

Estructura de bandas y solución en punto cuántico del grafeno

Raul Eduardo Santoy Flores, Jair Othoniel Domínguez Godínez
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas
Física experimental

20/Noviembre/2021,

1. Resumen

Ya que los sistemas reales ya no serán solucionables analíticamente, usamos dos metodologías para resolver numéricamente la ecuación de Schrodinger para calcular densidades de probabilidad de un punto cuántico de grafeno, la estructura de bandas y la densidad de estados. Nos dedicamos a elaborar un compendio de resultados con este modelo computacional (diferencias finitas) y usando niveles de teoría superior (DFT: Density Functional Theory) calculamos la estructura de bandas del grafeno.

2. Objetivos

- Calcular la estructura de bandas y la densidad de estados numéricamente usando DFT.
- Resolver numéricamente la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo en coordenadas
 - Cartesianas
 - Polares
 - Dominio Hexagonal (punto cuántico de grafeno)

3. Hipótesis

Con el objetivo de comprender como se comporta un electrón en un punto cuántico de grafeno, comparando la soluciones analíticas y numéricas para geometrías cuadrada y circular, y bajo el supuesto de que ambas soluciones son equivalentes podemos aproximar la solución numérica para una geometría hexagonal con el método de diferencias finitas, ya que la solución analítica para una geometría hexagonal resulta complicada. Esto para averiguar si un punto cuántico de grafeno se puede aproximar como un potencial infinito (pozo de energía), donde el electrón puede moverse libremente dentro del pozo, pero no puede escapar de el. Por tanto, la esperanza es que el análisis de la energía potencial infinita proporcione una imagen realista del comportamiento de un electrón en un punto cuántico de grafeno.

4. Herramientas computacionales

A. Python.

Dentro de Python existen distintas librerías que nos permiten una programación sencilla y dinámica.

1. **Matplotlib** (gráficas)
2. **Numpy** (manipulación de arreglos)

3. Scipy (cálculo numérico)

B. Quantum Espresso

Es un paquete integrado de funciones computacionales de código abierto para simulaciones cuánticas de materiales utilizando técnicas de estructura electrónica de última generación, basado en la teoría DFT. Incluyendo el pseudo-potencial de ondas planas y aproximaciones de enfoque de ondas aumentadas proyectadas.

1. **scf** (cálculo auto-consistente)
2. **vc-relax** (optimización de los parámetros de celda)
3. **n-scif** (cálculo no auto-consistente)
4. **band** (cálculo de bandas)

5. Introducción

El grafeno es un cristal bidimensional que consiste en una red hexagonal de átomos de carbono. Es un alótropo del carbono y forma una capa de un átomo de espesor. Los físicos Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov recibieron el Premio Nobel de Física en 2010 por sus revolucionarios descubrimientos acerca de este material. Pero su descubrimiento se publicó en 2004 en la revista Science.

5.1. Estructura cristalina

Los átomos de grafeno están empaquetados en una estructura hexagonal unidos por enlaces covalentes. Cada átomo tiene tres vecinos a una distancia de $1,42\text{\AA}$. Cada átomo comparte un enlace σ con sus tres vecinos y un cuarto enlace π orientado fuera del plano. Toda la red puede ser generada a partir de la celda primitiva con vectores base \vec{a}_1 y \vec{a}_2 .

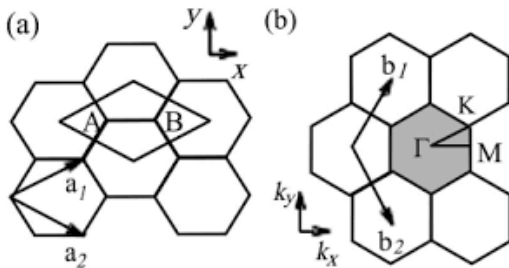


Figura 1: Celda de grafeno

5.2. Estructura electrónica

Del estado base al primer estado excitado hay una diferencia de aproximadamente 4 eV. La configuración electrónica del carbono en su estado base es $1s^2 2s^2 2p^2$, para que el átomo de C forme la estructura hexagonal es necesario que el átomo adquiera la configuración en el estado excitado $1s^2 2s^1 2p^3$. El electrón $2s^1$ y los dos $2p^3$ ahora están hibridados en tres orbitales sp^2 , estos son responsables de los enlaces σ . El orbital $2p$ es responsable de los enlaces π , estos se hibridan para formar los enlaces π y π^* . Estas son las bandas responsables de las características electrónicas peculiares del grafeno.

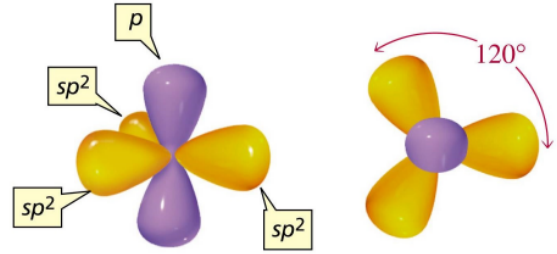


Figura 2: Hibridación sp^2

6. Marco Teórico

6.1. Estructura de bandas

6.1.1. Modelo de enlace fuerte (Tight binding)

Este modelo considera la interacción a primeros vecinos, es decir que para átomos muy alejados la interacción es despreciable. Las funciones de onda que se modifican por la presencia del núcleo, los electrones de capas mas bajas y los iones vecinos son las de los electrones de valencia. La ecuación que se quiere resolver es

$$H\psi(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

donde $H = H_{at} + \Delta U(\vec{r})$ el término $\Delta(\vec{r})$ representa una corrección del potencial periódico en el cristal es decir $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$. Se propone como solución funciones de la forma

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2)$$

de tal forma que $\phi_n = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r})$. Multiplicando

$$\int \phi_m^* d\vec{r} \quad (3)$$

por la izquierda en la ecuación 1 y manipulando algebraicamente, haciendo uso de las propiedades de la notación de Dirac y sustituyendo la propuesta de la solución se puede demostrar que la energía del sistema físico está dada por la ecuación

$$(\epsilon(\vec{k}) - E_m)b_m = \sum_n \beta_{mn}b_n + \sum_n [\sum_{\vec{R}} \gamma_{mn} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}]b_n \quad (4)$$

donde los parámetros β_{mn} y γ_{mn} están dados por las siguientes integrales

$$-\beta_{mn}(\vec{R}) = \int \phi_m(\vec{r})^* \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5)$$

$$-\gamma_{mn}(\vec{R}) = \int \phi_m(\vec{r})^* \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \quad (6)$$

