



Facultad de Ciencias

**SIMULACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS DESDE SEGUNDOS
PRINCIPIOS**

(Second principles simulation of optical properties)

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al
GRADO EN FÍSICA

Autor: Nayara Carral Sainz

Director: Pablo Gracia Fernández

Junio-2019

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría mencionar a mi director del trabajo Pablo García Fernández. Quiero darle las gracias por cada detalle y momento empleado para aclarar cualquier tipo de duda que me surgiera y por su permanente dedicación, pues todas las veces que lo he necesitado, que no han sido pocas, ha estado totalmente dispuesto a ayudarme con la mejor actitud. También agradecerle sus consejos, ya que me ha mostrado que la seguridad además de ser importante para la ciencia lo es más para la vida.

Por otra parte, también me gustaría darle las gracias al profesor Antonio Aramburu-Zabala, pues fue él quien me puso en contacto con Pablo. En sus clases me contagió la pasión que dedica a la investigación en el campo de la materia condensada y me llevó a preferir el camino de la física, que hasta el momento había estado a la sombra del sendero matemático.

Me gustaría agradecer también el apoyo de toda mi familia, en especial de mi hermana y de mi madre. Por ayudarme en los momentos difíciles de estos cinco años, en las noches de estrés y las vísperas nerviosas de examen. Además darle las gracias a mis amigos y en particular a mi amiga Carmen, por poder contar con ella en cada momento.

Por último, me gustaría utilizar estas líneas de agradecimientos para mis compañeros del Doble Grado. Ya que todos nosotros comenzamos este reto con miedos e inseguridades. Juntos hemos permanecido estos últimos años, apoyándonos entre informes y exámenes y ayudándonos tanto en lo académico como en lo personal. Hoy puedo decir que en 2014 me aventuré en este viaje con 11 excelentes estudiantes y tras cinco años, lo terminé conociendo a 11 increíbles personas.

Dedicado a mi hermana, Thalía

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la posibilidad de simular las propiedades ópticas de sistemas sencillos en estado sólido (cadenas lineales diatómicas) mediante el uso de técnicas de segundos principios. Para ello, se ha partido de varios modelos de enlace fuerte que contienen una banda de valencia y una banda de conducción de diferente origen químico y que resultan en sistemas con distintas propiedades ópticas incluyendo situaciones con gap directo y otras con gap indirecto.

Resolviendo en tiempo real la ecuación del movimiento de los electrones se ha podido encontrar la constante dieléctrica con la frecuencia para estos sistemas modelo y relacionarla con su diagrama de bandas y la densidad de estados. Podemos observar como, a diferencia de lo sugerido en muchos textos, la densidad de estados aporta una información muy limitada para entender las propiedades ópticas.

Finalmente, observamos que bajo ciertos parámetros de la simulación (elementos de transición dipolar grandes y/o altos campos eléctricos) se excita un gran número de pares electrón-hueco y se pueden visualizar efectos de tipo excitónico que podemos asociar a cambios *dinámicos* del potencial de Madelung en el sistema.

Palabras clave: espectroscopía, fenómenos excitónicos, simulación, segundos principios y tiempo real.

Summary

This project studies the possibility of simulating the optical properties of simple systems (diatomic linear chains) in a solid state employing second principle techniques. In order to do so the starting points have been various models based on tight binding which contain a valence band and a conduction band. These bands have a different chemical origin and are present in systems with different optical properties including situations with direct gap and others with indirect gap.

Solving in real time the equation of motion of the electrons, it has been possible to find the relation between the dielectric constant and the frequencies for these systems, therefore studying the connexion between the bands diagram and the density of states with the previously mentioned. We can observe how, opposite to what is suggested in many texts, the density of states offers a very limited amount of information to understand the optical properties.

Finally, we can notice that under certain simulation parameters (big dipole transition elements and/or high electric fields) a great number of electron-hole pairs are excited. Resulting in excitonic effects that are possible to associate to *dynamic* changes of the Madelung potential in the system.

Key words: spectroscopy, excitonic phenomenons, simulation, second principles and real time.

	Página
1 Introducción	1
1.1 Concepto de excitón	1
1.1.1 Observación experimental	5
1.2 Aplicaciones tecnológicas relacionadas con excitones	5
1.3 Uso de métodos computacionales	6
1.4 Objetivos de este trabajo	7
2 Espectroscopía en sólidos	11
2.1 Formación de bandas en cristales iónicos	11
2.2 Teorema de Bloch	12
2.3 Densidad de estados	13
2.4 Densidad de estados conjunta	13
2.5 Transiciones interbanda	14
2.5.1 Probabilidad de la transición	14
2.5.2 Transiciones verticales	14
3 Métodos computacionales	17
3.1 Métodos de Primeros Principios	17
3.1.1 Hamiltoniano	17
3.1.2 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo vs. independiente	18
3.1.3 Aproximación adiabática	19
3.1.4 Hamiltoniano electrónico	19
3.2 Segundos Principios	24
3.2.1 Aproximación de la energía general de DFT (Kohn-Sham)	25
3.2.2 Energía de referencia ($E^{(0)}$)	26
3.2.3 Energía a un electrón ($E^{(1)}$)	26
3.2.4 Energía a dos electrones ($E^{(2)}$)	26
3.3 Espectroscopía en Segundos Principios	27
3.3.1 Equilibrio vs. no-equilibrio y propagación en el tiempo de la densidad	27
3.3.2 Estados de no equilibrio y campos eléctricos dependientes del tiempo en sólidos	28
3.3.3 Experimento computacional de espectroscopía	28
3.3.4 Uso de un pulso-delta	31
3.4 Modelos usados en este trabajo	32
3.4.1 Modelo de enlace fuerte	33
3.4.2 Potencial de Madelung	35
4 Resultados y análisis	37
4.1 Estado fundamental	37
4.1.1 Diagrama de bandas	37

4.1.2	Densidad de estados (DOS)	40
4.2	Permitividad eléctrica compleja con la frecuencia	41
4.3	Número de electrones excitados	47
4.4	Estudio de parámetros	49
5	Conclusiones y futuro	51
	Bibliografía	53

INTRODUCCIÓN

Los excitones son cuasi partículas asociadas a las excitaciones ópticas dentro del gap de materiales aislantes y semiconductores. Tienen un gran interés tanto desde el punto de vista fundamental, dado que revelan las interacciones entre electrones y huecos en un sólido, como práctico debido a sus aplicaciones en la industria de las telecomunicaciones- por ejemplo para la fabricación de transistores que aumenten la velocidad de procesado- y las energías renovables- sector orientado hacia la producción de paneles solares más eficientes.

En este trabajo se busca, en primer lugar, realizar simulaciones sencillas de espectroscopía en sólidos modelo (cadenas lineales) y, en segundo lugar, observar bajo qué condiciones las técnicas de simulación empleadas permiten observar efectos excitónicos, algo notablemente difícil. En esta introducción al trabajo, y bajo el marco de observar la presencia de excitones en nuestras experiencias computacionales, se mencionan algunas formas de caracterización experimental de los excitones, normalmente aplicadas sobre la base de un espectro de absorción. También se destaca la importancia y relevancia de los métodos computacionales y la necesidad de desarrollar nuevas técnicas, como es el caso de los segundos principios empleados en este trabajo, tanto para el estudio de excitones como para la investigación de otras propiedades en sólidos. Tras ello, se finaliza este capítulo desglosando los objetivos de este trabajo, centrado en la espectroscopía óptica en sólidos y la observación de propiedades excitónicas en sistemas modelo.

1.1 Concepto de excitón

La teoría de bandas proporciona una excelente base para empezar a describir los estados electrónicos en los sólidos cristalinos. En particular, y atendiendo a las propiedades ópticas de los sólidos, permite describir las diferencias entre los materiales aislantes o semiconductores, que se caracterizan por tener bandas completamente llenas o vacías y metales, que tienen al menos una banda parcialmente ocupada. En el caso de los aislantes la banda ocupada de más alta energía se denomina banda de valencia (BV) y la más baja energéticamente que está desocupada, banda de conducción (BC). Estas bandas están separadas por una región prohibida donde no existen niveles electrónicos denominada “el gap”, que tiene energía E_g y que juega un papel clave en las propiedades ópticas [5].

De acuerdo con la teoría de bandas, al iluminar un aislante o un semiconductor con radiación inferior a la energía del gap, E_g , estos no experimentan ninguna absorción. En cambio, para una fuente emisora con en-

energía E_g , el material absorbe un fotón con la energía del gap y un electrón transita a la BC generando un hueco (carga positiva, $+e$) en la BV. Este fenómeno, denominado *transición*, puede estudiarse desde la teoría de bandas pues uno espera tener absorción cuando se aplican campos con una frecuencia asociada a la energía del gap o superior [3].

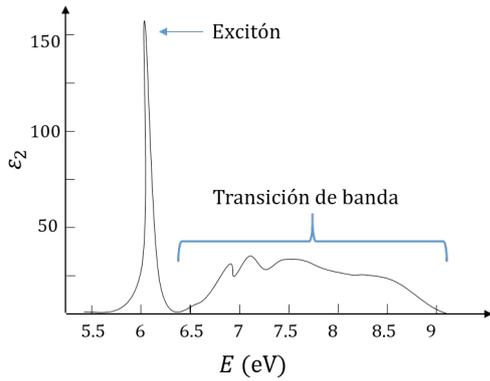


Figura 1.1: Espectro de absorción del cristal hBN. Se observa una fuerte absorción, en torno a 6.1 eV que evidencia la presencia de un excitón y una transición interbanda [45].

Estas transiciones que experimenta el sistema se observan en el espectro de absorción pero además de estas, experimentalmente se obtienen otros picos de absorción en la zona del gap. Se han atribuido a la interacción entre los huecos en la BV y los electrones de la BC creados por la absorción óptica y que generan dichas líneas nuevas no esperadas por la teoría de bandas. Estas líneas de absorción son debidas a la existencia de excitones en el cristal [12]. A modo de ejemplo, la Figura 1.1 muestra un espectro de absorción donde se observa la presencia de un excitón y la transición de banda.

El par electrón-hueco generado en una transición está formado por dos partículas con carga opuesta. Si la interacción coulombiana entre ambas es suficientemente fuerte, existirá una energía de ligadura entre ellas de forma que las partículas se encontrarán orbitando una en torno a otra. Así, a este par se denomina *excitón* [18] (término introducido por Frenkel de forma teórica en 1931). El excitón es una cuasi partícula y se clasifica como bosón, pues su espín es entero [12]. Esto puede intuirse de forma sencilla observando la Figura 1.2 donde se muestra cómo las excitaciones electrónicas desde un sistema de capa cerrada dan lugar a estados singletes o tripletes. Asociado a su energía de ligadura está la probabilidad de generarlos con la temperatura [12]. A bajas temperaturas, el electrón y el hueco no adquieren la suficiente energía cinética para separarse y las vibraciones de la red (fonones) tampoco disponen de la energía necesaria como para deshacer el enlace (del orden del electronvoltio [18]).

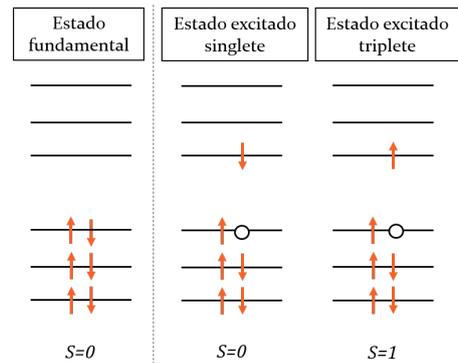


Figura 1.2: Posibles estados excitónicos en un cristal iónico.

Además de las propiedades anteriores, una característica principal de los excitones es su capacidad de desplazarse por el cristal transportando energía, denominada energía de excitación. Esta energía se acumula en el cristal de formas distintas. Un ejemplo es el almacenamiento de la energía en átomos excitados, que actúan como impurezas, con niveles internos incompletos. Así, estas partículas transportan energía, sin embargo, no transportan carga por poseer carga neutra y en consecuencia no contribuyen a la conductividad eléctrica [18]. Por otra parte, como los excitones pueden definirse como un tipo de estado excitado, al evolucionar con el tiempo el sistema tenderá a desprenderse de ellos transitando al estado de menor energía. El proceso por el cual el excitón desaparece se denomina *recombinación* y devuelve al sistema al estado fundamental. El excitón se puede recombinar de dos modos: mediante un proceso radiativo, emitiendo luz, o por medio de un proceso no radiativo, proceso asistido por fonones [11]. Cuando la energía de excitación se emite como radiación, se produce el fenómeno de luminiscencia.

Por ser el excitón una cuasi-partícula formada por una carga positiva y una negativa, tiene sentido asociarlo con el modelo de hidrogenoide [12]. Por ello, antes de continuar, se adelanta un breve resumen sobre

el modelo hidrogenoide, el cual será necesario posteriormente.

Átomo de hidrógeno

El átomo de hidrógeno puede estudiarse a partir del modelo de Bohr, ya que la solución obtenida a partir de la ecuación de Schrödinger es consistente con este modelo [9]. La energía del átomo de hidrógeno está determinado por la expresión

$$E_H(n) = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \quad (1.1)$$

con $n = 1, 2, \dots$. Esta energía se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Su radio viene determinado por

$$r(n) = \frac{n^2 \hbar^2}{4\pi\epsilon_0 m_e e^2}. \quad (1.2)$$

Los excitones suelen clasificarse alrededor de dos casos límites: excitones de Frenkel y excitones de Mott-Wannier. Esta clasificación depende esencialmente del tamaño del excitón [8].

Excitones Mott-Wannier. Los excitones de Mott-Wannier se caracterizan por estar el electrón y el hueco débilmente ligados siendo la distancia existente entre ellos (radio excitónico) grande comparada con el radio atómico, entre 40-100 Å. Este tipo de excitones se encuentra en cristales inorgánicos, en especial en semiconductores, donde la constante dieléctrica es alta. Se trata de estados deslocalizados y pueden moverse libremente por todo el cristal. La dinámica de estos excitones

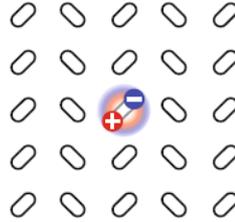


Figura 1.3: Excitón de Frenkel. Excitón localizado en una molécula de un cristal orgánico y con un radio pequeño [8].

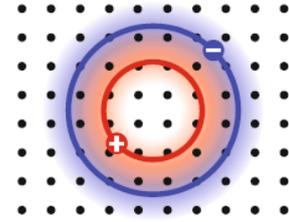


Figura 1.4: Excitón de Mott-Wannier. Excitón deslocalizado en el cristal inorgánico. El radio del excitón es grande [8].

puede estudiarse como un sistema hidrogenoide. Esto se debe a que como el radio del excitón es grande, se considera buena aproximación promediar la estructura donde se encuentra y suponer que las partículas se mueven de forma uniforme en un material dieléctrico.

De acuerdo con el modelo hidrogenoide, se pretende calcular la energía de ligadura del excitón y el radio excitónico. Para ello, se define la masa efectiva para la BC y la BV como m_c y m_v respectivamente. Estas masas se corresponden con la del electrón en la BC y la del hueco en la BV. Dichas partículas interaccionan mediante el potencial de Coulomb apantallado por la constante dieléctrica del material, ϵ . Como se quiere emplear el mismo procedimiento que el visto para el átomo de hidrógeno, es necesario conocer la masa reducida del excitón y reemplazar la carga. En este caso, la masa reducida viene dada como m^* con $1/m^* = 1/m_c + 1/m_v$. La carga eléctrica se reemplaza por e^2/ϵ [5]. Por último, los estados ligados se caracterizan por el número cuántico n [12], así, el radio de Bohr del excitón será

$$a_{ex} = \epsilon \frac{m_c}{m^*} n^2 a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2} n^2 \quad (1.3)$$

donde a_0 el radio de Bohr. La energía del nivel n -ésimo respecto a la energía del mínimo de la banda de conducción, viene dada como [5]

$$E(n) = \frac{m^* e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 \epsilon^2 n^2} \quad (1.4)$$

donde m es la masa del electrón. La energía del excitón responde a la expresión

$$E_n = E_g - E(n). \quad (1.5)$$

De forma ilustrativa, la Figura 1.5 muestra los niveles excitónicos para un semiconductor con excitones Mott-Wannier. La Figura 1.6 representa el espectro de absorción donde se manifiestan los niveles excitónicos presentes en el cristal.

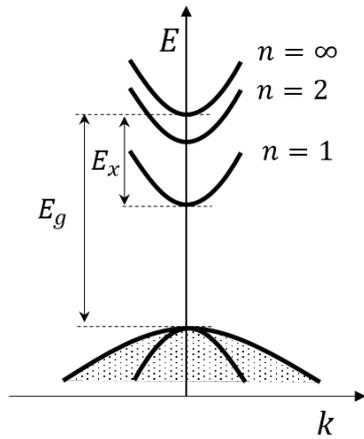


Figura 1.5: Bandas de energía y niveles excitónicos para un cristal inorgánico [8]. Se muestra la energía del gap, E_g , la energía de ligadura del excitón, E_x y el número cuántico n .

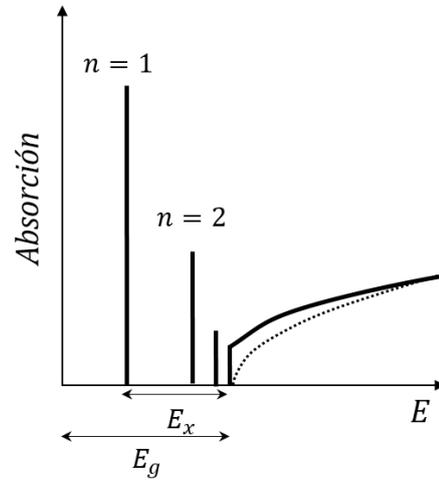


Figura 1.6: Espectro de absorción para un semiconductor de gap directo con presencia de excitones. La línea punteada indica la absorción cuando los efectos excitónicos se ignoran [12].

Tras estudiar el caso de los excitones de Mott-Wannier, se procede a describir el otro caso límite, excitones de Frenkel.

Excitones Frenkel. En este caso, el electrón y el hueco están fuertemente ligados, siendo el radio excitónico del orden de las distancias interatómicas. Este tipo de excitones se forma en cristales iónicos con una baja constante dieléctrica, grandes masas efectivas y un fuerte acoplamiento con la red. También se encuentran en cristales moleculares orgánicos. A diferencia del caso anterior, los excitones de Frenkel no pueden explicarse mediante un modelo hidrogenoide simple [8], dado que las energías de los excitones están relacionadas con las propiedades espectroscópicas de las moléculas aisladas. Por ello, para estudiarlos, consideraremos un sistema molecular.

Como se ha mencionado anteriormente, los excitones pueden tratarse como estados excitados y considerando las excitaciones de un sistema molecular (Figura 1.2) se pueden observar dos tipos de estados excitados: estado excitado de singlete ($S = 0$) y con menor probabilidad el estado excitado de triplete ($S = 1$). Atendiendo a la Figura 1.2, el sistema parte del estado fundamental (a la izquierda), que es un estado de singlete. A continuación, por medio de la absorción de un fotón, un electrón promociona al estado excitado. Dependiendo del espín que tome este electrón, el momento angular de espín del sistema, S , será un estado de singlete ($S = 0$, en el centro) o un estado de triplete ($S = 1$, a la derecha), menos probable. Tras la excitación y transcurrido un tiempo, el sistema se relaja dando lugar a la recombinación. En la recombinación, la transición entre estados singlete-singlete es permitida, emitiendo, en muchos casos, energía en forma de radiación y generando luminiscencia. Por otra parte, para la transición triplete-singlete la recombinación se da por procesos no radiativos y radiativos de baja intensidad, siendo la luminiscencia mucho menor que en el caso anterior [8].

