



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA
DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO PARA EL ESTUDIO DE
LAS CARACTERÍSTICAS PLASMÓNICAS DE NANO CINTAS DE
GRAFENO.**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de investigación

Presentado para optar por el grado académico de:

BIOFÍSICA

AUTORA: Sara Samanta Bustillos Buenaño

TUTOR: Dr. Cristian Vacacela Gómez

Riobamba-Ecuador

2018

© 2018, Sara Samanta Bustillos Buenaño

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
CARRERA DE BIOFÍSICA

El tribunal del Trabajo de titulación certifica que: El Proyecto de Investigación: APLICACIÓN DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO PARA EL ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS PLASMÓNICAS DE NANO CINTAS DE GRAFENO, de responsabilidad de la Srta. SARA SAMANTA BUSTILLOS BUENAÑO, ha sido minuciosamente revisado por los miembros del Tribunal, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dr. Cristian Vacacela G.
**DIRECTOR DEL TRABAJO
DE TITULACIÓN**

Dr. Richard Pachacama C.
MIEMBRO DEL TRIBUNAL

“Yo Sara Samanta Bustillos Buenaño, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos provenientes de otra fuente que constan en el documento están debidamente citados y referenciados.

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Sara Samanta Bustillos Buenaño

050356741-4

DEDICATORIA

En primer lugar quiero darle gracias a Dios por haberme dado la fuerza y el coraje para alcanzar un escalón más de los muchos que me quedan por delante. A mis padres José y Norma por ser la raíz de todo y la fuerza que me ha sostenido a lo largo del camino. A mi hermana Josselyn por impulsarme a seguir sin mirar atrás, por estar siempre a pesar de todo. A mis abuelitos Jorge y Trine, y mi tía Eloísa que con su cariño y enseñanzas han hecho de mí la mujer que soy ahora. A mis amigos por creer en mí, por alegrar mis días y por brindarme su apoyo incondicional.

Sara.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar quiero expresarle mi eterno agradecimiento al Dr. Cristian Vacacela que con su infinita paciencia, dedicación y el aporte de sus valiosos conocimientos hizo posible la realización de mi Trabajo de titulación, de igual manera al Dr. Richard Pachacama por su apoyo y la contribución de importantes ideas a lo largo de este proceso.

También quiero agradecer a todos los docentes de la carrera de Biofísica de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por haber sido el pilar fundamental para mi formación profesional.

Sara

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPITULO I	
1 MARCO REFERENCIAL	3
1.1 Identificación del Problema.....	3
1.2 Formulación del Problema	3
1.3 Justificación	4
1.4 Antecedentes	5
1.5 Objetivos.....	6
<i>1.5.1 Objetivo General.....</i>	<i>6</i>
<i>1.5.2 Objetivos Específicos</i>	<i>6</i>
CAPITULO II	
2 MARCO TEÓRICO	7
2.1 Materiales Basados en Carbono.....	7
2.2 El Carbono.....	7
<i>2.2.1 Hibridaciones del Carbono</i>	<i>7</i>
<i>2.2.2 Formas Alotrópicas del Carbono</i>	<i>8</i>
2.3 El Grafeno.....	11
<i>2.3.1 Estructura del grafeno</i>	<i>11</i>
<i>2.3.2 Propiedades del Grafeno</i>	<i>12</i>
2.4 Nanocintas de Grafeno (GNRs).....	13
1.6 Descripción cuántica del sistema.....	15
<i>2.5.1 La Aproximación de Born –Oppenheimer</i>	<i>16</i>
2.6 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).....	18

2.6.1	<i>Teoremas de Hohenberg y Khon</i>	18
2.6.2	<i>Método de Khon-Sham</i>	19
2.6.3	<i>Aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación: LDA y GGA</i>	20
2.7.	Ejecución del formalismo DFT	21
2.7.1	<i>Expansión de Ondas Planas</i>	21
2.7.2	<i>Pseudopotenciales</i>	23
2.8	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD DFT) + Aproximación de Fase Aleatoria (RPA)	24
 CAPITULO III		
3	METODOLOGÍA Y MODELOS	27
3.1	Elección de la celda Unitaria	27
3.2	Cálculo de los vectores primitivos ortogonales	27
3.3	Construcción de Modelos Moleculares	28
3.4	Detalles Computacionales	29
3.4.1	<i>Cálculo de Propiedades electrónicas en el estado fundamental.</i>	29
3.4.2	<i>Cálculo de Respuestas Dieléctricas y Respuestas plasmónicas</i>	31
 CAPITULO IV		
4	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	33
4.1	Cálculos de las Propiedades Electrónicas en el Estado Fundamental	33
4.2	Calculo de las Propiedades Dieléctricas y Respuestas Plasmónicas	38
4.2.1	<i>Cálculos a Alta Energía (> 20eV)</i>	38
4.2.2	<i>Cálculos a Baja Energía (> 4eV)</i>	41
4.2.2.1	<i>Efecto de la Temperatura- Condiciones Intrínsecas</i>	42
4.2.2.2	<i>Efecto del dopaje-Condicionas Extrínsecas</i>	54
CONCLUSIONES		68
RECOMENDACIONES		70

BIBLIOGRAFIA

ANEXOS

INDICE DE TABLAS

Tabla 1-3: Coordenadas de los vectores primitivos ortogonales usados para generar los tres arreglos planares de nano cintas de grafeno.	28
Tabla 2-3: Valores del parámetro Acell, que determinan la anchura de cada uno de los arreglos planares de nanocintas.	28
Tabla 3- 3: Número de bandas y puntos k, utilizados para el cálculo del estado fundamental..	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Estructura molecular del grafito.	9
Figura 2-2: Estructura molecular del Diamante.....	9
Figura 3-2: Estructura molecular de un fullereno	10
Figura 4-2: Estructura de un Nanotubo de Carbono	11
Figura 5-2: (Izquierda) Celda unitaria primitiva del grafeno y su zona de Brillouin (Derecha), los puntos K y K' representan a los puntos de Dirac	12
Figura 6-2: Variación del band gap en función de la anchura de AGNRs (w_a) obtenidas a partir de cálculos TB y Aproximación de Densidad Local (LDA).....	14
Figura 7-2: Comparación de la Función de onda del Potencial de Coulomb en el núcleo atómico (línea azul) y el pseudopotencial elegido (línea roja).....	23

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3: Celdas unitarias para 5AGNR, 7AGNR Y 9AGNR cuya anchura (w) está definida por el número de líneas de dímero N para cada caso.	27
Gráfico 2-3: Estructuras moleculares de 5AGNR, 7AGNR y 9AGNR, en la figura se especifican su familia, anchuras, las longitudes de enlace y ángulos entre cada uno de sus átomos.	29
Gráfico 3- 3: Distancias interplanares entre cada una de las réplicas.....	31
Gráfico 1-4: Estructura de bandas de 5AGNR en el estado fundamental.....	34
Gráfico 2-4 Densidad de Estados de 5AGNR en el estado fundamental.....	35
Gráfico 3-4: Estructura de bandas de 7AGNR en el estado fundamental.....	35
Gráfico 4-4: Densidad de Estados de 7AGNR en el estado fundamental.....	36
Gráfico 5-4 Estructura de bandas de 9AGNR en el estado fundamental.....	37
Gráfico 6-4: Densidad de estados de 9AGNR en el estado fundamental.....	37
Gráfico 7-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR (Derecha).Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).	39
Gráfico 8-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR (Derecha).Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).	40
Gráfico 9-4 Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR (Derecha).Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).	41
Gráfico 10-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 5AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.	43
Gráfico 4 11: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 300K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).....	44
Gráfico 12-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 500K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).....	45
Gráfico 13-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 700K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).....	45
Gráfico 14-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 900K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).....	46
Gráfico 15-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 7AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.	47
Gráfico 16-4: Estructura de bandas de 7AGNR en el estado fundamental	47
Gráfico 17-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR a 300K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	48

Gráfico 18-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR a 500K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	49
Gráfico 19-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR a 700K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	49
Gráfico 20-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR a 900K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	50
Gráfico 21-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 9AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.	51
Gráfico 22-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 300K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	52
Gráfico 23-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 500K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	52
Gráfico 4 24: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 700K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	53
Gráfico 25-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 900K (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	54
Gráfico 26-4: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 5AGNR por el dopaje.....	55
Gráfico 27-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta EF=-0.2eV$. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	56
Gráfico 28-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta EF=0.2eV$. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	57
Gráfico 29-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta EF= 0.3eV$. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	58
Gráfico 30-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta EF=-0.4eV$. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	58
Gráfico 31-4: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 7AGNR por el dopaje.....	59
Gráfico 32-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta EF=-0.8eV$. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	60

Gráfico 33-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta EF = -0.8$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	61
Gráfico 34-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta EF = -0.9$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	61
Gráfico 35-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta EF = 1$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	62
Gráfico 4 36: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 9AGNR por el dopaje.	63
Gráfico 37-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta EF = 0.4$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	64
Gráfico 38-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta EF = -0.4$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	65
Gráfico 39-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta EF = 0.5$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	66
Gráfico 40-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta EF = -0.7$ eV. (Derecha). Partes Real $Re \in M$ e Imaginaria ($Im \in M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).	66

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo A. Input para el cálculo de densidades de estado de 5AGNR

Anexo B. Input para el cálculo de Estructura de Bandas de 5AGNR

Anexo C. Input para el cálculo de la Estructura de Khon-Sham de 5AGNR

Anexo D. Input para el cálculo de la Respuesta Dieléctrica de 5AGNR.

Anexo D.1 Input para el cálculo de la Respuesta Dieléctrica de 5AGNR.

LISTA DE ABREVIATURAS

eV	Electronvoltio
E_{LOSS}	Función de Pérdida de Energía
AGNR	Nanocinta de Grafeno con quiralidad Armchair
ZGNR	Nanocinta de Grafeno con quiralidad Zigzag
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
TD DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo
LDA	Aproximación de Densidad Local
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado
RPA	Aproximación en Fase Aleatoria
Δ_{BG}	Valor del Band gap
W_a	Anchura de la Nanocinta de grafeno
$\rho(r)$	Densidad electronica
$v_{\text{ext}}(r)$	Potencial Externo
E_{xc}	Potencial de intercambio y correlación
BZ	Zona de Brillouin
E_{cut}	Corte de Energía
Å	Angstroms
DOS	Densidad de estados
$\text{Re } \epsilon^{\text{M}}$	Parte Real de la Permitividad Macroscópica
$\text{Im } \epsilon^{\text{M}}$	Parte Imaginaria de la Permitividad Macroscópica
ΔE_{F}	Energía del Nivel de Fermi

RESUMEN

El carácter plasmónico de nanocintas de grafeno de las familias 3p, 3p+1 y 3p+2, fue investigado con la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo y la Aproximación en Fase Aleatoria, este carácter se simuló por la incidencia de un haz de radiación a energías por debajo de los 20 eV, con un momentum q inferior a $3.252 \times 10^{-3} \text{ Bohr}^{-1}$ tanto en condiciones intrínsecas, es decir analizando el efecto que provoca el aumento de la temperatura de 300K a 900K y en condiciones extrínsecas, estudiando la influencia del dopaje, este efecto se analizó modificando la energía el valor de la del Nivel de Fermi. El análisis de la función de pérdida de energía (E_{LOSS}) se hizo a base de las fluctuaciones de densidad de carga inducidas, es decir tomando en cuenta las resonancias de plasmón y dispersiones correspondientes, que se produjeron en la región de impulso de energía investigada cuando el haz de radiación incidió. Observándose así que a energías mayores a 2.5eV, tuvieron lugar dos excitaciones de plasmón análogas a las excitaciones π y $\sigma - \pi$ del grafeno monocapa a 3eV y 13 eV respectivamente. A energías menores a 2eV se observó que se generaron dos excitaciones conocidas como excitaciones interbanda e intrabanda cuya intensidad y activación dependió del valor de la temperatura y el dopaje aplicado en cada caso. Concluyéndose que la detección de plasmones genuinos tuvo lugar únicamente en los casos en los que el dopaje estuvo presente (condiciones extrínsecas).

Palabras clave: <BIOFISICA> <MECÁNICA CUÁNTICA> <PLASMÓNICA> <TEORÍA DEL FUNCIONAL DE DENSIDAD (DFT)> <NANOCINTAS> <TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO (TD DFT)> <GRAFENO>

ABSTRACT

This research was about the study of Graphene nanoribbon plasmonic character from 3p, 3p+1, and 3p+2 group, it was researched with the Time-dependent density functional theory (TD DFT) and the random phase approximation (RPA). This character was simulated due to the incidence of a radiation beam with energy under 20 eV with a momentum which under $3.252 \times 10^{-3} \text{ Bohr}^{-1}$ was simulated in two conditions. Intrinsic, which analyzed the effect caused by the increase of temperature from 300K to 900K; in extrinsic conditions, the doping influence was studied; this effect was analyzed modifying the energy value of Fermi level. The energy loss function analysis (ELOSS) was based on the fluctuations of induced charge density, it is to say that Plasmon resonance were taken into account as well as the corresponding dispersions occurring in the energy-momentum region when the radiation beam had incidence. At energies higher than 2.5 eV, two analog Plasmon structures at $\pi \gamma \sigma - \pi$ monolayer graphene structures at 3eV and 13 e V respectively. At energies lower than 2eV, it was possible to observe the generation of two structures known as interband and intraband, their intensity and activation was up to the temperature value and doping applied in each one of the cases. It was concluded that the detection of genuine plasmons took place only in the extrinsic case.

Key words: <BIOPHYSICS>, <QUANTUM MECHANICS>, <PLASMONIC>, < DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)>, <NANORIBBONS>, <GRAPHENE>, <TIME-DEPENDENT DENSITY FUNCTIONAL THEORY (TD DFT)>

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, materiales nano estructurados basados en carbono como el grafeno y sus derivados, han llamado mucho la atención de la comunidad científica por su peculiar estructura electrónica surgiendo como materiales prometedores para la construcción de dispositivos a nano escala y otras invenciones en ciencia de materiales (Smotlacha, 2016, pág. 1). El interés en estos materiales especialmente en el campo de la nanoplasmónica radica en los peculiares efectos ópticos (que se producen más allá del límite de difracción de la luz), cuando incide sobre ellos un haz de luz o radiación electromagnética.

La ciencia que se encarga del estudio de estos efectos es la nanoplasmónica que es, en pocas palabras, el estudio de los fenómenos ópticos (control y monitoreo de la localización de la energía óptica) en superficies metálicas a nanoescala (tamaños entre 2 y 20 nm). Aunque esta ciencia ya se ha utilizado en la antigüedad, solo ahora sus principios se han entendido lo suficientemente bien a nivel físico como para que podamos beneficiarnos ampliamente de este conocimiento en campos como la biomedicina o electrónica (Marin, 2012, pág. 3).

Además la posibilidad de controlar las propiedades de la luz con precisión a escalas tan pequeñas mediante el acoplamiento de campos electromagnéticos a la oscilación de electrones libres en metales (plasmones) ha impulsado a la nanoplasmónica a pasos agigantados durante las últimas dos décadas (Group, 2016, pág. 1).

Para entender esto de mejor manera, definiremos un plasmón como una oscilación colectiva y cuantizada de los electrones valencia, cuando un haz de luz incide sobre una superficie metálica, por lo que un plasmón desempeña un papel fundamental en las respuestas dinámicas de un sistema electrónico (Long Ju, 2011, pág. 1).

En este caso la componente eléctrica del haz es la que se encarga de desplazar periódicamente a los electrones por la atracción y repulsión de cargas, mientras que la componente magnética cambia la dirección del espín de dichos electrones.

La frecuencia de oscilación de esta nube electrónica depende principalmente de la composición atómica, el tamaño y la forma del nanomaterial, además dependerá también de las fuerzas de restitución y la masa efectiva del electrón (Stockman, 2011, pág. 40).

Recientemente, se ha reportado que las nanocintas de grafeno presentan una respuesta plasmónica mejorada debido a que el tamaño de su band gap es geoméricamente manipulable (Vacacela Gómez C. , 2016, págs. 116801-1) .

Además estas características mejoradas se han confirmado experimentalmente a través de la detección de un plasmón de borde (interbanda) y un plasmón de superficie (interbanda) en nanocintas de grafeno de 100-500 nm con el uso de técnicas de imagen nanoinfrarroja (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 38).

Por lo que el interés tecnológico de los plasmones radica en sus atractivas características, debido a su capacidad para producir un gran confinamiento y mejora del campo óptico además de poseer una extraordinaria respuesta electro-óptica lo que permite manipularlos espacial y espectralmente a través de gating electrónico. Debido a esto las propiedades plasmónicas del grafeno y sus derivados han generado grandes expectativas para su aplicación en campos tan diversos como la modulación de la luz, la óptica no lineal, procesamiento de señales entre muchas otras (Silveiro, 2015, pág. 1).

CAPITULO I

1 MARCO REFERENCIAL

1.1 Identificación del Problema

El creciente desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha provocado una reducción cada vez más notoria en el tamaño de dispositivos electrónicos y sus componentes, este proceso de miniaturización fue predicho por G.E. Moore en 1965, afirmando que la densidad de transistores por pulgada en un circuito integrado se duplicaría cada año, más tarde en 1975 modificó su propia afirmación diciendo que cada 18 meses, el tamaño de un transistor se reducirá casi a la mitad para caber en un mismo espacio (Cheang, 2005, págs. 3-4).

Si bien ésta afirmación se ha cumplido hasta el día de hoy, la miniaturización de dispositivos electrónicos en un futuro traerá consigo problemas, y entender o explicar los procesos básicos que se dan en ellos a una escala tan reducida través de la física tradicional se volverá un tanto complejo. Por lo que surge la necesidad de buscar nuevos materiales para la fabricación de dispositivos a pequeña escala sin que éstos presenten limitantes al disminuir más y más su tamaño, como el aumento descontrolado de la temperatura, efectos cuánticos, costos excesivos entre otros.

1.2 Formulación del Problema

¿Como influye la temperatura y el dopaje en las características plasmónicas de nanocintas de grafeno con quiralidad Armchair de las familias $3p$, $3p+1$ y $3p+2$?

1.3 Justificación

Los materiales de baja dimensión por sus asombrosas características y propiedades se han convertido en uno de los campos más atractivos de la ciencia de materiales e investigación actual. Uno de los materiales que más ha acaparado la atención es el grafeno, que consiste en una red hexagonal de átomos de carbono cuyo espesor es de un solo átomo y sus asombrosas propiedades han hecho que su aplicabilidad sea extraordinariamente amplia (Rodríguez, 2017, pág. 18).

Debido a su peculiar estructura electrónica el grafeno es un caso especial de semimetal ya que posee un gap cero como los metales, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula como ocurre en los semiconductores. Por otro lado su estructura electrónica de bandas presenta una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías, lo que lo convierte en un sistema bidimensional en el que los electrones se comportan como Fermiones de Dirac sin masa (Solís, 2011, pág. 9). Es decir los electrones pueden saltar de un nivel energético a otro fácilmente y a altas velocidades lo que no resulta del todo conveniente para la fabricación de dispositivos electrónicos.

Es por esta razón que se ha incursionado en el estudio de otras estructuras basadas en grafeno que permitan la abertura de un band gap para poder ser aplicables en la electrónica

Este es el caso de las Nanocintas de Grafeno con quiralidad Armchair (AGNRs) por sus siglas en inglés, que además de preservar todas las características fenomenales del grafeno, pueden comportarse como semimetales o semiconductores dependiendo de su anchura (Santos, 2012, pág. 65).

Estudios recientes han demostrado que las nanocintas de grafeno presentan una respuesta plasmónica mejorada en comparación al grafeno monocapa (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 37) por lo que es importante estudiar éste y otros nanomateriales a nivel físico fundamental a través de teorías de la mecánica cuántica y herramientas computacionales como en la presente investigación, para conocer de manera exacta sus características y posteriormente poder aplicarlas en la generación de nuevas tecnologías.

1.4 Antecedentes

A inicios del siglo XX, específicamente en 1902 *R.W. Wood* reporta por primera vez la observación de la excitación de un plasmón de superficie. Estas observaciones consistían en la ausencia de algún color proveniente de una fuente de luz blanca después de haber incidido sobre una superficie metálica en forma de rejilla de difracción. Esta ausencia de color fue nombrada anomalía de Wood, ya que no se conocía su relación con la excitación de los Plasmones de Superficie (Llamas, 2015, pág. 79).

Las contribuciones más importantes de la plasmónica vienen desde que *Gustav Mie* en 1908 publica su famoso trabajo sobre la simulación de los efectos de color conectados con partículas de oro coloidales. En este artículo él da un primer esquema de cómo calcular la dispersión de la luz por partículas esféricas pequeñas usando la teoría electromagnética de Maxwell. Con sus primeros cálculos consigue explicar el color de los coloides de oro cambiando con el diámetro de las esferas de oro, que más tarde se interpretó en términos de resonancias de plasmón de superficie (Horvath, 2009, pág. 787).

En 1957 *Ritchie* observa una pérdida de energía en electrones de superficies delgadas, mostrando que los modos plasmónicos pueden existir cerca de superficies metálicas (R.Ritchie, 1957).

En 1968 *Adreas Otto, Erich Kretschman y Heinz Raether* demuestran por primera vez la excitación óptica de plasmones superficiales en superficies metálicas, usando métodos accesibles para que puedan llevarse a cabo en laboratorios sin la necesidad de equipos sofisticados (Otto, 1968, págs. 398-410). Años más tarde en 2004 *Geim y Novoselov* logran obtener por primera vez grafeno en estado libre, a través de exfoliación micro mecánica de grafito. (Rodríguez, 2017, pág. 19).

En 2011, *Jong Lu et al.* Exploran experimentalmente las excitaciones plasmónicas en microcintas de grafeno, demostrando que las resonancias de plasmón en el grafeno pueden ser y sintonizadas en el rango de frecuencias de los Terahertz con la manipulación de parámetros como la anchura de la microcinta y el dopaje (Long Ju, 2011, págs. 1-5).

En 2015, *Tang, Zhou & Chen* presentan los recientes avances computacionales para el descubrimiento y estudio de propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas intrínsecas de materiales bidimensionales como el grafeno usando herramientas computacionales y la Teoría del Funcional de la Densidad principalmente (Quin Tang, 2015, pág. 360).

En 2015 y 2016 en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, en la Escuela de Física y Matemática se llevaron a cabo tres estudios fundamentados en la Teoría del Funcional de la Densidad:

- i. Posible aplicación del Óxido de Grafeno para la remoción de Plomo (PB): aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT), (Fernández, 2015)
- ii. Estudio teórico-computacional con la teoría del funcional de la densidad de la interacción del hidrógeno molecular (H_2) en grafeno y óxido de grafeno (Robalino, 2015)
- iii. Estudio Teórico computacional de las propiedades estructurales y electrónicas de Grafeno y Germaneno con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad. (Guayllas, 2016)

En 2017 Cristian Vacacela, Michelle Pizarra et al. Reportan un estudio acerca de plasmones sintonizables en matrices planas regulares de nanocintas de grafeno con quiralidad Armchair mostrando que estas estructuras se caracterizan por dos plasmones energías menores a 2 eV conocidos como plasmones de borde o de superficie , y a energías mayores a 2 eV presentan otras dos resonancias análogas a los plasmones π y $\pi - \sigma$ presentes en el grafeno (Vacacela, 2017, pág. 181).

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

- Estudiar las características plasmónicas de nano cintas de Grafeno, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad dependiente del tiempo

1.5.2 Objetivos Específicos

- Realizar cálculos cuanto-mecánicos con la teoría del funcional de la densidad (DFT) a nivel de la aproximación de densidad local (LDA) en el estado fundamental.
- Explorar las propiedades estructurales y electrónicas de nanocintas de grafeno con quiralidad Armchair de las familias $3p$, $3p+1$ y $3p+2$ con variaciones en su anchura.
- Estudiar las excitaciones colectivas o respuestas plasmónicas producidas en esta clase de nanocintas de grafeno en función del dopaje y la temperatura

CAPITULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales Basados en Carbono

2.2 El Carbono

El carbono de símbolo C y número atómico (z) igual a 6, es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza estando presente en casi todas las formas de vida conocidas debido a que constituye una parte fundamental en la química de los principales procesos biológicos que se dan en los seres vivos (Solís, 2011, pág. 3).

Una de sus principales características es que puede enlazarse con otros átomos de carbono u otros elementos para dar lugar a una infinidad de compuestos químicos debido a su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) con dos electrones en su capa interna y dos electrones en su capa externa (Guayllas, 2016, pág. 1).

2.2.1 Hibridaciones del Carbono

El carbono presenta tres tipos de hibridaciones o combinaciones de orbitales moleculares puros, que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos (Tascón, 2007, pág. 151).

