



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

**PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DE  
NANOESTRUCTURAS BASADAS EN PLATA: UN ENFOQUE CUANTO-  
MECÁNICO.**

**TRABAJO DE TITULACIÓN**

**TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

Presentado para optar al grado académico de:

**BIOFÍSICA**

**AUTORA: CINTHIA GABRIELA MORILLO ESTRADA**

**DIRECTOR: Biof. CRISTIAN ISAAC VACACELA GÓMEZ, PhD.**

**RIOBAMBA-ECUADOR**

**2019**

**© 2019, Cinthia Gabriela Morillo Estrada**

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA**

El tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de investigación: Tipo Teórico-Computacional “**PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTRÓNICAS Y ÓPTICAS DE NANOESTRUCTURAS BASADAS EN PLATA: UN ENFOQUE CUANTO-MECÁNICO**”, de responsabilidad de la señorita CINTHIA GABRIELA MORILLO ESTRADA, ha sido minuciosamente revisado por los miembros del tribunal del trabajo de titulación, quedando autorizada su presentación.

**FIRMA**

**FECHA**

Biof. Cristian Isaac Vacacela Gómez, PhD

**DIRECTOR DEL TRABAJO DE  
TITULACION**



2019-06-11

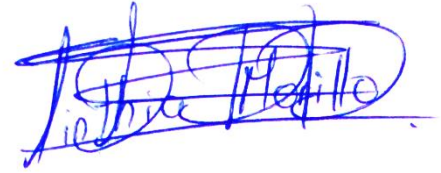
Dr. Richard Williams Pachacama Choca, MsC

**MIEMBRO DEL TRIBUNAL**



2019-06-11

Yo, CINTHIA GABRIELA MORILLO ESTRADA, soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en esta Tesis y el patrimonio intelectual de la Tesis de Grado pertenecen a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo



Cinthia Gabriela Morillo Estrada

0604514125

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a mi mamá Gladys Estrada, quien ha sido mi apoyo constante y un ejemplo de valentía y de lucha, por ser una madre amorosa, comprensiva y por ser mi mejor amiga.

A mi hijo David, quien llena de amor mi vida y hace que todos mis esfuerzos valgan la pena.

CINTHIA

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a Dios por darme las fuerzas para alcanzar mis metas. A mi madre por sus desvelos y sacrificios y por ser mi fuerte ante la adversidad. A mis hermanos David y Pedro, por ser un apoyo incondicional y los mejores amigos que una chica puede tener. A mi tía Laura por su generosa colaboración en este proceso. Agradezco también la colaboración de mi profesor Dr. Cristian Vacacela, quien ha mostrado su apoyo incondicional siempre dispuesto a compartir sus conocimientos y por brindarme su sincera amistad; también al Dr. Richard Pachacama por ayudarme en este largo camino y por siempre extenderme la mano sin condiciones.

A todos ustedes, muchas gracias.

CINTHIA

## ABREVIATURAS

<b>Ag:</b>	Plata
<b>H:</b>	Hidrógeno
<b>DFT:</b>	(Density Functional Theory) Teoría del Funcional de la Densidad
<b>TDDFT:</b>	(Time Dependent Density Functional Theory) Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo.
<b>DOS:</b>	(Density Of State) Densidad de estado.
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta visible
<b>RPA</b>	(Random Fase Aproximation) Aproximación de Fase aleatoria.
<b>DFM</b>	Microscopía de campo oscuro
<b>DMA</b>	Aproximación discreta-dipolo
<b>FDTD</b>	Diferencia finita en el método de dominio del tiempo.
<b>SERS</b>	Espectroscopia Raman amplificada en superficie
<b>GNR</b>	Nanocintas de grafeno
<b>VP</b>	Plasmón de Volumen
<b>SP</b>	Plasmón de Superficie
<b>LSP</b>	Plasmón de superficie localizado
<b>SPR</b>	Resonancia de plasmón de superficie
<b>LDA</b>	Aproximaciones es la aproximación de densidad local

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xiv
SUMMARY .....	xv
CAPÍTULO I.....	2
1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL .....	2
1.1. Antecedentes.....	2
1.2. Planteamiento del problema .....	3
1.3. Justificación .....	4
1.4. Objetivos.....	5
1.5. Marco Teórico .....	5
1.5.1. Nanopartículas .....	5
1.5.2. Modos Plasmónicos .....	7
1.5.3. Ecuación de Schrödinger dependiente e independiente del tiempo.....	8
1.5.4. Teoría del Funcional de la Densidad .....	9
1.5.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	9
1.5.6. Formalismo de Kohn-Sham.....	11
1.5.7. Aproximaciones de Intercambio y Correlación.....	13
1.5.8. Aproximación de densidad local.....	14
1.5.9. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT).....	15
CAPÍTULO II .....	18
2. MARCO METODOLÓGICO .....	18
2.1. Tipo y diseño de la investigación .....	18
2.2. Obtención de la muestra .....	18
2.2.1. Población de estudio.....	18
2.2.2. Tamaño de la muestra.....	18
2.2.3. Selección de la muestra (Celda Unitaria) .....	18
2.3. Técnicas de recolección de datos.....	19



2.3.1.	Cálculo de los vectores primitivos.....	19
2.3.2.	Optimización de Parámetros.....	20
2.3.3.	Cálculo de las propiedades electrónicas .....	21
2.3.4.	Cálculos de las propiedades dieléctricas: ópticas y plasmónicas.....	22
CAPITULO III.....		23
3.	MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	23
3.1.	Propiedades estructurales de nanocintas de plata. ....	23
3.2.	Optimización de Parámetros Abinit.....	25
3.2.1.	Optimización ngkpt .....	25
3.2.2.	Optimización ecut.....	28
3.2.3.	Optimización Tsmear .....	30
3.2.4.	Optimización Occopt.....	31
3.3.	Propiedades electrónicas y la densidad de estados. ....	33
3.3.1.	Densidad de estados.....	33
3.3.2.	Estructura de bandas.....	34
3.4.	La resonancia óptica y plasmónica .....	34
3.4.1.	Momento q1. ....	35
3.4.2.	Momento q2. ....	36
3.4.3.	Momento q3. ....	37
3.4.4.	Intensidad plasmónica. ....	38
3.4.5.	Intensidad óptica.....	38
CONCLUSIONES .....		40
RECOMENDACIONES .....		41
BIBLIOGRAFIA		
ANEXOS		

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1-2:</b>	Longitudes de enlace consideradas para el cálculo de los vectores primitivos.....	19
<b>Tabla 2-2:</b>	Coordenadas de los vectores primitivos para la nanocinta de plata .....	20
<b>Tabla 3-2:</b>	Factores de escala (Acell), que determinan la distancia de replicación entre nanocintas para formar arreglos planares .....	20
<b>Tabla 1-3:</b>	Energía total de la nanocinta de plata, para diferentes valores de ngkpt.....	23
<b>Tabla2-3:</b>	Diferencias energéticas con respecto al valor de ngkpt 74x1x1.....	26
<b>Tabla 3-3:</b>	Energía total del sistema, para diferentes valores de ecut, con ngkpt 60x1x1...28	
<b>Tabla 4-3:</b>	Energía total del sistema, para diferentes valores de ecut, con ngkpt 74x1x1.....	28
<b>Tabla 5-3:</b>	Energía total del sistema para los diferentes valores de Tsmear.....	30
<b>Tabla 6-3:</b>	Energía total de la nanocinta de plata para cada valor de occopt .....	32

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-1:</b>	Diferentes morfologías de nanopartículas de oro y plata y su localización en el espectro UV-Vis según la resonancia del plasmón superficial .....	6
<b>Figura 2-1:</b>	Diagrama de flujo del procedimiento auto consistente de Kohn-Sham .....	13
<b>Figura 3-1:</b>	Clasificación de Perdew de los funcionales DFT usando la escalera de Jacob .....	14
<b>Figura 4-1:</b>	Representación 2D, tratado con los enfoques 3D y 2D .....	17

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

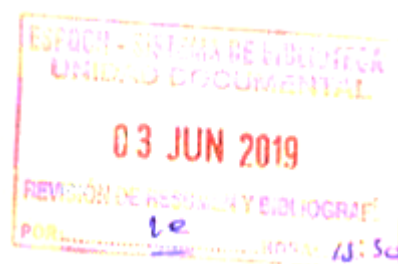
<b>Gráfico 1-2:</b>	Selección de la celda unitaria. Nanocinta de plata .....	19
<b>Gráfico 2-2:</b>	Espacio de separación entre las nanocintas de Plata .....	22
<b>Gráfico 1-3:</b>	Especificación de los ángulos, longitudes de enlace y líneas de dímeros (N) de la celda unitaria de una nanocinta de plata .....	24
<b>Gráfico 2-3:</b>	Convergencia de puntos ngkpt para diferentes energías .....	26
<b>Gráfico 3-3:</b>	Diferencia de energías totales con respecto a la energía correspondiente a ngkpt 74x1x1 .....	27
<b>Gráfico 4-3:</b>	Convergencia de ecut para diferentes energías con ngkpt 60x1x1 .....	29
<b>Gráfico 5-3:</b>	Convergencia de ecut para diferentes energías con ngkpt 74x1x1 .....	29
<b>Gráfico 6-3:</b>	Comparación de la convergencia entre ngkpt 60 y ngkpt 74 .....	30
<b>Gráfico 7-3:</b>	Convergencia de Tsmear para diferentes energías .....	31
<b>Gráfico 8-3:</b>	Convergencia del parámetro Occopt para diferentes energías .....	32
<b>Gráfico 9-3:</b>	Densidad de estados (DOS), para la nanocinta de plata (Ag111) .....	33
<b>Gráfico 10-3:</b>	Estructura de bandas de la nanocinta de plata .....	34
<b>Gráfico 11-3:</b>	Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento $q_1$ .....	35
<b>Gráfico 12-3:</b>	Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento $q_2$ .....	36
<b>Gráfico 13-3:</b>	Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento $q_3$ .....	37
<b>Gráfico14-3:</b>	Intensidad de la respuesta plasmónica para diferentes momentos .....	38
<b>Gráfico14-4:</b>	Intensidad de la respuesta óptica para diferentes momentos .....	38

## ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo A:** Input para el cálculo de la densidad de estados.
- Anexo B:** Input para el cálculo de la estructura de bandas.
- Anexo C:** Input para el cálculo de de Khon-Sham
- Anexo D:** Cálculo de la respuesta óptica y plasmónica.

## RESUMEN

En el presente trabajo de titulación se realizó un estudio cuanto-mecánico de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de nanocintas basadas en plata (Ag), mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente e Independiente del Tiempo. Se construyó una nanocinta de Ag con hidrógeno (H) a través del software Gauss-View y con los datos obtenidos se optimizaron los parámetros en Abinit, tales como la malla de puntos k (ngkpt), la energía de corte (ecut), la temperatura (Tsmear) y Occop, y se seleccionó como óptimos a los valores para los cuales se obtenga la energía más estable del sistema. Para calcular las propiedades electrónicas se determinó la densidad de estados (con un mallado de  $60 \times 1 \times 1$  y una energía de 25 Hartrees) y la estructura de bandas (con un mallado de  $180 \times 1 \times 1$ ). Las propiedades ópticas se estudiaron a través de la simulación de un haz de fotones/electrones con una energía menor a 2 electronvoltios (eV) considerando 3 momentos incidentes de la partícula. Los resultados muestran que la nanocinta de plata presenta una longitud de 12.81 angstroms y un ancho de 5.78 angstroms. Los parámetros optimizados fueron Ngkpt  $60 \times 1 \times 1$ , Ecut 25 Hartrees, Tsmear 0.1 y la Occopt 7. El espectro de densidad de estados (DOS) indica que la mayor probabilidad de encontrar electrones se encuentra en un rango de -6 eV a 3 eV, la estructura de bandas muestra que el material tiene propiedades metálicas. La resonancia plasmónica se detecta entre 0.5 a 1.5 eV, demostrando que a momentos incidentes cercanos al límite óptico, un plasmón de superficie bien definido es producido.



**Palabras clave:** <BIOFISICA>, <MECANICA CUANTICA>, <TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)>, <DENSIDAD DE ESTADOS>, <ESTRUCTURA DE BANDAS>, <OPTICA>, <PLASMONICA>, <MATERIALES NANOESTRUCTURADOS>

## SUMMARY

A quantum mechanics study of the structural, electronic and optical properties of nanoribbons based on Silver (Ag) was carried out in this degree work, through the Time Dependent and Time independent Density Functional Theory. An Ag Nano tape with hydrogen (H) was constructed through the Gauss-View software and with the data obtained the parameters in Abinit were optimized, such as the dot grid k (ngkpt), the energy cut (ecut), the temperature (Tsmear) and Occop, and were selected as optimal to the values for which the most stable energy of the system is obtained. The density of states was determined to calculate the electronic properties (with a meshed of 60x1x1 and an energy of 25 Hartrees) and the structure of bands (with a meshed of 180x1x1). The optical properties were studied through the simulation of a beam of photons / electrons with energy less than 2 electron volts (eV) considering 3 incident particle moments. The results show that the silver Nano ribbon has a length of 12.81 angstroms and a width of 5.78 angstroms. The optimized parameters were Ngkpt 60x1x1, Ecut 25 Hartrees, Tsmear 0.1 and Occopt 7. The state density spectrum (TWO) indicates that the highest probability of finding electrons is in a range of -6 eV to 3 eV, the band structure shows that the material has metallic properties. The Plasmon resonance is detected between 0.5 to 1.5 eV, demonstrating that at incident moments close to the optical limit, a well-defined surface Plasmon is produced.



**Key words:** < BIOPHYSICS >, < QUANTUM MECHANICS >, < DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) >, < DENSITY OF STATES > < BAND STRUCTURES >, < OPTICS >, < PLASMONICS >, < NANOSTRUCTURED MATERIALS >

## INTRODUCCIÓN

La física del estado sólido se basa en el descubrimiento de nuevos materiales que contengan propiedades inesperadas y nuevas funcionalidades. Uno de los mecanismos para el descubrimiento de nuevos fenómenos físicos se basa en la preparación de materiales con geometrías que no existen en estado natural, los cuales pueden ser pequeños cúmulos organizados ("arreglos"), películas delgadas en contacto con otras películas o repetidas periódicamente (Montero y Schuller, 2003: p.35-36). Estas estructuras presentan nuevas propiedades, inesperadas, no antes observadas y sus longitudes se encuentran en el orden de nanómetros ( $10^{-9}m$ ); a estos materiales se los conoce como nanoestructuras (Morán y Rodríguez, 2012: p.14).

En la actualidad los nanomateriales son de gran interés debido a sus diversas aplicaciones por ejemplo se ha demostrado que en el área de la Biomedicina pueden usarse como marcadores de proteínas en células cancerígenas y en la mejora de imágenes; otra de las aplicaciones es el diseño de dispositivos electrónicos cada vez más pequeños como transistores o LEDs (Sánchez 2014). Todo esto se debe a que se ha logrado manipular la geometría, es decir, la posición y tamaño de los componentes atómicos de los materiales (Mendoza y Rodríguez, 2007: p.161-186).