Con esta ecuación podemos determinar el valor de la energía. Tomando los vectores fundamentales como

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad (7)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} \quad (8)$$

y

$$\vec{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}. \quad (9)$$

Podemos calcular la relación de las bandas de energía para el grafeno de interacciones vecinas más cercanas. Tomando $m = 1$ en la ecuación 4 y desarrollando para $n = 1, 2$ se puede llegar a la siguiente ecuación

$$(\epsilon(\vec{k}) - E_p)b_1 = -t[1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}]b_2 \quad (10)$$

donde $t = \beta_{12} = \gamma_{12}(-\vec{a}_1) = \gamma_{12}(-\vec{a}_2)$ y $-E_p = -(E_1 - \beta_{11})$. Además $\gamma_{11} = 0$.

Tomando $m = 2$ en la ecuación 4 y desarrollando para $n = 1, 2$ se puede llegar a la siguiente ecuación

$$(\epsilon(\vec{k}) - E_p)b_2 = -t[1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}]b_1 \quad (11)$$

donde $t = \beta_{21} = \gamma_{21}(\vec{a}_1) = \gamma_{21}(\vec{a}_2)$ y $-E_p = -(E_2 - \beta_{22})$. Además $\gamma_{22} = 0$. Calculando el determinante de la matriz de coeficientes de las ecuaciones 10 y 11 obtenemos

$$\begin{vmatrix} (\epsilon(\vec{k}) - E_p) & -t[1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] \\ -t[1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] & (\epsilon(\vec{k}) - E_p) \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

$$(\epsilon(\vec{k}) - E_p)^2 = t^2[1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}][1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2}] \quad (13)$$

en esta ecuación se considera $E_p = 0$ y se sustituyen las ecuaciones 7, 8 y 9 en 13. Se despeja para $\epsilon(\vec{k})$ se desarrolla el producto y usando las identidades de la exponencial compleja e identidades trigonométricas se demuestra que la energía está dada por

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + 4\cos(\frac{a\sqrt{3}}{2}k_x)\cos(\frac{a}{2}k_y) + 2\cos(ak_y)} \quad (14)$$

Bandas de energía para el grafeno de interacciones vecinas mas cercanas

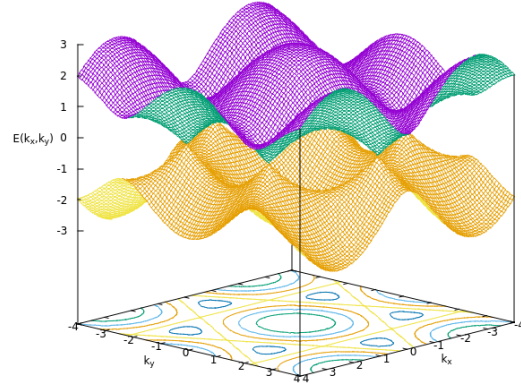


Figura 3: Gráfica de la ecuación 14 tomando $t=1$

6.2. Solución numérica

Cálculos usando **QE**. Se realizaron los cálculos estructurales del grafeno, estos incluyen la optimización de la estructura, la estructura de bandas y la densidad de estados. Los pasos para hacer los cálculos fueron los siguientes:

- Una vez recabada la información estructural (parámetros de red) del material podemos dar paso a hacer los cálculos. Necesitamos descargar un pseudo-potencial de la página de **QE**.
- Optimización: hay que hacer cálculos scf variando los parámetros `ecutwfc` y `ecutrho`. En dicho orden hasta determinar un punto en el que la energía total del sistema converge.
- Optimización de los k-points: hay que hacer cálculos `sfc` para optimizar los puntos k en los que la energía total del sistema converge y se minimiza.

- Optimización de los parámetros de red: hay que hacer un cálculo del tipo vcrelax que optimiza los parámetros de red, para el caso de un material 2D los únicos grados de libertad son el parámetro de red, las direcciones x y y .
- Estructura de bandas: después de los pasos 1, 2 y 3 hay que hacer un cálculo scf para obtener la energía de Fermi, un cálculo nscf, el cálculo de bandas y un par de inputs para generar las gráficas correspondientes.
- Densidad de estados: Calcula la densidad de estados. Necesita mantener el prefix de los calculculos scf y nscf.

Se usó un pseudopotencial del tipo relativista escalar con corrección de núcleo no lineal.

6.2.1. Cálculo básico autoconsistente (scf)

Se tomaron los valores del parámetro $ecutwfc$ desde 20 hasta 160 hasta observar la convergencia de la energía total. Y para el parámetro $ecutrho$ se tomó desde 240 hasta 1920 hasta observar una convergencia de la energía total.