Otros tipos de excitones. Los excitones descritos arriba son casos límites asociados a dos modelos teóricos extremos. Dada la enorme riqueza en el enlace existente en sistemas de materia condensada es claro que tienen que existir excitones que no puedan clasificarse claramente según la taxonomía dada anteriormente.

La bibliografía así lo refleja. Por ejemplo, en los cristales iónicos, existen al menos dos modelos básicos para describir los excitones. Por un lado Dexter [25] propone que la excitación de la onda excitónica se encuentra suficientemente localizada en la celda unidad y puede entenderse como característica de un estado excitado del átomo libre. El modelo que estudia este tipo de excitones se denomina *modelo de excitación*. Por otra parte, en el estudio realizado por von Hippel, el excitón se forma a partir de una transferencia de un electrón desde un ion negativo al ion positivo más cercano [25]. El modelo que estudia este tipo de excitones se denomina *modelo de transferencia*.

Los excitones de von Hippel en cristales iónicos están relacionado con el modelo más general de *excitones de transferencia de carga*. Se trata de un estado intermedio entre los casos límite de Frenkel y de Mott-Wannier en el que el electrón de una molécula promociona al nivel excitado de la molécula más cercana o situada en su vecindad, pero mantiene una correlación con el hueco correspondiente de la primera molécula. Pueden entenderse como excitones deslocalizados ya que el par se mueve por todo el cristal [34].

1.1.1 Observación experimental

Los excitones en un cristal se producen por la excitación electrónica de un estado. Así, existen diversas formas de generar excitones, entre ellas se encuentran la excitación óptica directa, la radiación de alta frecuencia (α , β , γ , rayos-X) [21], la generación por acción térmica o química [31] y la producción por excitación indirecta [27]. La excitación óptica directa es el método más común y claro para su observación. El procedimiento experimental de esta técnica consiste en iluminar la muestra donde quieren producirse los excitones con una radiación de una frecuencia y polarización apropiadas (en torno a la energía del gap) y se obtiene el espectro de absorción del sólido.

Éste método presenta algunas limitaciones como es la pequeña profundidad de penetración de la luz en algunos casos. Si el sistema responde con una gran absorción de la luz incidente, los excitones tan sólo se generarán en la superficie de la muestra. A fin de conseguir una distribución espacial uniforme de excitones, es necesario emplear una radiación para la cual la muestra presente una absorción baja [41].

Empleando esta técnica se han realizado numerosas investigaciones y experimentos en los que se estudian las propiedades de los excitones desde el descubrimiento del excitón hasta a la actualidad [35, 39, 43, 48]. Uno de los mejores ejemplos es la observación de intensos excitones en compuestos sencillos como el fluoruro de litio (LiF) [19, 30, 37]. A. Milgram y M P. Givens [30] estudiaron en 1962 el espectro de absorción del LiF. Para ello, midieron su coeficiente de absorción con energías comprendidas entre 10-110 eV. En el rango de más bajas energías, el espectro de absorción mostró una estrecha banda cuyo máximo estaba situado en 12.9 eV, y a energías más altas una banda mucho más ancha. La primera de estas señales está asociada con el primer nivel excitónico, que fue confirmado por los estudios de R.Kato et al. [24] y R. Onaka et al. [32].

Además del estudio de excitones en estructuras sencillas, también se han realizado experimentos para comprobar la interacción electrón -hueco en compuestos más complejos. En la actualidad estos experimentos se centran en el estudio de monocapas delgadas [48], estructuras periódicas en 2D de la forma MX_2 donde M es un metal de transición y X un halógeno [29]). Su estudio ha tomado una gran relevancia debido las potentes aplicaciones en telecomunicaciones, las cuales se discutirán con mayor detalle en la siguiente sección.

1.2 Aplicaciones tecnológicas relacionadas con excitones

Gran parte del interés existente actualmente en los excitones se genera a través de su papel fundamental en numerosas aplicaciones tecnológicas. Los excitones están muy unidos a procesos para transportar

energía sin movimiento neto de carga y son necesarios para entender transformaciones naturales como es la fotosíntesis [2]. Por tanto, están directamente relacionados con muchos esfuerzos llevados a cabo en energías renovables y en aplicaciones de la industria de telecomunicaciones que intentan elevar la capacidad y velocidad de procesamiento de muchos dispositivos. Cabe destacar que el mecanismo de transporte de energía de los excitones posee una gran dependencia con la morfología a nanoescala, lo que implica la necesidad de un gran conocimiento de física de materiales en el diseño de aparatos y materiales excitónicos. Posiblemente las aplicaciones donde los excitones son más relevantes son las células solares, los diodos emisores de luz y los transistores excitónicos [2].

En primer lugar, nos fijaremos en la importancia de los excitones en células solares. Hasta el momento existen dos tipos de placas solares: células solares convencionales, de silicio y formadas a partir de uniones p-n, y las células solares excitónicas. Las primeras emplean semiconductores inorgánicos mientras que las segundas están formadas a partir de semiconductores orgánicos. En el caso de las células solares convencionales, se forman pares electrón-hueco libres mientras que en las células solares excitónicas, la absorción de luz genera la formación de un excitón. El funcionamiento de las células excitónicas se basa en un proceso de fotoconvección por el cual la disociación del excitón genera carga que da lugar a una corriente. Este procedimiento es fundamentalmente diferente al mecanismo de los paneles convencionales [17].

Otro de los grandes campos de aplicación son los diodos emisores de luz, como los empleados para la fabricación de LEDs orgánicos, denominados OLED (*Organic Light-Emitting Diode*). El funcionamiento de estos dispositivos está basado en la luminiscencia que producen los estados de singlete de los excitones al desexcitarse y emitir un fotón con la energía del gap óptico. Estos aparatos se emplean en teléfonos móviles o pantallas de televisión [8].

Por último, la tercera aplicación consiste en transistores excitónicos. Un transistor está formado por tres terminales. Entre dos de ellas circula la corriente, que está controlada por el tercer terminal. El funcionamiento de los transistores excitónicos está basado en el control del flujo de excitones por medio del voltaje de salida. Para el desarrollo de estos dispositivos, son necesarias dos condiciones. Por una parte, la vida del excitón debe ser suficientemente larga para desplazarse largas distancias antes de la recombinación. Por otra parte, es necesario poder controlar el transporte de excitones [22]. Para que se verifiquen estas dos condiciones, los excitones han de ser indirectos, es decir, el excitón estará formado por un electrón y un hueco confinados en pozos cuánticos separados [26], lo que permite que su tiempo de vida sea mayor y por lo tanto poder recorrer grandes distancias y modelar de mejor forma los dispositivos. Esta aplicación presenta una visible importancia en la industria de comunicaciones, que busca sistemas ópticos con una gran capacidad para procesar señales ópticas que incrementen la velocidad de procesamiento.

Las aplicaciones anteriores dejan claro la gran relevancia de los excitones en parte de nuestra tecnología actual y, posiblemente, futura. Aún así es claro que su generación y estudio experimental es complejo y tener técnicas computacionales fiables para predecir sus características podría ser muy beneficioso en estos trabajos.

1.3 Uso de métodos computacionales

Hasta la década de los 90, la física había estado claramente dividida en dos ramas bien diferenciadas, experimental y teórica. Además de la existencia de estas dos ramas, en los últimos 30 años, ha nacido una nueva forma de estudiar la física: los métodos computacionales. Esta disciplina ha surgido como el paso intermedio entre las explicaciones teóricas y las investigaciones experimentales donde pueden hacerse y usarse modelos complejos que tienen capacidad predictiva a nivel de las técnicas experimentales. Dado que

en numerosas ocasiones es necesario elaborar experimentos con una alta complejidad y grandes inversiones económicas para estudiar efectos y características de materiales, incluyendo las propiedades de los excitones, realizar simulaciones puede resultar muy beneficioso para entender la física del material y abaratar costes. Así, la posibilidad de predecir e interpretar los experimentos sin necesidad de recrearlos ha sido posible con el desarrollo de las modernas técnicas computacionales de primeros principios, en particular la teoría del funcional de la densidad (DFT) descrita en la Sección 3.1.4.2. Como puede observarse en la bibliografía [47, 49] su aplicación se extiende también al campo de los excitones.

Aunque enormemente versátiles, las técnicas de primeros principios tienen importantes restricciones. Por un lado estos métodos son computacionalmente costosos, lo que supone un límite en el tamaño de los sistemas que se pueden simular en un tiempo razonable y que por lo general contienen cientos de átomos [16] llegando a miles en algunos casos [40]. Además, en el caso del estudio de algunas propiedades, como pueden ser los excitones, la precisión a la que pueden llegar algunos de estos métodos puede no ser suficiente para capturar la física del fenómeno [7].

El presente trabajo trata estados excitados en el estado sólido, lo cual supone una dificultad a la hora de estudiar este fenómeno por medio de primeros principios dadas las aproximaciones usuales bajo las que se suelen calcular las propiedades ópticas en los sólidos. Desde DFT es usual calcular los espectros de absorción óptica obteniendo la permitividad eléctrica asumiendo la teoría de bandas, es decir, congelando las funciones de onda de bandas de valencia y conducción. Dada la discusión anterior es claro que esto impedirá obtener ninguna propiedad asociada con los excitones. Además, las técnicas de DFT usualmente subestiman el valor del gap para la mayoría de los semiconductores, aislantes y sistemas fuertemente correlacionados, como es el caso de los óxidos de metales de transición, lo que indica que las aproximaciones llevadas en estimar las energías de interacción electrón-hueco pueden ser demasiado groseras para la simulación de efectos tan sutiles como los excitones.

Para abordar este problema y simular excitones desde primeros principios se usan técnicas denominadas GW [4]. Su nombre procede de la formulación matemática, donde “G” es la función de Green, $G(r, r', E)$ y “W” se relaciona con la interacción apantallada de Coulomb, $W(r, r', E)$ siendo E la energía. El cuadrado de G puede entenderse como la probabilidad de encontrar un par de electrones interactuando con energía E , mientras que W es una aproximación de la inversa de la constante dieléctrica [20]. Aunque estos métodos son capaces de predecir con mayor exactitud los gaps de los materiales, presentan varias desventajas. La principal desventaja es que solo se pueden aplicar a sistemas muy pequeños (menos de una decena de átomos en la celda unidad).

Evidentemente estas limitaciones se verán multiplicadas hasta invalidar el uso de técnicas computacionales si se desea simular el transporte de excitones incluso en el caso más favorable (Frenkel). A la vista de la dificultad de los primeros principios para abordar este último aspecto, se han empezado a desarrollar técnicas de segundos principios, las cuales permiten tratar sistemas con un mayor número de átomos [14]. El reto de este trabajo es comprobar si estas técnicas son capaces de simular los efectos excitónicos. En vez de realizar simulaciones en sistemas reales, se construirán unos sistemas modelo para experimentar con diferentes características físicas y así realizar espectroscopía óptica y simulación de fenómenos excitónicos.

1.4 Objetivos de este trabajo

El propósito de este trabajo es realizar simulaciones sencillas que muestren la aparición de excitones en estados iónicos y entender su origen físico.

Los excitones son una de las manifestaciones más complicadas de la estructura electrónica de sólidos.

Dadas las dificultades de su estudio, normalmente se describen bajo dos visiones extremas del fenómeno, pues los excitones pueden ser explicados desde el modelo de Wannier hasta el modelo de Frenkel dependiendo del sólido problema (ver la Sección 1.1).

Frente al gran interés del estudio de los excitones debido a sus fructíferas aplicaciones, se encuentran las dificultades y las limitaciones de las técnicas experimentales para proveer propiedades que permitan entender en detalle su dinámica. Con el fin de dar un primer paso en esta línea, se ha optado por simular los excitones computacionalmente.

Los sistemas definidos se centran en el estudio de los excitones en una cadena lineal formada por dos átomos por celda, A y B . Estos átomos se caracterizan por tener un orbital s o p . Así, se han estudiado 4 cadenas lineales, estando una de ellas formada por orbitales s exclusivamente, es decir, tanto el átomo A como el B están caracterizados por un orbital s , sistema $s-s$; dos de ellas están formadas por orbitales s y p , sistema $s-p$ (átomo A formado por un orbital s y átomo B representado por un orbital p) y sistema $p-s$ -construido de forma similar. Finalmente el sistema $p-p$ formado a partir del mismo esquema anterior. La forma en la que se han construido es tomando el átomo A contribuyente a la banda de valencia mientras que los orbitales asociados a los átomos B definen la banda de conducción.

- El principal objetivo del trabajo es el estudio de las propiedades ópticas de estos sólidos sencillos y el análisis de las aproximaciones normalmente utilizadas en libros de texto. A partir de los espectros obtenidos, es posible determinar las propiedades ópticas de los sistemas en cuestión: se obtendrá el valor del gap del sistema y su carácter, es decir, directo o indirecto. Además, se estudiará qué transiciones son permitidas de acuerdo con las reglas de selección- que por las dificultades teóricas que estriban no se tienen en cuenta en alguna referencia bibliográfica como es el Wooten, [46]- y se compararán con las transiciones realizadas por el sistema.
- Otro de los objetivos del trabajo es determinar si en los experimentos computacionales llevados a cabo aparecen propiedades excitónicas. Para ello se excitará cada uno de los sistemas con una perturbación dependiente del tiempo. Es necesario buscar un campo adecuado y eficiente para la producción de estas cuasi partículas. En este caso se ha desarrollado una excitación en forma de campo rectangular en el dominio de las frecuencias. Para observar los fenómenos excitónicos será necesario examinar la forma de las bandas con las respuestas del material tras aplicar un campo de baja intensidad y otro de alta. Tras comparar los espectros de absorción resultantes (estudio de la dependencia de la permitividad eléctrica con la energía) veremos que hay diferencias que sólo pueden ser atribuidas a la interacción entre electrones y huecos y que la explicación al efecto excitónico vendrá muy unida a la variación del potencial de Madelung durante el experimento.
- El método empleado para la simulación de los excitones son los segundos principios. Por medio del código SCALE-UP, es posible diseñar modelos ajustando un número finito de parámetros. Empleando este código sería posible caracterizar las interacciones de un sistema real obteniendo los parámetros correspondientes desde DFT. Los experimentos de espectroscopía se harán mediante técnicas en espacio real y tiempo real (ver Sección 3.3.3.2) lejos de las técnicas usuales en espacio recíproco y perturbaciones en tiempo, con ello, veremos cómo es posible superar las dificultades teóricas y no considerar al electrón y al hueco como partículas independientes.
- Anteriormente se ha mostrado que existen dos casos límites de excitones. En los sistemas reales es muy difícil observar los dos casos anteriores, en general, suelen estar presentes excitones cuyas propiedades se encuentran a medio camino entre los excitones de Frenkel y de Mott-Wannier. Por ello, en este trabajo cuando se simulen las propiedades excitónicas se prestará gran atención a las diferencias de las mismas con estos modelos extremos.

- En la realización del modelo, uno de los objetivos es estudiar y comprender qué parámetros de SCALE-UP determinan la intensidad de las propiedades excitónicas. En particular se han incluido parámetros que afectan directamente a la fuerza de la interacción electrón-hueco, el elemento de posición relacionado con el momento dipolar eléctrico y la intensidad de la radiación del campo eléctrico incidente. Como se verá más adelante estos dos últimos parámetros tienen un gran impacto en los resultados obtenidos.

ESPECTROSCOPIA EN SÓLIDOS

Este capítulo versa sobre diversos aspectos del estado sólido y la espectroscopía en sólidos necesarios para la comprensión de los resultados obtenidos en el Capítulo 4. Las primeras secciones explican la formación de bandas, el teorema de Bloch y la densidad de estados en una dimensión como conocimientos base para entender el resto del trabajo. Tras ello, se centra en aspectos más concretos como son la densidad de estados conjunta y las transiciones interbanda (por qué son verticales y su probabilidad), necesarios para analizar un espectro de absorción.

2.1 Formación de bandas en cristales iónicos

Un átomo libre posee niveles de energía discretos y cuantizados. Al acercar átomos entre sí estos crean enlaces formando sólidos donde los niveles de energía se ensanchan definiendo bandas electrónicas. Dada la íntima conexión entre enlace y estructura de bandas se observa que esta última depende fuertemente de la estructura del sólido. El diagrama de bandas de un sólido presenta bandas permitidas y bandas prohibidas. Las bandas prohibidas son las regiones donde no existen soluciones para la ecuación de ondas del sistema. Como ya se indicó en la introducción, la estructura de bandas es un elemento decisivo para determinar la naturaleza conductora o aislante de un cristal. Además, a partir del estudio de sus bandas es posible conocer, al menos de forma preliminar, muchas propiedades (espectros de emisión, absorción, conductividad eléctrica, magnetismo,...). Entre las bandas permitidas de un cristal, la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) son las más importantes para la caracterización del sólido. La BV se corresponde con la última banda completamente ocupada y la BC hace referencia a la primera banda vacía o parcialmente ocupada.

De esta forma, resulta útil considerar la formación de bandas permitidas y prohibidas. En concreto, se va a describir la formación de bandas en un cristal iónico, como es el cloruro sódico ($NaCl$). Esta sal es un haluro alcalino con red cúbica F de parámetro $a = 5.64 \text{ \AA}$ [42] y posee dos iones de motivo. Por tanto, la red recíproca es cúbica I con parámetro $4\pi/a$.

Durante la formación del cristal se consideran los átomos de sodio (Na) y los átomos de cloro (Cl). El sodio es un alcalino con configuración electrónica $3s^1$ mientras que el cloro es un haluro con configuración $3p^5$. Al sodio le sobra un electrón para conseguir capa completa mientras que el cloro necesita un electrón para obtener la configuración de un gas noble. De esta forma, cuando ambos átomos se encuentran suficientemente

cerca, el átomo de Na cede un electrón al Cl , convirtiéndose en los iones Na^+ y Cl^- . En la discusión que sigue se considerará, en primer lugar, las energías de formación de los iones Na^+ y Cl^- . Para ello, se considera la formación del enlace $NaCl$, donde el sodio cede un electrón al cloro. De esta forma, entran en juego la energía de ionización del Na (energía necesaria para eliminar un electrón del átomo libre [3]) y la afinidad electrónica (energía puesta en juego al añadir un electrón a un átomo neutro en fase gaseosa [3]) del Cl . La energía de ionización del sodio es $E_I = 5.1$ eV mientras que la afinidad electrónica del cloro, $E_{ae} = -3.6$ eV. En consecuencia, para que el electrón de la capa $3s$ del Na transite a la capa $3p$ del Cl y formar la molécula $NaCl$ es necesario aplicar una energía de $E_I - E_{ae} = 1.5$ eV. Por ello, el nivel $3p$ del ion cloro debe estar 1.5 eV por encima del nivel $3s$ del ion sodio.