La teoría del funcional de la densidad permite describir el comportamiento de sistemas muy pequeños (escalas atómicas) constituidos de muchos cuerpos, con ayuda de la densidad electrónica que posee un carácter discreto y esto es un elemento clave para comprender y controlar las propiedades de los nanomateriales; los mismos que son de gran importancia para el avance científico y tecnológico.

Con lo dicho anteriormente en el presente trabajo se realiza una investigación teórica-computacional de las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales de nanoestructuras basadas en plata con un enfoque cuanto-mecánico y consta de cuatro capítulos que se detallan a continuación.

En el Capítulo I, desarrolla el marco teórico que hace una descripción de los materiales nanoestructurados y la teoría del funcional de la densidad; el Capítulo II, describe la metodología empleada durante la investigación, en el Capítulo III, detallan los resultados analíticos obtenidos; y Capítulo IV establece las conclusiones y recomendaciones.



# CAPÍTULO I

## 1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

### 1.1. Antecedentes

Durante las últimas décadas la investigación en ciencia y tecnología se ha centrado en la fabricación de estructuras atómicas y materiales a escalas de nanómetros ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ), lo que comúnmente se conoce como nanotecnología (Savage, Thomas y Duncan, 2007: p.1046-1054). Este nuevo campo proporciona productos con nuevas propiedades fisicoquímicas diferentes a las moléculas individuales o sólidos de la misma composición (Ávalos, Haza y Morales, 2013: p.2-3).

En la antigüedad ya se empleaban las nanopartículas de plata y de algunos otros metales como el oro, fungiendo éstos como pigmentos decorativos en artesanías, tiñendo vidrio o cerámica (Martínez, Zuñiga G. y Sanchez Lafarga 2015). Sin embargo no se entendía los mecanismos que daban los distintos colores a las pequeñas partículas metálicas. En los años de 1904 y 1906 Maxwell y Garnet explicaron muchos de los efectos de dispersión y los cambios de color de las partículas (Myroshnychenko et al. 2008, p.1792).

En 1908 Gustav Mie publica su trabajo sobre los efectos de color conectados con partículas de oro coloidales, en el cual da su primer esquema de cómo calcular la dispersión de la luz por partículas esféricas pequeñas usando la teoría electromagnética de Maxwell. Con esto consigue explicar el color de los coloides de oro al cambiar el diámetro de las esferas de oro, que más tarde interpretó en términos de resonancias de plasmón de superficie (Vankar y Shukla, 2012: p.163-168).

En 2008 Javier García de Abajo y colaboradores presentan un compendio de los métodos más relevantes usados para predecir y entender la respuesta óptica de nanopartículas de oro, entre los cuales están la microscopía de campo oscuro (DFM, siglas en inglés), aproximación discreta-dipolo (DDA, siglas en inglés), diferencia finita en el método de dominio del tiempo (FDTD, siglas en inglés) y métodos analíticos. Todos útiles para modelar la respuesta óptica de nanopartículas de oro (Myroshnychenko et al. 2008, p.1805).

En 2015, Tang, Zhou & Chen presentan los recientes avances computacionales para el estudio de propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de materiales bidimensionales usando

herramientas computacionales y la Teoría del funcional de la Densidad (Tang, Zhou y Chen, 2015: p.360-379).

En la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo se han realizado seis estudios teóricos computacionales basados en la Teoría del Funcional de Densidad:

- (i) Estudio de la interacción del hidrógeno molecular con grafeno y óxido de grafeno (Robalino, 2015, p.1),
- (ii) Posible aplicación del óxido de grafeno para la remoción del Plomo (Haro, 2015, p.1),
- (iii) estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de grafeno y germaneno (Guayllas, 2016, p.1),
- (iv) Estudio cuanto-mecánico de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción del radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) con grafeno (Borja, 2018, p.1)
- (v) Aplicación de la Teoría del Funcional de Densidad Dependiente del Tiempo para el estudio de las características plasmónicas de nanocintas de grafeno (Bustillos, 2018, p.1).
- (vi) Estudio de nanocintas de siliceno dopadas con hidrógeno para determinar las respuestas ópticas y plasmónicas en la frecuencia de Terahertz a UV-VIS (Ureña, 2018, p.1).

## **1.2. Planteamiento del problema**

La plata es un elemento metálico muy utilizado en joyería, electrónica, electroquímica, ornamentación, etc.; esto permite que las propiedades de este metal en su forma macroscópica sean bien conocidas y estudiadas, sin embargo muy poco se conoce de la capacidad de éstas para cambiar de manera apreciable cuando las dimensiones de las partículas de este metal están en el orden de los nanómetros (Chhatre et al. 2012, p.83-92).

En particular las nanoestructuras metálicas atraen la atención debido a que dependiendo de su tamaño o forma, presentan propiedades diferenciadas, en particular, la resonancia plasmónica de superficie. Los plasmones de superficie son uno de los fenómenos que tienen lugar en nanopartículas metálicas y que les confieren propiedades ópticas difíciles de obtener con los materiales tradicionales como semiconductores, moléculas fluorescentes o pigmentos. Además pueden utilizarse para mejorar las propiedades de otros materiales y tienen aplicaciones en el campo de la medicina, energía, industria y medioambiente (Schasfoort, 2013, p.27).

Además, el avance tecnológico ha provocado una disminución cada vez más notoria en cuanto al tamaño de los dispositivos electrónicos, lo cual se basa en la Ley de Moore, la cual afirma que cada 18 meses el tamaño de un transistor se reducirá casi a la mitad para caber en un mismo espacio. Por lo tanto existe la necesidad de buscar materiales para la fabricación de componentes electrónicos a escalas pequeñas (Cheang, 2005, p.2-10).

El problema al usar la Plata es que no existe un estudio a nivel teórico o experimental acerca de sus propiedades ópticas, electrónicas o estructurales cuando se trabaja en escala de nanómetros. Por otro lado, existen varios estudios teórico-computacionales basados en la teoría del funcional de la densidad(DFT, siglas en inglés) que muestran que elementos metálicos como el oro poseen propiedades de gran interés en el campo de la plasmónica y la electrónica, también existen estudios computacionales basados en la DFT de materiales semiconductores como el grafeno y el siliceno, lo cual impulsa al estudio de estructuras basadas en plata a escala de nanómetros, desde un punto de vista teórico y computacional mediante la teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT, siglas en inglés).

### **1.3. Justificación**

La industria de la electrónica, medicina, energía y medioambiente necesita ser provista de nuevos nanomateriales que presenten nuevas propiedades y potenciales aplicaciones en diversos campos, y que contribuyan en la mejora de otros materiales. Un paso previo a la síntesis experimental de nuevos nanomateriales, es su estudio a nivel teórico y computacional, lo que la convierte en una potente herramienta para explorar la estabilidad estructural y las propiedades físicas de estos.

Además en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo se cuenta con el equipo necesario para llevar a cabo estudios Teóricos-Computacionales, como computadoras de alto rendimiento las cuales permitirán llevar a cabo los cálculos necesarios para el presente estudio.

De forma particular, en Ecuador no se ha realizado ninguna investigación a nivel teórico de nanoestructuras basadas en plata. Por lo tanto, el presente proyecto de titulación es el primer trabajo de investigación teórico de nanoestructuras basadas en plata en la Escuela de Física y Matemática de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH) que pretende motivar a la comunidad científica ecuatoriana al estudio de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de nanoestructuras metálicas.

## 1.4. Objetivos

### ➤ **Objetivo general**

Explorar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de nanoestructuras basadas en Plata mediante cálculos cuanto-mecánicos.

### ➤ **Objetivos específicos**

- Determinar cualitativamente las propiedades estructurales de nanoestructuras basadas en Plata mediante la Teoría del Funcional de la Densidad.
- Cuantificar las propiedades electrónicas y la densidad de estados de nanoestructuras basadas en Plata mediante la Teoría del Funcional de la Densidad.
- Cuantificar la resonancia óptica y plasmónica de nanoestructuras basadas en Plata mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo.

## 1.5. Marco Teórico

### *1.5.1. Nanopartículas*

Son partículas que tiene un tamaño entre 1 a 100 nm por lo general. Las nanopartículas se consideran materiales de dimensión cero (0D), debido a que sus tres dimensiones se encuentran en el régimen de los nanómetros (Gutiérrez, 2013, p.24-25). Según su composición pueden ser nanopartículas carbonosas, metálicas, cerámicas y poliméricas; y según su procedencia pueden ser naturales o artificiales.

De forma especial las nanopartículas metálicas tienen aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Desde que Faraday en 1857 estudia por primera vez nanopartículas de oro hasta la fecha se han logrado varios avances, por ejemplo se ha descubierto que mientras las dimensiones se reducen, en especial en un intervalo de 1 a 10 nm sus efectos en tamaño y superficie son más notables (SCHWARZ, C. et al. 2004, p.1797).

En las nanopartículas metálicas también se han determinado efectos cuánticos a través de sus propiedades magnéticas y electrónicas, y es por esta razón que a este tipo de partículas se las conoce también como puntos cuánticos.

### 1.5.1.1. Nanopartículas de Plata

En particular las nanopartículas de plata son objeto de investigación debido a su diversidad de propiedades y aplicaciones en distintas áreas como la Medicina, Biología, Espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS), Fotónica de Plasmones, entre otras. El efecto de resonancia de plasmón superficial ocurre dentro del espectro visible y tiene un gran número de aplicaciones ópticas y fotónicas (Morales et al. 2009, p.177-178).

Así para el caso de las nanopartículas de oro y plata, presentan frecuencias de resonancia de plasmón en el rango de longitud de onda UV-Visible, que dependen del tamaño y la forma de las partículas como se muestra en la figura 1-1 (Vallejo, 2012, p. 84).



**Figura 1-1: Diferentes morfologías de nanopartículas de oro y plata y su localización en el espectro UV-Vis según la resonancia del plasmón superficial.**

**Fuente:** Sábel Santibáñez Vallejo, 2012, p.84

### 1.5.1.2. Nanocintas

Un nanomaterial puede prepararse de diferentes formas, tales como nanopartículas, nanohilos, nanotubos o nanocintas y en diferentes tamaños.

Las nanocintas son nanomateriales bidimensionales (2D) ya que poseen una única dimensión que se encuentra a nanoescala y tienen forma de película delgada así como las láminas de grafeno (Sánchez, 2017, p.4-8).

El ejemplo más relevante son las nanocintas de grafeno (GNRs, por sus siglas en inglés) que son tiras de grafeno por debajo de los 50nm, las cuales pueden comportarse como metales, semimetales, semiconductores, ferromagnéticos y antiferromagnéticos; y sus propiedades dependen de la forma, tamaño, longitud, etc. (García, 2017, p.35).

### 1.5.2. Modos Plasmónicos

En Física, la palabra plasma se refiere a una fase fluida de la materia formada por partículas cargadas y se le conoce como el cuarto estado de la materia. En la naturaleza se presentan plasmas como la ionósfera, gases altamente ionizados y metales. Estos últimos contienen un mar de electrones libres y en su interior un fondo de iones metálicos fijos (García-Llamas, Gastélum y Ramírez, 2015: p.51-52).

Las fluctuaciones de densidad de carga del plasma se propagan a través del sólido de manera cuantizada y a la partícula virtual que lleva la carga de este fenómeno se lo conoce como plasmón.

En la actualidad existen tres modos u oscilaciones de plasma en metales:

1. Plasmón de Volumen (VP).- como su nombre lo indica, la oscilación de carga ocurre dentro del volumen del metal, con una energía:

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_0} \quad [1.1]$$

Donde:

$\hbar$  Es la constante de Planck reducida,

$\omega_p$  La frecuencia de oscilación del plasma,

$n$  La densidad electrónica

$e$  Carga eléctrica del electrón

$m_0$  La masa efectiva del electrón

2. Plasmón de Superficie (SP).- se los conoce también con el nombre de polaritones de superficie y son oscilaciones colectivas de electrones en la superficie de un metal que suceden en la interfaz de un metal y un dieléctrico (medio no absorbente). Su campo eléctrico oscilante amplifica algunos fenómenos ópticos como la dispersión Raman y bajo ciertas condiciones interactúan con la radiación electromagnética en un fenómeno conocido como la resonancia de plasmón de superficie (SPR) (Xia y Campbell, 2007, p.91).

3. Plasmón de superficie localizado (LSP).- se produce por las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos, para lo cual la partícula debe ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente (Cruz et al. 2011, p.68-69). En este caso los electrones son capaces de interactuar con la radiación electromagnética de una manera compleja y altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las nanopartículas y además de las condiciones físicas y químicas del medio.

### 1.5.3. Ecuación de Schrödinger dependiente e independiente del tiempo.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo de una partícula libre de masa  $m$  es:

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

La relación entre la función de onda  $\Psi(x, t)$  y el comportamiento de la partícula se expresa en términos de la densidad de probabilidad  $P(x, t)$ . La cual expresa la probabilidad de encontrar a una partícula en la vecindad de una coordenada  $x$  en un tiempo  $t$ . Y según el postulado de Max Born, la relación que existe entre la función de onda y la densidad de probabilidad es (Steane, 1998, p.117):

$$P(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) \quad [3.1]$$

La ecuación [4.2] resulta compleja al momento de resolver, sin embargo en muchas aplicaciones de la mecánica cuántica no es necesario usar esta ecuación, por lo cual se usa una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E\psi(x) \quad [4.1]$$

Donde  $E$  es la energía total del sistema (Steane, 1998, p.117).

Esta ecuación es válida para trabajar con estados estacionarios, ya que la probabilidad no cambia con el tiempo (se mantiene constante). Además, cabe recalcar que todos los sistemas tienden a permanecer en un estado estacionario de energía, es decir en el mínimo estado de energía posible, ya que es el estado de mayor estabilidad (Steane, 1998, p.117).

La densidad de Probabilidad es la medida de probabilidad de que un electrón se encuentre en un conjunto de coordenadas  $(r_1, \dots, r_n)$ . Una magnitud estrechamente relacionada es la densidad electrónica  $n(r)$ , la cual se puede escribir en términos de las funciones de onda de electrones individuales, así:

$$n(r) = \sum_i \Psi^* \Psi(r) \quad [5.1]$$

Lo interesante de esta magnitud es que solo depende de 3 variables (x,y,z) y contiene gran cantidad de información que también es observable de la ecuación de Schrödinger de 3N variables (Orio, Pantazis y Neese, 2009: p.443).

#### **1.5.4. Teoría del Funcional de la Densidad**

El conocer, comprender y controlar las propiedades de la materia a escala atómica o de moléculas individuales es importante para el avance científico y tecnológico.

La ecuación de Schrödinger permite describir el comportamiento de sistemas muy pequeños, para lo cual emplea funciones de onda [ $\Psi(\vec{r}, t)$ ], pero se ve limitada ya que sus ecuaciones son difíciles de resolver y no se puede resolver sistemas de varios cuerpos.