- Hibridación sp

En este tipo de hibridación se combinan un orbital s y un orbital p para formar dos orbitales híbridos dispuestos en forma lineal en un ángulo de 180° , por lo que un átomo de carbono está unido a otro por un enlace triple y unido a un segundo átomo por un enlace simple. (Guayllas, 2016, pág. 1)

- Hibridación sp^2

La hibridación sp^2 se da por la combinación de un orbital 2s y dos orbitales 2p, dando lugar a tres orbitales híbridos sp^2 en un ángulo de 120° uno respecto a otro. En este caso un átomo de

carbono está unido por un enlace doble a otro átomo, y unido a un segundo por un enlace simple formando una estructura hexagonal, similar a un panal de abejas. (Guayllas, 2016, pág. 1)

- Hibridación sp^3

En este caso se combinan un orbital 2s con tres orbitales 2p, en ángulos contiguos de 109.5° formando cuatro nuevos orbitales moleculares híbridos. (Guayllas, 2016, pág. 1).

La tetra valencia característica del átomo de carbono puede explicarse a través de este tipo de hibridación ya que cada uno de los cuatro orbitales híbridos formados puede enlazarse con otro átomo de carbono.

2.2.2 Formas Alotrópicas del Carbono

Un elemento presenta alotropía cuando sus átomos puede agruparse en diversas estructuras moleculares o las moléculas pueden agruparse de distinta manera en un sólido (Alcañiz, 2013, pág. 77).

El átomo de carbono aislado posee una vida media muy corta por lo que tiende a estabilizarse en una variedad de configuraciones multiatómicas con diferentes configuraciones moleculares a las que se denomina formas alotrópicas, la variedad en el ordenamiento espacial de éstos átomos en sus distintos alótropos se deriva principalmente de los tres tipos posibles de hibridación que presenta el carbono. Así se conocen más de 40 formas entre amorfas y cristalinas (Solís, 2011, pág. 5).

- **Grafito**

El grafito es otra forma alotrópica del elemento carbono, consistente en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano. Los grafenos se unen entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace de tipo metálico de muy baja energía (del orden de magnitud de las fuerzas de van der Waals) (Tascón, 2007, págs. 151-152) . Como se puede observar en la Figura 1-2

La distancia interatómica en mono cristales de grafito es de 1.42 \AA y la distancia entre planos consecutivos es de 3.354 \AA (Tuinstra, 1970, pág. 1127).

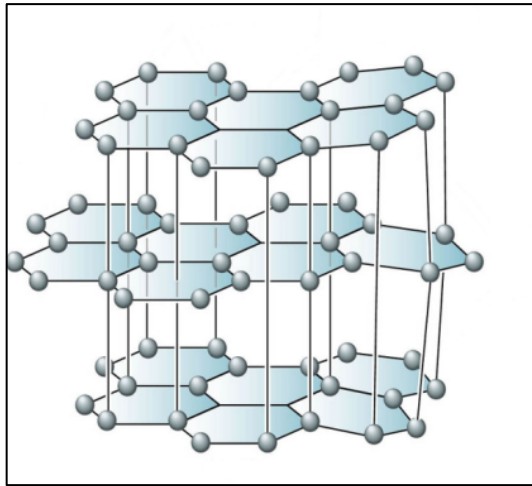


Figura 1-2: Estructura molecular del grafito.

Fuente: <http://marianamoradoquimica.blogspot.com/2013/04/propiedades-fisicas-del-carbono.html>

- **Diamante**

El diamante es uno de los materiales con mayor dureza de la naturaleza debido a su estructura cristalina tetrahédrica extremadamente rígida constituida por átomos de carbono con hibridación sp^3 cuya distancia interatómica es de 1.52 \AA (Kittel, 1997, págs. 22-23), como se puede ver en la Figura 2-2.

Los diamantes se forman cuando el carbono es sometido a condiciones de altísimas temperaturas y presiones, este proceso puede llevarse a cabo de forma natural o artificial.

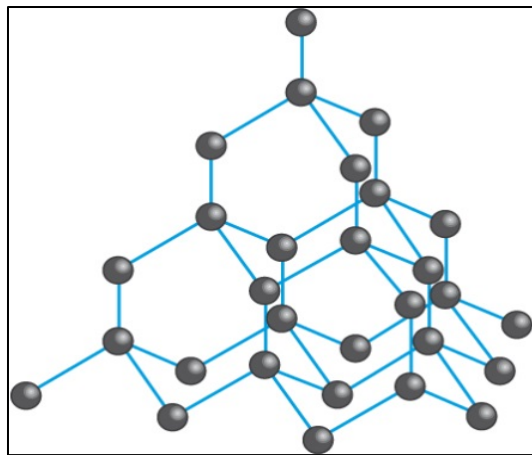


Figura 2-2: Estructura molecular del Diamante.

Fuente: <https://socratic.org/questions/what-is-the-chemical-formula-to-a-diamond>

- **Fullerenos**

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas. Como puede observarse en la Figura 2-3. El fullereno más común es el C_{60} (60 átomos de carbono) con un diámetro de 0.7 nm, aunque también se han encontrado C_{76} , C_{100} etc. (Maubert, 2009, pág. 4)

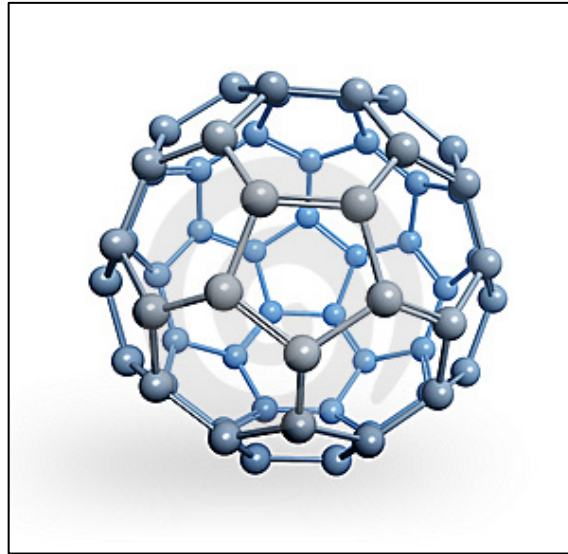


Figura 3-2: Estructura molecular de un fullereno

Fuente: <https://www.emaze.com/@AFTQOTZL/Presentation-Name>

- **Nanotubos de carbono**

Un Nanotubo de carbono es una nanoestructura cilíndrica compuesta por una o varias capas de grafeno enrolladas, las cuales están formadas por múltiples anillos de átomos de carbono perfectamente estructurados (figura 4-2).

Su tamaño varía desde un diámetro de unos pocos nanómetros y puede medir varios milímetros de largo. Los enlaces químicos que unen a los átomos de carbono en los NTC son uniones sp^2 , similares a las del grafito, y bajo altas presiones los NTC pueden fusionarse modificando algunos enlaces a tipo sp^3 confiriéndole fuerza y longitud ilimitada (Montes, 2009, pág. 2)

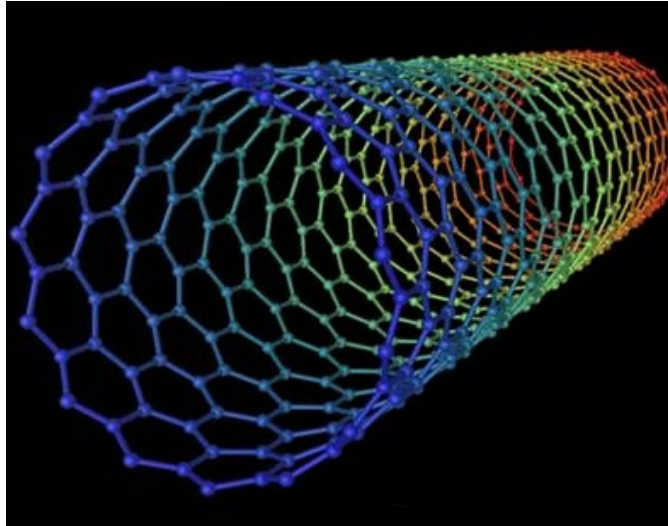


Figura 4-2: Estructura de un Nanotubo de Carbono

Fuente: <http://cienciaypresencia.blogspot.com/2013/11/el-carbon-y-la-ciencia-del-carbon-ii.html>

2.3 El Grafeno

El grafeno es un material nanométrico bidimensional cuya estructura cristalina cuasi-plana de un átomo de espesor está conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2 fuertemente unidos y dispuestos en forma hexagonal similar a un panal de abejas. (Rodríguez, 2017, pág. 18) Cada átomo de carbono forma tres enlaces σ con los carbonos adyacentes, dejando un orbital perpendicular p_z a medio ocupar y el acoplamiento del orbital p_z entre átomos adyacentes forma un enlace π que une fuertemente a los átomos de la estructura (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 7).

2.3.1 Estructura del grafeno

Según la física del estado sólido la estructura del espacio real del grafeno puede verse como una red triangular con una base de dos átomos por celda unidad, los vectores primitivos de la red espacial real coordenadas cartesianas se pueden escribir como:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

Donde $a \approx 1.42\text{Å}$ es la distancia de carbono a carbono en el grafeno y los vectores primitivos el espacio recíproco se escriben así:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.2)$$

Los tres vectores del vecino más cercano en el espacio real se denotan por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (2.3)$$

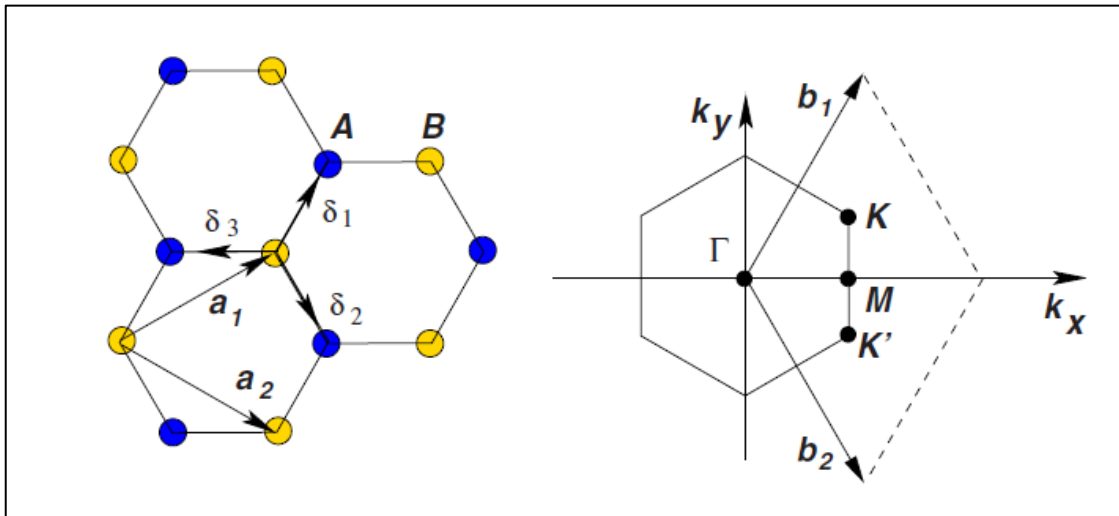


Figura 5-2: (Izquierda) Celda unitaria primitiva del grafeno y su zona de Brillouin (Derecha), los puntos K y K' representan a los puntos de Dirac .

Fuente: (Castro, 2009, pág. 112)

La primera zona de Brillouin (BZ) para la red de panal de abeja con su centro Γ y las dos esquinas no equivalentes K y K' (son llamados los puntos de Dirac) como se muestra en la Figura 5-2 (Derecha). Los dos puntos se dan por:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{a}}\right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{a}}\right) \quad (2.4)$$

Los puntos de Dirac son los que le confieren al grafeno sus asombrosas propiedades eléctricas, debido a que es allí donde se forma el famoso cono de Dirac conformado por la unión de la primera banda de valencia y la última banda de conducción al nivel de la energía de Fermi (Guayllas, 2016, págs. 6-7)

2.3.2 Propiedades del Grafeno

- **Propiedades Mecánicas**

El grafeno es flexible, elástico, maleable. Su constante elástica es enorme ya que posee un módulo de Young de 1TPa, por lo que una lámina de grafeno puede estirarse un 10% de su tamaño normal de forma reversible y puede doblarse hasta un 20% sin sufrir daño alguno.

Sin embargo, a pesar de su flexibilidad, el grafeno es un material que supera la dureza del diamante y es más de 100 veces más fuerte y resistente que el acero. Este posee una resistencia mecánica de 42 N/m (tensión de rotura), mientras que una lámina del acero más resistente y del mismo espesor que el grafeno, tendría aproximadamente una resistencia de 0,40 N/m. (Graphenano, 2017, pág. 6)

- **Propiedades ópticas**

Las propiedades ópticas del grafeno también favorecen mucho su aplicación, debido a que tiene una altísima transmitancia óptica del 97.7% aproximadamente, es decir que absorbe solo un 2.3% de la luz que incide en su superficie independientemente de su longitud de onda, lo que lo hace transparente, esto conjuntamente con sus extraordinarias propiedades eléctricas hacen que sea el candidato ideal para la fabricación de pantallas táctiles, células fotovoltaicas orgánicas, y LEDs. (Solís, 2011, pág. 11)

- **Propiedades Electrónicas**

Las sorprendentes propiedades eléctricas de este material se dan debido a su peculiar estructura de bandas que presenta una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías, además el grafeno es considerado un semimetal de band gap nulo como ya se había mencionado anteriormente, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores. (Solís, 2011, pág. 11)

2.4 Nanocintas de Grafeno (GNRs)

Las nanocintas de grafeno (GNR, Graphene Nanoribbons) por sus siglas en inglés se obtienen del grafeno, cortando una tira unidimensional, estas estructuras se ha estudiado teóricamente desde 1996, cuando se pudo determinar que sus propiedades electrónicas dependen fuertemente de la terminación de sus bordes, además de preservar todas las características del grafeno monocapa (Santos, 2012, pág. 63)

Por otro lado las propiedades físicas de las nanocintas y el grafeno están bastante relacionadas debido a que ambas estructuras poseen una red cristalina hexagonal que se deriva de la hibridación sp^2 de los átomos de carbono que las conforman. Sin embargo ambas difieren en sus propiedades electrónicas ya que las nanocintas de grafeno permiten la apertura de un band gap cuyo tamaño depende estrictamente de la quiralidad y la anchura de la misma debido al confinamiento cuántico de los electrones que tiene lugar en estructuras unidimensionales. (Santos, 2012, págs. 63-64)

Geoméricamente las nanocintas de grafeno se subdividen en dos clases según su la forma de sus bordes, éstas se denominan Armchair (AGNRs) y Zigzag (ZGNRs) las cuales se caracterizan por las líneas de dímero (N_a) y cadenas Zigzag (N_z) a lo largo de la nanocinta de grafeno respectivamente.

Las características de enlace entre los átomos en las nanocintas de grafeno cambian abruptamente en sus bordes lo que provoca variaciones en sus propiedades, por ejemplo en el caso de las ZGNRs genera magnetización.

Ahora refiriéndonos al caso de las AGNRs, como ya se había mencionado, éstas estructuras se caracterizan por su comportamiento semimetálico y su band gap manipulable geoméricamente que decrece a medida que aumenta su anchura. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 14-15)

En base a esta última característica estas se sub clasifican en tres familias: $N = 3p$, $N = 3p+1$ y $N = 3p+2$, donde p es un número entero positivo y N indica el número de líneas de dímero de la nanocinta o anchura de la cual depende el tamaño del band gap. Así los resultados del enfoque tight-binding (TB) han predicho que las AGNRs que pertenecen a la tercera familia tienen un comportamiento metálico, mientras que las otras dos se comportan como semiconductores, característica que se ilustra en la figura 2.6 (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 14-15).

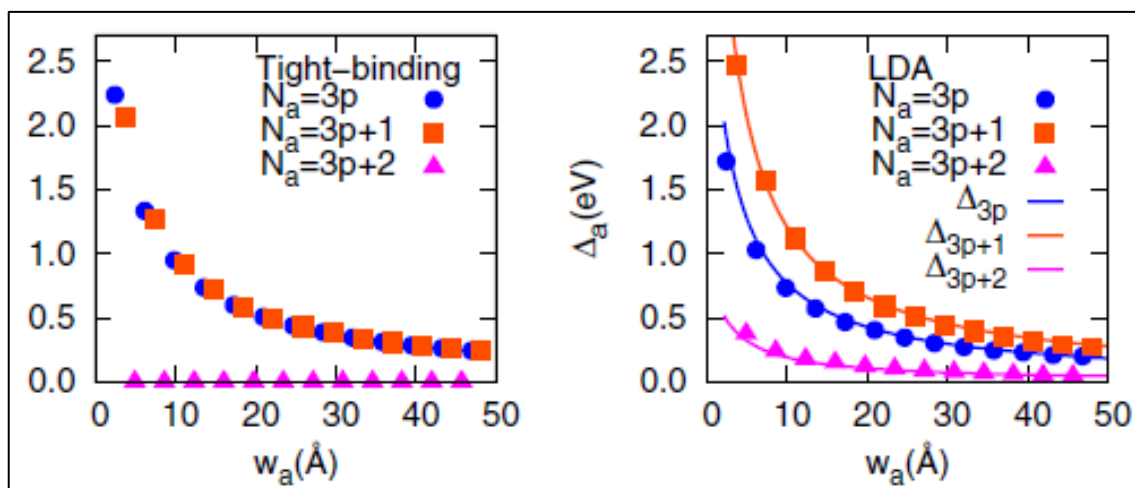


Figura 6-2: Variación del band gap en función de la anchura de AGNRs (w_a) obtenidas a partir de cálculos TB y Aproximación de Densidad Local (LDA)

Fuente: (Son, 2006, págs. 216803-2).

En base a los resultados de los cálculos basados en los principios fundamentales de la Mecánica Cuántica se ha podido observar que a anchuras menores a 5nm, las GNRs no poseen

un comportamiento metálico y los valores de los band gap de cada una de las tres familias están bien diferenciadas como se puede ver en la figura 6-2b.

Por otro lado, el comportamiento semiconductor característico de las AGNRs se debe principalmente al confinamiento cuántico que puede ser descrito por la siguiente ecuación:

$$\Delta_{BG} = \frac{1}{W_a} \quad (2.5)$$

Donde Δ_{BG} es el valor del band gap en eV y W_a la anchura de la nanocinta de grafeno en nm, los cuales son inversamente proporcionales, esto también aplica para nanocintas de grafeno con quiralidad Zigzag. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 14-15)

1.6 Descripción cuántica del sistema

Los sistemas bajo estudio en el presente trabajo, corresponden a sistemas compuestos por muchos cuerpos debido a que están conformados por muchos electrones y núcleos cuyos movimientos están acoplados entre sí por interacciones de tipo coulombianas. Por lo que la resolución mecano- cuántica demasiado complicada debido al gran número de partículas que se deben tener bajo consideración.

Sin embargo existen métodos que son capaces de describir este tipo de sistemas con resultados bastante satisfactorios, como los métodos ab initio o de primeros principios, que no incluyen ningún parámetro empírico en sus ecuaciones. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

El Hamiltoniano que describe un sistema conformado por N_e electrones y N_i núcleos está constituido por la energía cinética y la energías de interacción de todas las partículas del sistema.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Donde m es la masa del electrón, M_I y Z_I son la masa y número atómico del núcleo I respectivamente, R_I y r_i son las coordenadas del núcleo I y el electrón i . El primer y segundo

término son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto término representa la repulsión coulombiana entre los núcleos y entre los electrones, respectivamente. El último término corresponde a la atracción coulombiana entre núcleos y electrones. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

En un principio todas las propiedades del estado basal de sistemas como el descrito anteriormente pueden describirse resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = (\{r_i\}, \{R_I\}) = E \Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.7)$$

Donde E es la energía y $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ es la función de onda de los N_e electrones y N_i núcleos del sistema, debido a su complejidad es imposible resolver de manera directa la ecuación (2.7) debido a que se está tratando con un sistema compuesto por muchas partículas que interactúan entre sí por lo que la función de onda no puede escribirse en forma de factores multiplicativos debido a que existen correlaciones coulombianas que mezclan o acoplan las coordenadas. Es decir la ecuación (2.7) no puede escribirse en forma de ecuaciones independientemente desacopladas entre sí. Por lo que se recurre a la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer para reducir la complejidad del problema. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.5.1 La Aproximación de Born –Oppenheimer

Esta aproximación básicamente permite desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema bajo estudio, simplificando así la resolución de la ecuación (2.7).

La Aproximación de Born –Oppenheimer se basa en la diferencia de masas que existe entre los electrones y los núcleos, siendo ésta última mucho menor por lo que los electrones se mueven a velocidades mayores que las velocidades de los núcleos, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos.

En este sentido, se supone que los núcleos permanecen en un estado estacionario, lo que permite describir el sistema electrónico en presencia de un potencial externo v_{ext} debido la interacción coulombiana con los núcleos. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Entonces la función de onda $\Psi(\{r_i\}, \{R_I\})$ puede desacoplarse de la forma:

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}) = \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})\chi(\{R_I\}) \quad (2.8)$$

Donde $\chi(\{R_I\})$ es la función de onda nuclear y $\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\})$ es la función de onda electrónica que es únicamente función de $\{r_i\}$ con las coordenadas $\{R_I\}$ como parámetros lo que supone que el movimiento de los electrones tiene lugar en el potencial generado por los núcleos estacionarios. De manera que la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una configuración donde los núcleos permanecen estáticos. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

$$\widehat{H}_e \psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) = E_e(\{R_I\})\psi_e(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.9)$$

Donde el Hamiltoniano electrónico viene descrito así:

$$\widehat{H}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq 1}^{N_e} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (2.10)$$

Ahora el Hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos en el campo generado por los electrones $E_e(\{R_I\})$, se escribe de la forma:

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq 1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_e(\{R_I\}) \\ &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{R_I\}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Donde $U(\{R_I\})$ denota una superficie de energía potencial:

$$U(\{R_I\}) = + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq 1}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_e(\{R_I\}) \quad (2.12)$$

Entonces en la aproximación de Born Oppenheimer los núcleos poseen un movimiento independiente al de los electrones, siguiendo superficie de energía potencial de la ecuación (2.12)

El problema de la complejidad en la resolución del problema electrónico de la ecuación (2.9) por el gran número de grados de libertad que se da por la interacción entre electrones individuales, se podrá resolver aplicando el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que se presenta a continuación. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.6 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad, para la reducción de la complejidad en el tratamiento de sistemas de muchos cuerpos se basa en el uso de la función de densidad electrónica $\rho(r)$ en lugar de funciones de onda polielectrónicas.

La ventaja de considerar dicha densidad electrónica $\rho(r)$ radica en que ésta depende únicamente de tres coordenadas espaciales (x, y, z), mientras que las funciones de onda polielectrónicas dependen de $3N$ variables por cada electrón N_e que integra el sistema. Por lo que la reducción en la complejidad del análisis de sistemas multielectrónicos se da por la considerable disminución en el número de variables de la función de onda que se maneja. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.6.1 Teoremas de Hohenberg y Khon

Las bases de la DFT se sientan en los estudios realizados por Hohenberg y Khon (1964) y Khon y Sham (1965)

Los trabajos de Hohenberg y Khon se sintetizan en los dos teoremas siguientes:

- Teorema 1: Este teorema establece que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica del estado base $\rho(r)$ de un sistema multielectrónico y el potencial externo $v_{ext}(r)$.
- Teorema 2 : Este teorema indica que el funcional de energía total del estado base $E_{ext}[\rho(r)]$ tiene la forma :

$$E_{ext}[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

Donde $\langle \Psi | T + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = \hat{F}_{HK}[\rho(r)]$ y aplica absolutamente para todos los sistemas multielectrónicos.

El valor mínimo del funcional $E_{ext}[\rho(r)]$ está dado por la energía total del estado base del sistema y la densidad que está relacionada con este valor mínimo energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo $v_{ext}(r)$. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Entonces ambos teoremas demuestran que si se conoce la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado fundamental del sistema, correspondiente a un potencial externo particular, se conocerán exactamente las características del sólido en dicho estado. Estas ideas posteriormente impulsaron a Khon y Sham a idear un método para el cálculo de la densidad electrónica del estado basal de un sólido y su energía total. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.6.2 Método de Khon-Sham

Para el desarrollo del método Khon y Sham consideraron una idea principal: Para un sistema de electrones interactuante debe existir un sistema electrónico análogo no interactuante cuyas densidades electrónicas en el estado base son equivalentes.

Posteriormente propusieron la idea de reemplazar la energía cinética de los electrones del sistema interactuante por la del sistema análogo no interactuante o de referencia. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Esto lo lograron reformulando el funcional universal de Hohenberg y Khon $\hat{F}_{HK}[\rho(r)]$ por un funcional de energía total K-S de la forma:

-

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_o[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] \quad (2.14)$$

Donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica que minimiza $E_{KS}[\rho(r)]$, $T_o[\rho(r)]$ es el funcional correspondiente a la energía cinética del sistema electrónico no interactuante, $E_H[\rho(r)]$ es el funcional de energía asociado a la repulsión coulombiana entre electrones, $E_{ext}[\rho(r)]$ es el función de la energía asociado a la interacción núcleo electrón o potencial externo y por último $E_{xc}[\rho(r)]$ que engloba todas las contribuciones a la energía que no están incluidas en los términos anteriores, que puede expresarse como la suma del funcional de energía de intercambio y el funcional de energía de correlación. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

En este caso el efecto de correlación está relacionado con el hecho de que el movimiento de uno de los electrones es influenciado por el movimiento del resto de electrones del sistema, por las repulsiones coulombianas que se generan entre ellos.