Una vez visto que el nivel del Cl^- se sitúa por encima del Na^+ , se consideran los iones como cargas puntuales. Al acercarlos, entra en juego el potencial de Madelung o potencial coulombiano que es ejercido sobre un ion I por todos los demás iones del cristal. Este potencial genera una subida de 8.94 eV del nivel de energía del ion Na^+ mientras que la energía de ion Cl^- desciende -8.94 eV. Esta subida y bajada en la energía genera una separación entre ambos niveles de casi 18 eV.

Anteriormente, se ha considerado que los iones actúan como cargas puntuales, en consecuencia, es necesario realizar una corrección dado que los iones son nubes electrónicas polarizadas por el campo generado por los demás iones.

Los iones se han acercado hasta una distancia en la que los orbitales individuales de los átomos se solapan. Este solapamiento conduce a la formación de bandas electrónicas. La banda de valencia (BV) proviene fundamentalmente de los orbitales atómicos del cloro, $3p$ (Cl^-), mientras que la banda de conducción (BC) proviene de los orbitales del sodio, $3s$ (Na^+). Los orbitales del cloro se encuentran llenos y están localizados, por lo tanto, la banda de valencia estará llena y será estrecha. Por otra parte, los orbitales asociados al sodio estarán vacíos y muy deslocalizados. En consecuencia, la BC se encuentra vacía y es ancha.

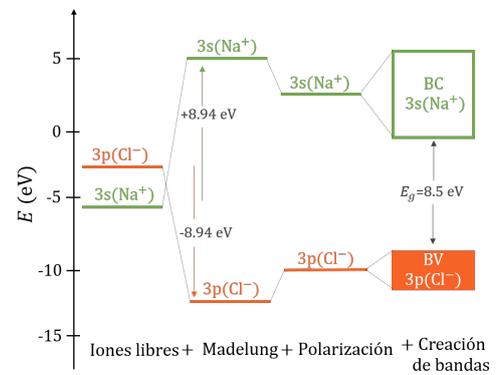


Figura 2.1: Formación de bandas en un cristal iónico [3].

La Figura 2.1 muestra el proceso de formación de las bandas descrito anteriormente. En primer lugar se consideran los iones libres, a continuación se tiene en cuenta el potencial de Madelung, se sigue con la polarización y finalmente se llega a la formación de las bandas.

La gran diferencia de los potenciales de Madelung de los niveles $3s$ Na^+ y $3p$ (Cl^-) genera un gap grande, siendo su valor experimental 8.5 eV. Por lo tanto, el cristal iónico $NaCl$ es un aislante [3].

2.2 Teorema de Bloch

En un cristal perfecto, los iones se encuentran colocados formando una red periódica perfecta. Si consideramos la aproximación de electrón independiente (campo medio), cada uno de los electrones experimenta el potencial que genera el resto de electrones. De esta forma, si $U(r)$ es el potencial que sufre un electrón por la acción del resto, este posee la periodicidad de la red de Bravais que caracteriza al cristal, verificando

$$U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r}) \quad (2.1)$$

donde \vec{R}_n es un vector de traslación de la red.

El teorema de Bloch detalla cuál es la forma general de la función de onda de los electrones en una banda y que será muy útil en la discusión posterior.

Teorema 2.1. *Los autoestados ψ del hamiltoniano a un electrón $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + U(\vec{r})$, donde $U(\vec{r} + \vec{R}_n) = U(\vec{r})$ para todo \vec{R}_n de la red de Bravais, pueden expresarse de la forma*

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.2)$$

es decir, se trata de una onda plana $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulada por una función $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ periódica en la red directa, de forma que $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ donde $\vec{R}_n \in \{\vec{R}_n\}_n$.

Este teorema muestra que, por grande que sea el potencial cristalino, las funciones de onda de los electrones en un cristal periódico perfecto tienen mucho en común con las de los electrones libres. Por lo tanto, estas ondas $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ están deslocalizadas por todo el cristal y se les suele llamar ondas o funciones de Bloch [5].

2.3 Densidad de estados

La densidad de estados de un sistema, DOS, (*Density of States*) se representa por $g(E)$. Se define de forma que $g(E)dE$ representa el número de estados, N , por unidad de volumen con energía en el intervalo $(E, E + dE)$.

Los sistemas que se quieren estudiar son cadenas lineales. De esta forma, es necesario calcular DOS en una dimensión. Para ello, se adapta a una dimensión el desarrollo realizado en la referencia [5]. Se supone que la longitud de la cadena es L , entonces el número de estados en el intervalo dk contiene

$$N = 2 \cdot \frac{dk}{2\pi/L} = \frac{L}{\pi} dk. \quad (2.3)$$

El factor 2 proviene de los posibles espines del electrón. El electrón puede moverse en dos direcciones. En consecuencia, aparece otro factor 2. De esta forma

$$g(E) = \frac{2}{\pi} \frac{dk}{dE} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{|dE/dk|}. \quad (2.4)$$

Se obtiene que la densidad de estados es inversamente proporcional a la variación de la energía respecto a k . En consecuencia, cuanto menor sea $|dE/dk|$ mayor será $g(E)$. En particular, cuando $|dE/dk| \rightarrow 0$, $g(E) \rightarrow \infty$ lo que se conocen como las singularidades de van Hove.

2.4 Densidad de estados conjunta

La densidad conjunta de estados es necesaria para el estudio de transiciones interbanda en sólidos. Dado que se quieren estudiar cadenas lineales, se tratará la densidad de estados conjunta en una dimensión, en base a la referencia [46]. La expresión de la densidad conjunta J_{vc} depende de E_{vc} , definido como $E_{vc} = E_c - E_v$, donde E_c es la energía de BC y E_v es la energía de BV. Así,

$$\frac{dE_{vc}}{dk} = \frac{dE_c}{dk} - \frac{dE_v}{dk}. \quad (2.5)$$

La densidad conjunta viene dada como

$$g(E_{vc}) = \frac{2}{\pi} \frac{1}{|dE_{vc}/dk|} = 2J_{vc}. \quad (2.6)$$

Es decir, no incluye el factor procedente del espín.

Atendiendo a la Ecuación 2.6, esta presentará una singularidad en $dE_{vc}/dk = 0$, es decir, donde la pendiente de las bandas de valencia y conducción coinciden. En concreto, esto ocurre para los puntos críticos de la bandas, cuando $dE_v/dk = dE_c/dk = 0$. Por lo tanto, la densidad conjunta crecerá cuando se encuentre cerca de singularidades de las singularidades de van Hove.

2.5 Transiciones interbanda

2.5.1 Probabilidad de la transición

Se desea estudiar las transiciones ópticas desde la BV a la BC. Para que sea posible la transición, es necesario introducir un elemento de interacción entre ambas que venga asociada a la aplicación de un campo electromagnético. Bajo estas condiciones, la probabilidad de una transición de un estado \vec{k} de la BV a un estado \vec{k}' de la BC viene dada por la Regla de Oro de Fermi. En el sistema que estamos estudiando [9]

$$W_{vc} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{v\vec{k}} | \hat{h}_p | \psi_{c\vec{k}'} \rangle|^2 J_{vc} \quad (2.7)$$

donde J_{vc} es la densidad de estados conjunta del estado inicial y final que vienen representados por las funciones de onda de Bloch $\psi_{v\vec{k}}$ y $\psi_{c\vec{k}'}$ para la banda de valencia y conducción, respectivamente.

Si W_{vc} es nulo, la probabilidad de que se produzca la transición será nula. Así, atendiendo a la Ecuación 2.7, la transición será permitida si el elemento de matriz y la densidad conjunta son distintos de cero. Si alguno de los anteriores factores se anula, la transición será prohibida. Entonces se dirá que la transición no verifica las reglas de selección.

Dentro de las transiciones permitidas, se observarán aquellas que presenten mayor probabilidad, es decir, aquellas donde la densidad conjunta sea mayor. De acuerdo con la Ecuación 2.6, la densidad conjunta es alta en los estados donde las pendientes de las bandas de conducción y de valencia son iguales. En concreto, este hecho se verifica para los puntos críticos de las bandas (máximos y mínimos). En consecuencia, en muchos libros (por ejemplo, Ref. [46]) se centran tan sólo en las transiciones entre estados donde la banda de conducción y de valencia posean un punto crítico.

2.5.2 Transiciones verticales

A partir de la teoría electrónica de bandas es posible estudiar tanto las transiciones verticales entre bandas electrónicas, es decir, aquellas que ocurren entre estados del mismo punto del espacio recíproco, \vec{k} , como las indirectas, entre estados en diferentes puntos \vec{k} .

Para ello emplearemos la Regla de Oro de Fermi, Ecuación 2.7, y consideraremos un sistema cristalino en equilibrio sobre el cual actúa un campo eléctrico periódico \mathcal{E} caracterizado por una frecuencia angular ω . Así, una vez estudiadas las transiciones para este campo, será sencillo aplicar la teoría a una señal compuesta por varias frecuencias. El desarrollo de esta sección se realizará de acuerdo con la referencia [46].

La radiación incidente puede ser entendida como una perturbación periódica que saca al sistema del equilibrio. De esta forma, un campo eléctrico externo y uniforme puede ser expresado, usando el gauge de Coulomb, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, mediante el potencial vector

$$\vec{A} = \frac{1}{2} A \vec{a}_0 \left\{ e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} \right\}. \quad (2.8)$$

La magnitud A es la intensidad del campo, el momento del fotón incidente viene determinado por \vec{q} y \vec{a}_0 es el vector unitario de polarización. El hamiltoniano perturbativo en términos del potencial vector vendrá dado

como

$$h_p = -i \frac{e\hbar}{mc} \vec{A} \vec{\nabla} \quad (2.9)$$

donde m es la masa del electrón. Sustituyendo la expresión del potencial vector, se obtiene

$$h_p = -i \frac{e\hbar A}{2mc} \left\{ e^{i(\vec{q}\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{q}\vec{r}-\omega t)} \right\} (\vec{a}_0 \vec{\nabla}). \quad (2.10)$$

Como se ha mencionado anteriormente, se quieren realizar transiciones interbanda. En concreto, transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para ello, es necesario considerar un estado de la BV, v , y un estado de la BC, c descritos como estados de Bloch.

$$\begin{aligned} \psi_{v\vec{k}'}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}'\vec{r}} u_v(\vec{r}, \vec{k}') \\ \psi_{c\vec{k}''}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}''\vec{r}} u_c(\vec{r}, \vec{k}'') \end{aligned} \quad (2.11)$$

A continuación se calculan los elemento de matriz del hamiltoniano de perturbación. Este resultado es necesario para obtener el ratio de la transición entre el estado v en la BV y el estado c en la BC, lo cual se muestra en la siguiente sección. Así,

$$h_{pvc} = \int \psi_c^* h_p(\vec{r}) \psi_v d\vec{r} \quad (2.12)$$

Realizando un poco de álgebra se obtiene

$$h_{pvc} = -i \frac{e\hbar A}{2mc} \int u_c^* (\vec{a}_0 \cdot \vec{\nabla} u_v + i u_v \vec{a}_0 \vec{k}') e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.13)$$

La integral anterior puede expresarse como sumas de integrales sobre las celdas unidad. Esto es debido a la periodicidad de las funciones u_v y u_c . La integral sobre celdas unidad viene modulada por la exponencial,

$$e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{r}} = e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot (\vec{R}_n + \vec{r}')} \quad (2.14)$$

que hemos expresado con la dependencia de la celda unidad de forma explícita. Usando este resultado podemos reducir la integral como,

$$\begin{aligned} h_{pvc}(\vec{r}) &= \sum_n \int_{celda} f(\vec{r}', \vec{k}', \vec{k}'', \vec{q}) e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n} d\vec{r}' = \\ &= \sum_n e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n} \int_{celda} f(\vec{r}', \vec{k}', \vec{k}'', \vec{q}) d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (2.15)$$

También será útil mencionar que la suma $\sum_n e^{i(\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'') \cdot \vec{R}_n}$, donde n se corresponde con número de celda, se anula a menos que $\vec{k}' + \vec{q} - \vec{k}'' = \vec{K}$ donde \vec{K} es un vector de la red recíproca. En la zona reducida, $\vec{K} = 0$, lo que implica

$$\vec{k}'' = \vec{k}' + \vec{q}. \quad (2.16)$$

El momento de un fotón, \vec{q} , es despreciable frente al momento del electrón trabajando en el rango de frecuencias del óptico y el infrarrojo, así

$$\vec{k}'' = \vec{k}'. \quad (2.17)$$

Esto significa que en óptico o infrarrojo podemos considerar que la transición se produce entre distintas bandas para el mismo vector de ondas, así, estas transiciones se denominan transiciones verticales o directas.

Las transiciones directas consideran solamente la interacción de los electrones con el campo eléctrico aplicado. Sin embargo, los electrones también pueden interactuar con las imperfecciones del cristal, los fonones. En este caso, las transiciones no son directas, es decir, la transición puede darse entre estados con distinto vector de ondas. Este tipo de transiciones se denominan indirectas. En este caso,

$$\vec{k}'' = \vec{k}' + \vec{q} \pm \vec{\Omega} \quad (2.18)$$

donde $\vec{\Omega}$ es el momento del fonón.

El anterior desarrollo es válido independiente de si el cristal está en 1, 2 o 3 dimensiones. En el caso de trabajar en una dimensión, los vectores de onda y de posición pasarían a ser escalares.

MÉTODOS COMPUTACIONALES

3.1 Métodos de Primeros Principios

Uno de los principales objetivos de la mecánica cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger y determinar las estructuras electrónicas de los átomos y las moléculas. La resolución de esta ecuación es compleja, entre otras cosas porque la función de onda depende de las posiciones de un gran número de electrones, lo que dificulta encontrar soluciones sencillas a la misma. Hasta hace algunas décadas tan solo era posible emplear métodos semiempíricos que simplificaban la resolución tomando multitud de datos del experimento. Hoy en día, con los grandes avances en computación es posible resolver la ecuación de Schrödinger desde primeros principios, es decir, sin utilizar resultados experimentales salvo las constantes fundamentales y los números atómicos nucleares.

Existen multitud de técnicas para resolver la ecuación de Schrödinger. La más utilizada actualmente es la Teoría Funcional de la Densidad, en la cual se basa este trabajo.

Notación

Es necesario concretar una notación para comprender y seguir de forma clara el resto de la sección. En primer lugar, la posición de los núcleos vendrá denotada por \vec{R} mientras que las distancias de los electrones serán \vec{r} . Si se parte de un sistema con N electrones y M átomos, los electrones están asociados a letras latinas (a, b, c, \dots) mientras que los núcleos se corresponden con el alfabeto griego ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). Por ejemplo, \vec{R}_α es la posición del núcleo α mientras que \vec{r}_a es la posición del electrón a . Además, si se está trabajando con un conjunto de electrones o átomos, se emplean llaves, de esta forma $\{\vec{R}\} = \vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}_\gamma, \dots$ y $\{\vec{r}\} = \vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \dots$

Cabe destacar que las dependencias en las ecuaciones serán evitadas salvo cuando sean especialmente necesarias.

3.1.1 Hamiltoniano

Las interacciones que participan entre núcleos y electrones son de carácter electrostático, gravitatorio, nuclear y magnético. Sin embargo, para el estudio que se está realizando, solamente se considerarán las

interacciones electrostáticas, pues se está considerando un rango de distancias del orden de angstroms, donde las interacciones nucleares, gravitacionales y magnéticas son despreciables. Los efectos relativistas tampoco se tienen en cuenta, se van a estudiar propiedades ópticas donde estos efectos aportan una contribución pequeña. De esta forma, el hamiltoniano asociado al problema contará con la energía cinéticas de los núcleos (\hat{T}_n) y los electrones (\hat{T}_e) y la energía electrostática entre núcleos (\hat{V}_{nn}), electrones (\hat{V}_{ee}) y electrones y núcleos (\hat{V}_{en}) y el potencial externo (\hat{V}_{ext}). Así, el hamiltoniano resultante \hat{H} vendrá dado como

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ext}. \quad (3.1)$$

Las expresiones de la energía cinética para los núcleos y los electrones se calculan de la forma

$$\hat{T}_n = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^M \frac{\vec{\nabla}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \quad (3.2)$$

$$\hat{T}_e = -\hbar^2 \sum_{a=1}^N \frac{\vec{\nabla}_a^2}{2m}. \quad (3.3)$$

Por otra parte, la interacción de Coulomb repulsiva núcleo-núcleo y electrón-electrón se obtienen a partir de las siguientes expresiones,

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (3.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.5)$$

Por último, la interacción electrostática atractiva electrón núcleo,

$$\hat{V}_{en} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{a=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_a|}. \quad (3.6)$$

Una forma más apropiada de estudiar el hamiltoniano es considerándolo como la suma de un hamiltoniano electrónico (\hat{H}_{el}) y un hamiltoniano nuclear formado por la energía cinética nuclear. Entonces,

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ext}. \quad (3.7)$$

3.1.2 Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo vs. independiente

El sexto postulado de la Mecánica Cuántica afirma que la evolución temporal de un sistema obedece la ecuación de Schrödinger,

$$i\hbar \partial_t |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (3.8)$$

donde \hat{H} es el operador asociado a la energía (el hamiltoniano) y Ψ un estado propio, una función de onda que es solución general.

Sea O un observable. La evolución temporal de su valor esperado puede estudiarse por medio del teorema de Ehrenfest,

$$\frac{d}{dt} \langle O \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [O, H(t)] \rangle + \left\langle \frac{\partial O}{\partial t} \right\rangle. \quad (3.9)$$

Si solamente se consideran los estados estacionarios, es decir, los estados para los cuales el hamiltoniano no es dependiente del tiempo explícitamente,

$$\frac{d}{dt} \langle H \rangle = 0. \quad (3.10)$$

Aplicando el teorema de Ehrenfest, Ecuación 3.9, el valor esperado del hamiltoniano es constante [10]. Además, es posible separar los autoestados en una parte espacial y otra temporal. Tras realizar el desarrollo, de acuerdo con la referencia [23], la energía asociada a un estado estacionario A , E , viene dada como

$$\hat{H} \tilde{\Psi}_A = E \tilde{\Psi}_A. \quad (3.11)$$

La resolución de la Ecuación 3.11 es compleja. Con el fin de reducir dicha complejidad, se introduce la aproximación adiabática [23].

3.1.3 Aproximación adiabática

La aproximación adiabática se basa en las diferencias de masa entre electrones y núcleos. La masa de los electrones es mucho menor que la masa del núcleo. En concreto, la masa del núcleo es tres órdenes de magnitud superior. Como consecuencia, los electrones se mueven con una velocidad muy superior a la velocidad de los núcleos. Esta diferencia entre velocidades hace posible poder separar la función de onda total en el producto de la función de onda electrónica Ψ_A y la función de onda nuclear Ψ_n .

$$\tilde{\Psi}_A(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Psi_A(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \Psi_n(\{\vec{R}\}) \quad (3.12)$$

La notación $\Psi_A(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ muestra que la función de onda electrónica es función de las posiciones de los electrones y depende de las posiciones nucleares que actúan como parámetros.

Empleando la Ecuación 3.12 y de acuerdo con el desarrollo realizado en [23], se obtienen la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}_{el} \Psi_A = E_A \Psi_A. \quad (3.13)$$

La Ecuación de Schrödinger total viene dada de la forma

$$(\hat{T}_n + E_A) \Psi_{nA} = E \Psi_{nA} \quad (3.14)$$

En este caso, el resultado es la ecuación de Schrödinger para Ψ_{nA} bajo el potencial E_A .