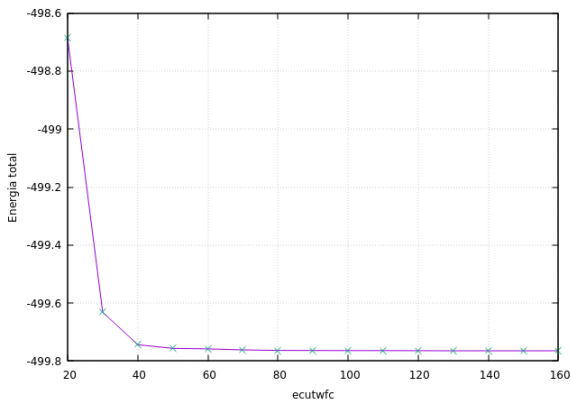


Figura 4: Convergencia de la E_T variando el parámetro $ecutwfc$

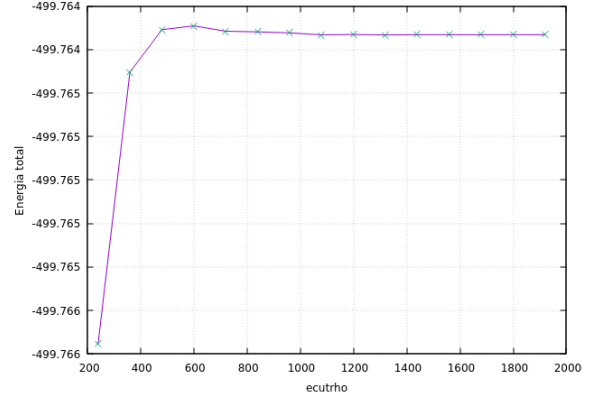


Figura 5: Convergencia de la E_T variando el parámetro $ecutrho$

6.2.2. Optimización de los K-points

Para este parámetro cabe destacar que en un material de dos dimensiones los k points solo toman valores en dirección x e y . Así que recordando la sintaxis de la bandera de k points es: $nx\ ny\ nz\ dx\ dy\ dz$. Para un compuesto 2D como el grafeno se toma que $nz=1$, $dx=0$, $dy=0$ y $dz=0$ por lo cual se fue variando los valores de nx y ny comenzando desde 1 hasta 16.

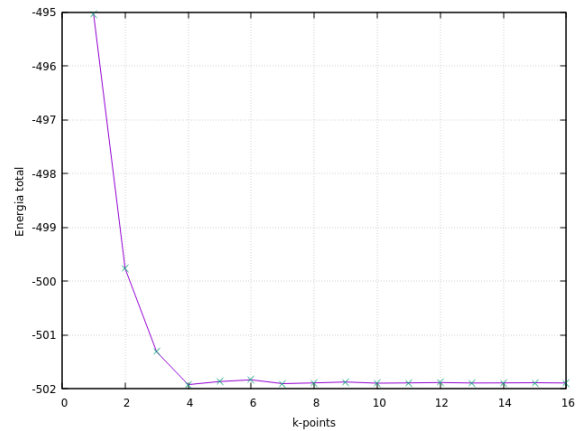


Figura 6: Convergencia de la E_T variando el parámetro k-points

6.2.3. Cálculo vc-relax

Este cálculo nos ajusta los parámetros de red y la posición de los átomos. El comando **cell_dofree** modifica los grados de libertad de la optimización, en este caso solo se hacen en x y y .

Distancia C-C	\AA	$V\text{\AA}^3$
antes	1.4203	104.81679593
después	1.4242	105.38935
diferencia	$3,9 \times 10^{-3}$	0.57255407

Parámetros de red
$a_i(1) = (1.0, 0.0, 0.0)$
$a_i(2) = (-0.5, 0.866025, 0.0)$
$a_i(3) = (0.0, 0.0, 8.130081)$
$a_f(1) = (1.002727521, 0.0, 0.0)$
$a_f(2) = (-0.501363761, 0.868387507, 0.0)$
$a_f(3) = (0.0, 0.0, 8.130081301)$

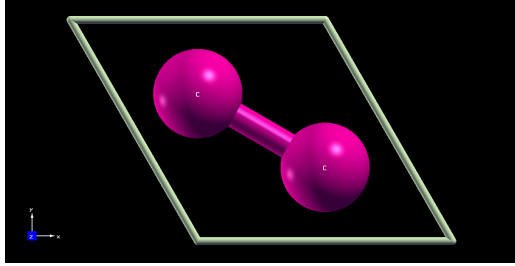


Figura 7: Celda unitaria obtenida después de vc-relax

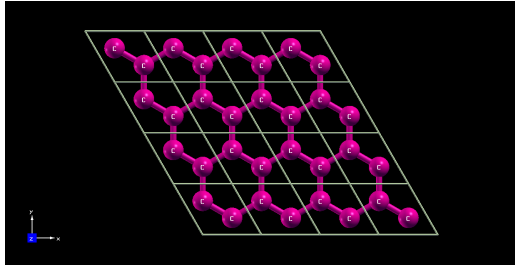


Figura 8: Membrana de grafeno, obtenida del output del cálculo de vc-relax

6.2.4. Estructura de bandas

Una vez optimizada la energía de corte, los k-points y los parámetros de red podemos realizar el cálculo de bandas. Pasos para el cálculo de las bandas:

1. hacer un cálculo scf con los parámetros optimizados,
2. crear un input para hacer un cálculo nscf, donde se debe modificar los k-points y se sustituyen por las coordenadas de los puntos K , Γ , y M de la primer zona de Brillouin,
3. crear un input para filtrar los datos de la estructura de bandas. por último se debe crear un input para graficar en gnuplot.

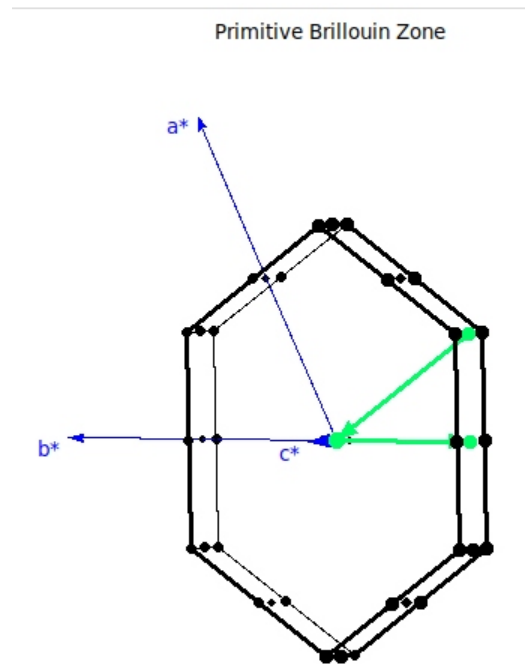


Figura 9: Zona de Brillouin, se muestra la ruta que tomamos para las bandas

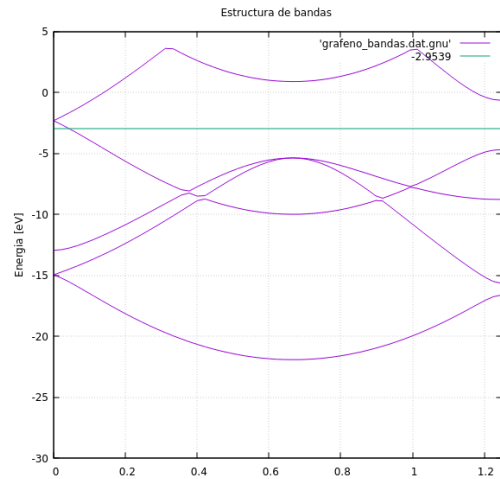


Figura 10: Resultado del cálculo de bandas, ruta k , Γ y M

6.2.5. Densidad de estados

Una vez optimizada la celda unitaria del grafeno mediante vc-relax, se puede calcular la densidad de estados mediante la siguiente bandera &DOS. Cálculos:

1. scf
2. nscf

Se genera un input aparte con el calculo &DOS, requiere mantener el *prefix* en los cálculos anteriores (*scf* y *nscf*).

