grande.

Esto no significa que no se puedan realizar cálculos computacionales con la lámina infinita, al contrario, concibiéndola como un sistema cristalino, en el que existe una unidad estructural que se repite indefinidamente en el espacio, se pueden simular y analizar sus propiedades de forma análoga a cuando se estudian cristales tridimensionales. El análisis de los resultados es más complejo y a la hora de realizar el cálculo hay que tener ciertos detalles en cuenta, pero en principio todo lo que se va a hacer con los fragmentos finitos, al menos en lo que concierne a este estudio, se podría aplicar al caso infinito.

Otro de los motivos por los que se ha escogido trabajar con fragmentos de grafeno es el hecho de que, en comparación con otras estructuras como los nanotubos y los fullerenos, sus propiedades no van a distanciarse tanto respecto al material ideal, puesto que la geometría general es mucho más parecida y, si el fragmento es lo suficientemente grande, podría considerarse un sistema representativo del caso infinito, tanto a nivel computacional como experimental. Las consideraciones del tamaño del fragmento se tratarán un poco más adelante.

En lo relativo a la forma del fragmento, se han contemplado dos opciones: por un lado, un fragmento hexagonal, concebido como una serie de anillos concéntricos de grafeno situados alrededor de un hexágono central; por otro, un fragmento rectangular, construido a partir de filas de hexágonos unidas siguiendo un eje perpendicular. El tamaño de estos fragmentos se controla por medio de diversos parámetros: el número de anillos concéntricos en el hexagonal, y el número de filas y columnas en el rectangular.

Conviene mencionar que, para el caso del fragmento rectangular, no todas las filas tendrían el mismo número de hexágonos. Se podría construir dicho fragmento, pero sólo tendría un eje de simetría y no representaría adecuadamente el caso rectangular. Del mismo modo, aunque se puede usar un número de filas arbitrario, en la práctica sólo se usarían los que diesen lugar a un fragmento con dos ejes de simetría. El fragmento hexagonal no presenta estos inconvenientes, puesto que el propio patrón del grafeno garantiza que el fragmento final sea igual de simétrico.

Se han hecho pruebas con ambos tipos de fragmentos, de un tamaño relativamente similar, y se ha llegado a la conclusión de que los hexagonales son la opción más prometedora. Por un lado, son más fáciles de generar que los rectangulares, al poseer de forma intrínseca una alta simetría, y por otro, en el fragmento hexagonal todos los bordes son de tipo zigzag, mientras que en el rectangular hay dos tipos de bordes, zigzag y armchair, los cuales pueden dar a fenómenos distintos. Usando un único tipo de borde se garantiza que éste no influya en los resultados.

Hay otros motivos adicionales por los que es más apropiado trabajar con fragmentos hexagonales, como por ejemplo el hecho de que al haber solo bordes zigzag no hay átomos demasiado próximos, lo que hace que los cálculos realizados supongan una menor carga para la estación de trabajo. Tras numerosas pruebas se ha visto que los cálculos de fragmentos rectangulares tendían a no converger o a tomar mucho tiempo para realizarse en la mayoría de los casos, por lo que se optó finalmente por usar fragmentos hexagonales. Además, estos presentan la ventaja de parecerse a las corrugaciones del grafeno libre.

El siguiente parámetro que se ha optimizado ha sido el tamaño del fragmento. Ya se ha comentado cómo lo ideal sería un fragmento de gran tamaño, pues representaría mejor el caso ideal infinito, dando resultados más cercanos a los predichos por los modelos continuos y asemejándose más a los sistemas que se podrían ver experimentalmente. Sin embargo, cuanto mayor sea el fragmento, mayor será la complejidad del cálculo y más tiempo se necesitará para que termine, por lo que es preciso encontrar un punto medio entre ambos parámetros.

Para solventar en parte la creciente complejidad del cálculo se ha utilizado equipo especializado para ello: los cálculos pueden realizarse en cualquier ordenador en el que esté instalado el programa en cuestión, que como se verá más adelante es Gaussian, pero esto llevaría muchísimo tiempo si el método de cálculo es complejo o el sistema no es muy simple. Por ello se ha hecho uso de los equipos informáticos avanzados de la Universidad de Burgos: estaciones de trabajo de alta capacidad y clústeres de ordenadores de instituciones colaboradoras. Así, se han empleado fundamentalmente dos estaciones del Departamento de Física, denominadas Ítaca y Fobos, y el clúster del International Research Center in Critical Raw Materials (ICCRAM), situado junto a la Facultad de Ciencias.

También se procedió a realizar diversas pruebas empleando fragmentos de idéntica forma, pero diferentes tamaños, para comprobar a partir de qué punto el tiempo de cálculo se vuelve inasumible. Se han comprobado, en las mismas condiciones de cálculo, los tiempos necesarios para fragmentos de 6 a 11 anillos concéntricos, pudiendo observar que el tiempo aumenta de forma casi exponencial con el tamaño del fragmento, como se puede ver en la Figura 3.

A la vista de los tiempos de cálculo se optó por utilizar diez anillos como tamaño estándar del fragmento: éste corresponde a un sistema de 600 átomos de carbono, con una anchura máxima (distancia entre vértices opuestos) de unos 46,7 Å, el cual puede ser computado en un tiempo promedio de poco más de un día por cálculo empleando el equipo disponible. Se podría haber escogido el tamaño de once anillos para un caso más representativo del grafeno, pero el tiempo de cálculo de tres días por cada archivo lo hacía poco práctico.

A nivel experimental, los fragmentos hexagonales que se pueden generar por diversas técnicas son considerablemente más grandes, con miles de átomos y anchuras que pueden ir desde los 50 µm hasta más de 150 µm, por lo que no sería un sistema experimental que se estudiase directamente. Sin embargo, sí es mucho más cercano al tamaño de grano del grafeno policristalino, el cual puede controlarse con las condiciones de crecimiento y adoptar diferentes valores. El tamaño y forma de grano, como ya se ha visto, puede afectar considerablemente a las propiedades del material final, por lo que, a efectos prácticos, podemos considerar nuestro fragmento como una aproximación a un grano promedio.

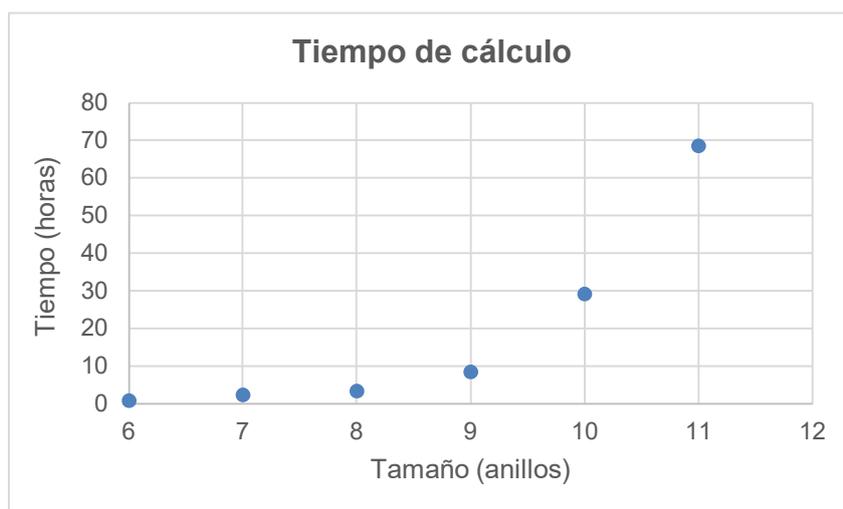


Figura 3: Tiempo de cálculo para un cálculo completo de un fragmento hexagonal en función de su tamaño.

Aparte de emplear equipos informáticos de alta capacidad, también se ha hecho uso de diversas configuraciones de Gaussian para acelerar los cálculos, como el procesado en paralelo: es posible realizar un cálculo empleando un único procesador del ordenador, pero Gaussian permite usar varios a la vez para que se repartan el trabajo y reduzcan el tiempo necesario para completarlo. Cuando se empezó a usar las estaciones estas sólo disponían de 16 procesadores, por lo que se optó por realizar los cálculos en parejas, cada uno de ellos usando 8. La paralelización de Gaussian es considerablemente buena y se comprobó cómo los cálculos finalizaban en un tiempo aproximadamente ocho veces inferior. A medida que se procedió a mandar los trabajos al clúster del ICCRAM se aprovechó la mayor cantidad de procesadores disponibles, empleando de media 28 por cálculo, el número de procesadores en un único nodo del clúster.

Otro parámetro que, si bien no es tan determinante sí puede influir bastante en la velocidad de cálculo, es la memoria RAM asignada al mismo, la cual empleará como almacenamiento temporal de datos mientras este tiene lugar. Si no se asigna suficiente memoria al cálculo, éste podría fallar o ralentizarse considerablemente, por lo que es importante que se reserve una porción apropiada de la RAM. Inicialmente se empleó una RAM por cálculo de 8 GB, pero al igual que ocurrió con los procesadores, al empezar a usar ICCRAM se subió la RAM a 32 GB, cantidad suficiente puesto que ningún cálculo dio problemas de falta de memoria.

Finalmente, el último aspecto a establecer del fragmento es el pasivado del mismo, esto es, qué átomos estarán unidos a los átomos de carbono del borde del fragmento. Por supuesto, el grafeno ideal no posee esta característica puesto que a ser una lámina infinita no posee bordes, pero en la práctica, los fragmentos de grafeno que se puedan emplear sí tendrán bordes, los cuales tenderán a ser muy reactivos dado que los átomos ahí situados aún pueden formar más enlaces. Una buena suposición es que estos carbonos reaccionarán con las moléculas de agua del ambiente, de las cuales podrían adquirir átomos de hidrógeno sin dificultad hasta que todo el perímetro del fragmento se encuentre cubierto, o lo que es lo mismo, pasivado.

Así, en la generación del fragmento, tras colocar todos los átomos de carbono se ha aplicado un pasivado de átomos de hidrógeno (60 para el caso de diez anillos tomado como estándar) empleando una distancia de enlace de 1,058 Å. Se podría haber usado otro pasivado, puesto

que el fragmento podría enlazarse con otras moléculas del aire como O_2 o N_2 ; sin embargo, al emplear hidrógeno se simplifica el problema considerablemente, puesto que son átomos sencillos y pequeños, lo que junto al tipo de borde ayuda a prevenir interacciones adicionales que aumentarían la complejidad del cálculo final.

El procedimiento seguido en la generación de este sistema será descrito en el capítulo siguiente, en el que se explica el funcionamiento de HexFera, la herramienta desarrollada para este proyecto. No sólo se tratará el caso de los fragmentos hexagonales de grafeno de 10 anillos, también las demás opciones de forma, material, tamaños, etc.

4.2 Cálculos semiclásicos

En principio, a partir de lo que se ha comentado hasta ahora sería perfectamente posible preparar y enviar cálculos a las estaciones para que Gaussian los realice, puesto que la generación y modificación de los fragmentos es suficiente para comenzar el estudio. Sin embargo, hay otros procesos anteriores al uso de Gaussian que pueden venir muy bien para aligerar la carga de trabajo y reducir el tiempo de cálculo, mediante una ligera y sencilla optimización estructural implementada en HexFera.

Como se comentará más adelante, uno de los principales fenómenos que se estudiarán será el de la curvatura del fragmento, de ahí el implementar el código necesario para moldearlo siguiendo superficies matemáticas concretas. Puesto que el grafeno idealmente es plano, cualquier deformación que se le aplique se traducirá, aparte de cambios en las posiciones, en cambios en las distancias y ángulos de enlace entre átomos. Si se envía el fragmento directamente a optimizar con Gaussian tras modificarlo, una gran parte del tiempo de cálculo se invertirá en modificar sustancialmente estas distancias y ángulos, además del tiempo necesario para calcular el espectro de autovalores y demás propiedades electrónicas del mismo.

Por ello, se puede reducir enormemente el tiempo de cálculo si se envía a Gaussian un fragmento que se encuentre menos distorsionado estructuralmente, para eliminar todos esos cálculos del proceso. Esto se puede lograr haciendo uso de métodos clásicos de optimización estructural, los cuales son sencillos de codificar y muy rápidos de computar, perfectamente factibles en un ordenador de sobremesa. Uno de los más conocidos, y el cual se ha incluido en HexFera, es la Mecánica Molecular, según la cual se consideran los átomos y enlaces de una molécula o sistema como bolas y muelles, haciendo uso de modelos clásicos como el oscilador armónico.

Para poder implementar este método en HexFera se realizaron diferentes cálculos relativos al enlace C-C en los fragmentos para comprobar si en efecto se podía emplear el modelo del oscilador armónico simple. Así, para un mismo fragmento (de siete anillos en este caso para acelerar el proceso) se tomó un enlace C-C en concreto, uno de los que conformaban el hexágono inicial para reducir al máximo los efectos del borde, y se varió manualmente su longitud, tanto alargándolo como comprimiéndolo. Cada uno de estos casos se mandó posteriormente a Gaussian, para obtener su energía total con DFT, y comprobar en qué grado se cumplía lo establecido por el modelo clásico.

Como se ve en la siguiente gráfica (Figura 4), al representar la energía total frente a la longitud del enlace C-C (ℓ) se obtiene una distribución de puntos parabólica. En dicha figura los datos se han desplazado en ambos ejes para facilitar su comprensión: en el vertical se ha restado la energía mínima, y en el horizontal la distancia de equilibrio. Ambos parámetros corresponden a la posición del vértice de dicha parábola, obtenida mediante un ajuste por mínimos cuadrados: de su derivada se obtiene la posición del mínimo, encontrando el valor de ℓ en el que se anula.

$$\frac{E}{\text{Hartree}} = 0,8426 \left(\frac{\ell}{\text{Å}} \right)^2 - 2,3951 \frac{\ell}{\text{Å}} - 3650,6 \quad (4.1)$$

$$\frac{dE/\text{Hartree}}{d\ell/\text{Å}} = 1,6852 \frac{\ell}{\text{Å}} - 2,3951 \quad (4.2)$$

$$1,6852 \frac{\ell_{\text{eq}}}{\text{Å}} - 2,3951 = 0 \quad \ell_{\text{eq}} = \frac{2,3951}{1,6852} \text{Å} = 1,42126 \text{Å} \quad (4.3)$$

$$E_{\text{min}} = \left[0,8426 \left(\frac{\ell_{\text{eq}}}{\text{Å}} \right)^2 - 2,3951 \frac{\ell_{\text{eq}}}{\text{Å}} - 3650,6 \right] \text{Hartree} = 3652,326 \text{Hartree} \quad (4.4)$$

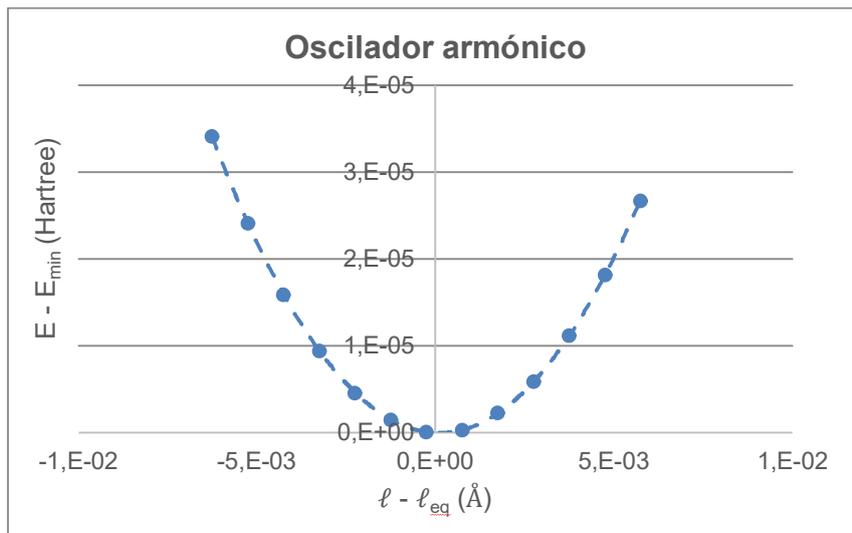


Figura 4: Modelo del oscilador armónico simple para el enlace C - C, calculado por DFT.

Además de obtener la distancia de enlace de equilibrio, de $1,42126 \text{Å}$, la cual es muy próxima a la encontrada en el grafeno ($1,421 \text{Å}$), también se puede obtener la constante de fuerza del enlace, ambos parámetros necesarios para el modelo de bolas y muelles. Esta constante se extrae del primer término de dicha parábola:

$$\frac{E}{\text{Hartree}} = 0,8426 \left(\frac{x}{\text{Å}} \right)^2 \quad (4.5)$$

$$E = \frac{kx^2}{2} = 0,8426 \left(\frac{x}{\text{Å}} \right)^2 \text{Hartree} \quad k = 1,6852 \frac{\text{Hartree}}{\text{Å}^2} \quad (4.6)$$

Esta constante de fuerza k es la empleada en el módulo de optimización de HexFera, y al haberse extraído del enlace C-C sólo se puede aplicar a fragmentos de grafeno. Para otros

materiales, como el nitruro de boro o siliceno, también implementados, fue preciso calcular las constantes de fuerza correspondientes a otros enlaces químicos, como B-N o Si-Si, siguiendo el mismo procedimiento. Puesto que el material de estudio en esta Tesis es el grafeno, no se entrará en detalle sobre los ajustes realizados ni los valores obtenidos.

Cabe mencionar que, en las etapas preliminares del estudio, cuando aún era un Trabajo de Fin de Grado [123] y Trabajo de Fin de Máster [124], ésta era la única optimización estructural que se realizaba sobre el fragmento; DFT se empleaba sólo para el cálculo de energías y autovalores, no para optimización. Esto se debe a que en aquel momento se empleaba Gaussian 09, el cual no permitía aplicar las condiciones necesarias a la optimización de forma que el fragmento mantuviese su curvatura, lo cual sí era posible con el código de HexFera. Con el uso de Gaussian 16 al comenzar el Doctorado, las Coordenadas Internas de Gaussian (GIC de ahora en adelante) permitían este tipo de restricciones, por lo que se pudo usar DFT tanto para la optimización como para el cálculo electrónico y realizando por ello un estudio plenamente cuántico del sistema.

4.3 Método de cálculo

En el capítulo acerca de los métodos computacionales empleados en este proyecto se ha hablado extensamente de DFT y de cómo se basa en considerar que la energía de un sistema es un funcional de la densidad electrónica del mismo. Se ha explicado también cómo DFT postula la existencia de un funcional universal válido para todos los sistemas que, sin embargo, aún se desconoce, por lo que los diferentes métodos empleados hacen uso de aproximaciones a este término desconocido. El determinar qué aproximación se va a emplear, y otros detalles técnicos que se tratarán más adelante, constituyen el siguiente paso en la optimización del proceso de cálculo.

Sobre los funcionales a considerar en este estudio, y con ya cierta comprensión acerca del funcionamiento de DFT, la opción obvia parece ser emplear el funcional híbrido B3LYP, al haber demostrado sus capacidades en numerosos sistemas químicos de diversa naturaleza, y siendo el estándar en este tipo de cálculos. No obstante, no ha sido la única opción que se ha tenido en cuenta, ya que además que este se va a considerar el funcional más sencillo, LDA, por su considerable rapidez de cálculo dentro de todos los funcionales disponibles, aunque tiende a proporcionar resultados poco útiles más allá del estado sólido.

En principio, LDA no sería una buena opción como método a emplear en nuestro estudio, de no ser por un cierto detalle. Aunque B3LYP es mejor en la mayoría de los casos, para las estructuras basadas en carbono tipo grafeno LDA se pone por delante: algo tan simple como el grafito, entendido como láminas de grafeno paralelas a una cierta distancia de equilibrio, es postulado como algo inestable por B3LYP [125], puesto que no tiene un tratamiento adecuado de las fuerzas de dispersión, que vienen a ser las responsables del apilamiento entre capas. LDA sí proporciona una distancia de equilibrio cercana a la observada, si bien es cierto que se debe más a un caso de cancelación de errores más que a un tratamiento matemático riguroso. Esta circunstancia no es única, ya que LDA sí tiende a dar mejores

predicciones en sistemas basados en grafeno que B3LYP [126,127], por lo que ambos funcionales tienen méritos suficientes para ser elegidos en este estudio.

Una última alternativa, la cual se empleó antes del comienzo de la Tesis, cuando se trataba de un Trabajo de Fin de Grado y Máster, es el uso de un método mixto entre clásico y cuántico. Ya se ha comentado que, en las etapas iniciales, no era viable realizar una optimización estructural con DFT puesto que no se podía garantizar que el fragmento conservase la curvatura general, al no existir las GIC en Gaussian 09. Por ello, se empleó la Mecánica Molecular codificada en HexFera para la relajación estructural, y DFT (LDA concretamente) como método para el cálculo de energía y autovalores. Se puede considerar un método semiclásico, puesto que, además de emplear MM y DFT, la constante de fuerza para MM se extrajo usando métodos DFT.

Así, se ha hecho una comparativa de los tres métodos de cálculo mencionados: mixto, LDA y B3LYP, aplicados a fragmentos hexagonales del diez anillos sometidos a curvatura esférica (Figura 5). Para cada caso se ha hecho un barrido modificando el radio de curvatura y tomando la energía total del sistema, incluyendo además el fragmento plano como punto de referencia, para finalmente representar la energía de curvatura -entendida como la diferencia entre la energía obtenida para un radio específico y la obtenida para el plano- y $1/R^2$, la curvatura del fragmento. Aquí sólo se va a usar a efectos comparativos; la interpretación de los resultados obtenidos se realizará más adelante, en un capítulo propio.

De este modo, y tal y como se observa en la Figura 5, los resultados obtenidos por LDA y B3LYP son prácticamente idénticos, mientras que las energías correspondientes al método mixto son considerablemente mayores, algo lógico teniendo en cuenta que la única optimización se hizo con Mecánica Molecular, obteniendo una geometría que no corresponde a la de equilibrio LDA.

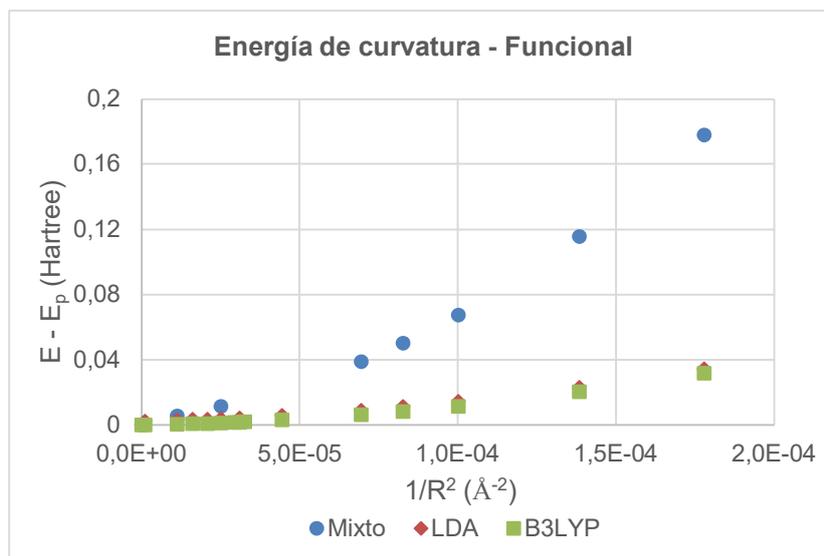


Figura 5: Comparativa de energías de curvatura con distintas aproximaciones: LDA, B3LYP y un método mixto.

A la vista de los resultados se podría emplear tanto LDA como B3LYP como funcional, puesto que proporcionarán el mismo resultado o tendencias muy similares. Por ello, para este tipo de sistemas basados en carbono se puede utilizar LDA en sustitución de B3LYP,

con la certeza de que los datos recabados serán similares a los obtenidos con funcionales más complejos y el tiempo de cálculo es considerablemente menor.

Un último aspecto al considerar el cálculo es la base empleada, qué conjunto de funciones se van a utilizar para representar los orbitales de cada átomo implicado en el sistema. En este aspecto se ha preferido emplear la base 6-31G(d,p), también conocida como 6-31G** [128], una base estándar para cálculos de estructuras de carbono. Esta base implica que para representar los orbitales atómicos se van a emplear funciones gaussianas (de ahí la G), específicamente combinaciones lineales de estas: una combinación de 6 gaussianas para los orbitales internos, y dos combinaciones, una de 3 gaussianas y otra con solo una, para los orbitales de valencia, los que contribuyen fundamentalmente al enlace. Además, incorpora los orbitales d y p como funciones de polarización para describir mejor los enlaces, con los d para los átomos de carbono, y los p para los de hidrógeno.

4.4 Paquete de ondas

En el capítulo dedicado a la evolución temporal se ha comentado cómo se pueden emplear paquetes de onda gaussianos como funciones de onda válidas, concebidos como combinaciones lineales de los orbitales moleculares obtenidos en el cálculo. En principio este sería un nuevo aspecto que optimizar de cara al análisis, puesto que la posición del paquete y su anchura —en qué orbital está centrado y cuántos abarca el paquete— básicamente determina cómo será la evolución temporal y qué tiempos se extraerán de ella.

Para este estudio, sin embargo, no ha sido necesario un proceso de optimización tan complejo como los vistos para el tamaño del fragmento o el método de cálculo, debido sobre todo al hecho de que los cálculos de la evolución temporal son muchísimo más sencillos y rápidos en comparación, siendo fácilmente implementables, una vez calculado el espectro de energías con Gaussian, en HexFera.

Sobre el paquete empleado en este estudio, en un principio se optó por usar uno basado en energías, escogiendo un valor central de esta y asignando los coeficientes a partir de las diferencias entre autovalores; se consideró que una energía central de 0,5 eV (abarcando la rama positiva del espectro, de niveles desocupados), asequible para un hipotético montaje experimental y con una distribución de niveles parecida en la otra rama, era más que adecuada. Sin embargo, poco después se vio que para poder emplear la aproximación analítica para los tiempos era necesario que el paquete de ondas estuviese basado en número de orbital, de modo que se seleccionó como nivel central el más cercano, en el sistema estudiado por aquel entonces, a los 0,5 eV, que resultó ser el orbital 5 (LUMO+4).

La anchura del paquete es un parámetro de especial importancia puesto que, como ya se ha comentado, es necesario que el sistema tenga una energía ciertamente definida para que se produzca el fenómeno de la regeneración cuántica, lo cual se puede modular con el número y contribución de niveles de este. En este caso, para obtener un paquete de ondas apropiado se ha empleado un valor de 0,7: de esta forma se consiguen cinco orbitales con una contribución significativa —superior a 0,001—, de los cuales los tres centrales son los principales constituyentes. Con esta distribución, la cual puede observarse en la Figura 6,

se ha logrado una evolución temporal sencilla, con una regeneración cuántica evidente y unos tiempos fácilmente extraíbles en la gran mayoría de casos.

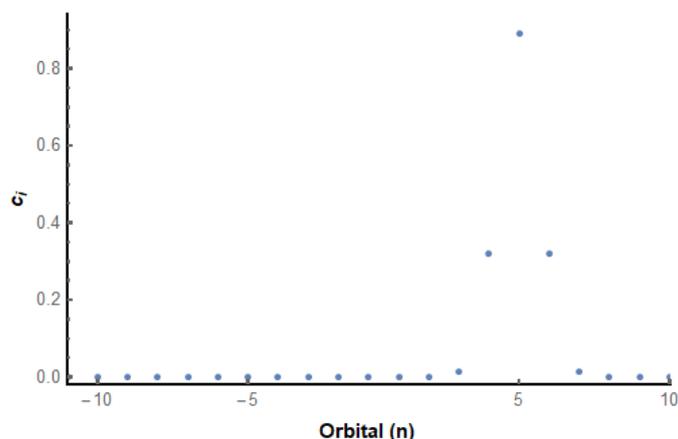


Figura 6: Coeficientes del paquete de ondas gaussiano simple, centrado en el orbital 5 y con anchura 0,7. Se puede apreciar la contribución de cinco niveles al mismo, siendo los tres centrales los más relevantes.

El hecho de que la densidad de niveles a ambos lados del espectro para el paquete empleado sea similar tiene otra utilidad: además de poder estudiar sin problema la evolución temporal en la rama negativa y poder comparar los resultados, también es posible emplear un paquete de ondas doble, formado precisamente por la superposición de las dos curvas gaussianas para cada paquete individual. Este paquete es el que permite la observación del último tiempo de regeneración mencionado anteriormente, el *Zitterbewegung*, sobre el cual se dedicará un capítulo aparte en el análisis de resultados.

4.5 Aproximación analítica

La última sección de este capítulo se dedicará a la aproximación analítica de los tiempos de regeneración y su optimización. Anteriormente, y empleando como referencia el trabajo de Robinett [108], ya se habló de cómo se podía extraer valores aproximados de todos los tiempos empleando una función que describiese el espectro de autovalores, usando un desarrollo en serie de Taylor y las derivadas de dicha función para ello. En esta sección se tratará qué función utilizar para aproximar el espectro, con pruebas entre las diferentes formas de ajuste para comprobar cuál da los tiempos más cercanos a los obtenidos de la evolución temporal.

En primer lugar, para poder hacer uso de esta aproximación, y posteriormente para el cálculo de la evolución temporal también, es preciso eliminar la degeneración del espectro, quitar esos autovalores con valores en principio idénticos. Dado que se utilizan métodos de cálculo más realistas como DFT, la degeneración que se debería a la simetría y estructura del fragmento no es exacta, pero sí se produce en forma de autovalores de niveles muy similares. De ahí que para eliminar esta pseudo-degeneración no se puedan buscar valores idénticos, sino que hay que establecer el rango a partir del cual dos niveles son degenerados.

Definir este parámetro de similitud, esta tolerancia, no es algo sencillo, puesto que al modificar el fragmento del espectro se irá alejando más y más del caso degenerado ideal, visto fundamentalmente en el caso plano. Su valor debe escogerse con cuidado, puesto que si es muy bajo el espectro apenas cambiará, y si es muy alto se podrían eliminar niveles no degenerados.

Como criterio para comprobar si una cierta tolerancia es apropiada se ha tenido en cuenta el rango de energías en el que tiene lugar el estudio, en torno a los 0,5 eV, y el hecho de que una misma tolerancia debería valer para las múltiples condiciones de estudio, como el barrido de curvaturas mencionado recientemente, por ejemplo. Así, se partió de un valor base de 0,001 eV, el cual se incrementó a 0,0025 eV para poder abarcar los casos más extremos. Este valor ronda el 0,5% de la energía del nivel central del paquete, por lo que se puede considerar una tolerancia apropiada para el análisis.

Seleccionada la tolerancia y limpiado el espectro, el siguiente paso es escoger qué función utilizar para aproximar el espectro, teniendo en cuenta que debe ser diferenciable las suficientes veces como para sacar varios tiempos de regeneración. Uno de los casos más sencillos, y el que se ha empleado aquí, es una función polinómica: obtener sus derivadas es muy sencillo, y se puede seleccionar cuántos tiempos se quieren escoger en función del grado de esta.

Si bien se podría utilizar un polinomio para ajustar el espectro entero, lo más práctico y sencillo es solo aproximar una parte, específicamente la sección con los niveles que acaben formando parte del paquete de ondas. Dado que el paquete contiene esencialmente cinco niveles, esto marca que el grado máximo del polinomio es cuatro, pues uno de grado superior, aunque posible, no sería unívoco. El grado mínimo podría ser cualquiera, pero puesto que se desea tener valores analíticos para el tiempo de revival, sería necesario uno de grado dos para poder tener derivadas de segundo orden.

Otra opción es no emplear los cinco autovalores en el ajuste, lo que implicaría usar sólo tres o cuatro de ellos, entre los cuales deberían encontrarse los tres niveles centrales para poder representar adecuadamente el paquete, al ser los de mayor contribución. Si bien se podría escoger además uno de los niveles extremos, esto provocaría que el ajuste estuviera desequilibrado, más inclinado hacia un lado del espectro, y puesto que el paquete de ondas es simétrico, esto daría lugar a imprecisiones no deseadas. Por ello, la única alternativa razonable a emplear los cinco niveles es usar los tres centrales.

Finalmente, queda escoger el grado del polinomio, del cual ya se sabe que debe estar entre dos y cuatro, aunque para los tiempos que se busca estudiar (clásico, revival e idealmente superrevival) con uno de grado tres bastaría, ya que tiempos de orden mayor serían mucho más difíciles de observar. Los ajustes escogidos para esta comparativa han sido una parábola de 3 puntos y una cúbica de 5 puntos, ambas obtenidas mediante ajuste por mínimos cuadrados. No obstante, y aunque se ha mencionado anteriormente que usar un grado superior al número de puntos no sería unívoco, ya que no hay una única función que se ajuste a esos datos, en las etapas iniciales es lo que se empleó: una cúbica ajustando los tres niveles centrales del paquete. No es muy complicado implementar el código para obtener una función válida en HexFera, y en su momento se empleó este ajuste extensivamente.

En la siguiente gráfica (Figura 7) se muestran los tiempos de regeneración clásico y de revival extraídos con cada uno de los tres tipos de ajuste (parábola a 3, cúbica a 3 y cúbica a 4), además del valor numérico obtenido directamente de la evolución temporal, para un fragmento hexagonal de diez anillos con curvatura esférica, empleando ya LDA como funcional, y el paquete de ondas ya descrito anteriormente (nivel central 5, anchura 0,7).

Nada más observar los gráficos se ve que, a pesar de que es la aproximación más completa al utilizar todo el paquete, la cúbica de 5 puntos es la que da los peores resultados para ambos tiempos: en el clásico la tendencia general es la misma, pero los valores son mucho más distantes que en el resto de los ajustes, y en el de revival directamente no adopta la tendencia que debería.

En las otras dos opciones, los resultados son mucho más próximos a los numéricos, además de muy similares entre sí, algo ciertamente curioso teniendo en cuenta que una de ellas puede emplear multitud de polinomios que cumplan las condiciones establecidas. A pesar de este llamativo hallazgo, la parábola de 3 puntos da tiempos ligeramente mejores, además de ser matemáticamente más apropiada que una cúbica seleccionada entre muchas otras que perfectamente podrían ser mucho peores. Por ello, el polinomio de ajuste final para el espectro ha sido la parábola de tres puntos.

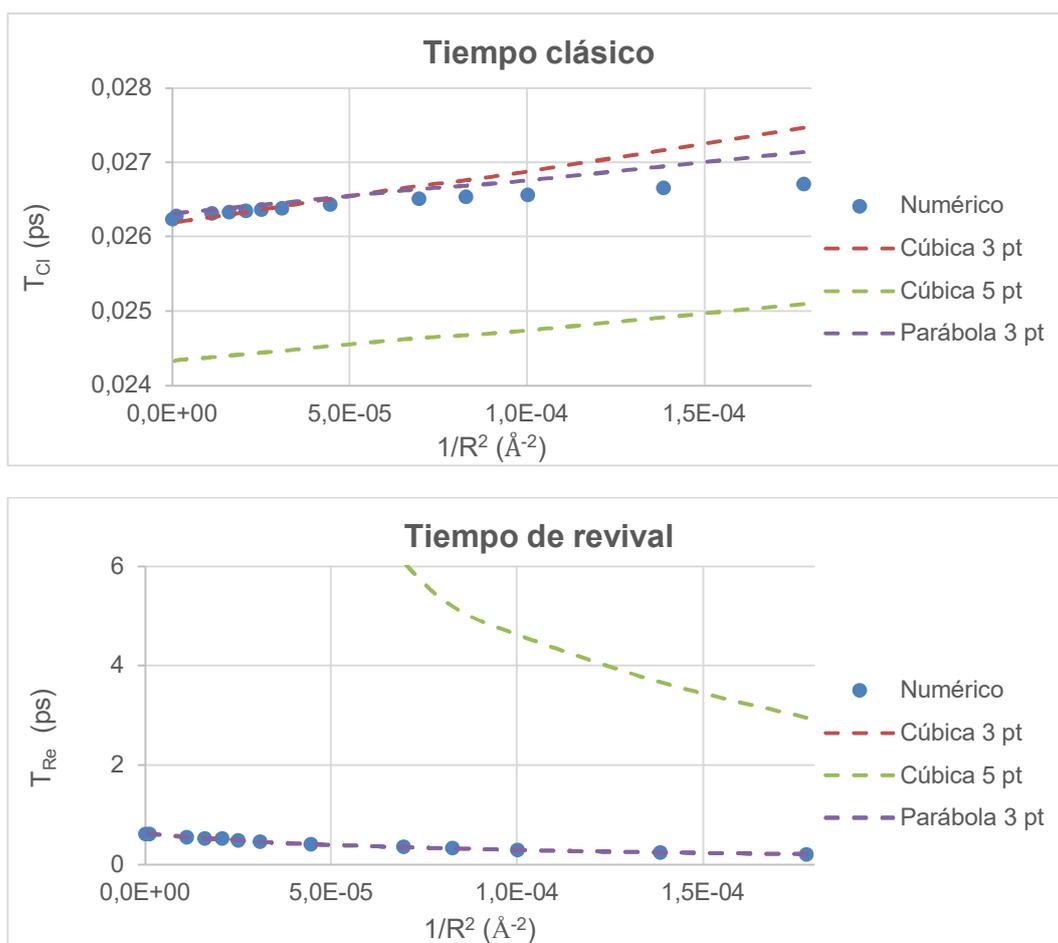


Figura 7: Comparativas para el tiempo clásico (arriba) y de revival (abajo) para diferentes aproximaciones analíticas y su valor numérico.

4.6 Programas de cálculo

Finalmente, aunque no es una optimización del sistema de estudio propiamente dicha, sí que conviene mencionar los programas de cálculo y apoyo que se han ido empleando durante esta Tesis.

Para el desarrollo de HexFera, y por tanto la generación del sistema y estudio de la evolución temporal, inicialmente se empleó Scilab como entorno de programación y trabajo (en sus versiones 5.5.2 y 6.0.1), durante el TFG y el TFM. Más adelante, al comenzar el Doctorado, se procedió al traslado del código a Mathematica 10.3, como ya se ha mencionado. Puesto que su finalidad era proporcionar un medio para crear una herramienta de apoyo especializada no ha habido un criterio específico para su selección más allá de su disponibilidad.

Como programa de cálculo se ha empleado Gaussian durante todo el proyecto, incluidos TFG y TFM. Además de ser la herramienta estándar empleada en la química computacional, sus amplias opciones de cálculo y su posibilidad de paralelización contribuyeron a su uso continuo. Durante el TFG y TFM se empleó la versión 09, y al comenzar el Doctorado se empezó a utilizar la versión 16 al incorporar nuevas capacidades de gran interés en este estudio.

Para preparar los cálculos para Gaussian se empleó Gaussview (versiones 5 y 6), además de para visualizar los resultados básicos y la geometría resultante. En las etapas iniciales de HexFera fue preciso emplear otros programas para convertir la salida en un formato legible por Gaussview: en un principio se probó Avogadro, capaz de realizar la conversión de XYZ a MOL2, pero el tamaño de los átomos suponía un problema, por lo que se acabó empleando GabEdit para este proceso. A medida que HexFera fue creciendo se incorporaron las funciones necesarias para generar directamente el archivo de cálculo de Gaussian, por lo que todos estos programas pasaron a un segundo plano o directamente dejaron de usarse.

Para el tratamiento matemático de los datos se ha empleado Excel de forma generalizada, si bien para ajustes específicos a modelos no lineales se ha usado Statgraphics. De nuevo, su elección se ha basado en la disponibilidad y familiaridad de uso más que en criterios específicos.

Por último, como vía de conexión con las estaciones de trabajo se han empleado los programas PUTTY, para el envío de trabajos y su monitorización, y WinSCP para la carga y descarga de archivos. Junto al acceso externo proporcionado por el ICCRAM, estos dos programas han sido de vital importancia durante la crisis sanitaria vivida estos años, al permitir continuar la investigación sin interrupciones por teletrabajo.