La teoría del funcional de la densidad (DFT, siglas en inglés) es un método alternativo a la ecuación de Schrödinger, ya que trabaja con la densidad electrónica [ $\rho(\vec{r}, t)$ ], la cual es una magnitud más simple que las funciones de onda y además hace asequible el estudio de sistemas de muchos cuerpos, por ejemplo la densidad electrónica depende solo de 3 variables (x,y,z) y las funciones de onda dependen de 3N variables por cada N electrón que forma el sistema (Parr et al. 1980, p.5-15).

La base teórica de la DFT fue dada por Hohenberg y Kohn en 1964 al demostrar que la energía es un funcional de la densidad y que la densidad del sistema, minimiza este funcional y un año más tarde Kohn y Sham establecen un formalismo computacional.

#### **1.5.5. Teoremas de Hohenberg-Kohn**

Un sistema compuesto de N electrones interactuando entre si y moviéndose bajo la acción de un potencial externo  $V_{ext}$ , puede ser descrito por el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad [6.1]$$



Usando unidades atómicas la ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad [7.1]$$

La DFT parte de los teoremas de Hohenberg-Kohn propuestos en 1964, los cuales permiten una construcción de la teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos aplicables a todos los sistemas de electrones que interactúan entre sí y cuyo Hamiltoniano tenga la forma de la ecuación [7.1].

#### 1.5.5.1. Primer Teorema

“Si el estado fundamental de dos sistemas multielectrónicos, cada uno con  $N$  electrones, uno con una potencial externo  $V_1(r)$ , y el otro con un potencial externo  $V_2(r)$ , tienen la misma densidad electrónica  $n_0(r)$ , entonces los dos potenciales difieren solo por una constante aditiva  $C$ ”. Lo cual sería:

$$V_1(r) = V_2(r) + C \quad [8.1]$$

Este teorema establece que el potencial externo  $V_{ext}(r_i)$  y el Hamiltoniano completo Ec.[6.1], son determinados únicamente por la densidad electrónica  $n_0(r_i)$  del estado fundamental. Como consecuencia están las funciones de onda de sistemas de muchos cuerpos. Así, que todas las propiedades del sistema son determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental  $n_0(r)$  (Vacacela, 2017, p.3).

Una de las consecuencias más importantes es que se pueden expresar todas las cantidades como funcionales de la densidad electrónica y esto a la vez permite definir el funcional total de la energía  $E[n]$ .

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{EXT}(r)n(r) \quad [9.1]$$

Donde:

$T[n]$ = funcional de la energía cinética.

$E_{int}[n]$  = interacción electrón-electrón.

### 1.5.5.2. Segundo Teorema

“Para cada potencial externo  $V_{ext}$ , el total del funcional de la energía  $E[n]$ , determinado en [9.1], alcanza su mínimo global para la densidad de estado fundamental  $n_0$  y  $E[n_0]$  es la energía de estado fundamental del sistema”

La forma del funcional de la energía total permite la definición del funcional universal de Hohenberg y Kohn  $F_{HK}[n]$ , como:

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad [10.1]$$

Es decir la ecuación [10.1] es la misma para todos los sistemas multielectrónicos, independiente del potencial externo que actúe sobre ellos.

Cabe recalcar que los dos teoremas de Hohenberg y Kohn y la DFT pueden ser aplicados a todos los problemas de muchos cuerpos (no solo los problemas electrónicos de muchos cuerpos) (Vacacela, 2017, p.3).

### 1.5.6. Formalismo de Kohn-Sham

Un paso importante para la DFT fue el formalismo que establecieron Kohn y Sham, pues presentaron una forma de aproximar al funcional universal. Para lograr este propósito Kohn y Sham recurrieron a un sistema ficticio constituido por N-electrones no interactuantes, que se mueven en un potencial efectivo ( $V_{eff}$ ) que depende de la densidad de electrones. Este sistema tiene la misma densidad electrónica  $n(r)$  como el sistema original (constituido por electrones interactuantes) (Vacacela, 2017, p.4).

El funcional de la energía para este sistema estaría dado por:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + V_{eff}[n(r)] \quad [11.1]$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham para los electrones que se mueven bajo el potencial efectivo son:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad [12.1]$$

La energía cinética para este mismo sistema viene dada por:

$$T_s[n(r)] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2m} \right| \varphi_i \right\rangle \quad [13.1]$$

El potencial externo efectivo es:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad [14.1]$$

Dónde:

$V_{ext}(r)$ = interacción de Coulomb entre electrón y núcleo atómico.

$V_H(r)$ = potencial clásico de la interacción de Coulomb entre electrones.

$V_{XC}(r)$ = potencial de intercambio y correlación.

El potencial de intercambio y correlación describe todos los efectos de la mecánica cuántica y es una derivada funcional de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad del electrón (Guayllas, 2016, p.21-22).

Todas las otras interacciones electrón-electrón están incluidas en el término de intercambio y correlación  $E_{XC}[n]$ , lo cual da lugar a un ciclo autoconsistente de la densidad del estado fundamental (Vacacela, 2017, p.4). Dicho procedimiento autoconsistente, consiste en los siguientes pasos:

1. Establecer una aproximación inicial de la densidad.
2. Construir el potencial clásico de la interacción de Coulomb ( $V_H$ ) y el potencial de intercambio y correlación ( $V_{XC}$ ).
3. Resolver las ecuaciones de Khon y Sham.
4. Obtener la nueva densidad electrónica. Este proceso se repite hasta obtener la densidad inicial.

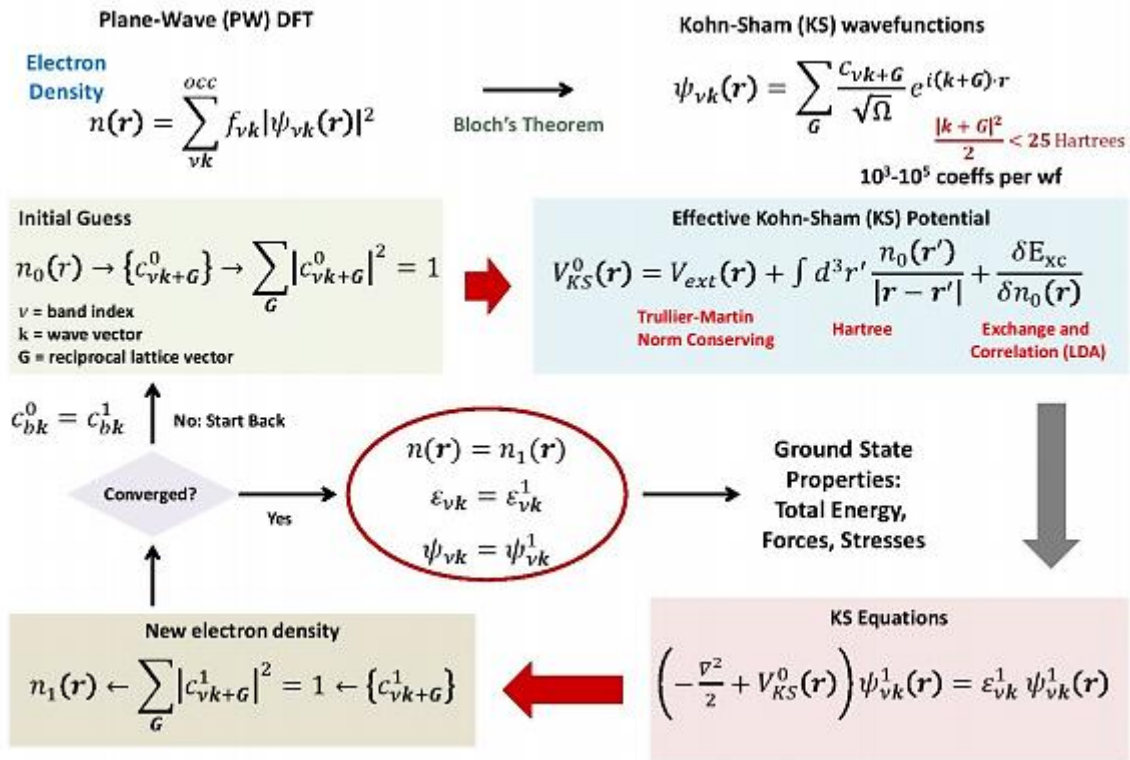


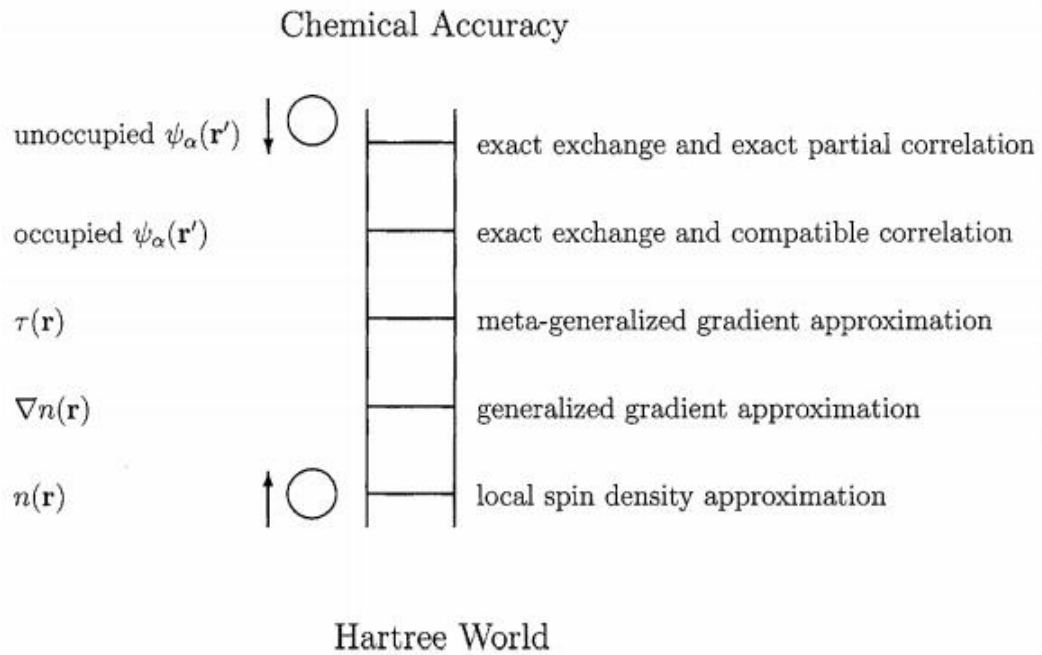
Figura 2-1: Diagrama de flujo del procedimiento autoconsistente de Kohn-Sham.

Fuente: Cristian Vacacela, 2017, p.5

### 1.5.7. Aproximaciones de Intercambio y Correlación.

El problema que presenta la DFT es que para obtener las energías y densidades del estado fundamental, es necesario conocer el funcional de intercambio y correlación exacto. Dado que no se conoce, se puede introducir aproximaciones, que a través de la historia, se han desglosado como funcionales de intercambio y funcionales de correlación (Parr et al. 1980).

John Perdew realizó una clasificación para funcionales de intercambio y correlación y los representó en un diagrama en forma de escalera como se muestra en la figura 3-1 (Perdew, 2001, p.5).



**Figura 3-1: Clasificación de Perdew de los funcionales DFT usando la escalera de Jacob.**

Fuente: John Perdew, 2001, p.5

### 1.5.8. Aproximación de densidad local.

Aun cuando el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta ahora el funcional de intercambio y correlación es desconocido y por tanto son necesarias aproximaciones para este funcional. Una de las aproximaciones es la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) y consiste en suponer que en cada punto del sistema, la energía de intercambio y correlación depende de la densidad en ese punto. Los resultados que se obtienen son bastante precisos para ciertas propiedades, y hasta cierto punto a eso se debe el éxito de esta teoría.

Se basa en un sistema (hipotético), eléctricamente neutro de volumen infinito con infinito número de electrones interactuantes moviéndose por un espacio de carga positiva la cual está distribuida de manera uniforme. La densidad electrónica es constante por lo que se tiene un gas uniforme de electrones (Negele, 1969, p.1260).

El modelo LDA asume como energía de intercambio y correlación a la siguiente expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(r)\varepsilon_{XC}[n(r)] dr \quad [15.1]$$

Donde,  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación por cada partícula del gas uniforme de electrones de densidad  $n(r)$ .

Ahora si se divide la energía en una contribución de intercambio y otra de relación se tiene:

$$\varepsilon_{xc}[n(r)] = \varepsilon_x[n(r)] + \varepsilon_c[n(r)] \quad [16.1]$$

La parte de intercambio viene a ser:

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} n(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad [17.1]$$

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left[ \frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \int n(r)^{4/3} dr \quad [18.1]$$

### ***1.5.9. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT).***

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés) permite predecir estados electrónicos excitados con alta precisión y es muy utilizado en grandes sistemas computacionales debido a su bajo costo y a su alta precisión. Por otro lado la aproximación de fase aleatoria (RPA) es un método no perturbativo para calcular la energía de correlación del estado fundamental de los sistemas multielectrónicos.

Por lo tanto TDDFT-RPA es un método diseñado para describir sistemas masivos, el cual recientemente se ha aplicado a sistemas de bajas dimensiones (moléculas, nanotubos, etc.).

Se sabe que los códigos de la DFT funcionan con una geometría periódica 3D (lo cual no es este caso), en este caso se trabaja con una estructura periódica de planos replicados fuera del plano, lo cual provoca ciertos efectos artificiales sobre las características de los electrones. Para eliminar tales efectos aquí se presenta un enfoque mixto (directo-recíproco) que permita tratar a las nanocintas de Plata como un material 2D, el mismo que consta de dos pasos:

- i) El estado fundamental del sistema en consideración se determina con la inclusión de la estructura de bandas y la interacción entre capas, de esta manera para calcular la respuesta de densidad de un sistema multielectrónico se resuelve una ecuación autoconsistente similar a la de Dyson.
- ii) Se aplica una corrección 2D, para eliminar los efectos artificiales no deseados que provocan los planos replicados.

Los ingredientes principales para calcular la función de densidad respuesta de un sistema periódico 3D, de muchos electrones no interactuantes en el espacio recíproco, son los autovalores y autovectores de Kohn-Sham (Sindona et al. 2016, p.2-3).

Partiendo de la fórmula de Alder-Wiser:

$$X_{GG'}^0(q, \omega) = \frac{2}{\Omega} \sum_{k,v,v'} \frac{(f_{vk} - f_{v'k+q}) \rho_{vv'}^{kq}(G) \rho_{vv'}^{kq}(G')^*}{\omega + \varepsilon_{vk} + \varepsilon_{v'k+q} + i\eta} \quad [19.1]$$

Dónde la matriz de elementos  $\rho_{vv'}^{kq}(G)$  tiene la forma:

$$\rho_{vv'}^{kq}(G) = \langle vk | e^{i(q+G).r} | v'k+q \rangle \quad [20.1]$$

Y la distribución de Fermi-Dirac  $f_{vk}$  es:

$$f_{vk} = \frac{1}{1 + e^C} \quad [21.1]$$

Donde,  $C = \varepsilon_{vk} - u/kT$  y  $T$  es la temperatura y  $u$  es el potencial químico.