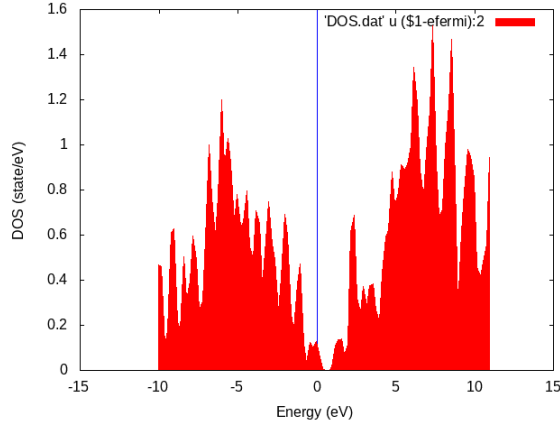


Figura 11: Densidad de estados (DOS)

6.3. Geometrías de puntos cuánticos

El confinamiento cuántico puede ser observado cuando el diámetro de un material es de la misma magnitud que la longitud de onda de De Broglie de la función de onda del electrón. Cuando los materiales son así de pequeños, sus propiedades electrónicas y ópticas se desvían sustancialmente de las de la sustancia material. Una partícula se comporta como si fuese libre cuando la dimensión de confinamiento es grande comparada con la longitud de onda de la partícula. Durante este estado, el salto de banda permanece en su valor de energía original debido a que hay continuidad entre los diversos estados de energía. Sin embargo, a medida que la dimensión de confinamiento disminuye y alcanza un cierto límite, típicamente en la nanoescala, el espectro de energía se vuelve discreto. Como resultado, el salto de banda se vuelve tamaño-dependiente. Un punto cuántico generalmente es una nanoestructura semiconductor que confina el movimiento en las tres direcciones espaciales de los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia o excitones (pares de enlaces de electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia).

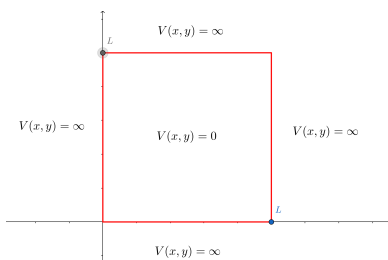


Figura 12: Pozo de potencial cuadrado

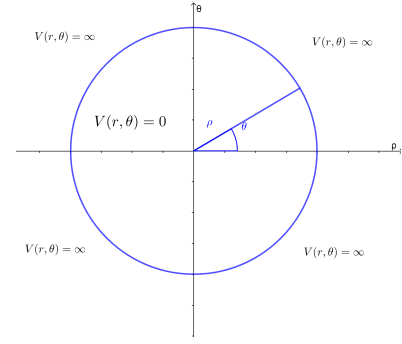


Figura 13: Pozo de potencial circular

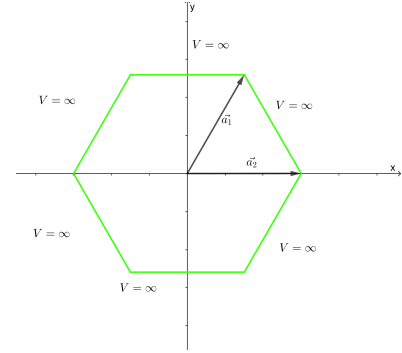


Figura 14: Pozo de potencial hexagonal

6.4. Ecuación de Schrodinger independiente del tiempo

6.4.1. Solución analítica en coordenadas rectangulares

La ecuación de Schrodinger es una ecuación diferencial parcial, en este caso $V(x, y) = 0$ en el dominio presentado en la figura 12 cuadrado.

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = \epsilon \psi(x, y) \quad (15)$$

donde Ψ se denomina como la función de onda y es la solución de la ecuación. Esta se puede resolver por el método de separación de variables proponiendo como solución una función de la forma $\Psi = X(x)Y(y)$. Es bien conocida la solución del pozo cuadrado que está dado por un potencial de la forma

$$V(x, y) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x > L; y > L \\ 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L; 0 \leq y \leq L \\ +\infty & \text{si } x < L; y < L \end{cases} \quad (16)$$

Las condiciones de frontera para este problema son:

$$\Psi(0, y) = 0 \quad , \quad \Psi(x, 0) = 0 \quad (17)$$

$$\Psi(L, y) = 0 \quad , \quad \Psi(x, L) = 0 \quad (18)$$

La solución a esta ecuación viene de sustituir la función propuesta en la ecuación, después aplicamos las condiciones en la frontera y podemos obtener que los eigenvalores son

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad (19)$$

donde n_x y n_y pueden tomar valores de $\{1, 2, 3, \dots\}$ y L es la longitud de la caja cuadrada. Las eigenfunciones ya normalizadas están dadas por

$$\therefore \Psi(x, y) = \frac{2}{L} \text{sen} \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right) \text{sen} \left(\frac{n_y \pi}{L} y \right) \quad (20)$$

Nos hemos saltado algunos detalles en la solución de esta ecuación pero en cualquier libro de métodos matemáticos o mecánica cuántica se puede encontrar la solución paso por paso, ya que no es el objetivo de este trabajo llegar a la solución analítica.