5. HEXFERA

5 HexFera

5.1 Introducción

A partir de lo que hemos contado en capítulos previos, en principio ya tenemos todo lo necesario para el estudio de la evolución temporal: un sistema de estudio, en este caso el grafeno; un método de cálculo seleccionado, la DFT; y las fórmulas que relacionan la evolución temporal con los autovalores obtenidos. Directamente se podría tomar cualquier visualizador molecular y programa de cálculo, enviar archivos, esperar los resultados y sacar los tiempos.

Por supuesto, las limitaciones que tendría proceder directamente al estudio de la evolución temporal no tardarían en aparecer, incluso ayudándonos de herramientas de ofimática convencionales como Excel, o encontrando patrones que permitan crear los archivos de cálculo con mayor rapidez, aprovechando la red cristalina del grafeno. Para poder realizar un estudio exhaustivo y profundo de nuestro sistema no serán suficientes herramientas multipropósito que se puedan orientar a nuestras necesidades: se necesitan herramientas elaboradas ex profeso para ayudarnos en nuestra tarea, que respondan a nuestras necesidades computacionales tal como queramos.

Es ahí donde entra HexFera, un software concebido como herramienta de apoyo a este estudio computacional, desarrollado para poder generar, a partir de unos simples parámetros, diversos fragmentos de materiales bidimensionales variados, en diferentes entornos, y crear el archivo de cálculo listo para enviar al programa de cálculo seleccionado, en este caso Gaussian, y a partir del archivo de resultados calcular la evolución temporal de forma cómoda, sencilla y automática, obteniendo los tiempos de regeneración como resultado final.

El desarrollo de HexFera comienza junto con el de esta línea de investigación, cuando se trataba de un Trabajo de Fin de Grado, en 2017. En aquel momento, el objetivo era un estudio energético de diversos fragmentos curvados, por lo que sólo comprendía la generación del sistema. Se desarrolló en el entorno de Scilab, de cuyo lenguaje de programación se recibieron algunas nociones como asignatura optativa, y sus capacidades eran bastante limitadas, requiriendo mucha interacción externa para correr el programa, especialmente en su primera versión, que funcionaba a base de comandos, aunque en una segunda se añadió una interfaz básica para hacer su manejo más cómodo.

Más adelante, en el Trabajo de Fin de Máster y Prácticum [129] se comenzó el estudio de la evolución temporal, añadiendo las herramientas necesarias para la lectura de los resultados y extracción de tiempos. Con Scilab aún como entorno de programación, y dada la creciente complejidad del código, se aprovechó para elaborar una tercera versión del programa, con una interfaz gráfica plenamente operativa y con herramientas de fácil manejo tanto para la generación del sistema como para el análisis de los tiempos.

Finalmente, durante este Doctorado se ha completado la línea incluyendo diferentes condiciones en el entorno, permitiendo una gran variación del sistema de estudio. Al

conseguir acceso al paquete de software Mathematica —en su versión 10.3—, se procedió a una cuarta versión de HexFera, con un nuevo lenguaje de programación y optimizando el código ya existente aprovechando la experiencia obtenida con el tiempo, constituyendo así la versión más utilizada hasta el momento.

A lo largo de este capítulo hablaremos con más detalle de las capacidades de HexFera, los algoritmos que emplea para generar los cálculos y demás capacidades que se han ido añadiendo con el tiempo. Por supuesto, no es necesario explicar hasta la última línea de código para entender su funcionamiento general, y aunque en principio no aporta nada adicional al estudio de la evolución temporal, es preciso reconocer la gran ayuda que ha supuesto el tener una herramienta especializada a lo largo de la investigación, tanto durante el Doctorado como en los proyectos anteriores.

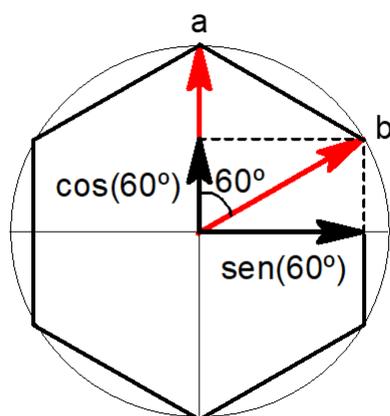
5.2 Generación del sistema

El principal objetivo de HexFera, y aquel para el cual fue concebido, fue la generación de fragmentos de grafeno de forma y tamaño específicos, puesto que el cálculo de las coordenadas de todos los átomos era demasiado tedioso para fragmentos de más allá de unos pocos átomos, por muy regular que fuese su estructura en el espacio. Si bien es cierto que el grafeno se puede estudiar en otras configuraciones aparte de fragmentos regulares, éste fue el sistema de estudio cuando se desarrolló; más adelante se hablará algo más de por qué se hizo esta elección en concreto.

La idea detrás de HexFera fue que, a partir de un parámetro sencillo que describiese el tamaño, se pudiese construir un fragmento de grafeno vía generación procedural de las coordenadas espaciales de los átomos. Sabiendo el patrón hexagonal que adoptan éstos en el grafeno, con distancias y ángulos de enlace específicos, sacar las posiciones sería cuestión de aplicar la trigonometría y aritmética precisa, quedando únicamente el tamaño como parámetro de control del fragmento.

Antes de continuar, es preciso aclarar que a lo largo de la generación del fragmento HexFera utiliza un sistema de coordenadas propio, diferente a las coordenadas cartesianas, que garantiza que todas las posiciones atómicas queden descritas por números enteros. En su momento esto se hizo para reducir los errores numéricos en las coordenadas, puesto que Scilab no manejaba las raíces cuadradas como tales, sino aproximaciones numéricas; realizando el menor número de cálculos posibles con números irracionales el error se minimizaba, representando mejor la estructura regular del grafeno.

Mathematica, por otro lado, es capaz de llevar a cabo cálculo simbólico sin problema, por lo que no se necesitaría utilizar este sistema de coordenadas para minimizar errores. Sin embargo, se ha conservado puesto que las mejoras en el algoritmo de generación han sido posibles gracias a estos números enteros.



generado el fragmento.

Ilustración 14: Vectores unitarios del sistema de coordenadas de HexFera, junto a su proyección sobre los ejes cartesianos.

Este sistema de coordenadas propio se basa en dos nuevos vectores unitarios \vec{a} y \vec{b} que pueden expresarse en coordenadas cartesianas usando trigonometría básica, y que coinciden los vectores de posición de dos átomos contiguos de una red hexagonal hipotética con distancia de enlace unidad, los cuales pueden verse en la Ilustración 14: Vectores unitarios del sistema de coordenadas de HexFera, junto a su proyección sobre los ejes cartesianos.. para realizar el cambio a cartesianas una vez se haya

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \text{sen}(0^\circ)\vec{i} + \text{cos}(0^\circ)\vec{j} = \vec{j} \\ \vec{b} &= \text{sen}(60^\circ)\vec{i} + \text{cos}(60^\circ)\vec{j} = \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{i} + \frac{1}{2}\vec{j}\end{aligned}\quad (5.1)$$

a) Tamaño

El primer paso que realiza HexFera es crear una matriz en la que se irán almacenando las coordenadas de los átomos. Aunque es posible ir añadiendo entradas a esta lista de coordenadas, computacionalmente hablando es mucho mejor crear una tabla vacía con las dimensiones adecuadas desde el principio, para que el ordenador no pierda el tiempo en unir matrices una y otra vez.

El número total de átomos dependerá tanto del tamaño del fragmento como de su forma, siendo preciso encontrar una fórmula que relacione ambas cantidades. Para ello, vamos a tomar como base dos formas básicas para el grafeno: fragmentos hexagonales, construidos a base de anillos concéntricos de tamaño adecuado, y rectangulares, formados a partir de la superposición de varias filas de número variable de hexágonos, una muestra de los cuales puede verse en la Ilustración 15

En estos dos fragmentos se pueden observar los dos tipos habituales de bordes en un patrón hexagonal como el del grafeno: el borde zigzag y el borde armchair, regiones de gran importancia en el estudio de estos materiales, pues su presencia puede cambiar radicalmente las propiedades del sistema. No entraremos en detalle sobre el borde ahora, ya que en el código para generar los fragmentos no tienen mucha importancia.

Así, para el fragmento hexagonal el parámetro de tamaño será el número de anillos, n , mientras que para el rectangular lo serán el número de filas y columnas, f y c respectivamente. Es preciso mencionar que, para el fragmento rectangular, si f es par, la simetría de este se verá reducida de dos planos de simetría -vertical y horizontal- a uno solo, por lo que, aunque se puedan generar fragmentos de número arbitrario de filas y columnas, los más adecuados por simetría serían los de filas impares.

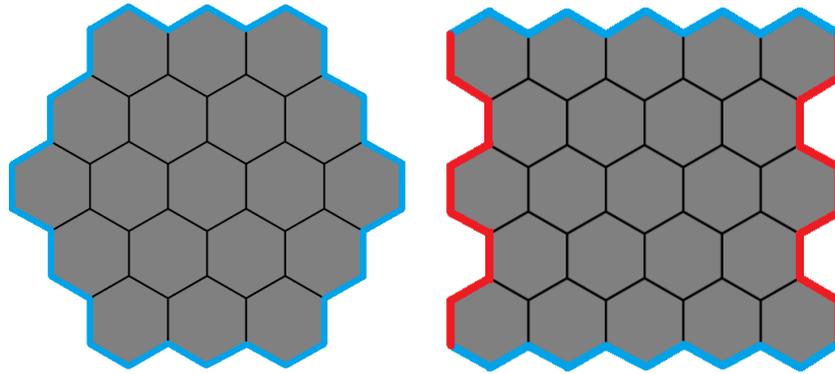


Ilustración 15: Formas generales de los fragmentos hexagonales (izquierda) y rectangulares (derecha) que HexFera puede generar. Se han marcado además los diferentes tipos de bordes en ellos, con el zigzag en azul y el armchair en rojo.

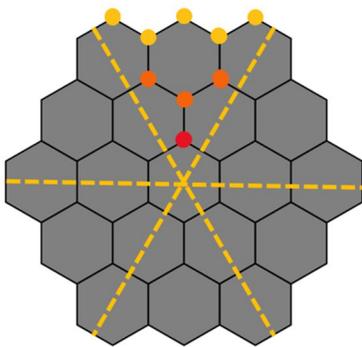


Ilustración 16: Ejemplo de un fragmento hexagonal, dividido en 6 sectores iguales, y mostrando los átomos adicionales que formarían parte de un fragmento de 1 (rojo), 2 (naranja) y 3 (amarillo) anillos.

El fragmento hexagonal se puede dividir en seis partes iguales, y luego contar cuantos átomos dentro de cada una corresponden a cada anillo. De esta forma se obtienen los valores sucesivos 1, 4, 9, etc. (

Ilustración 16) que, puesto que el fragmento tiene

$$\text{Hex}(n) = 6n^2 \quad (5.2)$$

simetría hexagonal, llevan a la fórmula $6n^2$ para el número total de átomos.

$$\text{Hex}(n) = 6n^2 \quad (5.2)$$

El fragmento rectangular requiere un poco más de ingenio, puesto que a diferencia del hexagonal no tiene una simetría constante ni un hexágono central invariable. En este caso, partiremos del fragmento (1,1), de una fila y una columna, que sería un hexágono, con 6 átomos. Por cada hexágono adicional que se añada horizontalmente, es decir, por cada columna adicional del fragmento, se añaden otros cuatro átomos (Ilustración 17, arriba):

$$\text{Rec}(1,1) = 6 \quad \text{Rec}(1,c) = 6 + 4(c - 1) = 2 + 4c \quad (5.3)$$

Pensemos, por un momento, que en todas las filas en el fragmento tienen el mismo número de hexágonos, para poder verlo como una superposición de la fila base repetidas veces. Al unirse, hay una cierta porción de átomos que se comparten, la cual coincide con $2c$ (Ilustración 17, abajo izquierda); el número de átomos añadidos por cada nueva fila es el de la fila original menos los compartidos:

$$\begin{aligned} \text{Rec}'(f,c) &= 2 + 4c + (f - 1)(2 + 4c - 2c) = 2 + 4c + (f - 1)(2 + 2c) = \\ &= 2 + 4c + 2f - 2 + 2fc - 2c = 2c + 2f + 2fc \end{aligned} \quad (5.4)$$

Puesto que hemos considerado que todas las filas eran iguales, ahora hay que quitar los átomos de exceso para que el fragmento sea como queremos. Observando su forma vemos que, para ello, hay que eliminar dos átomos por cada columna par. Dado un fragmento de f filas, de ellas $\lfloor f/2 \rfloor$ (redondeo hacia abajo) serán pares:

$$Rec'(f, c) = 2c + 2f + 2fc - 2 \lfloor f/2 \rfloor \quad (5.5)$$

En principio esta fórmula bastaría si se considerasen solo los casos de filas impares, pero para abarcar también un número par de filas hay que tener en cuenta que, en la última fila par, el hexágono adicional tendría 3 átomos de sobra, no 2, puesto que uno se compartiría con la fila superior, pero no en este caso (Ilustración 17, abajo derecha). Así, hay que restar un átomo en caso de que f sea par:

$$Rec(f_{even}, c) = 2c + 2f + 2fc - 2 \lfloor f/2 \rfloor - Mod[f + 1, 2] \quad (5.6)$$

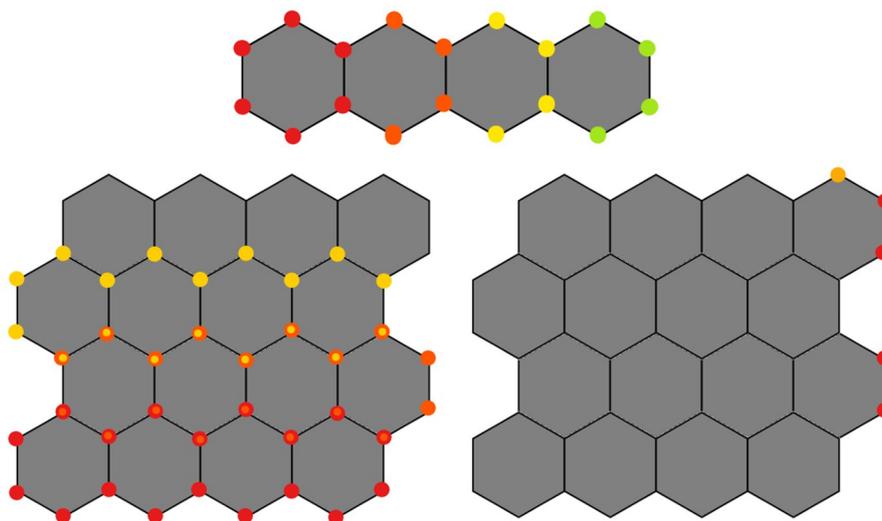


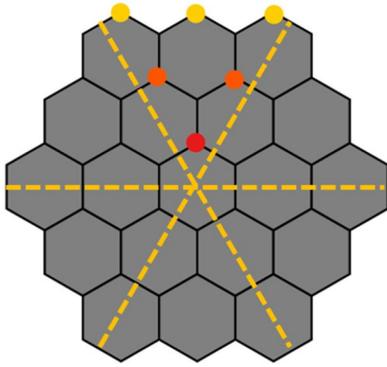
Ilustración 17: Generación de un fragmento rectangular partiendo de filas idénticas, mostrando la creación de la fila inicial (arriba), la superposición de filas idénticas (abajo, izquierda) y los átomos que se eliminan para lograr un caso simétrico (abajo, derecha).

Mencionar aquí la función módulo, $Mod(a, b)$, que proporciona el resto tras efectuar la división a/b . En este caso, como el objetivo es restar un átomo si f es par, y $Mod(f, 2)$ sería 0 al ser f par, empleamos $f+1$, que es impar, para obtener un 1.

Por ahora, y puesto que solo vamos a considerar láminas de filas impares, se puede simplificar la fórmula para el número de átomos un poco más:

$$\begin{aligned} Rec(f_{odd}, c) &= 2c + 2f + 2fc - 2 \lfloor f/2 \rfloor - Mod(f + 1, 2) = \\ &= 2c + 2f + 2fc - 2 \left(\frac{f-1}{2} \right) - 0 = \\ &= 2c + 2f + 2fc - f + 1 = 2c(1 + f) + f + 1 = (1 + 2c)(f + 1) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Además del número de átomos de carbono del fragmento (o de otros elementos si se opta por otro material) es importante también el número de átomos del pasivado, átomos monovalentes por lo general, que ocuparán los bordes del fragmento para que ninguno del interior tenga electrones no compartidos. En este momento nos es indiferente qué tipo de



átomo tendrá este papel, ya que el número y procedimiento de colocación sería el mismo; más adelante se comentarán las diferentes posibilidades, así como el caso escogido.

Al igual que antes, la simetría del fragmento hexagonal permite sacar una fórmula para el número de átomos de pasivado sin dificultad: para un fragmento de n anillos, el número de átomos con dos enlaces en el mismo es de n en cada lado (

Ilustración 18), con un total de $6n$ en conjunto:

$$P_{Hex}(n) = 6n \quad (5.8)$$

Ilustración 18: Átomos de pasivado para un fragmento hexagonal de n anillos. Obsérvese cómo en cada sector triangular se encuentran n posiciones pasivables.

$$P_{Hex}(n) = 6n \quad (5.8)$$

Con el fragmento rectangular, de nuevo, toca considerarlo a base de filas y columnas, con diferentes casos según se trate de filas pares o impares. Para el caso impar, que será el más común, la simetría simplifica los cálculos: en el borde zigzag, por cada columna habrá 2 átomos; en el borde armchair, por cada fila impar habrá 4:

$$P_{Rec}(f_{odd}, c) = 2c + 4 \frac{(f+1)}{2} = 2c + 2f + 2 \quad (5.9)$$

Con un número par de filas, la inferior tendrá un átomo por columna, las filas impares aportarán 4 por cada una (al ser un número par de filas, la mitad de ellas serán impares), y la fila superior también aportará un hexágono por columna (aunque habrá un hexágono menos) y uno a cada lado (

Ilustración 19).

$$P_{Rec}(f_{even}, c) = c + 4 \frac{f}{2} + c - 1 + 2 = 2c + 2f + 1 \quad (5.10)$$

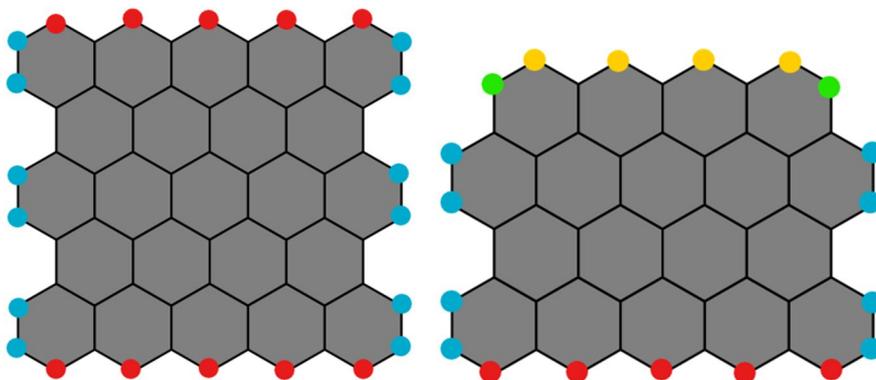


Ilustración 19: Átomos de pasivado para fragmentos rectangulares con un número impar (izquierda) y par (derecha) de filas. Los colores indican a qué átomos hace referencia cada término en las ecuaciones correspondientes.

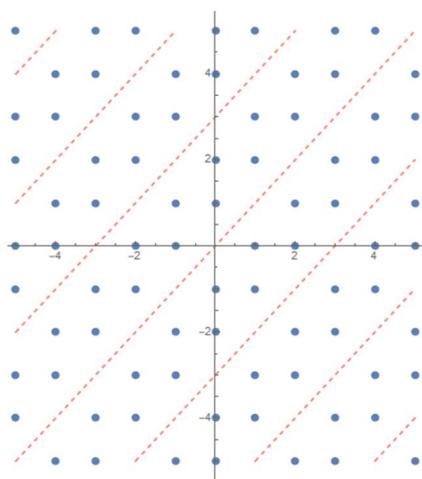
Finalmente, se crea la tabla de coordenadas, con el número total de átomos como filas, y cuatro columnas: el símbolo atómico (o número atómico en Scilab, ya que no podía incorporar números y texto en la misma estructura de datos) y las coordenadas espaciales x , y , z . Inicialmente los valores de todos los datos de esta tabla son 0, actualizándolos en la generación de la lámina.

b) Patrón hexagonal

Una vez que se ha preparado la tabla que almacenará las coordenadas atómicas, el siguiente paso es crear el propio patrón hexagonal tan característico de estos materiales. En las versiones iniciales de HexFera esto se lograba creando manualmente un hexágono base, copiando sus coordenadas y trasladándolas a las posiciones correspondientes al resto de hexágonos, construyendo el fragmento pedazo a pedazo. Esta alternativa, aunque funcional, supone una considerable carga para el programa, pues con cada nuevo hexágono añadido a la lámina hay que comprobar que ninguna de sus coordenadas se ha registrado ya en la lista, pues de lo contrario habría átomos duplicados en ella.

Debido a esto, y aprovechando la traducción del código a Mathematica al comenzar el Doctorado, la cuarta versión de HexFera emplea un método de generar la red cristalina mucho más eficiente, encontrando un patrón en las posiciones atómicas del sistema de coordenadas interno, y luego realizando un barrido de los valores posibles en una región geométrica específica que determina tanto la forma como el tamaño del fragmento.

En el caso de nuestra red hexagonal, podemos representar unos cuantos átomos en el espacio y comprobar sus posiciones por si existe alguna tendencia fácilmente expresable. Y en efecto, se puede comprobar que, de todos los valores posibles de coordenadas (x, y) en este caso, aquellas en las que no hay átomo, definiendo el centro de un hexágono, se encuentran a lo largo de rectas diagonales concretas, idénticas en pendiente pero desplazadas entre sí a distancias regulares, tal y como se ve en la Ilustración 20.



Estas rectas tienen la fórmula general $y = x + 3n$, donde n es un número entero positivo o negativo. Otra forma de expresarlo es viendo que $y - x$ debe ser un múltiplo de tres, o lo que es lo mismo, $\text{Mod}(|y - x|, 3)$ debe anularse. Sabiendo esto, al hacer el barrido de coordenadas (x, y) , siempre que se dé la anterior condición no se añadirá ese par de datos a la tabla. De esta forma se garantiza que cada átomo solo ha podido contarse una vez, ya que cada pareja (x, y) es única, y puesto que para cada posición sólo se comprueba el módulo de su diferencia, la generación de la red es mucho más rápida.

Ilustración 20: Patrón de una red hexagonal tipo grafeno en el sistema de coordenadas de

HexFera, con las rectas que determinan la posición de los centros de los hexágonos.

c) Forma del fragmento

En el apartado anterior vimos cómo crear la red hexagonal, pero el barrido de coordenadas posibles se seleccionó de forma arbitraria, y el fragmento resultante no tendría ninguna de las formas anteriormente mostradas, incluso tendría átomos con un único enlace.

La forma del fragmento se aplica en forma de condiciones adicionales, esta vez observando si el par (x, y) en cuestión está dentro de una región geométrica específica, definida a partir de las rectas que conforman las aristas de dicho polígono, sea un hexágono o un rectángulo. Estas rectas serán paralelas entre sí dos a dos, cambiando únicamente en su ordenada en el origen o en su pendiente, si se trata de aristas no opuestas. Estudiaremos dos casos en concreto, el fragmento hexagonal de 3 anillos y el rectangular de 4 filas y 5 columnas, apreciables en la Ilustración 21.

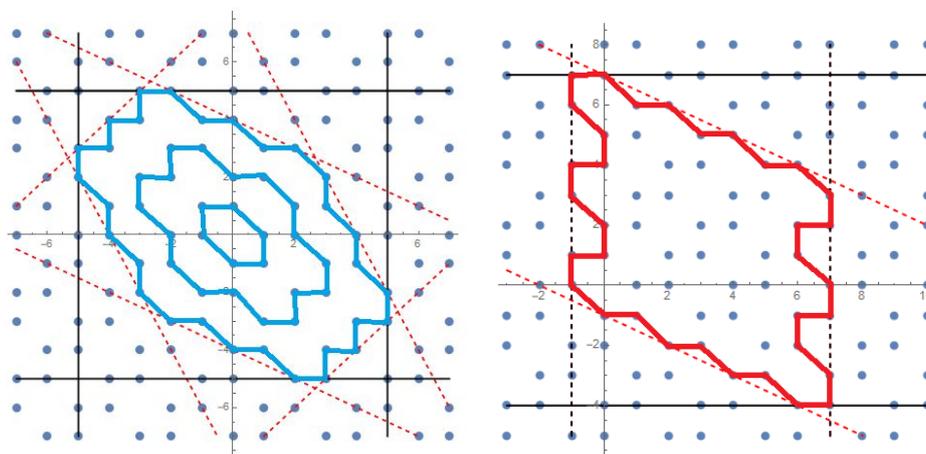


Ilustración 21: Ejemplos de fragmento hexagonal (izquierda, 3 anillos) y rectangular (derecha, 5 filas, 4 columnas), junto a las rectas delimitantes y región de barrido.

En el fragmento hexagonal obtenemos tres pares de rectas paralelas, que en el caso del de 3 anillos tienen las fórmulas $y = x \pm 8$, $y = -0.5x \pm 4$, e $y = -2x \pm 8$, mientras que el barrido máximo de coordenadas debe comprender desde -5 hasta +5 en ambas dimensiones. Añadiendo estos tres pares de rectas al condicional se garantiza que sólo se incluyan los pares de coordenadas dentro de esa región geométrica. Las expresiones para un número n de anillos no son muy difíciles de deducir a partir del aumento de la ordenada en el origen con el valor de n :

$$y = x \pm (3n - 1) \quad y = -0.5x \pm \frac{1}{2}(3n - 1) \quad y = -2x \pm (3n - 1) \quad (5.11)$$

La región de coordenadas válidas será aquella delimitada por estos pares de rectas, la cual puede expresarse por medio de desigualdades. Conviene destacar, sin embargo, que incorporar esto en el código exige una condición por desigualdad, y siendo algunas de ellas tan similares da que pensar si se pueden comprimir de alguna forma. Esto es posible, de hecho, incorporando el valor absoluto:

$$x - 3n + 1 \leq y \leq x + 3n - 1 \rightarrow -(3n - 1) \leq y - x \leq 3n - 1 \rightarrow |y - x| \leq 3n - 1 \quad (5.12)$$

Aplicando esta estrategia la región queda definida por las siguientes desigualdades:

$$|y - x| \leq 3n - 1 \quad |y + 2x| \leq 3n - 1 \quad |2y + x| \leq 3n - 1 \quad (5.13)$$

El rango de coordenadas que barrer se obtiene tomando los valores x e y más altos, en valor absoluto, que se puedan alcanzar en los átomos del fragmento. Con los tres ejemplos de la figura, se obtienen los rangos de 1, 3 y 5 para 1, 2 y 3 anillos, o lo que es lo mismo, un rango de $\pm(2n-1)$.

$$\begin{aligned} x_{\min} &= -2n - 1 & x_{\max} &= 2n + 1 \\ y_{\min} &= -2n - 1 & y_{\max} &= 2n + 1 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Para el fragmento rectangular el procedimiento es idéntico; la única diferencia es que, puesto que el fragmento no tiene por qué tener un hexágono central, tomaremos como base el de una de sus esquinas, la inferior izquierda, por ejemplo. Esto implica que dos de las rectas generadoras, la inferior y la izquierda, serán comunes a todos los fragmentos rectangulares, al igual que el valor mínimo de la coordenada x . La otra arista vertical, que además servirá como valor máximo de x , depende directamente del número de columnas, aumentando en dos por cada una más allá del hexágono inicial.

La arista superior vendrá dada por una paralela a la inferior, cuya ordenada en el origen se extrae del número de filas: partiendo del hexágono base, por cada una adicional ésta sube en 1,5, por lo que la fórmula final es $y = -0,5x + 1 + 1,5(f - 1) = -0,5x + 1,5f - 0,5$.

$$\begin{aligned} x &= -1 & x &= 2c - 1 \\ y &= -0,5x - 1 & y &= -0,5x + 1,5f - 0,5 \end{aligned} \quad (5.15)$$

Al igual que antes, se puede expresar la región delimitada por estas cuatro rectas en dos desigualdades. Debido a que algunas de las aristas son fijas estas son algo más complicadas que en el caso hexagonal:

$$\begin{aligned} |x - c + 1| &\leq c \\ |2(2y + x) - 3(f + 1)| &\leq 3f + 1 \end{aligned} \quad (5.16)$$

Finalmente, el rango para el barrido de coordenadas está ya casi hecho, puesto que los valores máximos y mínimos de x los proporcionan las mismas. El valor inferior de y se saca directamente a partir del número de columnas, puesto que en esa zona siempre va a estar la primera, y el superior puede sacarse de forma sencilla, pero da una expresión algo diferente:

$$\begin{aligned} x_{\min} &= -1 & x_{\max} &= 2c - 1 \\ y_{\min} &= -c & y_{\max} &= 1,5f - 0,5 \end{aligned} \quad (5.17)$$

En principio en el barrido solo se contemplan números enteros, esa es la principal razón del

uso del sistema de coordenadas modificado. No obstante, se puede hacer uso de esta expresión general porque el barrido va a hacerse en incrementos de 1 partiendo del valor inferior, pudiendo incorporar así sólo coordenadas enteras. Si se hubiese dado el caso de que el izquierdo fuese el no entero, se podría hacer el barrido en sentido contrario, a nivel de código no es inconveniente.

Nótese que los valores máximos de x e y para el barrido no se han agrupado en desigualdades en ningún caso: técnicamente se podría, pero serviría de bastante poco puesto que la función para hacer el barrido —dos ciclos *for* anidados— exige explícitamente los valores límite.

d) Material

La asignación del material al fragmento se realiza poniendo el elemento químico correspondiente a cada átomo en la primera columna de la tabla de coordenadas: con Scilab se hizo vía número atómico, pero en Mathematica se pueden emplear caracteres sin problema, algo muy útil puesto que esta matriz de coordenadas y símbolos atómicos constituirá el núcleo del archivo de entrada para el programa de cálculo. Esta asignación se hace durante la propia construcción de la lámina, en el barrido de coordenadas, y las reglas de asignación cambiarán según la estructura del material. Para el grafeno, por ejemplo, es muy sencillo: todos los átomos incorporados en el barrido son de carbono; lo mismo ocurre con el siliceno y demás análogos del grupo 14 que ya se han mencionado.

Para otros materiales más complejos, como el nitruro de boro, se pueden emplear algunas de las estrategias anteriores: se ha visto cómo los centros de los hexágonos en la red se relacionan por una familia de rectas concretas, en las cuales el cociente $(y - x)/3$ es entero, con resto 0. Si este resto vale 1 o 2, por otra parte, obtenemos rectas alternas que pasan por los átomos de la red, y además coinciden con la estructura del nitruro de boro: átomos alternos de nitrógeno y boro. Existen otras familias de rectas que permiten esta asignación, pero se ha optado por estas dada la gran similitud con la empleada en la generación de la lámina.

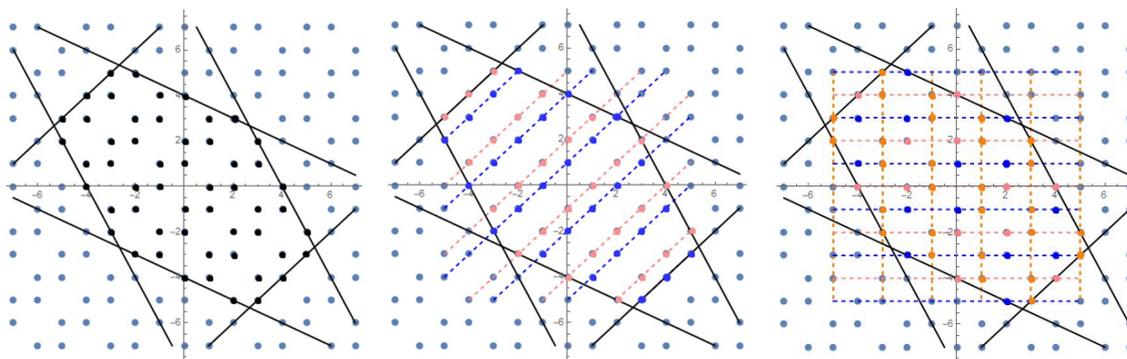


Ilustración 22: Patrones de generación de un fragmento hexagonal de grafeno (izquierda), nitruro de boro (centro) y Si_2BN (derecha) con la asignación de elementos correspondiente. Leyenda: C - negro; B - rosa; N - azul; Si - naranja

Esta metodología no sólo sirve para construir el nitruro de boro, también se puede emplear para generar materiales corrugados como el siliceno y otros análogos del grupo 14, ya que las posiciones fuera del plano también siguen este patrón. Otros materiales, como el reciente Si_2BN , tienen una estructura más compleja y precisan unas reglas algo más intrincadas, pero se puede lograr perfectamente, como se ve en la

Ilustración 22. Del mismo modo, incorporar el material al fragmento también supone cargar las pertinentes distancias de enlace, que en principio no se usarán hasta que llegue el momento de convertir todo a coordenadas cartesianas.

e) Conectividad

Una vez que se ha generado la lámina, un paso importante, aunque no estrictamente necesario, es estudiar la conectividad entre sus átomos. Este paso se puede realizar tanto antes como después de convertir todo a cartesianas, en principio; aquí se hará antes para aprovechar las ventajas del sistema de coordenadas y las reglas de asignación de elementos ya vistas.

Para registrar la conectividad se crea otra tabla, de nuevo con 4 columnas y tantas filas como el número total de átomos, incluyendo el pasivado. En la primera se colocará el número de átomo, desde 1 hasta el máximo, mientras que las otras tres columnas registrarán a qué átomos está conectado; siguiendo el patrón hexagonal, un átomo estará conectado a otros tres si está en el fragmento, o sólo a uno si forma parte del pasivado, mientras que, si solo tenemos en cuenta los átomos del fragmento en sí, uno interno estará conectado a tres, y uno del borde solo a dos.

Esta conectividad se obtiene haciendo uso de las reglas de asignación empleadas con el nitruro de boro, las familias de rectas que dividen los átomos del fragmento en dos subconjuntos: además de poseer el mismo elemento en el nitruro de boro o el mismo plano vertical en el siliceno y análogos, también comparten las posiciones relativas de los átomos a los que están conectados. De esta forma, para cada tipo de átomo se comprueban tres direcciones específicas, buscando en la tabla de coordenadas qué átomo está en esa posición.

Así, para la mayoría de los átomos se encontrarán tres conexiones, algo lógico ya que el número de átomos en el interior es mucho mayor, y su conectividad ya está acabada. Para aquellos que solo den dos, al estar en el borde, la tercera es automáticamente asignada a un átomo del pasivado, cuyos índices comienzan después de los del fragmento. También se toma nota del átomo opuesto en el hexágono del que forma parte, así como los que se han encontrado en el borde del fragmento, pues serán de gran utilidad más tarde.

Se puede optimizar un poco el proceso empleando dos entradas por conexión encontrada: si se sabe que el átomo a está unido al b, además de anotar b en la conectividad de a, se anota también a en la conectividad de b, contando cada enlace una sola vez y ahorrando algo de tiempo. En fragmentos pequeños el estudio de la conectividad no lleva mucho trabajo, pero para los más grandes puede tardar un poco.

f) Conversión, curvatura y pasivado

El último paso en la generación de la lámina es pasar del sistema de coordenadas interno al sistema cartesiano, que dará lugar al patrón de hexágonos regulares ya conocido y además incorporará las distancias de enlace adecuadas para cada material. Esta conversión se hace por medio de una matriz de transformación que, al multiplicarla por la de coordenadas x, y, z de los átomos, dará las posiciones apropiadas.

Esta matriz de transformación se extrae fácilmente a partir de las expresiones cartesianas de los vectores unitarios, puesto que los convertirá a los correspondientes cartesianos. Por simplicidad, y dado que el sistema de coordenadas interno únicamente implica cambios en el plano xy , la matriz de transformación será una matriz cuadrada de dimensión 2:

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad T = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Podemos ver que los átomos en $(1,0)$ y $(0,1)$ pasan a sus posiciones correspondientes al aplicar esta matriz:

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 \\ 1/2 \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & 0 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.20)$$

Además de esta matriz de transformación también se aplica el factor de escala, el cual convertirá las distancias de enlace, ahora todas unitarias, a la longitud correspondiente. Este factor es la distancia de enlace entre átomos del fragmento, la cual es constante para el grafeno (solo enlaces C-C), nitruro de boro (B-N) o siliceno (Si-Si). Un caso interesante es el Si_2BN , en el cual hay enlaces Si-Si, Si-B, Si-N y B-N. Estas distancias no podrían incorporarse apropiadamente por un factor de escala ya que la estructura global no es hexagonal perfecta debido precisamente a estas diferentes longitudes de enlace. Para ello lo que se ha hecho es calcular un valor medio para usarlo como factor de escala: más adelante se verá cómo solucionar la ligera discrepancia que esto produce.

Hasta ahora solo hemos hablado de la lámina plana (o con un ligero desnivel para ciertos materiales como el siliceno), manteniendo la coordenada z de todos los átomos constante. En capítulos posteriores se hablará más en detalle, pero uno de los principales pilares de la investigación recogida en esta Tesis es la aplicación de curvatura a un material bidimensional. Esto se logra tomando una superficie curva de fórmula conocida y recalculando la componente z en función de los valores x e y . La ecuación de esta superficie en principio puede ser cualquiera: en HexFera se ha incorporado una serie de superficies alabeadas, las cuales tendrán una gran importancia en este estudio y se verán en su correspondiente capítulo, con los resultados.

Por último, el pasivado de la lámina. Ya se ha calculado cuántos átomos serán necesarios para cada fragmento, y cómo estarán unidos a la lámina a través del estudio de su conectividad. Para colocarlos en las posiciones adecuadas vamos a hacer uso de dos subconjuntos de átomos: los del borde, que son los que recibirán el pasivado, y los opuestos a éstos en sus respectivos hexágonos, registrados al mirar la conectividad. Con las posiciones de estos dos grupos de átomos se obtienen los vectores dirección para el pasivado, puesto que se encontrarán alineados.

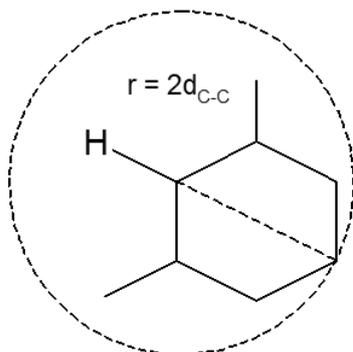


Ilustración 23: Colocación del pasivado respecto a la red hexagonal; en este caso se muestra el caso del grafeno, un pasivado de hidrógeno y el átomo opuesto en borde en la red, para definir la dirección de enlace.

De esta forma, cada átomo de pasivado se colocará a una distancia concreta de un átomo del borde, en la dirección definida por el átomo opuesto (Ilustración 23). En versiones anteriores de HexFera se buscaban átomos en un radio de dos distancias de enlace, pero era más preciso localizar los átomos opuestos antes del cambio de coordenadas.

El átomo empleado es hidrógeno por defecto: en el siguiente capítulo se explicará el porqué de esta decisión y sus implicaciones.