Por otro lado la energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli que postula la existencia de una separación espacial entre dos electrones con espines paralelos para evitar que lleguen a un mismo estado. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Los orbitales de Khon-Sham $\psi_i(r)$ que minimizan el funcional de energía total corresponden a las soluciones de las ecuaciones de Khon-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.15)$$

Estas ecuaciones son de mucha utilidad para obtener la densidad electrónica en un estado base denotada por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.16)$$

Entonces, las ecuaciones de Khon-Sham transforman el problema de un sistema de múltiples electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose bajo la influencia de un potencial efectivo generado por iones y otros electrones. Es decir que en lugar de resolver una sola ecuación acoplada para muchos electrones, se resuelven N ecuaciones desacopladas de la forma (2.15).

Donde el potencial de intercambio como el potencial de Hartree dependen de la densidad electrónica $\rho(r)$ que a su vez depende de las autofunciones $\psi_i(r)$ que se buscan, por lo que la resolución de las ecuaciones de Khon-Sham se resuelven bajo un criterio de autoconsistencia.

Sin embargo la forma exacta del potencial de intercambio y correlación es desconocida, por lo que su aplicación se hace mediante el uso de aproximaciones. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.6.3 Aproximaciones para el potencial de intercambio y correlación: LDA y GGA

La idea principal para aproximar el funcional de intercambio y correlación en las formulaciones iniciales de la DFT se basó en la suposición de que la distribución espacial de la densidad es casi constante en todo el sólido, de manera que esta puede considerarse como un gas homogéneo de electrones, a este tipo de aproximación se le conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA) por sus siglas en inglés, cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (2.17)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas electrónico homogéneo de densidad uniforme $\rho(r)$. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Una forma de mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA es considerar que la densidad en un punto x depende también de la variación de la densidad alrededor de dicho punto y no solo de la variación de la densidad en el mismo punto, hablándose ya de una aproximación semilocal más conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado o GGA por sus siglas en inglés. De forma que el funcional de intercambio y correlación en este caso se puede denotar como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (2.18)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.7. Ejecución del formalismo DFT

2.7.1 Expansión de Ondas Planas

La mayoría de los sistemas en estado sólido dependen de las condiciones de periodicidad de la red atómica y sus correspondientes potenciales de interacción, por lo que después de haber definido una aproximación para el funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ se debe escoger una base formada por ondas planas para expandir correctamente los orbitales de Khon-Sham $\psi_i(r)$ para posteriormente poder resolver las ecuaciones planteadas en (2.10). (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

Por tanto, la función de onda electrónica en un sistema periódico se puede expresar en términos de ondas planas moduladas por una función que contiene las condiciones de periodicidad antes mencionadas. Esta deducción se fundamenta en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa de la forma:

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (2.19)$$

Donde $e^{ik \cdot r}$ corresponde a una onda plana con un vector de onda k por otro lado $u_i(r)$ denota una función periódica que se va repitiendo de una celda unitaria a otra, expandiéndose en un conjunto discreto de ondas planas de la forma:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_i G e^{iG \cdot r} \quad (2.20)$$

Donde V representa el volumen de la celda unitaria y G son los vectores de la red recíproca, ahora si se sustituye la expresión de la ecuación (2.20) en (2.19) se tiene la función de ondas electrónica de Khon-Sham expandida en una base de ondas planas así:

$$\psi_i(r) = \psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} c_{n,k}(G) e^{i(k+G) \cdot r} \quad (2.21)$$

Donde k es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y n es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham (2.15), como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{G'} = \left\{ -\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + V_{ef}(G, G') \right\}, c_{n,k}(G') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (2.22)$$

La dimensión de la expansión de las ondas planas en la práctica se restringe por un corte de energía (E_{cut}) que delimita el valor máximo de la energía cinética denotado por la condición siguiente:

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (2.23)$$

El número de ondas planas y la calidad de la base se controla y mejora a través de la manipulación del valor E_{cut} . Además la selección de una base adecuada es primordial para la correcta expansión de ondas electrónicas, la integración de los puntos k en la Zona de Brillouin y consecuentemente la exactitud y costo computacional en los cálculos. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

En la práctica la integración de los puntos k se sustituye por una suma ponderada de puntos, es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(k) dk = \sum_K w_k f(k) \quad (2.24)$$

Donde Ω_{ZB} es el volumen de la Zona de Brillouin y w_k es el peso ponderado de cada punto k . Uno de los métodos más conocidos para llevar a cabo esta ponderación es el propuesto por Monkhorst y Pack (MP), en el cual se genera una malla uniforme de puntos k a lo largo de cada eje en el espacio recíproco. La malla $k_{n1,n2,n3}$ está definida por tres números enteros N_i ($i = 1,2,3$), que denotan el número de divisiones de cada eje:

$$k_{n1,n2,n3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i}{2N_i} b_i \quad (2.25)$$

Donde b_i representa a los vectores primitivos del espacio recíproco y n_i es un número entero que varía entre 1 y N_i . El conjunto de puntos $N1 \times N2 \times N3$ es bastante simétrico, y permite darle un determinado peso a cada punto k de acuerdo al número de imágenes simétricas que este produzca en la zona de Brillouin. (Jagger Rivera, 2013, págs. 18-26)

2.7.2 Pseudopotenciales

Una forma de hacer más ligeros y simplificar la complejidad de los cálculos computacionales para reducir los tiempos de convergencia de los códigos de la DFT, es definir un pseudopotencial adecuado para eliminar átomos que no estén participando directamente en el proceso bajo estudio.

Esta observación básicamente reemplaza la interacción de los electrones más cercanos al núcleo por un único potencial.

Una de las ventajas de esta sustitución es la reducción en el número de electrones y el tamaño del conjunto de bases, en especial en cálculos periódicos, en los que los orbitales nucleares con formas puntiagudas requieren la reproducción de un gran número de ondas planas para ser reproducidos. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

La construcción de un pseudopotencial consiste en hallar un potencial cuyas auto funciones se acoplen perfectamente a las funciones de onda originales de todos los electrones a distancias r electrón-núcleo mayores que una distancia r_{cut} dada. Esto por lo general consiste en remover la parte divergente del potencial cuando $r \rightarrow 0$, de la forma en que se muestra en la Figura 7-2.

La elección de un pseudopotencial correcto para un cálculo DFT , es uno de los pasos más importantes y difíciles debido a que a veces , no es posible definirlo perfectamente para todas las situaciones que se presentan en un átomo, por lo que estos son testeados experimentalmente cuando es posible. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

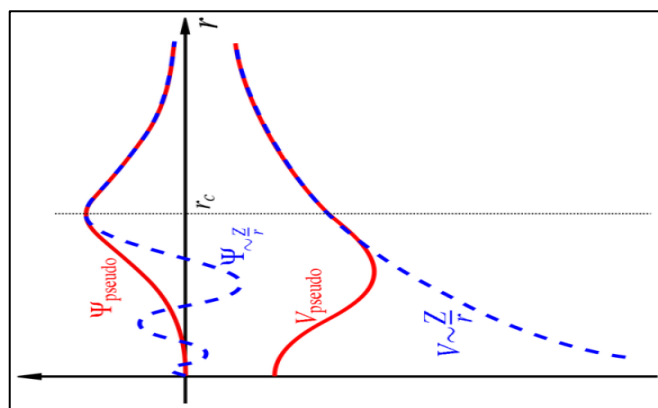


Figura 7-2: Comparación de la Función de onda del Potencial de Coulomb en el núcleo atómico (línea azul) y el pseudopotencial elegido (línea roja).

Fuente: https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential#Norm-conserving_Pseudopotential

La clasificación de los pseudopotenciales es amplia, pero en este caso mencionaremos solo dos clases:

- Pseudopotenciales de Norma conservada: Estos imponen la condición de que la norma de las auto funciones debe ser igual a la norma de las auto funciones originales de todos los electrones para distancias mayores a r_{cut}
- Pseudopotenciales ultra flexibles: A diferencia del pseudopotencial anterior, éstos no son tan estrictos con la restricción de la condición de conservación de la norma, para disminuir aún más el tamaño del conjunto base. En algunas situaciones, las cantidades de salida deseadas están directamente relacionadas con los electrones centrales, por lo que no es posible el uso de pseudopotenciales y son necesarios cálculos de todos los electrones. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

2.8 Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD DFT) + Aproximación de Fase Aleatoria (RPA)

La TD DFT, al igual que la DFT puede considerarse como un método alternativo de la mecánica cuántica dependiente del tiempo, para el estudio de sistemas de muchos cuerpos y la resolución de la ecuación de Schrödinger. Además la TD DFT tiene la ventaja de permitir el análisis de fenómenos dependientes del tiempo, como excitaciones electrónicas. En este caso, la variable fundamental también es la densidad del sistema $n(r, t)$.

El fundamento matemático de la TD DFT reside en el teorema de Runge y Gross , que es la generalización dependiente del tiempo del teorema de Hohenberg y Kohn y del correspondiente esquema Kohn-Sham. (Varsano, 2003, págs. 1-5)

Como ya se mencionó anteriormente, la DFT trabaja con una geometría periódica tridimensional, que no es el caso del grafeno y otros materiales que se derivan de éste. Para solucionar este problema las estructuras se reconstruyen por medio de réplicas periódicas fuera de la dirección del plano. La distancia entre réplicas es un parámetro que debe definirse de manera exacta ya que esta influye en fenómenos como el espectro de foto absorción, energías de excitación, respuestas electrónicas entre otras. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

El enfoque TD DFT + RPA que se usó en el presente trabajo consta de dos partes:

1. En primer lugar se determina el estado base de los sistemas bajo estudio es decir, su estado electrónico considerando la estructura de bandas y las interacciones inter capa, para calcular la función de respuesta de densidad de un sistema de muchos electrones resolviendo una ecuación similar a la ecuación de Dyson de manera autoconsistente.
2. Se aplica una corrección 2D para eliminar las interacciones artificiales entre réplicas periódicas y evitar fenómenos físicos no deseados.

Entonces, el enfoque de la TD DFT usa los resultados de los cálculos DFT iniciales es decir, el auto sistema de Khon-Sham conformado por sus auto valores ε_{vk} y auto vectores $|vk\rangle$, para calcular la respuesta de la función de densidad de un sistema periódico tridimensional de muchos electrones de valencia no interactuantes en el espacio recíproco .(Tesis).

Este último se define a través de la fórmula de Alder-Wiser así:

$$\chi_{GG'}^0(q, \omega) = \frac{2}{\Omega} \sum_{kv, v'} \frac{(f_{vk} - f_{v'k+q}) \rho_{vv'}^{kq}(G) \rho_{vv'}^{kq}(G')}{\omega + \varepsilon_{vk} - \varepsilon_{v'k+q} + i\eta} \quad (2.26)$$

Donde la matriz de elementos $\rho_{vv'}^{kq}(G)$ está denotada como:

$$\rho_{vv'}^{kq}(G) = \langle vk | e^{-i(q+G).r} | \varepsilon_{v'k+q} \rangle \quad (2.27)$$

Y la distribución de Fermi-Dirac f_{vk} se escribe como:

$$f_{vk} = \frac{1}{1 + e^C} \quad (2.28)$$

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

En 2.26 las sumas sobre los índices de banda y los vectores de onda se ejecutan dentro de la primera zona Brillouin, tanto en niveles ocupados como desocupados, cuya población está establecida por la ecuación (2.20), y el factor 2 explica la degeneración de espín y η es una amplificación infinitesimal positiva. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

La función de respuesta de la interacción densidad-densidad, se calcula con la ecuación principal de la TD DFT:

$$\chi_{GG'} = \chi_{GG'}^0 + \sum_{G_1 G_2} \chi_{GG_1}^0 v_{G_1 G_2} \chi_{G_2 G'} \quad (2.29)$$

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

Ahora de acuerdo a la Teoría de Respuesta lineal, la sección transversal de la dispersión inelástica corresponde a un proceso donde una perturbación externa crea una excitación de energía ω y vector de onda $q + G$. G está relacionado con los elementos diagonales de la matriz dieléctrica inversa:

$$(\epsilon^{-1})_{GG'} = \delta_{GG'} + \sum_{G_1} v_{GG_1}^0 \chi_{G_1G'} \quad (2.30)$$

En este caso, $v_{GG_1}^0$ representan los coeficientes de Fourier de una interacción de Coulomb descubierta:

$$v_{GG_1}^0 = \frac{4\pi\delta_{GG'}}{|q + G|^2} \quad (2.31)$$

Hablando ahora en el contexto de la Aproximación en Fase Aleatoria (RPA), la interacción efectiva electrón-electrón coincide con los coeficientes de la interacción de Coulomb descubierta $v_{G_1G_2} = v_{GG_1}^0$, entonces:

$$\epsilon_{GG'} = \delta_{GG'} - \sum_{G_1} v_{GG_1}^0 \chi_{G_1G'}^0 \quad (2.32)$$

Ahora, las excitaciones colectivas o plasmones están determinados por ceros en la parte real de la llamada función de permitividad dieléctrica macroscópica, donde la parte imaginaria es muy pequeña o casi cero. Entonces para que se dé la ocurrencia de un plasmón se debe cumplir la siguiente condición:

$$\epsilon^M = \frac{1}{(\epsilon^{-1})_{00}} \quad (2.33)$$

Por lo tanto, la llamada Función de pérdida de energía está relacionada con la parte imaginaria de la inversa de la permitividad dieléctrica macroscópica. (Vacacela Gómez C. , 2017, págs. 1-14)

$$E_{LOSS}(q, \omega) = -Im \left[\frac{1}{\epsilon^M(q, \omega)} \right] \quad (2.34)$$

CAPITULO III

3 METODOLOGÍA Y MODELOS

3.1 Elección de la celda Unitaria

En este caso la celda unitaria para cada una de las estructuras escogidas se muestra en el Gráfico 1-3.

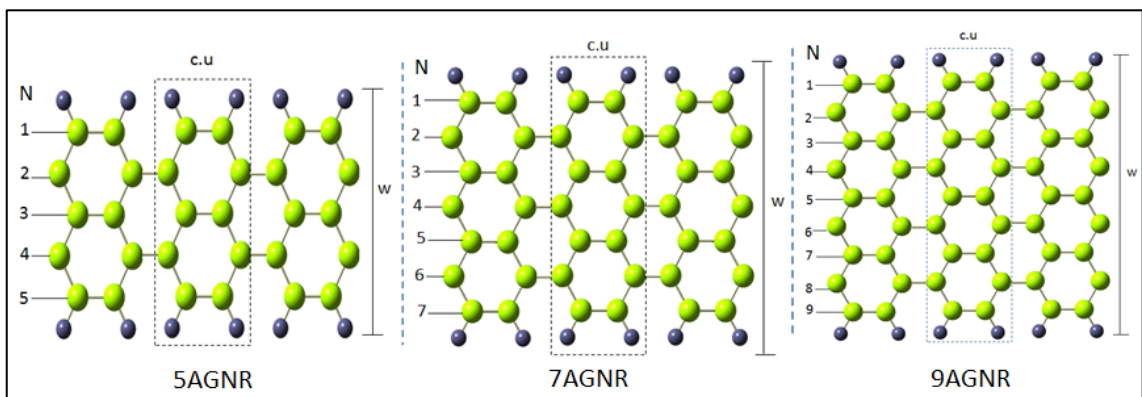


Gráfico 1-3: Celdas unitarias para 5AGNR, 7AGNR Y 9AGNR cuya anchura (w) está definida por el número de líneas de dímero N para cada caso.

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

3.2 Cálculo de los vectores primitivos ortogonales

Estos vectores representan las tres traslaciones primitivas sin dimensiones en el espacio real, que se reajustarán de acuerdo al valor de acell (longitud de la nano cinta), multiplicándose por este parámetro, estirándose y replicando la estructura. Los vectores primitivos que se usaron fueron los que se muestran en la tabla 1-3.

Tabla 1-3: Coordenadas de los vectores primitivos ortogonales usados para generar los tres arreglos planares de nano cintas de grafeno.

Posiciones de los vectores rprim (Bohr)		
X	Y	Z
8.050232711	0.0	0.0
0.0	1.0	0.0
0.0	0.0	1.0

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

Tabla 2-3: Valores del parámetro Acell, que determinan la anchura de cada uno de los arreglos planares de nanocintas.

Valores de Acell (Bohr)								
5AGNR			7AGNR			9AGNR		
X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1.0	41.2091	30	1.0	45.8567	30	1.0	50.5045	30

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

3.3 Construcción de Modelos Moleculares

Para construir las tres estructuras bajo estudio se calcularon manualmente las coordenadas de cada átomo de carbono e hidrógeno, usando el teorema de pitágoras, considerando una distancia C-C de 1.42Å, C-H de 1.09Å y un ángulo de 60° para ambos casos como se muestra en el Gráfico 2-3.

Para poder visualizar las estructuras, estas coordenadas se escribieron y ejecutaron en un file de Gauss View. Posteriormente estas mismas coordenadas se ingresaron en los archivos input de Abinit para efectuar los cálculos de Densidades de Estado, Estructura de Bandas y la estructura de Khon Sham (KS).

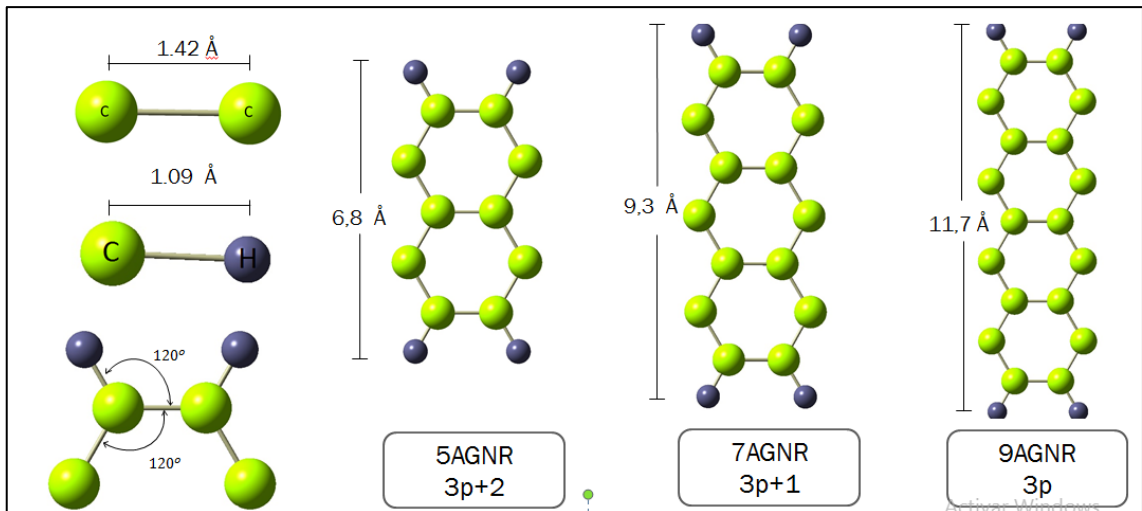


Gráfico 2-3: Estructuras moleculares de 5AGNR, 7AGNR y 9AGNR, en la figura se especifican su familia, anchuras, las longitudes de enlace y ángulos entre cada uno de sus átomos.

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

3.4 Detalles Computacionales

3.4.1 Cálculo de *Propiedades electrónicas en el estado fundamental.*

Los cálculos del estado fundamental usando la DFT se llevaron a cabo con conjunto de ondas planas (PW) y un mallado Monkhorst-Pack (MP) el cual genera un muestreo uniforme de la primera Zona de Brillouin (BZ) unidimensional (segmento Γ -X). Además se utilizaron pseudo potenciales de norma conservada de tipo Troullier-Martins para eliminar las interacciones electrón – núcleo y un corte de energía de 25 Ha.

El cálculo de las propiedades electrónicas de cada una de las estructuras (Densidades de Estado y Estructura de bandas) se llevó a cabo con la aplicación de la Aproximación de Densidad Local (LDA).

Las Densidades de estado se calcularon con una mallado MP de 60 x 1 x1, es decir el segmento Γ -X se divide en 60 puntos a lo largo del eje x (Vacacela, 2017, págs. 172-182).

En este caso no fue necesario tener un mallado muy denso debido a que las gráficas de Densidades de estados (DOS) no requieren de tantos puntos para representar la densidad de probabilidad electrónica.

El número de bandas varió según la energía a la que se requirieron los cálculos para la obtención las estructuras de bandas de cada una de las estructuras, el número de puntos K, es decir el número de segmentos en los que se dividió la primera Zona 1D de Brillouin y el número de bandas calculadas, se detallan en la Tabla 3.3.

Tabla 3- 3: Número de bandas y puntos k, utilizados para el cálculo del estado fundamental.

Cálculo Propiedades electrónicas			Cálculo Estructura de Bandas		
Estructura	Número de puntos K	Mallado MP	Número de puntos K	Numero de Bandas- Baja Energía (~4eV)	Numero de Bandas- Alta Energía (~20eV)
5AGNR	31	60 x1 x1	101	30	120
7AGNR	31	60 x1 x1	101	40	150
9AGNR	31	60 x1 x1	101	50	180

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

Por otro lado la convergencia de las densidades electrónicas se usó posteriormente para calcular la estructura electrónica de Khon-Sham con un mallado MP más denso de 240 x 1 x 1 para explorar las propiedades eléctricas de los arreglos planares de AGNRs de cada familia a energías por debajo de ~20 eV. Para el análisis de estas mismas propiedades pero para energías menores a ~ 4eV se utilizó un mallado mucho más fino de 720 x1 x 1 (Vacacela, 2017, págs. 172-182).

Ahora la periodicidad tridimensional requerida por la aproximación DFT se generó replicando las matrices de nano cintas a lo largo del eje x, y fuera del plano a una distancia de 30 Å, esto para evitar interacciones entre réplicas y efectos físicos no deseados.

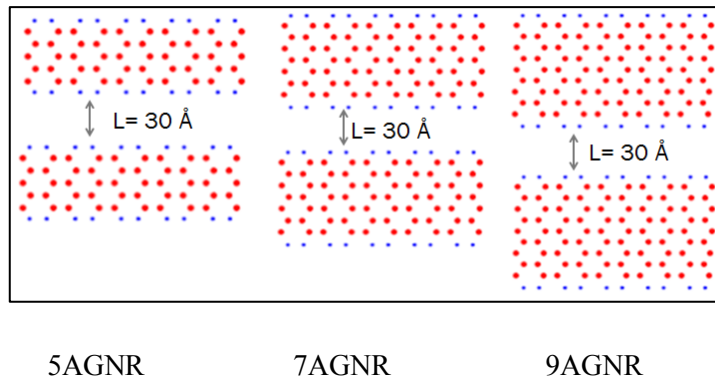


Gráfico 3- 3: Distancias interplanares entre cada una de las réplicas.

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

3.4.2 Cálculo de Respuestas Dieléctricas y Respuestas plasmónicas

Para obtener las propiedades dieléctricas y consecuentemente las características plasmónicas de las tres AGNRs se usó la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo, tomando la estructura electrónica de Khon-Sham resultante de los cálculos DFT, que comprende los autovalores y autovectores KS.

Los plasmones en materiales de estado sólido generalmente se producen por la incidencia de un campo de radiación o fotocorrientes de unos pocos electronvoltios sobre su superficie, en este caso se simuló la interacción en la superficie de las estructuras de un haz de radiación con una energía de 0.02eV a un momentum $q = 0.001084 \text{ Bohr}^{-1}$ para el caso de Bajas energías ($< 4 \text{ eV}$) y $0.003252 \text{ Bohr}^{-1}$ para las simulaciones a Altas energías ($< 20 \text{ eV}$).

Las respuestas dieléctricas a 20 eV (Alta energía) se calcularon manteniendo constante la temperatura a 300K (temperatura ambiente) y el valor del Nivel de Fermi en cero.

Dicha respuesta también se calculó a 4eV (Baja Energía), para el caso intrínseco, variando la temperatura (300K, 500K, 700K , 900K) y manteniendo el valor del Nivel de Fermi en cero. El aumento de la temperatura se traduce en un aumento de la energía cinética de los electrones para que puedan migrar a niveles energéticos más altos y posteriormente oscilar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de la matriz o arreglo planar de la nanocinta. Los valores de temperatura mencionados anteriormente para la simulación de las respuestas dieléctricas, se escogieron pensando en las temperaturas que pueden llegar a tener dispositivos electrónicos cuando están en funcionamiento, y así tener una aproximación más cercana a la realidad.

Para el caso extrínseco, se mantuvo la temperatura a 300K y se varió el valor del Nivel de Fermi, es decir se modificó la población electrónica de las bandas de valencia y las bandas de conducción, con dopajes positivos y negativos según el valor del band gap de cada estructura, esto para simular y observar el efecto del aumento de portadores de carga a través del dopaje con impurezas u otros átomos, y el efecto de la pérdida de electrones cuando se generan vacancias en la estructura. Dichos valores se detallarán más adelante en la discusión de resultados.

CAPITULO IV

4 ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

A continuación se analizan y discuten los resultados obtenidos a través de los cálculos DFT + LDA y TD DFT + RPA, ejecutados en Abinit.