Una vez resuelta la Ecuación 3.14, el problema estaría finalizado. Sin embargo, la verdadera dificultad surge en la resolución de la Ecuación 3.13. Por tanto, este capítulo se enfocará en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica [6][23].

3.1.4 Hamiltoniano electrónico

Se quiere resolver la ecuación,

$$\hat{H}_{el} \Psi = E_e \Psi. \quad (3.15)$$

Si la función de onda está normalizada, la energía se obtiene de la forma

$$E_e = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle. \quad (3.16)$$

La resolución de la Ecuación 3.15 es compleja. La dificultad radica en el gran número de partículas asociadas al problema y en los términos cruzados procedentes de la interacción electrón-electrón. Por ello, se realiza el siguiente procedimiento.

En primer lugar, al ser los electrones fermiones (número cuántico de espín 1/2) son partículas indiscernibles y la función de onda total debe verificar el Principio de exclusión de Pauli, “dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos”, es decir, la probabilidad de encontrar dos electrones con números cuánticos iguales es nula. En consecuencia, la función de onda debe ser antisimétrica- se anula al considerar electrones con los mismos números cuánticos. Para lograr esta antisimetrización y por ser los electrones partículas indiscernibles se emplea un determinante de Slater. Aunque hay muchas maneras de expresar funciones de onda con estas características, se emplea este determinante por su sencillez. Cada columna del determinante representa un orbital (producto de parte espacial orbital y funciones de espín, estas últimas son ortonormales) mientras que las coordenadas de los electrones se localizan a lo largo de las filas. Se supone que los orbitales son ortonormales. Finalmente se busca una función de ondas normalizada, por lo tanto será

necesario introducir en la ecuación de ondas una constante de normalización.

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.17)$$

Se resuelve la Ecuación 3.15 calculando la energía de acuerdo la Ecuación 3.16. Como se prueba en [23], la energía obtenida es

$$E_{conf} = \sum_{a=1}^N h_a + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N (J_{ab} - K_{ab}) + V_{nn}. \quad (3.18)$$

El término h_a es el hamiltoniano a un electrón, formado por la energía cinética del electrón y la interacción electrón-núcleo. Describe el movimiento del electrón a en el campo generado por los núcleos.

$$h_a = \left\langle \psi_a \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_a - \vec{R}_\alpha|} \right| \psi_a \right\rangle. \quad (3.19)$$

En la energía se observa una interacción de carga donde intervienen los espines. J_{ab} y K_{ab} representan interacciones entre los electrones donde influye tanto su distribución como su espín. En concreto, el término J_{ab} representa la repulsión coulombiana clásica entre dos distribuciones de carga. El término K_{ab} se denomina la integral de canje (intercambio) y es debida a la antisimetrización- no tiene análogo clásico,

$$J_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_a|^2 d^3r_a \int |\psi_b|^2 \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} d^3r_b \quad (3.20)$$

$$K_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a^* \psi_b d^3r_a \int \psi_b^* \psi_a \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} d^3r_b. \quad (3.21)$$

3.1.4.1 Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock tiene como objetivo resolver la ecuación electrónica de Schrödinger para el estado fundamental. Para ello, se emplea el principio variacional, el cual afirma que cualquier aproximación de una función de onda está asociada a una energía superior o igual a la energía exacta. La igualdad se alcanza solamente si la función es la función exacta del sistema. Es decir, cuanto más baja sea la energía obtenida, mejor será el resultado. De esta forma, se quiere construir una función de onda de prueba dependiente de una serie de parámetros. Estos parámetros son los orbitales ψ_i . Puede obtenerse la función que mejor se ajusta minimizando la energía y variando los parámetros.

La función de prueba que se utiliza es la función de onda procedente del determinante de Slater. Esta aproximación implica que un electrón se mueve independientemente del resto pero siente una repulsión coulombiana y un intercambio debida a las posiciones medias de cada electrón, es decir, sufre un campo medio.

A continuación se aplica el método variacional. Para ello se utilizan los multiplicadores de Lagrange. Es necesario aplicar multiplicadores de Lagrange dado que hay que resolver un sistema de optimización con restricciones: las funciones de onda deben estar normalizadas. Si se resolviese el sistema sin restricciones, las soluciones serían orbitales comprimidos en el núcleo. Entonces se define

$$\mathcal{L} = E - \sum_{ab} \epsilon_{ab} (\langle \psi_a | \psi_b \rangle - \delta_{ab}). \quad (3.22)$$

Para aplicar el método variacional se hace $\delta\mathcal{L} = 0$. De acuerdo con [23], los multiplicadores de Lagrange verifican $\epsilon_{ab} = 0$ y $\epsilon_{aa} := \epsilon_a$. Empleando algo de álgebra, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock,

$$\hat{h}\psi_a = \epsilon_a \psi_a \quad (3.23)$$

donde

$$\hat{h}\psi_a = -\frac{1}{2}\hbar^2\nabla_a^2\psi_a + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left[-\sum_{\alpha=1}^M\frac{Z_\alpha}{|\vec{r}-\vec{R}_\alpha|} + \int\sum_{b=1}^N|\psi_b|^2\frac{1}{|\vec{r}_a-\vec{r}_b|}d^3r_b - \int\sum_{b=1}^N\psi_b\int\psi_b^*\psi_a\frac{1}{|\vec{r}_a-\vec{r}_b|}d^3r_b\right]. \quad (3.24)$$

De esta forma se observa que los multiplicadores de Lagrange son las energías de los orbitales moleculares. Las ecuaciones de Hartree-Fock forman un conjunto de ecuaciones siendo los operadores de Fock, \hat{h} , dependientes exclusivamente de los orbitales moleculares ocupados. Para resolver las ecuaciones 3.23 son necesarios métodos iterativos. El procedimiento empleado se resume en tres pasos,

1. Se introduce un punto de partida, es decir, una colección de orbitales moleculares.
2. Se calculan los multiplicadores de Lagrange de la Ecuación 3.22.
3. Se obtiene los nuevos orbitales moleculares a partir de las Ecuaciones 3.23.
4. Volver al paso 1.

Este método iterativo parará cuando los orbitales del paso 2 verifiquen la igualdad 3.24. Así, se aplican varias iteraciones hasta encontrar una solución autoconsistente.

La energía total de Hartree-Fock obtenida es

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N (J_{ab} - K_{ab}) + V_{nn}. \quad (3.25)$$

3.1.4.2 DFT

Anteriormente, se ha estudiado la energía de Hartree-Fock, E_{HF} . Esta energía no es la real, es decir, existe una energía de correlación, E_{cor} definida como

$$E_{cor} = E_{real} - E_{HF}. \quad (3.26)$$

La energía de correlación puede ser calculada por medio de métodos de interacción de configuraciones. Sin embargo, estos métodos son muy costosos computacionalmente. Afortunadamente se ha elaborado una teoría más eficiente, aplicable en un sistema con cientos o miles de electrones. A mediados de 1960 se desarrolla una teoría que incluye todas las contribuciones en una única configuración, la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*). La idea que se encuentra tras esta teoría es que la energía de un sistema puede escribirse en función de la densidad electrónica para un punto del espacio, lo que, como vamos a ver tiene importantes ventaja frente a los métodos que emplean funciones de onda.

3.1.4.2.1 Densidad electrónica

La densidad electrónica de un sistema en la posición \vec{r} viene descrita por

$$n(\vec{r}) = \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\psi(\{\vec{r}\})|^2. \quad (3.27)$$

Buscar una teoría que trabaje con la densidad electrónica es algo natural ya que posee ventajas frente a la función de onda.

- La densidad electrónica es una función real y además se trata de un observable, es decir, puede medirse experimentalmente y ser comparada con resultados teóricos. Sin embargo, una función de onda no es un observable.

- El paso de trabajar con la función de onda a la densidad electrónica supone una reducción importante del número de parámetros. La densidad electrónica depende únicamente de \vec{r} , es decir, posee dimensión tres. La función de onda depende de las posiciones de los N electrones involucrados en el sistema, es función de $3N$ parámetros.

Aunque al emplear la función de densidad puede parecer que se pierden muchos detalles sobre la dinámica de los electrones, hay que destacar que contiene gran parte de la información del sistema. A partir de la densidad electrónica pueden calcularse las cargas atómicas en las posiciones nucleares, posiciones de los núcleos atendiendo a los máximos de la densidad, el número total de electrones...

La Teoría Funcional de la Densidad se fundamenta por dos resultados importantes. Estos son los teoremas de Hohenberg y Kohn.

3.1.4.2.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Como se ha mencionado anteriormente, la densidad contiene toda la información necesaria para calcular la energía del estado fundamental. Emplear la densidad imposibilita el estudio de los estados excitados, sin embargo, este resultado permanece teniendo gran relevancia dado que los sistemas se encuentran generalmente en el estado fundamental. El pilar fundamental de la DFT son los teoremas de Hohenberg-Kohn. El primero de los teoremas afirma que densidad electrónica y la función de onda de un sistema actúan como variables equivalentes en el estado fundamental. El segundo establece un principio variacional para la densidad electrónica.

Primer teorema Hohenberg-Kohn El potencial externo considerado en la DFT viene determinado como la suma de potenciales entre los que se incluyen los campos eléctricos aplicados externamente como el potencial entre los núcleos y los electrones.

Dado un sistema en el estado fundamental, el potencial externo $v(\vec{r})$ está determinado, con una constante aditiva, por la densidad electrónica $n(\vec{r})$. Recíprocamente, la densidad del estado puede obtenerse a partir del potencial externo.

La primera implicación fue probada por Hohenberg y Kohn. Para la segunda implicación se conoce que el potencial externo determina el hamiltoniano, empleando la ecuación de Schrödinger es posible extraer la función de onda del sistema y finalmente la densidad electrónica.

En consecuencia, una vez calculado n o v la otra magnitud está completamente determinado. Por lo tanto, la energía en el estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica ¹

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.28)$$

donde $F_{HK}[n]$ es un funcional universal de la densidad. Este funcional contiene la energía cinética de los electrones y la interacción electrón-electrón, donde se incluyen las energías de intercambio y de correlación. Sin embargo, se desconoce su forma.

Segundo teorema de Hohenberg y Kohn *Para cientos de millones de electrones. Dada una densidad aproximada para el estado fundamental $\tilde{n}(\vec{r})$ tal que $\tilde{n}(\vec{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{n}(\vec{r}) d^3r = N$, $E_{exact} \leq E_v[\tilde{n}]$, donde $E_v[\tilde{n}]$ es el funcional de la energía E asociado a un potencial $v(\vec{r})$ y E_{exact} es la energía exacta de la solución de la ecuación de Schrödinger para el nivel fundamental.*

¹Un funcional es una función real definida en un espacio vectorial de funciones. [44]

El funcional de energía de prueba E_v es una aproximación al funcional exacto. Este teorema permite obtener una cota superior para la energía del estado fundamental. De esta forma, para dos energía de prueba, será mejor aproximación aquella que sea menor. Este teorema es la base para encontrar la densidad y la energía del estado fundamental variacionalmente.

Hasta este momento no se había elaborado un método para calcular las energías totales. Para resolver este problema, Kohn y Sham introducen el método que lleva su nombre.

3.1.4.2.3 Método de Kohn y Sham

Aunque los teoremas de Hohenberg y Kohn eran muy importantes para el desarrollo de la teoría, todavía se desconocía un método para calcular la energía exacta del estado fundamental. El principal problema se encontraba en obtener la energía cinética. No fue hasta la llegada de Kohn y Sham que la DFT se convirtió en un método eficiente para estudiar los sistemas.

El método de Kohn y Sham consiste en aproximar la energía cinética del sistema. Dicha aproximación se calcula sustituyendo el sistema real por un conjunto ficticio S formado por N electrones. Se considera un sistema S donde los electrones no interactúan pero posee la misma densidad que el sistema real. En consecuencia, la energía cinética es

$$T_S = -\hbar^2 \sum_{i=1}^N o_i \left\langle \psi_i \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (3.29)$$

donde ψ_i son los orbitales correspondientes al sistema S y o_i son las ocupaciones. De esta forma, F_{HK} viene dado como

$$F_{HK} = T_S[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.30)$$

donde la energía de correlación se expresa como

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_S) + (V_{ee}[n] - J[n]). \quad (3.31)$$

El primer paréntesis es la energía cinética de correlación, el segundo paréntesis representa la diferencia entre la interacción electrón-electrón y la interacción coulombiana clásica en una nube electrónica de densidad n . Se espera que ambas diferencias sean pequeñas, es decir, la mayor parte de la energía cinética se encuentra en la expresión de no interacción electrónica, F_{HK} y se espera que la energía por repulsiones se encuentre mayormente en el término de Hartree. El objetivo es encontrar el valor de E_{xc} . Sustituyendo la Ecuación 3.30 en 3.28 se obtiene la expresión exacta de la energía si E_{xc} es conocida.

$$E_{DFT} = T_S[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.32)$$

A continuación, se aplica el principio variacional a la Ecuación 3.32.

Una vez encontrada la expresión para la energía de intercambio, solo queda aplicar el segundo teorema de Hohenberg y Kohn. Para ello, se minimiza la energía con respecto de la densidad [13]. De acuerdo con [33] es posible describir el sistema real mediante ecuaciones a un electrón, ecuaciones de Kohn-Sham.

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \hbar^2 \nabla_i^2 + v_{eff} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.33)$$

Estas ecuaciones son similares a las Ecuaciones de Hartree-Fock vistas en Ecuación 3.23 pero con un potencial v_{eff} en vez de v_H , donde ψ_i serían los autoestados de las ecuaciones de Kohn-Sham a un electrón.

3.2 Segundos Principios

La Teoría Funcional de la Densidad solamente es aplicable en estructuras con cientos de átomos (escalas espaciales de algunos angstroms) y durante cortos períodos de tiempo (algunos femtosegundos). Sin embargo, para estudiar el comportamiento de muchos sistemas donde se está realizando investigación actualmente, es necesario llegar a escalas de decenas de nanómetros (nanotecnología) y tiempos más largos, del orden de picosegundos y nanosegundos. Este tipo de simulaciones no pueden realizarse empleando métodos de DFT. Entonces, es conveniente desarrollar procedimientos basados en primeros principios que permitan estudiar este tipo de sistemas. Así surgen los segundos principios, capaces de resolver problemas con centenares de miles de átomos. Se denominan segundos principios (SPDFT, del inglés *Second Principles Density Functional Theory*) ya que están basados en los primeros principios (concretamente en la DFT). A continuación se realiza un resumen sobre segundos principios- esta sección está basada en la referencia [14].

La idea de segundos principios consiste en tratar a la densidad electrónica como una magnitud perturbada dividiéndola en dos partes. Por un lado, se toma una *densidad electrónica de referencia*, RED, $n_0(\vec{r})$ que contiene la mayor parte de los electrones, para cada configuración electrónica posible. Haciendo una similitud con la teoría de perturbaciones, este valor se correspondería con una densidad electrónica sencilla de estudiar, lo más parecida posible a la densidad real, $n(\vec{r})$ (Ecuación 3.27). En la mayoría de los casos se elige como RED la densidad correspondiente al estado fundamental. Posteriormente, se toma una pequeña *densidad de deformación*, $\delta n(\vec{r})$, lo que se correspondería con el término perturbativo como se explica a continuación. Así

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}). \quad (3.34)$$

En nuestro sistema hay dos electrones por celda inicialmente. La perturbación δn está relacionada con los electrones excitados en la banda de conducción y los respectivos huecos generados en la banda de valencia en cada celda. Juega un papel importante en la espectroscopía para el estudio de transiciones ópticas. En el estado fundamental el número de electrones excitados es del orden de 10^{-11} . En consecuencia, δn es mucho menor que n_0 . Por lo tanto, es posible considerar a δn como un término perturbativo.

En primer lugar, se introducirá la SPDFT para un sistema en equilibrio, es decir, cuando los estados propios del hamiltoniano son estacionarios. Por ello, las expresiones mostradas en esta sección aparecerán sin dependencia temporal. Además a lo largo del desarrollo se asumirá la aproximación de Born-Oppenheimer y las condiciones periódicas de contorno.

Una vez establecida la base del método, se estudia la energía. Para ello tenemos que establecer una base para expresar la densidad. Empleando la base de funciones de Bloch, caracterizadas por un vector de ondas \vec{k} y un índice de banda j , la densidad se expresa como

$$n(\vec{r}) = \sum_{j\vec{k}} o_{j\vec{k}} |\psi_{j\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (3.35)$$

donde $o_{j\vec{k}}$ indica la ocupación.

En escalas de decenas de nanómetros, al ser el número de átomos de centenares de miles (número muy grande), es necesario emplear una base de funciones localizadas con la misma información que las funciones de Bloch, que son las que conocemos. Por ello, se utiliza una base de funciones de Wannier [28]. Cabe destacar que esta base de funciones es además ortonormal. A continuación se expresan las funciones de Wannier en función de la base de Bloch

$$|\chi_{\mathbf{a}}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} \sum_{m=1}^J T_{ma}^{(\vec{k})} |\psi_{m\vec{k}}^{(0)}\rangle \quad (3.36)$$

donde V es el volumen de la celda unidad primitiva, la integral está definida en la zona de Brillouin (BZ), el índice m se emplea para recorrer todas las bandas y $T_{ma}^{(\vec{k})}$ es la matriz de transformaciones entre la función de Bloch caracterizada por el índice de banda m y vector de ondas \vec{k} , y la función de Wannier del orbital a .

De esta forma, la Ecuación 3.27 puede expresarse empleando funciones de Wannier reales (se eliminan los conjugados). Se obtiene

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{j}\vec{k}} o_{\vec{j}\vec{k}} \psi_{\vec{j}\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{j}\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{j}\vec{k}} \sum_{\mathbf{ab}} o_{\vec{j}\vec{k}} c_{\vec{j}\vec{k},a}^* c_{\vec{j}\vec{k},b} e^{i\vec{k}(\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{ab}} d_{\mathbf{ab}} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) \quad (3.37)$$

donde $d_{\mathbf{ab}}$ mide la carga y se define como la *matriz de ocupación*

$$d_{\mathbf{ab}} = \sum_{\vec{j}\vec{k}} o_{\vec{j}\vec{k}} c_{\vec{j}\vec{k},a}^* c_{\vec{j}\vec{k},b} e^{i\vec{k}(\vec{R}_B - \vec{R}_A)}. \quad (3.38)$$

Asimismo, la densidad de referencia, $n_0(\vec{r})$ puede expresarse de acuerdo a esta base,

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{ab}} d_{\mathbf{ab}}^{(0)} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Finalmente, la densidad de deformación es

$$\delta n(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{ab}} D_{\mathbf{ab}} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}). \quad (3.40)$$

Se introduce la *matriz ocupación deformación*,

$$D_{\mathbf{ab}} = d_{\mathbf{ab}} - d_{\mathbf{ab}}^{(0)} \quad (3.41)$$

mide diferencias de carga (de ocupación) entre el orbital a y b . En nuestra simulación se corresponde con el número de electrones que han promocionado de la banda de valencia a la banda de conducción, equivalente al número de respectivos huecos generados en la banda de valencia. Es decir, posteriormente se estudiará el comportamiento de un sistema al ser perturbado con un campo externo. En este caso, se producirán transiciones ópticas y el número de electrones excitados en cada transición vendrá dado por D_{ab} .