En un principio se pensó en emplear la red original de átomos para el pasivado, definiendo un anillo externo y luego ajustar su posición por un factor de escala. Esta estrategia, sin embargo, no era la más adecuada puesto que habría que emplear por un lado una escala para incorporar la distancia de enlace dentro del fragmento, y otra para la correspondiente al pasivado; en su lugar se optó por una proyección directa desde el borde.

5.3 Optimización estructural

Como ya se explicó en el capítulo anterior, aunque el fragmento curvado técnicamente puede enviarse a Gaussian para su simulación, es mucho mejor realizar una optimización rápida previa para reducir la carga de trabajo, en el caso de HexFera con Mecánica Molecular. Este sencillo modelo emplea una aplicación directa de la ley de Hooke y las constantes de fuerza de los enlaces del fragmento, obtenidas a través del modelo del oscilador armónico simple calculado por DFT.

De acuerdo con la ley de Hooke, la deformación que experimenta un material es directamente proporcional a la fuerza aplicada. Considerando un sistema sometido a un esfuerzo de tracción o compresión, como un muelle, la fórmula que las relaciona es la siguiente:

$$F = -k(x - x_{eq}) \quad (5.21)$$

Donde k es la constante de fuerza del muelle, x_{eq} la longitud de este en su estado de reposo, y x la longitud tras el esfuerzo. El signo negativo hace referencia a que la fuerza F no es la fuerza aplicada sobre el muelle sino la que ejerce este como consecuencia de la

deformación, siendo por ello opuesta. Para nuestro sistema de enlaces estas fuerzas serán aplicadas sobre cada uno de los átomos, en una fórmula de expresión muy similar:

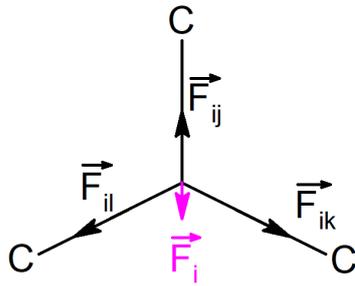


Ilustración 24: Fuerzas elásticas originadas sobre un átomo cualquiera por sus vecinos, junto a la resultante.

$$\vec{F}_{ij} = (|\vec{d}_{ij}| - d_{eq}) \cdot k \cdot \frac{\vec{d}_{ij}}{|\vec{d}_{ij}|} \quad \vec{F}_i = \sum_j \vec{F}_{ij} \quad (5.22)$$

Donde \vec{d}_{ij} es el vector que une los átomos i y j , y d_{eq} la distancia de equilibrio de dicho enlace. La fuerza total a la que está sometido el átomo i es por tanto el sumatorio de las fuerzas individuales ejercidas por los átomos a los que está unido (Ilustración 24).

Así, para tomar cuenta de estas fuerzas se crea otra tabla, de tres columnas y tantas filas como átomos, para guardar las tres componentes de la fuerza resultante sobre cada átomo.

A partir de aquí se puede construir una optimización estructural de forma muy sencilla, empleando un proceso iterativo con un ciclo *while*, el cual repetirá las instrucciones que contenga mientras se dé una cierta condición; en este caso se tomará el módulo de la mayor fuerza presente en el sistema como parámetro de control. El proceso iterativo consiste en calcular las fuerzas originadas en cada átomo y desplazar cada uno de ellos ligeramente en sus respectivas direcciones, dictaminadas por la fuerza. Tras mover los átomos se recalculan de nuevo las fuerzas y se repite el desplazamiento, así sucesivamente; esto hará que paulatinamente se llegue a una situación de menor energía puesto que las fuerzas elásticas tenderán a restablecer los enlaces a sus distancias de equilibrio. En el momento en que la fuerza máxima baje de cierto valor preestablecido, de 10^{-5} Hartree/Å en este caso, se considera que el sistema ya se ha relajado lo suficiente y el proceso termina.

Hay algunas consideraciones que tener en cuenta en este proceso: puesto que partimos de un fragmento plano al cual le estamos forzando una curvatura, si dejamos que se relaje sin más volverá a aplanarse, siendo difícil estudiar los efectos de curvatura. Para conservar la forma general del fragmento mientras las distancias de enlace se van modificando, basta con que nada más desplazar los átomos a sus nuevas posiciones se recalcule la coordenada z a partir de los nuevos valores de x e y empleando la ecuación de la superficie. De este modo la estructura elimina los efectos debidos al estiramiento o compresión de los enlaces, pero manteniendo los derivados de la propia curva.

Otro detalle es que, si dejamos la optimización tal cual está el fragmento se desplazará globalmente hasta que el propio programa falle por errores numéricos; para evitarlo basta con tomar un átomo cualquiera, uno de los más internos en nuestro caso, y obligar a que su desplazamiento (o la fuerza que experimente) sea siempre cero.

En la optimización, en principio, se puede aplicar cualquier desplazamiento en la dirección de la fuerza, pero en la práctica no siempre da un buen resultado, especialmente si al moverse el átomo acaba en una posición aún más alejada del equilibrio, lo que llevaría a fuerzas cada vez mayores y a un sistema descontrolado. Por ello en cada iteración los átomos se desplazan una pequeña fracción de la que representa la fuerza: esta fracción

comienza en 0,6 y va aumentando en un 1% cada 15 iteraciones, para ir acelerando el proceso una vez que está bien encaminado.

Una notable mejora respecto a las versiones iniciales, la cual se incorporó en la versión 3 de HexFera, es un mecanismo de reinicio para optimizaciones descontroladas, con un sencillo funcionamiento: si en algún momento la fuerza máxima supera el valor que tenía al principio de la optimización, la fracción de desplazamiento se hace 0,1 para corregir el proceso y empezar otra vez. Si bien esto hace que la optimización dure un poco más en caso de necesitarse, en los múltiples fragmentos optimizados con HexFera ninguno ha necesitado más de un reinicio.

5.4 Exportación de archivos

Cuando el fragmento ha concluido su optimización estructural satisfactoriamente, el último paso es preparar el archivo de cálculo para Gaussian en un formato que pueda leer e interpretar sin problemas, en este caso, un archivo GJF (Gaussian I(J)input File). En este archivo se incluyen, además de la tabla de coordenadas, otros parámetros como el tipo de cálculo, el método, la base, recursos del ordenador y demás. La creación de este archivo se encuentra ya automatizada en HexFera para que sólo sea preciso especificar algunos detalles.

La primera parte del archivo GJF contiene los parámetros del cálculo, comenzando con los recursos del ordenador: memoria máxima asignada y número de procesadores en paralelo. Después se especifica la localización y nombre del archivo CHK (CHecKpoint), un archivo binario que contendrá todos los detalles específicos que se generen en el cálculo, reservando para el archivo de resultados solo los más relevantes, y que sirve de punto de partida si el cálculo es interrumpido o falla en algún momento. Finalmente, las especificaciones del propio cálculo, como su tipo (optimización), su método (DFT-LDA), su base (6-31G**) o demás detalles como consideraciones de simetría o restricciones específicas.

A continuación, viene la tabla de coordenadas del sistema: primero se escriben los valores de carga y multiplicidad de espín, que en todos nuestros casos se considerarán neutros y sin espín (carga 0, multiplicidad 1), y a continuación las coordenadas atómicas, tal y como se ha generado durante todo el proceso. Conviene convertir todos los datos a números decimales, puesto que Gaussian presenta problemas con números enteros.

Con toda esta información en el archivo ya sería suficiente para un cálculo de optimización estructural estándar, pero como ya hemos visto anteriormente, una optimización regular no nos vale porque el fragmento se aplanaría y no se podría estudiar la curvatura. Para imponer restricciones a la optimización, como en este caso forzarlo a una superficie, se emplean las Coordenadas Internas de Gaussian (GIC), que permiten aplicar ciertas condiciones a la optimización como distancias de enlace, ángulos, posiciones y demás. Para que Gaussian pueda leer estas especificaciones es preciso añadir “=readallgic” al tipo de trabajo.

Estas GIC van después de la tabla de coordenadas, siendo necesarias tres por cada átomo para que el cálculo pueda empezar. Para nuestros cálculos, por ejemplo, se ha forzado a que el radio de curvatura (más adelante se verán sus fórmulas) permanezca constante, para fijarlo a una superficie, o impedido el movimiento de ciertos átomos para simular puntos de anclaje del fragmento; más adelante se verán las expresiones correspondientes a estas condiciones.

Por último, y como se apreciará más adelante, en algunos cálculos se ha aplicado un campo eléctrico externo. Implementar este campo no es difícil, tanto la dirección como la intensidad se incluyen junto el método y la base; la dificultad radica en que, para que Gaussian pueda aplicarlo las coordenadas deben proporcionarse de forma simbólica, empleando una matriz Z. En su forma más tradicional esta matriz recoge únicamente distancias, ángulos y ángulos diedros, los cuales no contienen mucha información sobre la dirección general respecto al campo; por suerte, Gaussian también permite usar una matriz cartesiana simbólica, asignando a cada coordenada una variable ($x1$, $y1$, $z1$, etc) y después declarar su valor. En este tipo de cálculos, la lista de valores numéricos va después de la tabla original y antes de las GIC. En cualquier caso, para que Gaussian pueda interpretar la matriz Z hay que añadir al tipo de trabajo “=Z-matrix”

Estas son las directrices seguidas en la inmensa mayoría de los casos para crear los archivos de cálculo, los cuales pueden enviarse al ordenador de trabajo en cuestión vía WinSCP y ejecutar con PUTTY. No obstante, a lo largo de estos años se han dado ciertas circunstancias que han requerido algunas modificaciones manuales: para cálculos con problemas para acabar se ha empleado otro tipo de convergencia para redirigir el cálculo a costa de algo más de tiempo, o para cálculos que tardaban demasiado y relanzarlos desde la última geometría.

Otras funcionalidades incluyen cargar estructuras a partir del archivo LOG de resultados, leer la energía total, preparar otros cálculos a partir de los últimos, obtener el espectro de autovalores... de carácter más manual pero muy útiles en la recogida de resultados.

5.5 Evolución temporal

El último componente de HexFera se centra en el cálculo de la evolución temporal del sistema una vez que ya se ha realizado la optimización estructural con Gaussian. El paquete de ondas en cuestión se crea a partir del espectro de autovalores del sistema, el cual se carga al completo a partir del archivo LOG de resultados.

La carga del espectro exige buscarlo dentro del archivo LOG, algo sencillo gracias a que Gaussian utiliza ciertas palabras clave al escribir estos datos. Para optimizaciones, el espectro puede aparecer hasta dos veces: al principio, correspondiente a la configuración inicial, y al final con la estructura optimizada. En caso de que no se haya hecho ninguna iteración, si por ejemplo la estructura inicial ya era un mínimo de energía, sólo aparece el espectro una vez. La porción de archivo con los autovalores se copia y se transforma en una lista de valores numéricos; en el caso de nuestro fragmento hexagonal de 10 anillos esta

lista tiene 9300 entradas. Gaussian además muestra los datos en niveles ocupados y vacíos, una distinción que se conservará de momento.

Tras cargar el espectro se procede a su transformación a un formato más cómodo. Por ejemplo, se realiza la conversión de unidades de Hartree, empleada por Gaussian, a electronvoltios, más apropiada en Química, con el factor de conversión apropiado. También se toma el valor mayor de los ocupados y el menor de los desocupados, siendo respectivamente el HOMO y el LUMO del sistema, y se calcula la energía de Fermi, aquella por debajo de la cual se encuentran todos los electrones a 0 K, como la media aritmética entre HOMO y LUMO. Otro dato que se puede extraer es el gap HOMO-LUMO, la diferencia entre ellos, muy útil para las propiedades conductoras. En esta Tesis no se ha trabajado con el gap al no ser la principal propiedad de interés, pero sí se estudió en el TFG y TFM.

Restando a todo el espectro la energía de Fermi se logra centrar el espectro de forma que los niveles ocupados tengan autovalores negativos, y los ocupados positivos. Finalmente, se procede a eliminar la degeneración del espectro borrando aquellas energías repetidas o muy similares dentro de cierto rango con un escaneo completo a la lista de autovalores. En HexFera esta tolerancia es de 0,0025 eV, aunque empezó siendo de 0,001 eV; en el capítulo anterior ya se mencionó la importancia de este parámetro.

Incluso tras eliminar la degeneración, el número de autovalores del espectro es considerablemente grande y puede ralentizar los posteriores cálculos. Por ello se va a seleccionar una parte de este, cercana a la energía de Fermi, con la que generar el paquete de ondas. El tamaño de esta porción no puede ser muy pequeño, sin embargo, para garantizar que abarca todo el paquete de ondas. En este caso se han empleado 30 niveles por rama del espectro (30 positivos y 30 negativos) empezando a contar desde el orbital frontera correspondiente.

Crear el paquete de ondas no tiene mucha complicación: basta con usar la fórmula gaussiana vista en el capítulo de la evolución temporal para calcular los coeficientes a partir del número de orbital, en este caso representado por el intervalo [-30,30] sin el 0, usando los valores para la media y desviación típica ya mencionados. Sí es preciso normalizarlo —dividiendo todo por la raíz cuadrada del total de los cuadrados— para garantizar que la autocorrelación se encuentre en el intervalo [0,1], y eliminar aquellos coeficientes demasiado pequeños (inferiores a 0,0001 por ejemplo) para aligerar la carga computacional. Es posible generar otros paquetes algo diferentes, por ejemplo, superponiendo varias curvas gaussianas: de este tipo de paquetes se hablará más en el último capítulo.

Igualmente, el cálculo de la autocorrelación se realiza aplicando directamente la fórmula obtenida en el capítulo 3, usando tanto la lista de coeficientes como la de sus respectivas energías:

$$\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle = \sum_j^n |c_j|^2 e^{-i E_j t / \hbar} \quad (5.23)$$

Aunque es cierto que se tiene una fórmula para el módulo de la autocorrelación, resulta mucho más fácil calcularla y obtener un número complejo, para posteriormente obtener el conjugado y multiplicar ambos, que incorporar un doble sumatorio y diferencias de energías. Conviene eliminar la parte imaginaria que pueda resultar porque, aunque en teoría este

módulo es un número real, pequeñas imprecisiones numéricas pueden hacer aparecer un término imaginario muy pequeño pero que puede dar problemas a la hora de representar los resultados.

Finalmente, la evolución temporal propiamente dicha. A estas alturas simplemente basta con generar una lista de valores de t para definir el intervalo de tiempo que se quiere analizar, a intervalos regulares reducidos para asegurar una gráfica bien definida, calcular la autocorrelación para cada uno de ellos y representarlo en función de t . Como norma general se suele emplear el módulo de la autocorrelación al cuadrado puesto que es lo que tiene significado físico (similar a la densidad de probabilidad ya vista), pero perfectamente se puede usar cualquier otra potencia: las potencias más altas, por ejemplo, pueden ser útiles para observar sólo las ondulaciones más grandes de la gráfica, a cambio de un incremento en el tiempo de cálculo.

5.6 Extracción de tiempos

Nuestro estudio de la evolución temporal concluye con la extracción de los tiempos de regeneración. Ya se ha comentado cómo se va a hacer uso de dos estrategias para ello: extracción directa a partir de la evolución temporal (valor numérico) y cálculo a partir de una aproximación polinómica (valor analítico).

Los tiempos analíticos se extraen de forma muy sencilla: basta con tomar ciertos autovalores de los que van a intervenir en el paquete, realizar un ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio empleando sus números de orbital, y a partir del valor de las sucesivas derivadas en el centro del paquete se logran los diversos tiempos. Este proceso es considerablemente rápido y sencillo, y aunque ya se ha establecido qué polinomio usar y con cuántos puntos hacer el ajuste, en principio el código de HexFera permite modificar estos parámetros. Desconocemos los detalles de la resolución por mínimos cuadrados empleada por Mathematica o Scilab al ser una función propia, por lo que no sabemos cómo son capaces de obtener un polinomio concreto en casos no unívocos si se les pide, como una cúbica a partir de tres puntos.

Los valores numéricos se extraen de forma ligeramente diferente según de qué tiempo se trate, pero a grandes rasgos el procedimiento es el mismo: obtener máximos en la evolución temporal tras hacer un barrido en el entorno de dicho tiempo, para lo cual se recurre a un análisis visual de la evolución temporal y a los tiempos analíticos, si no hay mucha claridad. Para un paquete simple, por ejemplo, sería:

- Para el tiempo de primer orden, el clásico, basta con hacer un barrido fino de la curva y mirar para qué valor de t se alcanza la mayor autocorrelación (estrictamente hablando, su módulo al cuadrado), como se ve en la Figura 8.

- El tiempo de segundo orden, el de revival, se extrae a partir de la envolvente de la curva: primero se toman todos los máximos relativos en un intervalo dado, al igual que con el clásico, para luego emplearlos en otro ajuste por mínimos cuadrados a fin de

tener una expresión aproximada de la envolvente. Por la obtención de su máximo a partir de la derivada se saca el tiempo de revival (Figura 9).

-El tiempo de tercer orden, el de superrevival en este caso, se procedería a una doble envolvente: los máximos relativos de la agrupación temporal se tratan por separado, dividiéndolos en subgrupos a partir de los valores mínimos de esta nueva lista. Para cada subgrupo se extrae su envolvente, como antes, y su máximo local, los cuales se emplean en una segunda envolvente, de la cual se extrae el nuevo máximo, que será el tiempo.

Esta estrategia de envolventes encadenadas sería válida para tiempos de orden superior, repitiendo el proceso las veces necesarias hasta llegar a un único valor. Sin embargo, tener unas ondulaciones de tal complejidad no es algo común dada la sencillez del paquete de ondas empleado, y si bien se han calculado tiempos de tercer orden, la validez de estos resultados está aún por ver; esto se explicará más adelante en los siguientes capítulos.

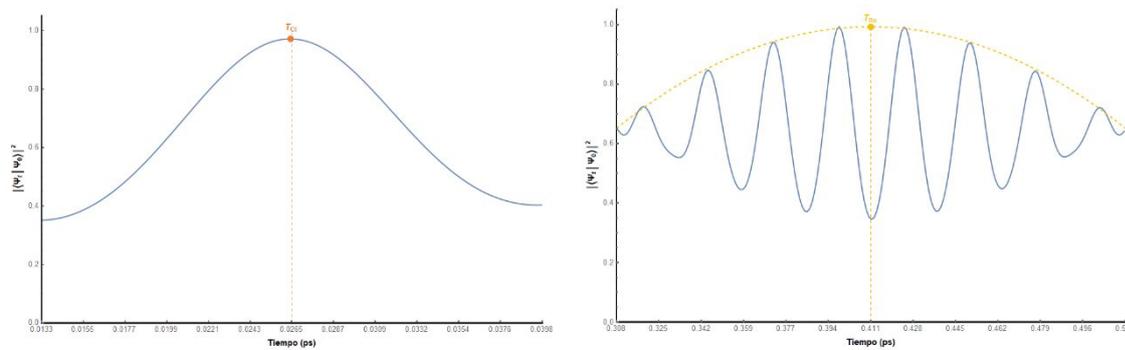


Figura 8 (izquierda): Determinación del tiempo clásico por búsqueda del máximo local. Se muestra el valor numérico (punto) y el analítico (línea punteada).

Figura 9 (derecha): Determinación del tiempo de revival por un ajuste por mínimos cuadrados. Se muestra el valor analítico (línea vertical punteada), el polinomio de ajuste (curva punteada) y el máximo obtenido (punto)

6. EFECTO DE LA SUPERFICIE

6 Efecto de la superficie

6.1 Introducción

Cuando se habla de las posibilidades del grafeno, es inevitable mencionar sus excelentes y exóticas propiedades electrónicas. Estos comportamientos, que ya de por sí abren un sinfín de posibilidades en cuanto a aplicaciones tanto en ámbitos conocidos, sustituyendo a otros materiales, como en otros más exclusivos, lo convierten sin duda en un material increíblemente versátil. Sin embargo, esto no se queda ahí, ya que por si fueran pocas las propiedades electrónicas del grafeno, éstas crecen aún más cuando su estructura y comportamiento pueden modificarse de diversas formas, algo que no sólo se limita al grafeno, sino a otros sistemas de carbono como sus nanotubos, donde el tamaño del mismo puede conferirle comportamiento metálico, o el grafeno bicapa, donde una ligera rotación entre capas puede dotar al material de superconductividad.

Existen numerosas modificaciones y procedimientos para alterar las ya magníficas propiedades electrónicas del grafeno: algunas, como la incorporación de grupos funcionales, puede permitirle la interacción y reacción con moléculas por las que en principio no tiene afinidad. Esto resulta bastante simple de realizar: basta con exponer el propio grafeno al aire para que comience a oxidarse vía incorporación de grupos alcohol o epóxido, cuya localización y cantidad puede ser, por otro lado, bastante costosa de controlar; otros métodos afectan de forma más primaria al material, cambiando por ejemplo sus dimensiones o su estructura, vías en las cuales se van logrando importantes avances a nivel experimental; y finalmente, cambios en el entorno en el que el grafeno se encuentra también pueden afectar a sus propiedades, como la aplicación de campos eléctricos o magnéticos externos, que prácticamente permiten ajustar el material a nuestras necesidades.

Una de las formas más simples de modificación es cambiar la geometría del material. Al tratarse de una lámina uniforme, ésta se puede estirar, flexionar, curvar, doblar y deformar en un sinfín de maneras, cada una de las cuales provocará una perturbación más o menos acusada en las propiedades del grafeno, pero con la ventaja de su reversibilidad siempre que no se sobrepasen los límites estructurales del material. De entre todas estas posibilidades, la que ha servido de punto central para este proyecto ha sido la curvatura, la cual, en sus múltiples variantes, ha proporcionado numerosos e interesantes resultados a lo largo de estos años de trabajo.

Conviene recordar que el propio Schrödinger ya planteó en 1940 cómo resolver la ecuación que lleva su nombre cuando la función de onda se encuentra definida en un espacio curvo (en particular, un espacio esférico o hiperbólico) [130], y desde entonces el estudio de la ecuación de Schrödinger en espacios con curvatura, no necesariamente constante, sigue atrayendo un notable interés tanto desde un punto de vista teórico como de sus aplicaciones (véase [131,132] y las referencias ahí incluidas)

Para aplicar una cierta curvatura al grafeno, la idea es tomar inicialmente un fragmento plano del mismo, situándolo, matemáticamente hablando, en el plano xy , de forma que todos los

átomos puedan identificarse por sus coordenadas $(x, y, 0)$, siendo la tercera la posición en el eje vertical z . Posteriormente, basta con tomar una superficie tridimensional cuya ecuación sea conocida, obtener una expresión en función de x e y , y utilizarla para calcular el valor de la coordenada z correspondiente. Por supuesto, habrá superficies que por su naturaleza serían impensables de trasladar a grafeno real, bien por limitaciones estructurales o técnicas, pero se pueden solventar en cierto modo dejando que la estructura se relaje a una situación más realista o práctica, como se verá más adelante.

La principal curvatura que se ha estudiado ha sido la esférica, cuya superficie viene descrita por la ecuación $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$, donde R es el radio de curvatura. Al despejar z se observa que, puesto que está elevada al cuadrado, habría dos ecuaciones posibles según se tomase la raíz cuadrada positiva o la negativa. Puesto que la única diferencia sería el signo de las coordenadas z , por comodidad se toma sólo la rama positiva, dotando así al fragmento de grafeno de la geometría de una semiesfera.

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad z = \sqrt{R^2 - x^2 - y^2} \quad (6.1)$$

A partir de esta superficie inicial es muy fácil obtener otras análogas; por ejemplo, eliminando uno de los dos términos x^2 o y^2 y permitiendo que tomen un valor genérico en su lugar se obtiene la ecuación de una superficie cilíndrica, y aunque en teoría la superficie sería la misma independientemente de si se elimina la componente x o la y , el hecho de que el fragmento, al ser hexagonal, no tenga simetría de orden 4 —uno de los ejes atraviesa dos vértices opuestos, mientras que el otro atraviesa dos aristas— hace que al aplicar la curvatura se consigan dos sistemas diferentes. La ecuación final de ambas, una vez tomada la raíz positiva como antes, es ciertamente similar:

$$x^2 + z^2 = R^2 \quad \rightarrow \quad z = \sqrt{R^2 - x^2}, \quad y \text{ arbitrario} \quad (6.2)$$

$$y^2 + z^2 = R^2 \quad \rightarrow \quad z = \sqrt{R^2 - y^2}, \quad x \text{ arbitrario} \quad (6.3)$$

Una superficie adicional que puede obtenerse de forma parecida es cambiando el signo de las componentes x o y , en lugar de anularlas. Al cambiar una sola componente en principio se obtendrían dos posibilidades similar al caso del cilindro, según se invierta la componente x o y ; sin embargo, para el caso de nuestro fragmento hexagonal ambas situaciones son equivalentes, ya que las superficies finales serían imágenes especulares respecto al eje z : en cualquier caso, dos vértices se curvarían en una dirección, y las dos aristas transversales se curvarían hacia el otro; la superficie resultante sería el denominado hiperboloide parabólico, cuya forma recuerda a la de una silla de montar.

$$x^2 - y^2 + z^2 = R^2 \quad z = \sqrt{R^2 - x^2 + y^2} \quad (6.4)$$

Por último, hay una última superficie que podría generarse usando este método, y sería cambiando de signo a ambas componentes x e y . Aunque podría parecer en un primer momento que esto daría lugar de nuevo a la esfera, la superficie resultante es considerablemente distinta. Se trata de una de las ramas del hiperboloide de dos hojas, a diferencia del anterior, que sería el hiperboloide de una hoja; esta superficie, sin embargo, no se ha incluido entre los casos de estudio para el grafeno en este trabajo.

$$-x^2 - y^2 + z^2 = R^2 \quad z = \sqrt{R^2 + x^2 + y^2} \quad (6.5)$$

Una de las principales razones por las que se han escogido estas superficies en concreto (Ilustración 25), además de la facilidad de cálculo, es porque son muestras de los diferentes tipos de curvatura gaussiana en dos dimensiones. La idea detrás de este concepto consiste en obtener la curvatura de la superficie en dos direcciones perpendiculares —las curvaturas principales—, fundamentalmente las descritas por los ejes x e y , y multiplicarlas para obtener una curvatura conjunta [133].

Así, desde un punto de vista semicuantitativo, en una esfera la superficie está curvada en el mismo sentido en ambos ejes, por lo que el producto de ambas curvaturas será positiva; para ambos cilindros, puesto que la curvatura en la dirección de uno de los ejes es nula, el producto de ambas también será nulo; finalmente en el hiperboloide parabólico ambas curvaturas principales tienen signos contrarios, por lo que el producto será negativo. De esta forma tenemos grafeno de curvatura positiva, nula y negativa, pudiendo comprobar sus efectos en el material. El hiperboloide de dos hojas también tendría curvatura positiva, pero dado que ya se dispone de la esfera como caso representativo, no se ha analizado.

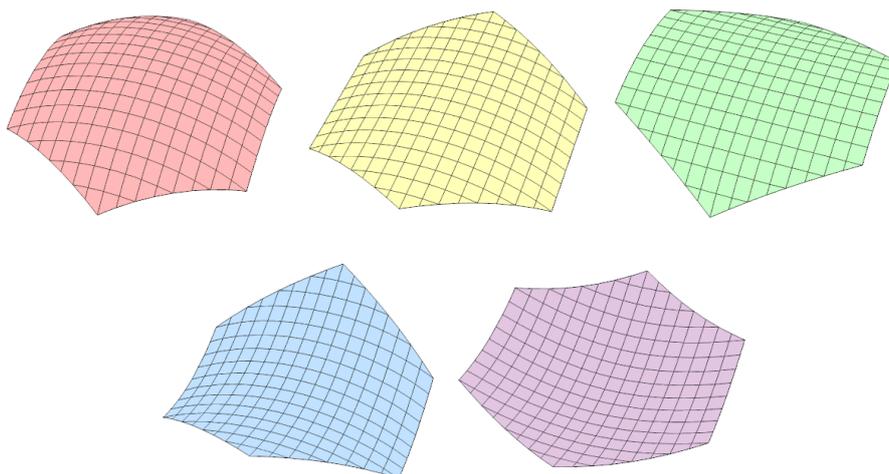


Ilustración 25: Las diferentes superficies propuestas para el fragmento hexagonal: esférica (arriba, izda.), cilíndrica X (arriba, centro), cilíndrica Y (arriba, dcha.), hiperbólica de una hoja (abajo, izda.) y de dos hojas (abajo, dcha.)

Alguna aclaración sobre el significado del parámetro R en las ecuaciones: inicialmente R representa el radio de la esfera, y $1/R^2$ corresponde a su curvatura gaussiana. No obstante, esto sólo es estrictamente correcto en la esfera, cuya curvatura gaussiana es en efecto $1/R^2$; en los cilindros ya se ha visto que es 0, y en el hiperboloide de una hoja esta es negativa y depende del punto considerado. A pesar de ello, en todos los casos se van a usar R y $1/R^2$ como parámetros de control de los resultados por su comodidad y posibilidad de comparar cálculos entre sí.

Estas superficies, además, son perfectamente posibles y comunes en nanoestructuras de carbono, razón por la cual su estudio es muy útil. De entre las estructuras ya mencionadas, los fullerenos y las nanoburbujas serían ejemplos de la curvatura esférica, mientras que los nanotubos de carbono representarían la cilíndrica. La curvatura hiperbólica es algo menos común, pero se puede encontrar por ejemplo en biomembranas y estructuras periódicas con

defectos estratégicamente colocados conocidas como Negative Curved Carbons (NCC) [133,134]. Otro caso de curvatura negativa no constante, la superficie pseudo-Taub NUT [131], se estudió preliminarmente en el TFG junto con la esfera, si bien fue a un nivel de detalle mucho más básico que el presentado en esta memoria.

Un caso especial sería el propio grafeno ondulado del que ya se ha hablado. Al haber una distribución aleatoria de valles y colinas no se puede hablar de una curvatura gaussiana general, pero sí se puede ver como una colección de curvaturas positivas y negativas que, a nivel local, pueden aproximarse a superficies esféricas e hiperbólicas.

6.2 Detalles computacionales

El procedimiento a seguir para el estudio del efecto de la curvatura, tanto en esta sección como en las siguientes, es esencialmente el mismo: a un mismo fragmento hexagonal de tamaño fijo se le “aplican” curvaturas de diferentes valores, parametrizados por R , generando los archivos de cálculo correspondientes y posteriormente realizando una optimización estructural con Gaussian.

Como el material, tamaño y forma del fragmento ya se han decidido y optimizado con anterioridad (fragmento hexagonal de grafeno pasivado con hidrógeno de diez anillos concéntricos), lo único que queda es seleccionar el tipo de curvatura y qué valores de esta se van a tomar. Puesto que el sistema de estudio tiene una considerable cantidad de átomos, y al aplicarle curvatura aumentará la carga computacional, es preciso escoger suficientes valores para hacer un barrido adecuado de la curvatura, pero sin tomar valores en exceso para que obtener las tendencias globales no implique mucho tiempo de cálculo.

Por ello, una buena idea inicial es establecer unos límites de curvatura. Para este caso se tiene ya un límite inferior, el caso totalmente plano, que además servirá de punto de referencia para todas las demás series de cálculos al ser la estructura más estable. En cuanto al límite superior, el hecho de que se esté trabajando con un fragmento finito impone una restricción a cuánto puede curvarse, la cual puede extraerse a partir del tamaño del mismo: puesto que al aplicar curvatura esencialmente lo que se hace es arquear el fragmento, el radio más pequeño posible será aquel en el que toda la longitud del fragmento forme una semicircunferencia. Matemáticamente hablando, sería el radio más pequeño para el cual todos los átomos del fragmento se encuentran dentro del dominio de definición de la ecuación de curvatura correspondiente.

Este radio límite se puede calcular fácilmente a partir de la longitud del fragmento hexagonal: conocemos ya su anchura total, de 46,4 Å, por lo que éste será el diámetro mínimo de la esfera o cilindro empleado para curvarlo, o lo que es lo mismo, un radio de curvatura de 23,2 Å. A efectos prácticos, tras la optimización estructural, la estructura se contraerá puesto que la curvatura se aplica por proyección vertical, así que es posible que se puedan lograr radios algo inferiores. No obstante, este límite ya supone una curvatura muy elevada y es fácil de visualizar, por lo que lo seguiremos usando como valor mínimo.

Conociendo este radio mínimo y el máximo se establece a continuación una serie de radios de curvatura, preferentemente con números sencillos que, al realizar las representaciones frente a $1/R^2$, den una distribución de puntos en cierto modo uniforme. Tras diferentes pruebas realizadas previamente al comienzo de este proyecto, se estableció que el barrido básico de radios sería el siguiente:

$$R = (30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 150, 180, 200, 250, 300, 500, 1000, \infty) \text{ \AA}$$

Esta distribución de radios, combinada al tamaño del fragmento, sirven además como un modelo aproximado de la curvatura natural del grafeno. El promedio de la distancia entre ondulaciones vista es de unos 80 Å, el cual baja a 40 Å si consideramos una alternancia entre colinas y valles, muy cercano al tamaño de nuestro fragmento base; además, a partir de los datos de tamaño y altura de algunas ondas observadas se pueden extraer unos radios de curvatura situados en el rango de los 130 - 160 Å. De este modo, con el fragmento propuesto y la curvatura apropiada podemos tener un modelo relativamente bueno de la estructura del grafeno a escala local, mucho más avanzada que el tradicional caso plano.

Esta lista implica, salvo por el caso de radio infinito que sería común para todas las series de cálculos, que cada barrido constaría en principio de 18 cálculos, los cuales se irían realizando en paralelo preferentemente en las estaciones de cálculo disponibles. No obstante, este barrido puede estar sometido a cambios si las circunstancias lo requieren. Por ejemplo, se pueden incorporar radios adicionales en caso en que los resultados indiquen la presencia de alguna tendencia digna de estudiar con más profundidad. Es de esperar también que los casos con radios más pequeños presenten resultados anómalos o incluso problemas de convergencia, debido a la gran tensión a la que se encuentra sometida el material, por lo que es posible que los cálculos de mayor curvatura tengan que descartarse del análisis en alguna ocasión.

Como ya se ha comentado, para conservar la curvatura del sistema es preciso aplicar ciertas restricciones a la optimización de Gaussian empleando las Coordenadas Internas (GIC). Para las curvaturas aquí descritas es suficiente con pedirle a Gaussian que calcule el parámetro R para cada átomo usando la fórmula correspondiente, y especificarle que ese valor debe permanecer constante. Para estas optimizaciones estas restricciones sólo se han aplicado a los átomos del fragmento: los de pasivado se han dejado libres. Estas coordenadas internas tendrían la siguiente forma:

$$\begin{aligned} &x(i) \\ &y(i) \\ &Rad_i(frozen) = \sqrt{nx * x(i)^2 + ny * y(i)^2 + z(i)^2} * 0.529177 \end{aligned}$$

Donde i es el número del átomo, $x(i)$ e $y(i)$ sus coordenadas x e y respectivamente, y nx , ny , los coeficientes que permiten especificar el tipo de curvatura: esfera ($nx=ny=1$), cilindro X ($nx=1, ny=0$), cilindro Y ($nx=0, ny=1$), hiperboloide de una hoja ($nx=1, ny=-1$) o de dos hojas ($nx=ny=-1$). Estas condiciones se aplican únicamente a los átomos del fragmento, no a los del pasivado, puesto que estos últimos al ser más libres es menos probable que sigan la curvatura general de forma tan rígida. Rad_i representa el parámetro R del átomo i , y la especificación *frozen* es precisamente para obligar a que permanezca constante durante la optimización.

Sobre el método de cálculo con DFT se ha empleado el modelo descrito en el capítulo anterior: LDA como funcional de intercambio y correlación, con base 6-31G**, siendo el trabajo pedido una optimización estructural básica, que proporciona la estructura final, el espectro de autovalores y la energía total del sistema. En cuanto a los detalles más técnicos del cálculo, el número de procesadores y la memoria RAM asignada a cada uno depende de lo que permita la estación de trabajo y cuántos cálculos se quieran hacer a la vez. Como norma general, en el caso del clúster del ICCRAM la gran mayoría de cálculos han empleado 28 procesadores en paralelo y 32 GB de RAM, para asegurar que se hacen en un tiempo razonable, pero sin ocupar el equipo entero. Por último, tras la tabla de coordenadas atómicas es necesario introducir las GIC para indicar a Gaussian las restricciones para la optimización.

6.3 Resultados

El objetivo de la primera serie de cálculos era fundamentalmente observar cómo el tipo de curvatura afecta a las propiedades del material. En trabajos preliminares se tenía una ligera idea de lo que podía hacer la curvatura esférica en sí, pero este proyecto ha permitido refinar los resultados y corregir algunos aspectos, como el método de cálculo empleado o la forma de realizar la aproximación analítica. De cualquier modo, el estudio comparativo de diferentes tipos de curvaturas ha permitido obtener una interpretación mucho más global de cómo se comporta el material.

Así, para las diferentes curvaturas mencionadas anteriormente se han realizado barridos del parámetro R para cuatro casos concretos: esférica, cilíndrica en los ejes X e Y e hiperbólica (de una hoja), con sus optimizaciones estructurales en DFT respectivas. Los principales datos extraídos de los archivos de resultados han sido las energías totales y el espectro de autovalores, este último sirviendo de punto de partida para el estudio de la evolución temporal de un paquete de ondas.

a) Energía de curvatura

La energía global de un sistema siempre es un buen punto de partida a la hora de estudiarlo, porque puede indicar la presencia de casos anómalos o fenómenos no previstos. En el caso de nuestros fragmentos curvados, en lugar de la energía total sin más se va a estudiar la energía de curvatura, definida como la diferencia de energía respecto al caso plano; sería equivalente a establecer el fragmento plano como energía cero, de modo que el cálculo indicaría la energía debida al fenómeno de curvatura.

En los archivos de resultados de Gaussian, la energía se presenta habitualmente en Hartree debido a que durante el cálculo se emplean unidades atómicas, en lugar del Sistema Internacional. Evidentemente se puede pasar sin mucha dificultad al SI o a unidades de energía más comunes en el ámbito de estudio, como electronvoltios, pero esto no es necesario para comprender los efectos de curvatura.

Cabe mencionar que, para el caso de la energía de curvatura, no es muy complicado intuir cuál será la tendencia general de los resultados: puesto que el caso plano es la geometría más estable, cuanto más se desvíe el sistema de éste, esto es, cuanta más curvatura se le “aplique”, más tensionado se encontrará y mayor será su energía. Según esto, se espera que todas las gráficas de energía tengan un comportamiento creciente con la curvatura.

La gráfica comparativa (Figura 10) muestra que, en efecto, en todos los casos la energía del sistema aumenta con la curvatura. Lo realmente interesante es comparar cómo es este aumento en función del tipo de superficie. Por ejemplo, ambos casos cilíndricos dan datos prácticamente idénticos entre sí hasta el punto de no poder discernirlos en la gráfica, algo lógico puesto que es el mismo tipo de curvatura, pero aun así notorio al tratarse de estructuras diferentes entre sí; tanto la esfera como el hiperboloide adquieren mayor energía que el cilindro, indicando que el fragmento se encuentra sometido a una mayor tensión estructural, y de entre ambas, el hiperboloide es quien presenta las mayores energías en todos los casos.