En primer lugar se analizan los resultados de los cálculos de las Propiedades Electrónicas en el estado fundamental (Densidades de Estado y Estructura de Bandas) de los tres arreglos planares de nano cintas de grafeno escogidas y posteriormente se muestran las respuestas dieléctricas y plasmónicas a Alta y Baja Energía, en el último caso se analizan también dichas características para el caso extrínseco e intrínseco.

4.1 Cálculos de las Propiedades Electrónicas en el Estado Fundamental

Las propiedades electrónicas de una nanocintas de grafeno dependen fuertemente de su anchura. Como ya se ha mencionado anteriormente, estas estructuras pueden ser metálicas o semiconductoras dependiendo de la familia a la que pertenecen, a su vez esta clasificación por familias depende también del valor del band gap, el cual está definido también por la anchura de la nanocinta.

Este comportamiento puede evidenciarse observando la Densidad de estados, analizando la estructura de bandas y cuantificando el valor del band gap.

- **5AGNR**

El análisis de la estructura de bandas de 5AGNR, perteneciente a la familia $3p+2$ permitió cuantificar el valor del band gap y determinar que ésta se comporta como un semimetal y un semiconductor, Como ya lo han predicho estudios basados en modelos Tight-binding (Son, 2006, págs. 216803-1). Esto se debe al band gap ΔE_G angosto de aproximadamente 0.36 eV que separa la banda de valencia más alta (bandas π) de la de conducción más baja (bandas π^*) las cuales presentan una dispersión parabólica alrededor del punto Γ .

Las bandas que están por encima del Nivel de Fermi a cero eV pertenecen a las bandas de conducción, las que están por debajo pertenecen a las bandas de valencia como se observa en la Figura 1-4.

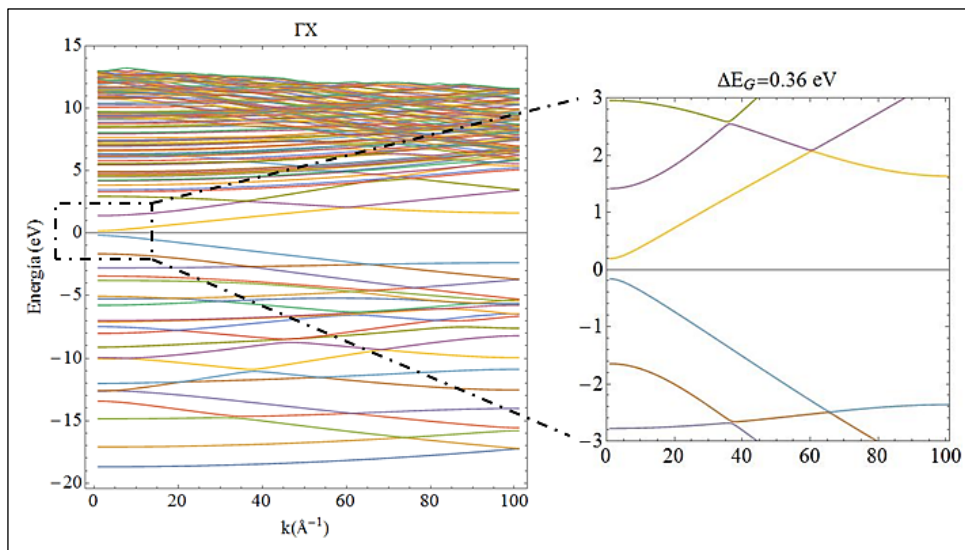


Gráfico 1-4: Estructura de bandas de 5AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B, 2017

Ahora analizando la densidad de estados del Gráfico 2-4 se pudo observar el número de estados electrónicos por intervalo de energía, los electrones de valencia están en el rango de -3 eV hasta -0.18 eV y los electrones de conducción se encuentran desde 0.18 eV hasta 3 eV aproximadamente.

Donde los picos más altos (-3 eV, -2.5 eV, 1.8 eV y 2eV) representan los rangos de energía en los cuales existe mayor probabilidad de encontrar electrones. El análisis de la misma gráfica permitió obtener información de la cantidad de energía que se necesitaría para por ejemplo hacer que un electrón logre migrar de las bandas de valencia a las de conducción (transiciones $\pi - \pi^*$) superando el band gap, aunque también se podrían dar transiciones dentro de las bandas de valencia y dentro las de conducción dependiendo de la energía que se le dé al sistema. El band gap alrededor del nivel de Fermi se pudo observar claramente también.

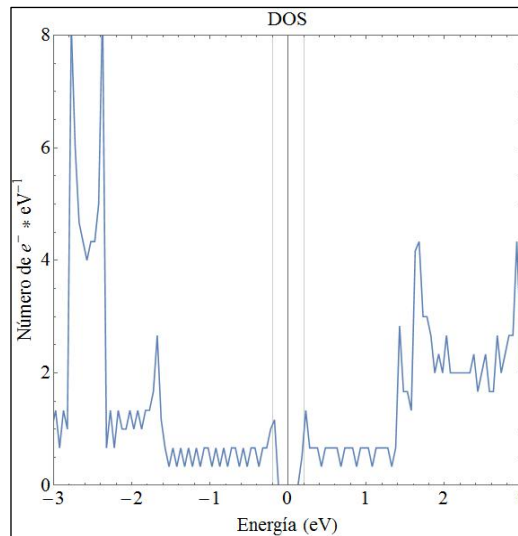


Gráfico 2-4 Densidad de Estados de 5AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2017

- **7AGNR**

Esta estructura clasificada dentro de la familia $3p+1$ según el análisis de su estructura de bandas presentó un comportamiento semiconductor, comportamiento que también ha sido predicho por estudios con modelos Tight -Binding también. De manera similar a 5AGNR, las bandas π (banda de valencia más alta) y π^* (banda de conducción más baja) próximas al nivel de Fermi situado a cero eV y separadas por un band gap amplio ΔE_G de ~ 1.46 eV presentaron una dispersión parabólica alrededor del punto Γ como se muestra en el Gráfico 3-4.

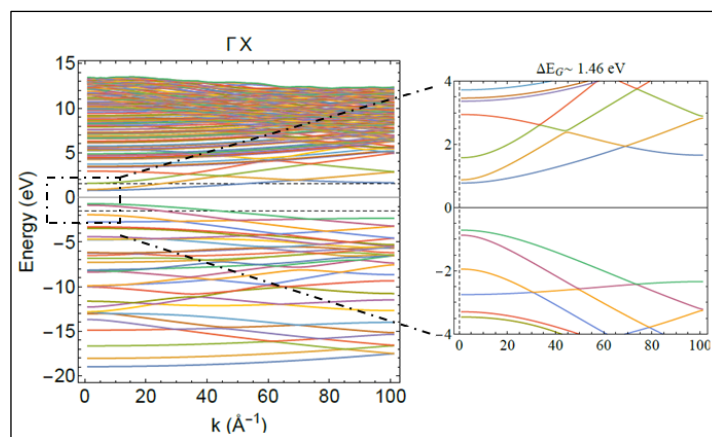


Gráfico 3-4: Estructura de bandas de 7AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B.

De manera análoga al análisis anterior, la gráfica de Densidades de Estados mostró la probabilidad de encontrar electrones a un determinado intervalo de energía, en el caso de

7AGNR los electrones de valencia estuvieron en el rango de -3eV a -1.5eV, mientras que los electrones de conducción se encontraron en el mismo rango pero para los enteros positivos

La gráfica mostró picos prominente a energías de $\sim -3\text{eV}$, ~ -2.5 , $\sim 2.4\text{eV}$ y $\sim 3\text{eV}$ que representan los estados energéticos con mayor densidad de probabilidad electrónica. El band gap alrededor del Nivel de Fermi se pudo apreciar notoriamente también, como se muestra en la Figura 4.4.

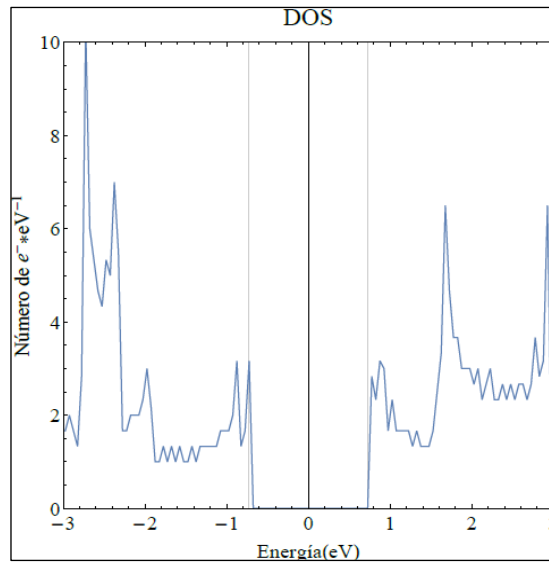


Gráfico 4-4: Densidad de Estados de 7AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2017

- **9AGNR**

Por último examinando la estructura de bandas de 9AGNR, estructura clasificada dentro de la familia 3p, se pudo observar un band gap ΔE_G de $\sim 0.8\text{ eV}$ lo que le confiere un carácter semiconductor. Al igual que el caso que los casos anteriores este band gap separa las bandas π y π^* las cuales mostraron una dispersión parabólica alrededor del punto Γ como se observa en el Gráfico 5-4.

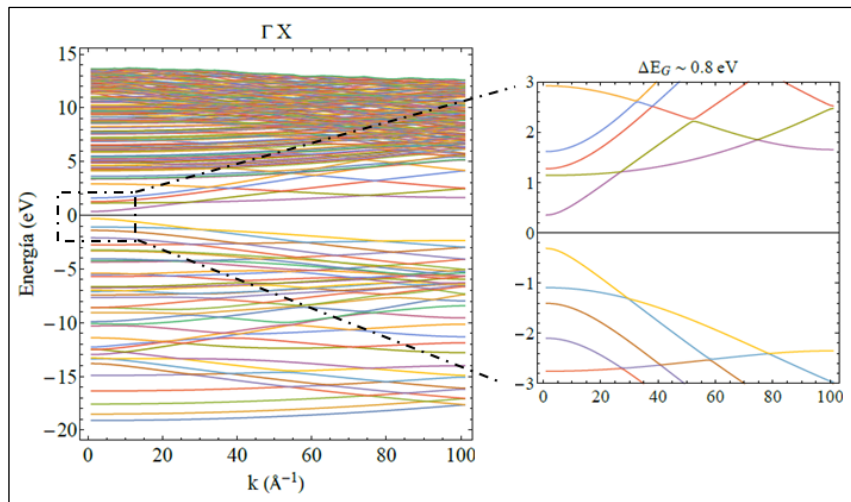


Gráfico 5-4 Estructura de bandas de 9AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2017

Al analizar la gráfica de la densidad de estados se pudo detectar la presencia de picos significativos a $\sim -1\text{eV}$, $\sim -1.5\text{eV}$, $\sim -2.2\text{eV}$, $\sim -2.5\text{eV}$, $\sim -3\text{ eV}$, $\sim 1.2\text{ eV}$, $\sim 1.8\text{ eV}$ y $\sim 3\text{ eV}$ que mostraron los estados energéticos con mayor densidad de probabilidad electrónica, al igual que los casos anteriores, el band gap característico de la estructura se pudo observar claramente también. Los electrones de valencia estuvieron en el rango de -3eV a 0.4 eV , mientras que los electrones de conducción se encontraron en el mismo rango pero para los enteros positivos, cómo se puede apreciar en el Gráfico 6-4

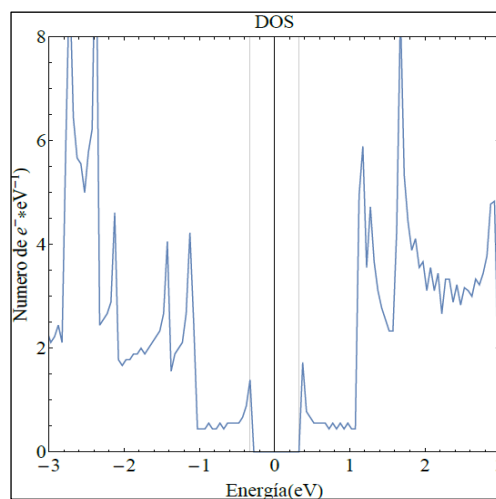


Gráfico 6-4: Densidad de estados de 9AGNR en el estado fundamental.

Realizado por: Sara Bustillos B.

4.2 Calculo de las Propiedades Dieléctricas y Respuestas Plasmónicas

4.2.1 Cálculos a Alta Energía ($> 20\text{eV}$)

Todas las nanocintas de grafeno independientemente de su quiralidad y anchura se caracterizan por poseer dos plasmones interbanda a energías de excitación mayores a 2eV , análogos a los plasmones π y $\pi + \sigma$ del grafeno los cuales se deben a transiciones de tipo $\pi - \pi^*$, $\sigma - \pi^*$ y $\pi - \sigma^*$ a energías de $\sim 3\text{eV}$ y $\sim 13.\text{eV}$ respectivamente (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 41).

Los cálculos a alta energía se llevaron a cabo a una temperatura de 300K y con el nivel de Fermi a 0.0 eV , es decir en condiciones intrínsecas, para poder visualizar todo el espectro de excitaciones característico de cada una de las matrices de nanocintas.

- **5AGNR**

En este caso los modos π y $\sigma - \pi$ clásicos del grafeno se encontraron a $\omega = \sim 3.\text{eV}$ y $\sim 13.\text{eV}$ respectivamente (Vacacela Gómez C. , 2016, págs. 116801-3) cuyas intensidades son muy pequeñas, también se pudo notar la presencia del modo interbanda característico de las nanocintas de grafeno a $\omega = \sim 0.4\text{ eV}$ y un pequeño pico a $\sim 0.1\text{ eV}$ que indicó la presencia del modo intrabanda con una intensidad muy baja. Esto se observa en la parte derecha del Gráfico 7-4.

Examinando la gráfica de la izquierda y analizando la parte Real ($Re \in^M$) e Imaginaria ($Im \in^M$) de la permitividad macroscópica se pudo afirmar que las excitaciones antes mencionadas no corresponden a plasmones genuinos sino sólo a excitaciones ópticas, es decir que la oscilación de los electrones de valencia en este caso no es colectiva debido a que ($Re \in^M$) e ($Im \in^M$) no convergieron a cero y no cumplieron la condición necesaria para la generación de un plasmón genuino denotada por la ecuación (2.33) .

Una de las causas que influyen mayormente en lo arriba mencionado, es el pequeño valor del momentum $q = 0.003252\text{ Bohr}^{-1}$ o $0,00172\text{ \AA}^{-1}$ ya que se ha comprobado que las transiciones electrónicas tienden a comportarse de dos maneras dependiendo de la dimensión de q , cuando q es pequeño o tiende a cero se generan transiciones electrónicas independientes, pero cuando la dimensión de q crece estas transiciones adquieren un carácter colectivo generando plasmones. (Novko, 2015, págs. 195407-6).

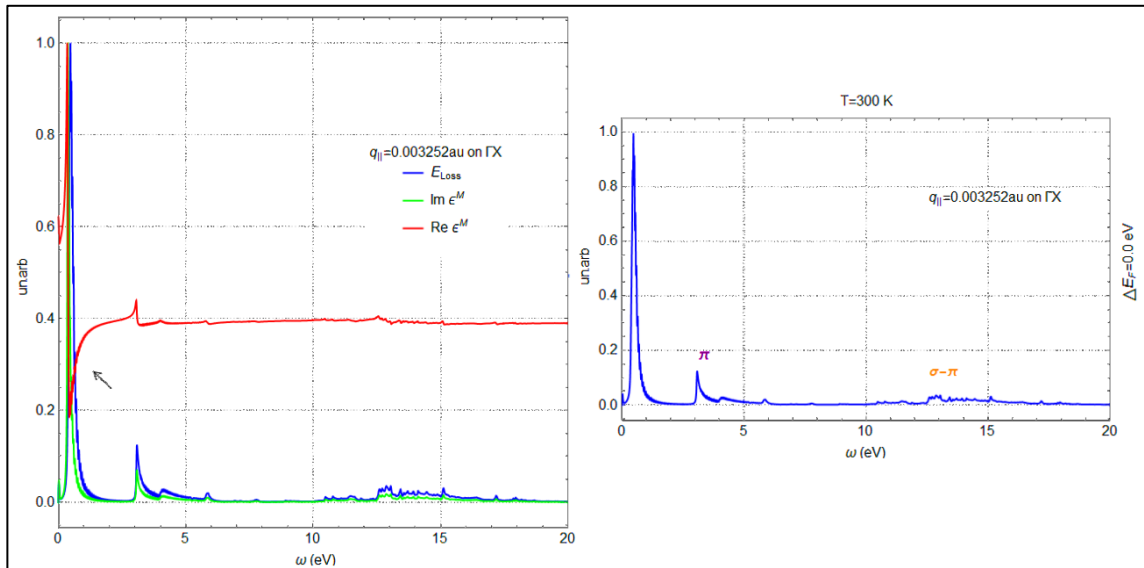


Gráfico 7-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

7AGNR

De manera análoga a 5AGNR las excitaciones de tipo π y $\sigma - \pi$ propias del grafeno, en 7AGNR se observaron a $\omega = \sim 3. eV$ y $\sim 13. eV$ respectivamente (Vacacela Gómez C. , 2016), cuyas intensidades son mayores que en 5AGNR. El modo interbanda también pudo apreciarse a $\sim 1.46 eV$ como puede observarse en el lado derecho del Gráfico 8-4.

Por otro lado, el análisis de la parte izquierda de la misma figura donde se muestran las gráficas de ($Re \epsilon^M$) e ($Im \epsilon^M$) mostraron que las tres excitaciones arriba mencionadas no correspondieron a plasmones propiamente dichos, sino únicamente a excitaciones ópticas debido a la no convergencia de ambas partes a cero incumpliendo la condición de la ecuación (2.33). La falta de dicha convergencia fue un efecto secundario de la reducida dimensión del momentum q .

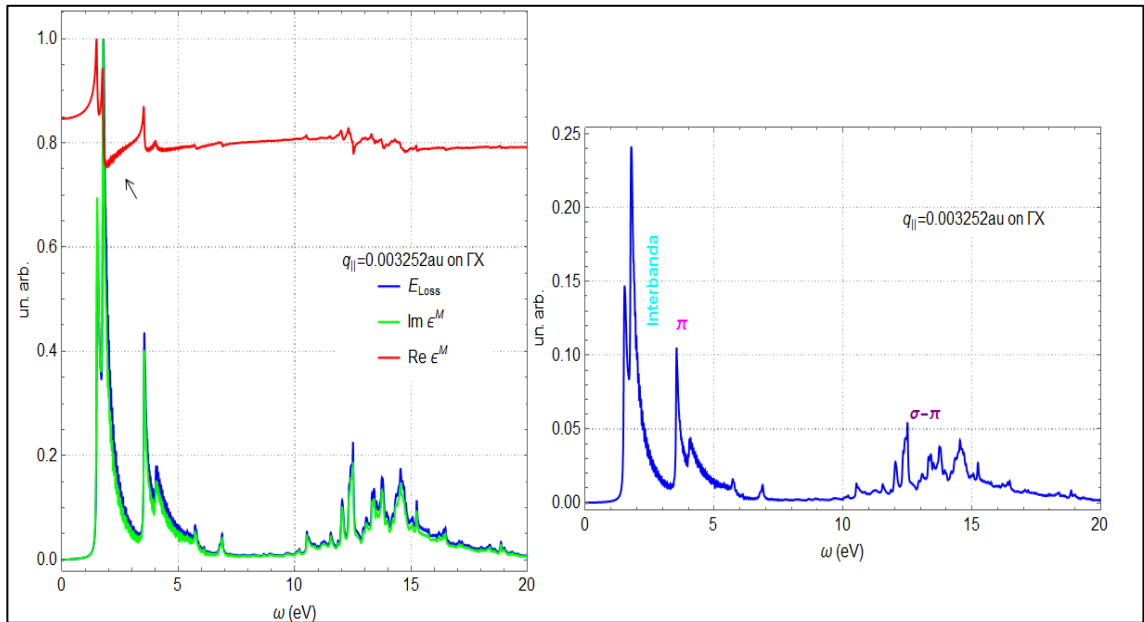


Gráfico 8-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

9AGNR

Al igual que los casos anteriores los modos π y $\sigma - \pi$ que siempre se encuentran en el grafeno se encontraron a $\omega = \sim 3.1 \text{ eV}$ y $\sim 13.2 \text{ eV}$, el modo interbanda propio de las nanocintas de grafeno se encontró a $\sim 0.7 \text{ eV}$, esto se muestra en la parte derecha del Gráfico 9-4.

Por otro lado el análisis de la gráfica del lado derecho mostró que las tres excitaciones arriba mencionadas no dieron lugar a plasmones propiamente dichos debido a que ($Re \epsilon^M$) e ($Im \epsilon^M$) no se acercaron a cero incumpliendo la condición principal para la obtención de un plasmón dictada por la ecuación (2.33), de forma similar a los dos casos anteriores esta no convergencia a cero se da también por la pequeña dimensión del momentum q .

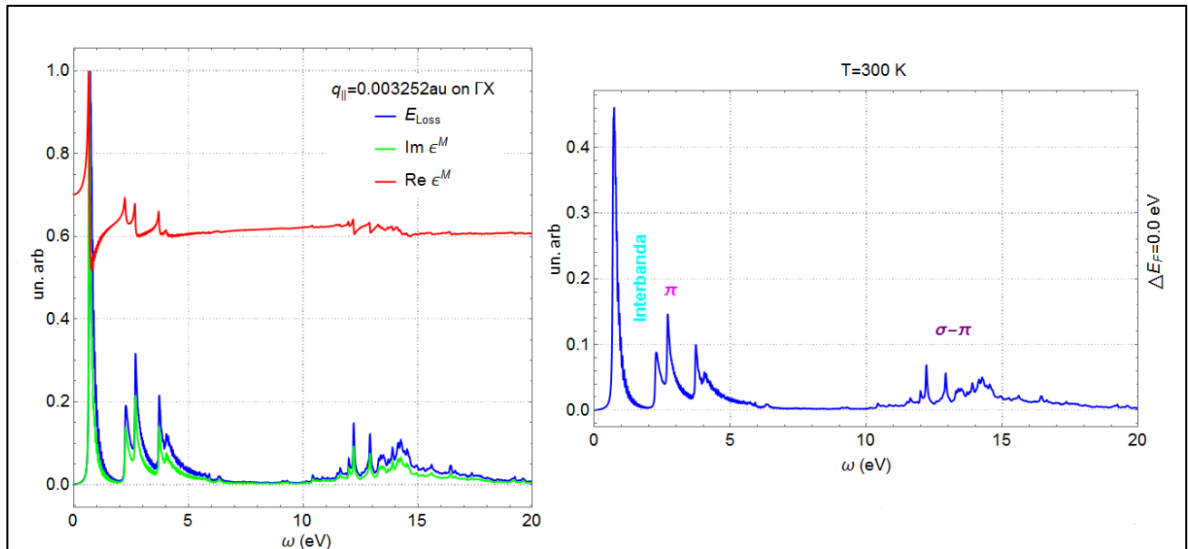


Gráfico 9-4 Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica a Alta Energía (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

En los tres casos se pudo apreciar un aumento en la intensidad de los modos π y $\sigma - \pi$ cuando el ancho de las matrices de nanocintas aumentó también, los cuales alcanzarían su brillo máximo en el grafeno 2D (Vacacela Gómez C., 2017, pág. 42).

Este comportamiento pudo observarse al comparar las gráficas 7-4, 8-4 y 9-4.

4.2.2 Cálculos a Baja Energía (> 4eV)

Como ya se mencionó, todas las nanocintas de grafeno poseen dos plasmones interbanda a energías mayores a $2eV$, pero la principal ventaja que presentan estos sistemas con quiralidad Armchair, es que a energías menores a $1eV$ se originan dos excitaciones más, conocidas como plasmones intrabanda (plasmón de borde) e interbanda (plasmón de superficie) cuya intensidad dependerá mucho del doping y la temperatura.

El plasmón interbanda aparece como un efecto de las excitaciones colectivas generadas cerca del nivel de Fermi y las características de éste son similares a las del plasmón π del grafeno intrínseco es decir a longitudes onda largas presenta una dispersión tipo \sqrt{q} mientras que para $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ presenta una dispersión lineal. (Vacacela, 2017, pág. 177)

A continuación se muestran los resultados de los cálculos donde se analiza el efecto de la temperatura y el dopaje.

4.2.2.1 Efecto de la Temperatura- Condiciones Intrínsecas

Para analizar el efecto de la temperatura en las respuestas dieléctricas de las tres matrices de nanocintas se modificó el valor de la temperatura de los sistemas y se mantuvo el valor de la energía del Nivel de Fermi a 0.0 eV, además se consideró un momentum q de $0.001084 \text{ Bohr}^{-1}$ como ya se había mencionado en la descripción de la metodología del capítulo anterior.

En este caso no se ve afectada la concentración de portadores de carga ya que la temperatura sólo aumenta la energía cinética de los electrones para que éstos puedan saltar a niveles energéticos más altos y oscilar en presencia de un haz de radiación.

- **5AGNR**

El efecto de la temperatura fue evidente debido a que se pudo observar claramente el aumento en intensidad del modo intrabanda cuando la temperatura ascendió, esto se comprende fácilmente teniendo en cuenta cómo la temperatura afecta a la población electrónica de las bandas π^* (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 24).