En la ecuación 19.1, las sumas sobre los índices de banda y los vectores de onda se ejecutan dentro de la primera zona de Brillouin sobre los niveles ocupados y no ocupados cuya población está establecida por la ecuación 21.1 y el factor 2 que explica la degeneración del espín y  $\eta$  es un ensanchamiento infinitesimal positivo (Sindona et al. 2016, p.2-4).

La función de densidad-respuesta se puede obtener en la TDDFT de la siguiente manera:

$$X_{GG'} = X_{GG'}^0 + \sum_{G_1 G_2} X_{GG_1}^0 v_{G_1 G_2} X_{G_2 G'} \quad [22.1]$$

Donde  $v_{G_1 G_2}$  representa el coeficiente de Fourier de una interacción electrón-electrón efectiva.

Según la teoría de respuesta lineal, la sección transversal de dispersión inelástica correspondiente a un proceso en el que se produce una excitación electrónica de vector de onda  $q + G$  y de energía  $\omega$  en un sistema periódico 3D es proporcional a la parte imaginaria de un elemento diagonal de la llamada matriz dieléctrica inversa:

$$(\epsilon^{-1})_{GG'} = \delta_{GG'} + \sum_{G_1} v_{GG_1}^0 X_{G_1 G'} \quad [23.1]$$

Donde  $v_{GG_1}^0$  representa los coeficientes de Fourier de las interacciones Coulombianas simples, denotadas como:

$$v_{GG_1}^0 = \frac{4\pi\delta GG_1}{|q+G^2|} \quad [24.1]$$

En la Aproximación de Fase Aleatoria (RPA, por sus siglas en inglés), la interacción efectiva electrón-electrón coincide con su contraparte, es decir, la interacción simple de Coulomb.

$v_{G_1 G_2} = v_{G G_1}^0$ , por lo tanto:

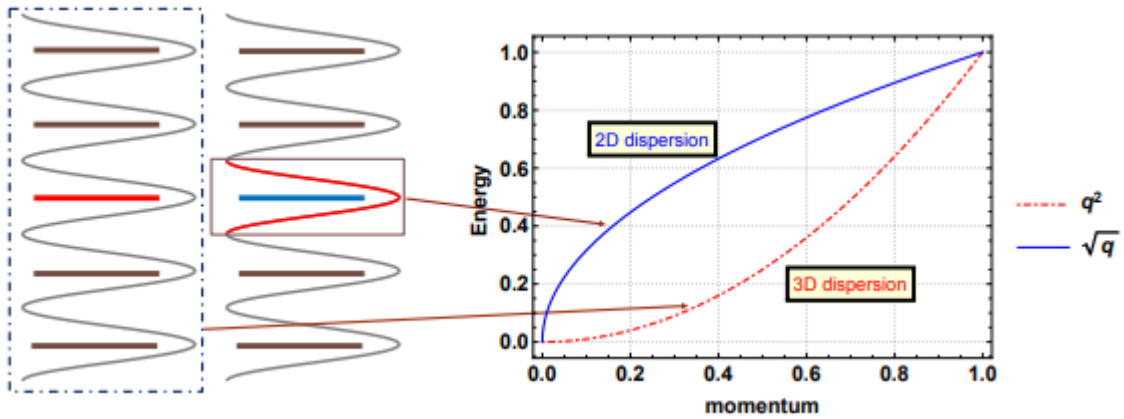
$$\epsilon_{G G'} = \delta_{G G'} - \sum_{G_1} v_{G G_1}^0 X_{G_1 G'}^0 \quad [25.1]$$

En cuanto a los plasmones, estos están dados por los ceros en la parte real de la función dieléctrica macroscópica (permitividad), en donde la parte imaginaria es muy pequeña o cero. Así que para que se produzca un plasmón debe cumplirse que:

$$\epsilon^M = \frac{1}{(\epsilon^{-1})_{00}} \quad [26.1]$$

Por lo tanto la llamada función de pérdida de energía está relacionada a la parte imaginaria de la permitividad inversa:

$$E_{LOSS}(q, \omega) = -\text{Im} \left[ \frac{1}{\epsilon^M(q, \omega)} \right] \quad (\text{Sindona et al. 2016, p.2-4}) \quad [27.1]$$



**Figura 4-1: Representación 2D, tratado con los enfoques 3D y 2D.**

**Fuente:** Cristian Vacacela, 2017, p.14

El enfoque descrito anteriormente es preciso para sistemas periódicos 3D, en los que la dispersión típica del plasmón es de la forma  $q^2$ , sin embargo se espera que la dispersión del plasmón en materiales 2D sea de la forma  $\sqrt{q}$  como se muestra en la figura 4-1 (Vacacela, 2017, p.14).



## CAPÍTULO II

### 2. MARCO METODOLÓGICO

#### 2.1. Tipo y diseño de la investigación

El presente trabajo es teórico-computacional. Para los cálculos cuánticos se utiliza el paquete computacional Abinit, cuya función principal es encontrar la energía total de un sistema, la densidad de carga y la estructura electrónica en un sistema molecular o cristalino. Abinit usa la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) por lo cual también trabaja con funciones de onda plana y pseudopotenciales.

La interacción de las cargas, es decir, electrón-núcleo será reemplazada utilizando pseudopotenciales de norma conservada del tipo Troullier-Martins. Para tomar en cuenta el intercambio y la correlación electrónica (Principio de exclusión de Pauli). Las propiedades electrónicas serán obtenidas mediante la aproximación de gradiente generalizado (GGA, siglas en inglés) y las propiedades ópticas, plasmónicas mediante la aproximación de densidad local (LDA, siglas en inglés).

#### 2.2. Obtención de la muestra

##### 2.2.1. Población de estudio

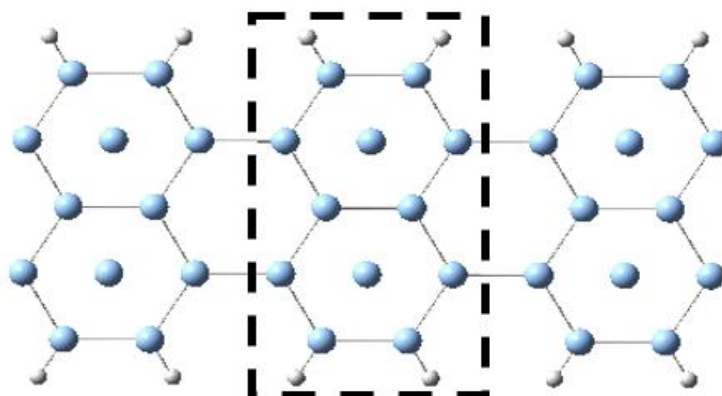
Nanoestructuras de Plata en escala de nanómetros.

##### 2.2.2. Tamaño de la muestra

Nanoestructuras bidimensionales (nanocintas), menores a 100nm.

##### 2.2.3. Selección de la muestra (Celda Unitaria)

A partir de la una nanocinta de plata, se obtiene la muestra mediante la selección de la celda unitaria la cual está constituida de 12 átomos de plata (Ag) y 4 átomos de hidrógeno (H).



**Gráfico 1-2. Selección de la celda unitaria. Nanocinta de plata**

Realizado por: Cinthia Morillo.

### 2.3. Técnicas de recolección de datos.

#### 2.3.1. Cálculo de los vectores primitivos

Los vectores primitivos representan las traslaciones primitivas sin dimensiones en el espacio real, para lo cual se tomó en consideración las siguientes longitudes de enlace.

**Tabla 1-2:** Longitudes de enlace consideradas para el cálculo de los vectores primitivos.

LONGITUDES DE ENLACE	
Plata-Plata (Ag-Ag)	Plata-Hidrógeno (Ag-H)
2.89 Å	1.62 Å

Realizado por: Cinthia Morillo

Para el cálculo de los vectores primitivos se toma en cuenta el ancho de la celda unitaria en unidades de Bohr, el cual es de 8.67Å. Los vectores primitivos que se usaron se muestran en la tabla 2-2.

**Tabla 2-2:** Coordenadas de los vectores primitivos para la nanocinta de plata.

VALORES PARA LOS VECTORES PRIMITIVOS RPRIM EN ABINIT (BOHR)		
x	y	z
16.383932030303658	0	0
0	1.0	0
0	0	1.0

Realizado por: Cinthia Morillo

Los valores de acell, que son las escalas de longitud las cuales se multiplican por los vectores primitivos para definir sus direcciones, se muestran en la tabla 3-2.

**Tabla 3-2:** Factores de escala (Acell), que determinan la distancia de replicación entre nanocintas para formar arreglos planares.

VALORES DE ACELL (BOHR)		
x	y	z
1.0	52.56687270988724	28.34590316661533

Realizado por: Cinthia Morillo

### 2.3.2. Optimización de Parámetros.

El primer cálculo corresponde a la optimización de los parámetros Abinit para la posterior obtención de las propiedades ópticas y electrónicas de las nanoestructuras de plata, los parámetros a optimizar son:

➤ ngkpt.- es el número de puntos de la cuadrícula para la generación de puntos k (vectores de onda electrónicos). Las mallas de puntos k a tomar en cuenta son:

- 20x1x1 (grid k-point)
- 40x1x1 (grid k-point)
- 60x1x1 (grid k-point)
- 65x1x1 (grid k-point)
- 70x1x1 (grid k-point)

- 71x1x1 (grid k-point)
  - 72x1x1 (grid k-point)
  - 73x1x1 (grid k-point)
  - 74x1x1 (grid k-point)
  - 75x1x1 (grid k-point)
  - 80x1x1 (grid k-point)
- Ecut.- se usa para el corte de energía cinética que controla el número de ondas en un punto k. Puede expresarse en Kelvin (K), electrón Voltios (eV), Hartree (Ha) o Rankey (Ry). Los valores de energía de corte a tomar en cuenta son:
- 15 Ha,
  - 20 Ha,
  - 25 Ha,
  - 30 Ha y,
  - 35 Ha
- Tsmear.- es el valor de la temperatura y puede expresarse en Kelvin (K), electrón Voltios (eV), o Hartree (Ha). Para este punto se van a considerar los valores de:
- 0.1 Ha,
  - 0.01 Ha,
  - 0.001Ha y,
  - 0.0001 Ha.
- Occopt.- permite especificar el número de bandas y el número de ocupaciones de los puntos k. Para sistemas metálicos se usa valores entre 3 y 7.

Se selecciona como óptimo el valor para el cual se obtenga la energía más estable para el sistema, es decir la menor energía.

### 2.3.3. *Cálculo de las propiedades electrónicas*

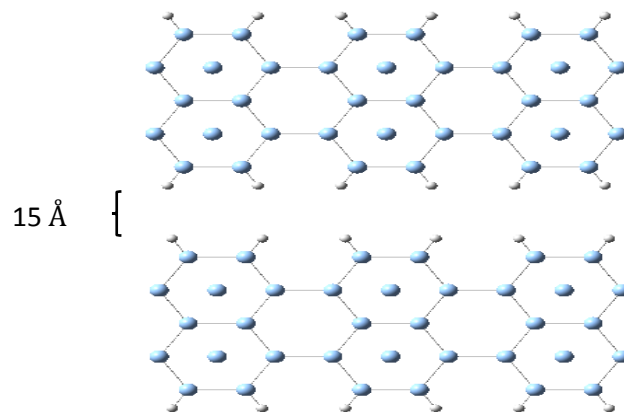
Para el cálculo de las propiedades electrónicas de las nanocintas de plata en el estado fundamental se considera los parámetros optimizados previamente, se utiliza la DFT y una distancia de separación entre nanocintas de 15 Å como se muestra en la Gráfico 2-2, mediante un conjunto de ondas planas (PW) y un mallado Monkhorst-Pack (MP), ya que esto genera una muestra uniforme de la primera Zona de Brillouin (BZ) unidimensional (segmento  $\Gamma - X$ ). Se usaron potenciales de

norma conservada de tipo Troullier-Martins para descartar las interacciones Coulómbicas electrón núcleo y una energía de corte de 25 Ha.

Las densidades de estado se calcularon con un mallado de  $60 \times 1 \times 1$ , es decir se divide en 60 puntos a lo largo del eje x, esto se debe a que para el cálculo y representación gráfica de la densidad de estados, no se necesitan demasiados puntos.

Para el cálculo de la estructura de bandas, se utilizó un número aproximado de cien bandas y una división de 100 partes por cada banda, con lo cual se obtiene las funciones de onda y sus respectivos valores propios.

Posteriormente para calcular la estructura electrónica de Khom-Sham se usa un mallado de  $180 \times 1 \times 1$  con un número de bandas de 80.



**Gráfico 2-2: Espacio de separación entre las nanocintas de Plata.**

**Realizado por:** Cinthia Morillo

#### **2.3.4. Cálculos de las propiedades dieléctricas: ópticas y plasmónicas.**

Para el cálculo de las propiedades ópticas y plasmónicas se usa la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, siglas en inglés) tomando en cuenta los resultados obtenidos en la estructura electrónica de Khon-Sham mediante la DFT, es decir, los valores propios y los vectores propios.

Los plasmones en materiales sólidos se producen debido a la incidencia de un haz de luz (fotones) con una energía de 0.02 eV y con 3 momentos  $q_1 = 0.00213 \text{ Bohr}^{-1}$ ,  $q_2 = 0.192 \text{ Bohr}^{-1}$  y  $q_3 = 0.383 \text{ Bohr}^{-1}$ . Además que para este cálculo se mantiene una temperatura constante de 300K y el valor del nivel de Fermi en cero.

## CAPITULO III

### 3. MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se dan a conocer los resultados de la investigación y su análisis respectivo que se obtuvieron mediante cálculos con la DFT y la TDDFT ejecutados con Abinit. En primer lugar se dan a conocer las propiedades estructurales de la nanocinta de plata, después se realiza un análisis de los parámetros optimizados para ejecutar el código en Abinit. Luego se presenta la densidad de estados y la estructura de bandas; y en último caso se analiza la resonancia óptica y plasmónica del sistema en estudio.