3.2.1 Aproximación de la energía general de DFT (Kohn-Sham)

El objetivo es encontrar un funcional de la densidad electrónica que haga una buena aproximación de la energía total de la DFT. Para ello, es necesario hacer un balance entre el error cometido en la aproximación de la energía y el coste computacional. La energía DFT (exacta) viene dada por la Ecuación 3.32. Ahora se sustituye la Ecuación 3.34 en 3.32. Todos los términos de la expresión 3.32 son lineales y admiten la descomposición exacta excepto E_{xc} que se expande de la forma

$$E_{xc}[n] = E_{xc}[n_0] + \int \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0} \delta n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \right|_{n_0} \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') d^3r d^3r' + \dots \quad (3.42)$$

La energía E_{xc} es exacta si se consideran todos los órdenes de la expansión anterior. Sin embargo, en la práctica esta expresión no es útil, por lo tanto es conveniente truncar la serie. Haciendo esta expansión hasta segundo orden, la expresión final es similar a la de Hartree-Fock. Por ello, parece razonable tomar hasta el segundo orden. Con esta consideración, la energía total E_{DFT} puede estudiarse como la suma de tres componentes,

$$E_{DFT} \approx E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} \quad (3.43)$$

donde $E^{(0)}$ es la energía asociada a la densidad de referencia mientras que $E^{(1)}$ y $E^{(2)}$ son las contribuciones en energía de la densidad de deformación.

En siguientes apartados se realiza una descripción de cada componente.

3.2.2 Energía de referencia ($E^{(0)}$)

La energía asociada a la densidad de referencia n_0 proveniente de la DFT es la energía a orden cero. Esta cantidad es la principal contribución a la energía total del sistema y es válida para toda geometría de la RED. Su expresión en la base de funciones de Bloch viene dada por

$$E^{(0)} = T_S[n_0] + J[n_0] + E_{xc}[n_0] + \int n_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.44)$$

Como se ha mencionado anteriormente, en la mayor parte de los sistemas es razonable tomar la densidad de referencia igual a la del estado fundamental.

En el problema tratado, $E^{(0)}$ es constante.

3.2.3 Energía a un electrón ($E^{(1)}$)

La energía a primer orden $E^{(1)}$ proviene de la densidad de deformación y es debida a las excitaciones electrónicas. Como veremos, describe la energía a un electrón para el estado de referencia y sería similar a un modelo de enlace fuerte. Empleando la base de funciones de Bloch,

$$E^{(1)} = \sum_{j\vec{k}} \left[o_{j\vec{k}} \langle \psi_{j\vec{k}} | \hat{h}_0 | \psi_{j\vec{k}} \rangle - o_{j\vec{k}}^{(0)} \langle \psi_{j\vec{k}}^{(0)} | \hat{h}_0 | \psi_{j\vec{k}}^{(0)} \rangle \right] \quad (3.45)$$

donde \hat{h}_0 es el hamiltoniano a un electrón propuesto por Kohn y Sham y definido para la RED,

$$\hat{h}_0 = \hat{t} + v_{ext} - v_H(n_0; \vec{r}) + v_{xc}[n_0; \vec{r}]. \quad (3.46)$$

El término $v_H(n_0; \vec{r})$ es el potencial de Hartree y v_{xc} el potencial de intercambio correlación

$$v_H(n_0; \vec{r}) = - \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.47)$$

$$v_{xc}[n_0; \vec{r}] = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0}. \quad (3.48)$$

La energía $E^{(1)}$ en la base de funciones de Wannier,

$$E^{(1)} = \sum_{\mathbf{ab}} D_{\mathbf{ab}} \gamma_{\mathbf{ab}} \quad (3.49)$$

siendo $\gamma_{\mathbf{ab}}$ el operador a un electrón, equivalente al hopping de enlace fuerte

$$\gamma_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}} | \hat{h}_0 | \chi_{\mathbf{b}} \rangle = \int d^3r \chi_{\mathbf{a}}(\vec{r}) \hat{h}_0(\vec{r}) \chi_{\mathbf{b}}(\vec{r}). \quad (3.50)$$

3.2.4 Energía a dos electrones ($E^{(2)}$)

La energía de segundo orden $E^{(2)}$ también proviene de la densidad de deformación y es debida a las excitaciones electrónicas. Incluye las interacciones electrón-electrón. Se expresa como

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' g(\vec{r}, \vec{r}') \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{ab}} \sum_{\mathbf{a'b'}} D_{\mathbf{ab}} D_{\mathbf{a'b'}} U_{\mathbf{aba'b'}} \quad (3.51)$$

donde $g(\vec{r}, \vec{r}')$ es el operador de apantallamiento de la interacción electrón-electrón

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \right|_{n_0} \quad (3.52)$$

y $U_{\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{a}'\mathbf{b}'}$ es la integral del operador \hat{g} , descrito en la Ecuación 3.52,

$$U_{\mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{a}'\mathbf{b}'} = \langle \chi_{\mathbf{a}} \chi_{\mathbf{a}'} | \hat{g} | \chi_{\mathbf{b}} \chi_{\mathbf{b}'} \rangle = \int d^3r \int d^3r' \chi_{\mathbf{a}}(\vec{r}) \chi_{\mathbf{b}}(\vec{r}) \chi_{\mathbf{a}'}(\vec{r}') \chi_{\mathbf{b}'}(\vec{r}') g(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (3.53)$$

Como puede verse, estas integrales a cuatro centros son equivalentes a las que aparecen en las interacciones electrón-electrón en Hartree-Fock, Ecuaciones 3.20 y 3.21 [23], pero incluyendo correlación electrón-hueco que aparece en el segundo término de la Ecuación 3.52.

En esta sección se ha estudiado la densidad n_0 del estado fundamental. En ese caso, si se observa su evolución con el tiempo nada cambia. En el siguiente apartado, se va estudiar qué ocurre con la densidad cuando se aplica un campo eléctrico. Esta evolución de la densidad es lo que puede verse en la espectroscopía.

3.3 Espectroscopía en Segundos Principios

3.3.1 Equilibrio vs. no-equilibrio y propagación en el tiempo de la densidad

Anteriormente se ha estudiado el sistema en equilibrio. En dicho caso, la densidad no cambia con el tiempo, es decir, es un estado estacionario. Para estudiar las propiedades ópticas, aplicaremos un campo eléctrico que saque al sistema del equilibrio. Esto supone la extensión de la SPDFT al dominio del tiempo TD-SPDFT (del inglés *Time Dependent SPDFT*). El estudio de la dependencia temporal se ha realizado de acuerdo con la referencia [15].

Fuera del equilibrio, un sistema molecular o cristalino está caracterizado exclusivamente por la densidad de corriente electrónica \vec{J}_{elec} y la densidad electrónica dependiente del tiempo $n(t)$. Una forma de estudiar la evolución de un sistema multielectrónico es por medio de la propagación de la matriz de densidad reducida, $D_{\mathbf{a}\mathbf{b}}$. Para llegar a ello, podemos escribir el cambio con el tiempo del operador densidad usando la ecuación del movimiento (EOM, del inglés *Equation of Motion*). La ecuación de movimiento es el resultado de aplicar al observable n el teorema de Ehrenfest 3.9, para estudiar su evolución con el tiempo,

$$i\hbar \dot{\hat{n}} = [\hat{h}(t), \hat{n}(t)]. \quad (3.54)$$

En nuestro problema tenemos por un lado el hamiltoniano molecular que es el mismo que el estacionario (\hat{h}_0) y por otro lado, la interacción con un campo eléctrico asociado a la radiación incidente

$$\hat{h}(t) = \hat{h}_0 + \hat{h}_p(t) \quad (3.55)$$

siendo $\hat{h}_p(t)$ el hamiltoniano responsable de la perturbación. A partir de la EOM se obtiene la evolución de la matriz de densidad con el tiempo. Utilizando la base de funciones de Wannier en la Ecuación 3.54, se llega a la siguiente expresión [15] para la matriz densidad

$$\dot{d}_{ab} = \frac{i}{\hbar} [\hat{h}, \hat{d}]_{ab}. \quad (3.56)$$

Como se observa en la Ecuación 3.56, la matriz de densidad dependiente del tiempo es compleja. En TD-SPDF, se define la densidad de referencia $d_{\mathbf{a}\mathbf{b},r}^{(0)}$ como real e independiente del tiempo, en consecuencia, separando la parte real de la parte imaginaria se obtiene,

$$d_{\mathbf{a}\mathbf{b},r} = d_{\mathbf{a}\mathbf{b},r}^{(0)} + D_{\mathbf{a}\mathbf{b},r} \quad (3.57)$$

$$d_{\mathbf{a}\mathbf{b},i} = D_{\mathbf{a}\mathbf{b},i} \quad (3.58)$$

donde el subíndice r indica la parte real y el subíndice i la parte imaginaria.

Hasta el momento hemos visto que la dependencia temporal de la matriz densidad viene dada por la Ecuación 3.56. Las Ecuaciones 3.57 y 3.58 relacionan la matriz de densidad reducida, D_{ab} con la matriz de densidad d_{ab} , es decir, se conoce la evolución temporal de D_{ab} . Como puede observarse en la Ecuación 3.40 una vez conocida D_{ab} se obtiene δn . En consecuencia, a partir de las Ecuaciones 3.57 y 3.58 es posible obtener la dependencia temporal de δn , hecho que resulta fundamental para estudiar transiciones ópticas y conocer la los electrones excitados en cada instante.

3.3.2 Estados de no equilibrio y campos eléctricos dependientes del tiempo en sólidos

En la Sección 3.2 se ha estudiado el hamiltoniano desde segundos principios para estados estacionarios, denominado \hat{h}_0 . Sin embargo, es importante estudiar el hamiltoniano generalizado para estados de no equilibrio, siendo el hamiltoniano de la perturbación \hat{h}_p . Entre los cambios que pueden introducirse en el hamiltoniano se encuentran las perturbaciones por la presencia de campo eléctrico dependiente del tiempo, Ecuación 3.55.

Al aplicar un campo eléctrico a un sistema su comportamiento depende de la longitud de onda asociada al campo. En este trabajo estamos interesados en las propiedades ópticas asociadas a transiciones energéticas del orden del electronvoltio. Las longitudes de onda correspondientes a estas frecuencias están en torno a los cientos de nm que son mucho mayores que los parámetros de red típicos en un sólido. Por tanto, podemos aplicar la aproximación de gran longitud de onda y considerar el campo eléctrico externo como si fuera homogéneo,

$$v_{ext}(t) = e\vec{\mathcal{E}}(t)\hat{r}. \quad (3.59)$$

3.3.3 Experimento computacional de espectroscopía

Se quiere estudiar el comportamiento de un material al aplicar un campo eléctrico $\vec{\mathcal{E}}$. El objetivo es calcular las constantes espectroscópicas que caracterizan la respuesta del material. Estas son la conductividad $\vec{\sigma}$ y el tensor dieléctrico $\vec{\epsilon}$.

Las ecuaciones de Maxwell caracterizan electromagnéticamente a un sistema, ya que a partir de su aplicación es posible conocer el espectro de absorción del sistema. La formulación macroscópica de estas ecuaciones muestra cómo la respuesta de un medio material a un campo eléctrico viene determinada por la densidad de corriente eléctrica \vec{J} y la polarización \vec{P} . Hasta el momento, se conoce la matriz de densidad del sistema, por lo tanto, se va a estudiar la dependencia de la corriente y la polarización con dicha matriz. A continuación, conociendo la perturbación que se le aplica al sistema, es posible calcular la conductividad y conocer su espectro de absorción. La conductividad del sistema se obtiene a partir de la ley de Ohm,

$$\vec{J}(t) = \vec{\sigma}(t)\vec{\mathcal{E}}(t) \quad (3.60)$$

La constante dieléctrica viene dada por la expresión

$$\vec{D}(t) = \vec{\epsilon}(t)\vec{\mathcal{E}}(t) \quad (3.61)$$

donde \vec{D} es el campo de desplazamiento eléctrico, es decir, es el campo interno en el interior del material.

Todo el estudio anterior se va a desarrollar en el dominio del tiempo. Para pasar al dominio de las frecuencias y obtener el espectro será necesario emplear el análisis de Fourier.

El estudio de la conductividad y permitividad se ha realizado en base a la referencia [15]. A lo largo del desarrollo se empleará el índice 1 para hacer referencia a la parte real y el índice 2 para la parte imaginaria.

3.3.3.1 Permitividad eléctrica

A partir de la ecuación del movimiento 3.54 se ha obtenido la densidad electrónica en función del tiempo. Ahora, es posible obtener la corriente \vec{J} y la polarización \vec{P} en función de dicha magnitud. A continuación se muestran las expresiones de la corriente y la polarización calculadas desde segundos principios. Estas expresiones son consistentes con la teoría del electromagnetismo y la Teoría Moderna de la Polarización [36], [1].

La corriente total viene dada a partir de la suma de la corriente generada por el núcleo y la creada por los electrones,

$$\vec{J} = \vec{J}_{nuc} + \langle \vec{J}_{elec} \rangle. \quad (3.62)$$

Cuando se escribe la corriente de los electrones en una base de funciones de Wannier, se obtiene [15] la expresión

$$\langle \vec{J}_{elec} \rangle = \frac{e}{V} \sum_{\mathbf{ac}} \left(\frac{1}{\hbar} d_{\mathbf{ac},i} [\hat{h}, \vec{r}]_{\mathbf{ca}} - d_{\mathbf{ac},r} \frac{\partial \vec{r}_{\mathbf{ca}}}{\partial t} \right) \quad (3.63)$$

donde $\vec{r}_{\mathbf{ab}} = \langle \chi_{\mathbf{a}}(\vec{r}, t) | \vec{r} | \chi_{\mathbf{b}}(\vec{r}, t) \rangle$. La Ecuación 3.63 es cierta para cualquier sistema suponiendo que el hamiltoniano es real, es decir, sin considerar los efectos relativistas. La polarización se calcula como

$$\vec{P} = \vec{P}_{nuc} + \langle \vec{P}_{elec} \rangle. \quad (3.64)$$

Atendiendo a la Ecuación 3.63, la polarización eléctrica en la base de la matriz de densidad en el espacio real viene dada por

$$\vec{P}_{elec} = -\frac{e}{V} \sum_{\mathbf{ab}} d_{\mathbf{ab}} \vec{r}_{\mathbf{ba}}. \quad (3.65)$$

De esta forma cabe resaltar que a partir de la matriz de densidad es posible calcular la corriente y la polarización. Estas definiciones son consistentes con la relación clásica

$$\langle \vec{J}_{elec} \rangle = \frac{d}{dt} \vec{P}_{elec}. \quad (3.66)$$

Una vez calculada la corriente y la polarización, se estudia la conductividad. El tensor $\overleftrightarrow{\sigma}$ se obtiene a partir del campo eléctrico aplicado $\vec{\mathcal{E}}$ y la densidad de corriente \vec{J} siendo

$$\vec{J} = \overleftrightarrow{\sigma} \vec{\mathcal{E}} \quad (3.67)$$

A partir de la corriente y la perturbación incidente también es posible calcular el tensor dieléctrico $\overleftrightarrow{\epsilon}$

$$\vec{J} = \frac{d\vec{P}}{dt} = (\overleftrightarrow{\epsilon} - \epsilon_0 \mathbb{1}) \frac{d\vec{\mathcal{E}}}{dt}. \quad (3.68)$$

En la siguiente descripción se despreciará la susceptibilidad magnética y se estudiarán las propiedades ópticas del material. Para ello, es de gran interés el tensor dieléctrico $\overleftrightarrow{\epsilon}$, introducido anteriormente. El tensor dieléctrico está relacionado con la conductividad del material, $\overleftrightarrow{\sigma}$, por las expresiones

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{\sigma}_1 - i\omega(\overleftrightarrow{\epsilon}_1 - \epsilon_0 \mathbb{1}) \quad (3.69)$$

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \overleftrightarrow{\epsilon}_1 + i \frac{\overleftrightarrow{\sigma}_1}{\omega}. \quad (3.70)$$

De esta forma, si se conoce la conductividad de un material es posible calcular la permitividad eléctrica. Estas ecuaciones son consistentes con las relaciones de Kramers-Kroing [46].

3.3.3.2 Descripción del experimento computacional

Los sistemas simulados son cadenas lineales definidas en el eje x , es decir, de una dimensión. El objetivo del trabajo consiste en conocer el comportamiento del sistema tras aplicar un campo eléctrico en dicha dirección.

Tal y como se ha indicado anteriormente, el uso de las Ecuaciones 3.63 y 3.65 permite calcular la dependencia de la corriente y la polarización con el tiempo aplicado un campo $\vec{\mathcal{E}}(t)$. Cuando se caracteriza un material se desea conocer su respuesta espectral, es decir, su comportamiento en energías o frecuencias. Las simulaciones realizadas muestran el campo eléctrico, la corriente y la polarización en función del tiempo y la frecuencia ω . La representación directa se realiza en el dominio del tiempo mientras que para pasar al dominio de las frecuencias se emplea la FFT.

El campo eléctrico aplicado es una función real en el dominio del tiempo. Este se aplica en la dirección x , denotado como $\mathcal{E}_x(t)$. Al suministrar esta radiación, se genera una corriente eléctrica calculada computacionalmente de acuerdo con las ecuaciones expuesta anteriormente, obteniéndose $J_x(t)$. Este valor es real. Dado que quiere estudiarse la respuesta del sistema en el dominio de las frecuencias, una vez obtenidos el campo y la corriente en el dominio del tiempo, se emplea la transformada de Fourier. Ahora, el campo y la corriente pasan a ser funciones complejas de la frecuencia, $\mathcal{E}_x(\omega)$ y $J_x(\omega)$. A continuación, aplicando la Ley de Ohm, Ecuación 3.67, se obtiene la conductividad compleja,

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{J_x(\omega)}{\mathcal{E}_x(\omega)} \quad (3.71)$$

De acuerdo con las relaciones en Ecuaciones 3.69 y 3.70 es posible calcular la permitividad.

$$\epsilon_{xx}(\omega) = \frac{-\sigma_{2,xx}}{\omega} + \epsilon_0 + i \frac{\sigma_{1,xx}}{\omega} \quad (3.72)$$

Anteriormente se ha mencionado que para pasar de la dependencia temporal al dominio de las frecuencias se utiliza la transformada rápida de Fourier (FFT). Para el cálculo de dicha transformada conviene tener en cuenta el Principio de Causalidad. Según este principio, un sistema no puede reaccionar antes de que la perturbación haya sido aplicada. Como las perturbaciones incidentes sobre el sistema se aplicarán a partir de $t = 0$, la FFT se calcula desde $t = 0$. Tras estas observaciones, pasamos a calcular la transformada.