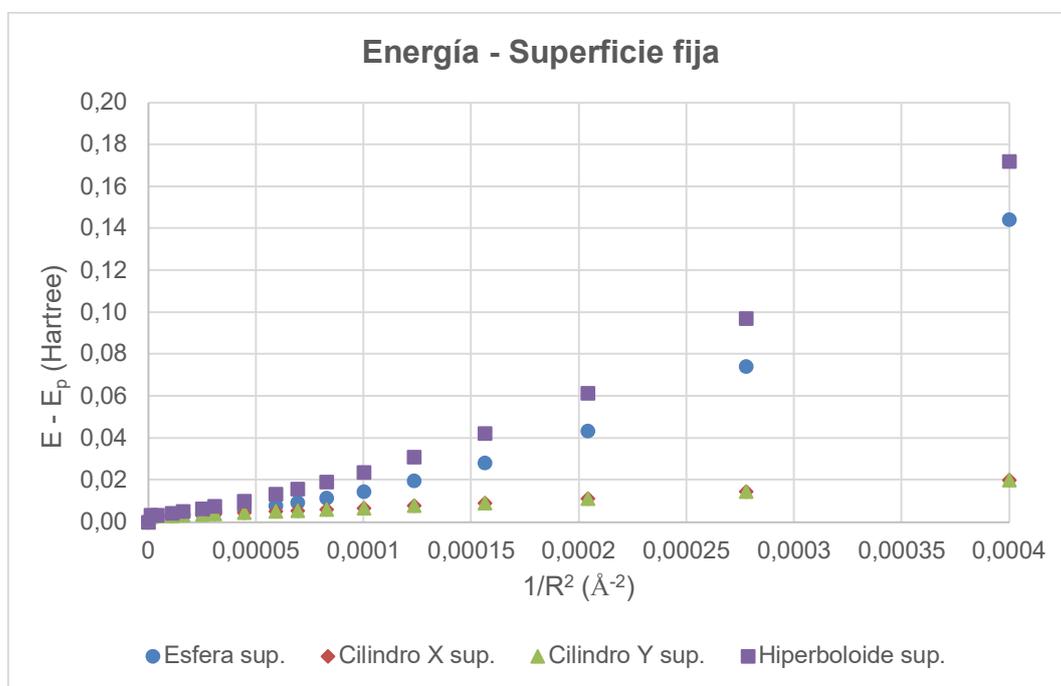


Figura 10: Estudio energético para cálculos de superficie fija, en función del tipo de superficie y radio de curvatura, respecto al caso plano.

La explicación a este fenómeno se encuentra en la geometría del sistema y el comportamiento de la curvatura, específicamente en el *Theorema egregium* de Gauss, según el cual la curvatura de una superficie es invariable bajo isometrías locales, o más aplicable a nuestro caso, la curvatura gaussiana de una superficie no puede cambiar sin estirarla de alguna forma. La principal implicación de este fenómeno es que, puesto que el fragmento original era plano, aquellas transformaciones que cambien su curvatura gaussiana (esfera e hiperboloide en nuestro estudio), necesariamente implican que el fragmento se encuentra estirado o comprimido de alguna forma, incluso tras la optimización estructural. Este sería el origen del orden de energías visto en la gráfica: los fragmentos cilíndricos siguen teniendo curvatura nula, por lo que su aumento de energía se debe puramente a doblar la superficie plana en una dirección; los esféricos e hiperbólicos, por el

contrario, tienen mayor energía porque al doblar la superficie en dos direcciones se genera un estiramiento o compresión de los enlaces C-C.

Esta mayor inestabilidad, originada por la deformación de los enlaces C-C, puede conducir a situaciones más exóticas cuando el sistema se lleva a tamaños muy grandes con respecto a lo aquí empleado: en estudios con Dinámica Molecular [135] se ha visto que, al aumentar el tamaño de un fragmento forzado a seguir una superficie curva, existe cierto tamaño, dependiente del radio, a partir del cual el fragmento se desprende de la esfera y comienza a arrugarse, formando pliegues simétricos a fin de poder acomodarse lo máximo posible al soporte.

Sobre la mayor energía del hiperboloide, se observa cómo las distancias de enlace tienden a disminuir por el centro del fragmento mientras que en la esfera aumentan por la misma zona. Una posible explicación sería que, puesto que la energía de un enlace químico aumenta en mayor medida al comprimirlo (por acercamiento de los núcleos) que al estirarlo (por alejamiento), una superficie comprimida acumularía mayor energía. Este grado de compresión no es muy grande como para que se aprecie este hecho, pero el elevado número de enlaces C-C podría amplificar el efecto.

b) Tiempos de regeneración

La obtención de los tiempos de regeneración del sistema es, como ya se ha comentado con anterioridad, uno de los principales objetivos de esta Tesis, especialmente al realizar su tratamiento en un sistema cuántico mucho más realista computacionalmente hablando. Por ello, tanto en esta sección como en las siguientes ocupará la mayor parte del tratamiento de datos y resultados, así como las conclusiones que se obtengan.

En el capítulo número 4 ya se habló de cómo se ha construido el paquete de ondas cuya evolución temporal se va a estudiar: una combinación lineal de los orbitales moleculares del fragmento, cuyos coeficientes vienen dados por una distribución normal o gaussiana. También se mencionó cómo se podían utilizar diferentes criterios para construirlo, como el número de orbital o la energía del mismo, y de cómo en el primer caso se puede hacer uso de una aproximación analítica.

A lo largo de todo el trabajo, el paquete de ondas básico ha consistido en una combinación cuyo nivel central es el orbital número 5, que se correspondería al orbital LUMO+4. Este nivel se tomó debido a que su energía en los diferentes sistemas era cercana a 0,5 eV, una energía asequible en caso de que se quiera realizar experimentalmente, y en la otra rama del espectro, la de niveles ocupados (HOMO e inferiores) también tenían niveles en este rango de energías. Esto será útil en el último capítulo de esta Tesis, cuando se traten otros tipos de paquete de ondas.

Después de obtener el espectro de autovalores del archivo de resultados de Gaussian, se puede proceder al estudio de la evolución temporal del paquete de ondas, cuya composición ya se ha comentado con anterioridad. Para ello se hace uso nuevamente de HexFera, al

poder extraer autovalores, construir el paquete y calcular la evolución temporal con comodidad.

Durante todo el estudio de la evolución temporal no se han hecho modificaciones sustanciales en el paquete o la metodología, de modo que lo único que cambia de un capítulo a otro es el origen de los autovalores, al cambiar el sistema de estudio. El capítulo 9 es una excepción ya que se contempla otro tipo de paquete y la determinación de algunos tiempos requiere una atención especial, aunque en esencia el procedimiento es el mismo.

El tiempo clásico y el tiempo de revival han sido los principales en el análisis, habiendo extraído valores para ambos en casi todos los sistemas calculados. En algunos de ellos, habitualmente los de mayor carga computacional, no ha sido posible, si bien ya se esperaba al tratarse de los casos más extremos de curvatura y/o campo eléctrico, según el caso. Existen otros tiempos que pueden considerarse, pero o bien solo se manifiestan en condiciones específicas (de nuevo, se verá en el último capítulo) o bien su valor es tan elevado que para poder apreciarlo habría que calcular la evolución temporal a lo largo de mucho tiempo, sin garantías de que se fuese a obtener un resultado fiable. Por ello, y salvo que se diga lo contrario, los tiempos analizados han sido el clásico y el de revival, suficientes para obtener una considerable información del sistema.

Para ambos tiempos se han obtenido tanto los valores analíticos como los numéricos, empleando el procedimiento ya descrito en el capítulo 3. El comportamiento de los mismos se ha estudiado respecto al parámetro de curvatura en los cuatro casos seleccionados (esfera, dos cilindros e hiperboloide). Estos resultados se resumen a continuación.

i) Tiempo clásico

Al representar el tiempo clásico frente a la “curvatura” del fragmento, entendida como $1/R^2$, lo cual puede verse para cada tipo de curvatura en la Figura 11, se obtienen tendencias claramente apreciables y no muy complicadas. Si observamos los valores analíticos, en forma de línea punteada, vemos que para el fragmento esférico el tiempo clásico crece de forma prácticamente lineal, permanece prácticamente constante para ambos fragmentos cilíndricos, y decrece linealmente para el hiperbólico. Los valores numéricos siguen considerablemente bien estas tendencias, ajustándose con bastante precisión a la predicción analítica, salvo el caso esférico en el cual a partir de cierta curvatura el tiempo clásico describe una curva descendente.

Solo con observar las tendencias generales se puede apreciar una correspondencia con la curvatura gaussiana del fragmento, al darse comportamientos opuestos entre la esfera (positiva) y el hiperboloide (negativa), y apenas variación apreciable en los cilindros (nula). Esto podría indicar una clara influencia de la curvatura gaussiana en el tiempo clásico, si bien en el caso esférico no se mantendría de la misma forma para curvaturas elevadas. Por el momento, como solo se han estudiado estas superficies no se sabe si se puede afirmar lo mismo sobre otras superficies atendiendo sólo a su curvatura gaussiana.

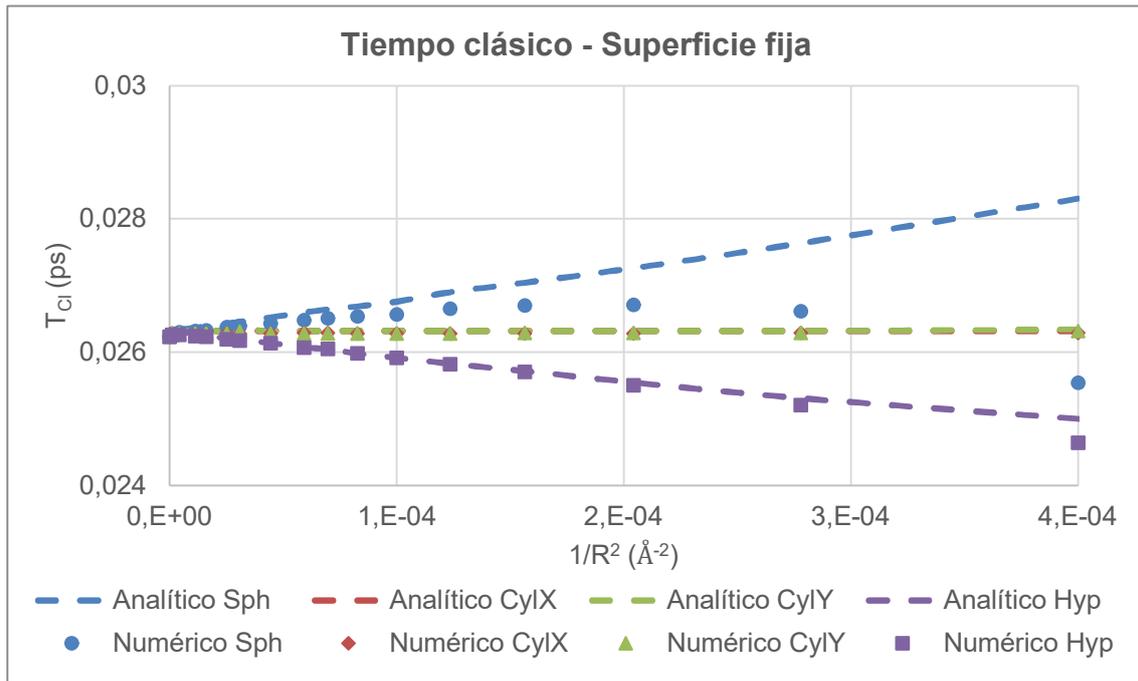


Figura 11: Tiempos clásicos en superficies fijas en función del radio de curvatura. Se muestran los valores numéricos (puntos) y las predicciones analíticas (líneas punteadas)

Se puede realizar una interpretación de este comportamiento atendiendo al origen del tiempo clásico: este tiempo tiene su origen en las diferencias de energía del paquete, como ya se comentó en capítulos anteriores, correspondientes a las diferencias entre el nivel central del paquete, el inferior y el superior a éste, de forma que, al aumentar estas diferencias de energía el tiempo observado disminuye. Para nuestro caso, esto implicaría que en la esfera el espectro de autovalores se va comprimiendo, mientras que en el hiperboloide se expande y en los cilindros permanece invariable.

Por otra parte, la discordancia entre los valores analíticos y numéricos para la esfera es llamativa. En un principio se podría argumentar que a partir de cierta curvatura hay algo que contrarresta la expansión del espectro y llega a sobrepasarla en cierto momento, quizá interacciones entre los bordes del fragmento, cada vez más próximos, que hacen que los niveles de energía no tengan el valor esperado, pero entonces también se vería en la aproximación analítica, puesto que utiliza los valores directos del espectro. El origen de esta discordancia es probablemente la interferencia del tiempo de revival: cuando éste es muy próximo al tiempo clásico, la curva envolvente es capaz de comprimir las oscilaciones simples considerablemente; se comentará en su análisis para mayor profundidad.

ii) *Tiempo de revival*

El comportamiento del tiempo de revival, a diferencia del clásico, presenta tanto tendencias suaves como algunas inesperadas. Como se ve en la Figura 12, el fragmento esférico va reduciendo su tiempo de revival con la curvatura, pero en lugar de hacerlo a un ritmo constante lo hace describiendo una curva, como si estuviese tendiendo a un valor límite en una asíntota horizontal; los fragmentos cilíndricos, replicando su aparente falta de efecto en

los resultados, no presentan apenas variación en el tiempo, que permanece constante salvo por ciertas variaciones puntuales; finalmente el hiperbólico es el que causa la mayor sorpresa, al presentar un máximo perfectamente definido para cierta curvatura.

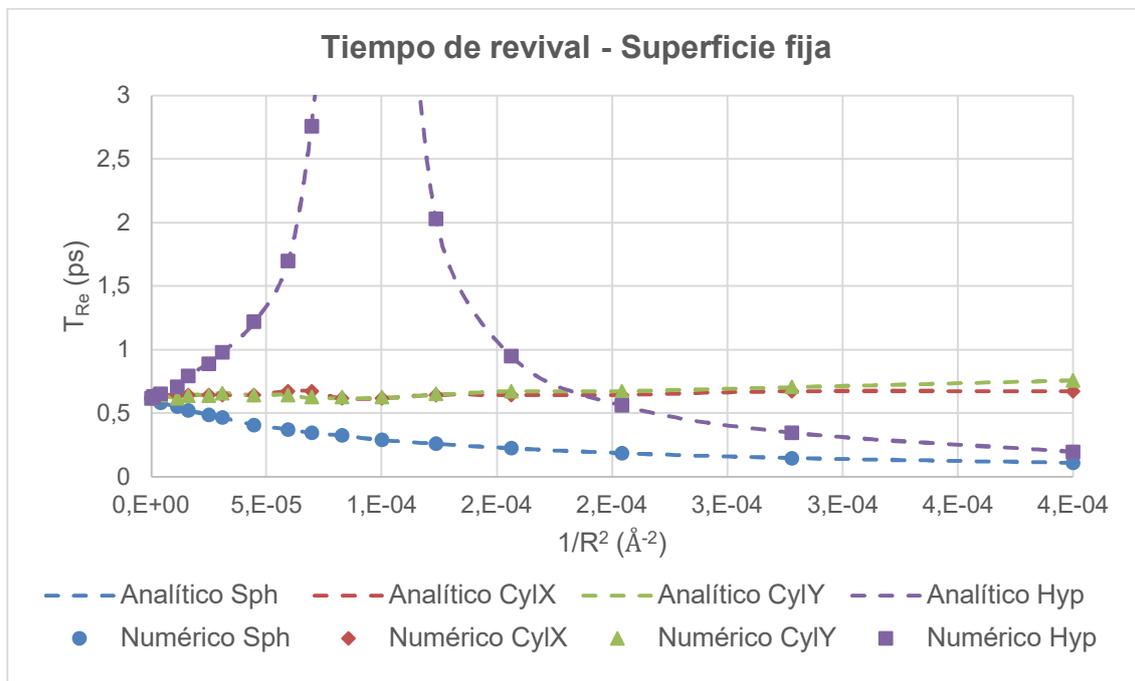


Figura 12: Tiempos de revival en superficies fijas en función del radio de curvatura, con los valores numéricos (puntos) y predicciones analíticas (líneas punteadas)

De nuevo, nos encontramos con tendencias ciertamente contrarias para la esfera y el hiperboloide, y constantes para los cilindros, lo que refuerza el efecto de la curvatura gaussiana en los tiempos de regeneración. A diferencia de lo que ocurre en el tiempo clásico, en este las aproximaciones analíticas se ajustan a los valores numéricos con gran exactitud—debido a que el tiempo de orden superior, el superrevival, es mucho mayor y no se produce ninguna interferencia con él—, algo nada desdeñable puesto que se están trabajando con fenómenos extremadamente sensibles a cualquier cambio numérico.

De los casos cilíndricos no se puede comentar mucho más, salvo que no sería de extrañar que estas tendencias constantes se repitiesen en otras series de cálculos. Sobre los otros dos, sin embargo, sí es necesario un análisis más profundo: en el caso de la esfera, si bien es cierto que la tendencia recuerda a la existente en presencia de una asíntota horizontal, no se puede comprobar si realmente lo es salvo que se trabaje con un fragmento más reducido, el cual, si bien podría aceptar curvaturas mayores, sería menos representativo del material completo y podría presentar otros fenómenos. En el caso hiperbólico merece la pena estudiar con más detalle lo que ocurre en la zona de curvaturas intermedias en las que T_{Re} aumenta; en concreto, se han hecho los correspondientes a R 105 Å y 115 Å para definir la zona, obteniéndose tiempos de revival de hasta 30 ps (Figura 13); estos valores tan grandes apuntan más hacia la existencia de una discontinuidad o divergencia que a un máximo.

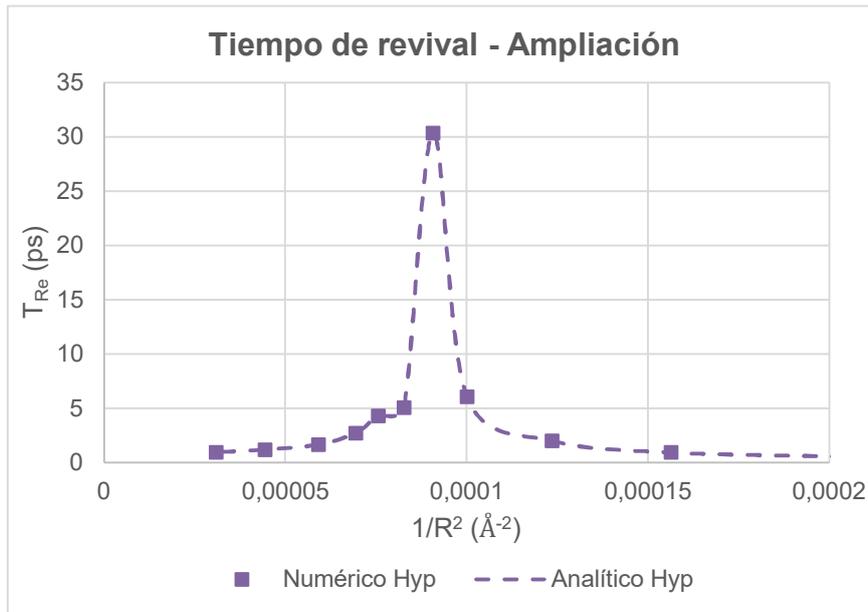


Figura 13: Tiempo de revival para el caso hiperbólico, con datos adicionales al barrido estándar. Se puede observar la gran similitud entre valores numéricos y analíticos, ambos dando un comportamiento divergente.

No es la primera vez que se observa este comportamiento en los tiempos de regeneración, sin embargo. Los primeros cálculos que se hicieron sobre el tema, en forma de Trabajo de Fin de Máster, también mostraban una divergencia en el tiempo de revival para los mismos fragmentos hexagonales, si bien en este caso era en el caso esférico y el método de cálculo era el método mixto descrito en el capítulo 4. Además, también se habían observado asíntotas en fragmentos de grafeno en presencia de un campo magnético perpendicular [136], de nuevo también en el tiempo de revival aunque con un paquete de ondas considerablemente distinto.

La explicación de este fenómeno, recordando la aproximación analítica de Robinett, el valor del tiempo de revival depende del inverso de la segunda derivada de la energía respecto al número de orbital. Si los niveles se encuentran equiespaciados, tal curva es una recta, siendo su segunda derivada nula, y al aplicarse el inverso, el tiempo de revival tiende a infinito. La causa de este fenómeno podría la aparición de un pseudo-campo magnético en el grafeno tal aplicar la deformación. En el caso experimental se emplean nanopilares para obtener una deformación regular con cierta curvatura negativa; combinando esto con el efecto del campo magnético en el tiempo de revival podemos proponer una relación entre la curvatura negativa aplicada, el pseudo-campo magnético generado y la resultante divergencia en el tiempo de revival. Cálculos adicionales en otras situaciones con curvatura negativa podrían corroborar esta hipótesis.

Conviene también analizar los valores del tiempo de revival para el caso esférico, puesto que en la sección se mencionó que una interferencia entre ellos podría explicar la discrepancia con los valores analíticos. En este caso se ve que mientras el tiempo clásico ronda habitualmente los 0,02 ps, el de revival llega a bajar hasta los 0,07 ps, que si bien es superior al clásico está bastante por debajo de lo habitual, que suele ser un orden de magnitud superior.

La evolución temporal se puede interpretar como una onda de baja frecuencia, (cuyo periodo sería el tiempo de revival) que envuelve a una onda de alta frecuencia, (de periodo el tiempo

clásico). Cuando la onda de revival se comprime, esto es, disminuye el tiempo de revival, también se aprecia una ligera compresión en la onda clásica, la cual aumenta a medida que el tiempo de revival disminuye; esto ocurre en todos los casos, pero cuando el tiempo de revival y el clásico son del mismo orden de magnitud se puede apreciar mucho más, explicando la disonancia entre los valores analíticos y numéricos para el tiempo clásico. Puesto que en las aproximaciones analíticas solo se tienen en cuenta los tiempos “por separado”, esta interferencia entre ambos no se ve reflejada.

6.4 Conclusiones

Atendiendo a los resultados de esta primera serie de cálculos, se pueden extraer unas conclusiones iniciales sobre las que en algunos casos volveremos más adelante:

- El estudio energético preliminar confirma el hecho de que, al curvar un material, su energía total aumenta, siendo mayor cuanto más “curvatura” tenemos. También se ha visto que la superficie cilíndrica es la que menos desestabiliza el sistema en comparación con la esférica o la hiperbólica, ambas en un rango similar. La explicación radica en que, puesto que se está partiendo de un fragmento plano, con curvatura nula, las superficies de curvatura gaussiana no nula como la esfera o el hiperboloide necesariamente implican un estiramiento o compresión de este, incrementando su energía en mayor medida que con el cilindro, que sigue teniendo curvatura gaussiana nula.

- Existe una clara influencia de la curvatura del sistema en los diferentes tiempos de regeneración. Si bien estudiando una sola superficie se pueden comprobar los efectos de la curvatura, algo que ya se realizó con anterioridad con métodos menos rigurosos, es el estudio comparativo entre diferentes superficies donde estos se observan en toda su extensión. Partiendo de una familia de superficies relacionadas (esfera, cilindro e hiperboloide), se ha observado una gran repercusión de la naturaleza de la curvatura gaussiana de la superficie en los tiempos, obteniendo tendencias opuestas para curvatura positiva y negativa, y valores constantes para la curvatura nula. Cálculos en otras superficies con diversas curvaturas podrían confirmar si este rasgo es un comportamiento general.

- El tiempo clásico muestra tendencias lineales, constantes, crecientes o decrecientes, dependiendo del tipo de superficie considerada. La variación no es muy grande, siempre permaneciendo dentro del mismo orden de magnitud, pero esta tendencia se ha observado con gran claridad, sin datos anómalos a pesar de la gran sensibilidad de los resultados a variaciones numéricas.

- El tiempo de revival, salvo en el caso cilíndrico en el que apenas cambia, muestra tendencias más exóticas que el tiempo clásico, de nuevo opuestas para curvatura positiva y negativa: un decrecimiento cada vez menor para la esfera, y una divergencia confirmada para el hiperboloide.

-Los comportamientos de ambos tiempos se pueden relacionar directamente con la estructura electrónica del sistema, representando el tiempo clásico la magnitud de las diferencias de energía entre los niveles que forman el paquete de ondas, y el de revival la linealidad del espectro de energía.

-La divergencia para el T_{Re} del hiperboloide es análoga a las ya observadas en presencia de un campo magnético. Su existencia implica situaciones para las cuales los niveles del paquete de mayor contribución se encuentran equiespaciados, algo que encaja con las aproximaciones analíticas empleadas y el propio desarrollo de la evolución temporal. Las observaciones experimentales y simulaciones parecen indicar que la curvatura negativa induce un pseudo-campo magnético que provoca este comportamiento excepcional para un cierto valor de $1/R^2$.

-La aproximación analítica de Robinett ha demostrado ser una excelente herramienta en la determinación de ambos tiempos de regeneración, dada la gran exactitud con la que se ajusta a los valores numéricos de los mismos en la gran mayoría de los casos. No obstante, también se ha observado que tiene sus limitaciones. Existen interferencias entre los tiempos de revival y clásico en la evolución temporal que hacen que, para curvaturas elevadas en el caso de la esfera, los valores analíticos se distancien más y más de los numéricos.

Con todo esto, se puede concluir que este análisis sobre los efectos de curvatura en fragmentos hexagonales de grafeno se ha llevado a cabo satisfactoriamente y ha proporcionado información muy valiosa sobre los efectos de curvatura. El estudio energético ha confirmado las hipótesis propuestas en un principio, y los tiempos han mostrado tendencias diversas que, en un análisis comparativo, parecen depender en gran medida de la curvatura gaussiana del sistema. Las siguientes secciones servirán para profundizar dichos efectos en entornos más específicos, siempre utilizando los resultados aquí presentes como referencia.

7. EFECTO DEL ANCLAJE

7 Efecto del anclaje

7.1 Introducción

En el capítulo anterior se ha hablado en gran extensión de los efectos de la curvatura en los fragmentos de grafeno, analizando con detalle tanto su energía de curvatura como los tiempos de regeneración de un paquete de ondas. La información recabada y las conclusiones que de ella se han extraído muestran claramente los efectos de la curvatura, si bien la generalización de los fenómenos observados a otras superficies habría de abordarse en el futuro.

No obstante, durante todos estos cálculos, incluso en los iniciales con HexFera para aligerar su carga computacional, se ha impuesto una importante restricción estructural: el que durante todo el proceso el fragmento entero se ha visto forzado a mantener una estructura fija, bien siendo una esfera, un cilindro o un hiperboloide. Esto ha sido desde luego imprescindible, puesto que dejar el fragmento completamente libre habría conducido en todos los cálculos al caso plano pues, como ya se ha visto, ésta es la estructura de menor energía.

Aunque estas condiciones de optimización no son tan descabelladas, teniendo en cuenta que el tamaño y curvatura de las ondulaciones naturales del grafeno se encuentran dentro del rango estudiado, obtener estas curvaturas tan regulares de forma controlada puede ser un reto experimental considerable, especialmente cuando en el propio grafeno se da una distribución prácticamente aleatoria de tamaños y alturas de estas ondulaciones. Por ello, a fin de poder replicar un fragmento curvado de esta forma habría que recurrir a otras vías aparte de un soporte perfectamente curvado, como la fijación del fragmento en puntos clave. Algún ejemplo de este tipo se ha visto, por ejemplo, en grafeno crecido sobre un soporte de cobre [137] donde el enfriamiento del metal provoca su contracción, dando lugar a que el grafeno se despegue de este y aparezcan arrugas y curvas diversas, quedando aún sujeto al material por zonas específicas.

Puesto que se ha fijado inicialmente la superficie de todo el fragmento hexagonal, una progresión razonable de zonas y puntos a fijar es realizar los mismos cálculos fijando sólo las aristas de este, y finalmente fijarlo sólo por sus vértices. Gracias a la forma de introducir estas restricciones en Gaussian, con las GIC en el archivo de entrada, para preparar los nuevos cálculos basta con leer las coordenadas finales de los átomos en el cálculo de superficie fija, crear un nuevo archivo con ellos e incluir las GIC al final de este, pero esta vez sólo forzando la conservación del parámetro R para los átomos situados en los bordes o vértices del fragmento.

Aunque es posible preparar todos los cálculos a partir del archivo final para superficie fija, la carga computacional se reduciría notablemente para los de vértices fijos si éstos se preparan a partir de los de aristas fijas: el fragmento ya habrá tenido oportunidad de relajarse y abandonar la forma inicial, evitando todo ese proceso en el caso de vértices fijos si se usa esa nueva superficie relajada como base, en lugar de la original.

Cabe mencionar que, en el caso de bordes fijos, estos seguirán conservando la curvatura dada por la ecuación de superficie, lo cual, del mismo modo que con toda la superficie fija, no es la más realista de las situaciones. No son condiciones muy descabelladas, sin embargo, ya que es más mucho más fácil conseguir una superficie que tenga alguna sección curva (aunque no perfecta) que toda una superficie, y en algunos casos, como el cilindro, al ser los bordes planos su configuración es factible experimentalmente. La fijación por vértices, finalmente, es la más asequible y realista de todas, puesto que en el fragmento utilizado un vértice consta solo de dos átomos de carbono, cuya fijación a una superficie es más cómoda e incluso realizable sin usar una superficie plana de soporte, apoyándolo en su lugar en por ejemplo sólidos separados. Su factibilidad experimental, no obstante, escapa del objetivo de este estudio y entra de lleno en el ámbito experimental y de diferentes técnicas de manipulación para el grafeno.

7.2 Detalles computacionales

La información más relevante sobre los detalles computacionales para esta sección ya se explicó con detalle en la anterior, y salvo cambios específicos, coincidirá con las siguientes. De hecho, y como ya se ha comentado hace poco, para preparar los nuevos cálculos de esta serie se usarán los anteriores como punto de partida, a fin de reducir la carga computacional.

La generación del archivo de cálculo cambia ligeramente, puesto que no hay que volver a generar y curvar el fragmento de nuevo; el material y tamaño de este sigue siendo el mismo, así como el tipo de cálculo, el método utilizado y las especificaciones técnicas para el ordenador, si bien estas últimas se pueden modificar según la disponibilidad del equipo sin mucha complicación.

Al usar los cálculos de superficie fija como base, esto hace que la serie de valores de R para los cálculos también se apliquen a las que incorporan las nuevas restricciones estructurales. Este parámetro tiene más un valor simbólico, pues no hay forma de garantizar que realmente represente fielmente la curvatura final del fragmento, pero se conservará igualmente y se tratará como un radio de curvatura por su relación con las superficies ideales y las futuras comparaciones de resultados.

La única novedad respecto a los cálculos de superficie fija es, como ya se ha dicho, las condiciones estructurales durante la optimización, que en esta sección sólo aplicarán por un lado a los bordes del fragmento, y por otro a los vértices. Al incorporar estas nuevas condiciones en las GIC del archivo de entrada basta con especificar que el parámetro R se mantenga constante sólo para los átomos del borde o de los vértices respectivamente; se pueden usar las GIC del caso de superficie fija, cambiando la congelación de R por una simple declaración de la coordenada z para cada átomo que no interese fijar. De esta forma se pueden fijar átomos específicos de forma selectiva para que durante la optimización se comporten de una u otra forma:

$x(i)(frozen)$
 $y(i)(frozen)$
 $z(i)(frozen)$

Hay que mencionar que para especificar a qué átomo se aplica la restricción es preciso indicar su número en las GIC: básicamente, en cada cálculo Gaussian asigna un índice numérico a cada átomo, el cual se conserva durante el proceso y al que referirnos cuando se necesite manipular de alguna forma. Gracias a que todos los fragmentos se generaron de la misma forma, el orden de numeración de todos los átomos es el mismo, tanto en el archivo de entrada como el de salida, por lo que sólo se necesita averiguar qué índices corresponden a los átomos del borde o de los vértices y crear la lista de GIC correspondiente. Después, basta con copiarla y pegarla al final de cada archivo de entrada, ya que servirá para todos por igual.

Es interesante echar un vistazo a cómo se aplican estas condiciones a cada uno de nuestros casos, para comprender mejor qué se le está imponiendo a cada uno. Al tratarse de un fragmento hexagonal, al visualizarlo en el plano xy nada más generarlo se aprecia cómo el eje x lo atraviesa por dos vértices opuestos, y el eje y , por dos aristas opuestas. Sabiendo esto, los efectos de las restricciones en cada caso son:

-En la esfera (Ilustración 26), la restricción de bordes afecta a todo el perímetro del fragmento, y la de vértices a sus esquinas, tal y como se espera. Al ser la esférica idéntica por ambos ejes, todos los vértices y bordes quedan afectados de la misma forma.

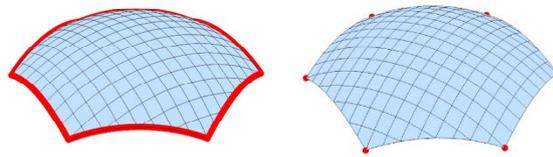


Ilustración 26: Zonas de anclaje para la curvatura esférica, con bordes (izquierda) y vértices (derecha) fijos.

-Con los cilindros (Ilustración 27), es preciso estudiar cada uno por separado. En el cilindro Y (plano a lo largo del eje x), se pueden fijar las dos aristas perpendiculares al eje y y sin problema en la restricción de bordes, pasando a fijar sólo las cuatro esquinas que los definen en la restricción de vértices. En el cilindro X, sin embargo, lo único que se puede fijar en la dirección del cilindro son las dos esquinas, así que ambas restricciones conducirían a la misma situación, lo que permite ahorrar una serie entera de cálculos.

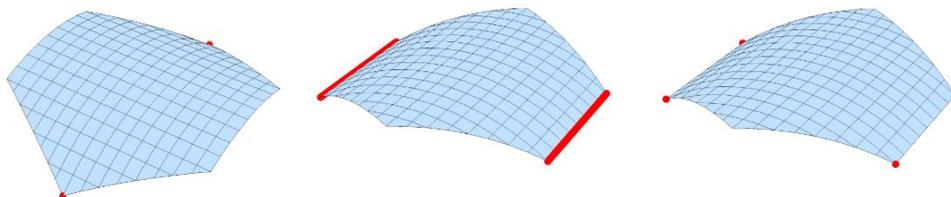


Ilustración 27: Zonas de anclaje para la curvatura cilíndrica, con vértices únicamente para el cilindro X (izquierda), y bordes (centro) y vértices (derecha) para el cilindro Y.

-En el hiperboloide (Ilustración 28) se da una situación algo parecida a con los cilindros, salvo que aplicando ambas situaciones a la vez: en la fijación de bordes, en el eje y se congelarían las dos aristas que atraviesa, y en el x se fijarían sólo las esquinas; en la fijación de vértices se fijarían las seis esquinas sin más complicación.

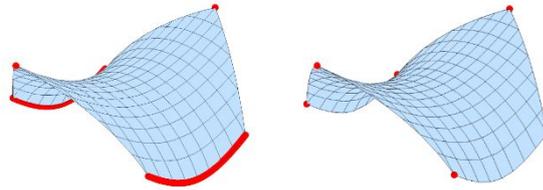


Ilustración 28: Zonas de anclaje para el hiperboloide de una hoja, con bordes (izquierda) y vértices (derecha) fijos.

Con toda esta información, se han preparado los cálculos para las cuatro curvaturas en las dos condiciones de optimización (siete series de cálculos, descontando ya la serie repetida del cilindro X), con los de vértices fijos generados a partir del punto final con bordes fijos. Hay que mencionar también que, puesto de algunos de los cálculos de superficie fija no pudieron converger, no habrá datos correspondientes en las otras dos series para dichos casos; son cálculos con curvaturas extremas, sin embargo, así que ya se contemplaba esta posibilidad.

7.3 Resultados

La finalidad tras esta segunda serie de cálculos es, una vez observados los efectos de curvatura, estudiar qué ocurre cuando los mismos fragmentos se encuentran fijados por zonas concretas de su superficie, en lugar de estarlo por toda ella. Al igual que antes, los resultados extraídos consisten en la energía de curvatura y los diferentes tiempos de regeneración, obtenidos de la misma forma que en el caso anterior, representados en función de $1/R^2$ para comprobar el efecto de la magnitud y el tipo de curvatura, como en el capítulo anterior.

Antes de empezar a analizar los resultados conviene comentar una peculiaridad que se ha observado durante los cálculos. De forma habitual, para aquellos en los que el fragmento ha sido sometido a una curvatura suave, el cálculo no ha realizado ninguna iteración durante la optimización, limitándose sólo al cálculo de autovalores y energía del sistema. Esto significa que Gaussian no ha considerado desplazar ningún átomo en estos casos, por lo que sus resultados son idénticos, tanto en energía como en tiempos, a los de superficie fija.

Por otra parte, a medida que se ha aumentado la curvatura se ha llegado a cálculos en los que sí ha habido iteraciones en la optimización, junto al desplazamiento de átomos y la consiguiente modificación de la estructura del fragmento, proceso que se ha alargado más para los casos de mayor curvatura. Las implicaciones de este fenómeno se discutirán junto a los resultados en sí, al poder analizarse mucho más claramente.

a) Energía de curvatura

En el estudio de la energía de curvatura, definida al igual que antes como la diferencia de energía respecto al fragmento plano, tenemos dos gráficos que analizar, uno para el caso de bordes fijos, y el otro con vértices fijos. De forma adicional también se pueden comparar las tres situaciones para una curvatura concreta a fin de ver más claramente el efecto de los puntos de anclaje.

En los archivos de resultados se puede apreciar lo que va ocurriendo, tal y como se muestra en la Ilustración 29. Tomando la esfera, por ejemplo, se ve cómo las geometrías de menos curvatura siguen siendo esféricas, al no haber optimización al uso: después, se observa cómo la sección central tiende a aplanarse, algo mucho más acusado en los casos de mayor curvatura, en los que el fragmento consigue una zona plana de mayor extensión en el centro a costa de arquear considerablemente sus bordes, logrando una estabilización neta en el proceso.

En los dos siguientes gráficos (Figura 14), se observa que son considerablemente similares al caso de superficie fija: todos los fragmentos experimentan un crecimiento en su energía a medida que avanza la curvatura, con el hiperboloide como escenario más energético, seguido de cerca por la esfera, y acabando con los dos cilindros, de energía considerablemente más baja y muy similares entre sí.

No obstante, aunque la forma de las gráficas es similar, hay diferencias notables respecto a lo visto en la sección anterior. Aparte de que el valor de la energía ha disminuido a aproximadamente 0,1 Hartree y 0,05 Hartree como máximo (bordes y vértices respectivamente), algo esperable dado que el sistema puede relajarse más, las tendencias ya no son tan suaves, no describen una curva tan uniforme como antes. En varios casos, más notables con vértices fijos pero presentes en ambos, se ve que la curva parece fragmentada en varias secciones de tendencia suave, como si estuviera compuesta de varios tramos unidos uno tras otro.

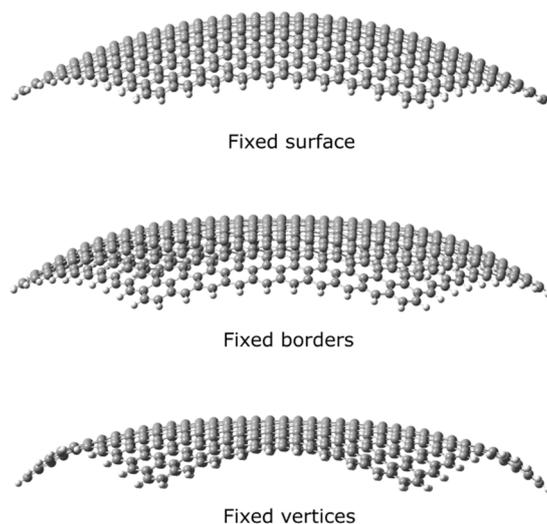


Ilustración 29: Estructura final de los fragmentos de radio 40 para los casos de superficie fija (arriba), bordes fijos (centro) y vértices fijos (abajo). Se puede apreciar el aplanamiento central y la deformación de los bordes al aumentar la libertad del fragmento para relajarse.