#### 3.1. Propiedades estructurales de nanocintas de plata.

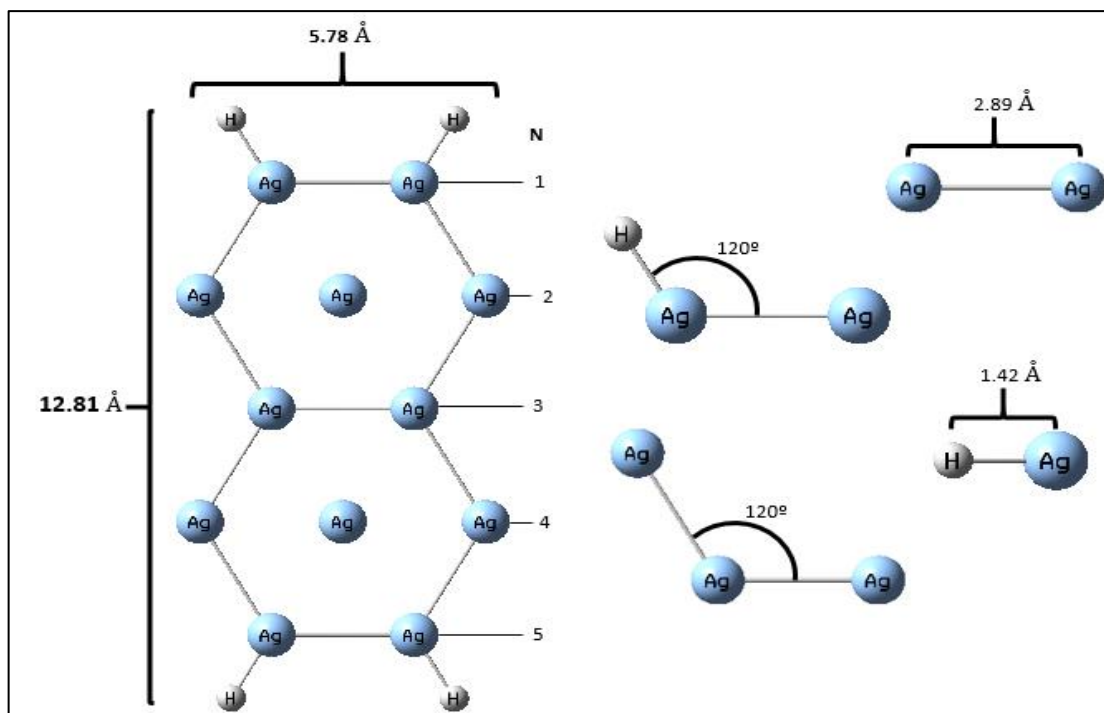
Para esta sección del trabajo se obtuvieron las propiedades de la nanocinta de plata mediante una revisión bibliográfica de las longitudes de enlace, tanto de los enlaces Ag-Ag como de los enlaces Ag-H para poder conformar toda la estructura a través de cálculos manuales. Estos datos se presentan en la siguiente tabla

**Tabla 1-3:** Energía total de la nanocinta de plata, para diferentes valores de ngkpt.

ENLACE	LONGITUD (NM)	ÁNGULO
Ag-Ag	0.289	120°
Ag-H	0.162	120°

Realizado por: Cinthia Morillo

Una vez establecidos estos datos, se construyó la nanocinta de plata, y debido al Teorema de Block, la celda unitaria representa las características de todo el sistema por lo tanto, el largo y ancho de la nanocinta se especifican en la siguiente figura.



**Gráfico 1-3: Especificación de los ángulos, longitudes de enlace y líneas de dímeros (N) de la celda unitaria de una nanocinta de plata.**

**Fuente:** Cinthia Morillo.

Esta estructura fue elaborada de forma manual, con una longitud de enlace Ag-Ag de 2.89 Å, con una longitud de enlace Ag-H de 1.62 Å y un ángulo de 120° grados para los enlaces tanto Ag-Ag y Ag-H, como se muestra en el gráfico anterior. Tiene una longitud total de 12.81 Å y un ancho de 5.78 Å.

La celda unitaria posee una quiralidad armchair y posee cinco líneas de dímeros por lo cual pertenece a la familia  $3p + 2$ .

Para poder visualizar las estructuras de manera gráfica, se utilizó Gauss View, que es una interfaz gráfica que permite construir estructuras moleculares, en cual se ingresaron las coordenadas obtenidas (manualmente mediante cálculos), y de aquí se parte para elaborar los archivos de entrada para su posterior ejecución en Abinit.

## 3.2. Optimización de Parámetros Abinit.

### 3.2.1. Optimización ngkpt

En la tabla 1-3 se presentan las energías totales obtenidas para la nanocinta de plata, donde se puede observar que para cada valor de malla de puntos-k, se tiene una energía diferente.

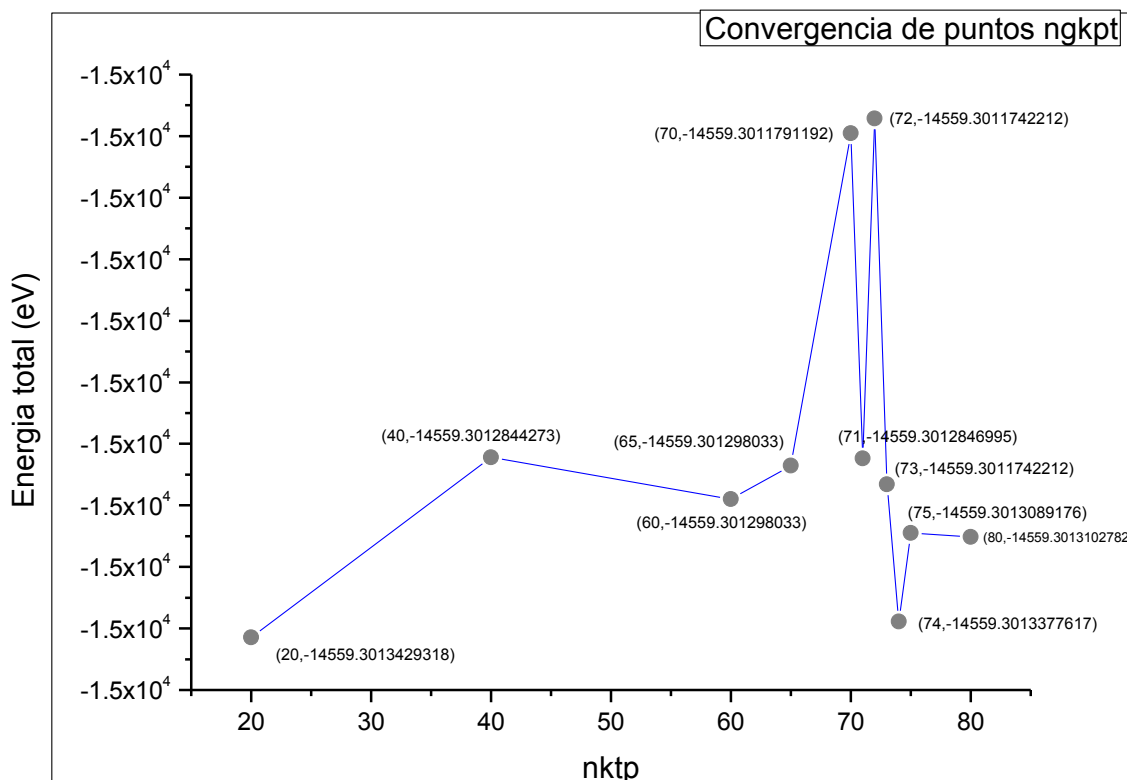
**Tabla 1-3:** Energía total de la nanocinta de plata, para diferentes valores de ngkpt.

posición X	Energía en Ha	Energía en eV
20	-535.0442613	-14559.3013429318
40	-535.0442592	-14559.3012844273
60	-535.0442597	-14559.301298033
65	-535.0442593	-14559.3012871485
70	-535.0442553	- 14559.3011791192
71	-535.0442592	-14559.3012846995
72	-535.0442551	- 14559.3011742212
73	-535.0442595	- 14559.301293135
74	-535.0442611	- 14559.3013377617
75	-535.0442601	- 14559.3013089176
80	-535.0442601	- 14559.3013102782

Realizado por: Cinthia Morillo

El proceso de optimización de ngkpt se muestra en los gráficos 2-3 y 3-3, en donde se puede observar de manera clara los cambios de energía en cada valor de ngkpt y el criterio de convergencia hacia una configuración más estable.





**Gráfico 2-3: Convergencia de puntos ngkpt para diferentes energías.**

Fuente: Cinthia Morillo

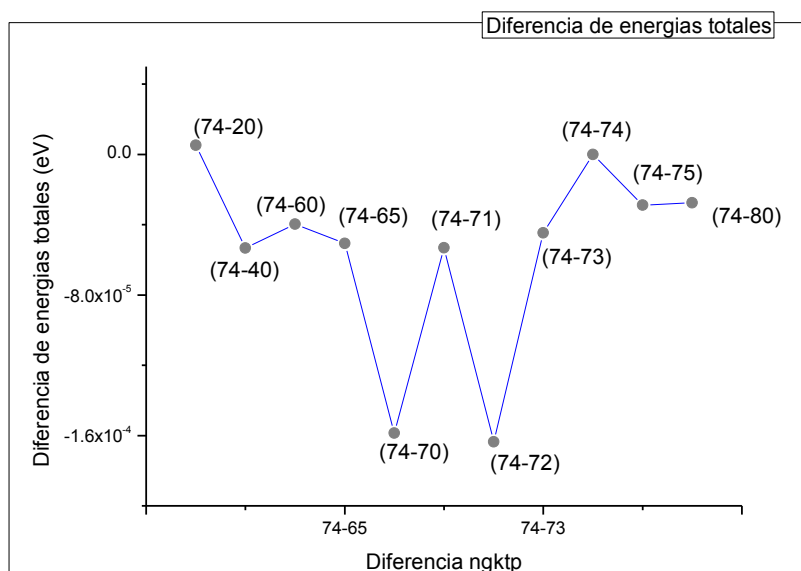
Según los datos anteriores, el valor óptimo de ngkpt en este sistema es el valor de 20x1x1 y le sigue con una pequeña diferencia el valor de 74x1x1, sin embargo para evitar una estadística muy baja no se selecciona el valor de 20x1x1 si no el de 74x1x1 que es el siguiente valor para el cual se obtuvo la energía más baja. Pero para asegurarse de que el valor a seleccionar sea el óptimo, se realiza una diferencia de cada una de las energías con respecto al valor de la energía seleccionada como óptima (es decir 74x1x1). Estos valores se detallan en la tabla 2-3.

**Tabla2-3: Diferencias energéticas con respecto al valor de ngkpt 74x1x1.**

NGKPT	ETOTAL (EV)	DIFERENCIA NGKPT	DIFERENCIA DE ENERGIAS TOTALES
20	-14559.3013	74-20	5.17017E-06
40	-14559.3013	74-40	-5.33343E-05
60	-14559.3013	74-60	-3.97286E-05
65	-14559.3013	74-65	-5.06132E-05

<b>70</b>	-14559.3012	74-70	-0.000158642
<b>71</b>	-14559.3013	74-71	-5.30622E-05
<b>72</b>	-14559.3012	74-72	-0.00016354
<b>73</b>	-14559.3013	74-73	-4.46267E-05
<b>74</b>	-14559.3013	74-74	0
<b>75</b>	-14559.3013	74-75	-2.88441E-05
<b>80</b>	-14559.3013	74-80	-2.74835E-05

Realizado por: Cinthia Morillo



**Gráfico 3-3: Diferencia de energías totales con respecto a la energía correspondiente a ngkpt 74x1x1.**

Realizado por: Cinthia Morillo

En este caso como se trata de las diferencias de energías, el valor óptimo es aquel que más se acerca a cero, y por tanto se reafirma que ngkpt 74x1x1 es el valor óptimo para el sistema.

Sin embargo en publicaciones previas se ha podido notar que el valor del mallado seleccionado es de 60x1x1, así que se procedió a realizar una comparación entre 74x1x1 y 60x1x1 en la optimización de ecut.

### 3.2.2. Optimización ecut

Para optimizar la energía de corte (Ecut), se realizó una comparación con dos valores de ngkpt, tanto 74x1x1 como 60x1x1. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 3-3 y 4-3.

**Tabla 3-3:** Energía total del sistema, para diferentes valores de ecut, con ngkpt 60x1x1.

ECUT (HA)	ENERGIA TOTAL (HA)	ENERGIA TOTAL EV
20	-534.867160976004	-14554.4821953163
25	-535.044259667941	-14559.301297977
30	-535.046626774476	-14559.3657102506
35	-535.050746550921	-14559.4778151194

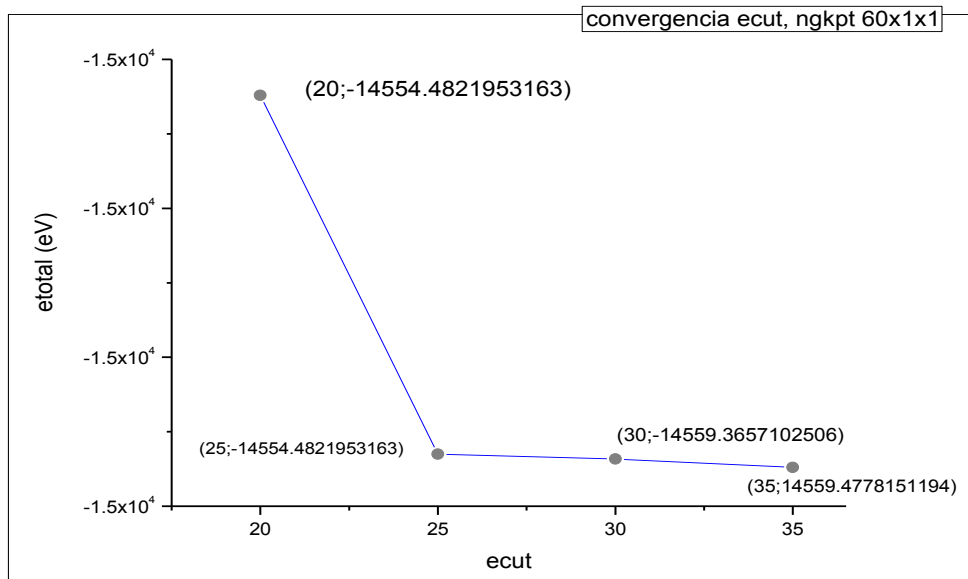
Realizado por: Cinthia Morillo

**Tabla 4-3:** Energía total del sistema, para diferentes valores de ecut, con ngkpt 74x1x1.

ECUT (HA)	ENERGIA TOTAL (HA)	ENERGIA TOTAL EV
20	-534.86717632	-14554.4826128478
25	-535.04426113	-14559.3013377617
30	-535.04662369	-14559.3656263177
35	-535.05074629	-14559.4778080194

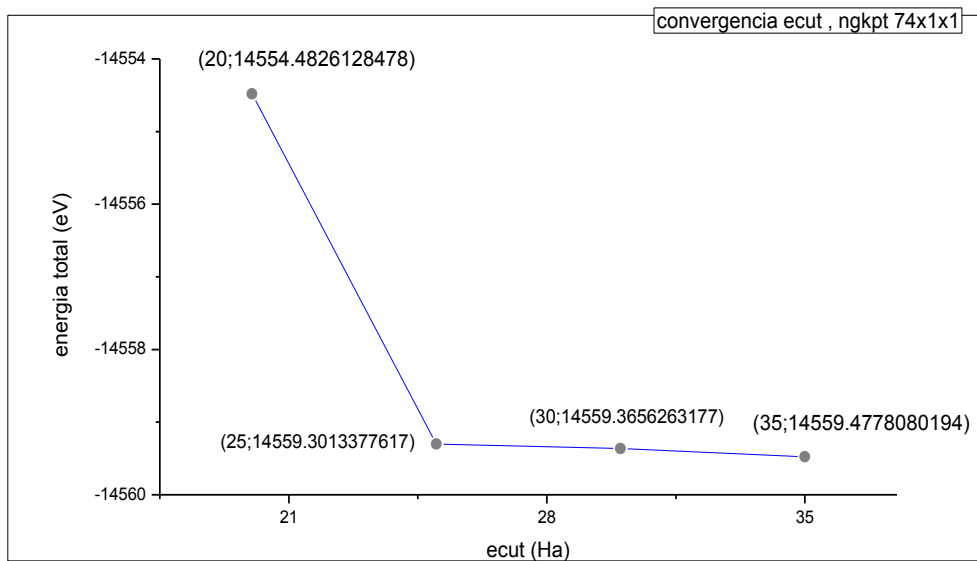
Realizado por: Cinthia Morillo

La optimización de la energía de corte se muestra en los gráficos 4-3 y 5-3, en dónde se observa como varía la energía con cada valor de ecut y se selecciona el valor para el cual se obtenga la estabilidad del sistema.