6.4.2. Solución analítica en coordenadas polares

Haciendo un cambio a coordenadas polares y tomando $V(r, \theta) = 0$ la ecuación de Schrodinger se reescribe como

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \psi(r, \theta) = \epsilon \psi(r, \theta) \quad (21)$$

usando el ansatz $\psi = f(r)g(\theta)$, tomando $k^2 = \frac{2m_e E}{\hbar^2}$ y sustituyendo en la ecuación 21 y tenemos que

$$\frac{r^2}{f(r)} \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + \frac{r}{f(r)} \frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^2 k^2 = -\frac{1}{g(\theta)} \frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} \quad (22)$$

observemos que el lado derecho de la ecuación solo depende de θ y el izquierdo solo depende de r . Para que esta igualdad se cumple ambas partes deben ser iguales a una constante que denotaremos λ^2 . Separando las variables r y θ en dos ecuaciones diferenciales parciales, y manipulando algebraicamente obtenemos las siguientes dos ecuaciones

$$\frac{\partial^2 g(\theta)}{\partial \theta^2} + \lambda^2 g(\theta) = 0 \quad (23)$$

$$r^2 \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} + r \frac{\partial f(r)}{\partial r} + (r^2 k^2 - \lambda^2) f(r) = 0. \quad (24)$$

La ecuación 23 es fácil de resolver ya que es una EDO de coeficientes constantes cuya solución está dada por

$$g(\theta) = A \cos(\lambda \theta). \quad (25)$$

La ecuación 24 tiene la forma de la ecuación de Bessel, solo difiere en una constante que acompaña al termino $k^2 r^2$. La solución de esta ecuación se obtiene por el método de series y está dada por

$$f(r) = C_1 J_\lambda(kr) + C_2 Y_\lambda(kr) \quad (26)$$

donde $J_\lambda(kr)$ es la función de Bessel de primer tipo $Y_\lambda(kr)$ las de segundo. Observemos que $J_\lambda(kr)$ converge cuando su argumento tiende a cero y $Y_\lambda(kr)$ diverge cuando su argumento tiende a cero. Para que la solución tenga un sentido físico la constante $C_2 = 0$. Por lo tanto la solución está dada por

$$\Psi(r, \theta) = C_1 J_\lambda(kr) A \cos(\lambda \theta). \quad (27)$$

Las solución de la ecuación 27 tienen algunas constantes indeterminadas. A saber, A , C_1 , λ y k . Estas constantes están determinadas por condiciones de contorno y por el requisito de normalización de la función de onda. Aplicando las condiciones de contorno a la parte angular se puede obtener que

$$\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (28)$$

y aplicando las condiciones de contorno a la parte radial

$$k = \frac{Z[\lambda, R_n]}{R}. \quad (29)$$

Las constantes se pueden calcular con la condición de normalización

$$A = \frac{1}{\sqrt{\int_0^{2\pi} \cos^2(\lambda \theta) d\theta}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & \text{si } \lambda = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} & \end{cases} \quad (30)$$

$$C_1 = \frac{1}{\sqrt{\int_0^R J_\lambda(kr)^2 dr}} = \frac{1}{\sqrt{I}}. \quad (31)$$

por las condiciones de frontera se puede demostrar que la energía del sistema está dada por

$$E = \frac{\hbar^2 Z[\lambda, R_n]^2}{2m_e R^2} \quad (32)$$

donde λ es cualquier número entero, R es radio de la circunferencia, el m_e es la masa del electrón y $Z[\lambda, R_n]^2$ es una función donde se evalúa la función de Bessel de primer tipo. Las eigenfunciones ya normalizadas están dadas por

$$\therefore \Psi = \frac{A}{\sqrt{I}} \cos(\lambda\theta) J_\lambda(kr) \quad (33)$$

7. Solución Numérica

Empleamos una ruta de aprendizaje, explorando pozos de potencial infinitos en coordenadas cartesianas y en coordenadas polares, para después entender una geometría de un potencial hexagonal, simulando confinar electrones, lo que simularía como una aproximación el comportamiento de la distribución de probabilidad para una celda de puntos cuánticos de grafeno, dándole valores discretos en la simulación.

7.1. Solución en coordenadas cartesianas

La aproximación de la ecuación de Schrodinger se puede resolver mediante el método numérico de **diferencias finitas**. Considerando las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \Psi(0, y) &= 0 & \Psi(x, 0) &= 0 \\ \Psi(L, y) &= 0 & \Psi(x, L) &= 0 \end{aligned}$$

así como un pozo de potencial infinito en una caja. Primeramente, definimos un dominio discreto $\mathcal{D} = [0, 1] \times [0, 1]$ y los cálculos se designarán sobre la retícula de escala cuadrada, siendo cada sitio en esta retícula un lugar finito en el dominio. Teniendo esta retícula una dimensión de sitios de $N \times N$.

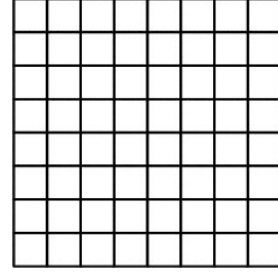


Figura 15: Retícula cuadrada

sobre cada nodo en la retícula tendremos un valor de la función de onda discreto, así como del potencial dado. Se pueden escribir en forma matricial el valor de Ψ y V (valores reticulares).

$$\Psi = \begin{bmatrix} \Psi_{0,0} & \Psi_{0,1} & \cdots \\ \Psi_{1,0} & \Psi_{1,1} & \cdots \\ & \ddots & \\ & & \Psi_{N,N} \end{bmatrix}, \quad V = \begin{bmatrix} V_{0,0} & V_{0,1} & \cdots \\ V_{1,0} & V_{1,1} & \cdots \\ & \ddots & \\ & & V_{N,N} \end{bmatrix}.$$

Escribimos la ec. de Schrodinger discretizada de la siguiente manera, siendo $\hbar = m = 1$

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{1}{2} (\nabla^2 + V) \Psi \quad (34)$$

siendo ∇^2 el operador laplaciano

$$\nabla^2 \Psi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \Psi. \quad (35)$$

Por el método de diferencias finitas, las derivadas espaciales se definen de la siguiente manera, (*ij-ésima derivada*)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial x^2} &= \frac{\Psi_{i,j-1} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i,j+1}}{\Delta x^2} \\ \frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial y^2} &= \frac{\Psi_{i-1,j} - 2\Psi_{i,j} + \Psi_{i+1,j}}{\Delta y^2} \end{aligned}$$