Estas gráficas fraccionadas concuerdan con lo mencionado anteriormente: de entre todos los cálculos hechos, los de menor curvatura no se relajan más allá de la situación inicial, dando resultados idénticos a los vistos en el capítulo anterior, mientras que a medida que la curvatura sube, el sistema encuentra una geometría de menor energía a la que comienza a derivar. Cada una de estas discontinuidades en las gráficas indica, precisamente, una variación sustancial en el mínimo de energía para cada caso.

Realizando un estudio comparativo dentro de una misma curvatura se pueden apreciar mejor estos cambios de tendencia, al verse zonas en las que las gráficas (Figura 15) dejan de solaparse entre sí. En el caso de la esfera, por ejemplo, se ve muy bien cómo las tres curvas comparten el tramo inicial, después la de superficie fija se separa de las otras dos, y posteriormente estas dos últimas se separan entre sí también. Cada separación de curvas indica la aparición de un nuevo mínimo de energía, y los tramos solapados, aquellos casos en los que la geometría final es la misma.

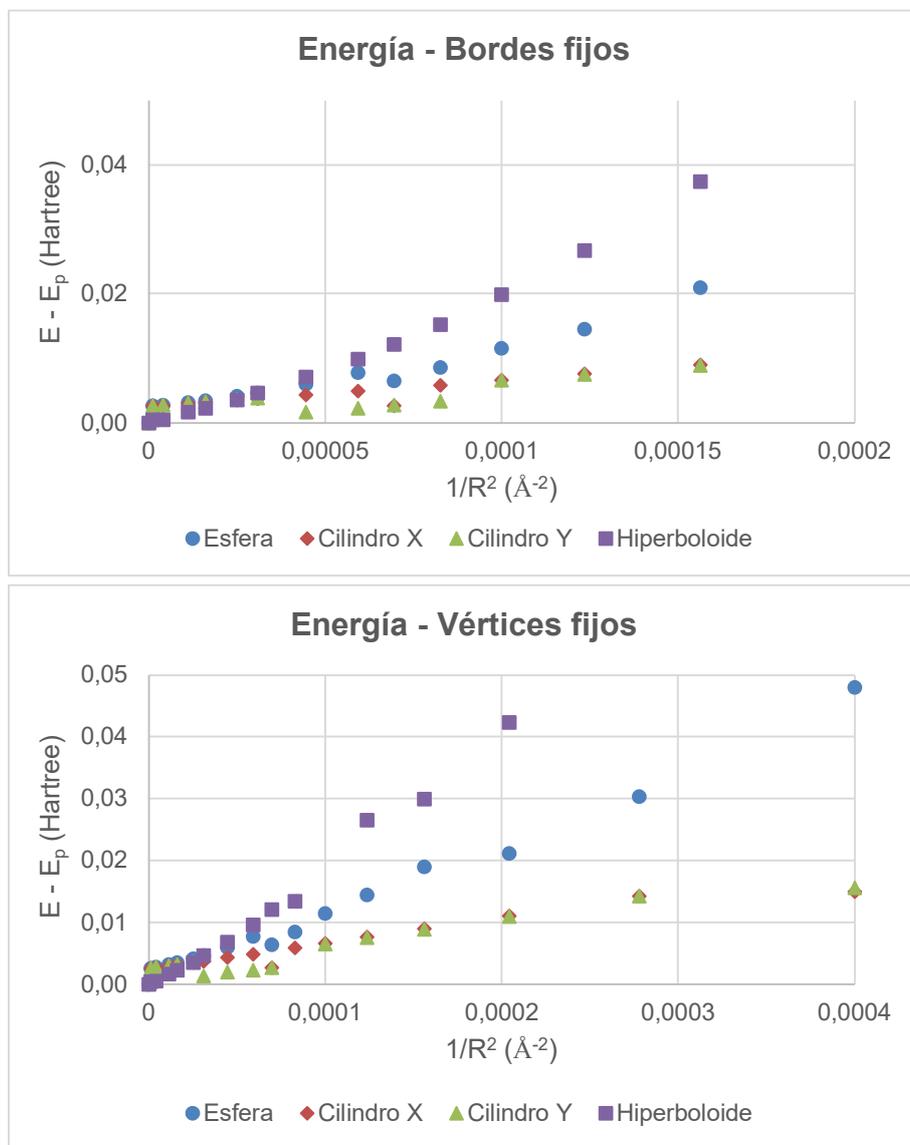


Figura 14: Energías de curvatura para los fragmentos hexagonales de bordes fijos (arriba) y vértices fijos (abajo) con cada una de las cuatro curvaturas estudiadas.

En los cilindros, para el X (con solo dos curvas porque realmente solo hay dos condiciones de anclaje) se aprecia también cómo ambas series de datos se solapan hasta cierto momento en que se separan, a excepción de un dato que parece desmarcarse en la zona común para el caso de vértices fijos. Con el cilindro Y ocurre algo parecido, con semejanza entre el anclaje por bordes y vértices para curvaturas altas, y una zona de datos desplazados en el tramo común, como en el otro cilindro. Esto podría indicar la zona de un rango de curvaturas para las que existe una geometría más estable que el cilindro, si bien en el propio archivo de resultados no se aprecian cambios considerables en la posición de los átomos.

El hiperboloide muestra un comportamiento ligeramente distinto, ya que en ningún caso se ha conservado la curvatura inicial como mínimo de energía: todos los cálculos han involucrado una optimización en la geometría, dando incluso para curvaturas muy bajas energías menores que con la superficie fija, y tendencias comunes para ambas situaciones de anclaje hasta llegar a curvaturas elevadas, donde se separan de forma análoga al resto de curvaturas.

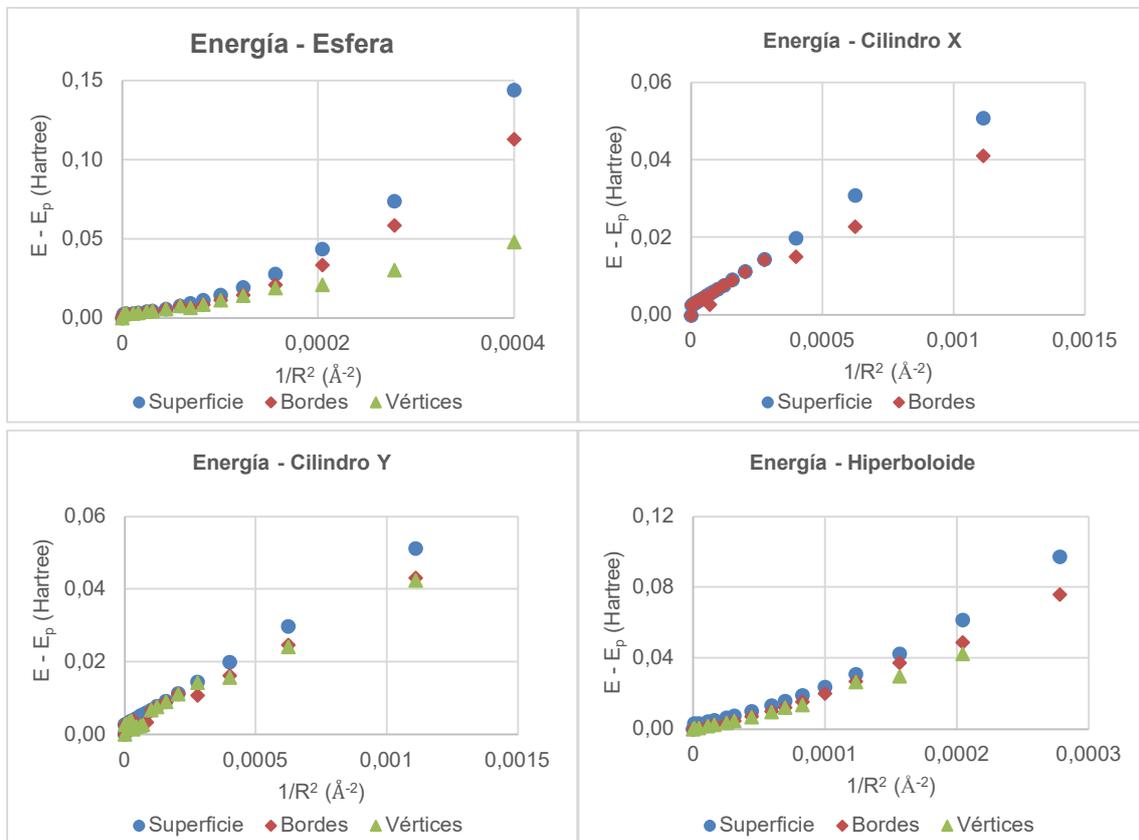


Figura 15: Gráficas comparativas de los diferentes tipos de anclaje (superficie, bordes y vértices fijos) para cada tipo de superficie.

La explicación de estos hallazgos se puede relacionar con lo mencionado en el capítulo anterior sobre qué tensiones se dan en cada tipo de curvatura. En los casos cilíndricos solo existe tensión por curvatura, no por estiramiento, por lo que es lógico que al dejarlo relajarse no se aparecen cambios estructurales muy grandes, puesto que de partida no se encontraban tan forzados. En los de mayor curvatura este relajamiento se limita a un ligero abombamiento en el interior, con arqueamiento de los bordes en el caso de vértices fijos.

En la esfera y el hiperboloide, al haber necesariamente tensión en los enlaces, la relajación estructural está mucho más favorecida, y la tendencia al aplanamiento central es muy similar en ambos escenarios. No obstante, se observa una ligera diferencia en los bordes, los cuales se arquean en la esfera y se aplanan en el hiperboloide, muy probablemente para aumentar la zona central plana disponible.

b) Tiempos de regeneración

Si bien el estudio de los tiempos de regeneración será idéntico a lo ya descrito anteriormente, y podemos esperar que no haya cambios sustanciales en los resultados respecto a los vistos con superficie fija, también se espera que los tiempos presenten cambios bruscos y discontinuidades en sus tendencias al igual que ha ocurrido con la energía de curvatura, probablemente de mayor intensidad dada la sensibilidad de los tiempos a los cambios numéricos.

No ha habido cambios en la definición del paquete de ondas ni en el procedimiento para deducir los tiempos, aunque algunos de los cálculos se han descartado por presentar evoluciones temporales ilegibles o con resultados muy dispares, producto de un entorno mucho más tensionado, como era esperable.

i) *Tiempo clásico*

Tomando como base el comportamiento del tiempo clásico visto en el capítulo anterior, se pueden ver grandes paralelismos con las nuevas situaciones de bordes y vértices fijos. En los siguientes gráficos se aprecia cómo las tendencias lineales se conservan (creciente para esfera, constante para cilindro, decreciente para hiperboloide) pero también cómo aparecen discontinuidades y saltos en las gráficas (Figura 16 y Figura 17) debido a la optimización que está teniendo lugar y a la existencia de diferentes estructuras de mínima energía.

Estas discontinuidades en las tendencias generales son más intensas cuando sólo se fijan los vértices, debido a la mayor libertad de relajación del fragmento y la correspondiente disparidad con la estructura inicial. Los valores analíticos también reflejan esto, aunque se conservan las discrepancias con los numéricos en el caos de la esfera, por lo que aún existen interferencias apreciables con el tiempo de revival, debido a que la tendencia general, aunque fragmentada, continúa siendo análoga. Conviene mencionar las zonas desplazadas en las curvas correspondientes a los cilindros, donde se ve como durante un rango de curvaturas el tiempo clásico disminuye a un nuevo valor constante, algo de acorde a las energías de curvatura del sistema, en las que se vio algo similar.

Haciendo una comparativa dentro de una misma curvatura (Figura 18), se aprecian estos saltos de gráfica de forma más clara, incluyendo además el caso de superficie fija como referencia. De las cuatro posibilidades sólo se muestran aquí las de la esfera y el

hiperboloide, pues son las que presentan los resultados de mayor impacto en comparación con los cilindros, que se mantienen esencialmente constantes.

Un detalle que comentar es que, en comparación, las desviaciones debidas al distinto modo de relajación son considerablemente menores en el caso del hiperboloide, en donde los tres casos dan tendencias muy similares con saltos muy pequeños entre ellas, mientras que en la esfera el cambio de tendencia es mucho más pronunciado.

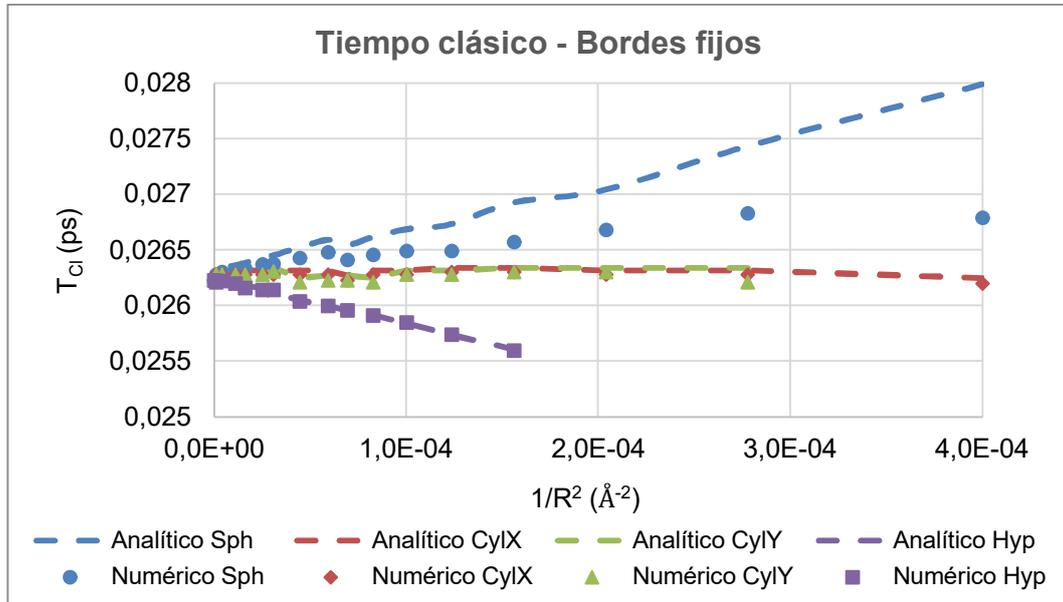


Figura 16: Comparativa del tiempo clásico para fragmentos de bordes fijos en las cuatro superficies, incluyendo los valores analíticos (línea de puntos) y numéricos (marcadores)

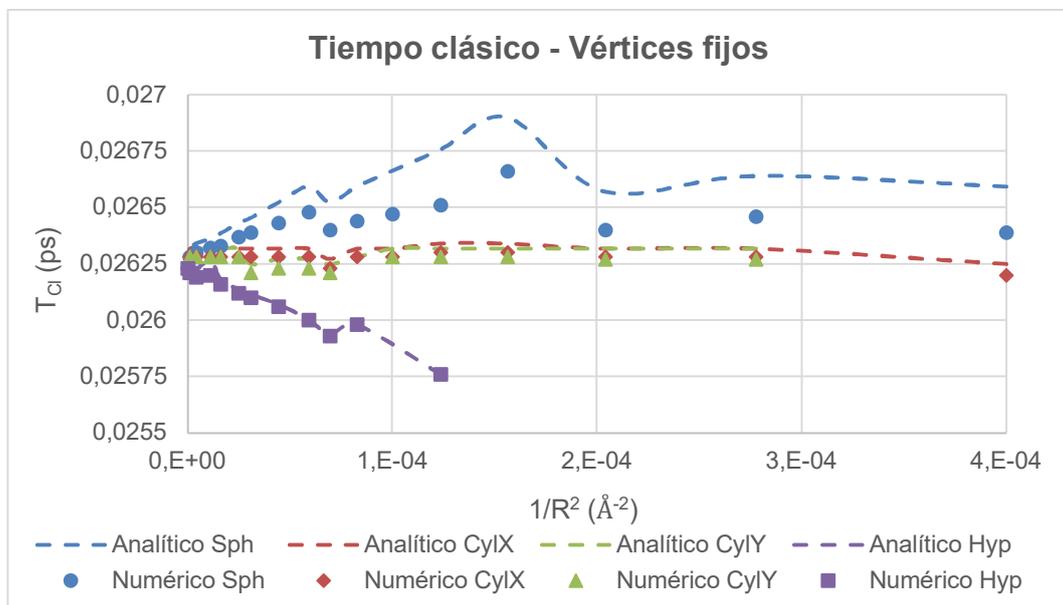


Figura 17: Comparativa del tiempo clásico para los fragmentos de vértices fijos, en todas las superficies, mostrando valores analíticos y numéricos.

Quizá la explicación más sencilla a este hecho sea que en el caso esférico hay mayor libertad para la relajación estructural que en el hiperboloide, puesto que, aunque ambas superficies se encuentran fijadas por todos sus vértices en el caso más libre, el hiperboloide implica un anclaje tridimensionalmente más homogéneo, al haber vértices tanto por encima

como por debajo del plano inicial del fragmento, compensando las fuerzas originarias y dando a una estructura con menor potencial para relajarse. En la esfera, como todos los vértices están al mismo lado del plano inicial, el fragmento puede modificar su estructura con menos impedimentos, lo que implica cambios más drásticos tanto en la posición de los átomos (véase cómo queda al final, prácticamente plano por donde puede) como en los tiempos. Se espera que algo similar ocurra con el tiempo de revival.

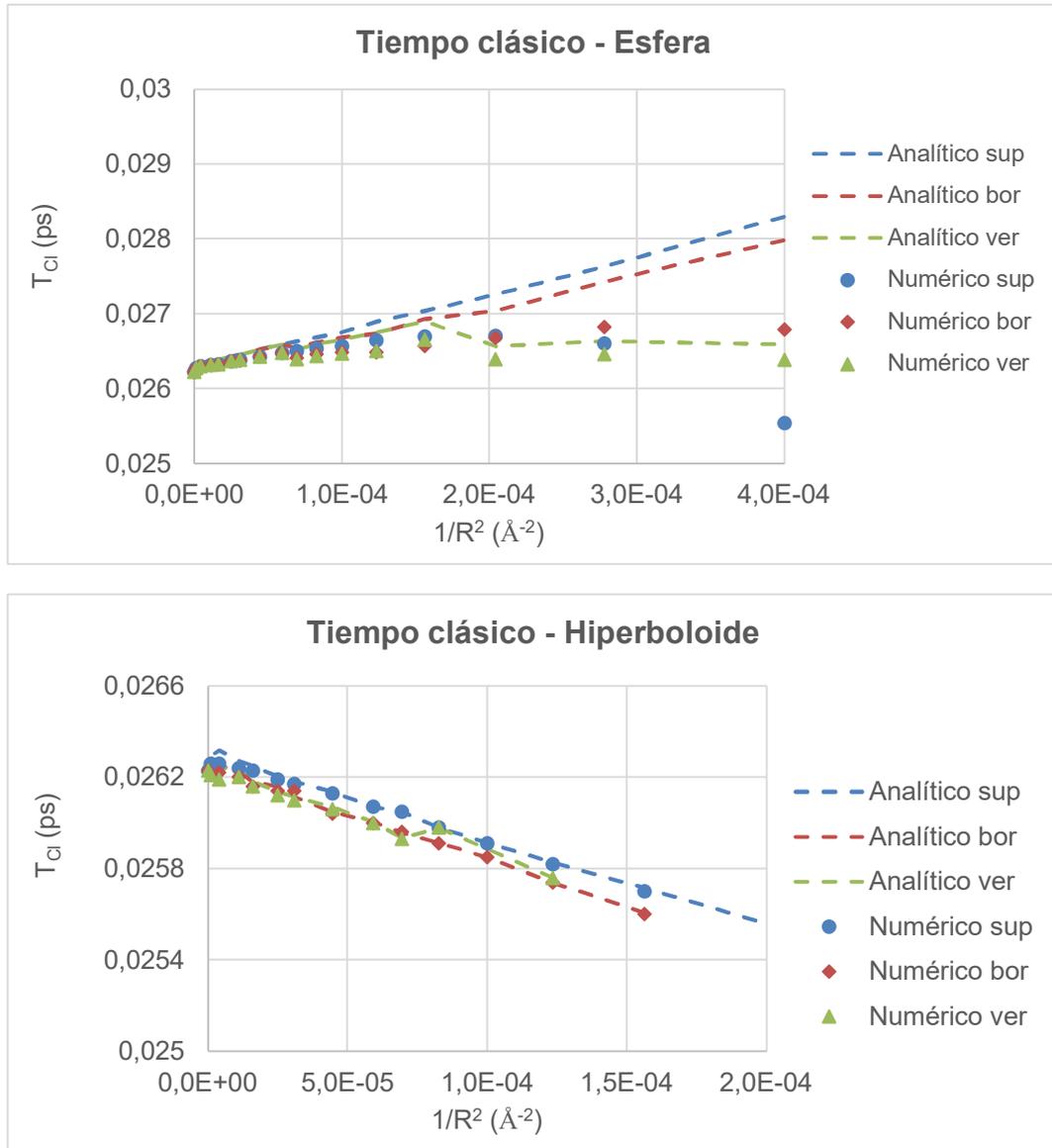


Figura 18: Comparativas del tiempo clásico para distintos modos de anclaje en superficie esférica (arriba) e hiperbólica (abajo), incluyendo valores analíticos y numéricos.

ii) *Tiempo de revival*

Por último, y al igual que con el tiempo clásico, se ha hecho inicialmente un análisis general del tiempo de revival entre las diversas curvaturas, observando por un lado las tendencias

vistas (curva descendente para esfera, valores constantes para cilindros, divergencia para el hiperboloide) pero con las discontinuidades propias del cambio en la estructura de mínima energía.

Una vez más se observan los comportamientos ya esperados, por lo que no se tratarán en mucha más profundidad puesto que ya se han discutido sus implicaciones. Sí conviene mencionar que, aunque en principio las gráficas no parecen estar tan fragmentadas (Figura 19), algo que se comprobará a continuación con una comparativa intra-curvatura, el efecto no parece eliminar la existencia de la divergencia para el caso hiperbólico. En el caso de bordes fijos no se aprecia una curva discontinua, en su lugar parece aumentar rápidamente después del punto crítico, llegando a tomar valores inferiores a los de la esfera, comportamiento que no se había visto con anterioridad.

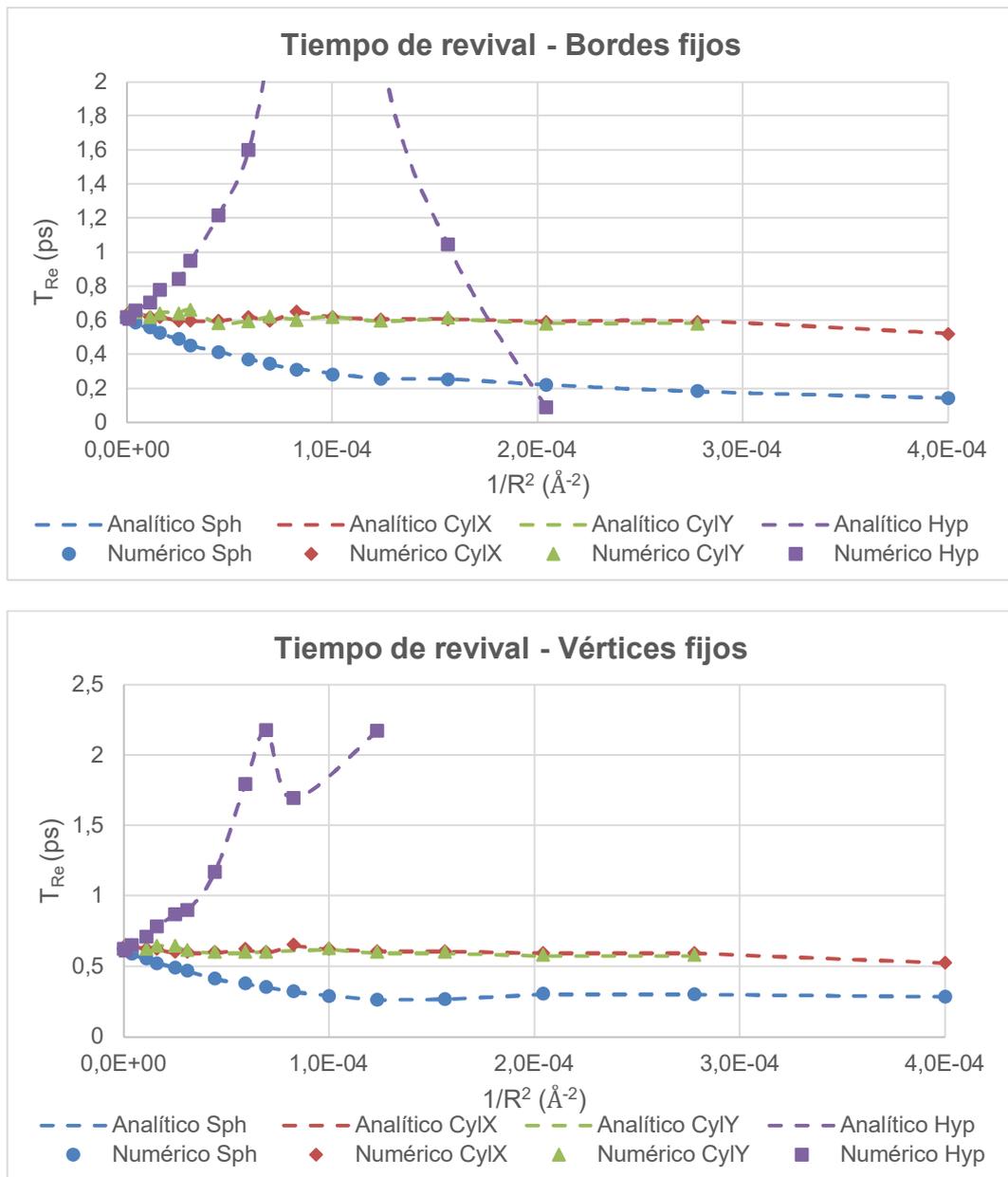


Figura 19: Tiempos de revival para los fragmentos de bordes fijos (arriba) y vértices fijos (abajo) en las cuatro superficies estudiadas.

Con vértices fijos, sin embargo, no se disponen de datos suficientes para deducir conclusiones muy sólidas: se observa el comportamiento divergente, que parece incluso reproducirse a una curvatura algo mayor, pero no mucho más. Ya se esperaba que este rango de cálculos supusiese algún inconveniente; muchos de ellos no permiten obtener un valor fiable del tiempo de revival, y algunos ni llegan a converger, lo cual conlleva muchas limitaciones en el análisis.

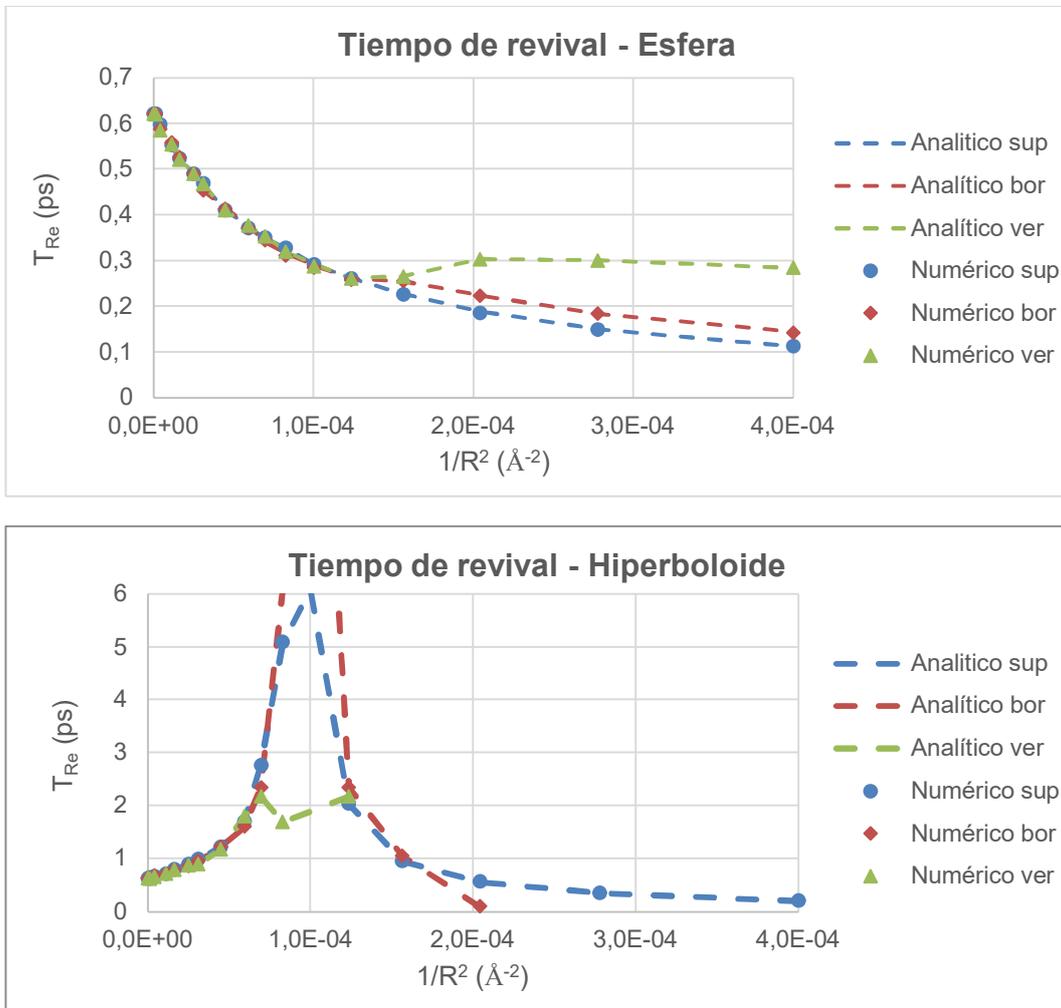


Figura 20: Comparativas del tiempo de revival para los diferentes modos de anclaje en las superficies estudiadas, incluyendo valores numéricos y analíticos.

Finalmente, la comparativa entre los diferentes modos de anclaje (Figura 20) muestra de forma más clara los desplazamientos en la gráfica cuando la estructura encuentra un nuevo mínimo de energía, especialmente en el caso esférico, en una forma ramificada no muy diferente a la observada para la energía o el tiempo clásico. El caso hiperbólico es algo más intrincado, puesto que ninguno de los cálculos de superficie fija fue la estructura óptima, y la asíntota, observable en los tres anclajes, básicamente define la tendencia general. Esto, junto a la falta de datos suficientes, hace que no se puedan apreciar las discontinuidades en las curvas como en otros casos.

7.4 Conclusiones

Tras un estudio pormenorizado de las diversas formas de fijación de los fragmentos de grafeno a una superficie, a fin de hacer el sistema experimentalmente más asequible, se han podido extraer numerosas conclusiones acerca de cómo estas restricciones afectan a la geometría del fragmento, a su energía total y a sus tiempos de regeneración, realizando una comparación exhaustiva con los casos de superficie fija, que definen siempre las tendencias generales.

-En primer lugar, el modo de fijación del fragmento tiene un fuerte efecto en la estructura geométrica final del mismo, algo lógico ya que el caso inicial básicamente consistía en forzarlo a una geometría predefinida. Al reducir la zona de vínculos el fragmento ha podido deformarse hasta una estructura de menor energía, en caso de existir. Esta deformación estructural está de acuerdo con el tipo de deformación aplicada y, con ello, a la tensión a la que se encuentra sometido el fragmento: los cilíndricos apenas han sufrido cambios estructurales, reflejando su menor tensión en los enlaces C-C, mientras que los esféricos e hiperbólicos han intentado aplanarse en lo máximo posible, a fin de estabilizarse y liberar algo de tensión estructural.

Las estructuras finales son testigo de ello: los cilindros apenas muestran cambios incluso en los casos más libres, mientras que la esfera acaba pareciendo un plano de cuyas esquinas se ha estirado lo posible, y el hiperboloide, aunque la estructura general es la misma, ha acabado también con un cierto aplanamiento.

Se podría esperar que, al limitar las restricciones en la optimización al mínimo, como en los vértices, todos los fragmentos hubiesen regresado al plano inicial del que surgieron (salvo el hiperboloide, que no podría al encontrarse sus vértices fijos en dos planos distintos), y sería una situación lógica dadas las circunstancias y todos los datos que avalan el plano como superficie óptima. Sin embargo, hay que tener en cuenta que todos estos cálculos proceden de situaciones con la superficie fija, forzando que todos los átomos se encuentren en una misma curva, pero sin fijar la posición de ninguno de ellos en particular.

La consecuencia de esto es que, al optimizarse la estructura, los vértices inevitablemente han abandonado sus posiciones iniciales para acomodarse en otra zona de la superficie aplicada, por lo que el hexágono que definen ya no es el original, sino uno más reducido. Se puede visualizar muy bien con la esfera: al optimizar el fragmento la proyección de este sobre el plano inicial se encoge respecto a la situación inicial. En los casos de anclaje por los bordes y vértices estos átomos se encuentran realmente fijos, para representar que se encuentran unidos a una superficie, por lo que ni éstos se pueden mover para restaurar el hexágono inicial, ni el resto del fragmento puede estabilizarse con un aplanamiento total porque hay menos espacio para ello.

-Uno de los hallazgos más importantes ha sido la existencia de diferentes estructuras óptimas para rangos variados de curvatura, lo cual se traduce en cambios sustanciales en el sistema, energía y autovalores cada vez que a estructura de mínima energía cambia. En los casos de menor curvatura, la estructura inicial es la de menor energía

durante un rango de curvaturas que resulta ser mayor cuanto menos tensión tenga el sistema inicial: en el cilindro se mantiene hasta R 60 Å, en la esfera hasta R 130 Å, y en el hiperboloide ningún caso conserva la forma inicial. Con curvaturas superiores ya se observan cambios sustanciales en la geometría, mayores cuanto mayor es la libertad de movimiento del sistema (mayor en esfera y vértices fijos que en hiperboloide o bordes fijos) llegando a modificaciones bastante intensas para los casos de curvaturas cercanas al límite.

Hay que destacar que esta tendencia no es perfecta: en los cilindros hay un rango de valores de R entre 120 Å y 180 Å, en los que parece alcanzarse una estructura de menor energía, si bien analizando los resultados no parece haberse producido más desplazamiento atómico más allá de un ligero cambio en los hidrógenos del pasivado, por lo que no se ha indagado mucho más allá en este aspecto.

-El estudio energético ha mostrado tendencias similares a lo obtenido con superficie fija, con tendencias crecientes a medida que la curvatura aumenta. No obstante, las gráficas de una misma curvatura, al superponerse, muestran una estructura ramificada que refleja el cambio en la geometría de mínima energía.

Se mantiene la tendencia relativa de energías, con la del hiperboloide mayor que la de la esfera, y ésta mayor que la de los cilindros. Sin embargo, el hiperboloide a curvaturas pequeñas parece estabilizarse considerablemente, llegando a alcanzar energías menores que para el resto de las curvaturas en este rango. Se corresponde con el hecho de que todos los casos del hiperboloide muestran relajación estructural, mientras que en la esfera y el cilindro los casos de menor curvatura constituyen la estructura óptima.

-Los tiempos de regeneración conservan las tendencias observadas, con comportamientos opuestos según la curvatura gaussiana. La principal diferencia ha consistido en los desplazamientos debidos al cambio en la optimización, y aun así la tendencia general se ha mantenido considerablemente estable.

Los fragmentos cilíndricos han mantenido ambos tiempos relativamente constantes, salvo una ligera variación numérica y el pequeño desplazamiento, también a un valor constante, para curvaturas intermedias. A partir de esto se puede concluir que, salvo ligeras variaciones estructurales, la aplicación de curvatura cilíndrica no supone cambios sustanciales en el espectro de autovalores, al menos no en lo relativo a las posibles transiciones electrónicas, ni en su valor absoluto (tiempo clásico) ni el relativo (tiempo de revival).

Los esféricos e hiperbólicos muestran cambios sustanciales en el espectro de autovalores, los cuales se mantienen apreciablemente incluso cuando cambia el modo de anclaje y la estructura se aleja notablemente la curvatura ideal. Por supuesto, el modo de anclaje y qué tipo curvatura se considere provoca cambios apreciables en los resultados, pero como ya se ha visto, la tendencia general para ambos tiempos de regeneración (ascendente vs descendente para el clásico, decrecimiento exponencial vs divergencia en el de revival) se conserva.

-Por supuesto, y como ya se mencionó con anterioridad, el estudio de superficies de curvatura gaussiana similar permitiría establecer si este fenómeno es aislado para esta familia de curvaturas o es más general. Esta experiencia con los modos de anclaje, sin embargo, sí podría considerarse como un primer análisis de superficies análogas, puesto que el fragmento esférico, aun tras aplanarse notablemente por el centro sigue teniendo una curvatura gaussiana positiva, al igual que el hiperboloide sigue teniendo curvatura negativa incluso después de la optimización. Puesto que las tendencias apreciadas en los casos ideales han reaparecido en estos últimos, aunque desplazadas en valor numérico, se puede afirmar que, de acuerdo con las experiencias realizadas, los comportamientos obtenidos parecen ser de carácter mucho más general y depender directamente de la curvatura gaussiana, hechos que invitan a la realización de nuevas simulaciones en el futuro.

Podemos concluir que el estudio de los modos de anclaje se ha llevado satisfactoriamente, proporcionando interesantes resultados y planteando cuestiones más amplias que abordar en el futuro. Los análisis de energía y tiempos indican que los resultados esperables en un montaje más realista desde el punto de vista experimental no variarían enormemente, y parecen confirmar que los efectos observados son esperables en otras superficies de curvatura análoga.

8. EFECTO DEL CAMPO ELÉCTRICO

8 Efecto del campo eléctrico

8.1 Introducción

En los dos capítulos anteriores se ha estudiado con profundidad qué les ocurre a los fragmentos de grafeno cuando adoptan una geometría específica, tanto obligándolos a que adopten una estructura regular, como tras dejar que se relajen a otras al anclarlos a una hipotética superficie experimentalmente más realista. Esto ha proporcionado las tendencias base para el resto del estudio, tanto desde el punto de vista energético como desde el de los tiempos de regeneración.

Estas circunstancias geométricas se pueden considerar factores “internos” al fragmento, ya que la aplicación de estas se realiza a través de una modificación directa de la propia lámina. Sin embargo, existen otras formas más indirectas de modificar el comportamiento del grafeno, como por ejemplo mediante la aplicación de un campo externo. Los efectos de un campo eléctrico en el grafeno pueden manifestarse en sus propiedades electrónicas de forma directa, modificando la posición de la energía de Fermi en la estructura de bandas, dotando al material de una gran conductividad y modificando la densidad y tipo de portadores de carga.

Los campos eléctricos también pueden tener importantes efectos en la estructura, especialmente teniendo en cuenta la tendencia del grafeno a ondularse a fin de conseguir una estabilidad adicional. El empleo de campos eléctricos perpendiculares puede inducir al grafeno, todavía anclado, a curvarse y presentar ondulaciones controlables, tanto a nivel local, como ya se mencionó con las nanoburbujas [34] o incluso fragmentos de tamaño más reducido [138], como a una mayor escala [139–141]. Esta posibilidad de inducir curvatura localizada en el grafeno usando campos eléctricos, y el efecto dispersivo de esta en los fermiones de Dirac [62,142] que caracterizan su conductividad, permite un control flexible sobre las propiedades electrónicas de este material, algo de vital importancia dado su potencial uso, por ejemplo, como sustituto del silicio en la elaboración de circuitos.

Es por ello por lo que incorporar el campo eléctrico a nuestro estudio con fragmentos curvados es de gran interés, precisamente por la intrínseca relación que existe entre campo, curvatura, estructura electrónica y tiempos de regeneración. Si bien el estudio de todos estos factores combinados puede encontrarse en la literatura, la naturaleza tan sensible de los tiempos de regeneración ha hecho que muchos estudios impliquen modelos analíticos en lugar de un espectro más realista [143].