**Gráfico 4-3: Convergencia de ecut para diferentes energías con ngkpt 60x1x1.**

Fuente: Cinthia Morillot

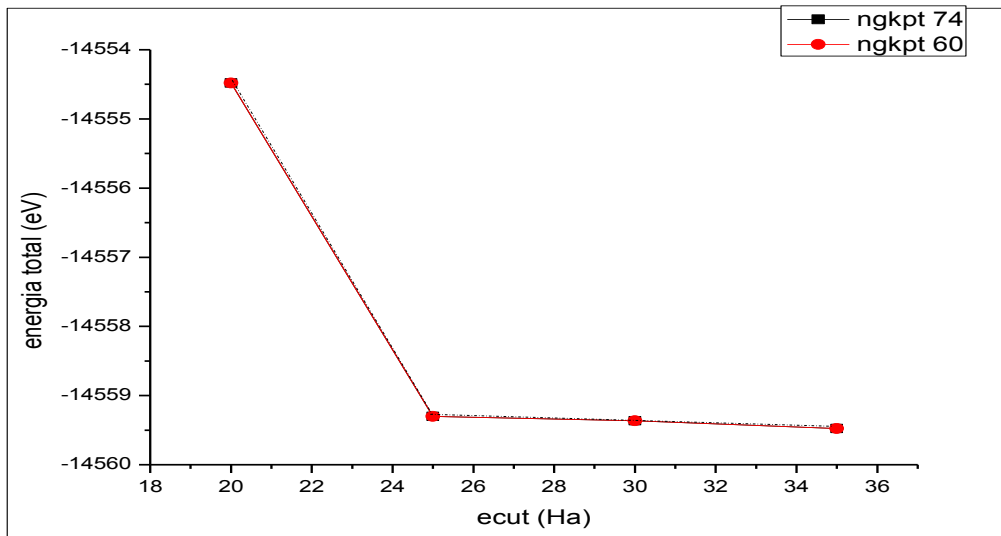


**Gráfico 5-3: Convergencia de ecut para diferentes energías con ngkpt 74x1x1.**

Fuente: Cinthia Morillo

Tanto en el caso de ngkpt 60x1x1 como de 74x1x1, se observan gráficas similares, dando como resultado una energía de corte de 35 Ha, sin embargo se observa que para ecut 25 y ecut 30 las energías obtenidas son cercanas a la de ecut 35, y ya que la energía de corte representa el límite para la generación de ondas planas, entonces se selecciona el valor de 25 Ha para la energía de corte y así evitar la emisión innecesaria de ondas planas.

La comparación entre los resultados obtenidos para ngkpt 60x1x1 y ngkpt 74x1x1 se puede apreciar de manera clara en el gráfico 6-3.



**Gráfico 6-3: Comparación de la convergencia entre ngkpt 60 y ngkpt 74.**

Fuente: Cinthia Morillo

Al observar la gráfica 6-3, se puede notar que para ambos valores de ngkpt, las energías se solapan (superponen) y por esta razón notamos que el valor de 60x1x1 rinde aproximadamente el mismo valor que 74x1x1 y para ahorrar recurso computacional, se limita a la menor cantidad, en este caso 60x1x1.

### 3.2.3. Optimización Tsmear

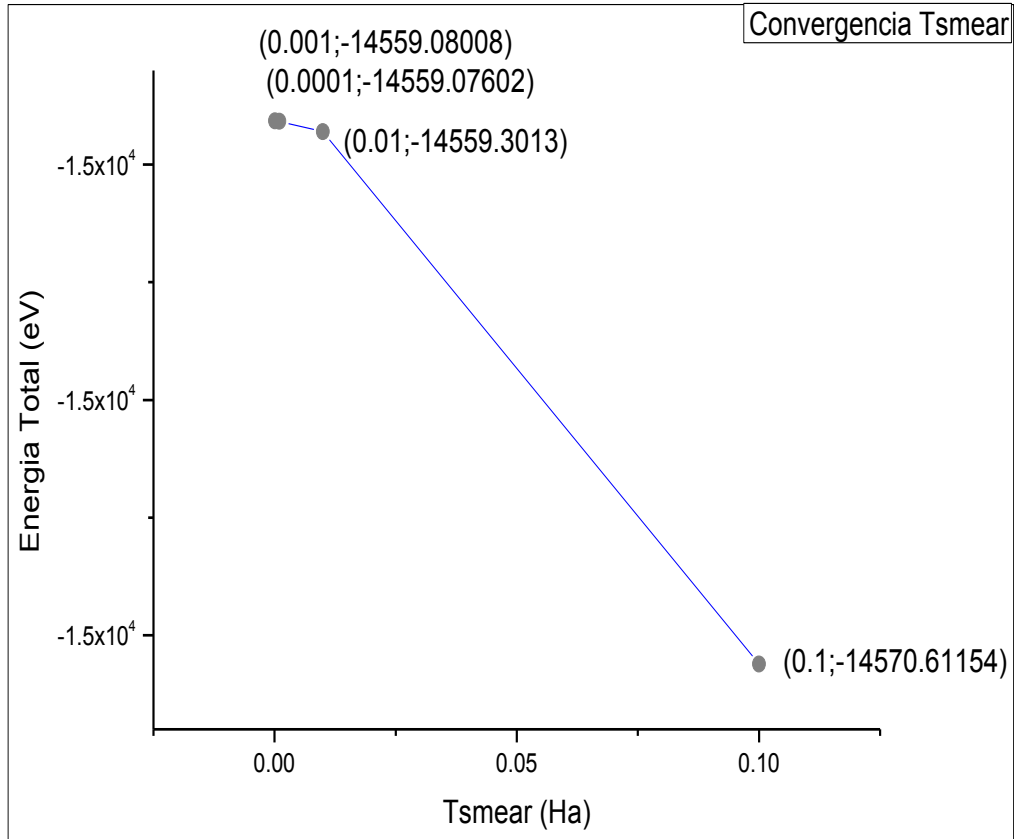
Una vez optimizados los parámetros ngkpt con 60x1x1 y ecut con 25 Ha, el siguiente paso fue la optimización Tsmear en el cual se establecieron 4 valores y se selecciona al que de cómo resultado la energía más baja (estable). En la tabla 5-3 se presenta los datos obtenidos para este caso.

**Tabla 5-3: Energía total del sistema para los diferentes valores de Tsmear.**

TSMEAR	ENERGIA TOTAL (HA)	ENERGIA TOTAL EV
0.1	-535.4599033	-14570.6115414987
0.01	-535.04425967	-14559.301298033
0.001	-535.03613006	-14559.0800799949
0.0001	-535.03598102	-14559.0760244085

Realizado por: Cinthia Morillo

En el gráfico 2-4 se puede apreciar la variación de la energía total para cada valor que toma Tsmear y se elige el valor de la energía que represente mayor estabilidad para el sistema.



**Gráfico 7-3: Convergencia de Tsmear para diferentes energías.**

Fuente: Cinthia Morillo

En la gráfica se puede notar que los valores de Tsmear de 0.001 y 0.0001 tienen un valor cercano de energía, después con una diferencia de aproximadamente 0.02 eV se encuentra el valor de Tsmear 0.01 y finalmente con una amplia diferencia de aproximadamente 11 eV se tiene el valor de la energía para Tsmear 0.1. Por esta razón se selecciona Tsmear igual a 0.1.

### 3.2.4. Optimización Occopt

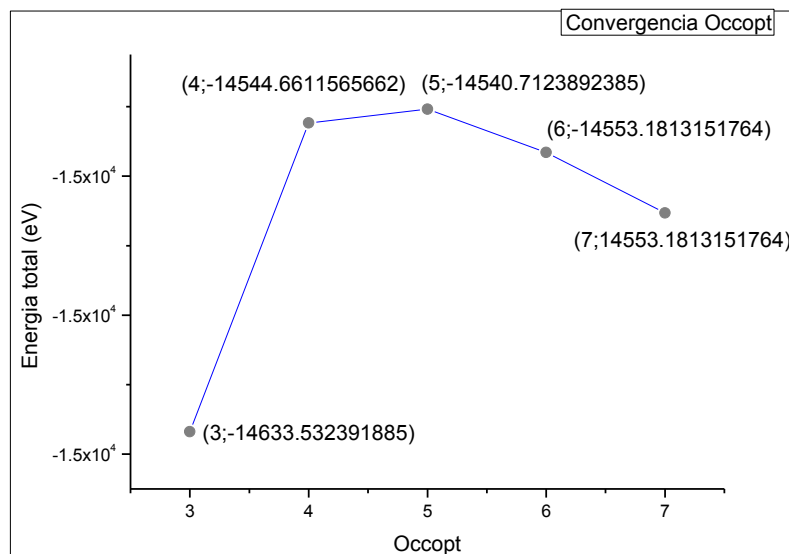
Para optimizar este parámetro se tomó en cuenta los valores establecidos por Abinit para sistemas metálicos, los mismos que van de 3 a 7. La energía total para cada uno de estas cantidades se resume en la siguiente tabla.

**Tabla 6-3:** Energía total de la nanocinta de plata para cada valor de occopt.

Occopt	Energía total (Ha)	Energía total eV
3	-537.772201	-14633.5323901885
4	-534.50624459	-14544.6611565662
5	-534.36113012	-14540.7123892385
6	-534.81935453	-14553.1813151764
7	-535.4599033	-14570.6115414987

Realizado por: Cinthia Morillo

El criterio de convergencia se puede observar en la Gráfico 8-3, en donde se puede apreciar la variación de la energía total en cada punto y con ello seleccionar el valor óptimo para occopt.



**Gráfico 8-3:** Convergencia del parámetro Occopt para diferentes energías.

Fuente: Cinthia Morillo

Al observar el gráfico se puede decir que la energía más estable para el sistema es cuando occopt es igual a 3, sin embargo vale la pena notar que occopt 3 usa un “smearing” de Fermi-Dirac, mientras que occopt 7 usa un “smearing” Gaussiano. Los metales muestran una caída de ocupación muy marcada, lo que hace que la resolución sea muy difícil y se requiera una función de “smearing” que facilite el integrando en los puntos k.

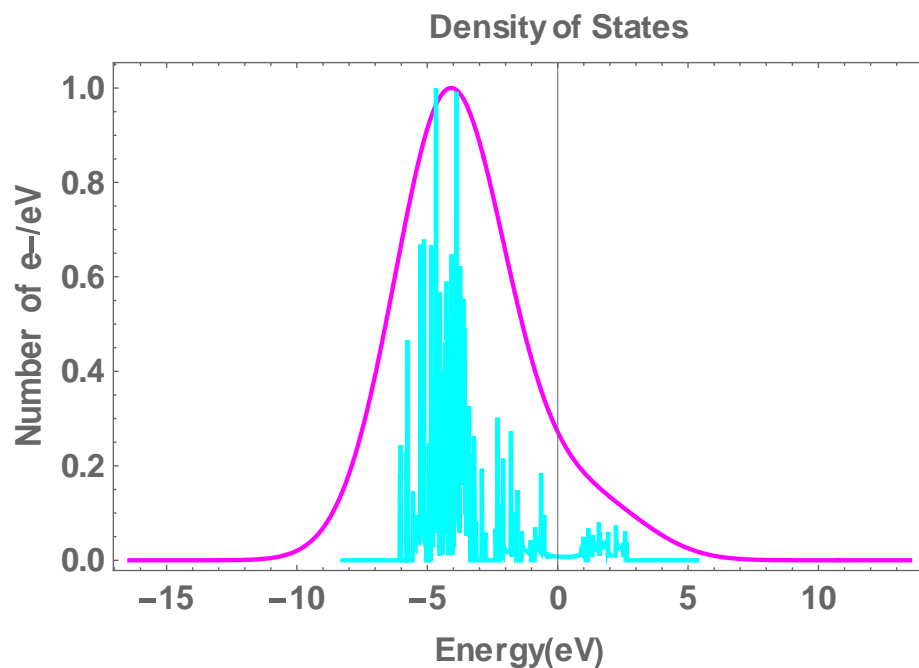
El método de “smearing” Gaussiano crea una temperatura electrónica, finita y ficticia utilizando la función delta de tipo gaussiano, igual que calentar un poco el sistema, por lo que amplía la energía alrededor del nivel de Fermi y más puntos-k estarán en la superficie de Fermi.

Es así que se decide tomar en cuenta el valor de  $\sigma$  7 para este caso.

### 3.3. Propiedades electrónicas y la densidad de estados.

#### 3.3.1. Densidad de estados.

El Gráfico 9-3 presenta la Densidad de estados (DOS, siglas en inglés) de la nanocinta de Ag, y en este se puede observar cómo están distribuidos los electrones de valencia y de conducción, en un rango de -10 eV a 5eV. Los picos más altos muestran la probabilidad de encontrar electrones en determinadas energías.



**Gráfico 9-3: Densidad de estados (DOS), para la nanocinta de plata (Ag111)**

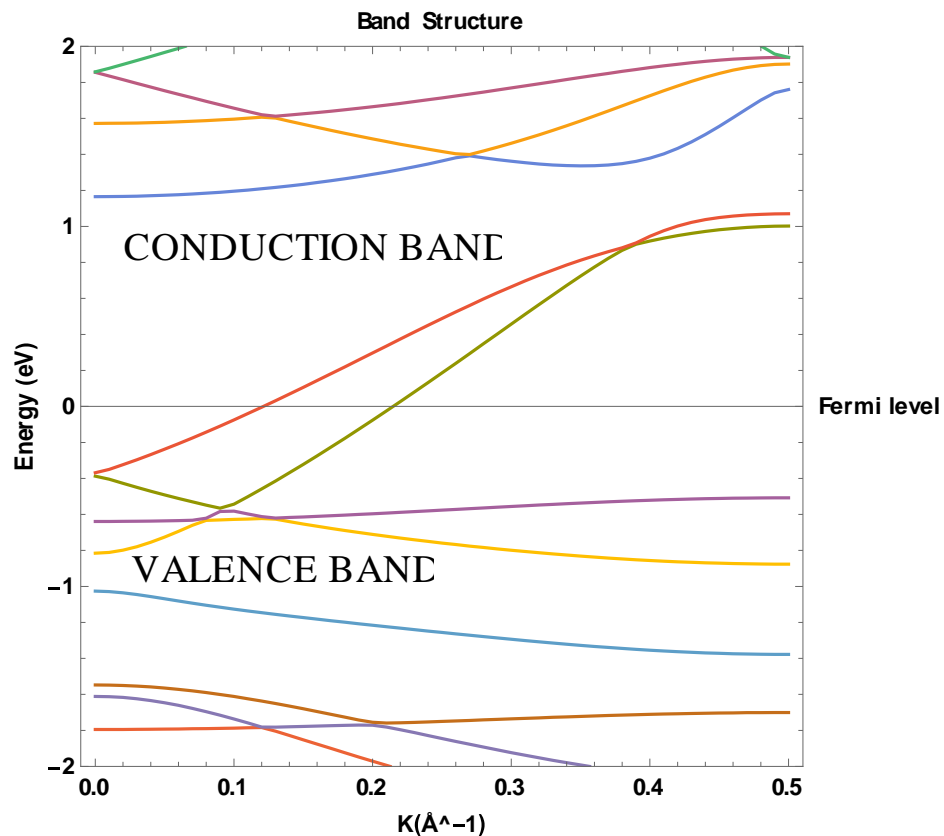
**Fuente:** Cinthia Morillo

Sin embargo se puede observar que la mayor probabilidad de encontrar electrones está en el rango de -6eV hasta -3 eV, ya que es en este intervalo en donde se encuentra la mayoría de picos sobresalientes.