A 300 K el modo interbanda fue claramente visible mientras que el modo intrabanda apenas se observó a $\sim 0.02 \text{ eV}$. Cuando la temperatura estuvo por encima de los 500K, el modo intrabanda creció en intensidad y tuvo un ligero desplazamiento hacia la derecha, mientras que el modo interbanda permaneció estático en $\sim 0.4 \text{ eV}$ es decir no se desplazó y decreció levemente en intensidad. Cuando la temperatura aumentó a 700K y 900K se pudieron observar dos excitaciones bien separadas y definidas correspondientes a los modos interbanda e intrabanda como se observa en el Gráfico 10-4.

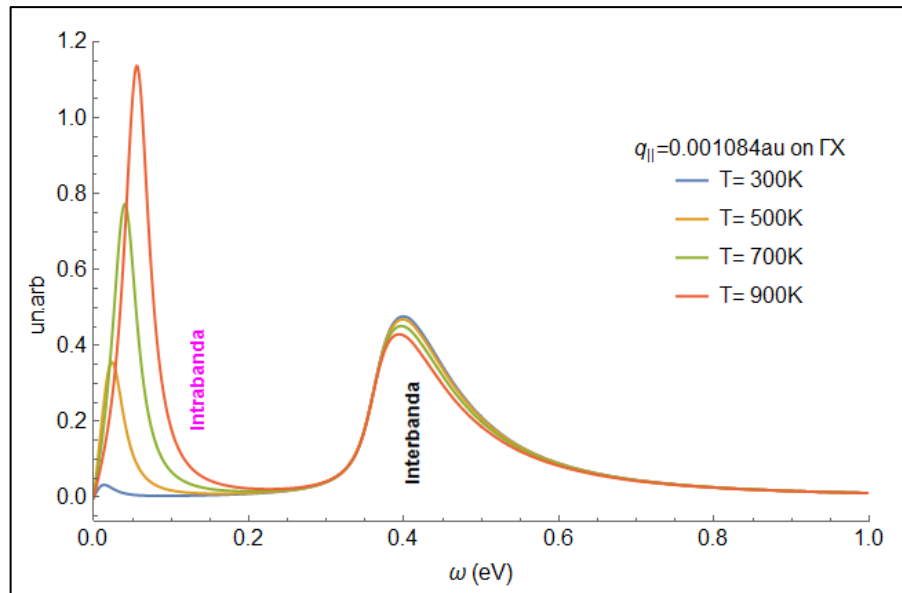


Gráfico 10-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 5AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

Para corroborar que las excitaciones de tipo inter e intrabanda mostradas anteriormente corresponden a plasmones genuinos, se graficaron las partes Real e Imaginaria de la Permitividad Macroscópica para corroborar la convergencia de ambas partes a cero y comprobar que se cumpla la condición de la ecuación (2.33).

✓ Efecto de la temperatura a 300 K

Como se puede apreciar en el Gráfico 11-4 la parte Real e Imaginaria de la Permitividad macroscópica no llegan a cero en este caso, es decir la oscilación de los electrones de valencia de la matriz de nanocintas 5AGNR no es colectiva, sino que de todo el conjunto de estos electrones solo están oscilando unos cuantos, indicando que las excitaciones generadas correspondieron únicamente a efectos ópticos y no plasmónicos.

Se ha comprobado que este efecto depende de la dimensión del momentum q con el que incide el haz de radiación sobre la matriz, ya que las transiciones de tipo $\pi - \pi^*$ y $\sigma - \sigma^*$ cambian dependiendo del valor de q . Para valores pequeños de $q \approx 0$ se generan transiciones electrónicas individuales, mientras que a medida que el valor de q aumenta estas transiciones toman un carácter colectivo dando lugar a plasmones genuinos (Novko, 2015, págs. 195407-6).

En este caso el momentum q tuvo una dimensión de $0.00184 \text{ Bohrs}^{-1}$ o $0.0009736 \text{ \AA}^{-1}$, un valor bastante pequeño que dio lugar al efecto arriba mencionado.

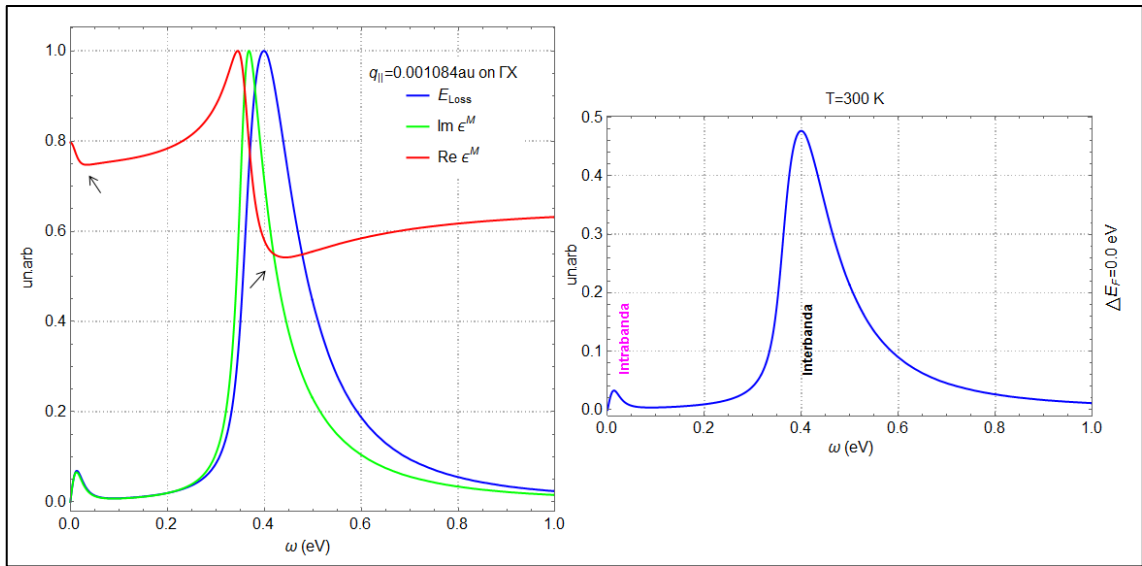


Gráfico 4 11: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 300K (Derecha). Partes Real ($\text{Re } \epsilon^M$) e Imaginaria ($\text{Im } \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ Efecto de la temperatura a 500 K

El efecto que tuvo lugar cuando la temperatura ascendió a 500K fue bastante similar al caso anterior, si bien la parte Real e Imaginaria de la permitividad macroscópica no llegaron a cero, se pudo observar que la parte real se acerca un poco más a este valor debido al aumento en intensidad del modo intrabanda, como se puede ver en el Gráfico 12-4.

Sin embargo la dimensión de q todavía influyó en la generación oscilaciones colectivas de los electrones de valencia, es decir no se observó la presencia de plasmones genuinos.

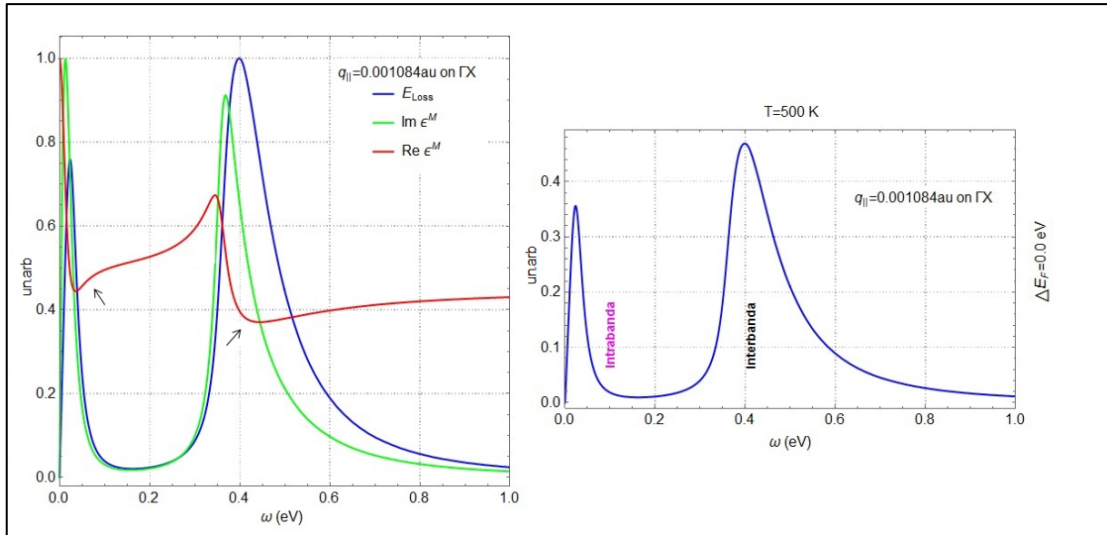


Gráfico 12-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 500K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto de la temperatura a 700 K**

A 700K aún no se pudieron observar un plasmones genuinos por las razones ya mencionadas anteriormente, pero si se observó que debido al crecimiento en intensidad del modo intrabanda por el aumento de la temperatura, la parte Real de la permitividad macroscópica se acercó un poco más a cero como se puede observar en el Gráfico 13-4.

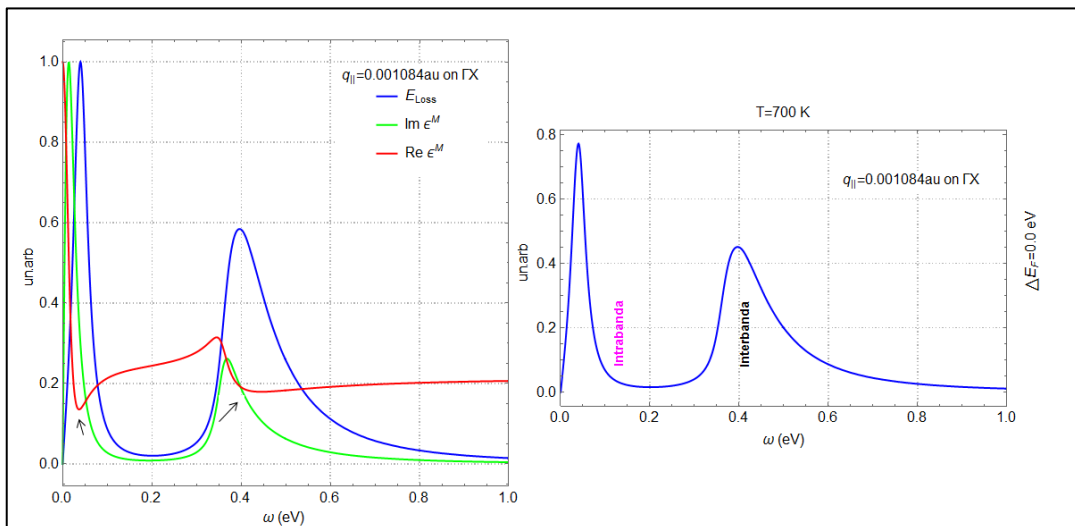


Gráfico 13-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 700K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

✓ Efecto de la temperatura a 900 K

El aumento de la temperatura a 900 K dio lugar a un aumento en intensidad del modo intrabanda por el aumento de la energía cinética de los electrones, haciendo que la parte Real e Imaginaria de la permitividad macroscópica converjan casi a cero para el modo intrabanda e interbanda, como se puede ver en el Gráfico 14-4.

Sin embargo, la dimensión de q todavía influyó en la generación de plasmones genuinos.

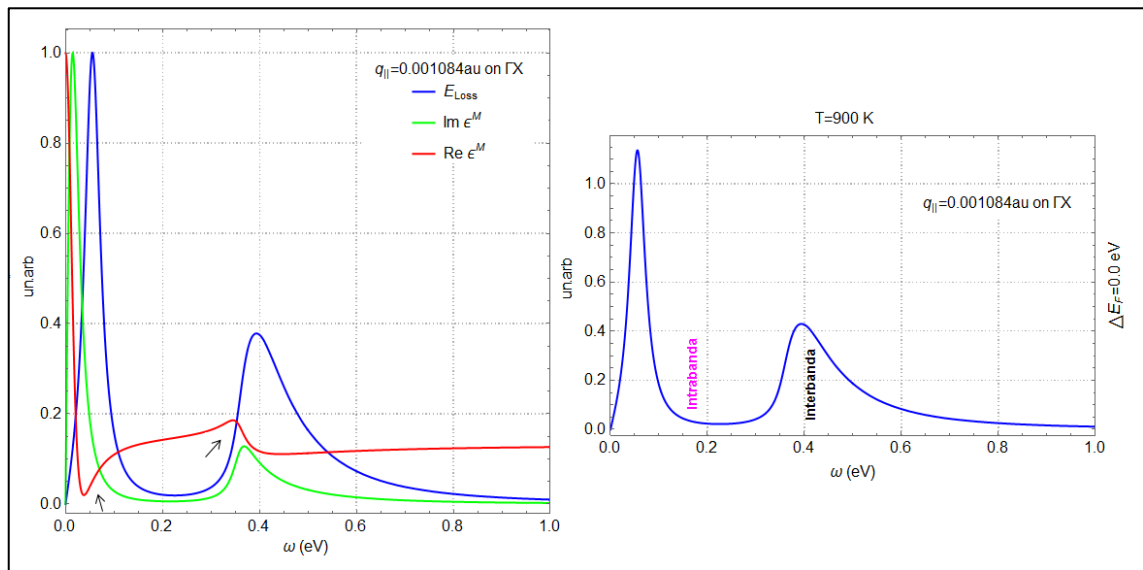


Gráfico 14-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR a 900K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

7AGNR

El efecto de la temperatura en la matriz de nanocintas 7AGNR no se evidenció, debido a que el espectro permaneció invariante frente al aumento de la temperatura, esto presumiblemente al amplio band gap de $\sim 1.46 eV$ que impediría la migración de electrones a niveles energéticos más altos a temperaturas inferiores a 700 K. A una temperatura de 900K se logró observar un pequeño pico a aproximadamente 0.02 eV que indicó la presencia de una excitación del modo intrabanda con una intensidad casi insignificante, esto se muestra de manera clara en el Gráfico 15-4.

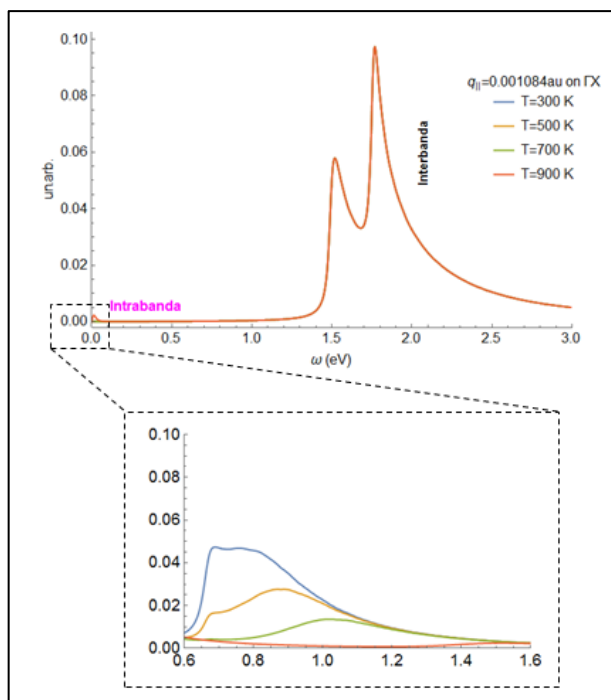


Gráfico 15-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 7AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

Como se puede observar en el Gráfico 15-4 el modo interbanda tiene una forma similar a la de una M, esto debido a que en las cercanías de las bandas π y π^* existen otras bandas en las que se pueden dar transiciones electrónicas también. Para entender esto de mejor manera examinemos la estructura de bandas de 7AGNR en el Gráfico 3-4.

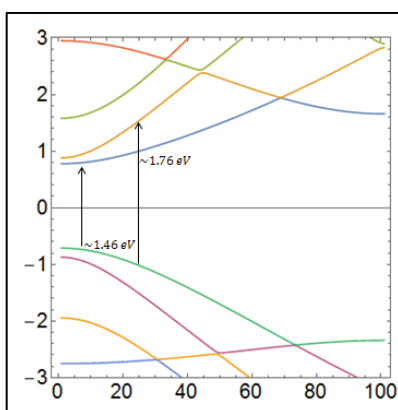


Gráfico 16-4: Estructura de bandas de 7AGNR en el estado fundamental

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

Como se puede observar por la cercanía de las bandas además de la transición típica de π y π^* a ~ 1.46 eV se generó otra a ~ 1.76 eV, por lo que en el Gráfico 15-4 el modo interbanda apareció con esa peculiar forma.

✓ **Efecto de la temperatura a 300 K, 500 K y 700K y 900K**

La respuesta dieléctrica de 7AGNR bajo el efecto de temperaturas inferiores a 700K dio lugar a una única excitación interbanda mientras que el modo intrabanda permaneció ausente, como se puede observar claramente en la parte derecha de los Gráficos 17-4, 18-4 y 19-4.

Cuando la temperatura tomó un valor de 900K se logró ver apenas la activación del modo interbanda cuya intensidad fue casi insignificante, como se puede ver en el Gráfico 20-4.

Por otro lado, el análisis de las gráficas del lado izquierdo de las cuatro figuras permitió deducir que las excitaciones interbanda e intrabanda producidas en cada uno de los casos no dieron lugar a plasmones legítimos debido a que las partes $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ de la permitividad macroscópica no se acercaron a cero, demostrando que dichas excitaciones pertenecieron únicamente a efectos ópticos, como ya se ha mencionado esto se deriva también de la pequeña dimensión del momentum q .

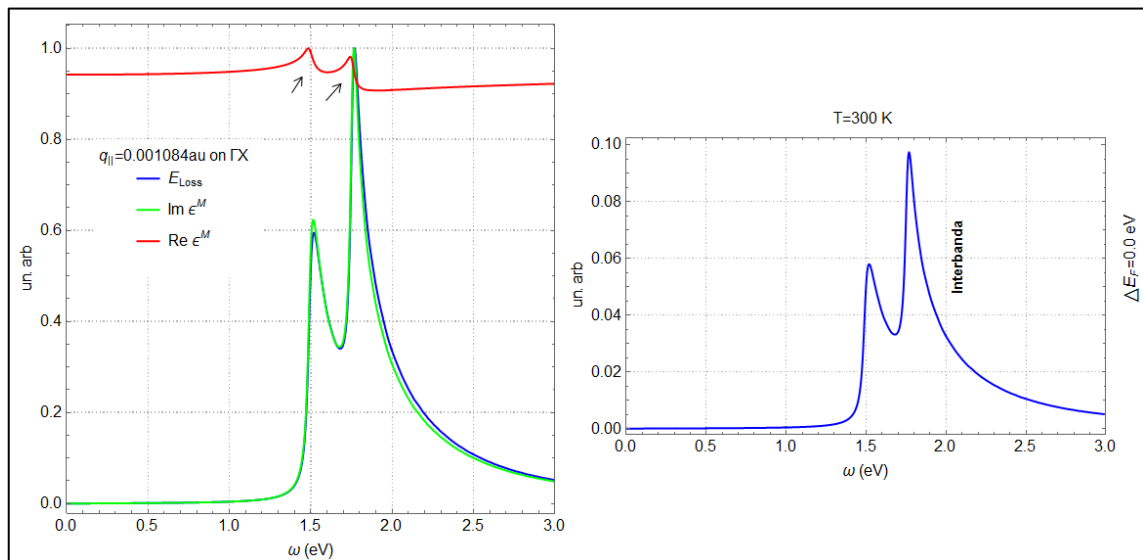


Gráfico 17-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR a 300K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

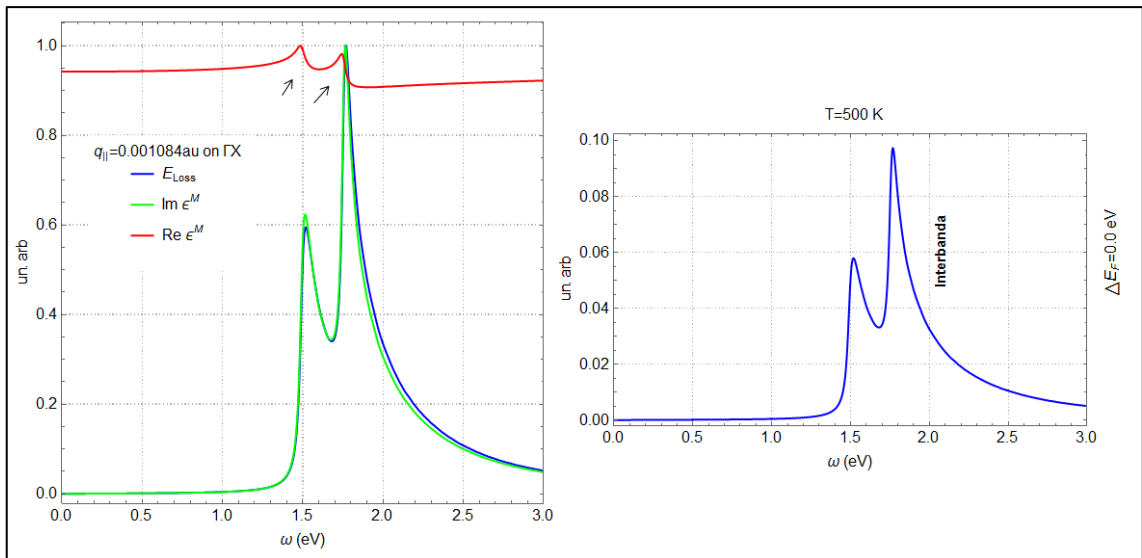


Gráfico 18-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR a 500K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

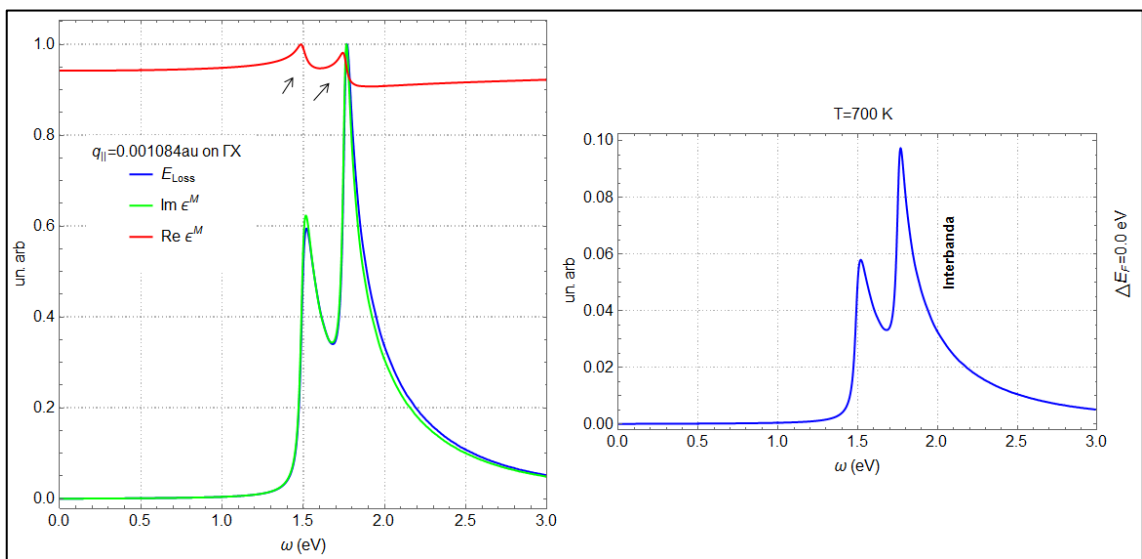


Gráfico 19-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR a 700K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

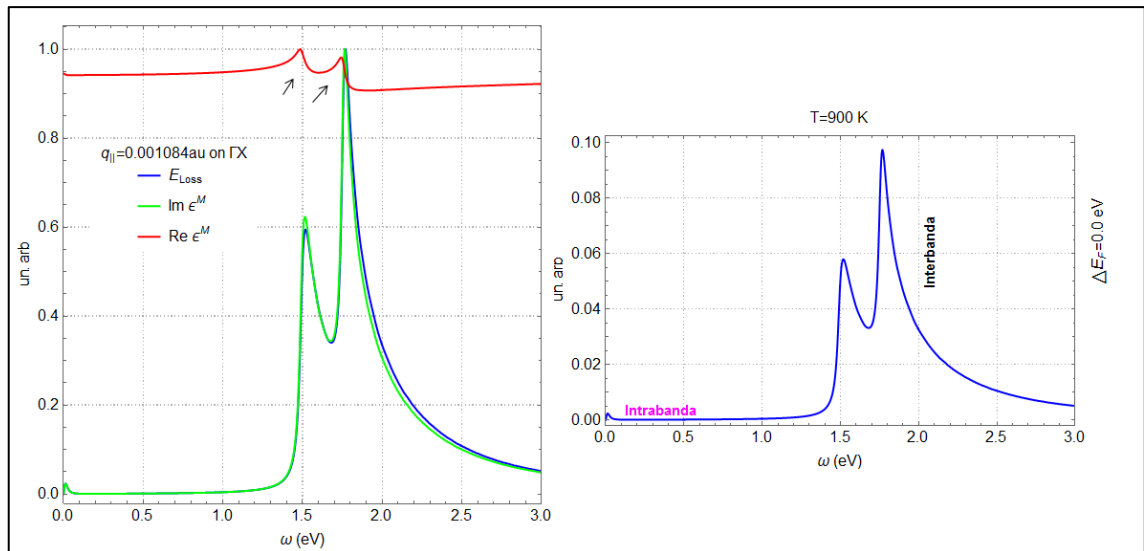


Gráfico 20-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR a 900K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

9AGNR

Al igual que el caso de 5AGNR el efecto del aumento de la temperatura se pudo observar claramente con la activación del modo intrabanda a temperaturas superiores a 500 K, el cual fue creciendo en intensidad y desplazándose ligeramente hacia la derecha respecto al modo interbanda que permaneció casi invariante y decreció muy poco en intensidad. A una temperatura de 900K se logró observar dos picos, un interbanda (a $\sim 0.7 eV$) y un intrabanda (a $\sim 0.03 eV$) muy bien definidos y separados, como se puede apreciar en el Gráfico 21-4.