Este capítulo se centra precisamente en observar este efecto en nuestros fragmentos: aplicar un campo eléctrico externo de dirección e intensidad concretas, realizar la optimización estructural pertinente y comprobar qué ocurre con los tiempos de regeneración del sistema. Para ello se emplearán como punto de partida las geometrías obtenidas hasta ahora, las cuales se calcularán de nuevo bajo un campo eléctrico. El estudio de la energía y los tiempos será esencialmente el mismo, realizando una comparativa con los casos sin campo añadido ya estudiados.

8.2 Detalles computacionales

Como ya se ha dicho anteriormente, puesto que se van a emplear las geometrías resultantes ya estudiadas en los dos capítulos anteriores como punto de partida, la mayor parte de los detalles computacionales no cambiarán: el tipo de cálculo, método, base y demás serán los mismos, pues ya han demostrado su efectividad, así como el procedimiento y detalles relativos al estudio de los tiempos.

El principal cambio, por supuesto, es la aplicación del campo eléctrico al fragmento. Para ello se ha hecho uso de Gaussian, cuyas opciones a la hora de establecer el tipo de cálculo permiten establecer un campo eléctrico externo especificando su dirección e intensidad mediante la *keyword Field*. Así, por ejemplo, incluir entre las opciones de cálculo *Field = X+10* haría que Gaussian aplicase un campo en la dirección del eje x con una intensidad de 0,001 (10/10000) unidades atómicas, donde cada unidad atómica equivale a $5,14 \cdot 10^{11}$ V/m. Estos campos eléctricos a escala macroscópica serían enormes y difíciles de conseguir, mientras que a escala nanométrica se pueden lograr considerando que los electrodos tengan un tamaño apropiado.

Un dato importante es que los ejes cartesianos del campo y los de las coordenadas atómicas coinciden. Esto significa que, si se quiere que el campo externo y el fragmento tengan una orientación relativa específica, por ejemplo, perpendicular al mismo, es importante que las coordenadas del fragmento sean las adecuadas. En nuestro caso, como el fragmento no rota de ninguna forma durante la optimización, se puede trabajar sin problemas, ya que los ejes x , y , z sobre los que se define el campo serían los mismos que los del fragmento.

Ya hemos mencionado las implicaciones que tiene introducir un campo eléctrico en el archivo de entrada: se especifica la magnitud y dirección del campo junto al método de cálculo, y las coordenadas se introducen de forma simbólica. Esto último no tiene demasiada complicación empleando HexFera, ya que el código de exportación de coordenadas normal se puede modificar para poner nombres de variables en su lugar. Gaussview, sin embargo, solo ofrece la posibilidad de emplear la matriz Z tradicional, por lo que en este paso HexFera ha resultado imprescindible.

El estudio del campo eléctrico se ha centrado en el caso esférico, al ser el sistema original, sometido a un campo eléctrico perpendicular al fragmento, a lo largo del eje z . Por un lado, se han repetido los barridos de R originales en presencia un campo eléctrico de 0,005 unidades atómicas de intensidad, en ambos sentidos —positivo cuando acompañe a la superficie curva, negativo cuando se oponga—; por otro, se ha estudiado el efecto el efecto de ambos campos en el mismo fragmento esférico, pero fijado únicamente por los vértices, para comprobar los efectos estructurales.

El estudio de energías de curvatura y tiempos de regeneración será idéntico al realizado hasta ahora, con idéntico paquete de ondas. El principal objetivo es comparar las tendencias a distintas intensidades de campo y sentido, incorporando en el análisis los resultados de la esfera original como ejemplo de campo nulo.

8.3 Resultados

En los capítulos anteriores ya se han comprobado los efectos generales de la curvatura y el anclaje del fragmento, factores que habremos de tener en mente puesto que en este tercer capítulo se han combinado ambos con un campo eléctrico externo. Para facilitar el análisis de los resultados se realizará un estudio comparativo con los casos originales de superficie y vértices fijos, tanto a nivel energético como en lo relativo a los tiempos de regeneración.

Podemos esperar que el campo eléctrico genere fuertes efectos en los tiempos de regeneración dado que éstos tienen su origen en el espectro de energías, con el cual el campo interactúa. A nivel geométrico también se esperan cambios, especialmente en el caso de vértices fijos donde el fragmento tiene mucha mayor libertad de movimiento, pudiendo incluso presentar cambios estructurales.

Casi todos los cálculos han involucrado varias iteraciones en la optimización, con la excepción de algunos casos de superficie fija como el plano. Esto era de esperar puesto que, aunque no haya mucha diferencia en el fragmento, los niveles electrónicos de este sin duda se verán afectados, además de los cambios estructurales en los fragmentos más libres, de los cuales alguno puede haber llevado algo más de tiempo. No ha habido problemas de convergencia, sin embargo, a pesar de la gran curvatura impuesta en algunos casos.

a) Energía de curvatura

Como ya se ha hecho anteriormente, la primera sección de los resultados se ha dedicado al estudio energético global del sistema, de nuevo observando los cambios en la energía de curvatura respecto al valor de esta última. Puesto que en este caso solo se está trabajando con un tipo de curvatura y dos modos de anclaje, presentaremos todos los datos en una misma gráfica (Figura 21), que permitirá además una comparación más directa.

Lo primero que llama la atención de este gráfico es que las gráficas derivadas de la introducción del campo eléctrico son considerablemente diferentes a las originales: mientras que a campo nulo se veía una energía de curvatura creciente, de forma similar a una parábola (aunque rota con vértices fijos), con un campo eléctrico positivo esta parábola se desplaza para presentar un mínimo, y con campo negativo aparece una desestabilización incluso a curvaturas mínimas, con una tendencia similar a la curva de campo nulo solo que desplazada hacia curvaturas menores, y una ligera estabilización adicional al fijar solo por los vértices.

El significado de estos datos es claro: mientras que en ausencia de campo el fragmento plano es la situación más estable, en presencia de un campo eléctrico curvarse es energéticamente más favorable. El mínimo de energía se alcanza para un radio de curvatura cercano a 120 \AA , aunque puede cambiar ligeramente según la libertad de movimiento que demos al sistema. Aunque ambos campos den tendencias opuestas, estas conducen a la

misma conclusión, por lo que tiene sentido que el fragmento se desestabilice con un campo opuesto al que estabiliza la estructura curvada.

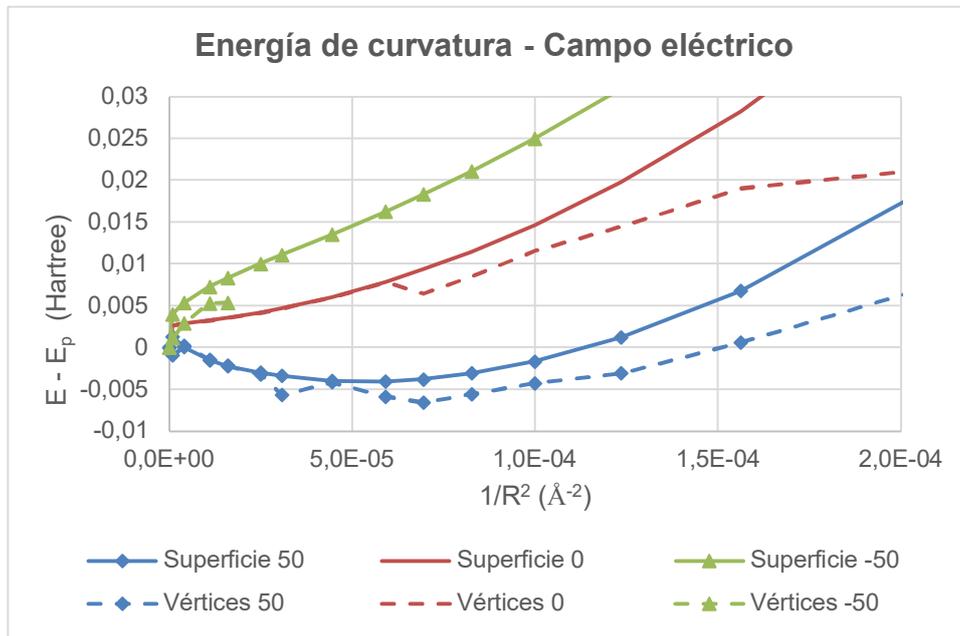


Figura 21: Estudio energético para fragmentos esféricos en presencia de un campo eléctrico perpendicular. También se contempla la fijación de vértices como anclaje alternativo.

Podemos relacionar estos resultados con las observaciones experimentales sobre el campo eléctrico y cómo puede provocar la curvatura del grafeno, que muestran precisamente cómo este se dobla en la dirección de un campo eléctrico perpendicular, justamente el mismo caso que nuestro sistema. El caso de energía mínima, además, encaja bien con las ondulaciones naturales vistas en el grafeno, con radios de curvatura cercanos a 130 \AA , como ya se ha mencionado.

A nivel estructural no se aprecian demasiados cambios, sin embargo. En los fragmentos con curvatura fija es comprensible, puesto que las restricciones aplicadas básicamente impiden una deformación más allá del relajamiento de enlaces; en los casos con vértices fijos tampoco se ha observado mucho movimiento en los átomos salvo algún ligero reajuste en los bordes para las curvaturas más grandes. Esto explica también cómo los fragmentos menos restringidos son más estables, al posibilitar el aplanamiento central que ya vimos en el capítulo anterior.

b) Tiempos de regeneración

Anteriormente observamos que las gráficas de la energía de curvatura pueden proporcionar alguna pista sobre qué esperar en los tiempos, especialmente en lo relativo a la suavidad de las tendencias. Puesto que en este caso estamos combinando anclaje y campo, es de suponer que los tiempos presentarán algunos cambios bruscos en las gráficas en ciertos puntos, pero conservando su comportamiento general. El análisis de los tiempos era

inicialmente idéntico al que se ha realizado hasta ahora, pero algunos resultados han obligado a enfocar el estudio desde otra perspectiva.

i) *Tiempo clásico*

Para el tiempo clásico vamos a abordar el análisis según el tipo de anclaje, pues las diferencias entre estos suelen ser las más pronunciadas, dejando así el campo eléctrico como parámetro de control. Así, con la superficie fija (Figura 22), obtenemos que el tiempo clásico tiene un comportamiento bajo campo positivo similar al caso nulo, con un crecimiento inicial que acaba en una curva parabólica descendente, a pesar de que los valores analíticos indican un crecimiento lineal continuo; la única diferencia respecto al caso sin campo es que este comportamiento es más acusado, con pendientes mayores y un cambio de tendencia más rápido. El campo negativo, por otro lado, provoca un descenso en el tiempo de revival corroborado por los valores analíticos.

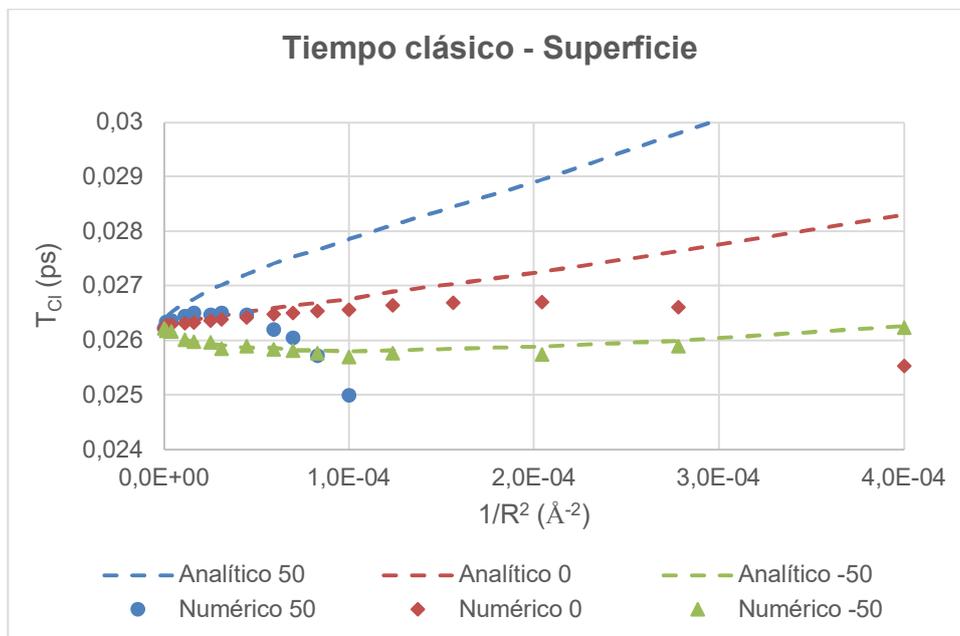


Figura 22: Efecto del campo eléctrico en el tiempo clásico para los fragmentos esféricos de superficie fija, incluyendo los valores numéricos y analíticos.

Empleando el mismo razonamiento que hasta ahora, se predice que el campo positivo produzca una compresión del espectro comprendido por el paquete, mientras que el negativo produciría una expansión, un fenómeno similar a los vistos por curvatura positiva y negativa, en cierto modo. Si bien el tiempo numérico es el más "real" puesto que procede de la evolución temporal directamente, el analítico es el que más relacionado está con el espectro puesto que se extrae directamente de él y no se ve afectado por interferencias de otros tiempos. A pesar de tratarse de una aproximación, su relación más profunda con los autovalores hace que nos decantemos por su validez en este aspecto, pudiendo afirmar que realmente se está dando una expansión del espectro, aunque numéricamente esto no se vea tan claramente.

Con el fragmento fijado por los vértices el comportamiento es similar (Figura 23), aunque se aprecian las ya típicas discontinuidades por el cambio en el mínimo de energía. Si bien es cierto que con el campo no se ha llegado al punto de que algunos archivos ya partan de la geometría ideal, sí hay un cambio notable en la estructura general, de ahí el salto de energía. Puesto que las tendencias son muy similares, las conclusiones extraídas con la esfera se pueden aplicar a este caso, aunque el sistema menos fijado sea uno más realista experimentalmente hablando.

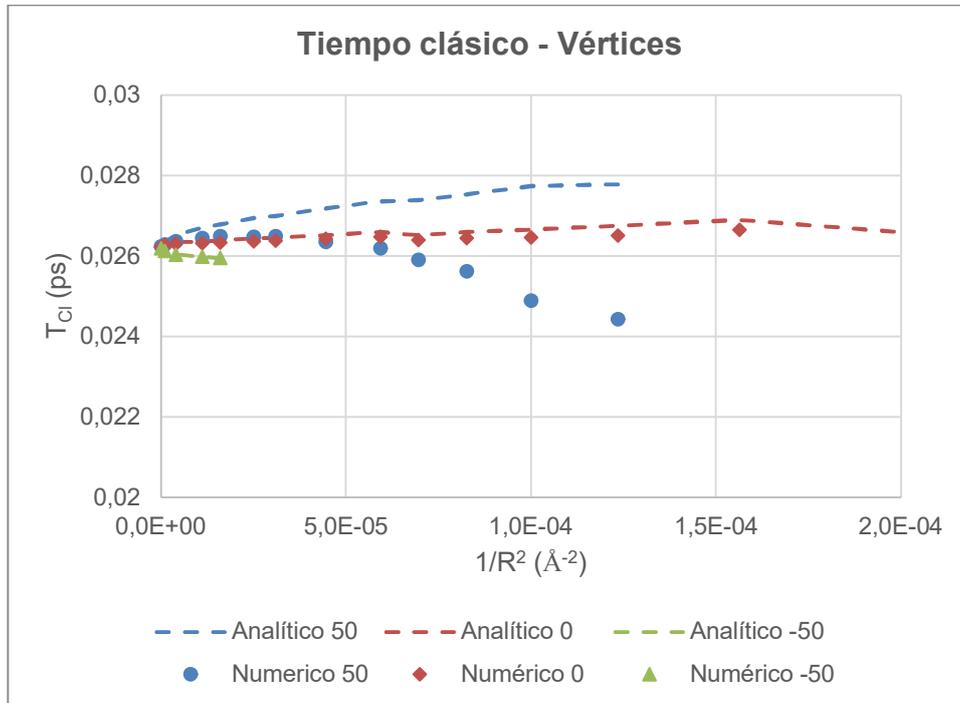


Figura 23: Efecto del campo eléctrico en el tiempo clásico para los fragmentos de vértices fijos, incluyendo datos numéricos y analíticos.

ii) *Tiempo de revival*

De forma análoga al tiempo clásico, el de revival también se ha agrupado según el tipo de anclaje. Con toda la superficie fija (Figura 24) tenemos por un lado la curva decreciente suave que ya se vio en su momento, la cual se acentúa aún más en presencia de un campo positivo, con tiempos más bajos y un decrecimiento más pronunciado. Lo que no se esperaba era la ya familiar tendencia asintótica para campo negativo que vimos en el caso hiperbólico. Obtenemos de nuevo el par descenso suave/divergencia a partir de condiciones opuestas.

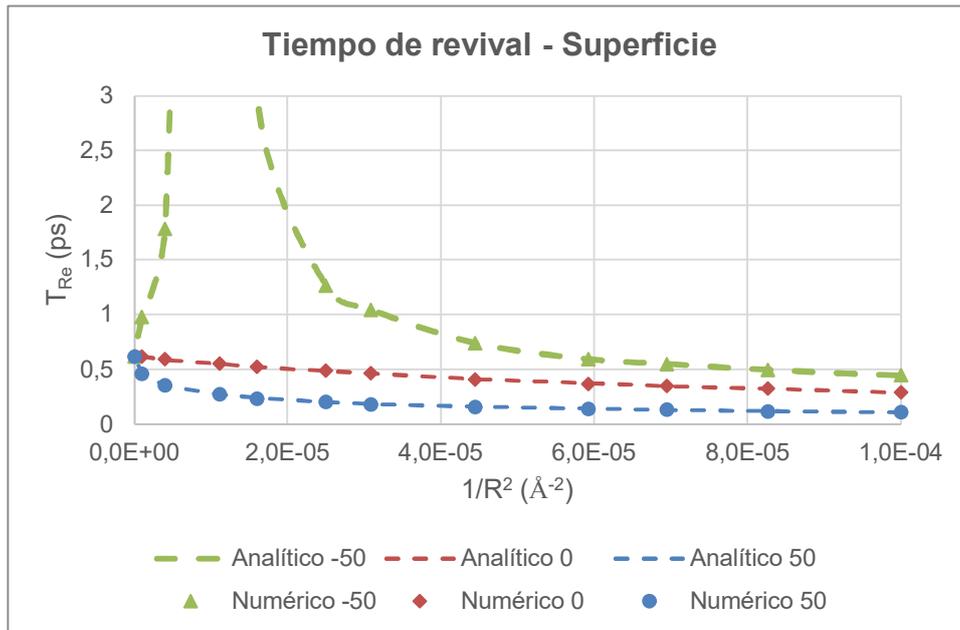


Figura 24: Efecto del campo eléctrico en el tiempo de revival de los fragmentos con superficie fija, incluyendo datos numéricos y analíticos.

Ya hemos comentado las posibles implicaciones de estos fenómenos. La divergencia implica una homogeneización en las transiciones principales del paquete, culminando en niveles equiespaciados en el límite, que correspondería a un tiempo de revival infinito. Incorporamos así el campo eléctrico a la lista de fenómenos que producen este efecto, junto al campo magnético y la curvatura negativa. Dada la intrínseca relación que se está viendo entre curvatura y campo eléctrico, a estas alturas no es de extrañar que acaben surgiendo comportamientos inducidos análogos.

Sobre el por qué el campo negativo produce este efecto, podemos suponer que se debe a la “oposición” de ambos campos frente a la curvatura inicial del fragmento. El campo positivo va en el mismo sentido, por lo que es lógico que los resultados muestren tendencias similares, pero más intensas; el negativo, al oponerse a la curvatura, ya hemos visto que desestabiliza el sistema y, si pudiese, invertiría su curvatura. No podemos decir que este campo esté generando una curvatura negativa —especialmente porque está totalmente fijo y no puede—, pero sí que genera una situación particularmente inestable en la que se produce un desplazamiento considerable de los niveles energéticos, con consecuencias tan vistosas como la divergencia tantas veces mencionada.

Con los vértices fijos (Figura 25) observamos unas tendencias similares, con la única diferencia siendo los cambios bruscos por el cambio en la estructura mínima. De nuevo, el campo positivo tiende a acentuar las tendencias base, mientras que el negativo muestra la divergencia una vez más. Las conclusiones extraídas a partir de la superficie fija siguen siendo válidas, por lo que al igual que con el tiempo clásico no insistiremos sobre ellas.

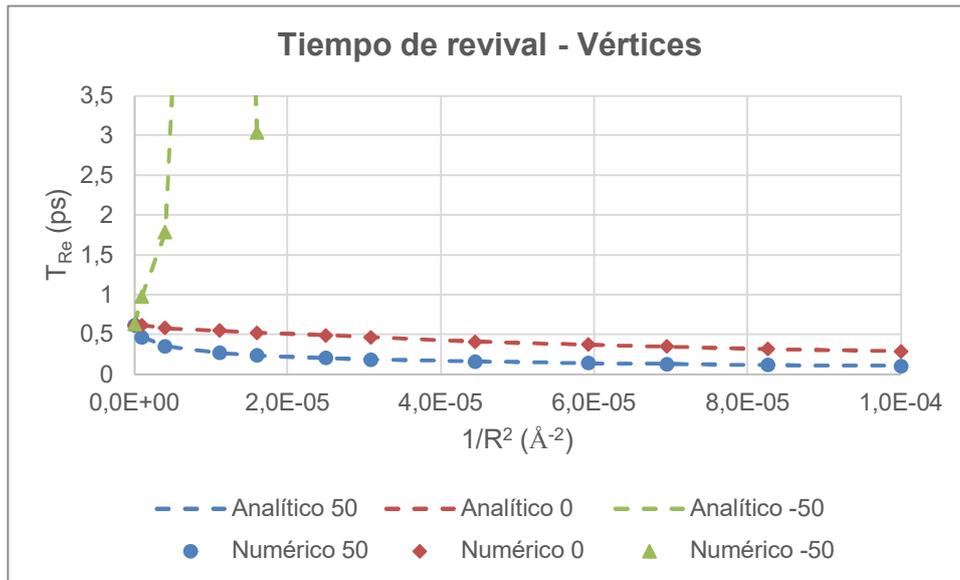


Figura 25: Efecto del campo eléctrico en el tiempo de revival para el fragmento con vértices fijos, incluyendo datos numéricos y analíticos.

iii) *Tiempo de superrevival*

Por último, presentamos algunos resultados sobre tiempos de superrevival. En efecto, esos tiempos tan elevados, surgidos por la modulación de la envolvente del revival que a su vez modulaba la del clásico, hacen su aparición cuando existe un campo eléctrico.

Durante el desarrollo del TFM se hizo un primer estudio de los tiempos de superrevival, pero sólo a nivel analítico puesto que el polinomio utilizado para aproximar el espectro era una cúbica. En la práctica, ninguno de estos tiempos pudo observarse en la evolución temporal, con todas las oscilaciones del revival siendo prácticamente idénticas. Esto indicaba que estos tiempos, de existir, serían muy difíciles de observar ya que tendrían un valor enorme. De hecho, el cambio a una parábola para los valores analíticos representaba descartarlos directamente.

En este momento, es innegable que se produce una regeneración superior por el campo eléctrico: las gráficas de la evolución temporal la muestran sin lugar a duda, y los barridos finos a las zonas de cruce indican que no se trata de un artefacto visual (Figura 26). Además, se ha observado de forma generalizada en todos los cálculos con campo eléctrico positivo: el campo negativo no los produce.

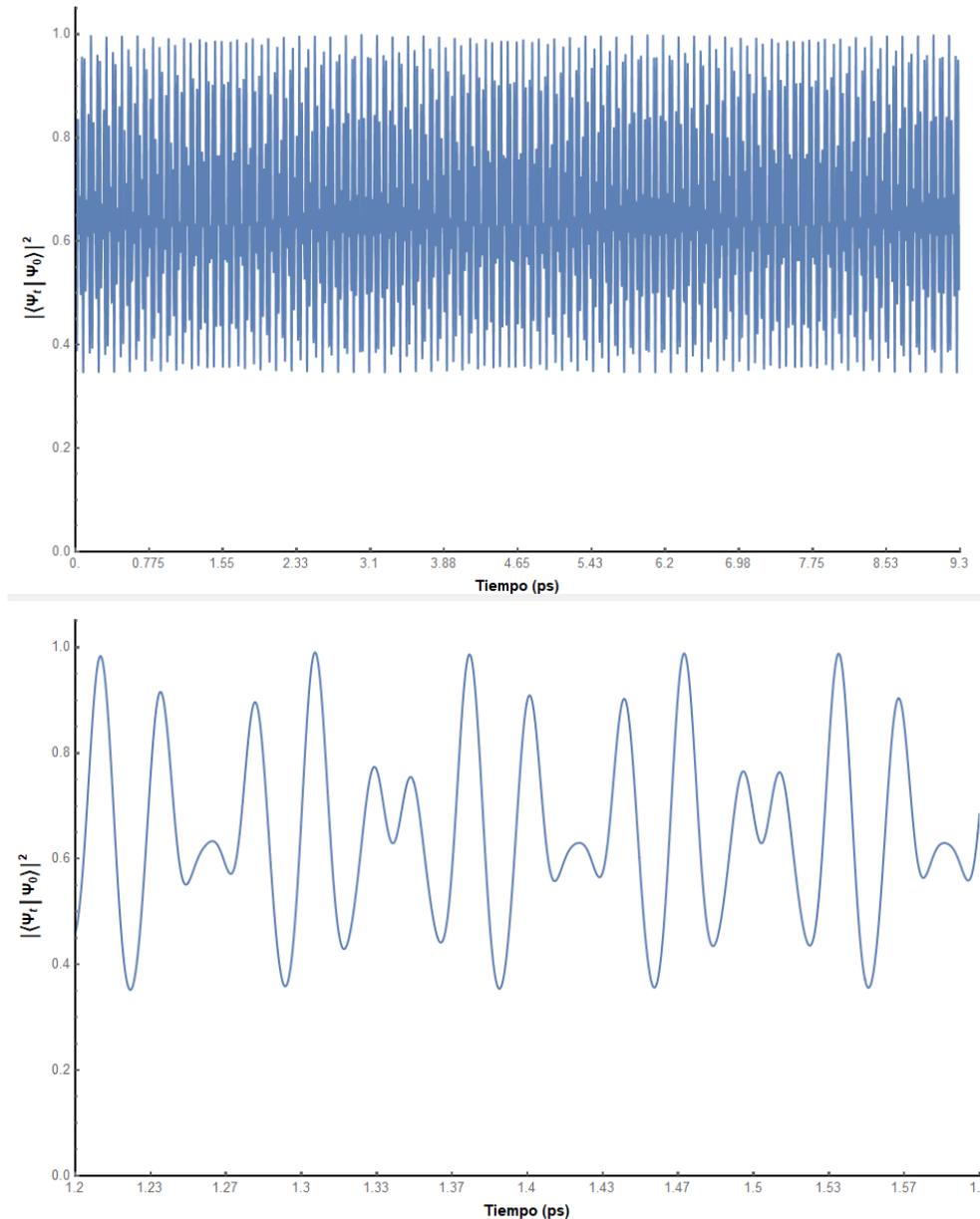


Figura 26: Evolución temporal del fragmento esférico de radio 150 con campo positivo, en el cual se observa un patrón de interferencia que indicaría un superrevival (arriba) y ampliación alrededor de los 1,5 ps para comprobar que en efecto los máximos experimentan un descenso real.

Obtener este tiempo no ha sido fácil: puesto que se emplea una parábola para la aproximación del espectro no se dispone de un valor analítico de referencia, y emplear una cúbica no funciona con sólo 5 puntos. Aunque se disponía de herramientas para situaciones de este estilo, como las envolventes encadenadas, en la práctica no han funcionado como se esperaba puesto que no parece haber una forma suficientemente consistente de determinar el superrevival. Sabemos que produce variaciones en las ondulaciones del revival, pero mientras que en algunos casos se aprecian bien, en otros son mucho más débiles o se observan multitud de patrones oscilatorios.

Por todo esto, el tiempo de superrevival se ha estimado numéricamente por observación directa de la evolución temporal. Dado el estado preliminar del estudio, lo presentaremos aquí con todas las prevenciones ya indicadas.

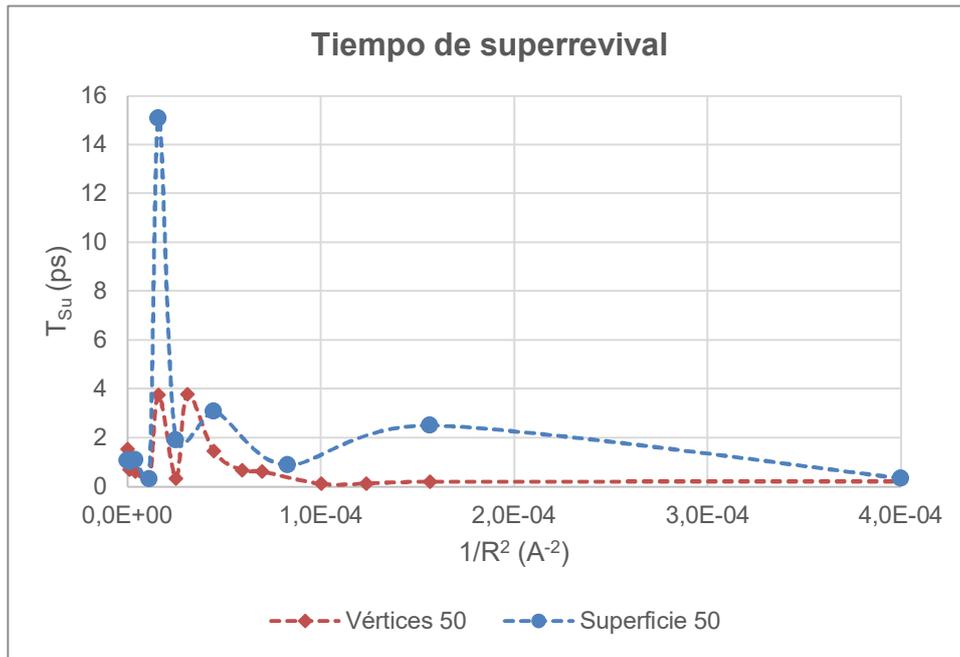


Figura 27: Tiempos de superrevival extraídos en presencia de campo eléctrico positivo para los dos anclajes estudiados.

Los valores obtenidos, observables en la Figura 27, no siguen tendencias tan marcadas como el resto de los tiempos, lo cual puede deberse a la propia naturaleza del fenómeno o la dificultad en su extracción. Sí se observa, sin embargo, una tendencia a generar comportamientos asintóticos similares a los que ha protagonizado el tiempo de revival en los capítulos vistos hasta ahora.

En resumen, este fenómeno parece ligado a una modificación del espectro en el rango del paquete que solo se da con campos positivos, y la existencia de la divergencia indica que para cierto radio esta modificación desaparece.

8.4 Conclusiones

El estudio del campo eléctrico ha dado lugar a resultados interesantes, algunos de los cuales totalmente inesperados, mientras que otros han servido para confirmar las hipótesis de este trabajo que habían surgido en análisis anteriores. Así, las principales conclusiones que se pueden extraer son:

- El campo eléctrico produce un efecto evidente en el grafeno. El más claro se ha observado en la energía de curvatura, donde las tendencias típicas que mostraban al plano como estructura óptima han dado lugar a otras en las que el propio grafeno curvado representa el mínimo de energía. Los comportamientos estabilizador y desestabilizador de campos en el mismo y opuesto sentido a la curvatura, respectivamente, apoyan las observaciones experimentales sobre la inducción de curvatura con campos eléctricos perpendiculares.

-El efecto del anclaje también está presente en este estudio en forma de una estabilización adicional del fragmento respecto a la superficie fija. Puesto que no se han observado cambios estructurales importantes a pesar de la mayor libertad de movimiento, podemos concluir que las estructuras ancladas en los bordes o en los vértices obtenidas en ausencia de campo serían similares a las que provocaría el campo eléctrico, con este tipo de anclaje en mente.

-El campo eléctrico positivo tiende a reforzar los comportamientos vistos en ausencia de campo, muy posiblemente debido a que la curvatura que induciría en el caso plano va en el mismo sentido que la impuesta geoméricamente. Esto hace que en el tiempo clásico la compresión del espectro vista sea más intensa y que la desviación respecto a las predicciones analíticas ocurra a curvaturas menores, así como que en el tiempo de revival la tendencia decreciente sea esencialmente idéntica, solo que con valores menores y pendientes más pronunciadas.

-Por su parte, el campo negativo da lugar a comportamientos opuestos a los observados anteriormente. Además de la desestabilización del fragmento, el tiempo clásico tiene una tendencia totalmente contraria y el de revival presenta una divergencia, muy similar a los efectos provocados por la curvatura hiperbólica. Esto se debe probablemente a que en esta situación el campo está intentando inducir una curvatura contraria a la presente, con consecuencias mucho más apreciables en el sistema.

-Sorprendentemente, el campo positivo en exclusiva ha dado lugar a un fenómeno que ya se daba por descartado: la observación de superrevival claros en la evolución temporal. Dada la carencia de valores analíticos y la dificultad de su determinación su análisis ha sido muy preliminar.

Finalizaremos este capítulo concluyendo que el estudio de los efectos del campo eléctrico en el grafeno ha sido satisfactorio. No solo se han observado los efectos directos del campo en la curvatura, lo cual era la principal motivación para su estudio en esta Tesis; también se ha visto cómo el sentido del campo respecto a la curvatura hace cambiar los efectos producidos de forma drástica, y cómo las estructuras deformadas vistas en el estudio del anclaje se presentan una vez más como geometrías de menor energía incluso con campos externos. Este estudio se podrá completar en el futuro observando los efectos de la intensidad del campo, así como la inesperada aparición del superrevival.

9. EFECTO DEL PAQUETE DE ONDAS

9 Efecto del paquete de ondas

9.1 Introducción

A lo largo de esta Tesis han aparecido numerosas referencias a este último capítulo, a menudo junto a menciones de un tiempo de regeneración que no ha aparecido en los resultados, la forma del espectro en un rango de energías que no se ha empleado o un tipo de paquete de ondas diferente al que se ha usado hasta ahora, todo ello vinculado al término alemán *Zitterbewegung*. Este capítulo aborda finalmente todas estas cuestiones, utilizando lo ya tratado como punto de partida.

Debido a su naturaleza, este capítulo será algo diferente a los demás capítulos de resultados: la estructura de introducción, detalles computacionales, resultados y conclusiones se mantiene, pero el contenido de ellas diferirá respecto a los anteriores. La introducción recogerá un ligero vistazo teórico al *Zitterbewegung*, enfocado mayoritariamente al análisis realizado aquí; los detalles computacionales no tratarán sobre cálculos con Gaussian, puesto que usaremos los de otras secciones; y los resultados mostrarán datos y tendencias familiares, junto con otras que hasta ahora no hemos analizado.

El *Zitterbewegung* es un fenómeno descrito por primera vez por Gregory Breit [144], y un par de años después por Schrödinger [145], cuando observaron que, al analizar electrones relativistas libres como paquetes de onda, la ecuación de Dirac implicaba la existencia de un movimiento ultrarrápido alrededor de la “trayectoria” del electrón con una frecuencia elevadísima. Schrödinger estudió este movimiento con más detalle, obteniendo unas energías cercanas al megaelectronvoltio y una amplitud de milésimas de angstrom, y lo denominó *Zitterbewegung*, movimiento tembloroso en alemán, que también se puede llamar trepidación.

A partir de ese momento surgieron nuevas investigaciones teóricas sobre este fenómeno, encontrando por ejemplo que surgía por una interferencia entre estados de energía positiva y negativa [146,147]. Esto propició que se buscasen sistemas análogos no relativistas más comunes, como sistemas sólidos que pudiesen expresarse como un sistema de dos bandas análogo al caso de Dirac, y prestando especial atención a su posible existencia en semiconductores [148,149].

Por su propia naturaleza, la observación experimental del *Zitterbewegung* es extremadamente complicada, fundamentalmente debido a limitaciones instrumentales. En otros sistemas, como sólidos, aunque las frecuencias y amplitudes pueden ser más cercanas a las medidas posibles, el seguimiento de un único electrón en una red cristalina es un reto en sí mismo. Aun así, se ha logrado observar resultados análogos en fenómenos clásicos de propagación de ondas, como cristales sólidos y superredes fotónicas [150,151], o incluso sistemas como átomos fríos y condensados de Bose-Einstein [152,153].

El grafeno, por su estructura de bandas de gap nulo y el comportamiento de sus electrones como fermiones de Dirac, también es un potencial candidato a manifestar el *Zitterbewegung*.

En la literatura pueden encontrarse estudios en sistemas monocapa, bicapa y hasta nanotubos [149], así como en sistemas más reducidos como anillos y discos de diferentes tamaños [136,154], si bien con modelos simplificados. El estudio aquí propuesto incorpora un espectro de energías más realista, lo que permitirá obtener unos resultados más cercanos a posibles medidas experimentales, siempre que la extracción de tiempos y el propio fenómeno de la regeneración se realizan sin inconvenientes.

9.2 Detalles computacionales

Como ya se ha mencionado, para el estudio del *Zitterbewegung* y su comportamiento con la curvatura no se han realizado cálculos nuevos, puesto que no se trata de una condición o un entorno al que someter al fragmento; por el contrario, cualquiera de los barridos de curvatura que hemos hecho hasta ahora sería un candidato válido para este estudio. Aquí usaremos los primeros datos obtenidos, los de la esfera fija.

El cambio que permitirá analizar este escurridizo fenómeno es, como se puede deducir a partir del título del capítulo, la forma del paquete de ondas. Hasta ahora hemos empleado un paquete gaussiano, centrado en el nivel 5 y con anchura 0,7, y los resultados obtenidos son considerablemente buenos, con tiempos fáciles de extraer en casi todos los casos y grandes coincidencias con los valores analíticos.

Ahora probaremos otro paquete de ondas, similar en concepto: un paquete de ondas doble, también llamado un *cat state* (por analogía con el famoso gato de Schrödinger), formado por dos distribuciones gaussianas superpuestas, de idéntica forma (la misma anchura) pero situadas en zonas opuestas del espectro, lo que en este caso significa los orbitales 5 y -5. Para poder hacer un buen paquete de este tipo se ha prestado atención a ciertos factores que se han ido mencionando, como considerar una zona de energías con una distribución de niveles parecida en ambas ramas del espectro o una anchura no muy grande para que no tengamos solapamiento con la otra rama. Por supuesto, el caso ideal sería lograr un paquete totalmente simétrico, algo que no es posible dado que estamos trabajando con cálculos atomísticos, al contrario que los modelos simplificados.