### 3.3.2. Estructura de bandas.

Vale la pena recalcar que las bandas que están por encima del nivel De Fermi (0eV) corresponden a las bandas de conducción y las que están por debajo del nivel de Fermi pertenecen a las bandas de valencia. En el siguiente gráfico se ilustra la estructura de bandas para la nanocinta de Plata en estudio.



**Gráfico 10-3: Estructura de bandas de la nanocinta de plata.**

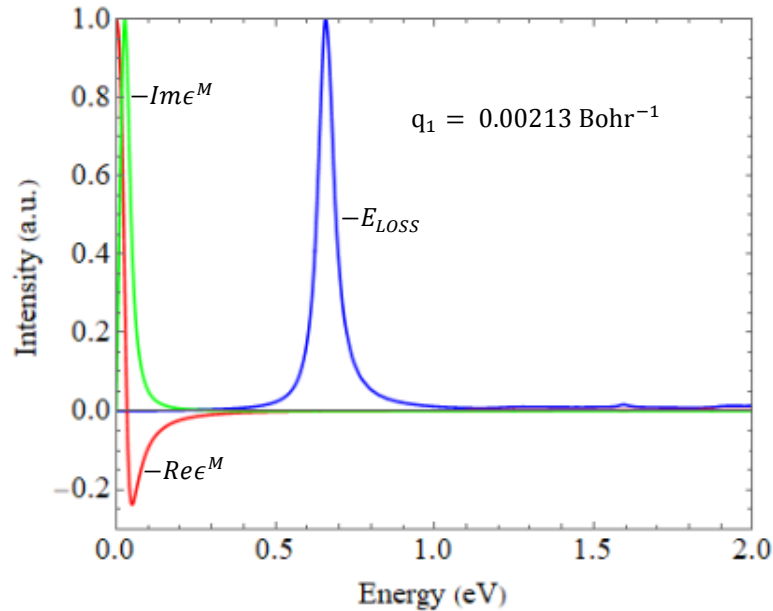
Fuente: Cinthia Morillo

Como se puede ver en el Gráfico 10-3, se trata de un material conductor (metálico) ya que las bandas de valencia atraviesan el nivel de Fermi hacia las bandas de conducción, esto quiere decir que los electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos se comportan como electrones libres y por ende pueden conducir la corriente eléctrica.

### 3.4. La resonancia óptica y plasmónica

Para llevar a cabo el cálculo de las propiedades ópticas se consideró una temperatura de 300 K y un nivel de Fermi de 0.0 eV, es decir condiciones intrínsecas, además se tomaron en cuenta tres momentos incidentes en la nanocinta:  $q_1 = 0.00213 \text{ Bohr}^{-1}$ ,  $q_2 = 0.192 \text{ Bohr}^{-1}$  y  $q_3 = 0.383 \text{ Bohr}^{-1}$ ; con una energía  $< 2 \text{ eV}$ .

### 3.4.1. Momento $q_1$ .

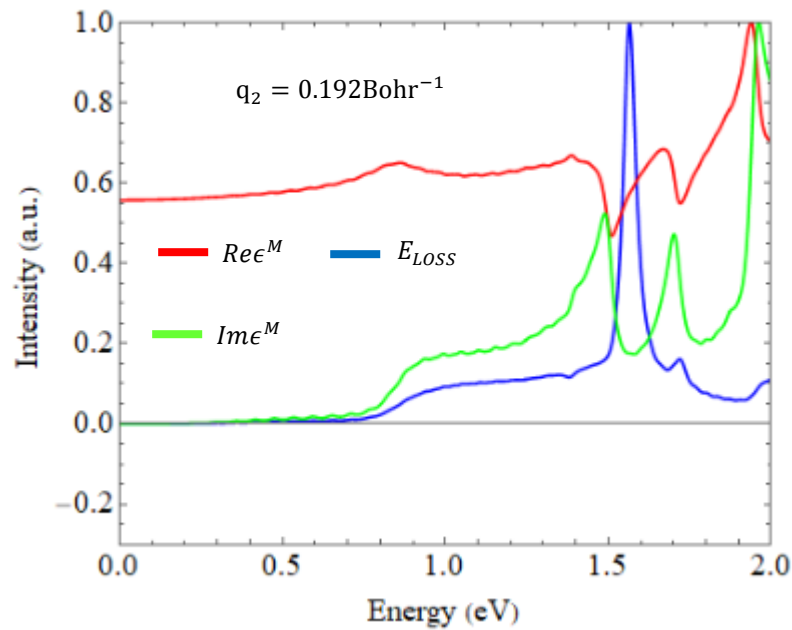


**Gráfico 11-3: Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento  $q_1$ .**

Fuente: Cinthia Morillo

En el Gráfico 11-3 se muestra la respuesta real de color rojo, la respuesta óptica (imaginaria) de color verde y la respuesta plasmónica de color azul, para el momento  $q_1 = 0.00213 \text{ Bohr}^{-1}$ . En esta figura se puede notar la presencia de un plasmón en un rango de 0.6 eV a 0.8 eV debido a que se cumple con la condición de plasmón descrita en la ecuación [26.1], es decir que la parte real e imaginaria convergen a cero. Esto se debe a la presencia de electrones de valencia en la banda de conducción de la nanocinta de plata, ya que al incidir un haz de fotones se produce una excitación colectiva de los mismos, lo que produce un plasmón superficial debido a la oscilación coherente de los electrones confinados en la superficie de la nanocinta.

### 3.4.2. Momento $q_2$ .

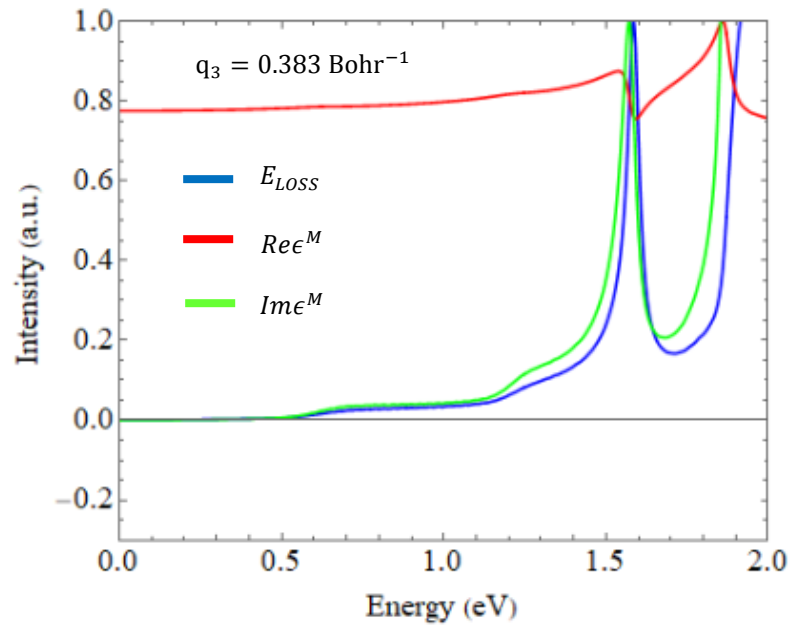


**Gráfico 12-3: Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento  $q_2$ .**

Realizado por: Cinthia Morillo

Al analizar la respuesta que se ilustra en el Gráfico 12-3 se puede observar el desplazamiento de las respuestas al variar el momento. Se puede notar la parte plasmónica (en azul) con una energía  $\sim 1.6$  eV lo que implica un aumento de energía con respecto al momento  $q_1$ . Sin embargo los picos de la respuesta real e imaginaria no convergen a cero por lo que no cumplen con la condición de plasmón, pero convergen en un punto a  $\sim 1.5$  eV y este punto en el que convergen es menor al pico de la respuesta plasmónica, lo que implica que no se da lugar a la existencia de un plasmón superficial pero si existe la posibilidad de la presencia de un plasmón amortiguado.

### 3.4.3. Momento $q_3$ .

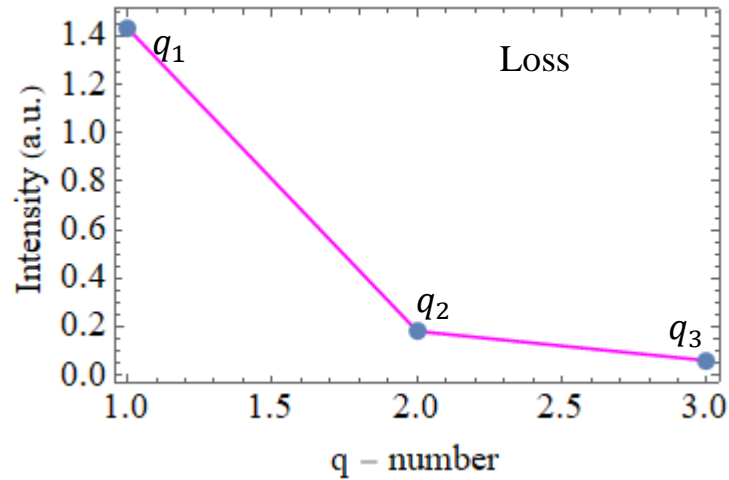


**Gráfico 13-3: Respuesta real, óptica y plasmónica, para el momento  $q_3$ .**

Realizado por: Cinthia Morillo

En cuanto al momento  $q_3$ , como se puede observar en el Gráfico 13-3 se tiene respuestas similares para la parte óptica y plasmónica, lo que implica que para este momento no se han generado plasmones de superficie debido a que se puede decir que la respuesta óptica y plasmónica es igual, y por lo tanto que la nanocinta presenta únicamente excitaciones ópticas para el momento  $q_3$ . Pero es necesario establecer una comparación de la intensidad de la respuesta óptica y plasmónica para corroborar este fenómeno, pues en el Gráfico 13-3 no se puede apreciar una diferencia de manera clara.

### 3.4.4. Intensidad plasmónica.

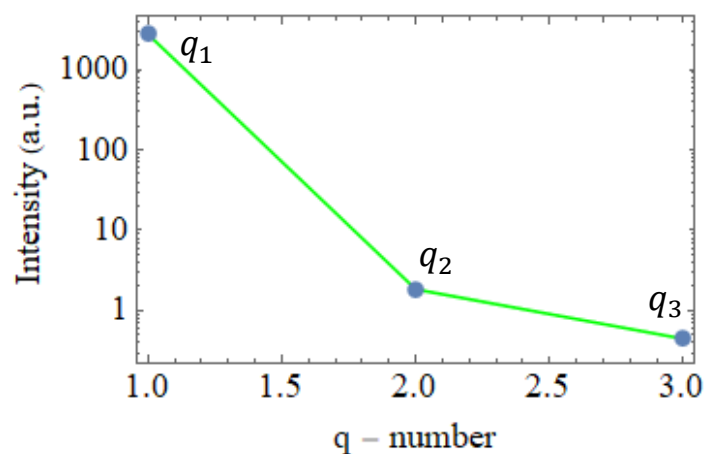


**Gráfico14-3: Intensidad de la respuesta plasmónica para diferentes momentos.**

Realizado por: Cinthia Morillo

En cuanto a la intensidad de la respuesta plasmónica que se ilustra en el Gráfico 14-3, se tiene en  $q_1$  una intensidad de 1.4 (a.u.), la misma que decae para el momento  $q_2$  con una intensidad de  $\sim 0.2$  (a.u.) y para  $q_3$  con una intensidad de  $\sim 0.1$  (a.u.)

### 3.4.5. Intensidad óptica.



**Gráfico14-4: Intensidad de la respuesta óptica para diferentes momentos.**

Realizado por: Cinthia Morillo

La intensidad óptica para cada momento incidente de la nanocinta se muestra en el Gráfico 14-3, en el que se puede ver que la intensidad de la respuesta óptica decae desde  $\sim 1000$  (a.u.) hasta  $\sim 1$  (a.u.) ya que se encuentra en escala logarítmica. Lo que quiere decir que la intensidad de la parte óptica en  $q_3$  es casi 10 veces la intensidad de la respuesta plasmónica para el mismo momento. Comprobando de esta manera que en  $q_3$  predominan las propiedades ópticas a las plasmónicas.

## CONCLUSIONES

- Las propiedades estructurales que presenta la nanocinta de plata comprende una longitud de 12.81 Å y un ancho de 5.78 Å con una separación entre nanocintas de 15Å, además se saturó con hidrógeno en los extremos tanto superior e inferior de la nanocinta para de esta forma obtener una mayor estabilidad en la estructura. Con estos valores fue posible la optimización de los parámetros en abinit como son la malla de puntos k ngkpt 60x1x1, la energía de corte ecut 25 Ha, la temperatura tsmear 0.1 y occopt 7.
- Las propiedades electrónicas fueron descritas mediante la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas de la nanocinta, las mismas que se obtuvieron a través de cálculos cuanto-mecánicos aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad, determinándose así que la mayor probabilidad de encontrar electrones se encuentra en un rango de -6eV a -3eV y que la nanocinta presenta un comportamiento metálico-conductor ya que de acuerdo a la estructura de bandas, los electrones de valencia logran atravesar el nivel de Fermi hacia la banda de conducción.
- La estructura estudiada presentó un plasmón de superficie en el momento  $q_1$  con una energía en un rango de 0.6 eV a 0.8 eV puesto que se cumple que la parte real e imaginaria convergen a cero, y debido a la presencia de electrones de valencia en la banda de conducción se concluye que la resonancia de plasmón de superficie es máxima y que por ende su frecuencia se produce en el espectro electromagnético visible. En adición a esto en el momento  $q_2$ , la parte real e imaginaria no tienden a cero pero se encuentran en un punto de igual energía que la parte plasmónica, pero de menor intensidad, determinándose de esta manera la posible presencia de un plasmón amortiguado, y finalmente para el momento  $q_3$  se tiene que la respuesta óptica y plasmónica es igual, pero la intensidad de la parte óptica ( $\sim 1$ ), es 10 veces mayor a la intensidad de la parte plasmónica ( $\sim 0.1$ ), con lo que demuestra que se ha generado únicamente excitaciones ópticas y predominan las propiedades ópticas para el momento  $q_3$ .

## RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar un estudio de nanocintas de plata con una configuración diferente en la que contenga 18 átomos de Ag en la celda unitaria para establecer una comparación con los datos presentados en esta investigación.
- Analizar la nanoestructura para el caso con dopaje y sin dopaje para que exista una amplia fuente de resultados y que puedan ser objeto de análisis entre sí.
- Hacer el cálculo de las propiedades dieléctricas considerando un nivel de fermi diferente a 0 eV así poder verificar o no la existencia de más plasmones en la nanocinta de plata.



## BIBLIOGRAFIA

**ÁVALOS, A., HAZA, A. y MORALES, P.** Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias*. vol. 7, no. 2 (2013), pp. 2-3. ISSN 1988-2688. DOI 10.5209/rev\_RCCV.2013.v7.n2.43408.

**BORJA, P.** Estudio Cuanto-Mecánico de las propiedades electrónicas y estructurales de la interacción de radón ( $^{222}\text{Rn}$ ) con grafeno (Trabajo de Titulación) (Biofísico) . S.l.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2018. pp.1

**BUSTILLOS, S.** Aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo Para el estudio de las características plasmónicas de nanocintas de grafeno (Trabajo de Titulación) (Biofísica) . S.l.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2018. pp.1

**CHEANG, C.** Ley de Moore, Nanotecnología y Nanociencias: Síntesis y modificación de nanopartículas mediante la implantación de iones. *Revista Digital Universitaria*, vol. 6, nº 7 (2005), (México) pp. 2-10. ISSN 1067-6079.

**CHHATRE, A., et.al.** Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route. *Elsevier*, vol. 404, 2012, (India) pp. 83-92. ISSN 18734359. DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.04.016.

**CRUZ, D.A., et.al.** Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: Una relación profunda. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 2011, (España) pp. 68-69. ISSN 15343111. DOI 10.1007/s11906-000-0068-1.

**GARCÍA-LLAMAS, R., GASTÉLUM, S.L. y RAMÍREZ, A.S.** Plasmónica. *Epistemos*, 2015, (México) pp. 72-82. ISSN 2007-4530.

**GARCÍA, M.** Grafeno: Biografía de un material (Tesis) (Filosofía). S.I.: Universidad Nacional de Educación a Distancia, Departamento de Historia de la Ciencia. Madrid-España. 2017. pp.13-24

**GUAYLLAS, J.L.** Estudio Teórico computacional de las propiedades estructurales y electrónicas de Grafeno y Germaneno con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad (Trabajo de Titulación) (Biofísico). S.I.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2016. pp.1, 21-22

**GUTIÉRREZ, C.** Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen?. *Contacto Nuclear*, 2013. (México) pp. 24-25.

**HARO, D.** Posible aplicación de óxido de grafeno para la remoción de plomo (Pb): Aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) (Trabajo de Titulación) (Biofísico). S.I.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2015. pp. 12-13

**MARTINEZ, F.M., ZUÑIGA G., E. y SANCHEZ LAFARGA, A.K.** Método de síntesis de nanopartículas de plata adaptable a laboratorios de docencia relacionado con la nanotecnología. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, vol. 6, no. 10 (2015), (México) pp. 3-5. ISSN 2448-5691.

**MENDOZA, G. y RODRIGUEZ, J.** La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos.*, vol. 14, 2007. pp. 161-186.

**MONTERO, M.I. y SCHULLER, I.K.** Nanoestructuras: un viaje de tres a cero dimensiones. *Real Sociedad Española de Física*, 2003. (España) pp. 35-36.

**MORALES, J., et.al.** Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta Sol-Gel a partir de nitrato de plata. *Revista Sociedad Química Perú*, vol. 75, no. 2 (2009), (Perú) pp. 177-178.

**MORÁN, J.L. y RODRÍGUEZ, J.L.** Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI. *Fondo de cultura económica, Sociedad mexicana de Física*. 2012. (México) pp. 14.

**MYROSHNYCHENKO, V., et.al.** Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 9 (2008), (España) pp. 1792-1805. ISSN 03060012. DOI 10.1039/b711486a.

**NEGELE, J.** Structure of Finite Nuclei in the Local Density Aproximation. *Physical Review C*. vol. 1, no. 4 (1969), (Unnited States of America) pp. 1260-1270.

**ORIO, M., PANTAZIS, D.A. y NEESE, F.** Density functional theory. *Photosynthesis Research*, vol. 102, no. 2-3 (2009), pp. 443-453. ISSN 0166-8595. DOI 10.1007/s11120-009-9404-8.

**PARR, R.G., et.al.** Density functional theory of atoms and molecules. *Springer*, vol 3, 1980, pp. 5-15.

**PERDEW, J.P.** Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, no. 2001, pp. 1-20. ISSN 0094243X. DOI 10.1063/1.1390175.

**ROBALINO, E.** Estudio Teórico-Computacional con la Teoría del Funcional de la Densidad de la interacción del hidrógeno molecular(H<sub>2</sub>) en grafeno y óxido de grafeno (Trabajo de Titulación) (Biofísico). S.l.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, , Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2015. pp. 8-17

**SÁNCHEZ, A.I.** Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de CdSe con aplicaciones en celdas fotovoltaicas con configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/CdSe/ZnS (Trabajo de Titulación) (Ingeniería Física). S.l.: Universidad de Guanajuato, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Guanajuato-México. 2014. pp. 1-2

**SÁNCHEZ, M.** Nanopartículas de plata: preparación, caracterización y propiedades con

aplicación en inocuidad de los alimentos (Trabajo de Titulación) (Maestría). S.l.: Universidad Nacional de Educación a Distancia. Departamento de Química Inorgánica y Química Térmica. Madrid-España. 2017. pp. 4-8

**SAVAGE, N., THOMAS, T.A. y DUNCAN, J.S.** Nanotechnology applications and implications research supported by the US Environmental Protection Agency STAR grants program. *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 9, no. 10 (2007), pp. 1046-1054. ISSN 14640325. DOI 10.1039/b704002d.

**SCHASFOORT, R.** *Handbook of surface plasmon resonance*. 2<sup>a</sup> ed. London-England: The Royal Society of Chemistry, 2013. ISBN 978-1-78801-028-3. pp. 27-58

**SCHWARZ, J., CONTESCU, C. y PUTYERA, K.** *Encyclopedia of Nanociencia and Nanotechnology, Vol.3*. New York-United States of America: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-5049-7.

**SINDONA, A., et.al.** Modeling plasmon excitations in doped or gated graphene-nanoribbon arrays. *Molecular Diversity Preservation International and Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2016, pp. 2-3.

**STEANE, A.** Quantum Computing. *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, 1998, pp. 117-173. ISSN 0034-4885. DOI 10.1088/0034-4885/61/2/002.

**TANG, Q., ZHOU, Z. y CHEN, Z.** Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations. *WIREs Comput Mol Sci*, vol. 5, 2015. pp. 360-379. DOI 10.1002/wcms.1224.

**UREÑA, G.** Estudio de nanocintas de Siliceno dopadas con hidrógeno para determinar las respuestas ópticas y plasmónicas en la frecuencia de Terahertz a UV-VIS (Trabajo de Titulación) (Biofísico). S.l.: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Riobamba-Ecuador. 2018. pp. 1

**VACACELA, C.** Plasmon phenomena in graphene related and beyond graphene materials: a time dependent density functional theory approach (Trabajo de Titulación) (Doctorado). S.l.: Università Degli Studio Della Calabria. Departamento de Física, Escuela de Doctorado. Calabria-Italia. 2017. pp. 3-5, 14

**VALLEJO, S.S.** Síntesis de nanopartículas plata-sílice a través de un método organometálico (Trabajo de Titulación) (Maestría). S.l.: Universidad de la Rioja. Facultad de Ciencias, Escuela de Quíimica. 2012. pp. 16

**VANKAR, P.S. y SHUKLA, D.** Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric. *Applied Nanoscience*, vol. 2, no. 2 (2012), pp. 163-168. ISSN 2190-5509. DOI 10.1007/s13204-011-0051-y.

**XIA, Y. y CAMPBELL, D.J.** Plasmons: Why Should We Care? *Journal of Chemical Education*, vol. 84, no. 1 (2007), pp. 91. ISSN 0021-9584. DOI 10.1021/ed084p91.

## ANEXOS

### Anexo A: Input para el cálculo de la densidad de estados.

```
#densidad electronica
##Unit cell definition
Acell 1.0 52.56687270988724 28.34590316661533
rprim 16.383932030303658 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.445 0.000000000 0.000000000
        2.89 2.502813417 0.000000000
        1.445 5.005626834 0.000000000
        -1.445 5.005626834 0.000000000
        -2.89 2.502813417 0.000000000
        -1.445 0.000000000 0.000000000
        0.000 2.502813417 0.000000000
        -2.89 -2.502813417 0.000000000
        -1.445 -5.005626834 0.000000000
        1.445 -5.005626834 0.000000000
        2.89 -2.502813417 0.000000000
        0.000 -2.502813417 0.000000000
        2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 -6.408587988 0.000000000
        2.255 -6.408587988 0.000000000

##Atom(s) information fixed
ntypat 2
znucl 47 1
natom 16
##Functional fixed
ixc 1
##Optimizing parameters
occopt 7
tsmear 0.1
ecut 25
ngkpt 60 1 1
##RAM control
#mkmem 0
##Gamma centered fixed
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
##Symmetry kptopt =1 (sym); kptopt=3 (non-sym)
kptopt 3
##Additional fixed settigns; IMPORTANT
toldfe 1.0e-11
nstep 1000
diemac 100000.0
prtwf 0
prtdos 1
```

## Anexo B: Input para el cálculo de la estructura de bandas.

```
#ndtset
#densidad electronica
##Unit cell definition
acell 1.0 52.56687270988724 28.34590316661533
rprim 16.383932030303658 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0
typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.445 0.000000000 0.000000000
        2.89 2.502813417 0.000000000
        1.445 5.005626834 0.000000000
        -1.445 5.005626834 0.000000000
        -2.89 2.502813417 0.000000000
        -1.445 0.000000000 0.000000000
        0.000 2.502813417 0.000000000
        -2.89 -2.502813417 0.000000000
        -1.445 -5.005626834 0.000000000
        1.445 -5.005626834 0.000000000
        2.89 -2.502813417 0.000000000
        0.000 -2.502813417 0.000000000
        2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 -6.408587988 0.000000000
        2.255 -6.408587988 0.000000000

##Atom(s) information fixed
ntypat 2
znucl 47 1
natom 16
occopt 7
tsmear 0.1
ecut 25
nstep 1000
diemac 100000.0
# k space
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
iscf -2
nband 100
tolwfr 1.0e-10
getden -1
kptopt -1
prtden 1

prteig 1
prtvol 3
kptbounds 0 0 0
1 0 0
ndivk 100
enunit 1
```

## Anexo C: Input para el cálculo de de Khon-Sham

```
#Definition of the unit cell
acell 1.0 52.56687270988724 28.34590316661533

chksymbreak 0
rprim 16.383932030303658 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0

ntypat 2
znucl 47 1

# funzionale di scambio 1 11
ixc 1
natom 16

typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2
xangst 1.445 0.000000000 0.000000000
        2.89 2.502813417 0.000000000
        1.445 5.005626834 0.000000000
        -1.445 5.005626834 0.000000000
        -2.89 2.502813417 0.000000000
        -1.445 0.000000000 0.000000000
        0.000 2.502813417 0.000000000
        -2.89 -2.502813417 0.000000000
        -1.445 -5.005626834 0.000000000
        1.445 -5.005626834 0.000000000
        2.89 -2.502813417 0.000000000
        0.000 -2.502813417 0.000000000
        2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 6.408587988 0.000000000
        -2.255 -6.408587988 0.000000000
        2.255 -6.408587988 0.000000000

occopt 7
tsmear 0.1

ecut 25

mkmem 0
#chkprim 0

nstep 1000
diemac 100000.0

kssform 3
npwkss 15000

# shift spazio k
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0

iscf -2
```



```
nband 80
nbandkss 80

#istwfk *1
tolwfr 1.0d-10
getden -1

#prtden 1
prteig 1
prtwf 0
prtvol 3

enunit 1
kptopt 3
ngkpt 180 1 1
```

## Anexo D: Cálculo de la respuesta óptica y plasmónica.

```
0          : KLAH (Integer)      0 - no symmetry (full bz),  1
- User defined symmetry with the SYM file
0          : WKP (Integer)      Weight of the sampled k-point
(If WKP=0 the bzsum is performed on the the full BZ (the program
stops if does'n find the requested k-points); if WKP>0 the sum
is -performed on a restricted region (the program skips the k-
point that are not found), an additional 1/WKP weight is added
to the BZsum. WKP should be the actual number of kpoints in the
Full BZ, that is mtz*mty*mtz
1          : KIN (Integer)      First q point to calculate (in
the list below)
3          : KPMX (Integer)     Last q point to calculate (in
the list below)
0.00      : HA (Real*8)        First energy point (eV)
5.00      : HB (Real*8)        Last energy point (eV)
4001      : NW (Integer)       Number of division energy
interval
0.02      : DA1 (Real*8)       Damping in eV (eta) (0.025
should be always ok!)
147       : NLQ (Integer)      Dimension of array for chi0
(number of G in chi0)
3         : NDIM (Integer)     basis for Xi_0 matrix  various
options
1         : NBS (Integer)      First band index included in
the calculation (No check on this value, make sure to include at
least 1 occupied band)
0         : NBF (Integer)      Last band index included in the
calculation (Must be NBF>NBS; if NBF=0 then NBF=NBND is used. No
check on the occupations though)
Ag111180  : FOUN (Char*10)     (input) KSS-file converted
using the kss_conversion.F90 program
600001    : FNOMR (Char*6)     output file name for chi0
format: Is a string bur must be a number (if 00---- chi0 is not
written to file) (if 01---- / 39---- chi0 formatted text file
with Re(chi0) and Im(chi0)) (if 40---- / 79---- chi0 formatted
file with Re(chi0) and Im(chi0) in Dirac Delta format before the
H-transform) (if 80---- / 99---- chi0 same as 40-79 but
unformatted)
sym.in    : FSYM (Char*10)     Filename for thej symmetry
300.      : TEL (Real*8)       Value of the temperature in
Kelvin for the Fermi Dirac occupations
1         : NEFER (Integer)    Number of doping levels used to
calculate the chi0 (remember to add the correct number of
entries afterwards) MAXIMUM 9
0.0       : EFERM_EV (Real*8(NEFER)) Fermi level position (in
eV), used for doping. (0.0 for undoped calculations) The next
NEFER have the same meaning (0.0,0.1,0.2,0.4)
1  0  0
90  0  0
180 0  0
```