La activación del modo interbanda se dio debido a que la población de los estados electrónicos KS que se encuentran en las cercanías del Nivel de Fermi se ve afectada por el aumento en la energía cinética de los electrones como en el caso de 5AGNR. (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 24)

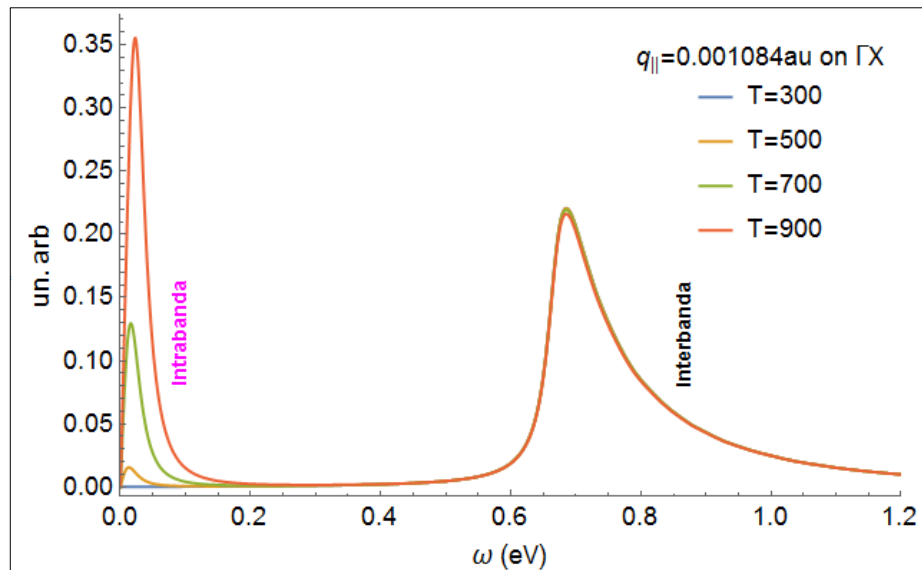


Gráfico 21-4: Respuestas dieléctricas (E_{LOSS}) de 9AGNR, influenciadas por el aumento de la temperatura de 300K a 900K.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

Al igual que los casos anteriores, para comprobar que las excitaciones inter e intrabanda que se observan en el Gráfico 21-4 son plasmones genuinos se graficaron las Partes Real e Imaginaria de la Permitividad Macroscópica para corroborar que ambas convergen a cero cumpliendo la condición de la ecuación (2.33).

✓ Efecto de la temperatura a 300 K

A 300K se observó solo una excitación correspondiente al modo interbanda y las partes Real e Imaginaria de la Permitividad Macroscópica no convergieron hacia cero demostrando que dicha excitación correspondió únicamente a efectos ópticos y no a respuestas plasmónicas legítimas, como se puede observar en el Gráfico 22-4. Este efecto al igual que los casos anteriores se dio debido a la pequeña dimensión de $q = 0.001084 \text{ Bohr}^{-1}$.

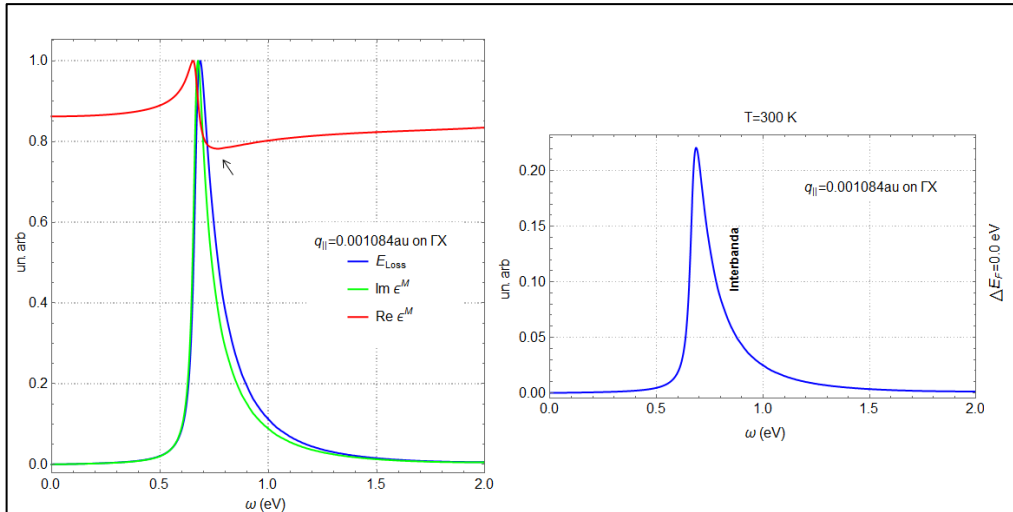


Gráfico 22-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 300K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto de la temperatura a 500 K**

A una temperatura de 500K ya se pudo observar una excitación pequeña del modo intrabanda cuya intensidad fue mucho menor a la de la excitación del modo interbanda, además las partes Real e imaginaria de la permitividad macroscópica aún no se acercaron a cero indicando que ambas excitaciones no correspondieron a plasmones auténticos como se muestra en el Gráfico 23-4.

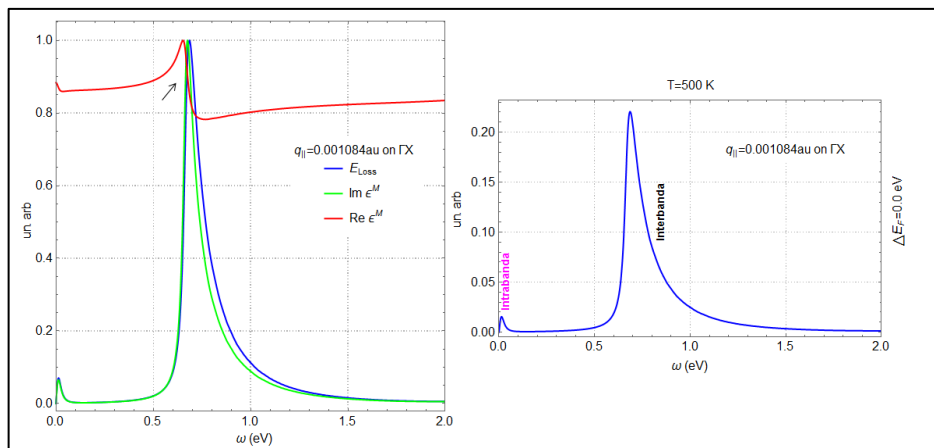


Gráfico 23-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 500K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ Efecto de la temperatura a 700 K

A 700K la excitación del modo intrabanda fue mucho más evidente haciendo que la parte Real empiece a descender también, aunque ésta no se acercó a cero indicando una vez más que las excitaciones de los modos inter e intra banda no generan plasmones legítimos como se puede ver en el Gráfico 4.24, el efecto de la dimensión de q sigue manifestándose en este caso también.

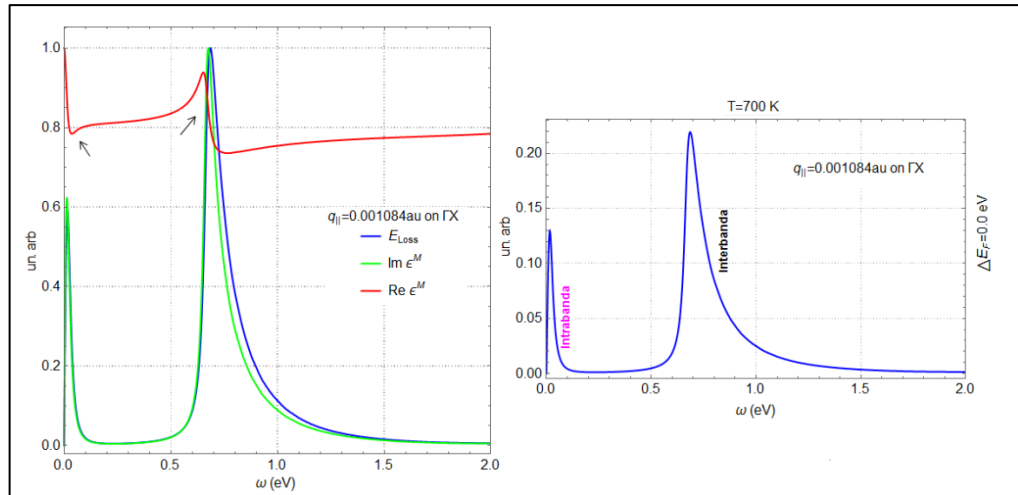


Gráfico 4 24: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR a 700K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ Efecto de la temperatura a 900 K

El efecto de la temperatura a 900K que se observa en el Gráfico 25.4 hizo que el modo intrabanda crezca bastante en intensidad, casi duplicando su valor en comparación con el caso anterior, mientras que el modo interbanda permaneció casi invariante. Sin embargo ambas excitaciones no correspondieron a plasmones genuinos por las razones ya mencionadas anteriormente.

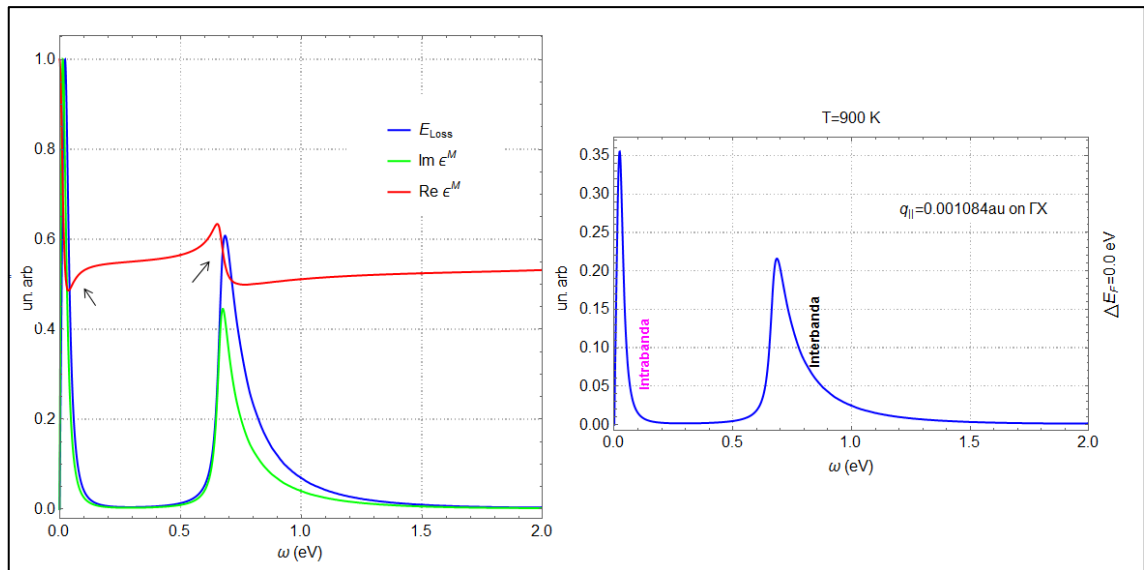


Gráfico 25-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 9AGNR a 900K (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

4.2.2.2 Efecto del dopaje-Condiciones Extrínsecas

Las respuestas dieléctricas de cada uno de los arreglos planares o matrices de nanocintas, para el caso extrínseco se estudiaron observando la influencia que tiene la inyección o eyección de electrones. Es decir se modificaron las poblaciones electrónicas de las bandas de valencia de cada una de las estructuras, el efecto que generó un dopaje positivo fue el aumento de la concentración de portadores de carga dejando a las matrices de nanocintas cargadas negativamente, por otro lado un dopaje negativo supuso una disminución en dicha concentración dejando a las matrices cargadas positivamente por la ausencia de un determinado número de electrones.

Este efecto se simuló cambiando ligeramente las poblaciones en los niveles KS por variaciones en los factores f_{vk} de la ecuación (2.30) (Vacacela Gómez C., 2016, págs. 116801-4).

En nuestro caso este efecto se logró modificando el valor de la energía del Nivel de Fermi y manteniendo la temperatura de cada uno de los sistemas a 300 K.

5AGNR

Los valores de las concentraciones de portadores de carga y el número de electrones por celda unitaria que se inyectan o eyectan por celda unitaria para cada valor de la Energía de Fermi (ΔE_F) se especifican de manera detallada en la Tabla 1-4.

Tabla 1-4: Valores de temperatura, \bar{n}_0 , n_0^* para cada ΔE_F aplicados para la simulación del efecto del dopaje en 5AGNR

ΔE_F (eV)	Temperatura (K)	Número de e^- / celda unitaria \bar{n}_0	Concentración de portadores de carga n_0^*
-0.2	300	-0.06388	-1.9258×10^{12}
0.2	300	0.03055	9.2106×10^{11}
0.3	300	0.11944	3.6005×10^{12}
-0.4	300	-0.19722	-5.94502×10^{12}

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

El efecto de eyección e inyección de electrones en 5AGNR fue la activación inmediata del modo intrabanda, cuya intensidad creció a medida que la concentración de portadores de carga n_0^* aumentó a consecuencia de la variación de la energía del Nivel de Fermi, Por otro lado el modo interbanda decreció en intensidad a medida que n_0^* creció. Cuando el dopaje tomo un alto valor ambos modos se ensamblaron dando lugar a un solo modo intrabanda a ~ 0.9 eV, como se observa en el Gráfico 26-4.

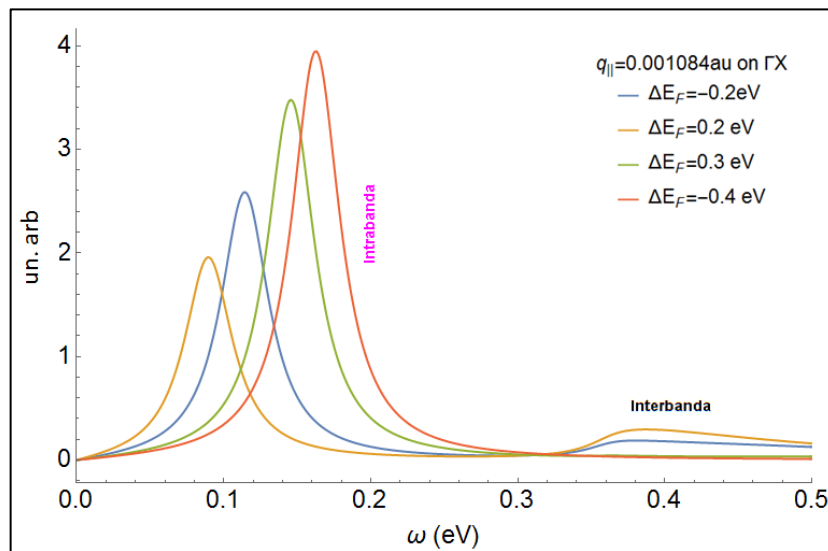


Gráfico 26-4: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 5AGNR por el dopaje.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto del dopaje a $\Delta E_F = -0.2$ eV**

La modificación del valor de la energía del Nivel de Fermi a -0.2 eV activó el modo intrabanda a ~ 0.1 eV, mientras que el modo interbanda permaneció en estático en ~ 0.4 eV, aunque presentó un amortiguamiento debido a que el dopaje llena parcialmente las bandas de conducción cercanas al punto Γ . (Vacacela Gómez C. , 2017, pág. 45)

Por otro lado analizando la gráfica de la derecha del Gráfico 27-4 se pudo observar que las partes $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ de la permitividad macroscópica convergieron a cero determinando que la excitación del modo intrabanda correspondió a un plasmón genuino, para el caso de la excitación del modo interbanda las partes $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ no convergen a cero, mostrando que éste modo dio lugar solo a excitaciones ópticas y no plasmónicas. Este último efecto , al igual que en el caso intrínseco tuvo que ver con la dimensión del momentum $q = 0.00184$ Bohrs⁻¹, aunque si la dimensión de q hubiese sido mayor se podría ver claramente la convergencia a cero para ambas excitaciones originando dos plasmones.

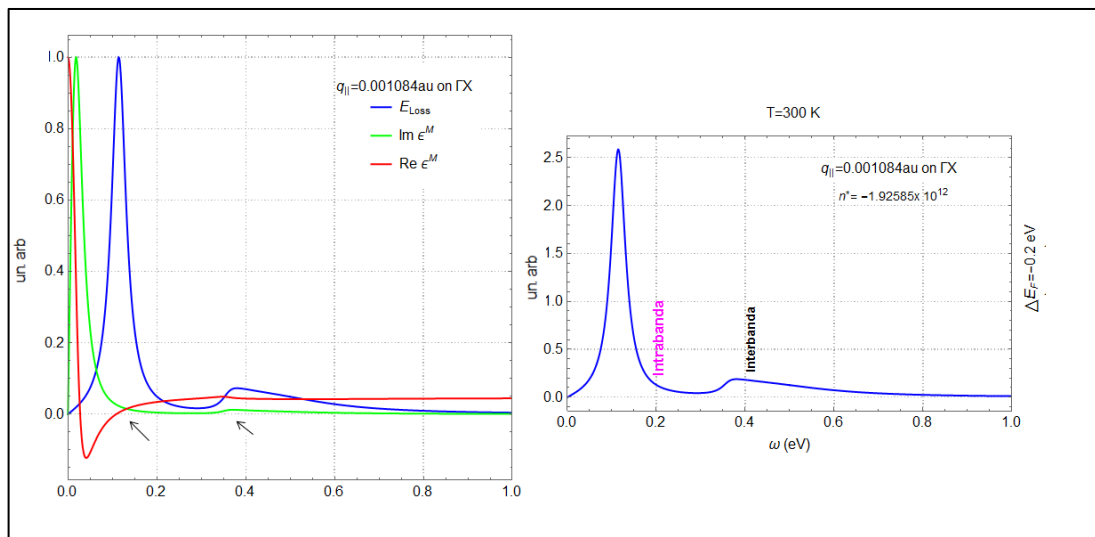


Gráfico 27-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.2$ eV. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto del dopaje a $\Delta E_F = 0.2$ eV**

De manera similar al caso anterior el efecto del dopaje $\Delta E_F = 0.2$ eV generó un amortiguamiento del modo interbanda a ~ 0.4 eV y dio lugar a la activación del modo

intrabanda a $\sim 0.12\text{eV}$, aunque con una intensidad menor debido a que la concentración de portadores de carga en este caso fue del orden de 10^{11} .

Por otro lado analizando gráfica la parte derecha del Gráfico 28-4 se pudo comprobar que la excitación del modo interbanda correspondió a una respuesta plasmónica legítima debido a que $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ convergieron a cero, en el caso de la excitación del modo interbanda la parte $Re \epsilon^M$ no convergió indicando que éste es sólo una excitación de carácter óptico y no plasmónico. Como ya se había mencionado anteriormente este efecto se deriva de la dimensión del momentum q .

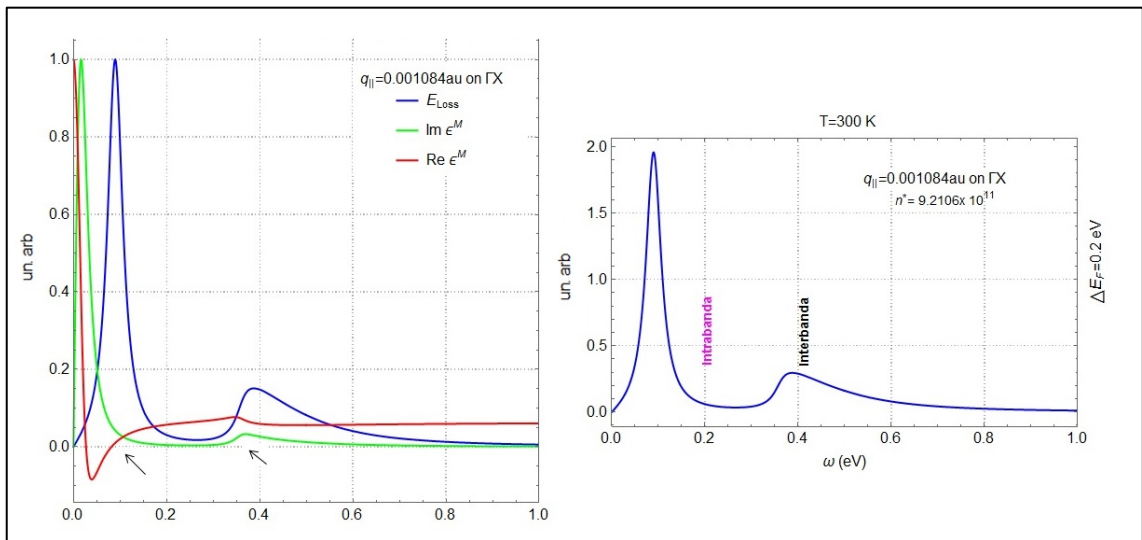


Gráfico 28-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = 0.2\text{eV}$. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto del dopaje a $\Delta E_F = 0.3\text{ eV}$ y $\Delta E_F = -0.4\text{ eV}$**

El aumento del dopaje a $\Delta E_F = 0.3\text{ eV}$ y $\Delta E_F = -0.4\text{ eV}$ tuvo como consecuencia el aumento de las concentraciones de portadores de carga, causando en un ensamble del modo interbanda e intrabanda a $\sim 0.16\text{ eV}$, este ensamble se generó debido a que el modo intrabanda al ir creciendo en intensidad y desplazándose hacia la derecha se superpuso con el modo interbanda generando un solo modo intrabanda como se puede observar en los Gráficos 29-4 y 30-4.

Se confirmó que esta única excitación correspondió a un plasmón genuino debido a que las partes Real e Imaginaria de la permitividad macroscópica mostradas en el lado izquierdo de

ambas figuras convergieron a cero, este efecto se dio debido a que la intensidad del modo intrabanda al ser bastante alta hizo que la parte Real se acercara a cero inhibiendo así el efecto de la dimensión del momentum.

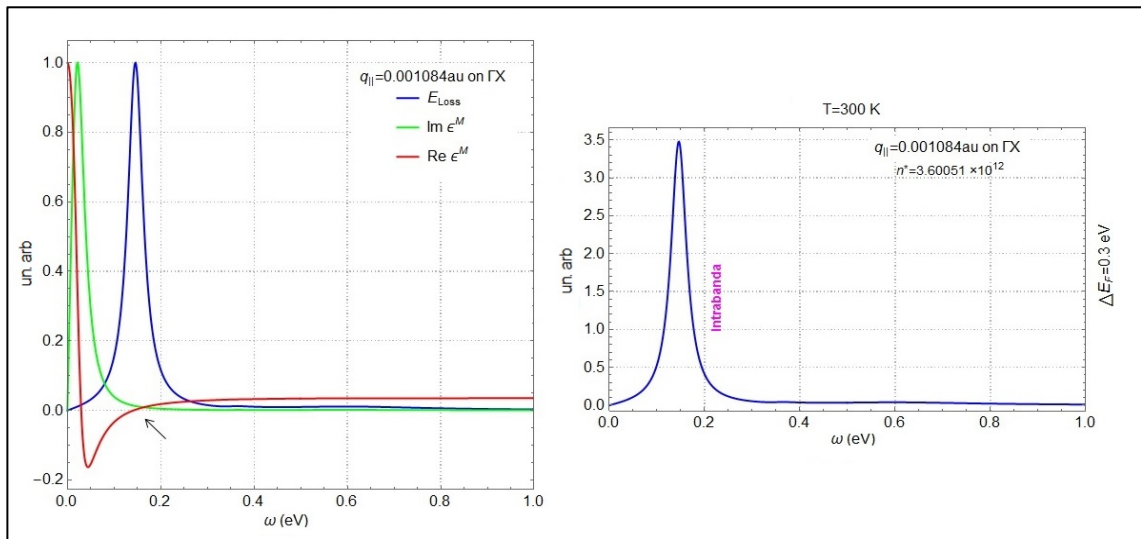


Gráfico 29-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = 0.3 eV$. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

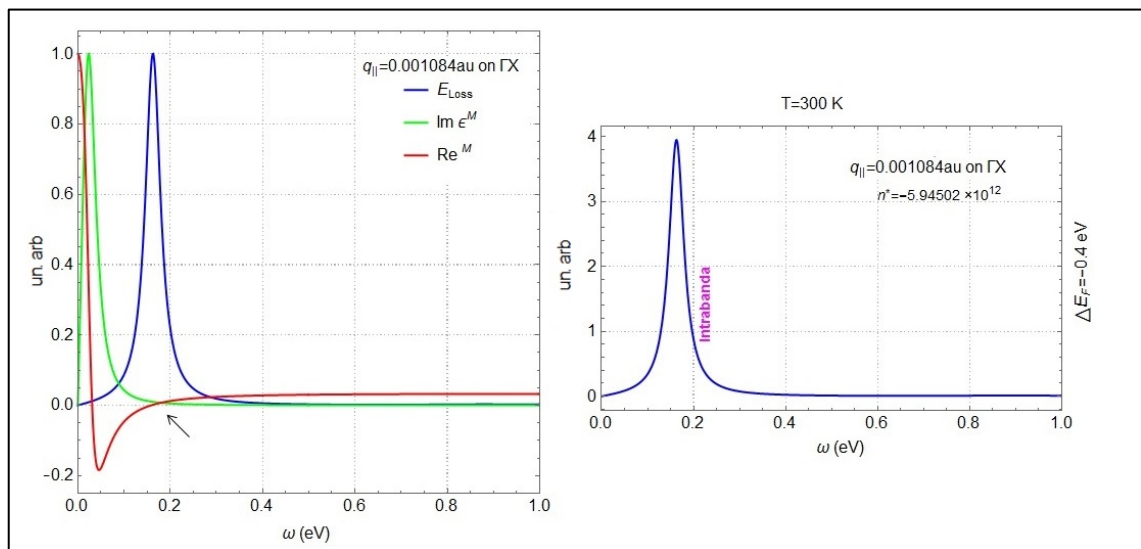


Gráfico 30-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 5AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.4 eV$. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

7AGNR

Las concentraciones de portadores de carga (n_0^*) y el número de electrones por celda unitaria (\bar{n}_0) que se inyectaron o eyectaron de 7AGNR para el cálculo de las respuestas dieléctricas según el valor del dopaje ΔE_F (eV) a una temperatura de 300K se muestran en la Tabla 2-4.