Reescribiendo de forma lineal

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial x^2} &= \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{i,j-1} \\ \Psi_{i,j} \\ \Psi_{i,j+1} \end{bmatrix} \\ \frac{\partial^2 \Psi_{ij}}{\partial y^2} &= \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{i-1,j} \\ \Psi_{i,j} \\ \Psi_{i+1,j} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

siendo $\Psi_{i,j} = \Psi(x_i, y_i)$ y $\Delta x = \Delta y = h$ es la distancia entre cada sitio de la retícula. Construimos un operador matricial de diferencias finitas de 1D,

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \mathbf{D}_{xx}^{(1)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \mathbf{D}_{yy}^{(1)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}.$$

Definamos el **operador laplaciano discreto** sobre una rejilla regular con la condición de contorno homogénea de Dirichlet. Usando la suma de Kronecker, se define

$$\nabla^2 = \mathbf{D}_{xx}^{(2)} \oplus \mathbf{D}_{yy}^{(2)} \quad (36)$$

donde \oplus es el operador de suma de Kronecker. Se definen $\mathbf{D}_{xx}^{(2)}$ y $\mathbf{D}_{yy}^{(2)}$ como las matrices de diferencias de 2D. Estas ultimas matrices son las representaciones matriciales de las derivadas discretas de segundo orden

$$\mathbf{D}_{xx}^{(2)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & -2 & 1 & & \\ & 1 & -2 & 1 & \\ & & 1 & -2 & \\ & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (37)$$

así mismo

$$\mathbf{D}_{yy}^{(2)} = \frac{1}{h^2} \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & -2\mathbf{I} & \mathbf{I} & & \\ & \mathbf{I} & -2\mathbf{I} & \mathbf{I} & \\ & & \mathbf{I} & -2\mathbf{I} & \\ & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix}_{N \times N}$$

siendo \mathbf{I} las matrices identidades de dimensión $N \times N$.

Reescribiendo la ecuación de Schrodinger discretizada

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\mathbf{D}_{xx}^{(2)} \oplus \mathbf{D}_{yy}^{(2)} \right) + \text{diag}(\mathbf{V}) \right] \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (38)$$

Además $\mathbf{E} = i\partial_t$ es el operador de energía y $\text{diag}(\mathbf{V})$ es una matriz de dimensión $N^2 \times N^2$

donde su diagonal incluye todos los elementos del potencial \mathbf{V}

$$\text{diag}(\mathbf{V}) = \begin{bmatrix} \ddots & & & & \\ & V_{i-1,N} & & & \\ & & V_{i,1} & & \\ & & & V_{i+1,2} & \\ & & & & \ddots \end{bmatrix}_{N^2 \times N^2}.$$

Podemos obtener numéricamente los **autovalores** y **autovectores** de la función de onda Ψ discreta. Para esto, implementamos un algoritmo en python que nos resolviera numéricamente la ecuación de Schrodinger discreta empleando el operador Laplaciano discreto, de esta manera se obtienen los siguientes estados estacionarios de energía.

7.2. Solución en coordenadas polares

Vamos a mostrar el desarrollo del operador Hamiltoniano discreto y mostraremos si cumple o no con ser un operador hamiltoniano. Como el operador Laplaciano se puede expresar

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

Definamos ahora los operador de diferencias finitas en coordenadas polares

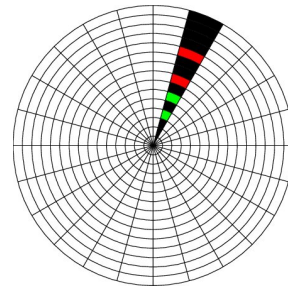


Figura 16: Coordenadas polares discretizadas

Operador diferencial radial de primer orden

$$D_r = \frac{1}{r_i \Delta r} \begin{bmatrix} 0 & -1 & \cdots & 1 \\ 1 & 0 & -1 & \\ & 1 & 0 & -1 \\ & & \ddots & \\ -1 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (39)$$

Operador diferencial radial de segundo orden

$$D_{rr} = \frac{1}{\Delta r^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & -2 & 1 & \\ & 1 & -2 & 1 \\ & & \ddots & \\ 1 & \cdots & 1 & -2 \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (40)$$

Operador diferencial angular de segundo orden

$$D_{\theta\theta} = \frac{1}{\Delta\theta^2} \begin{bmatrix} -2/r_1^2 & 1/r_1^2 & & \\ 1/r_2^2 & -2/r_2^2 & 1/r_2^2 & \\ & \ddots & \ddots & \\ & & 1/r_n^2 & -2/r_n^2 \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (41)$$

$$(42)$$

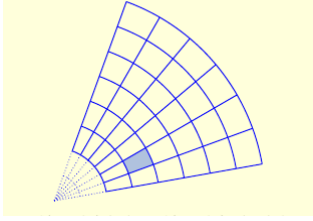


Figura 17: Tira radial

Como los operadores radiales actúan sobre una misma tira angular, entonces hacemos la suma usual de matrices

$$D_R = D_r + D_{rr} \quad (43)$$

$$= \begin{bmatrix} -2 & 0 & \cdots & 2 \\ 2 & -2 & 0 & \\ & 2 & -2 & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & \cdots & 2 & -2 \end{bmatrix}_{N \times N} \quad (44)$$

Ahora procedemos a realizar la suma de Kronecker para D_R y $D_{\theta\theta}$. Entonces el operador Hamiltoniano discreto, se puede expresar de la siguiente manera, siendo el potencial igual a cero

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2} \mathbf{D}_R \oplus \mathbf{D}_{\theta\theta} \quad (45)$$

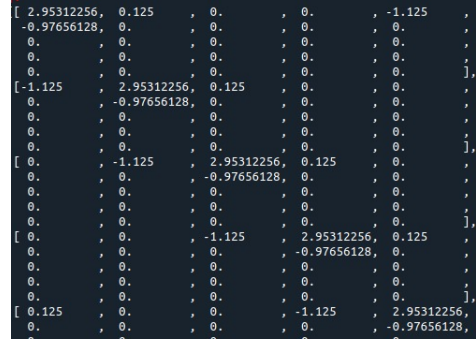


Figura 18: Matriz hamiltoniana

En cuanto un dominio hexagonal, la matriz del potencial V se tiene un cambio en la forma que adquiere esta matriz. Aproximando para una sola celda hexagonal de átomos de Carbono, podemos decir que los valores del potencial es 1 en los sitios y cero en cualquier otro lugar. Y el arreglo de esos valores es de forma hexagonal dentro de la matriz. Es decir

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (46)$$

Los 1's en la matriz V ilustran las cargas positivas de los núcleos en una primera celda, la cuál se puede expandir de tamaño pero no en cantidad de celdas para este método.