Se considera $f(t)$ una función causal en el dominio del tiempo (en nuestro caso representa el campo $\mathcal{E}_x(t)$ y la corriente $J_x(t)$), hay que tener en cuenta que al calcular la FFT se supone que la función f es periódica con período T . El tiempo t durante el que se aplica la señal es arbitrario, por lo tanto, puede expresarse de la forma $t = NT + \Delta t$ (en el tiempo t habrán transcurrido N períodos completos). Es decir, tras un tiempo t habrán transcurrido N períodos más un tiempo adicional Δt . Así la FFT vendrá dada por la expresión

$$\mathcal{F}[f](\omega) = \int_0^{NT+\Delta t} f(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (3.73)$$

Al realizar la transformada rápida de Fourier el tiempo Δt proporciona una fase arbitraria. Teóricamente la transformada de Fourier genera funciones periódicas, en consecuencia, es necesario eliminar esta fase. Para ello se convoluciona la señal con una exponencial decreciente. Este factor se denomina *factor de damping*

$$f(t) = e^{-\beta t} f(t). \quad (3.74)$$

De esta forma la señal decrece exponencialmente hasta anularse eliminando la fase arbitraria. Al añadir el factor de damping hay un ensanchamiento del espectro. Si $\beta = 0$, caso teórico, la transformada del factor de damping sería una delta de Dirac. Sin embargo, al tomar $\beta > 0$ la transformada de Fourier pasa a ser una función lorentziana con anchura β^{-1} . Esta anchura se traduce en un ensanchamiento de los resultados.

El paso de tiempo elegido para que la ecuación de Schrödinger sea estable es 0.0001 fs. Queremos cazar frecuencias de tipo óptico, estas están asociadas al tamaño del gap. Para realizar una estimación, tomamos 2 eV. El tiempo total que se debe aplicar puede calcularse empleando la ecuación

$$\Delta E = \frac{2\pi\hbar}{T} \quad (3.75)$$

Sustituyendo,

$$T \approx 2 \text{ fs.} \quad (3.76)$$

De esta forma, para observar una transición óptica solo harían falta 2 fs. Sin embargo, en la simulación se emplearán 50 fs para observar la evolución del sistema tras la transición.

3.3.4 Uso de un pulso-delta

3.3.4.1 Delta de Dirac en el tiempo

Se quiere estudiar el espectro de un sistema, es decir, analizar su comportamiento para cada energía cuando sobre este actúa una perturbación. El espectro óptico indica las transiciones ópticas que se dan en el sistema y la energía e intensidad con las que estas se producen. El espectro óptico puede estudiarse por medio de la constante permitividad eléctrica compleja en el dominio de energías la cual se ha obtenido a partir de la corriente \vec{J} y el campo aplicado $\vec{\mathcal{E}}$. Como quiere estudiarse el comportamiento del sistema para cada una de las energías, será necesario aplicar una perturbación que excite a todas las frecuencias. Así, se elige un campo eléctrico constante en el dominio de las frecuencias (como se ha mencionado anteriormente, los sistemas a tratar son cadenas lineales en la dirección x , por lo tanto, el campo eléctrico será nulo para el resto de componentes. A partir de ahora el campo eléctrico se denotará como un escalar que define la magnitud de la radiación en la dirección x),

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_0. \quad (3.77)$$

Las perturbaciones en el sistema deben introducirse en función del tiempo. Por ello, es necesario calcular la transformada de Fourier de la Ecuación 3.77. La perturbación anterior en función del tiempo es un pulso delta de Dirac aplicado en el instante $t = 0$.

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0\delta(t). \quad (3.78)$$

Tras aplicar la perturbación se analiza cómo evoluciona el sistema. De acuerdo con los segundos principios, si se considera la banda de valencia a y la banda de conducción b de un sistema, el número de electrones excitados está asociado a D_{ab} . Como se verá en la sección de resultados, la aplicación del pulso delta da lugar a una excitación muy pequeña, del orden de 10^{-10} electrones. Esto es debido a que, de acuerdo con lo anterior, el pulso delta de Dirac en el tiempo se corresponde con un campo constante en el dominio de las frecuencias. La perturbación excita a todas las frecuencias, es decir, distribuye su energía a todas las frecuencias. Por lo tanto, a cada frecuencia le corresponde una parte muy pequeña de energía y el número de electrones excitados será muy pequeño.

En el presente trabajo se quieren generar fenómenos excitónicos. Para ello, es necesario que el número de electrones excitados sea grande, del orden de 10^{-2} electrones. De esta forma, se generan numerosos pares electrón-hueco y la probabilidad de observar excitones aumenta. Así, el pulso delta de Dirac no es adecuado para el estudio de los excitones.

Dado que se quiere aumentar el número de excitaciones, surge la necesidad de diseñar un pulso que excite solamente a una colección de frecuencias. Así, la energía asociada a cada frecuencia será mayor y aumentará la cantidad de electrones excitados.

3.3.4.2 Pulso rectangular en las frecuencias

Como parte de este trabajo se ha diseñado un pulso que excite tan solo un rango de frecuencias de forma homogénea. El pulso que he buscado es un pulso rectangular en el espacio de las frecuencias. De esta forma, el campo eléctrico excita solamente a un intervalo de frecuencias, $[\omega_a, \omega_b]$.

$$\text{rect}(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega < \omega_a, \omega > \omega_b \\ \mathcal{E}_0 & \text{si } \omega_a < \omega < \omega_b. \end{cases} \quad (3.79)$$

Realizando la transformada inversa,

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \left[\frac{\omega_b - \omega_a}{\sqrt{2\pi}} \cdot \text{sinc} \left[(\omega_b - \omega_a) \frac{t}{2} \right] e^{\frac{i(\omega_b + \omega_a)t}{2}} \right]. \quad (3.80)$$

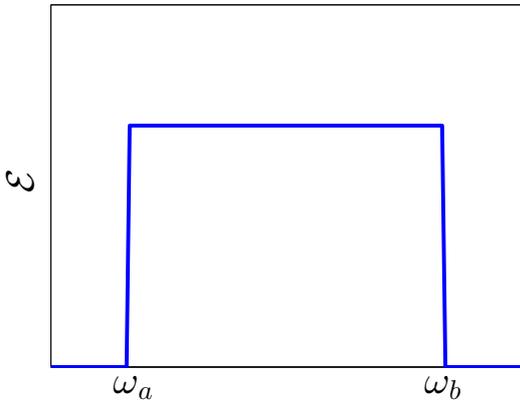


Figura 3.1: Pulso rectangular en el dominio de las frecuencias.

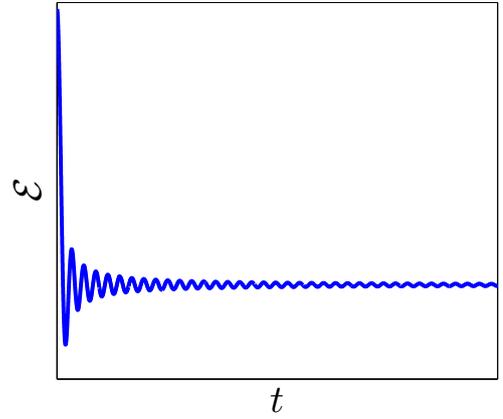


Figura 3.2: Transformada inversa del pulso rectangular.

Por lo tanto, la energía correspondiente a cada frecuencia del intervalo $[\omega_a, \omega_b]$ es mayor que con el pulso delta, esto supone una ocupación mayor del estado excitado.

3.4 Modelos usados en este trabajo

Las propiedades ópticas de los sólidos vienen determinadas por la distribución de los electrones. Entre los modelos existentes para estudiar su distribución, cabe destacar el modelo de electrones cuasi-libres y el modelo de enlace fuerte. El modelo de electrones cuasi-libres considera las funciones de Bloch como una pequeña combinación de ondas planas [5]. Este modelo es útil para describir los electrones más deslocalizados por el cristal, como por ejemplo los electrones de la banda de conducción, pero no es adecuado para explicar el comportamiento de los electrones más profundos (localizados, situados en la banda de valencia). El estudio de la distribución de este tipo de electrones se realiza empleando el modelo de enlace fuerte. Este método es el análogo en sólidos de los diagramas de orbitales moleculares en moléculas. Además se busca encontrar excitones. Entonces será necesario incluir una interacción electrón-hueco (similar a la interacción a dos electrones).

En este trabajo vamos a simular el espectro en cadenas lineales diatómicas dominadas por enlace semicovalente donde las bandas de valencia y conducción tendrán un marcado carácter atómico, como el que aparece en la perovskita.

3.4.1 Modelo de enlace fuerte

El sistema simulado es una cadena lineal en el eje x formada por átomos A y B . Se considera un solo orbital por átomo. La celda primitiva tiene un elemento de motivo, siendo este la molécula $A - B$. En cada celda consideramos dos orbitales de Wannier: el correspondiente al átomo A , χ_1 y el asociado al átomo B , χ_2 . Estos orbitales son de tipo s o p (en concreto p_x). De esta forma se simulan cuatro sistemas,

- i) Átomos A y B con orbitales de tipo s .
- ii) Átomo A con orbital de tipo s y átomo B con orbital de tipo p .
- iii) Átomo A con orbital de tipo p y átomo B con orbital de tipo s .
- iv) Átomos A y B con orbitales de tipo p .

En la Figura 3.3 se ha representado el caso ii). El resto de casos son similares a este.

El orbital asociado al átomo A , χ_1 representa la banda de valencia, BV (banda 1). Se quiere reproducir un aislante, en consecuencia se eligen los parámetros de modo que BV está completamente llena inicialmente (la ocupación inicial de χ_1 son dos electrones). Por otra parte, el orbital asociado al átomo B , χ_2 , representa la banda de conducción, BC (banda 2). Su ocupación inicial es nula. Los orbitales de la banda de valencia y de la banda de conducción pueden observarse en la segunda y tercera fila de la Figura 3.3 respectivamente.

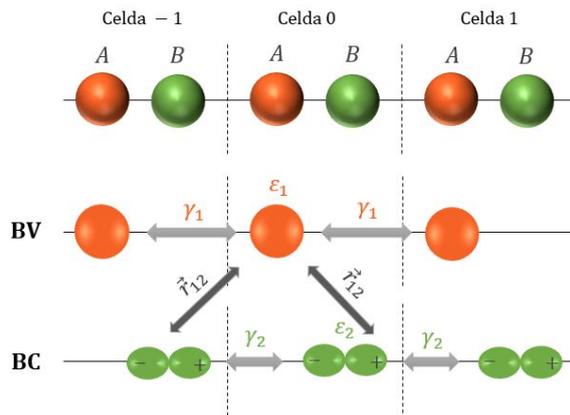


Figura 3.3: Sistema estudiado: cadena lineal formada por átomo A y B con un orbital atómico por átomo. BV está formada por los orbitales del átomo A (de tipo s) y BC se ha construido con orbitales p en este caso, correspondientes al átomo B . Se muestran las interacciones a un electrón, ϵ_1 , ϵ_2 , γ_1 y γ_2 explicados en el texto. También se muestra la acción del elemento de matriz de la posición.

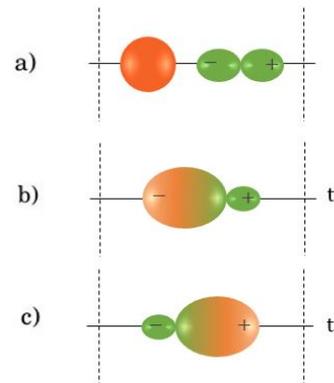


Figura 3.4: Hibridación de los orbitales s y p en una celda debido al elemento de matriz de la posición. a) Orbitales en ausencia de campo eléctrico externo. b) y c) Orbitales en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo, en b) se muestra la hibridación para un tiempo t y en c) se representa la hibridación para un tiempo t' .

A continuación se describen las interacciones del sistema asociadas a la energía $E^{(1)}$, descrita en la Ecuación 3.49. $E^{(1)}$ depende de la densidad reducida D_{ab} y la interacción γ_{ab} .

En primer lugar se considera el término diagonal de $\langle \chi_i | \hat{h}_0 | \chi_j \rangle$. Este término se corresponde con γ_{ii} . Sea \hat{h}_0 el hamiltoniano a un electrón propuesto por Kohn y Sham, Ecuación 3.46. Sea $i = 1, 2$,

$$\epsilon_i = \langle \chi_i | \hat{h}_0 | \chi_i \rangle. \quad (3.81)$$

En el diagrama de bandas ϵ_i representa la posición media de la banda i . Por estar ϵ_1 asociado a la banda de valencia y ϵ_2 a la banda de conducción, debe tomarse $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

En segundo lugar, se considera la interacción con orbitales de distintos átomos. Esta interacción es el *hopping*, γ . Como se ha mencionado anteriormente, orbitales de distintos átomos simulan bandas diferentes. Por lo tanto, la interacción por medio del hopping del orbital χ_1 y χ_2 es nula. Por otra parte, se considera la aproximación a segundos vecinos, es decir, solamente interaccionarán los orbitales de átomos iguales y celdas consecutivas. Sea $i = 1, 2$ y se toma una celda como origen de referencia. Se define $\chi_{i,0}$ como el orbital del átomo i asociado a la celda origen de referencia, $\chi_{i,1}$ el orbital del átomo i de la celda consecutiva a la celda de referencia y $\chi_{i,-1}$ el orbital del átomo i de la celda anterior a la celda de referencia. Entonces, a partir de la Ecuación 3.50, γ_i se corresponde con

$$\gamma_i = \langle \chi_{i,1} | \hat{h}_0 | \chi_{i,0} \rangle = \langle \chi_{i,0} | \hat{h}_0 | \chi_{i,-1} \rangle. \quad (3.82)$$

El hopping determina la anchura de las bandas. La anchura de la banda i (distancia en energías entre el máximo y el mínimo de la banda) viene dada por $4\gamma_i$ [5][38]. Cabe destacar que el signo del hopping depende del sistema en estudio. Así pues, para los orbitales s , las funciones de Wannier poseen el mismo signo en todo el orbital y γ_1 es negativo. Para los orbitales p , las funciones pueden tomar valores positivos o negativos dependiendo de la subregión que se esté considerando. Atendiendo a la tercera línea de la Figura 3.3, el hopping γ_2 se produce por el solapamiento de la región negativa del orbital p de la celda 0 y la parte positiva del orbital p de la celda -1. Lo mismo ocurre para el solapamiento de la celda 1 y la celda 0. Por lo tanto γ_2 es positivo.

Elemento de matriz de la posición

Cuando se aplica un campo eléctrico dependiente del tiempo, el hamiltoniano viene dado por Ecuación 3.55. De acuerdo con los campos vistos en la sección anterior, es posible aplicar la aproximación de gran longitud de onda, por lo tanto, \hat{h}_p viene dado por la Ecuación 3.59. Dado que se quieren observar transiciones ópticas desde la BV a la BC, es necesario introducir un elemento de interacción entre el estado inicial y el estado final. Este apartado puede estudiarse de forma más extensa en [6].

En primer lugar se considera el el estado inicial, es decir, un estado de la banda de valencia,

$$\psi_{v\vec{k}} = \sum_{\vec{a}\vec{R}} c_{v\vec{k},\vec{a}} e^{i\vec{k}\vec{R}} | \chi_{\vec{a}\vec{R}} \rangle \quad (3.83)$$

donde $c_{v\vec{k}}$ son los coeficientes. El estado final vendrá dado por un estado de la BC de la forma

$$\psi_{c\vec{k}} = \sum_{\vec{b}\vec{R}} c_{v\vec{k},\vec{b}} e^{i\vec{k}\vec{R}} | \chi_{\vec{b}\vec{R}} \rangle. \quad (3.84)$$

Sustituyendo en la Ecuación 2.7 la expresión de \hat{h}_p y los estados inicial y final

$$W_{vc} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left| \mathcal{E}^{\vec{r}} \langle \chi_1 | \vec{r} | \chi_2 \rangle \right|^2 J_{vc}. \quad (3.85)$$

Una transición será prohibida si W_{vc} es nulo y permitida si es distinto de cero. Desarrollando la expresión anterior, para que la probabilidad no sea nula ha de verificarse

$$\vec{r}_{12} = \langle \chi_1 | \vec{r} | \chi_2 \rangle \neq 0. \quad (3.86)$$

Aplicándolo al sistema simulado,

$$\langle \chi_{2,0} | \vec{r} | \chi_{1,0} \rangle = \langle \chi_{1,0} | \vec{r} | \chi_{2,0} \rangle = -\langle \chi_{2,-1} | \vec{r} | \chi_{1,0} \rangle = -\langle \chi_{1,0} | \vec{r} | \chi_{2,-1} \rangle \quad (3.87)$$

Como consecuencia de esta interacción, se produce una hibridación entre los orbitales χ_1 y χ_2 cuando se aplica un campo eléctrico (representada en la Figura 3.4). La parte superior, a), representa el sistema sin

aplicar un campo eléctrico mientras que b) y c) simulan la hibridación de los orbitales para los tiempos t y t' respectivamente, una vez aplicado un campo eléctrico. Esta interacción representa la existencia un momento dipolar $\vec{\mu}$ no nulo.

$$\vec{\mu} = -e \langle \Psi | \vec{r} | \Psi \rangle \propto \langle \chi_1 | \vec{r} | \chi_2 \rangle. \quad (3.88)$$

3.4.2 Potencial de Madelung

La energía electrostática es el mayor constituyente de la energía cohesiva en un cristal iónico. La teoría de cohesión más simple considera que esta energía proviene del potencial de Coulomb por completo tratando a los átomos como iones cargados localizados en sus posiciones de equilibrio. Las respuestas de estos materiales ante tensiones mecánicas, eléctricas y térmicas se explican atendiendo a esta energía. En concreto, los sistemas tratados en este trabajo muestran la existencia de excitones, la cual se explica a través de este potencial.

De acuerdo con el sistema estudiado, se parte de una cadena lineal en una dimensión con átomo A y B separados una distancia R_{AB} . El sistema está formado por N_c celdas con dos iones por celda, de esta forma, el número de iones es $2N_c$.

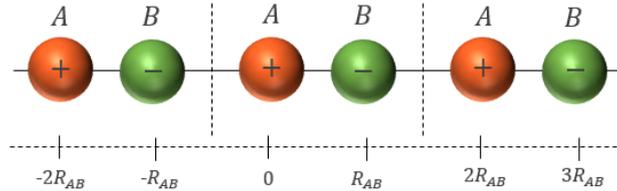


Figura 3.5: Cadena lineal problema. Se ha tomado una posición de referencia para calcular la constante de Madelung del sistema, α_M .

Se comienza calculando el potencial que sufre un ion I por la acción del resto de iones J , situados una distancia R_{IJ} del ion I considerando el potencial culombiano. Hay que sumar sobre todas las interacciones entre los iones tanto atractivas como repulsivas. Para ello, es necesario conocer la carga $q_J e$ de cada uno de los iones.

$$V_I = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J \neq I} \frac{q_J e}{R_{IJ}}. \quad (3.89)$$

Las interacciones culombianas son de largo alcance (decaen como R_{IJ} donde R_{IJ} es la distancia entre dos iones I y J) por lo que hay que considerar todas, o al menos, un número suficientemente grande de iones. Expresamos las distancias interatómicas R_{IJ} en función de la distancia entre los primeros vecinos R_{AB} , como $R_{IJ} = p_{IJ} R_{AB}$ con p_{IJ} constantes que dependen de los vecinos, mostradas en la Figura 3.5. Entonces, el potencial culombiano que sufre un ion I de una estructura cristalina con iones puntuales de cargas $q_A e$ y $q_B e$ se puede expresar como

$$V_I = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \sum_{J \neq I} \frac{q_J}{p_{IJ}}. \quad (3.90)$$

Este potencial se denomina *potencial de Madelung* y la constante

$$\alpha_M = \sum_{J \neq I} \frac{q_J}{p_{IJ}} \quad (3.91)$$

es la constante de Madelung.