Tabla 2-4: Valores de temperatura, \bar{n}_0 , n_0^* para cada ΔE_F aplicados para la simulación del efecto del dopaje en 7AGNR

ΔE_F (E _v)	Temperatura (K)	Número de e ⁻ / celda unitaria \bar{n}_0	Concentración de portadores de carga n_0^*
0.8	300	0.141667	3.83756×10^{12}
-0.8	300	-0.247222	-6.69692×10^{12}
0.9	300	0.41667	1.1287×10^{13}
-1.0	300	-0.65000	1.76076×10^{13}

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

La consecuencia inmediata del dopaje se observó por la activación del modo intrabanda, el cual creció bastante en intensidad y se desplazó hacia la derecha. Por otro lado el modo interbanda sufrió un amortiguamiento o una baja en intensidad a medida de que la concentración de portadores de carga aumentó, esto se puede observar claramente en el Gráfico 31-4.

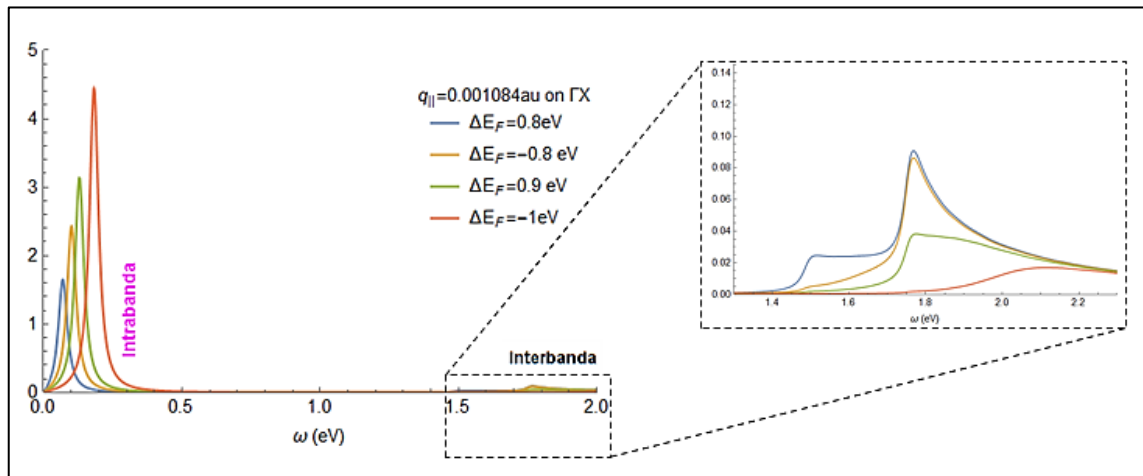


Gráfico 31-4: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 7AGNR por el dopaje.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ Efecto del dopaje a $\Delta E_F = 0.8 \text{ eV}$, $\Delta E_F = -0.8 \text{ eV}$ y $\Delta E_F = 0.9 \text{ eV}$

Los dopajes de $\Delta E_F = 0.8 \text{ eV}$, $\Delta E_F = -0.8 \text{ eV}$ y $\Delta E_F = 0.9 \text{ eV}$ dieron lugar a la activación del modo intrabanda a $\sim 0.07 \text{ eV}$, $\sim 0.10 \text{ eV}$ y $\sim 0.13 \text{ eV}$ respectivamente, el cual creció en intensidad y tuvo un corrimiento hacia la derecha a medida que la concentración de los portadores de carga incrementó a causa del dopaje. Por otro lado el modo interbanda decreció en intensidad pero no presentó ningún corrimiento, permaneciendo estático a $\sim 1.46 \text{ eV}$ esto se observa a la derecha de los Gráficos 32-4, 33-4 y 34-4.

Mediante el análisis de Real ($Re \epsilon^M$) e ($Im \epsilon^M$) se pudo determinar que el modo intrabanda en los tres casos era un plasmón genuino por la tendencia a cero que mostraron ambas partes de la permitividad Macroscópica, por otro lado ($Re \epsilon^M$) en el caso del modo interbanda no llegó a cero indicando que éstas excitaciones no generaron plasmones, aunque este efecto desaparecería si las respuesta dieléctricas se simularan con un momentum q más grande.

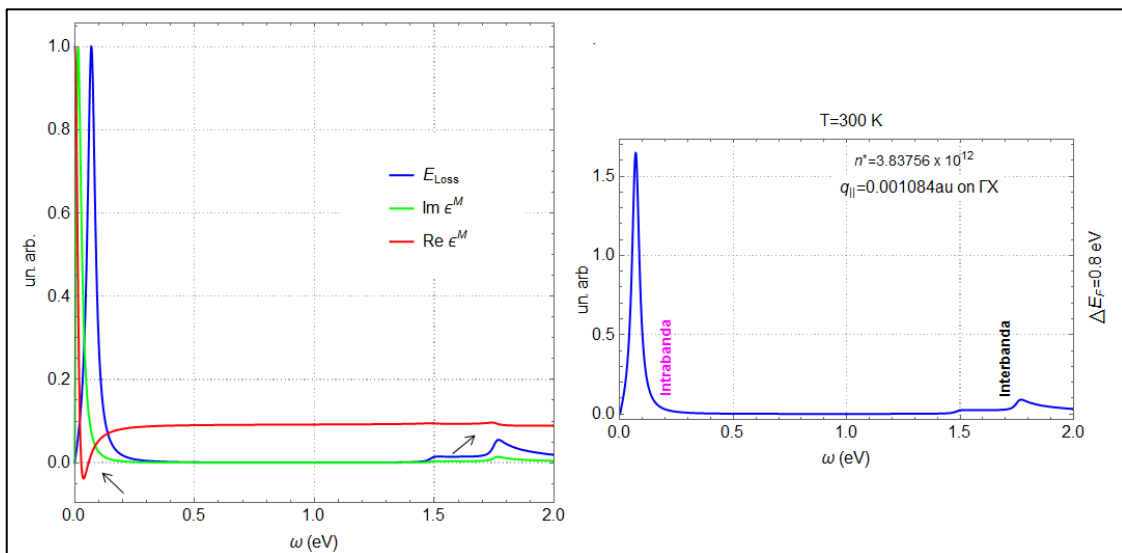


Gráfico 32-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.8 \text{ eV}$. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

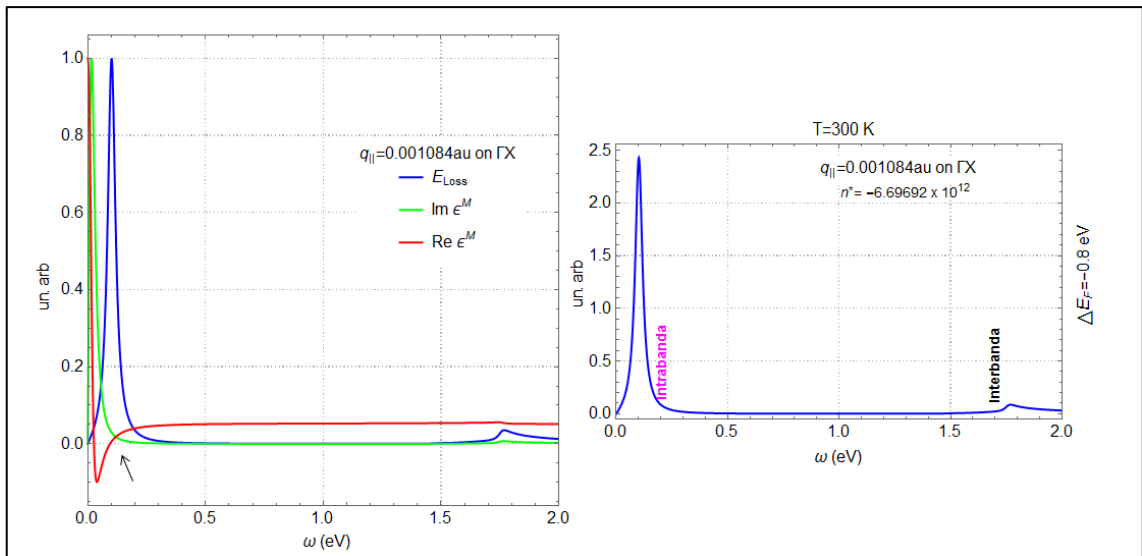


Gráfico 33-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.8 \text{ eV}$. (Derecha). Partes Real ($\text{Re } \epsilon^M$) e Imaginaria ($\text{Im } \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

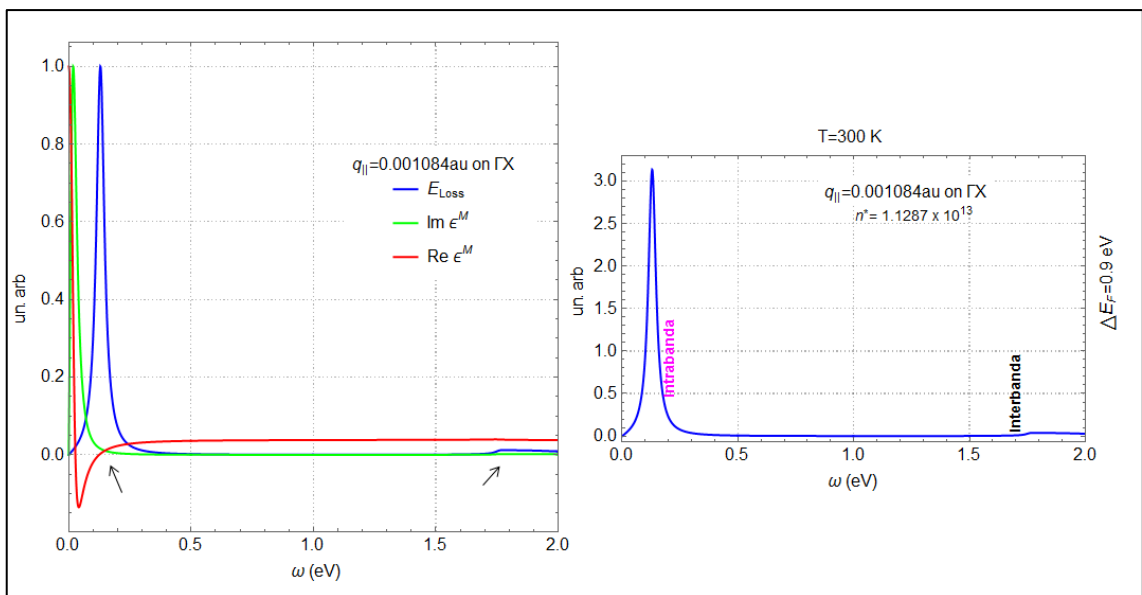


Gráfico 34-4: Respuesta dieléctrica (E_{Loss}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.9 \text{ eV}$. (Derecha). Partes Real ($\text{Re } \epsilon^M$) e Imaginaria ($\text{Im } \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto del dopaje a $\Delta E_F = 1$ eV**

El aumento de la concentración de portadores de carga, hizo que el modo intrabanda creciera en intensidad y se desplace más hacia la derecha al punto de ensamblarse con el modo interbanda dando lugar a un solo modo intrabanda a ~ 0.17 eV con una intensidad bastante alta y la convergencia de las partes $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ a cero demostró que esta excitación correspondió a un plasmón legítimo, como ya se había mencionado anteriormente el hecho de que la intensidad de la excitación sea tan alta hizo que la parte $Re \epsilon^M$ decreciera hasta cero generando una respuesta plasmónica sin importar la dimensión de q , como se puede ver en la Figura 35-4.

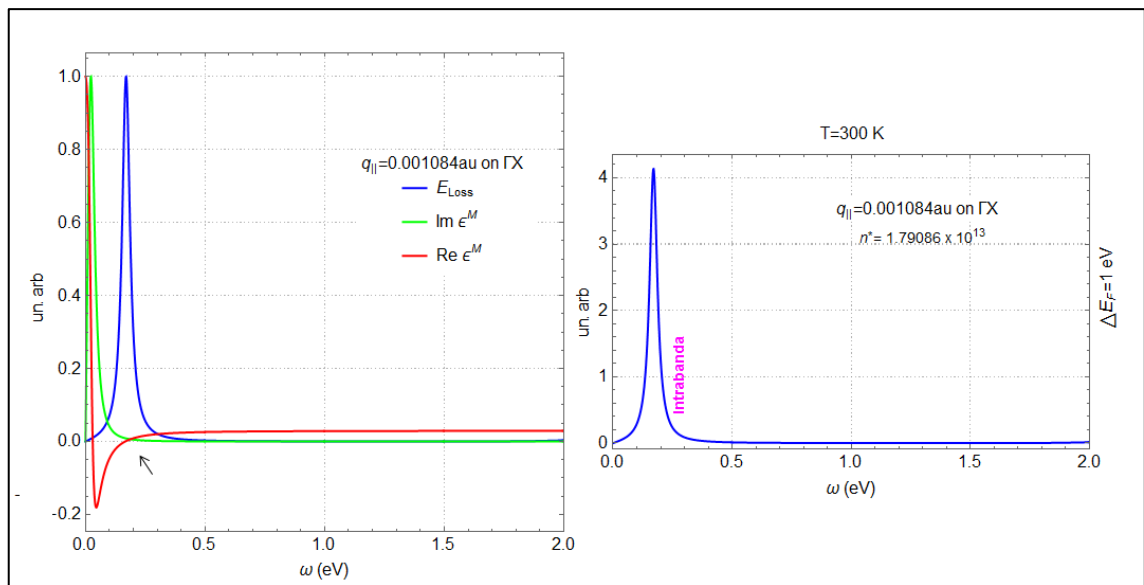


Gráfico 35-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 7AGNR para un dopaje de $\Delta E_F=1$ eV. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

9AGNR

Los niveles de dopaje ΔE_F que se aplicaron para estudiar su efecto en la respuesta dieléctrica de 9AGNR a causa de las variaciones en las concentraciones de los portadores de carga n_0^* y el número de electrones por celda unitaria \bar{n}_0 para cada caso se muestran en la Tabla 4.3

Tabla 4.3: Valores de temperatura, \bar{n}_0 , n_0^* para cada ΔE_F aplicados para la simulación del efecto del dopaje en 5AGNR

ΔE_F (eV)	Temperatura (K)	Número de e^- celda unitaria \bar{n}_0	Concentración de portadores de carga n_0^*
0.4	300	0.258333	6.35391×10^{12}
-0.4	300	-0.341667	-8.40356×10^{12}
0.5	300	0.475	1.1683×10^{13}
-0.7	300	-0.841667	-2.07015×10^{13}

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

El efecto del dopaje en 9AGNR se evidenció debido a la activación del modo intrabanda, el cual creció en intensidad y se desplazó hacia la derecha cuando la concentración de portadores de carga n_0^* también aumentó, por otro lado el modo interbanda localizado a $\sim 0.7eV$ sufrió un amortiguamiento o una baja considerable en su intensidad al aumentar el nivel de dopaje, y a un dopaje de $\Delta E_F = -0.7 eV$, éste se ensambló con el modo intrabanda generando una única excitación a $\sim 0.2eV$ como claramente se puede observar en el Gráfico 36-4.

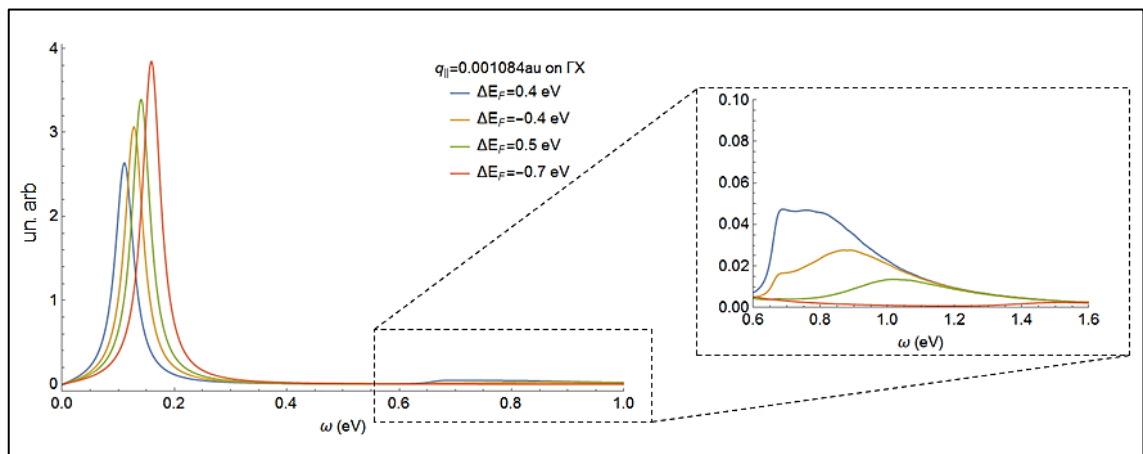


Gráfico 4 36: Efecto de la variación en la concentración de los portadores de carga a causa de la eyección e inyección de electrones en 9AGNR por el dopaje.

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ Efecto del dopaje a $\Delta E_F = 0.4 \text{ eV}$ y $\Delta E_F = -0.4 \text{ eV}$

El efecto del dopaje de $\Delta E_F = 0.4 \text{ eV}$ y $\Delta E_F = -0.4 \text{ eV}$ y el aumento de la concentración de portadores de carga, hizo que el modo intrabanda creciera en intensidad y se desplazara hacia la derecha, mientras que el modo interbanda permaneció estático a $\sim 0.7 \text{ eV}$ pero sufriendo un amortiguamiento en su intensidad, como se puede apreciar en la parte derecha de los Gráficos 37-4 y 38-4.

Por otro lado las partes $Re \epsilon^M$ e $Im \epsilon^M$ de la permitividad macroscópica convergieron a cero, según lo dicta la condición de la ecuación (2.33) confirmando que la excitación del modo intrabanda en ambos casos dio lugar a plasmones genuinos, mientras que para el caso del modo interbanda ambas partes no fueron hacia cero, indicando que dichas excitaciones no dieron lugar a respuestas plasmónicas verdaderas sino más bien se debieron a efectos ópticos, de manera similar a los casos anteriores, esto se dio por la pequeña dimensión del momentum q .

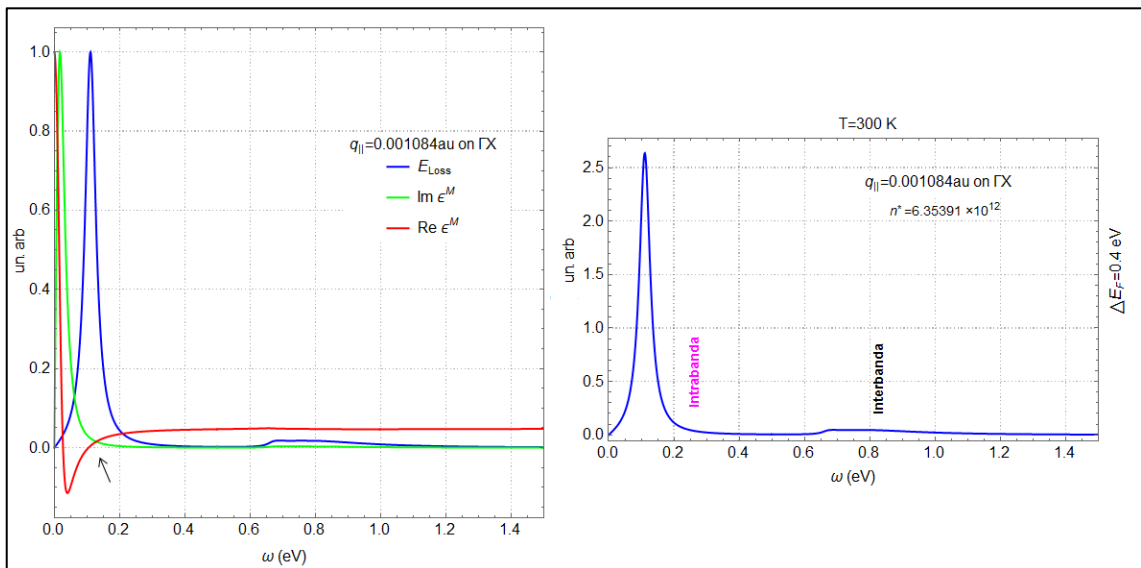


Gráfico 37-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = 0.4 \text{ eV}$. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

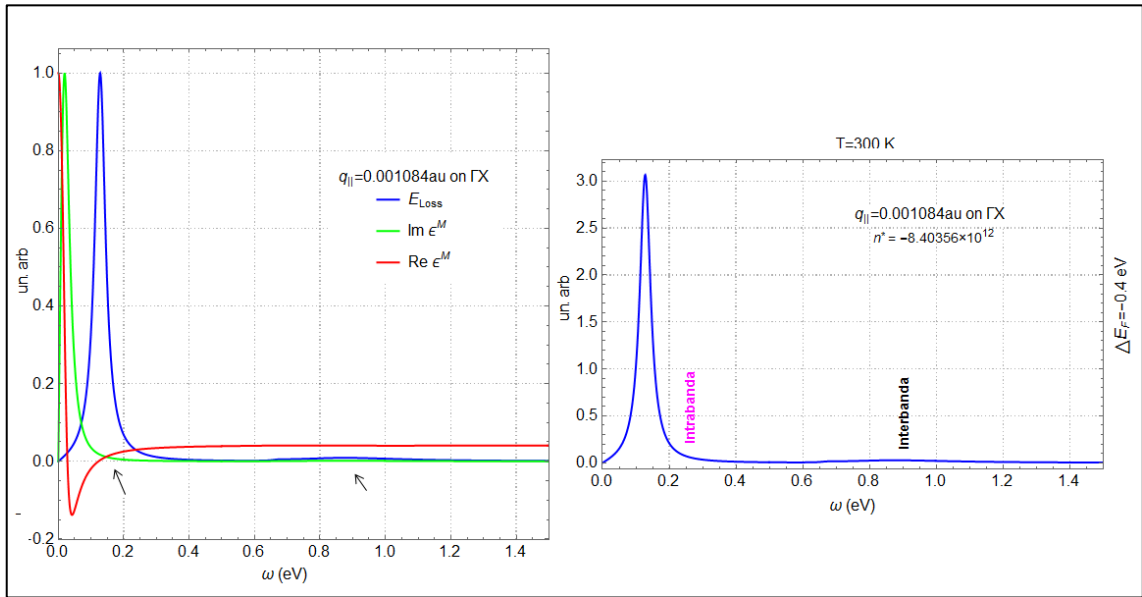


Gráfico 38-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta E_F = -0.4$ eV. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

✓ **Efecto del dopaje positivo $\Delta E_F = 0.5$ eV y $\Delta E_F = -0.7$ eV**

El incremento de la concentración de portadores de carga en el orden de 10^{13} en ambos casos, generó un incremento en la intensidad del modo intrabanda y esto sumado a su corrimiento hacia la derecha hizo que se produzca un ensamble con el modo interbanda generando una única respuesta plasmónica a ~ 0.16 eV para $\Delta E_F = 0.5$ eV y a ~ 0.13 eV para $\Delta E_F = -0.7$ eV esto se confirmó por la tendencia a cero de las partes Real e Imaginaria de la permitividad macroscópica para los dos casos como se ve en los Gráficos 39-4 y 40-4.