Así podemos construir una malla no muy finamente discretizada, pero si un aproximación truncada y limitada solo a los sitios atómicos del carbono, no es capaz de abordar lo enlaces σ y π entre los átomos.

8. Resultados

8.1. Estructura de bandas

Calculamos la estructura de bandas para la ruta KTM para los orbitales π y π^* . Comparando con otros autores, obtuvimos la energía de Fermi en 2,9539 eV

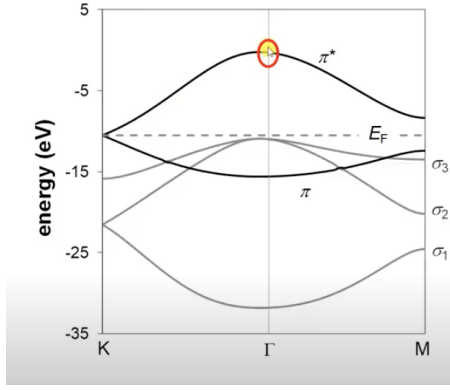


Figura 20: Ruta *KTM*

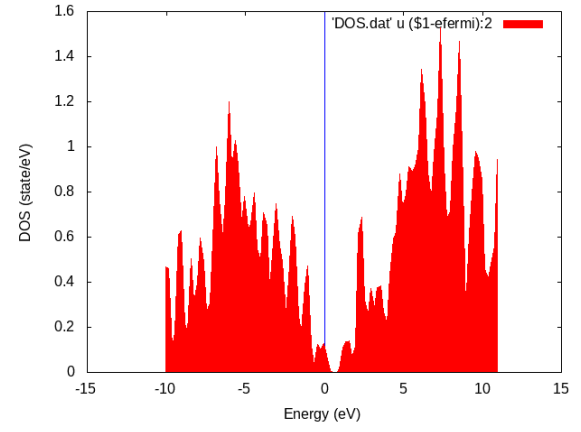


Figura 23: Densidad de estados obtenida

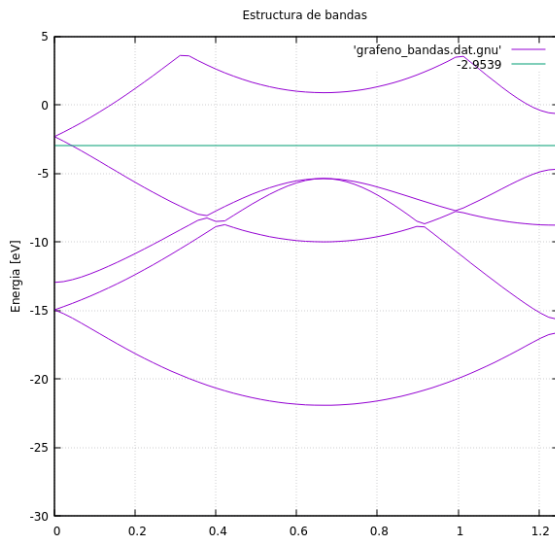


Figura 21: Ruta *KTM* obtenida

8.2. Densidad de estados

Calculamos la densidad de estados para la misma ruta *KTM* en el rango de energía -10 eV a 10 eV.

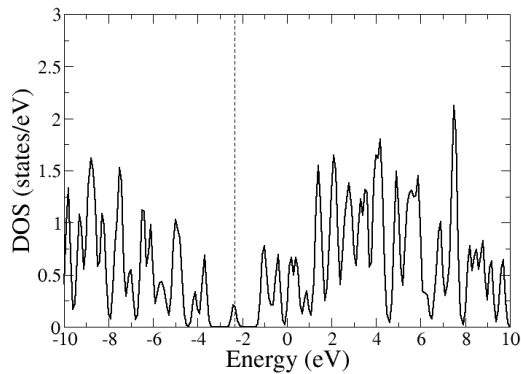


Figura 22: DOS (Buonocore, F. [4])

8.3. Solución Numérica

Después de compilar en python la metodología planteada por diferencias finitas, entonces obtuvimos los siguiente resultados para un potencial infinito en coordenadas cartesianas, polares y para un potencial Hexagonal

Cartesianas

Para el primer estado fundamental, calculamos en una caja cuadrada de 1×1 . Los valores numéricos provienen de una ecuación discretizada, la cuál podría acarrear un error con la solución analítica.

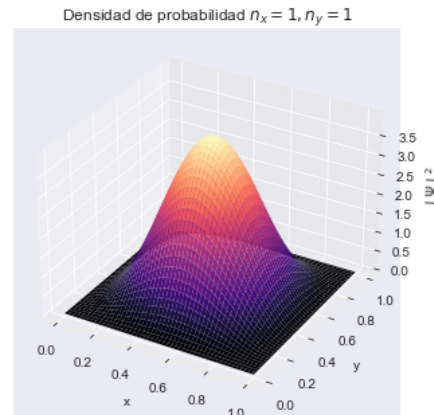


Figura 24: Solución analítica

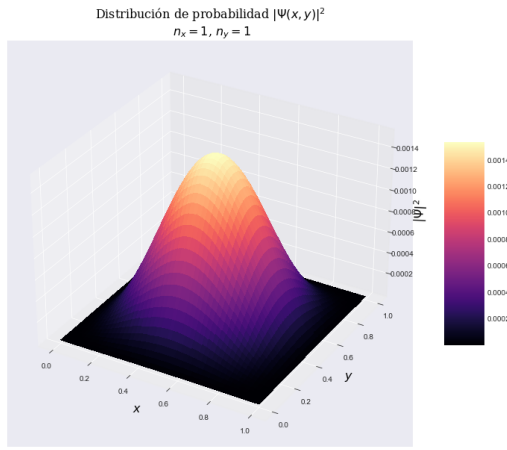


Figura 25: Solución numérica por diferencias finitas

Polares

En coordenadas polares, se obtuvo una eigenestado de la función de onda, el cuál no puede ser identificado por el algoritmo, pero se busco uno similar que aparece en (Rasmus, F. [8])