El paquete de ondas resultante es, pues, una suma de dos distribuciones gaussianas, calculadas de la misma forma que el paquete simple —siendo una de ellas precisamente el paquete que hemos usado hasta ahora— y con una normalización de sus coeficientes para que la autocorrelación tenga de valor máximo la unidad. Los coeficientes de la combinación lineal de este paquete de ondas, los cuales pueden verse gráficamente en la Figura 28, se definen mediante la siguiente expresión:

$$c_j = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left[e^{-\frac{(n_j-n_0)^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(n_j+n_0)^2}{2\sigma^2}} \right] \quad (9.1)$$

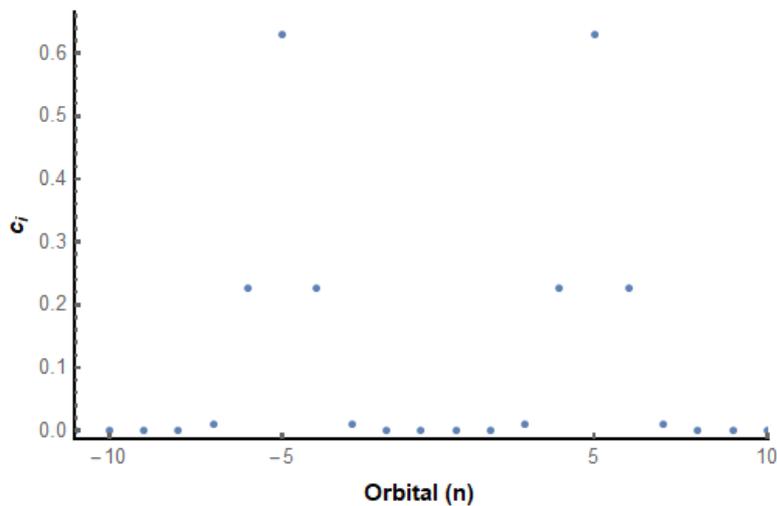


Figura 28: Coeficientes del paquete de ondas doble, centrado en los orbitales 5 y -5. Ambas secciones son simétricas, y al igual que con el paquete simple, de los cinco niveles que intervienen en cada una solo los centrales contribuyen significativamente.

Por supuesto, todo el desarrollo que vimos para la evolución temporal del paquete simple se complica cuando empleamos uno formado por dos gaussianas, pero el resultado final tampoco es muy diferente y se puede realizar un análisis semejante. Así, por ejemplo, con el paquete simple llegamos a que la autocorrelación final (su módulo) podía expresarse como una suma de cosenos cuyos argumentos eran las diferentes transiciones energéticas posibles en el paquete, al aparecer las diferencias de energías. Puesto que el carácter de doble gaussiana se recoge en los coeficientes c_j y c_k , la expresión general de la autocorrelación también tiene la misma forma:

$$|\langle \Phi(x, t) | \Phi(x, 0) \rangle|^2 = \sum_j^n |c_j|^4 + \sum_j^n \sum_{k>j}^n 2 |c_j|^2 |c_k|^2 \cos\left(\frac{E_k - E_j}{\hbar} t\right) \quad (9.2)$$

En nuestro caso de un paquete de ondas doble, se puede emplear una interpretación visual para observar las nuevas interacciones que aparecen empleando, por ejemplo, una matriz que represente las contribuciones a este sumatorio en función de los productos $c_j \cdot c_k$ (Figura 29).

Como puede observarse, al multiplicar los dos coeficientes se obtienen diferentes zonas, representadas por tonalidades más oscuras, con contribuciones en la matriz de productos; para el paquete doble se ven cuatro zonas, de las cuales las situadas en la diagonal principal son las debidas a productos dentro de la misma gaussiana —los paquetes individuales— mientras que la diagonal secundaria da cuenta de los productos entre gaussianas —interacción entre paquetes—. La evolución final sería pues la suma de estas dos componentes.

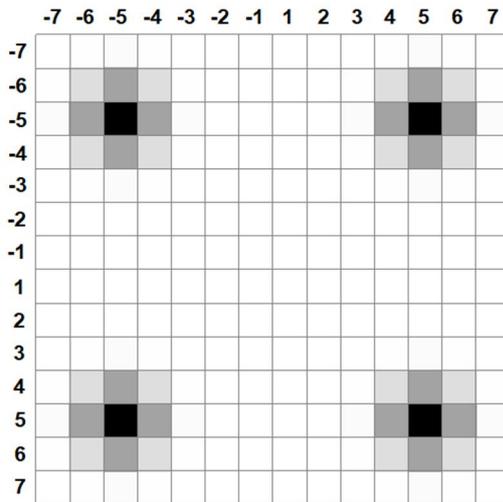


Figura 29: Representación matricial del producto $c_j \cdot c_k$ al calcular el módulo de la autocorrelación. Cada casilla indica con su coloración la magnitud del producto correspondiente a dicho sumando, más oscuro cuanto mayor sea su valor. Los números externos indican los valores de n_j y n_k correspondientes.

Anteriormente mencionamos que, partiendo de la suma de cosenos, los periodos clásicos se deben a las transiciones dentro del mismo paquete de ondas, mientras que los de revival surgen de la interferencia constructiva de éstas. En este caso obtenemos además transiciones entre distintos paquetes, con una diferencia energética mucho mayor y unas contribuciones equiparables, dando lugar a una oscilación adicional de periodo mucho más reducido: el *Zitterbewegung*.

También se puede apreciar en la matriz de coeficientes que en la interacción entre paquetes la mayor contribución vendrá de la diferencia energética entre los niveles 5 y -5, una contribución además mayor que las transiciones dentro de cada paquete, pues los coeficientes máximos se anulaban al corresponder a productos de la diagonal (índices j y k iguales, y por ello una diferencia de energía nula). Se puede relacionar este hecho con la expresión del *Zitterbewegung* en la aproximación analítica empleada:

$$T_{zb} = \frac{0! \cdot 2\pi\hbar}{2 |E(n_0)|} = \frac{\pi\hbar}{|E(n_0)|} \quad (9.3)$$

La fórmula general para el resto de los tiempos tiene el factorial correspondiente y $2\pi\hbar$ en el numerador; poniendo el *Zitterbewegung* de esta forma obtenemos una diferencia de energía del doble del orbital central, lo cual encaja con que la interacción entre niveles opuestos (5 y -5 en este caso, y considerando sus energías igual en valor puesto que la aproximación se definió para un espectro simétrico) sea la principal responsable de este tiempo.

A partir de este momento, el estudio de la evolución temporal es idéntico: se calcula el módulo de la autocorrelación a lo largo de un intervalo de tiempo y se extraen los tiempos de regeneración con los métodos ya vistos. Las aproximaciones analíticas también tendrán cabida en esta tarea como herramienta de guía, con la salvedad de que habrá dos valores analíticos para cada tiempo, cada uno de ellos resultante de ajustar la rama positiva o negativa del espectro. Como la evolución temporal engloba todos los fenómenos, estos valores analíticos no siempre serán tan útiles como en el caso simple.

Estos resultados se muestran en la Figura 30, donde observamos una evolución temporal que, aunque no es tan visualmente ordenada como la resultante con el paquete simple, sí presenta claramente oscilaciones evidentes que corresponden al tiempo de trepidación y al tiempo clásico respectivamente. Siguiendo las estrategias descritas anteriormente, (extracción del máximo y cálculo de la envolvente) podemos obtener los valores de estos tiempos.

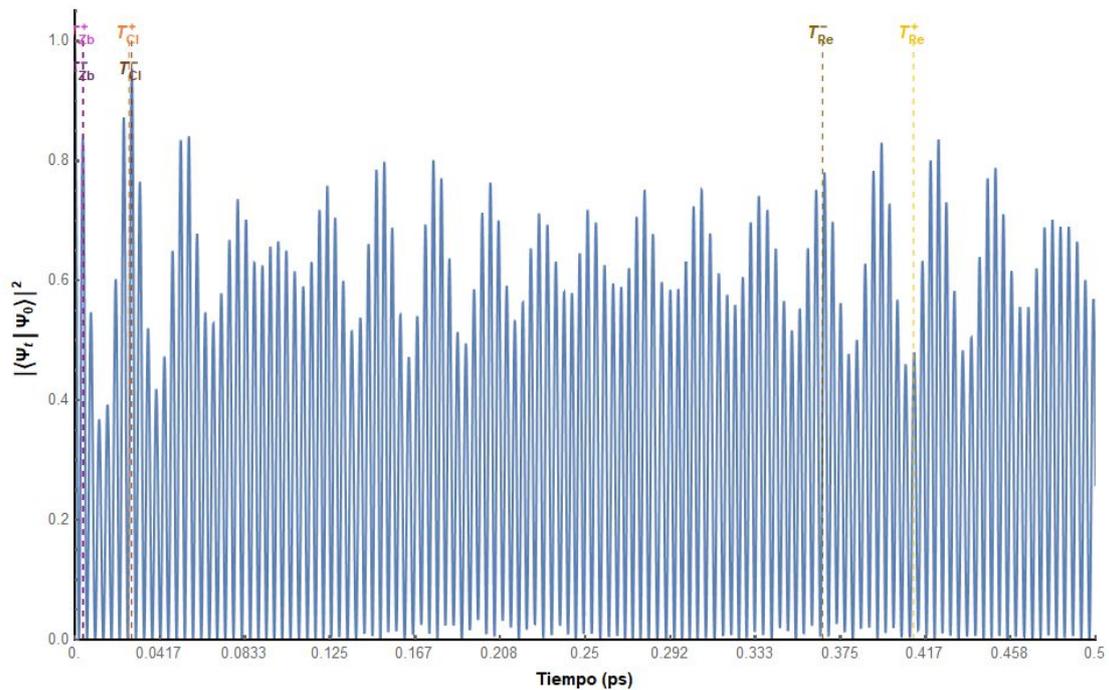


Figura 30: Evolución temporal del fragmento esférico de radio 150, empleando un paquete doble. Se han incluido los valores analíticos para los tres tiempos en las ramas positiva y negativa del espectro.

El tiempo de revival, por otra parte, requeriría buscar alguna periodicidad en el comportamiento de las oscilaciones clásicas, algo que, en principio, no es tarea fácil. Si bien es cierto que los valores analíticos pueden servir de ayuda, y en algunos casos indicar ciertas estructuras complejas en las que calcular envolventes sucesivas, no parece haber algún punto común al que referirnos como el tiempo de revival en las series de cálculos ya que no adopta una estructura reconocible.

Por ello, y dado lo conocido sobre el tiempo de revival, quizá sea más beneficioso considerar otras estrategias a la hora de estimar su valor. Puesto que se tienen además los datos de las evoluciones temporales de cada paquete por separado, podemos representarlas, así como su suma, para comprobar si pueden proporcionar alguna pista sobre el tiempo de revival. Dicha representación se muestra en la Figura 31.

Como ya podía sospecharse, la suma de ambas evoluciones temporales es prácticamente idéntica a la forma general de la evolución del paquete doble, confirmando una vez más que la interacción entre paquetes es el origen del *Zitterbewegung*. Las estructuras de forma incierta resultan ser las superposiciones de las oscilaciones del revival de ambos paquetes; cuando ambas produzcan una interferencia constructiva adecuada, la autocorrelación adoptará valores elevados y se podrá extraer el tiempo de revival.

Localizar esta interferencia entre los tiempos de revival individuales es una opción más asequible que observar los valores analíticos, ya que estos no tienen en cuenta que haya dos paquetes a la vez (con interacción entre ellos o no). Esta interferencia constructiva se daría cuando sus periodos coincidan al cabo de un cierto número de oscilaciones, es decir, cuando se alcance el mínimo común múltiplo de ambos tiempos de revival, si los escribimos en unidades que los conviertan en números enteros.

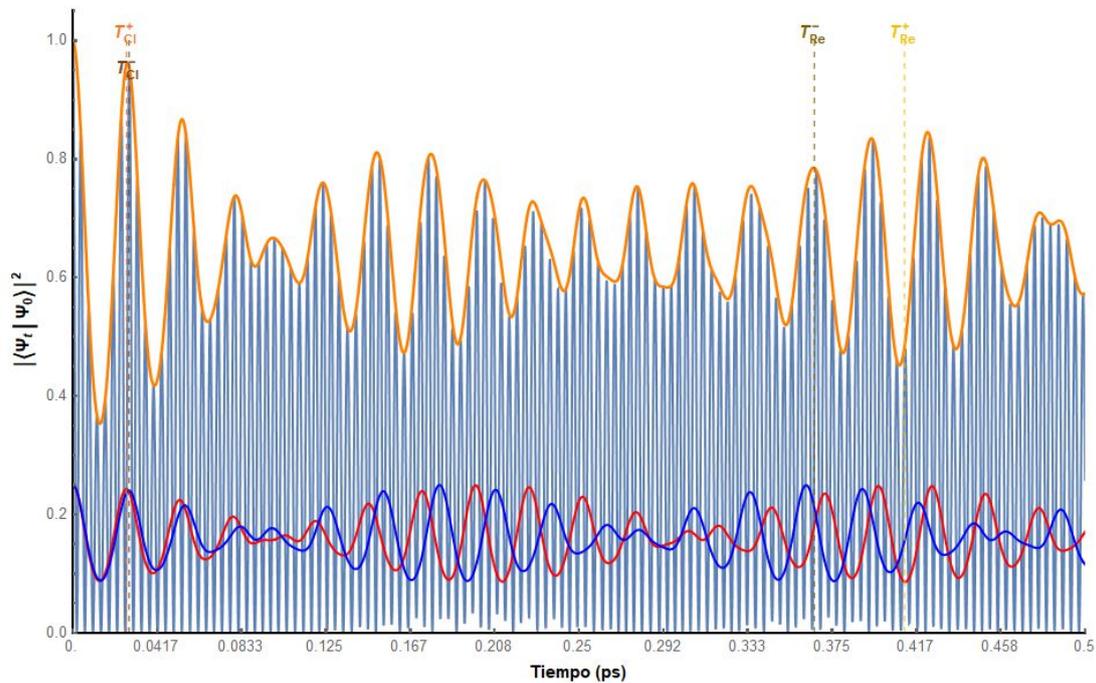


Figura 31: La misma evolución temporal, pero con las evoluciones temporales de las ramas positiva (roja) y negativa (azul), así como su suma (naranja). La suma se ha ampliado verticalmente para que se solape con la evolución temporal original.

Numéricamente, dado que al producirse un revival la evolución temporal adquiere valores próximos a 1, basta con tomar un punto de partida, calcular la autocorrelación para diferentes t con una frecuencia elevada, y en el momento que se supere un resultado límite, que puede ser por ejemplo 0,98 o 0,99, se estudia con más detalle el entorno en busca del revival. Hacer este escaneo desde el t cercanos a 0 y con un barrido fino $\sim 10^{-16}$ s estaría bien dado que la trepidación suele estar en los femtosegundos— permite obtener un tiempo de revival o de semirrevival de forma directa.

En resumen, para este escenario tan particular se han empleado los espectros obtenidos de los cálculos esféricos con superficie fija y un paquete de ondas doble con gaussianas centradas en los orbitales 5 y -5, muy similares al paquete simple. En la extracción de tiempos se ha trabajado principalmente con el tiempo de trepidación y el clásico, con un análisis de su comportamiento en función del radio de curvatura.

9.3 Resultados

Como ya se ha comentado, el análisis de resultados de este capítulo será algo diferente al de capítulos anteriores. No habrá un estudio energético, puesto que los cálculos empleados son los de curvatura esférica en superficie fija, y el principal interés serán los tiempos de regeneración.

Además de los valores extraídos de la evolución temporal también se representarán los obtenidos con la aproximación analítica en ambas ramas del polinomio —denominados

tiempos positivos y negativos según si proceden de energías positivas o negativas— para cada tiempo.

Las representaciones gráficas serán, una vez más, de los tiempos obtenidos en función de la curvatura gaussiana del fragmento, $1/R^2$. El análisis se centrará en la comparativa de comportamientos entre paquetes y con respecto al general; los detalles de las tendencias, su origen y conclusiones extraídas ya se vieron anteriormente.

a) Tiempo de trepidación

El análisis del tiempo de trepidación es considerablemente sencillo, y se asemeja mucho al que se hizo para el tiempo clásico en capítulos anteriores al ser el tiempo de menor orden de magnitud, con la única diferencia siendo la existencia de dos valores analíticos en lugar de uno.

En la Figura 32 se observa que, desde un punto de vista analítico, los tiempos de trepidación de ambas ramas del espectro muestran tendencias opuestas: el positivo crece con la curvatura, mientras que el negativo decrece, ambos con tendencias lineales. Existe además un radio en el cual ambos tiempos coinciden (sobre 60 \AA). Por su parte, el tiempo numérico presenta un comportamiento intermedio entre ambas predicciones, con valores situados entre estas y una ligera tendencia decreciente, a modo de un promedio entre los datos analíticos.

La interpretación de estos datos es considerablemente sencilla: puesto que el tiempo de trepidación es inversamente proporcional a la energía del nivel central del paquete, estas rectas indican que la energía de los niveles 5 y -5 disminuye y aumenta en valor absoluto con la curvatura, respectivamente. El orbital -5 aumenta más que lo que el 5 disminuye, dando una recta con mayor valor absoluto de la pendiente.

A nivel numérico, es esperable que los tiempos medidos tengan valores intermedios, ya que la evolución temporal representa las dos ramas del espectro a la vez, por lo que el resultado global tendrá contribuciones de ambos valores individuales. Se puede apreciar como el tiempo numérico decrece ligeramente, lo cual coincide con el hecho de que la recta descendente (tiempo negativo) tenga una pendiente más pronunciada que la ascendente (positivos).

Desde un punto de vista atómico, se puede considerar que al aumentar la curvatura del sistema los orbitales p , que serán los principales en estos rangos de energía, también se curvarán relativamente entre sí. Este giro relativo entre orbitales puede hacer que las nubes electrónicas en la sección cóncava comprimida se solapen en mayor medida, dando un orbital más estable, con una energía mayor en valor absoluto, y con ello un tiempo de trepidación decreciente. Con el orbital antienlazante respectivo, esta curvatura inducida también modificará su valor, pero en menor medida ya que se encontrará centrado en el lado convexo del fragmento. Esta estabilización orbital recuerda a alguna de las posibles causas de la curvatura natural del grafeno: un aumento en energía elástica a cambio de un mayor solapamiento orbital local.

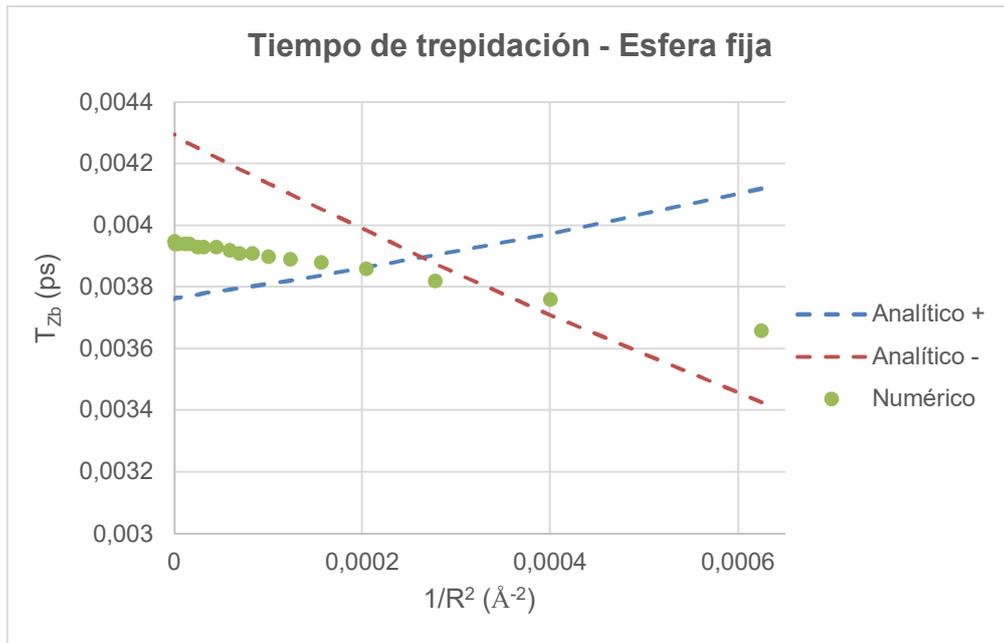


Figura 32: Comportamiento del tiempo de trepidación con la curvatura esférica, incluyendo las dos aproximaciones analíticas.

b) Tiempo clásico

Para el tiempo clásico, y a diferencia de lo ocurrido hasta ahora, se tendrán cinco valores. Dos aproximaciones analíticas para ambas ramas del espectro, dos valores numéricos procedentes de cada paquete individual, y uno global extraído directamente de la evolución temporal. Si bien los tiempos clásicos individuales no son estrictamente necesarios, su obtención no supone ningún esfuerzo adicional y pueden servir para comparar con el comportamiento global en lugar de utilizar solo las predicciones.

El estudio del tiempo clásico (Figura 33) es muy similar tanto a lo visto con la trepidación como a lo observado en el capítulo de superficie fija: la aproximación analítica predice tendencias lineales en direcciones opuestas para los tiempos positivo y negativo, tendencias que coinciden considerablemente bien con los resultados numéricos para unas curvaturas específicas. Sin embargo, mientras que ya vimos como el tiempo clásico positivo se desviaba de las predicciones para curvaturas elevadas, el negativo lo hace para reducidas, dando una muestra más de comportamientos opuestos.

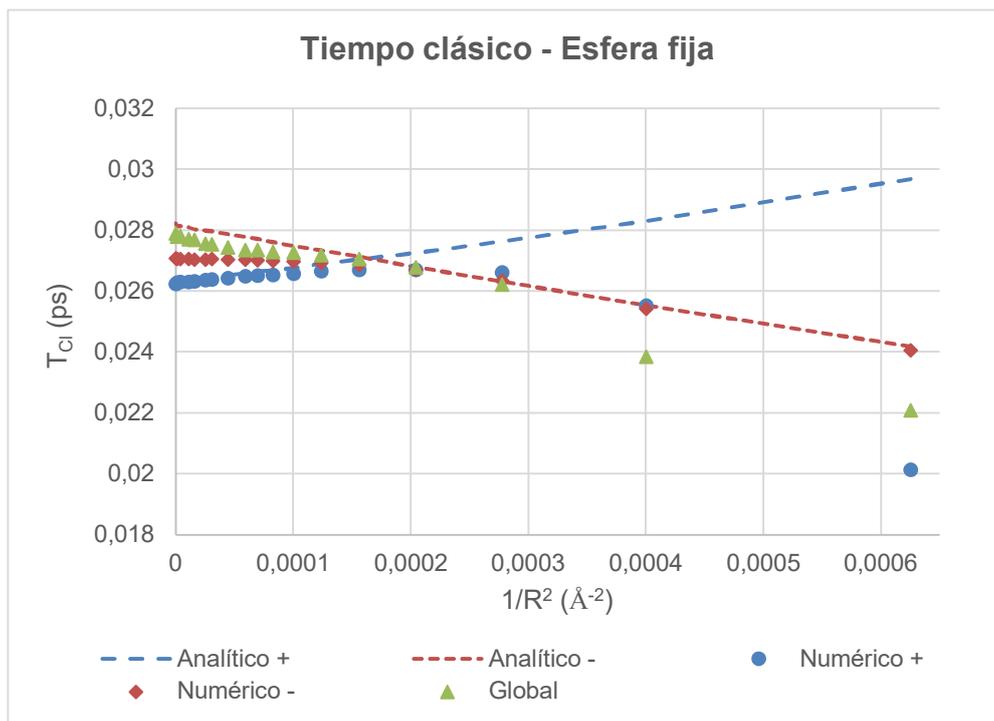


Figura 33: Efecto de la curvatura esférica en el tiempo clásico para el paquete doble. Se muestran los valores numéricos y analíticos individuales, además del tiempo clásico global.

Similar a con la trepidación, ambas rectas se cortan para una determinada curvatura (con radio 80 \AA), indicando tiempos clásicos iguales y, a nivel energético, una transición promedio similar dentro de ambos paquetes. En este caso, sin embargo, el valor global adopta valores cercanos, pero no siempre se pueden considerar como un comportamiento intermedio: para curvaturas grandes puede parecerlo, pero para las reducidas el global es mayor que ambos tiempos individuales. Este tiempo global se debe a la interferencia entre los tiempos individuales, y de forma similar al tiempo de revival del caso simple, podemos sugerir que expresa un grado de compresión relativo a ambos lados del espectro.

Como ya se dijo anteriormente, la curvatura esférica produce una compresión en la rama positiva del espectro, y como ya viene siendo tendencia, el comportamiento opuesto, una expansión, en la rama negativa. Esto da lugar a que los niveles enlazantes se encuentren más espaciados entre sí que los antienlazantes, lo que apoya de nuevo el mayor grado de solapamiento de los orbitales p debido a la curvatura.

La discordancia entre los valores analíticos y los numéricos se explica, de nuevo, con las limitaciones de un modelo polinómico: empleando un modelo más sofisticado se podrían obtener predicciones de mayor calidad.

c) Tiempo de revival

El estudio del tiempo de revival ha sido el mayor reto en este capítulo debido, sin duda, a su dificultad de obtención. Aunque se disponía de valores analíticos estos no dejan de proceder

de paquetes individuales y su utilidad en una evolución temporal conjunta es mucho más reducida. De todas formas, puesto que se tienen los valores para ambas ramas no hay inconveniente en hacer un estudio comparativo para ver los efectos de curvatura a una escala más general; del revival global ya se hablará más adelante.

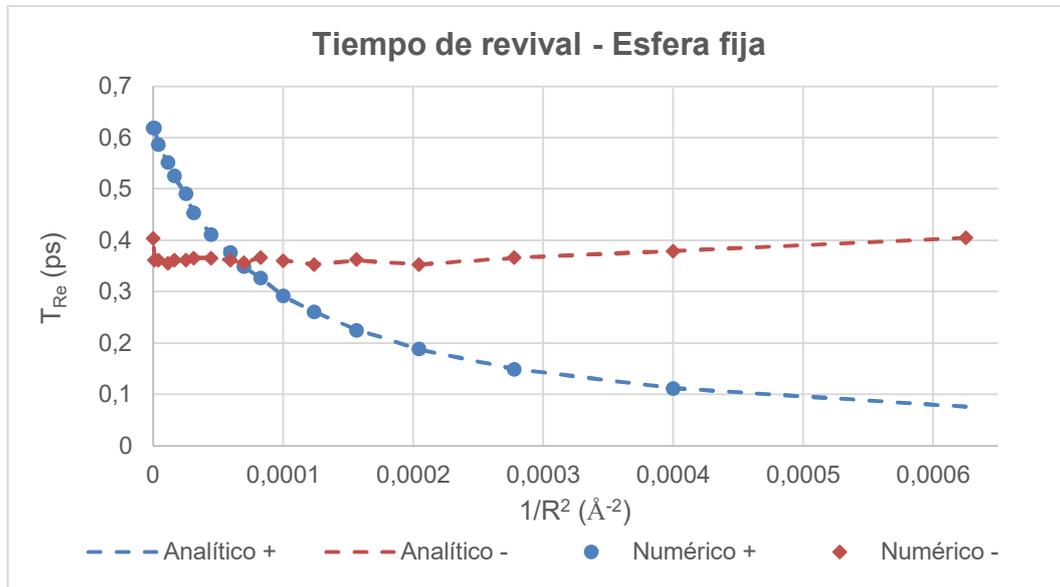


Figura 34: Efecto de la curvatura esférica en los tiempos de revival individuales, junto a sus valores analíticos.

Observando la Figura 34 puede verse, por un lado, la curva decreciente característica de la rama positiva, la cual ya se observó en el capítulo de resultados correspondiente. Por otro, se ve cómo el tiempo de revival procedente de la rama negativa es prácticamente constante con la curvatura, muy similar a lo visto por ejemplo en los casos cilíndricos. La principal conclusión que se extrae es que la curvatura tiene poco efecto en los orbitales enlazantes en este aspecto.

Como ya se mencionó, el valor del tiempo de revival puede afectar a las predicciones analíticas para el tiempo clásico, si la proporción entre ambos disminuye. En este caso, el tiempo negativo desciende considerablemente y da lugar a una mayor discrepancia, mientras que el positivo, al permanecer constante, no provoca tanto este efecto.

Existe, además, un radio para el cual ambos tiempos de revival coinciden, indicando una estructura similar a ambos lados de la energía de Fermi. Este radio (entre 120 \AA y 130 \AA) no coincide con los correspondientes a los cruces para los tiempos de trepidación y clásico, por lo que no se puede afirmar que el espectro se vuelva simétrico a ninguna curvatura dada. Ambas ramas pueden compartir algunos detalles, pero no ser una copia semejante, algo que ya se esperaba dado que se trabaja con un método atomístico y no un modelo sencillo.

En cuanto al tiempo de revival global, su obtención ha supuesto el mayor obstáculo en el estudio del paquete de ondas doble. De los diferentes métodos propuestos ninguno ha logrado proporcionar unos resultados consistentes con los que poder describir una tendencia dependiente de la curvatura.

La obtención del tiempo de revival por un barrido intensivo ha proporcionado resultados, pero no eran los esperados. Es cierto que se han encontrado valores de t para los cuales la autocorrelación es prácticamente 1, algo esperable dado que literalmente se están

comprobando todos los valores de t posibles hasta encontrarlo, pero para todas las curvaturas este revival completo se presentaba al mismo tiempo t , con un valor de 15,1983 ps, lo que implica que todas las evoluciones temporales efectivamente coinciden en este punto, incluso si se trata del paquete simple (Figura 35):

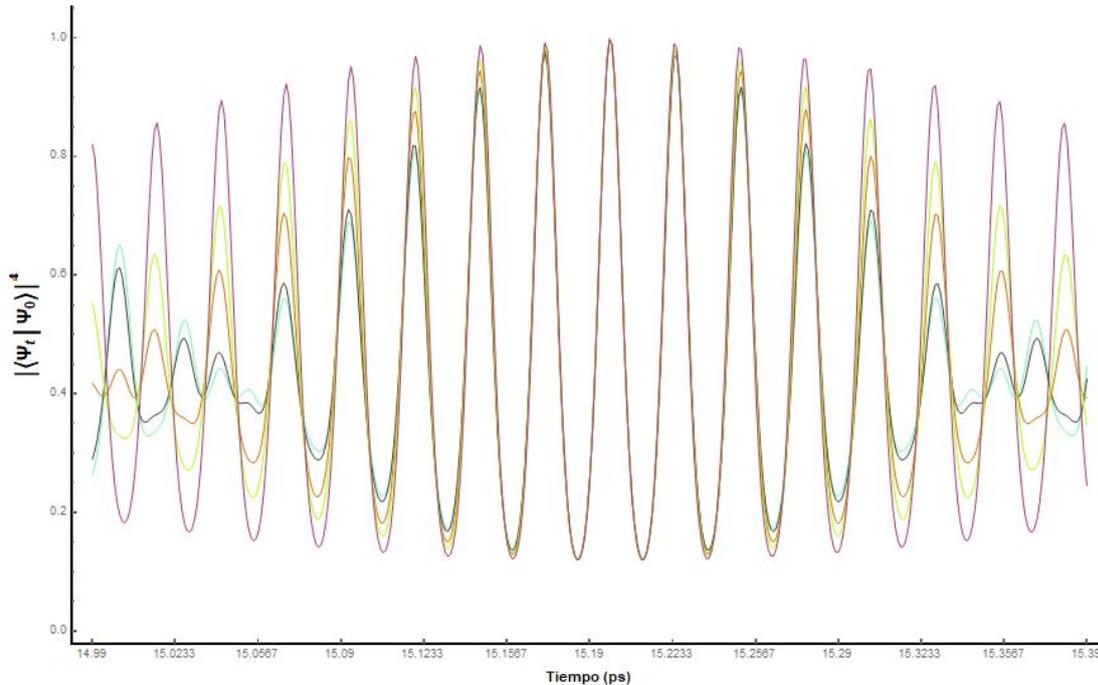


Figura 35: Algunas evoluciones temporales (plano, 500, 300, 250, 200, 180, con paquete sencillo) en torno al valor de 15,1983 ps, en el cual todas ellas se superponen.

Este resultado es inicialmente inesperado, y parece ir en contra con el hecho de que la evolución temporal da cuenta del espectro de energías del que procede. No es algo cuya causa sea la curvatura, y para que todos los cálculos esféricos lo compartan debe haber algo originado por una característica común, como el tipo de superficie, el anclaje o el campo eléctrico, que son los factores que se han visto hasta ahora.

En seguida se comprobó que ninguno de estos factores era el responsable, pues también se observó este revival a 15,1983 ps en cálculos con otras superficies, otros modos de anclaje, campo eléctrico... Todos los cálculos que se han hecho hasta ahora parecen tener este extraño comportamiento. Las pocas características comunes a todos los ejemplos vistos son el tamaño, el material y el método de cálculo, y comenzar a estudiar estos factores por si se repite no parece la mejor solución.

En su lugar se procedió a estudiar esta especie de “tiempo maestro” y su valor numérico. Estos 15,1983 ps son, comparando con el rango numérico visto hasta ahora, un tiempo muy grande: solo hemos visto números de este calibre en la divergencia del tiempo de revival en el hiperboloide. Esto significa que, independientemente del tipo de tiempo que se trate, de acuerdo con la fórmula general debe de corresponder a un valor de la energía (o sus derivadas) muy pequeño. Se puede calcular de qué cantidades estamos hablando:

$$T = \frac{2 \pi \hbar}{E} \quad E = \frac{2 \pi \hbar}{T} = \frac{2 \cdot \pi \cdot 6,582 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{s}}{15,1983 \cdot 10^{-12} \text{ s}} = 2,72114 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (9.4)$$

Obtenemos así una energía de 0,00027 eV que, en principio, no nos dice mucho. No se corresponde con la tolerancia al eliminar la degeneración, y es muy pequeño para ser un autovalor de este sistema. Sin embargo, este valor numérico es idéntico al factor de conversión empleado para pasar el espectro a eV. Si lo invertimos:

$$2,72114 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \frac{1 \text{ Hartree}}{27,2114 \text{ eV}} = 10^{-5} \text{ Hartree} \quad (9.5)$$

Estos 10^{-5} Hartree nos confirman el origen de este tiempo maestro común a todos los cálculos: es la precisión numérica de Gaussian. Todos los espectros obtenidos emplean 5 cifras decimales, por lo que la variación mínima que se puede obtener con ellos será de 0,00001 Hartree. Se puede imaginar que todos los autovalores son múltiplos de esta precisión, por lo que las evoluciones temporales de los cálculos lo mostrarán de alguna manera: en este caso, por una regeneración común. Puesto que todos los cálculos se han hecho con Gaussian configurado a la misma precisión numérica, es comprensible que aparezca en todos los archivos de resultados.

Por tanto, este tiempo máximo representa el hecho de que, independientemente de sus valores, puesto que estamos trabajando con espectros aproximados por números reales, tarde o temprano se dará la regeneración cuántica. Este valor es ese mínimo común múltiplo a todas las oscilaciones vistas que se mencionó en el desarrollo matemático de la evolución temporal en el capítulo 3, e impone un límite al intervalo de tiempo que se puede analizar numéricamente: más allá de este valor no se encontrará ninguna información adicional.

También significa que existe un límite al tiempo de revival (o cualquier otro) observable: lo vimos precisamente en el estudio de la divergencia del hiperboloide, cuando salían valores de 15 o hasta 30 ps, justo el doble, los cuales estarían presentes en todos los demás cálculos. Si se desea observar tiempos de revival mayores y distintos a múltiplos de este límite, se debe emplear una mayor precisión en el cálculo.

9.4 Conclusiones

Este capítulo ha sido considerablemente diferente de los demás, dada la naturaleza del fenómeno estudiado, el análisis comparativo realizado y los por otro lado extraños hallazgos que se han hecho. Muchas de las conclusiones que se pueden extraer ya se han expuesto en el capítulo de superficie fija, por lo que aquí nos centraremos en las derivadas del estudio comparativo y los nuevos resultados:

- Podemos comenzar afirmando que, de acuerdo con las sospechas respecto a la naturaleza del *Zitterbewegung*, este fenómeno se produce en el grafeno: la excitación simultánea de ambas partes del espectro creando un paquete de ondas doble da lugar a una interferencia entre las dos ramas del espectro, resultando en un movimiento de alta frecuencia que se cuantifica a través del tiempo de trepidación. Este tiempo es considerablemente menor que el tiempo clásico, aproximadamente un orden de magnitud inferior, pero se puede observar perfectamente en la evolución temporal.

-Se ha observado que el *Zitterbewegung* en nuestros sistemas no desaparece al cabo de un tiempo, algo que contrasta con los estudios iniciales de éste en el propio grafeno monocapa y bicapa. Desconocemos qué está tras estos comportamientos tan dispares, pero comparando ambos sistemas de estudio sospechamos que, mientras en ese caso estudiaban la interferencia entre un par electrón-hueco que se movía en una dirección dada —con una separación entre ambos debido a las diferentes velocidades de propagación—, nuestro sistema puede considerarse una colección de fragmentos a los que se les excita con un pulso laser, siendo el paquete de ondas la superposición de los estados excitados. Este carácter colectivo hace que los posibles movimientos en ciertas direcciones se anulen entre sí, y dado que no se considera ningún mecanismo de pérdida de energía, el *Zitterbewegung* persiste.

-El estudio de la evolución temporal ha presentado ciertas dificultades adicionales debido a las diferencias existentes respecto al caso simple. La presencia de dos aproximaciones analíticas por tiempo, una por cada rama, ha requerido un análisis más global puesto que no se disponían de pistas generales a la hora de buscar estos tiempos. Mientras que el tiempo de trepidación y el clásico han sido fáciles de extraer, al seguir el mismo proceso que los vistos con el paquete simple, el de revival ha presentado un reto adicional: se han propuesto diferentes estrategias al respecto, algunas más prácticas que otras.

-El tiempo de trepidación muestra un comportamiento muy sencillo en función de la curvatura: el valor analítico positivo crece, el negativo decrece y el numérico presenta una tendencia intermedia. Esto da cuenta de que la evolución temporal muestra un comportamiento ponderado entre ambos niveles centrales, y que los valores analíticos indican sus comportamientos individuales: los dos orbitales se estabilizan al curvar el sistema, con un efecto más pronunciado en el enlazante, encajando con la posible explicación del mayor solapamiento orbital para justificar la ondulación natural del grafeno.

-El tiempo clásico positivo es el que ya se ha observado para el caso esférico: creciente y con más discrepancias respecto a las predicciones a curvaturas elevadas. El negativo es justo lo contrario, decreciente y alejándose del valor analítico respectivo a curvaturas bajas. Estos resultados indican efectos opuestos de la curvatura en la compresión del espectro en la zona trabajada: la parte positiva se comprime y la negativa se expande, dando orbitales cada vez más enlazantes y menos antienlazantes, reforzando la estabilización de los orbitales con la curvatura. El tiempo global representa una ponderación entre ambas tendencias y su carácter decreciente indica una expansión neta en el espectro.

-Para los tiempos de revival individuales, el positivo muestra la curva decreciente que ya se había visto, mientras que el negativo permanece prácticamente constante con la curvatura. Esto indica que en lo referente al espaciado relativo entre niveles la distribución entre los orbitales enlazantes es más estable respecto a la deformación que los antienlazantes. Las aproximaciones analíticas, de nuevo, han mostrado una gran similitud con los valores numéricos, aunque esto ya se había comprobado en el capítulo de superficie fija.

-El tiempo de revival general ha sido todo un desafío por su carácter elusivo en la evolución temporal: la falta de una forma clara y la ausencia de tiempos analíticos globales nos ha llevado a probar estrategias muy dispares a fin de extraer algo de información. Puesto que estas no proporcionaban una información útil al no poder definirse consistentemente o dar tendencias extrañas, al final se ha recurrido a un barrido exhaustivo para obtener un resultado; las envolventes encadenadas requerían una estructura reconocible en la evolución temporal, y el cálculo del mínimo común múltiplo podía requerir ajustar considerablemente los datos.

-El escaneo por fuerza bruta ha arrojado un resultado imprevisto: un revival completo a 15,1983 ps, el cual se da en todos los cálculos vistos hasta ahora, con independencia del tipo de paquete de ondas, curvatura, anclaje, etc. Este tiempo se correspondería a una energía de 0,00001 Hartree, la cual es la precisión numérica de Gaussian al expresar los autovalores con cinco decimales. Este tiempo máximo impone un límite numérico a todos los resultados presentes en la memoria, el cual se alcanzó en la divergencia del caso hiperbólico, y cualquier zona de la evolución temporal pasado este tiempo no proporcionará más información. Aumentando la precisión del cálculo se ampliaría esta ventana de tiempos.