En nuestra red los iones sufren un potencial de Madelung de signo opuesto. Como veremos en el apartado de resultados, bajo la aplicación de un campo eléctrico hay una transferencia de carga entre los átomos A y B que hace que se observen efectos excitónicos asociados a cambios en el potencial de Madelung.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Tras haber dado las explicaciones teóricas pertinentes en lo que se refiere al estado sólido y los métodos computacionales empleados, así como la presentación de los sistemas modelo, se pasa a mostrar los resultados obtenidos. En primer lugar se presentarán los diagramas de bandas calculados para cada uno de los sistemas en equilibrio y la densidad de estados, con el fin de estudiar las transiciones que podría llevar a cabo el material. Se analizan y se anticipan las transiciones que realizará cada sistema en presencia de un campo externo. A continuación se estudian los sistemas fuera del equilibrio, con una perturbación externa incidente un campo eléctrico. Así, se obtienen y analizan los espectros de absorción donde, con éxito, se observarán efectos de interacción entre electrones y huecos.

4.1 Estado fundamental

En ausencia de excitación externa, el sistema se encuentra en el estado fundamental. Por tanto, el primer paso en todas nuestras simulaciones es realizar un proceso autoconsistente que permite encontrar el estado de mínima energía del sistema. Una vez obtenido este estado pueden estudiarse los diagramas de bandas y la densidad de estados de cada uno de los sistemas.

4.1.1 Diagrama de bandas

Los diagramas de bandas se realizan empleando el esquema en la primera zona de Brillouin. La primera zona de Brillouin es una celda primitiva que contiene todas las simetrías puntuales de la red. En este trabajo se estudian cadenas lineales, sistemas en una dimensión, por lo tanto la primera zona se corresponde con los estados $k \in (-\pi/2, \pi/2]$.

El estudio del diagrama de bandas de un sistema es fundamental para identificar cuáles son las transiciones posibles entre las bandas de energía. Así, en el eje de ordenadas se representa la energía, E , en electronvoltios, mientras que el eje de abscisas representa los estados k correspondientes a la primera zona de Brillouin en la dirección x . El punto Γ es el centro de la zona de Brillouin, que se tomará como el origen. Los puntos $-X$ y X representan los bordes de la primera zona.

El número de bandas para cada sistemas siempre es igual al de grados de libertad de la función de onda,

es decir, al número de orbitales distintos que intervienen en la función de onda LCAO. En estos sistemas, los orbitales diferentes que participan son dos, el asociado al átomo A y el asociado al átomo B de cada una de las celdas. En consecuencia, se espera observar dos bandas.

Estas bandas se identifican de forma que por definición, la banda de valencia es la última banda que se encuentra completamente llena, mientras que la banda de conducción es la primera que está completamente (o casi) vacía. Para identificar las bandas será necesario estudiar sus ocupaciones electrónicas (número de electrones por banda). Sea N_c el número de celdas primitivas del sistema. Para cada banda, el número de estados k posibles- estados en los que se pueden encontrar los electrones- es igual al número de celdas. Además, para cada estado k hay dos posibilidades, un estado con el espín hacia arriba y otro con el espín hacia abajo. De esta forma, el número total de estados posibles en una banda es $2N_c$. El sistema que se está estudiando posee N_c celdas primitivas con dos electrones por celda. En consecuencia, el número total de electrones es $2N_c$. Por lo tanto, en el estado fundamental todos los electrones se encuentran en la banda inferior y estará completamente llena, mientras que la banda superior se encuentra vacía.

La Figura 4.1 muestra en azul las bandas de energía obtenidas para cada uno de los sistemas estudiados. En rojo se representa la energía de Fermi, energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura nula.

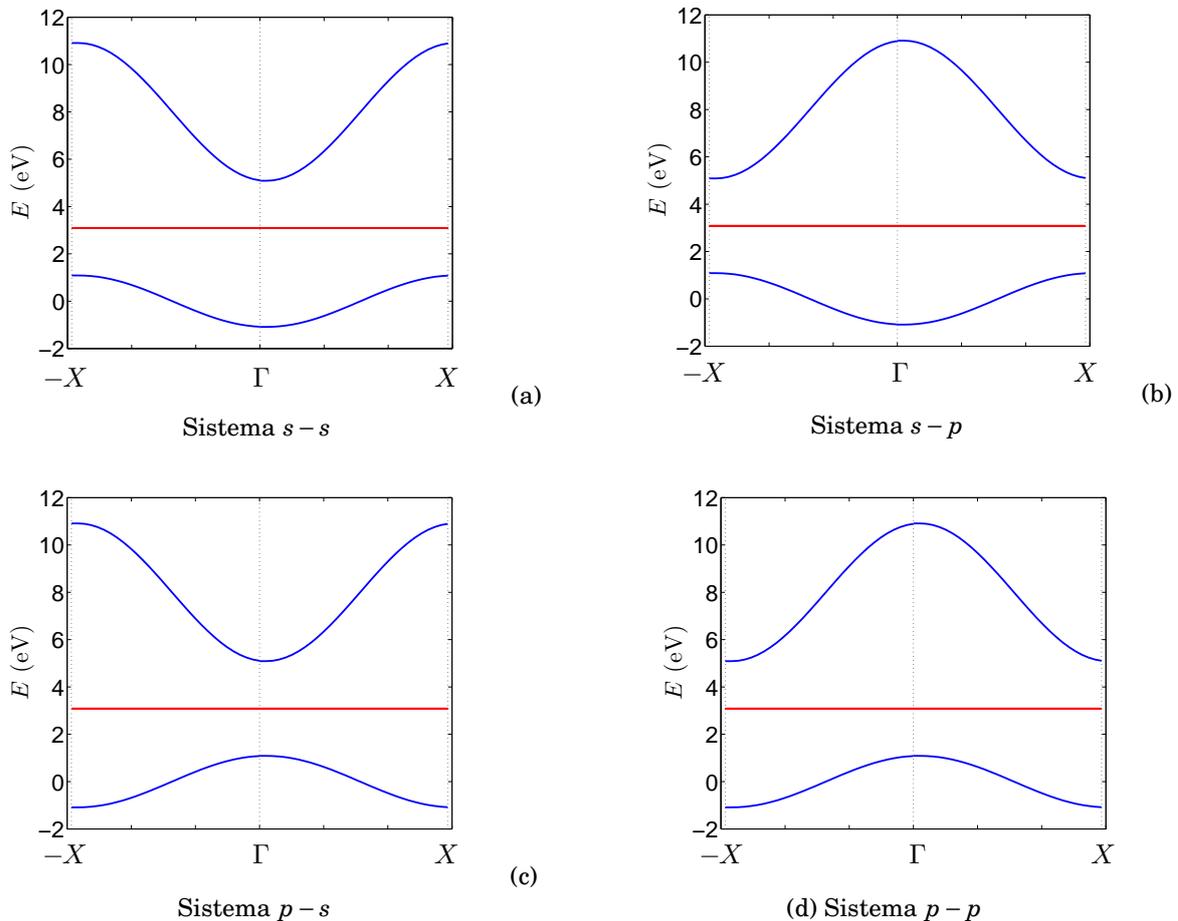


Figura 4.1: Diagrama de bandas de los diferentes sistemas modelo. En azul se representan las bandas de cada cadena, la línea en rojo es la energía de Fermi.

Atendiendo a la Figura 4.1 se observa lo esperado, los diagramas de bandas de cada sistema están formados por dos bandas. La línea en rojo indica la energía de Fermi, en consecuencia, la banda inferior se encuentra completamente llena mientras que la banda superior está completamente vacía. De esta forma,

atendiendo a nuestro problema, la banda inferior se corresponde con la banda de valencia (BV) y la banda superior, de energías mayores, se corresponde con la banda de conducción (BC). Cabe mencionar que para todos los sistemas, el máximo de la banda de conducción se localiza en $E_{BC}^M = 10.91$ eV mientras que el mínimo posee una energía de $E_{BC}^m = 5.09$ eV. Por otra parte, en el caso de la banda de valencia, el máximo se sitúa en $E_{BV}^M = 1.09$ eV mientras que el mínimo se encuentra en $E_{BV}^m = -1.09$ eV.

Una vez identificadas las bandas del sistema, se estudia el tipo del gap (directo o indirecto) y el valor del mismo para cada uno de los modelos. El gap se define como la diferencia de energía entre el mínimo de BC, E_{BC}^m y el máximo de BV, E_{BV}^M . Es directo si el vector de ondas k asociado a E_{BC}^m es igual al vector de ondas asociado a E_{BV}^M . En caso contrario, será indirecto.

En secciones posteriores, se estudiarán las transiciones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Atendiendo a las Secciones 2.4 y 2.5 se espera observar las transiciones entre puntos críticos y estas serán verticales. En consecuencia, es de interés conocer el menor gap directo para cada uno de los casos, al que denominaremos como E_g^d ya que es la energía donde esperaríamos empezar a ver absorción según la teoría de bandas.

La Tabla 4.1 muestra el gap de cada uno de los sistemas así como el estado asociado al máximo de la BV y al mínimo de BC. También se estudia el tipo de gap para cada caso. Como se observa en la columna séptima, no todos los gaps son directos y por lo comentado anteriormente se añaden dos columnas adicionales donde se muestra el valor del gap directo para cada uno de los sistemas y el estado para el que se produce.

Sistema	E_{BV}^M (eV)	E_{BC}^m (eV)	Estado E_{BV}^M	Estado E_{BC}^m	E_g (eV)	Tipo	Estado E_g^d	E_g^d (eV)
$s-s$	1.09	5.09	X	Γ	4.00	Indirecto	Γ	6.18
$s-p$	1.09	5.09	X	X	4.00	Directo	X	4.00
$p-s$	1.09	5.09	Γ	Γ	4.00	Directo	Γ	4.00
$p-p$	1.09	5.09	Γ	X	4.00	Indirecto	X	6.18

Tabla 4.1: Estudio del gap de cada sistema. La primera columna identifica el sistema a tratar, a continuación E_{BV}^M es la energía asociada con el máximo de la BV, E_{BC}^m es la energía asociada con el mínimo de la BC, E_g indica la energía del gap y se proporciona el tipo de gap. También se muestra el estado para el cual se da el gap directo de cada sistema y su energía asociada, E_g^d .

En este modelo sencillo la forma de las curvas viene dada por la aproximación de enlace fuerte como se ha comentado anteriormente,

- Las bandas BV de (a) y (b) cumplen $E_{BV}(k) = \epsilon_A - 2\gamma_A \cos(ka)$.
- Las bandas BV de (c) y (d) verifican la expresión $E_{BV}(k) = \epsilon_A + 2\gamma_A \cos(ka)$.
- Las bandas BC de (a) y (c) verifican $E_{BC}(k) = \epsilon_B - 2\gamma_B \cos(ka)$.
- Las bandas BC de (b) y (d) verifican $E_{BC}(k) = \epsilon_B + 2\gamma_B \cos(ka)$.

Nota: Es importante destacar que en este modelo se ha considerado que las funciones para la banda de valencia y conducción no son funciones atómicas s o p puras si no funciones de Wannier con un carácter principal s o p , respectivamente. De este modo se evitan las mezclas entre orbitales s y p en bandas de valencia y conducción que necesariamente ocurrirían si se utilizaran orbitales atómicos puros.

Tal y como se ha descrito en el capítulo anterior el modelo se ha construido de modo que la BV venga dada por funciones de Wannier centradas en el átomo A mientras que la banda de conducción es descrita mediante funciones de Wannier centradas en el átomo B. De esta forma, los diagramas de bandas están formados por dos tipos de bandas con un fuerte carácter s o p .

- Bandas s . Se denominan *Bandas s* a las bandas que son combinaciones lineales de orbitales s en su mayoría. Presentan un mínimo en Γ (enlazante) y dos máximos en $-X$ y X (antienlazante). De acuerdo con la Figura 4.1, estas bandas se corresponde con la BV y BC en (a), la BV en (b) y la BC en (c).
- Bandas p . Se denominan *Bandas p* a aquellas que son combinación lineal de orbitales p en su mayoría. Presentan un máximo en el punto Γ (antienlazante) y dos mínimos en los puntos $-X$ y X (enlazante). De acuerdo con la Figura 4.1, estas bandas se corresponde con la BC en (b), BV en (c) y BV y BC en (d).

La Figura 4.2 representa el sistema $s - p$ con el objetivo de mostrar el esquema anterior.

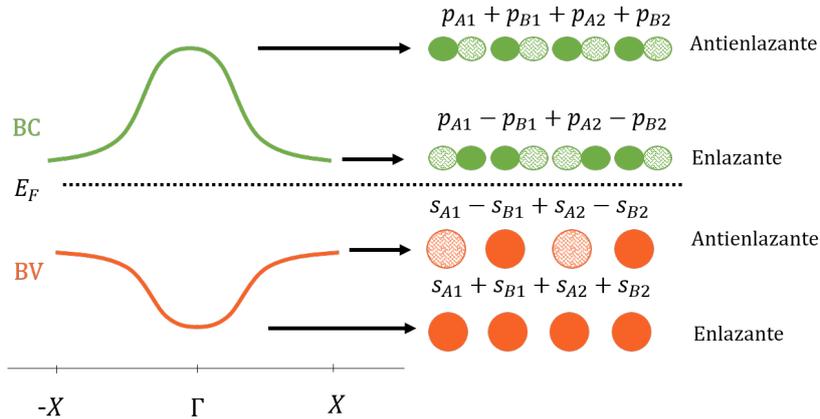


Figura 4.2: Esquema de la estructura de bandas del sistema $p - s$ y estudio del carácter de los estados Γ y X como enlazantes o antienlazantes. Se muestran las funciones asociadas a cada estado. Por simplicidad, solo se han considerado dos celdas, denominadas 1 y 2.

4.1.2 Densidad de estados (DOS)

Uno de los objetivos de este trabajo se centra en el estudio de las transiciones ópticas de un sistema. Como se ha discutido en el Capítulo 2 la densidad de estados juega un papel muy importante en la interpretación de espectros ópticos y por ello, seguidamente procedemos a discutirla.

Todos los sistemas modelo elegidos poseen la misma densidad de estados, la cual se ha representado en la Figura 4.3 frente a la energía. Este hecho es de destacar porque aunque la densidad de estados es la misma para todos los sistema, estos presentan propiedades ópticas muy distintas, lo cual se verá más adelante.

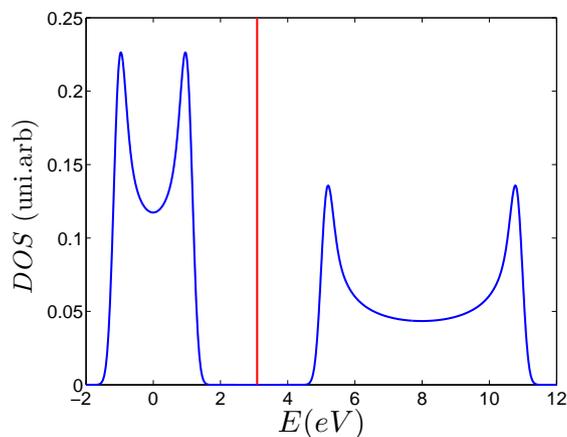


Figura 4.3: Densidad de estados de los sistemas en azul. La línea en rojo representa la energía de Fermi.

En la Figura 4.3 puede observarse cómo en los bordes de las bandas la densidad de estados crece rápidamente asociado a las singularidades de van Hove. Debido a la técnica de construcción del diagrama, sumando Gaussianas asociadas a los valores propios del Hamiltoniano en el espacio recíproco, el máximo del diagrama no se presenta exactamente en el borde de las bandas.

La Figura 4.3 está formada por tres regiones. Se designará la 1 y 3 a las regiones donde la densidad de estados es distinta de cero. La Zona 2 es la región que se encuentra entre las anteriores. La Zona 1 se localiza entre las energías -2 y 2 eV mientras que la Zona 3 se produce para energías entre 4 y 12 eV. Cada una de estas regiones tiene forma de U, caracterizada por dos máximos y un mínimo. Atendiendo a las franjas de energía que cubren estas regiones, se observa que la Zona 1 está asociada con la BV de cada uno de los sistemas de la Figura 4.1, mientras que la Zona 3 se corresponde con la densidad de estados de la BC.

Los máximos de la Zona 1 se localizan en las energías $E_1^{Z1} = -0.96$ eV y $E_2^{Z1} = 0.96$ eV. Los máximos de la Zona 3 se producen para $E_1^{Z3} = 5.21$ eV y $E_2^{Z3} = 10.79$ eV. Estos valores se encuentran cercanos a los puntos críticos de la bandas de la Figura 4.1. Este hecho se corresponde con lo esperado desde el punto de vista teórico pues, como se ha comentado en la Sección 2.3, la densidad de estados crece para los puntos en los que $|dE/dk| = 0$, puntos críticos. Pues en estos puntos críticos, es donde se encuentran las singularidades evitables de la densidad de estados y la densidad de estados conjunta, creciendo su valor de forma significativa.

Por otra parte, cabe mencionar que para la Zona 1, los valores de DOS son mayores. Esto se debe a que atendiendo a los diagramas de bandas, la BV es más plana (con menor pendiente) que la BC, en consecuencia, los valores de $|dE/dk|$ son menores para la BV y así, la densidad de estados mayor. Por último se estudiará la Zona 2. En esta región DOS decrece hasta anularse, es decir, no hay estados ocupados. Esto se debe a que esta región se corresponde con los valores de energías en los que encuentra el gap en la Figura 4.1.

4.2 Permittividad eléctrica compleja con la frecuencia

En la presente sección se va a estudiar la respuesta de los sistemas fuera del equilibrio. Para ello, se parte del sistema en el estado fundamental y se le aplica una perturbación externa. En este caso, se aplica un campo eléctrico en la dirección x siendo un pulso rectangular en el espacio de las frecuencias, Ecuación 3.80, para tres intensidades de campo distintas, a las que denominaremos *baja*, $\mathcal{E}_0 = 0.001$ au, *intermedia* $\mathcal{E}_0 = 0.010$ au y *alta*, $\mathcal{E}_0 = 0.100$ au. Para estudiar la respuesta del sistema a estas perturbaciones, nos centraremos en la Sección 3.3.3, donde se ha estudiado el comportamiento de un material ante la presencia de un campo eléctrico (perturbación externa). Esta relación se obtiene a partir de las ecuaciones de Maxwell, de las que se deduce que las propiedades que miden la reacción del sistema ante un estímulo (campo eléctrico), son los tensores de conductividad, $\vec{\sigma}$ y permitividad eléctrica $\vec{\epsilon}$. Tal y como se expone en las Ecuaciones 3.69 y 3.70, ambas magnitudes están relacionadas.

A partir del espectro de absorción, se observarán las transiciones que realiza el sistema. Pero antes de seguir con el estudio, cabe destacar la siguiente observación: las transiciones que se van a obtener son verticales de acuerdo con la Sección 2.5.2, dado que los sistemas modelos se han construido sin imperfecciones y sin considerar las vibraciones de la red (fonones) que hagan posibles las transiciones indirectas. Por lo tanto, siempre que se hable de transiciones, se hace referencia a transiciones directas a menos que se especifique lo contrario.