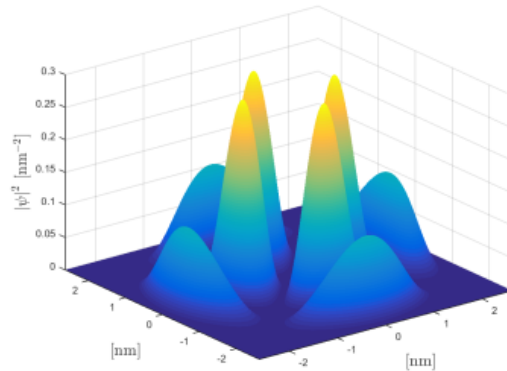


Figura 26: Solución polar analítica (Rasmus, F. [8])

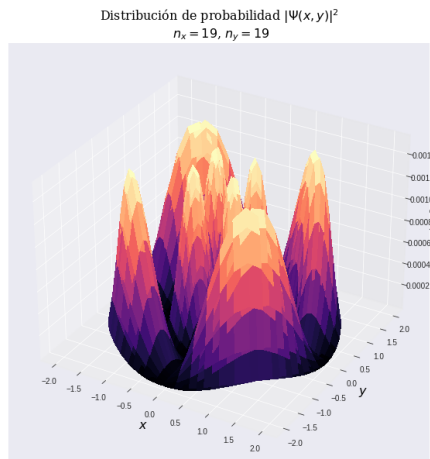


Figura 27: Solución numérica polar

Potencial hexagonal (Punto cuántico de grafeno)

Aproximamos un potencial hexagonal de valores discretos, dicha aproximación, no simula los enlaces π o σ , por lo cuál se puede volver una aproximación burda, sin embargo, obtuvimos el siguiente resultado.

Tight-Binding

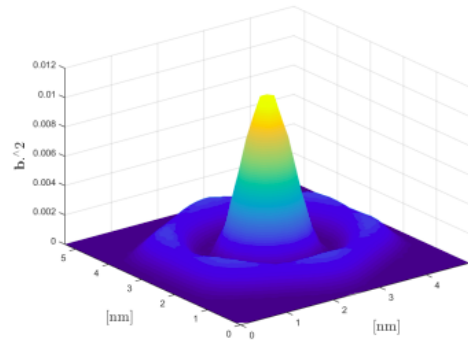


Figura 28: Solución numérica, punto cuántico de grafeno (Rasmus, F. [8])

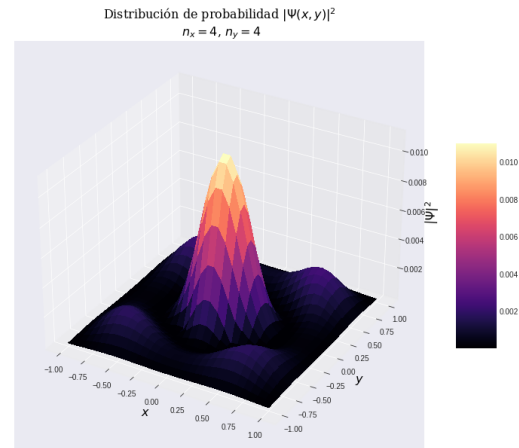


Figura 29: Solución numérica, punto cuántico de grafeno

9. Conclusión

- La peculiar estructura de bandas del grafeno es la que le da propiedades que son muy provechosas para el sector tecnológico e industrial.
- El análisis numérico para resolver la ecuación de Schrödinger de eigenvalores

en distintos dominios en $2D$ arroja resultados de los que se puede extraer física interesante y resulta un modelo didáctico. Sin embargo no resulta un buen modelo para aproximar el punto cuántico.

- No se logró obtener la estructura de bandas conforme a las referencias, pero como primer introducción a QE creemos que obtuvimos buenos cálculos.
- El estudio abarcó potenciales infinitos pero sin duda tiene la capacidad de analizar otros potenciales.

10. Trabajo a futuro

- Afinar el cálculo en QE para la estructura de bandas.
- Involucrarnos en proyectos relacionados con la física del estado sólido, física computacional y las nanociencias.
- Usar potenciales de interacciones:
 - Coulomb, Van Der Waals, Rydberg
 - potenciales de interacción fuerte
 - y potenciales de interacción débil.

Referencias

- [1] Solving the time-dependent Schrodinger equation using finite difference methods *R. Becerrila F.S., Guzman A. Rendon-Romero y S. Valdez-Alvarado.* Revista Mexicana de física E 54 (2) 120–132
- [2] Mecánica cuántica no-relativista *L. D. Landau y E. M. Lifshitz* . Volumen 3 del curso de física teórica
- [3] Particle in a 2-Dimensional Box *Chemistry LibreTexts* Mark E. Turckeman
- [4] Buonocore Francesco, Graphene electronic calculation using PWSCF <https://www.afs.enea.it/buonocor/graphene-with-pwscf.html>
- [5] Wolfram Math World, *Suma de Kronecker*
- [6] Efectos de confinamiento electrónico sobre la brecha de energía prohibida de puntos cuánticos de grafeno y nitruro de boro *Edgar Martínez Guerra, C. Ramos-Castillo, E. Cifuentes-Qintal, R. de Coss* LIII CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA Sociedad Mexicana de Física
- [7] 2D Schrodinger Equation Numerical Using `scipy.sparse` — Python Metaphysics
- [8] R. Study of the π and π^* Electronic Bands in Graphene *Rasmus Fohlmann Andersen, Høgni Carlsson Kamban, Rune, Lau Riksted.* AALBORG UNIVERSITY INSTITUTE OF PHYSICS AND NANOTECHNOLOGY.
- [9] Graphene electronic calculation using PWSCF Buonocore Francesco
- [10] Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions *Anthony J. Leggett* Lecture notes Phys 769: Selected Topics in Condensed Matter Physics
- [11] Numerical solution for the Schrodinger equation with potential in graphene structures *L. A. Nhat1* NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS, 2019, 10 (2), P. 124–130
- [12] Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO *P Giannozzi et al 2017* Journal of Physics: Condensed Matter