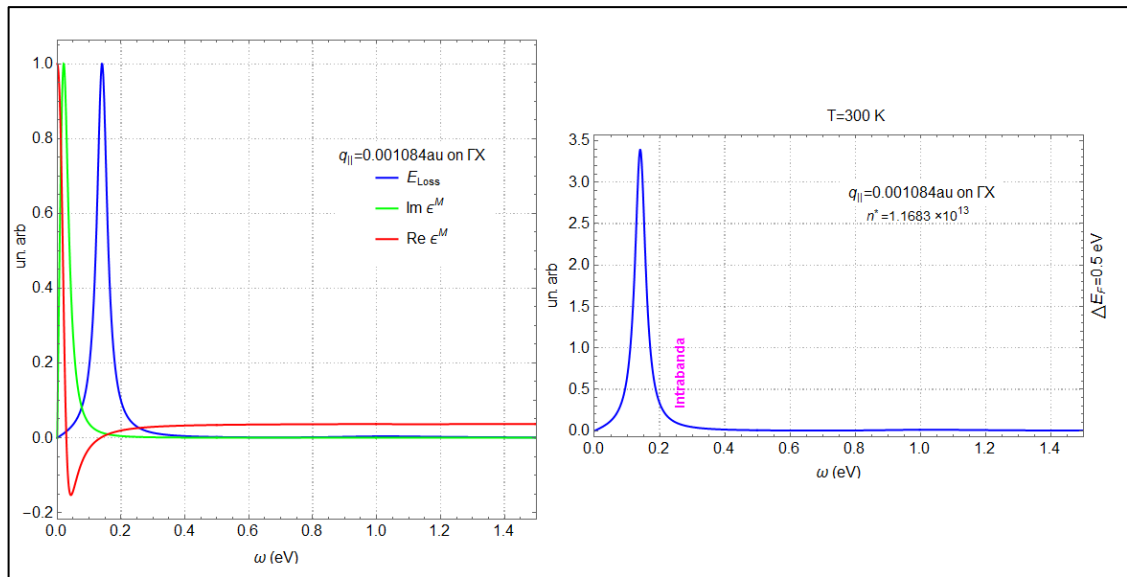


Gráfico 39-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta E_F=0.5$ eV. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

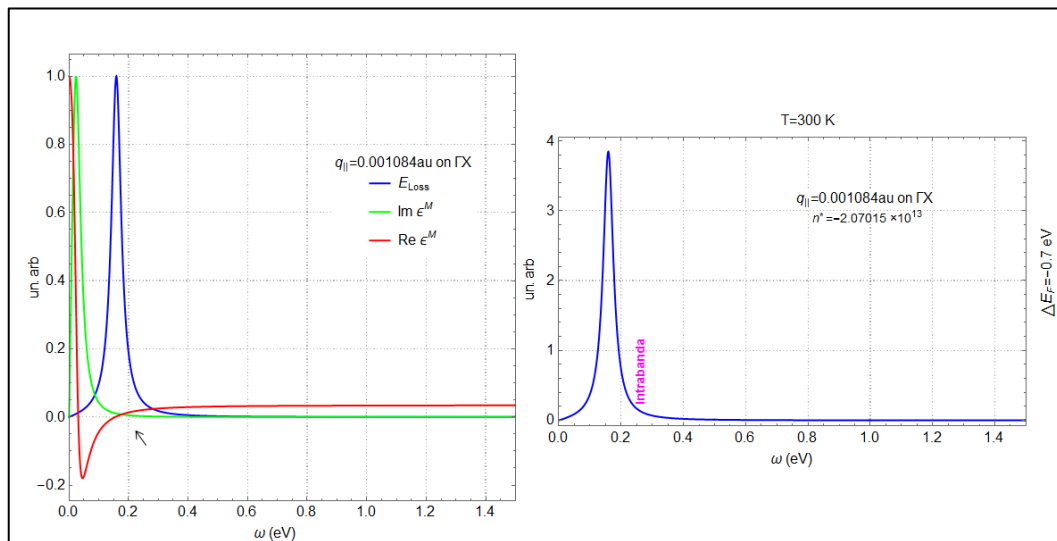


Gráfico 40-4: Respuesta dieléctrica (E_{LOSS}) de 9AGNR para un dopaje de $\Delta E_F=-0.7$ eV. (Derecha). Partes Real ($Re \epsilon^M$) e Imaginaria ($Im \epsilon^M$) de la permitividad Macroscópica (Izquierda).

Realizado por: Sara Bustillos B., 2018

4.3 Hipótesis

El estudio cuanto-mecánico de nano cintas de grafeno de las familias $3p$, $3p+1$, $3p+2$ con quiralidad Armchair, basado en la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo permitirá determinar la respuesta plasmónica de las mismas.

4.4 Demostración de la Hipótesis

La comprobación de la Hipótesis se llevó a cabo mediante cálculos con base en la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo a nivel de la Aproximación en Fase Aleatoria usando el Software Abinit, lo que permitió determinar las respuestas dieléctricas y consecuentemente las características plasmónicas en función del dopaje y temperatura de las nanocintas de grafeno: 5AGNR, 7AGNR, 9AGNR de las familias $3p+2$, $3p+1$ y $3p$ respectivamente, encontrándose plasmones genuinos únicamente cuando el dopaje tuvo lugar.

CONCLUSIONES

- Los cálculos cuanto-mecánicos llevados a cabo con la aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad a nivel de la Aproximación de Densidad Local permitieron analizar las propiedades electrónicas a nivel fundamental (Estructura de bandas y Densidades de estado) de diferentes nanocintas de carbono llamadas 5AGNR, 7AGNR y 9AGNR, pudiendo determinarse la distribución de los estados energéticos y las densidades de probabilidad electrónica.

Dichas propiedades también fueron de gran utilidad para poder cuantificar el band gap de cada una de las estructuras bajo estudio determinando así que 5AGNR con un band gap de $\sim 0.36 eV$, 7AGNR y 9AGNR con un band gap de $\sim 1.46 eV$ y $\sim 0.7 eV$ respectivamente poseen un comportamiento semiconductor.

- La aplicación de la TD DFT +RPA para el cálculo de las respuestas dieléctricas y plasmónicas de las tres nanocintas escogidas permitieron determinar que a energías $< 20 eV$ éstas presentan las dos excitaciones π y $\sigma - \pi$ clásicas del grafeno a $\sim 3 eV$ y $\sim 13 eV$ respectivamente y a energías $< 2 eV$ muestran una excitación interbanda correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ en cada uno de los casos y una excitación intrabanda que se activa con el aumento de la energía cinética de los electrones de valencia a causa del aumento de la Temperatura (condiciones intrínsecas) y el aumento de la concentración de los portadores de carga por la eyección o inyección de electrones cuando se dopa el material (condiciones extrínsecas). Aunque solo se pudo comprobar la existencia de plasmones genuinos en el caso extrínseco, las demás excitaciones generadas correspondieron únicamente a respuestas ópticas.
- El efecto de la temperatura en 5AGNR y 9AGNR fue evidente a temperaturas superiores a 300 K, observándose claramente la activación del modo intrabanda demostrada por su crecimiento en intensidad a medida que la temperatura aumenta, mientras que el modo interbanda permaneció estático en $\sim 0.4eV$ y $\sim 0.7eV$ respectivamente y decreciendo muy poco en intensidad. Así a 900K se observó una excitación máxima a $\sim 0.02 eV$ en el caso de 5AGNR y a $\sim 0.025 eV$ en el caso de 9AGNR.
- El efecto del aumento de la Temperatura en 7AGNR fue casi imperceptible debido a que la activación del modo intrabanda no tuvo lugar, mientras que el modo interbanda permaneció invariante a $\sim 1.46 eV$, por lo que se concluye que en este caso la temperatura no tiene ningún efecto debido al amplio band gap de $\sim 1.46 eV$ que presenta esta estructura.

- El efecto del dopaje en 5AGNR fue evidente para todos los niveles de dopaje aplicados generando plasmones intrabanda genuinos en todos los casos, mientras que los modos interbanda dieron lugar únicamente a respuestas ópticas, esto para dopajes $\Delta E_F = 0.2$ eV y $\Delta E_F = -0.2$ eV. Para los casos de $\Delta E_F = 0.3$ eV y $\Delta E_F = -0.4$ eV fue evidente un ensamble de los modos interbanda e intrabanda dando lugar a un solo plasmón interbanda a ~ 0.16 eV.
- El dopaje en 7AGNR tuvo efectos similares a los ocurridos en 5AGNR, para el caso de $\Delta E_F = 0.8$ eV, $\Delta E_F = -0.8$ eV y $\Delta E_F = 0.9$ eV se observaron respuestas plasmónicas legítimas a ~ 0.07 eV, ~ 0.1 eV, y ~ 0.13 eV generadas por el modo intrabanda, mientras que las excitaciones del modo interbanda correspondieron solo a respuestas ópticas y no plasmónicas. Por otro lado el ensamble el modo inter e intrabanda tuvo lugar para un dopaje de $\Delta E_F = 1$ eV, generando único plasmón a $\omega = \sim 0.17$ eV
- En el caso de 9AGNR la variación en los niveles de dopaje generaron plasmones intrabanda a ~ 0.10 eV y ~ 0.13 eV para $\Delta E_F = 0.4$ eV y $\Delta E_F = -0.4$ eV respectivamente, mientras que el modo intrabanda a ~ 0.7 eV dio lugar solo a respuestas ópticas. Cuando se tuvo niveles de dopaje $\Delta E_F = 0.4$ eV y $\Delta E_F = -0.7$ eV se produjo el ensamble del modo inter e intrabanda generando una única respuesta plasmónica legítima a ~ 0.16 eV.
- Todos nuestros cálculos demuestran que es posible construir nuevos materiales con resonancias plasmónicas que se puedan ajustar para satisfacer una demanda específica en el régimen THz considerando, dopaje químico la temperatura y una elección cuidadosa de la geometría.

RECOMENDACIONES

- Para los cálculos de las respuestas dieléctricas se recomienda trabajar con un momentum q más alto, debido a su dimensión influye muchísimo en la obtención de respuestas plasmónicas genuinas.
- El incentivar este tipo de estudios es muy importante, debido que éstos en los últimos años han llamado mucho la atención de la comunidad científica, y además son trabajos relativamente baratos y accesibles.

BIBLIOGRAFIA

- Alcañiz, Ernesto.** Universidad de Alcalá. [En línea] 2013. [Citado el: 12 de Junio de 2017.] http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QI/Tema_4.pdf.
- Castro, A.** “The electronic properties of graphene”. *Reviews of Modern Physics* [en línea], 2009, (México), volumen (81), pp.112. [Consulta: 25 de Noviembre de 2017]. Disponible en: <https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.81.109>
- CHEANG, JUAN CARLOS.** “Ley de Moore, Nanotecnología y Nanociencias: Síntesis y Modificación de Nanopartículas mediante implantación de iones”. *Revista Digital Universitaria-UNAM* [en línea], 2005, (México) volumen (6), pp.3-4[Consulta: 14 de Diciembre de 2017] Disponible en: http://www.revista.unam.mx/vol.6/num7/art65/jul_art65.pdf
- FERNÁNDEZ, DIEGO.** Posible aplicación del Óxido de Grafeno para la remoción de Plomo (PB): aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT). (Tesis) (Pregrado). [en línea] ESPOCH, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática . Lugar (Riobamba-Ecuador). 2015. pp. 1 [Consulta: 16 de Octubre de 2017]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/4803>
- GRAPHENANO, T.** *El grafeno: propiedades y aplicaciones* [en línea]. Lugar: Murcia, Junio de 2017. [Consulta: 02 de Diciembre de 2017]. Disponible en: <https://www.graphenano.com/wp-content/uploads/2017/11/Que-es-el-grafeno.pdf>
- GROUP, NATURE PUBLISHING.** “Focusing in on applications”. *Nature Nanotechnology* [en línea], 2016, (USA) volumen (64), pp 1. [Consulta: 15 de Diciembre de 2017]. 1748-3387. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.332>.
- GUAYLLAS, JOSÉ.** Estudio Teórico computacional de las propiedades estructurales y electrónicas de Grafeno y Germaneno con el enfoque de la teoría del funcional de la densidad. (Tesis) (Pregrado). [en línea] ESPOCH, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática. Lugar (Riobamba-Ecuador). 2016. pp. 1 [Consulta: 16 de Octubre de 2017]. Disponible en: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/handle/123456789/5122>
- HORVATH, HELMUTH.** “Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics.”. *Elsevier* [en línea], 2009, (país) volumen (110),

pp.787. [Consulta: 12 de Noviembre de 2017].0022-4073 . Disponible en:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407309000715>

JAGGER RIVERA, JULIO. Adsorción y difusión de _átomos de metales de transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001)AIN. (Tesis) (Doctoral). [En línea] Universidad del Norte, Departamento de Física, Lugar (Barranquilla). 2012. 18-26 [Consulta: 15 de Octubre de 2017]. Disponible en: manglar.uninorte.edu.co/handle/10584/5284

KITTEL, CHARLES. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. [en línea]. Tercera Edición .Barcelona : Reverté, 1997. [Consulta: 17 de Noviembre de 2017]. Disponible en: https://books.google.com.ec/books?id=eAx1JbubBGUC&printsec=frontcover&dq=kittel&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwitprb_t_fZAhVhT98KHZYDecQ6AEIMTAB#v=onepage&q=kittel&f=false

LLAMAS, RAÚL GARCÍA. “Plasmónica”. *Epistemus* [en línea], 2015, (México) volumen (18), pp.79. [Consulta: 08 de Septiembre de 2017]. Disponible en: www.epistemus.uson.mx/revistas/articulos/18-PLASMONICA.pdf.

LONG JU, ET AL. “Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials”. *Nature Nanotechnology* [en línea], 2011, (USA) volumen (46), pp. página inicial-página final. [Consulta: 15 de Diciembre de 2017]. 1748-3387. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/nnano.2011.146>

MARIN, ANA. *Nanoplasmonics: The physics behind the applications* [en línea]. Lugar: Ljubljana, Marzo de 2012. [Consulta: 29 de Agosto de 2017]. Disponible en: http://mafija.fmf.uni-lj.si/seminar/files/2011_2012/Nanoplasmonics-The_physics_behind_the_application.pdf.

MAUBERT, MARISELA. “Nanotubos de Carbono - La era de la Nanotecnología.” *Razón y Palabra*. [en línea], 2009, (México), volumen (68), pp.4. [Consulta: 17 de Noviembre de 2017]. 1605-4806. Disponible en: <http://www.razonypalabra.org.mx/N/n68/maubert.pdf>

MONTES, SILVIA. “Aplicaciones Médicas de los Nanotubos de Carbono”. *Synthesis* [en línea], 2009, (México), volumen (50), pp.2. [Consulta: 18 de Noviembre de 2017]. Disponible en: http://www.uach.mx/extension_y_difusion/synthesis/2009/10/05/aplicaciones_medicas_de_los_nanotubos_de_carbon.pdf

NOVKO, DINO. “Changing character of electronic transitions in graphene: From single-particle excitations to plasmons”. *Physical Review Letters* [en línea], 2015, (USA)

volumen (91), pp. 195407-6. [Consulta: 10 de Octubre de 2017]. 1079-7114. Disponible en: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.91.195407>

OTTO, ANDREAS. “Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection”. *Zeitschrift fur Physik* [en línea], 1968, (Alemania) volumen (216), pp. 398–410. [Consulta: 14 de Octubre de 2017]. 0939-7922. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01391532>

QUIN TANG, ET AL. “Innovation and discovery of graphene-like materials via density-functional theory computations.”. *Wiley Interdisciplinary Reviews:Computational Molecular Science* [en línea], 2015, (Gran Bretaña) volumen (5), pp. 360–379. [Consulta: 15 de Octubre de 2017].1759-0884.Disponible en:<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1224/abstract>

RITCHIE, R. “Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films”. *Physical Review Letters*[en línea], 1957, (USA) volumen (106), pp. 874-881. [Consulta: 14 de Octubre de 2017]. 1079-7114. Disponible en: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.106.874>

ROBALINO, EMILIO. Estudio teórico-computacional con la teoría del funcional de la densidad de la interacción del hidrógeno molecular (h₂) en grafeno y óxido de grafeno (Tesis) (Pregrado). [en línea] ESPOCH, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemática . Lugar (Riobamba-Ecuador). 2015. pp. 1 [Consulta: 16 de Octubre de 2017]. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/3879>

RODRIGUEZ, CLARAMARÍA. “*Propiedades y Aplicaciones del Grafeno*”. Ingenierías [en línea], año, (México) volumen (38), pp.18. [Consulta:22 de Diciembre de 2017]. 1405-0676. Disponible en: ingenierias.uanl.mx/38/38_propiedades.pdf

SANTOS, HERNÁN. Nanoelectrónica del carbono: nanotubos y nanocintas [en línea] (Tesis)(doctoral). Universidad Nacional de Educación a Distancia, Departamento de Física de los Materiales, (Madrid-España).2011. pp.3-11 [Consulta: 18 de Agosto 2017]. Disponible en: digital.csic.es/bitstream/10261/46043/1/Tesis%20Hernán%20Santos.pdf

SILVEIRO, I, ET AL. “Plasmon wave function of graphene nanoribbons”. *New Journal of Physics* [en línea], 2015, (Inglaterra) volumen (14), pp.1. [Consulta:14 de Diciembre de 2017]. 083013. Disponible en: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/17/8/083013/pdf>

SMOTLACHA, JAN. *Electronic Properties of Carbon Nanostructures* [en línea]. Lugar: Cambridge, Diciembre de 2016. [Consulta: 28 de Agosto de 2017]. Disponible en: http://adsabs.harvard.edu/cgi-bin/bib_query?arXiv:1612.01433

- SOLÍS, PABLO.** Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno [en línea] (Tesis)(doctoral). Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica , (Cosenza-Italia).2011. pp.3-11 [Consulta: 19 de Septiembre 2017]. Disponible en: digital.csic.es/bitstream/10261/34323/1/TESIS-Pablo%20Solis.pdf
- SON, YOUNG-WOO.** “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons”. *Physical Review Letters* [en línea], 2006, (USA) volumen (97), pp. 216803-1, 216803-4. [Consulta: 01 de Octubre de 2017]. 1079-7114. Disponible en: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.97.216803>
- STOCKMAN, MARCK.** “The Physics behind the applications”. *Physics Today* [en línea], 2011, (USA) volumen (64), pp.40. [Consulta: 18 de Diciembre de 2017]]. 0031-9228. Disponible en: <https://physicstoday.scitation.org/doi/full/10.1063/1.3554315>
- TASCÓN, JUAN.** “Materiales de carbono: estructuras y formas”. *Óptica Pura y Aplicada*. [en línea], 2007, (Oviedo) volumen (40), pp. 149-159. [Consulta: 16 de Noviembre de 2017]. Disponible en: http://www.sedoptica.es/Menu_Volumenes/Pdfs/252.pdf
- TUINSTR, F.** “Raman Spectrum of Graphite”. *Journal of Chemical Physics*. [en línea], 2003 (Oviedo), volumen (53), pp.1127. [Consulta: 17 de Noviembre de 2017].101-063, Disponible en: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1674108>
- VACACELA GÓMEZ, C.** “Plasmon Modes of Graphene Nanoribbons with Periodic Planar Arrangements”. *Physical Review Letters* [en línea], 2016, (USA) volumen (177), pp. página inicial-página final. [Consulta: 18 de Diciembre de 2017]. 1079-7114. Disponible en: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.117.116801>.
- VACACELA GÓMEZ, CRISTIAN.** Plasmon phenomena in graphenerelated and beyondgraphene materials: a time-dependent density functional theory approach [en línea] (Tesis)(doctoral). Universita' Della Calabria, Departamento de Física, Escuela de Doctorado . (Cosenza-Italia).2017. pp.1-42 [Consulta: 02 de Septiembre 2017]. Disponible en: < http://www.infn.it/thesis/thesis_dettaglio.php?tid=11279
- VACACELA, C.** “Tunable plasmons in regular planar arrays of graphene nannoribbons with armcahir and zigzag-shaped edges”. *Beilstein Journal of Nanotechnology* .[en línea], 2017, (Alemania) volumen (8), pp. 172–182. [Consulta: 19 de Octubre de 2017].. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5301920/>
- VARSANO, DANIELE.** Estudio de las propiedades ópticas de sistemas biológicos mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.(Tesis) (Maestría). [En línea]

Universidad del País Vasco, Departamento de Física de Materiales, Lugar (España).
2003. 18-26 [Consulta: 02 de Octubre de 2017]. Disponible en: http://nano-bio.ehu.es/files/varsano_master.pdf

ANEXOS

Anexo A. Input para el cálculo de densidades de estado de 5AGNR

```
acell 1.0 41.209179044 30

chksymbreak 0

rprim 8.050232711 0.0 0.0
      0.0 1.0 0.0
      0.0 0.0 1.0

ntypat 2

znucl 6 1

ixc 1

natom 14

typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2

xangst 0.71 0.0 0.0
       1.42 1.22976 0.0
       0.71 2.45952 0.0
       -0.71 2.45952 0.0
       -1.42 1.22976 0.0
       -0.71 0.0 0.0
       -1.42 -1.22976 0.0
       -0.71 -2.45952 0.0
       0.71 -2.45952 0.0
       1.42 -1.22976 0.0
       1.255 3.40348 0.0
       -1.255 3.40348 0.0
       -1.255 -3.40348 0.0
```

1.255 -3.40348 0.0

occopt 3

tsmear 0.01

ecut 25

nstep 450

diemac 10000.0

kptopt 1

ngkpt 60 1 1

nshiftk 1

shiftk 0.0 0.0 0.0

prtwf 0

toldfe 1.0e-11

prtdos 2

Anexo B. Input para el cálculo de Estructura de Bandas de 5AGNR

```
acell 1.0 41.209179044 30

chksymbreak 0

rprim 8.050232711          0.0    0.0
      0.0                  1.0    0.0
      0.0                  0.0    1.0

ntypat 2

znucl 6 1

ixc 1

natom 14

typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2

xangst 0.71 0.0 0.0
       1.42 1.22976 0.0
       0.71 2.45952 0.0
       -0.71 2.45952 0.0
       -1.42 1.22976 0.0
       -0.71 0.0 0.0
       -1.42 -1.22976 0.0
       -0.71 -2.45952 0.0
       0.71 -2.45952 0.0
       1.42 -1.22976 0.0
       1.255 3.40348 0.0
       -1.255 3.40348 0.0
       -1.255 -3.40348 0.0
       1.255 -3.40348 0.0

occopt 3
```


tsmear 0.01
ecut 25
nstep 450
diemac 10000.0
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
prtwf 0
iscf -2
nband 120
tolwfr 1.0e-11
getden -1
kptopt -1
prtden 1
prteig 1
prtvol 3
kptbounds 0 0 0
1/2 0 0
ndivk 100
enunit 1

Anexo C. Input para el cálculo de la Estructura de Khon-Sham de 5AGNR

```
acell 1.0 41.209179044 30

chksymbreak 0

rprim 8.050232711          0.0    0.0
      0.0                  1.0    0.0
      0.0                  0.0    1.0

ntypat 2

znucl 6 1

ixc 1

natom 14

typat 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2

xangst 0.71 0.0 0.0
        1.42 1.22976 0.0
        0.71 2.45952 0.0
        -0.71 2.45952 0.0
        -1.42 1.22976 0.0
        -0.71 0.0 0.0
        -1.42 -1.22976 0.0
        -0.71 -2.45952 0.0
        0.71 -2.45952 0.0
        1.42 -1.22976 0.0
        1.255 3.40348 0.0
        -1.255 3.40348 0.0
        -1.255 -3.40348 0.0
        1.255 -3.40348 0.0

occopt 3
```

tsmear 0.01
mkmem 0
nstep 450
diemac 10000.0
kssform 3
npwkss 24000
nshiftk 1
shiftk 0.0 0.0 0.0
iscf -2
nband 90
nbandkss 90
tolwfr 1.0d-11
getden -1
prteig 1
prtwf 0
prtvol 3
enunit 1
kptopt 1
ngkpt 720 1 1

Anexo D. Input para el cálculo de la Respuesta Dieléctrica de 5AGNR.

1 : KLAH (número entero)
0 : WKP (número entero)
1 : KIN (número entero)
1 : KPMX (número entero)
0.00 : HA (Real*8)
20.00 : HB (Real*8)
4001 : NW (número entero)
0.02 : DA1 (Real*8)
125 : NLQ (número entero)
3 : NDIM (número entero)
1 : NBS (número entero)
0 : NBF (número entero)
5AGNRHE : FOUN (Char*10)
502001 : FNOMR (Char*6)
sym.in : FSYM (Char*10)
900. : TEL (Real*8)
1 : NEFER (número entero)
0.0 : EFERM_EV (Real*8 (NEFER))
1 0 0

Anexo D.1 Input para el cálculo de la Respuesta Dieléctrica de 5AGNR.

4 : tipo de ejecución
1 : Primer punto q calculado
1 : Número total de puntos q
4001 : NW
4001 : NUMEN
0.02 : DA1
1 : número de niveles de dopaje
1 : índice de dopaje
125 : NUMG
500001 : INPUT file
3 : numero entero
0 : numero entero