-El tiempo máximo permite además expresar el resto de los tiempos como proporciones enteras, lo que en principio ayudaría en la búsqueda de regeneraciones antes del límite, ya que se verían dónde los tiempos de revival de ambas ramas encajarían. En la práctica no se ha observado que esto ocurra en ningún caso, debido más a la interferencia del *Zitterbewegung* que a los tiempos de revival, por lo que parece que no tiene mucho sentido hablar de un tiempo de revival global.

Concluimos que, no obstante, a partir de los resultados obtenidos para los tiempos de trepidación y clásico se han podido observar y reafirmar ciertos planteamientos acerca del efecto de la curvatura en el grafeno que se han ido viendo a lo largo de toda la Tesis.

CONCLUSIONES

Conclusiones

En esta Tesis Doctoral se ha realizado el estudio del fenómeno de la regeneración cuántica en fragmentos de grafeno utilizando DFT como método de cálculo y observando los efectos de factores como la curvatura, el anclaje o el campo eléctrico en los tiempos de regeneración, empleando un paquete de ondas gaussiano. Esta es, hasta donde sabemos, la primera vez que se ha realizado el estudio de la regeneración cuántica empleando un modelo realista como DFT, en contraposición a los modelos más analíticos que se han empleado de forma habitual.

Se ha estudiado el efecto de la deformación en dichos fragmentos utilizando un modelo de superficie fija, observando una cierta correlación entre la curvatura gaussiana y los tiempos clásico y de revival: las deformaciones esférica e hiperbólica presentan tendencias opuestas mientras que la cilíndrica da lugar a valores prácticamente constantes. La aparición de un comportamiento divergente en el tiempo de revival para el hiperboloide es similar a las observadas en el caso plano con campos magnéticos, y se piensa que la generación de pseudo-campos magnéticos vía curvatura negativa podría estar provocando una transición de fase en el grafeno. Se trataría de la primera transición de fase en grafeno sin la presencia de campos eléctricos y magnéticos externos.

Se ha visto también que el modo de anclaje del fragmento afecta a su libertad de relajación estructural, dando lugar a nuevas geometrías de menor energía para ciertas curvaturas, con un característico aplanamiento central. Los tiempos de regeneración muestran este cambio de estructura vía desplazamientos bruscos en las gráficas, pero las tendencias generales se conservan respecto al caso de superficie fija.

La aplicación de un campo eléctrico perpendicular al fragmento esférico ha arrojado diversos comportamientos de los tiempos dependiendo de su sentido: en el mismo sentido que la curvatura los tiempos presentan las tendencias ya vistas más acentuadas, mientras que en sentido opuesto se asemejan a las observadas en el hiperboloide, divergencia incluida. A nivel energético se observa una estabilización del fragmento curvado respecto al caso plano, reflejando las observaciones experimentales de curvatura inducida por campos eléctricos. También se ha observado un fenómeno de superrevival con campo positivo, pero dadas las dificultades técnicas no se ha analizado con profundidad.

El uso de un paquete de ondas doble en fragmentos esféricos ha permitido la observación del *Zitterbewegung* en la evolución temporal, con el tiempo de trepidación como periodo. Los tiempos observados (trepidación y clásico) muestran una ponderación de los efectos sufridos por ambas ramas del espectro, a menudo con tendencias contrarias, mientras que el de revival ha sido prácticamente imposible de obtener por los métodos usuales.

La aproximación analítica de Robinett ha servido de gran ayuda a la hora de localizar los tiempos, y los valores proporcionados coinciden con los numéricos con extremada precisión. No obstante, se han observado limitaciones a su utilidad, especialmente con el tiempo clásico cuando el de revival se reduce considerablemente. El tiempo de revival no ha presentado ningún problema de obtención puesto que los superrevival son tan grandes que no producen interferencia.

Bibliografía

1. Carbon: isotope data. <https://www.webelements.com/carbon/isotopes.html> (1993).
2. Alfonsi, J. Small crystal models for the electronic properties of carbon nanotubes. (University of Padova, 2008).
3. Orbital Hybridization. 2019
[https://chem.libretexts.org/Courses/Bellarmino_University/BU%3A_Chem_103_\(Christianson\)/Phase_3%3A_Atoms_and_Molecules_-_the_Underlying_Reality/10%3A_Molecular_Structure_and_Geometry/10.6%3A_Orbital_Hybridization](https://chem.libretexts.org/Courses/Bellarmino_University/BU%3A_Chem_103_(Christianson)/Phase_3%3A_Atoms_and_Molecules_-_the_Underlying_Reality/10%3A_Molecular_Structure_and_Geometry/10.6%3A_Orbital_Hybridization).
4. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
5. Debye, P. & Scherrer, P. Interferenz an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht I. *Phys. Zeitschrift* **17**, 277 (1916).
6. Bernal, J. D. The structure of graphite. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **106**, 749–773 (1924) doi:10.1098/rspa.1924.0101.
7. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947) doi:10.1103/PhysRev.71.622.
8. Schafhaeutl, C. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. *J. für Prakt. Chemie* **21**, 129–157 (1840) doi:10.1002/prac.18400210117.
9. Oshima, C. & Nagashima, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 1–20 (1997) doi:10.1088/0953-8984/9/1/004.
10. Geim, A. K. & Kim, P. Carbon Wonderland. *Sci. Am.* 90 (2008).
11. Fradkin, E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. *Phys. Rev. B* **33**, 3263–3268 (1986) doi:10.1103/PhysRevB.33.3263.
12. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666–669 (2004) doi:10.1126/science.1102896.
13. The Nobel Prize in Physics 2010.
<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>.
14. Cooper, D. R. *et al.* Experimental Review of Graphene. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, 1–56 (2012) doi:10.5402/2012/501686.
15. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. (CRC Press, 2016).
16. *Graphite and Precursors*. (CRC Press, 2000). doi:10.1201/9781482296921.

17. Ni, Z. H. *et al.* Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Lett.* **7**, 2758–2763 (2007) doi:10.1021/nl071254m.
18. Lipson, H. & Stokes, A. R. A New Structure of Carbon. *Nature* **149**, 328–328 (1942) doi:10.1038/149328a0.
19. Latychevskaia, T. *et al.* Stacking transition in rhombohedral graphite. *Front. Phys.* **14**, 1–7 (2019) doi:10.1007/s11467-018-0867-y.
20. Tian, W., Li, W., Yu, W. & Liu, X. A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation. *Micromachines* **8**, 163 (2017) doi:10.3390/mi8050163.
21. Kirchner, E.-M. & Hirsch, T. Recent developments in carbon-based two-dimensional materials: synthesis and modification aspects for electrochemical sensors. *Microchim. Acta* **187**, 441 (2020) doi:10.1007/s00604-020-04415-3.
22. Meyer, J. C. *et al.* On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. *Solid State Commun.* **143**, 101–109 (2007) doi:10.1016/j.ssc.2007.02.047.
23. Peierls, R. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. l'institut Henri Poincaré* **5**, 177–222 (1935).
24. Landau, L. On the theory of phase transitions. *J. Exp. Theor. Phys.* 19–32 (1937).
25. Meyer, J. C. *et al.* The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60–63 (2007) doi:10.1038/nature05545.
26. Deng, S. & Berry, V. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. *Mater. Today* **19**, 197–212 (2016) doi:10.1016/j.mattod.2015.10.002.
27. Fasolino, A., Los, J. H. & Katsnelson, M. I. Intrinsic ripples in graphene. *Nat. Mater.* **6**, 858–861 (2007) doi:10.1038/nmat2011.
28. Carlsson, J. M. Graphene: Buckle or break. *Nat. Mater.* **6**, 801–802 (2007) doi:10.1038/nmat2051.
29. Ishigami, M., Chen, J. H., Cullen, W. G., Fuhrer, M. S. & Williams, E. D. Atomic structure of graphene on SiO₂. *Nano Lett.* **7**, 1643–1648 (2007) doi:10.1021/nl070613a.
30. Geringer, V. *et al.* Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1–4 (2009) doi:10.1103/PhysRevLett.102.076102.
31. Lundeberg, M. B. & Folk, J. A. Rippled graphene in an in-plane magnetic field: Effects of a random vector potential. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010) doi:10.1103/PhysRevLett.105.146804.
32. Stolyarova, E. *et al.* Observation of graphene bubbles and effective mass transport under graphene films. *Nano Lett.* **9**, 332–337 (2009) doi:10.1021/nl803087x.
33. Leconte, N. *et al.* Graphene bubbles and their role in graphene quantum transport. *Nanoscale* **9**, 6041–6047 (2017) doi:10.1039/c7nr00339k.
34. Georgiou, T. *et al.* Graphene bubbles with controllable curvature. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 2011–2014 (2011) doi:10.1063/1.3631632.

35. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007) doi:10.1038/nmat1849.
36. Liu, F., Ming, P. & Li, J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007) doi:10.1103/PhysRevB.76.064120.
37. Jing, Y., Sun, Y., Niu, H. & Shen, J. Chirality and size dependent elastic properties of silicene nanoribbons under uniaxial tension. *13th Int. Conf. Fract. 2013, ICF 2013* **7**, 5663–5668 (2013).
38. Steel properties. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6117>.
39. Tungsten carbide properties. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1203>.
40. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80-.)*. **321**, 385–388 (2008) doi:10.1126/science.1157996.
41. Cao, K. *et al.* Elastic straining of free-standing monolayer graphene. *Nat. Commun.* **11**, 284 (2020) doi:10.1038/s41467-019-14130-0.
42. Zhang, P. *et al.* Fracture toughness of graphene. *Nat. Commun.* **5**, 1–7 (2014) doi:10.1038/ncomms4782.
43. Lee, J. H., Loya, P. E., Lou, J. & Thomas, E. L. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration. *Science (80-.)*. **346**, 1092–1096 (2014) doi:10.1126/science.1258544.
44. Grantab, R., Shenoy, V. B. & Ruoff, R. S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene. *Science (80-.)*. **330**, 946–948 (2010) doi:10.1126/science.1196893.
45. Lee, G. H. *et al.* High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries. *Science (80-.)*. **340**, 1074–1076 (2013) doi:10.1126/science.1235126.
46. Park, Y. & Hyun, S. Effects of grain size distribution on the mechanical properties of polycrystalline graphene. *J. Korean Ceram. Soc.* **54**, 506–510 (2017) doi:10.4191/kcers.2017.54.6.10.
47. Zhang, T., Li, X. & Gao, H. Fracture of graphene: a review. *Int. J. Fract.* **196**, 1–31 (2015) doi:10.1007/s10704-015-0039-9.
48. Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133–1136 (1966) doi:10.1103/PhysRevLett.17.1133.
49. Hu, Y. & Wang, B. Vibrational stability of graphene. *AIP Adv.* **3**, (2013) doi:10.1063/1.4804244.
50. Grima, J. N. *et al.* Tailoring graphene to achieve negative poisson's ratio properties. *Adv. Mater.* **27**, 1455–1459 (2015) doi:10.1002/adma.201404106.
51. Hadley, P. Tight binding. <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/bands/tbtable/tbtable.html>.
52. Miró, P., Audiffred, M. & Heine, T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc.*

- Rev.* **43**, 6537–6554 (2014) doi:10.1039/c4cs00102h.
53. Khan, A. I., Paul, R. & Subrina, S. Characterization of thermal and mechanical properties of stanene nanoribbons: A molecular dynamics study. *RSC Adv.* **7**, 50485–50495 (2017) doi:10.1039/c7ra09209a.
 54. Peierls, R. & Barut, A. O. *More Surprises in Theoretical Physics*. *American Journal of Physics* vol. 60 (1992). doi:10.1119/1.17028.
 55. Lee, S. H. *et al.* Band gap opening by two-dimensional manifestation of peierls instability in graphene. *ACS Nano* **5**, 2964–2969 (2011) doi:10.1021/nn1035894.
 56. Eom, D. & Koo, J. Y. Direct measurement of strain-driven Kekulé distortion in graphene and its electronic properties. *Nanoscale* **12**, 19604–19608 (2020) doi:10.1039/d0nr03565c.
 57. Silver: Physical Properties. <https://www.webelements.com/silver/physics.html> (1993).
 58. Bolotin, K. I. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* **146**, 351–355 (2008) doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
 59. Bistritzer, R. & MacDonald, A. H. Moiré bands in twisted double-layer graphene. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 12233–12237 (2011) doi:10.1073/pnas.1108174108.
 60. Cao, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature* **556**, 43–50 (2018) doi:10.1038/nature26160.
 61. Lu, X. *et al.* Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene. *Nature* **574**, 653–657 (2019) doi:10.1038/s41586-019-1695-0.
 62. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009) doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
 63. Gómez Ayala, I. Simulación por ordenador de la interacción de moléculas pequeñas con nanoestructuras de carbono. (Universidad de Burgos, 2015). doi:10.36443/10259/4561.
 64. Briggs, B. D. *et al.* Electromechanical robustness of monolayer graphene with extreme bending. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1–4 (2010) doi:10.1063/1.3519982.
 65. Fuhrer, M. S. Critical mass in graphene. *Science (80-.)*. **340**, 1413–1414 (2013) doi:10.1126/science.1240317.
 66. Obeng, Y. & Srinivasan, P. Graphene: Is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications. *Electrochem. Soc. Interface* **20**, 47–52 (2011) doi:10.1149/2.F05111if.
 67. Arellano, L. M. *et al.* Modulating charge carrier density and mobility in doped graphene by covalent functionalization. *Chem. Commun.* **55**, 9999–10002 (2019) doi:10.1039/c9cc04571f.
 68. Cortijo, A. & Vozmediano, M. A. H. Effects of topological defects and local curvature on the electronic properties of planar graphene. *Nucl. Phys. B* **763**, 293–308 (2007) doi:10.1016/j.nuclphysb.2006.10.031.
 69. Jayasena, B. & Subbiah, S. A novel mechanical cleavage method for synthesizing

- few-layer graphenes. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 1–7 (2011) doi:10.1186/1556-276X-6-95.
70. Paton, K. R. *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat. Mater.* **13**, 624–630 (2014) doi:10.1038/nmat3944.
71. Mandal, P., Naik, M. J. P. & Saha, M. Room Temperature Synthesis of Graphene Nanosheets. *Cryst. Res. Technol.* **53**, 1–6 (2018) doi:10.1002/crat.201700250.
72. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008) doi:10.1038/nnano.2008.215.
73. Lu, K. L. *et al.* Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon N. Y.* **34**, 814–816 (1996) doi:10.1016/0008-6223(96)89470-X.
74. Liang, X. *et al.* Electrostatic Force Assisted Exfoliation of Prepatterned Few-Layer Graphenes into Device Sites. *Nano Lett.* **9**, 467–472 (2009) doi:10.1021/nl803512z.
75. Eigler, S. *et al.* Wet chemical synthesis of graphene. *Adv. Mater.* **25**, 3583–3587 (2013) doi:10.1002/adma.201300155.
76. El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S. & Kaner, R. B. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science (80-.)*. **335**, 1326–1330 (2012) doi:10.1126/science.1216744.
77. Sadri, R. *et al.* Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanofluids: Hydrothermal assisted technique. *J. Dispers. Sci. Technol.* **38**, 1302–1310 (2017) doi:10.1080/01932691.2016.1234387.
78. Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y. & Banerjee, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon N. Y.* **49**, 4122–4130 (2011) doi:10.1016/j.carbon.2011.05.047.
79. Pletikosić, I. *et al.* Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1–4 (2009) doi:10.1103/PhysRevLett.102.056808.
80. Sutter, P. W., Flege, J. I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **7**, 406–411 (2008) doi:10.1038/nmat2166.
81. First, P. N. *et al.* Epitaxial graphenes on silicon carbide. *MRS Bull.* **35**, 296–305 (2010) doi:10.1557/mrs2010.552.
82. Ruan, M. *et al.* Epitaxial graphene on silicon carbide: Introduction to structured graphene. *MRS Bull.* **37**, 1138–1147 (2012) doi:10.1557/mrs.2012.231.
83. Kosynkin, D. V. *et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* **458**, 872–876 (2009) doi:10.1038/nature07872.
84. Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G. & Dai, H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* **458**, 877–880 (2009) doi:10.1038/nature07919.
85. Tatti, R. *et al.* Towards room-temperature single-layer graphene synthesis by C60 Supersonic Molecular Beam Epitaxy. *arXiv Prepr.* 1–34 (2015).
86. Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G. & Barralet, J. Top-down bottom-up graphene

- synthesis. *Nano Futur.* **3**, (2019) doi:10.1088/2399-1984/ab4eff.
87. Lalwani, G. *et al.* Two-dimensional nanostructure-reinforced biodegradable polymeric nanocomposites for bone tissue engineering. *Biomacromolecules* **14**, 900–909 (2013) doi:10.1021/bm301995s.
 88. Dimov, D. *et al.* Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene–Concrete Composites for Multifunctional Applications. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–12 (2018) doi:10.1002/adfm.201705183.
 89. Berman, D., Erdemir, A. & Sumant, A. V. Reduced wear and friction enabled by graphene layers on sliding steel surfaces in dry nitrogen. *Carbon N. Y.* **59**, 167–175 (2013) doi:10.1016/j.carbon.2013.03.006.
 90. Berman, D., Deshmukh, S. A., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Erdemir, A. & Sumant, A. V. Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6640–6646 (2014) doi:10.1002/adfm.201401755.
 91. Li, X. *et al.* 18.5% efficient graphene/GaAs van der Waals heterostructure solar cell. *Nano Energy* **16**, 310–319 (2015) doi:10.1016/j.nanoen.2015.07.003.
 92. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. & Ruoff, R. S. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* **8**, 3498–3502 (2008) doi:10.1021/nl802558y.
 93. Hu, S. *et al.* Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature* **516**, 227–230 (2014) doi:10.1038/nature14015.
 94. Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* **28**, 1049–1070 (1926).
 95. The Nobel Prize in Physics 1933. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1933/summary/> (2022).
 96. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542–548 (1927) doi:10.1017/S0305004100011683.
 97. Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **48**, 73–79 (1928) doi:10.1007/BF01351576.
 98. Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376–385 (1930) doi:10.1017/S0305004100016108.
 99. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, 864–871 (1964) doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
 100. Cordero, N. A. *Funcionales de Intercambio y de Correlación en la Teoría del Funcional de la Densidad: Aplicaciones a Átomos y a Moléculas Diatómicas.* (1997) ISBN: 84-7762-886-6.
 101. The Nobel Prize in Chemistry 1998. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/summary/> (2022).
 102. Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980) doi:10.1139/p80-159.

103. Hedin, L. & Lundqvist, B. I. Explicit local exchange-correlation potentials. *J. Phys. C Solid St. Phys* **4**, (1971).
104. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993) doi:10.1063/1.464913.
105. Perdew, J. P. *et al.* Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation (Physical Review B (1993) 48, 7, (4978)). *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (1993) doi:10.1103/PhysRevB.48.4978.2.
106. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1998) doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
107. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623–11627 (1994) doi:10.1021/j100096a001.
108. Robinett, R. W. Quantum wave packet revivals. *Phys. Rep.* **392**, 1–119 (2004) doi:10.1016/j.physrep.2003.11.002.
109. Bluhm, R. & Kostelecky, A. Superrevivals of Rydberg Wave Packets. (1995).
110. Leichtle, C., Averbukh, I. S. & Schleich, W. P. Multilevel quantum beats: An analytical approach. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **54**, 5299–5312 (1996) doi:10.1103/PhysRevA.54.5299.
111. Wals, J. *et al.* Observation of Rydberg wave packet dynamics in a Coulombic and magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3783–3786 (1994) doi:10.1103/PhysRevLett.72.3783.
112. Strehle, M., Weichmann, U. & Gerber, G. Femtosecond time-resolved Rydberg wave-packet dynamics in the two-electron system calcium. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **58**, 450–455 (1998) doi:10.1103/PhysRevA.58.450.
113. Bowman, R. M., Dantus, M. & Zewail, A. H. Reprint of: Femtosecond transition-state spectroscopy of iodine: From strongly bound to repulsive surface dynamics. *Chem. Phys. Lett.* **589**, 42–45 (2013) doi:10.1016/j.cplett.2013.08.065.
114. Rose, T. S., Rosker, M. J. & Zewail, A. H. Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides. *J. Chem. Phys.* **91**, 7415–7436 (1989) doi:10.1063/1.457266.
115. Rosker, M. J., Dantus, M. & Zewail, A. H. Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. *J. Chem. Phys.* **89**, 6113–6127 (1988) doi:10.1063/1.455427.
116. The Nobel Prize in Chemistry 1999. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1999/summary/>.
117. Han, W. Q., Wu, L., Zhu, Y., Watanabe, K. & Taniguchi, T. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 91–94 (2008) doi:10.1063/1.3041639.
118. Song, L. *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett.* **10**, 3209–3215 (2010) doi:10.1021/nl1022139.

119. Boldrin, L., Scarpa, F., Chowdhury, R. & Adhikari, S. Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets. *Nanotechnology* **22**, 505702 (2011) doi:10.1088/0957-4484/22/50/505702.
120. Wang, J., Ma, F. & Sun, M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Adv.* **7**, 16801–16822 (2017) doi:10.1039/c7ra00260b.
121. Zhao, J. *et al.* Rise of silicene: A competitive 2D material. *Prog. Mater. Sci.* **83**, 24–151 (2016) doi:10.1016/j.pmatsci.2016.04.001.
122. Andriotis, A. N., Richter, E. & Menon, M. Prediction of a new graphenelike Si₂BN solid. *Phys. Rev. B* **93**, 2–4 (2016) doi:10.1103/PhysRevB.93.081413.
123. de la Huerta, S. Simulación computacional de los efectos de curvatura en fragmentos de grafeno. (Universidad de Burgos, 2017).
124. de la Huerta, S., Cordero, N. A. & Romera, E. Cálculo de tiempos de regeneración de paquetes de onda en puntos cuánticos de grafeno. (Universidad de Burgos, 2018).
125. Hod, O. Graphite and hexagonal boron-nitride have the same interlayer distance. Why? *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1360–1369 (2012) doi:10.1021/ct200880m.
126. Girifalco, L. A. & Hodak, M. Van der Waals binding energies in graphitic structures. *Phys. Rev. B* **65**, 125404 (2002) doi:10.1103/PhysRevB.65.125404.
127. Hasegawa, M. & Nishidate, K. Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Phys. Rev. B* **70**, 205431 (2004) doi:10.1103/PhysRevB.70.205431.
128. Francl, M. M. *et al.* Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **77**, 3654–3665 (1982) doi:10.1063/1.444267.
129. de la Huerta, S. & Cordero, N. A. Diseño en Scilab de un programa de optimización de estructuras de nanomateriales bidimensionales curvados y cálculo de tiempos de regeneración de funciones de onda: Aplicación a puntos cuánticos de nitruro de boro. (Universidad de Burgos, 2018).
130. Schrödinger, E. A Method of Determining Quantum-Mechanical Eigenvalues and Eigenfunctions. *Proc. R. Irish Acad. Sect. A Math. Phys. Sci.* **46**, 9–16 (1940).
131. Ballesteros, Á., Enciso, A., Herranz, F. J., Ragnisco, O. & Riglioni, D. An exactly solvable deformation of the Coulomb problem associated with the Taub-NUT metric. *Ann. Phys. (N. Y.)* **351**, 540–557 (2014) doi:10.1016/j.aop.2014.09.013.
132. Ballesteros, Á., Herranz, F. J., Kuru, Ş. & Negro, J. The anisotropic oscillator on curved spaces: A new exactly solvable model. *Ann. Phys. (N. Y.)* **373**, 399–423 (2016) doi:10.1016/j.aop.2016.07.006.
133. Gupta, S. & Saxena, A. Negative Gaussian curvature distribution in physical and biophysical systems-Curved nanocarbons and ion-channel membrane proteins. *J. Appl. Phys.* **112**, 1–14 (2012) doi:10.1063/1.4768207.
134. Pun, S. H. & Miao, Q. Toward Negatively Curved Carbons. *Acc. Chem. Res.* **51**, 1630–1642 (2018) doi:10.1021/acs.accounts.8b00140.

135. Zhou, Y. *et al.* Mechanics of nanoscale wrinkling of graphene on a non-developable surface. *Carbon N. Y.* **84**, 263–271 (2015) doi:10.1016/j.carbon.2014.11.055.
136. García, T., Cordero, N. A. & Romera, E. Zitterbewegung and quantum revivals in monolayer graphene quantum dots in magnetic fields. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 1–7 (2014) doi:10.1103/PhysRevB.89.075416.
137. Meng, L. *et al.* Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 251610 (2013) doi:10.1063/1.4857115.
138. İyikanat, F. Calculations of electric and magnetic properties of triangular graphene fragments using Density Functional Theory : effects of edge functionalization and electric field. (2013).
139. Osváth, Z., Lefloch, F., Bouchiat, V. & Chapelier, C. Electric field-controlled rippling of graphene. *Nanoscale* **5**, 10996 (2013) doi:10.1039/c3nr02934d.
140. Wang, Z., Philippe, L. & Elias, J. Deflection of suspended graphene by a transverse electric field. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–5 (2010) doi:10.1103/PhysRevB.81.155405.
141. Mangum, J. M., Harerimana, F., Gikunda, M. N. & Thibado, P. M. Mechanisms of spontaneous curvature inversion in compressed graphene ripples for energy harvesting applications via molecular dynamics simulations. *Membranes (Basel)*. **11**, (2021) doi:10.3390/membranes11070516.
142. Katsnelson, M. I. & Geim, A. K. Electron scattering on microscopic corrugations in graphene. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **366**, 195–204 (2008) doi:10.1098/rsta.2007.2157.
143. Bolívar, J. C., Cordero, N. A., Nagy, Á. & Romera, E. Fidelity as a marker of topological phase transitions in 2D Dirac materials. *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25674 (2018) doi:10.1002/qua.25674.
144. Breit, G. An Interpretation of Dirac's Theory of the Electron. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **14**, 553–559 (1928) doi:10.1073/pnas.14.7.553.
145. Schrödinger, E. Über die kräftefreie Bewegung in der relativistischen Quantenmechanik. *Sitzungsberichte der Preuss. Akad. der Wissenschaften Phys. Klasse* 418–428 (1930).
146. Cannata, F., Ferrari, L. & Russo, G. Dirac-like behaviour of a non-relativistic tight binding Hamiltonian in one dimension. *Solid State Commun.* **74**, 309–312 (1990) doi:10.1016/0038-1098(90)90192-E.
147. Lurié, D. & Cremer, S. Zitterbewegung of quasiparticles in superconductors. *Physica* **50**, 224–240 (1970) doi:10.1016/0031-8914(70)90004-2.
148. Zawadzki, W. Zitterbewegung and its effects on electrons in semiconductors. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 3–6 (2005) doi:10.1103/PhysRevB.72.085217.
149. Zawadzki, W. & Rusin, T. M. Zitterbewegung (trembling motion) of electrons in semiconductors: A review. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 1–29 (2011) doi:10.1088/0953-8984/23/14/143201.

150. Zhang, X. & Liu, Z. Extremal transmission and beating effect of acoustic waves in two-dimensional sonic crystals. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 2–5 (2008) doi:10.1103/PhysRevLett.101.264303.
151. Dreisow, F. *et al.* Classical simulation of relativistic Zitterbewegung in photonic lattices. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1–4 (2010) doi:10.1103/PhysRevLett.105.143902.
152. Vaishnav, J. Y. & Clark, C. W. Observing Zitterbewegung with ultracold atoms. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008) doi:10.1103/PhysRevLett.100.153002.
153. Leblanc, L. J. *et al.* Direct observation of zitterbewegung in a Bose-Einstein condensate. *New J. Phys.* **15**, (2013) doi:10.1088/1367-2630/15/7/073011.
154. García, T., Rodríguez-Bolívar, S., Cordero, N. A. & Romera, E. Wavepacket revivals in monolayer and bilayer graphene rings. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, (2013) doi:10.1088/0953-8984/25/23/235301.

Índice de ilustraciones

A continuación, se muestra la lista de ilustraciones que han aparecido en esta Tesis, entendiéndose como ilustraciones aquellas imágenes empleadas como apoyo explicativo, más que como representación de los resultados obtenidos:

Ilustración 1: Formación de orbitales híbridos sp^3 , con su distribución espacial. Fuente: [3]	16
Ilustración 2: Formación de orbitales híbridos sp^2 , con su distribución espacial. Fuente: [3]	16
Ilustración 3: Formación de orbitales híbridos sp , con su distribución espacial. Fuente:[3]	17
Ilustración 4: Representación artística de la estructura hexagonal del grafeno. Fuente: https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene	21
Ilustración 5: Algunos defectos estructurales del grafeno, originados por la rotación de enlaces (arriba, izquierda y centro), la unión de láminas (arriba, derecha) o la pérdida de átomos (abajo). Fuente:[20]	22
Ilustración 6: Estructura del óxido de grafeno (GO) y del óxido reducido (rGO) tras la eliminación de muchos grupos funcionales. Fuente: [21]	22
Ilustración 7: Ondulaciones naturales del grafeno —bicapa, en este caso— obtenidas por difracción de electrones de haz convergente. Fuente:[22]	23
Ilustración 8: Derivación de diferentes estructuras de carbono a partir del grafeno: fullerenos (izquierda), nanotubos(centro) y grafeno multicapa/grafito (derecha). Fuente: [35]	24
Ilustración 9: Estructura de bandas del poliacetileno ideal (izquierda) y real (derecha) calculadas por Tight-Binding. Puede verse la formación de un gap de energía debido a la distorsión de Peierls. Fuente:[51]	30
Ilustración 10: Vectores de red del grafeno, junto a los dos subgrupos de átomos/orbitales. Fuente:[51]	31
Ilustración 11 (izquierda): Bandas del grafeno calculadas por Tight-Binding, con la representación de la zona de Brillouin entre ellas y los puntos de contacto. Fuente: https://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_properties_of_graphene	34
Ilustración 12 (derecha): Diagrama de bandas del grafeno, también calculadas por Tight-Binding, junto a los diferentes puntos K en la zona de Brillouin. Fuente:[51]	34
Ilustración 13: Estructuras de bandas del grafeno, siliceno, germaneno y estaneno, de izquierda a derecha, computadas por DFT con un funcional PBE. Fuentes: [52,53]	35
Ilustración 14: Vectores unitarios del sistema de coordenadas de HexFera, junto a su proyección sobre los ejes cartesianos.	89
Ilustración 15: Formas generales de los fragmentos hexagonales (izquierda) y rectangulares (derecha) que HexFera puede generar. Se han marcado además los diferentes tipos de bordes en ellos, con el zigzag en azul y el armchair en rojo.	90
Ilustración 16: Ejemplo de in fragmento hexagonal, dividido en 6 sectores iguales, y mostrando los átomos adicionales que formarían parte de un fragmento de 1 (rojo), 2 (naranja) y 3 (amarillo) anillos.	90

Ilustración 17: Generación de un fragmento rectangular partiendo de filas idénticas, mostrando la creación de la fila inicial (arriba), la superposición de filas idénticas (abajo, izquierda) y los átomos que se eliminan para lograr un caso simétrico (abajo, derecha).	91
Ilustración 18: Átomos de pasivado para un fragmento hexagonal de n anillos. Obsérvese cómo en cada sector triangular se encuentran n posiciones pasivables.	92
Ilustración 19: Átomos de pasivado para fragmentos rectangulares con un número impar (izquierda) y par (derecha) de filas. Los colores indican a qué átomos hace referencia cada término en las ecuaciones correspondientes.	92
Ilustración 20: Patrón de una red hexagonal estilo grafeno en el sistema de coordenadas de HexFera, con las rectas que determinan la posición de los centros de los hexágonos.	93
Ilustración 21: Ejemplos de fragmento hexagonal (izquierda, 3 anillos) y rectangular (derecha, 5 filas, 4 columnas), junto a las rectas delimitantes y región de barrido.	94
Ilustración 22: Patrones de generación de un fragmento hexagonal de grafeno (izquierda), nitruro de boro (centro) y Si ₂ BN (derecha) con la asignación de elementos correspondiente. Leyenda: C - negro; B - rosa; N - azul; Si - naranja.	96
Ilustración 23: Colocación del pasivado respecto a la red hexagonal; en este caso se muestra el caso del grafeno, un pasivado de hidrógeno y el átomo opuesto en borde en la red, para definir la dirección de enlace.	99
Ilustración 24: Fuerzas elásticas originadas sobre un átomo cualquiera por sus vecinos, junto a la resultante.	100
Ilustración 25: Las diferentes superficies propuestas para el fragmento hexagonal: esférica (arriba, izda.), cilíndrica X (arriba, centro), cilíndrica Y (arriba, dcha.), hiperbólica de una hoja (abajo, izda.) y de dos hojas (abajo, dcha.)	111
Ilustración 26: Zonas de anclaje para la curvatura esférica, con bordes (izquierda) y vértices (derecha) fijos.	127
Ilustración 27: Zonas de anclaje para la curvatura cilíndrica, con vértices únicamente para el cilindro X (izquierda), y bordes (centro) y vértices (derecha) para el cilindro Y.	127
Ilustración 28: Zonas de anclaje para el hiperboloide de una hoja, con bordes (izquierda) y vértices (derecha) fijos.	128
Ilustración 29: Estructura final de los fragmentos de radio 40 para los casos de superficie fija (arriba), bordes fijos (centro) y vértices fijos (abajo). Se puede apreciar el aplanamiento central y la deformación de los bordes al aumentar la libertad del fragmento para relajarse.	129

Índice de figuras

A continuación, se muestra la lista de figuras que han aparecido en esta Tesis, entendiéndose como figuras aquellas imágenes empleadas para mostrar los resultados obtenidos, habitualmente en forma de gráficas:

Figura 1: Porcentaje de publicaciones sobre el grafeno, nanotubos de carbono y fullerenos en Web of Science en las últimas décadas.	20
Figura 2: Evolución temporal para un fragmento de grafeno típico con los dos principales tiempos de regeneración, el clásico (naranja) y el de revival (amarillo).....	64
Figura 3: Tiempo de cálculo para un cálculo completo de un fragmento hexagonal en función de su tamaño.	74
Figura 4: Modelo del oscilador armónico simple para el enlace C - C, calculado por DFT. .	76
Figura 5: Comparativa de energías de curvatura con distintas aproximaciones: LDA, B3LYP y un método híbrido.	78
Figura 6: Coeficientes del paquete de ondas gaussiano simple, centrado en el orbital 5 y con anchura 0,7. Se puede apreciar la contribución de cinco niveles al mismo, siendo los tres centrales los más relevantes.	80
Figura 7: Comparativas para el tiempo clásico (arriba) y de revival (abajo) para diferentes aproximaciones analíticas y su valor numérico.	82
Figura 8 (izquierda): Determinación del tiempo clásico por búsqueda del máximo local. Se muestra el valor numérico (punto) y el analítico (línea punteada).....	105
Figura 9 (derecha): Determinación del tiempo de revival por un ajuste por mínimos cuadrados. Se muestra el valor analítico (línea vertical punteada), el polinomio de ajuste (curva punteada) y el máximo obtenido (punto)	105
Figura 10: Estudio energético para cálculos de superficie fija, en función del tipo de superficie y radio de curvatura, respecto al caso plano.....	115
Figura 11: Tiempos clásicos en superficies fijas en función del radio de curvatura. Se muestran los valores numéricos (puntos) y las predicciones analíticas (líneas punteadas)	118
Figura 12: Tiempos de revival en superficies fijas en función del radio de curvatura, con los valores numéricos (puntos) y predicciones analíticas (líneas punteadas)	119
Figura 13: Tiempo de revival para el caso hiperbólico, con datos adicionales al barrido estándar. Se puede observar la gran similitud entre valores numéricos y analíticos, ambos dando un comportamiento divergente.....	120
Figura 14: Energías de curvatura para los fragmentos hexagonales de bordes fijos (arriba) y vértices fijos (abajo) con cada una de las cuatro superficies estudiadas.....	130
Figura 15: Gráficas comparativas de los diferentes tipos de anclaje (superficie, bordes y vértices fijos) para cada tipo de superficie.	131
Figura 16: Comparativa del tiempo clásico para fragmentos de bordes fijos en las cuatro superficies, incluyendo los valores analíticos (línea de puntos) y numéricos (marcadores)	133
Figura 17: Comparativa del tiempo clásico para los fragmentos de vértices fijos, en todas las superficies, mostrando valores analíticos y numéricos.....	133
Figura 18: Comparativas del tiempo clásico para distintos modos de anclaje en superficie esférica (arriba) e hiperbólica (abajo), incluyendo valores analíticos y numéricos.	134

Figura 19: Tiempos de revival para los fragmentos de bordes fijos (arriba) y vértices fijos (abajo) en las cuatro superficies estudiadas.....	135
Figura 20: Comparativas del tiempo de revival para los diferentes modos de anclaje en las superficies estudiadas, incluyendo valores numéricos y analíticos.....	136
Figura 21: Estudio energético para fragmentos esféricos en presencia de un campo eléctrico perpendicular. También se contempla la fijación de vértices como anclaje alternativo.	146
Figura 22: Efecto del campo eléctrico en el tiempo clásico para los fragmentos esféricos de superficie fija, incluyendo los valores numéricos y analíticos.	147
Figura 23: Efecto del campo eléctrico en el tiempo clásico para los fragmentos de vértices fijos, incluyendo datos numéricos y analíticos.	148
Figura 24: Efecto del campo eléctrico en el tiempo de revival de los fragmentos con superficie fija, incluyendo datos numéricos y analíticos.	149
Figura 25: Efecto del campo eléctrico en el tiempo de revival para el fragmento con vértices fijos, incluyendo datos numéricos y analíticos.	150
Figura 26: Evolución temporal del fragmento esférico de radio 150 con campo positivo, en el cual se observa un patrón de interferencia que indicaría un superrevival (arriba) y ampliación alrededor de los 1,5 ps para comprobar que en efecto los máximos experimentan un descenso real.	151
Figura 27: Tiempos de superrevival extraídos en presencia de campo eléctrico positivo para los dos anclajes estudiados.	152
Figura 28: Coeficientes del paquete de ondas doble, centrado en los orbitales 5 y -5. Ambas secciones son simétricas, y al igual que con el paquete simple, de los cinco niveles que intervienen en cada una solo los centrales contribuyen significativamente.	159
Figura 29: Representación matricial del producto $c_j \cdot c_k$ al calcular el módulo de la autocorrelación. Cada casilla indica con su coloración la magnitud del producto correspondiente a dicho sumando, más oscuro cuanto mayor sea su valor. Los números externos indican los valores de n_j y n_k correspondientes.	160
Figura 30: Evolución temporal del fragmento esférico de radio 150, empleando un paquete doble. Se han incluido los valores analíticos para los tres tiempos en las ramas positiva y negativa del espectro.	161
Figura 31: La misma evolución temporal, pero con las evoluciones temporales de las rama positiva (roja) y negativa (azul), así como su suma (naranja). La suma se ha ampliado verticalmente para que se solape con la evolución temporal original.	162
Figura 32: Comportamiento del tiempo de trepidación con la curvatura esférica, incluyendo las dos aproximaciones analíticas.....	164
Figura 33: Efecto de la curvatura esférica en el tiempo clásico para el paquete doble. Se muestran los valores numéricos y analíticos individuales, además del tiempo clásico global.	165
Figura 34: Efecto de la curvatura esférica en los tiempos de revival individuales, junto a sus valores analíticos.	166
Figura 35: Algunas evoluciones temporales (plano, 500, 300, 250, 200, 180, con paquete sencillo) en torno al valor de 15,1983 ps, en el cual todas ellas se superponen.	167