En el espectro de absorción, habrá absorciones verticales que no se observarán dado que son prohibidas. Esto se debe a que atendiendo a la Ecuación 2.7, la probabilidad de una transición depende de dos condicionantes. Por un lado, la transición ha de ser permitida, es decir, el elemento de matriz y la densidad conjunta han de ser distintos de cero. Por otra parte, una vez que la transición es permitida, esta se realizará

con mayor probabilidad cuanto mayor sea la densidad de estados. Como se menciona en el libro Wooten [46] normalmente las transiciones ópticas se dan entre puntos de máxima densidad de estados conjunta, en concreto, entre los puntos críticos del sistema. Dada exclusivamente la DOS esperaríamos los mismos espectros para todos nuestros sistemas y veremos que esto no es así. Este resultado se obtiene a través de aproximaciones que no tienen en cuenta las reglas de selección en el espacio recíproco, como ya se mencionó en el Capítulo 1. De esta forma, para entender nuestros espectros es necesario estudiar qué transiciones son permitidas y prohibidas en nuestros sistemas.

Reglas de selección

Se van a estudiar las reglas de selección de cada uno de los sistemas con el fin de constatar qué transiciones son permitidas y cuáles prohibidas en los sistemas estudiados.

En primer lugar se identifican los estados entre los cuales se producen las transiciones. El estado inicial se encuentra en la BV, con función de ondas denotada como $\psi_{v\vec{k}}$ y el estado final se sitúa en la BC expresada de la forma $\psi_{c\vec{k}}$. De acuerdo con la Sección 4.1.1, donde se ha realizado un estudio de las bandas del sistema, $\psi_{v\vec{k}}$ vendrá dado como una combinación lineal de orbitales correspondientes a los átomos A mientras que en $\psi_{c\vec{k}}$ participarán los orbitales asociados a los átomos B . Así, dependiendo del sistema estudiado, la BV y la BC tendrán un carácter de tipo s o de tipo p . En los sistemas considerados, las transiciones que pueden darse son directas, es decir, verticales, y se producen entre puntos críticos, como se ha visto en secciones anteriores. Atendiendo a la Figura 4.1, los puntos críticos de las bandas se localizan en los estados Γ y X . Así, se estudiará si las transiciones verticales interbanda en estos puntos son permitidas.

En segundo lugar, se analiza la paridad de las funciones que intervienen en la transición de la BV a la BC. En la Sección 3.4.1 se ha estudiado que una transición es permitida cuando el elemento de matriz $\langle \psi_{c\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{v\vec{k}} \rangle$ es distinto de cero. El elemento de matriz anterior se corresponde con la integral del producto de tres funciones con paridad definida. El operador posición es una función impar, por lo tanto, para que la integral no se anule las funciones de Bloch deben tener distinta paridad. En caso contrario, el integrando sería una función impar cuya integral en todo el espacio se anularía. De este modo, se va a determinar la paridad de las funciones de Bloch de la BV y la BC.

Se han diseñado las imágenes de la Figura 4.4 esquematizando las características anteriores usando el teoremas de Bloch para caracterizar las funciones de onda. La cadena inferior está asociada a los orbitales de los átomos A , simulando un estado de la BC (Γ o X) mientras que la cadena superior está asociada con los orbitales de los átomos B , reproduciendo un estado de la BC (Γ o X). Las líneas verticales discontinuas indican el límite de las celdas. Las zonas de los orbitales con relleno sólido representan la parte positiva. Las zonas con un relleno entramado representan las zonas con carga negativa. Para estudiar las reglas de selección en una posición se elige un orbital de la BV como origen. De esta forma, la vertical en negro representa el eje de nuestro sistema de referencia. Así, se ha estudiado la paridad de las funciones respecto a este eje de referencia. A la derecha de las imágenes, se indica la paridad de cada una de las funciones, la cual depende del sistema y del estado del mismo.

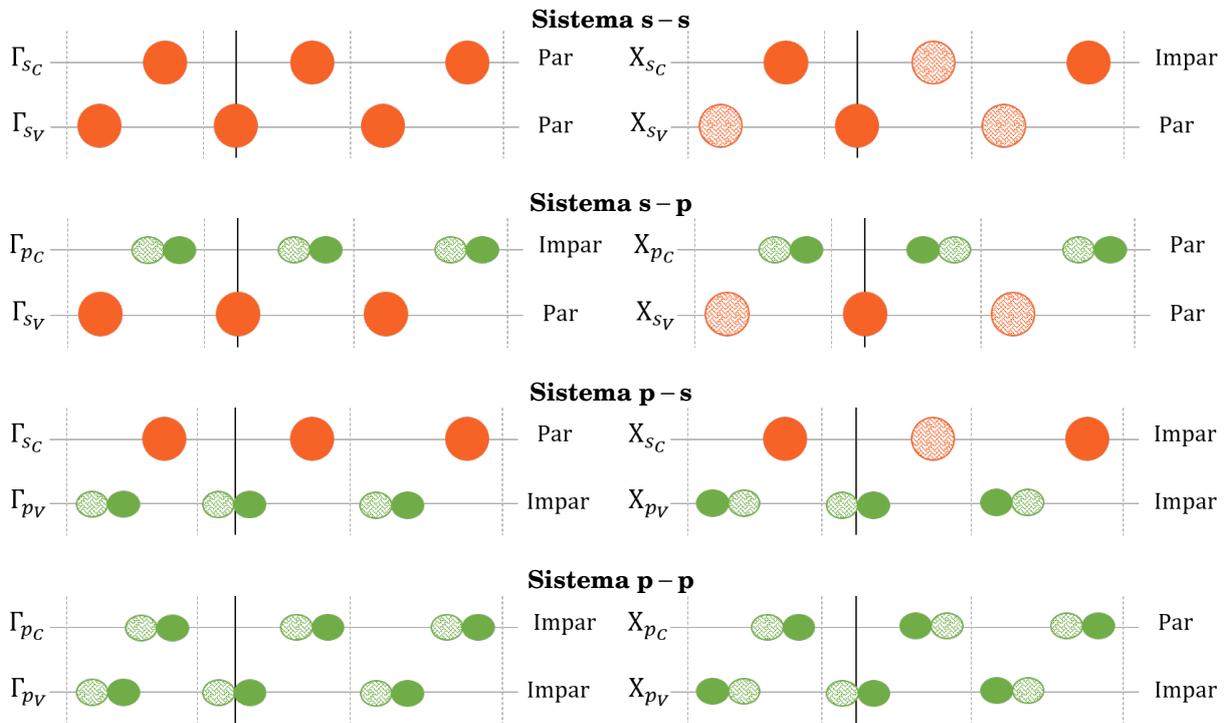


Figura 4.4: Estudio de las reglas de selección para los sistemas problema. Para cada uno de los sistemas se consideran los estados Γ (a la izquierda) y X (a la derecha) en la BV (línea inferior) y la BC (línea superior). Se determina la paridad de la BV y la BC respecto a la línea vertical de referencia.

Una vez visto que las transiciones serán permitidas cuando las funciones anteriores presenten distinta paridad, se realizan las siguientes observaciones: para los sistemas $s - s$ y $p - p$, la transición en el estado X es permitida mientras que para el estado Γ es prohibida. Los sistemas $s - p$ y $p - s$ se comportan de forma contraria: la transición para el estado X es prohibida mientras que la transición para el estado Γ es permitida. La segunda y tercera columna de la Tabla 4.2 resume las transiciones directas permitidas para cada sistema y la energía asociada.

La Figura 4.5 representa la permitividad eléctrica compleja frente a la energía para cada uno de los sistemas tras aplicar dos perturbaciones. En color azul, se representa la permitividad eléctrica para una intensidad de campo *baja* mientras que en rojo se muestra la permitividad eléctrica para una intensidad *alta*. En la columna de la izquierda se observa la dependencia de la parte real de la permitividad con la energía mientras que la derecha está asociada con la parte imaginaria.

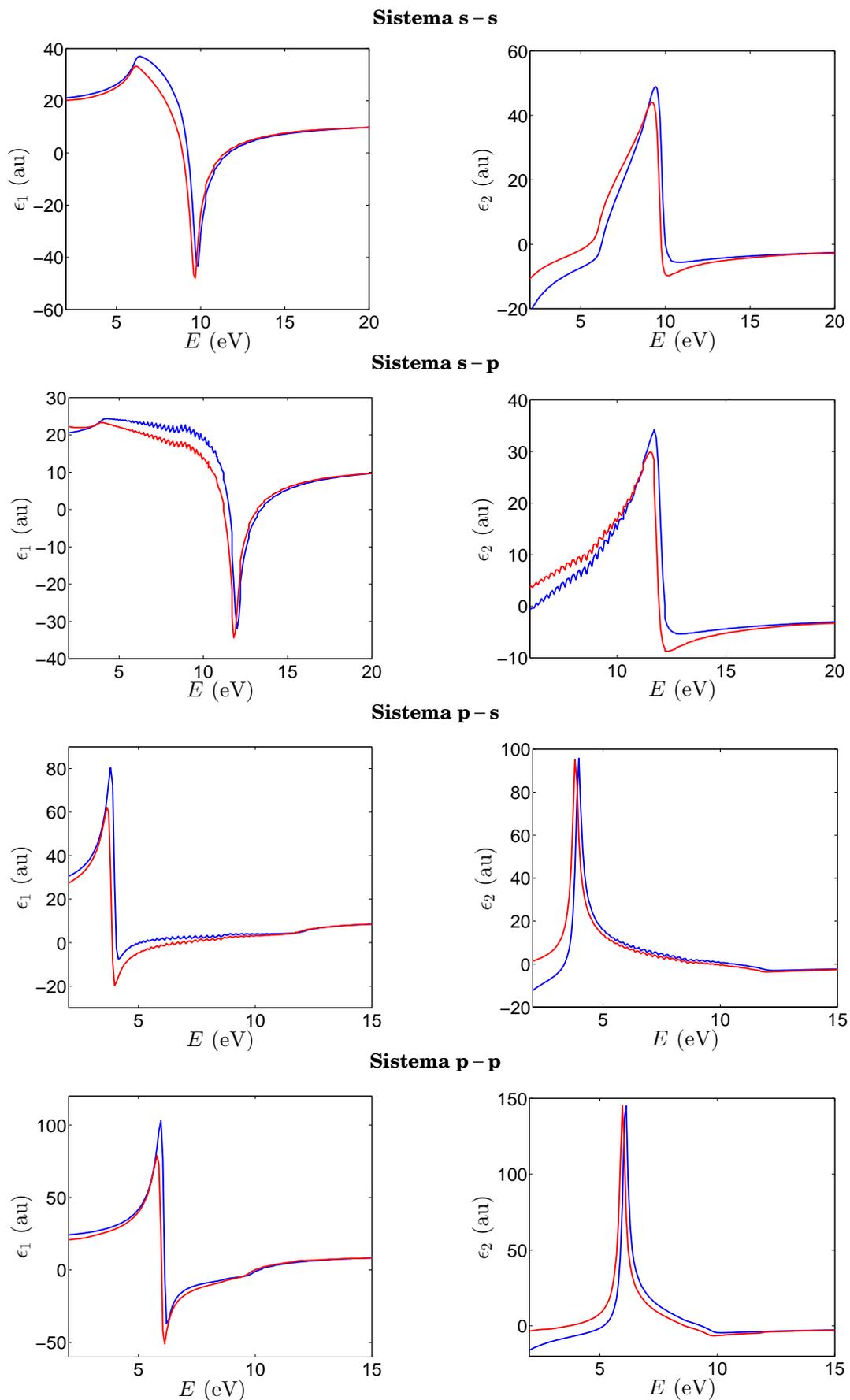


Figura 4.5: Espectros de absorción para cada uno de los sistemas tras aplicar un campo de *baja* intensidad (azul) y *alta* intensidad (rojo). Representación de la parte real de la permitividad (izquierda) y su parte imaginaria (derecha) en función de la energía.

Como se ha mencionado en a Sección 3.3.3.1, la parte real de la permitividad y la parte imaginaria de la misma están relacionadas a partir de las relaciones de Kramers-Kroing, hecho que queda evidenciado en la Figura 4.5, pues el comportamiento del sistema podría explicarse de manera similar empleando ϵ_1 como ϵ_2 . Por ello, bastará estudiar la parte real de la permitividad, ϵ_1 . Atendiendo a la Figura 4.5 en todos los casos se observa un pico de absorción y una cola. En el caso de los sistemas $s-s$ y $s-p$ la resonancia es posterior a la cola. Para los sistemas $p-s$ y $p-p$ la cola se da para energías posteriores al pico de absorción.

La Tabla 4.2 resume las principales transiciones en cada uno de los sistemas. La primera columna indica el sistema problema, en la segunda columna se muestra el estado para el cual se espera que se realice la transición de acuerdo con la reglas de selección estudiadas anteriormente. La tercera columna indica la energía de la transición esperada, E_p , calculada a través del diagrama de bandas. Finalmente, las dos últimas columnas indican la energía para la cual se produce la transición (máximo de la permitividad) cuando se aplican campos de intensidades baja ($E_{T\downarrow}$) y alta ($E_{T\uparrow}$).

Sistema	Transición permitida	E_p (eV)	$E_{T\downarrow}$ (eV)	$E_{T\uparrow}$ (eV)
$s-s$	X	9.82	9.84	9.68
$s-p$	Γ	12.00	11.99	11.91
$p-s$	Γ	4.00	3.97	3.80
$p-p$	X	6.18	6.12	6.04

Tabla 4.2: Transiciones esperadas, E_p , y observadas al aplicar el campo de intensidad baja, $E_{T\downarrow}$ y el campo de intensidad alta, $E_{T\uparrow}$ para cada uno de los sistemas.

Puede observarse cómo las transiciones estimadas a través del diagrama de bandas (E_p) resultan muy similares a las obtenidas a bajo campo ($E_{T\downarrow}$). En cambio, cuando aplicamos campos más altos obtenemos un descenso en energías de la transición.

Antes de comenzar con el análisis de la permitividad eléctrica con la energía, cabe mencionar que los sistemas han sido elaborados considerando una conductividad eléctrica en el estado fundamental de $\epsilon_0 = 10.0$ au.

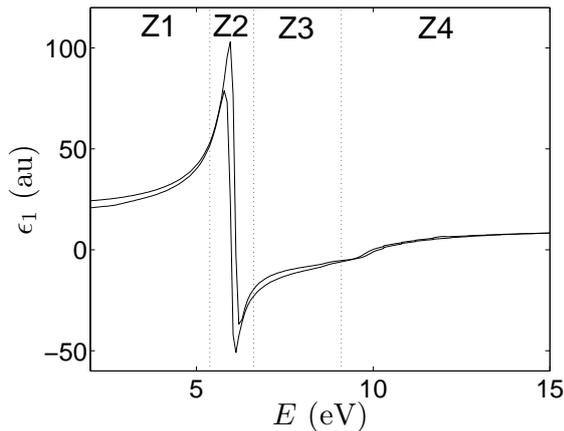


Figura 4.6: Los espectros de absorción de cada sistema pueden dividirse en cuatro zonas. En este caso, con el fin de visualizarlas se ha tomado el espectro de absorción del sistema $p-p$ a modo ejemplo.

A continuación, se analizan detalladamente cada uno de los sistemas de acuerdo con los resultados obtenidos. En primer lugar se describe la curva azul, es decir, la respuesta del material cuando el campo incidente está asociado con una intensidad baja.

A simple vista, atendiendo a la Figura 4.5, la respuesta del sistema $s-s$ y $s-p$ es similar, así como también es parecida la respuesta de los sistemas $p-s$ y $p-p$. En primer lugar, estudiamos los sistemas $p-s$ y $p-p$. La representación de la parte real de la permitividad puede clasificarse en cuatro zonas para ambos sistemas. Las denominaremos como Z1, Z2, Z3 y Z4. La Figura 4.6 ejemplifica las zonas.

La Z1 se caracteriza por tener permitividad eléctrica positiva y superior que ϵ_0 . En este caso, las energías del campo eléctrico están asociadas con frecuencias suficientemente bajas de forma que los electrones son capaces de seguir al campo. Es decir, para estas frecuencias, los electrones se mueven en sentido opuesto al campo aplicado generando un dipolo. Este dipolo produce un campo interno inducido opuesto al campo externo aplicado. En consecuencia, el módulo

del campo interno del material, es menor que el valor absoluto del campo eléctrico aplicado, siendo el campo externo aplicado apantallado por los electrones. En esta zona se observa cómo al aumentar la frecuencia asociada al campo aumenta la permitividad del sistema, es decir, al aumentar la frecuencia, mayor es el campo interno del material en relación al campo externo aplicado, de acuerdo con la Ecuación 3.61.

En la Z2, la frecuencia asociada al campo ha crecido hasta llegar a la frecuencia de resonancia del sistema. En este caso, el sistema experimenta un cambio brusco de la permitividad. Esta región es la parte del espectro de mayor interés ya que la subida brusca de la permitividad se corresponde con la transición más intensa y probable que experimenta el sistema desde la BV a la BC. Es decir, cuando el campo aplicado posee una energía comprendida en esta región, se produce una resonancia, es decir, la frecuencia del campo es la frecuencia asociada a una transición permitida, en consecuencia, se da una alta absorción.

En la zona Z3 la permitividad crece de forma monótona hasta llegar a la Z4. Esta región está caracterizada por una ola de absorción no nula que se corresponde con transiciones verticales en estados localizados entre $-X$ y Γ y Γ y X . Es decir, se realizan transiciones desde la zona en la transición con mayor probabilidad, hasta llegar a los estados en los que la transición no está permitida. En esta región las transiciones que se producen son de baja intensidad pues el valor de la densidad conjunta es pequeño pero no nulo. Ya bien sea porque existen transiciones de baja intensidad o porque las pendientes de la BV y la BC son distintas, por lo cual, la densidad conjunta es baja.

En la Z4 el campo posee energías asociadas a frecuencias demasiado altas. Los electrones en esta región no son capaces de seguir al campo eléctrico. En consecuencia estos no generan un dipolo y no existe campo inducido. Por lo tanto, la permitividad en esta zona converge a ϵ_0 , que es la permitividad del material en ausencia de campo eléctrico externo.

Para los sistemas $s-s$ y $s-p$ puede realizarse la misma división por zonas. Sin embargo, en este caso las zonas Z2 y Z3 están intercambiadas. Una vez establecida una idea general de la respuesta del sistema a un campo externo, pasamos a realizar un análisis más minucioso de la permitividad eléctrica obtenida.

•**Sistema s-s.** Se estudia el sistema $s-s$. Como se ha mencionado, las zonas para este sistema vienen ordenadas de la forma Z1, Z3, Z2 y Z4. Atendiendo a la representación de la parte real de la permitividad eléctrica para este sistema en la Figura 4.5, la frontera entre la Z1 y la Z3 se encuentra en torno a 6 eV. En esta región, los electrones del material son capaces de seguir al campo a medida que aumenta la frecuencia del mismo, con lo que la permitividad eléctrica crece de forma monótona. A continuación, la Z3 se da para energías comprendidas entre los 6 eV y los 9 eV. En esta región el sistema realiza transiciones de baja intensidad entre los estados $-X$ y Γ y los estados Γ y $-X$. Dentro de esta zona, a menores energías se realizan las transiciones menos probables, es decir, de menor intensidad, y a medida que nos movemos en la dirección creciente de energías el sistema realiza transiciones de mayor probabilidad, es decir, entre estados permitidos hasta llegar a la Z2 donde se produce una resonancia dando lugar a la absorción que caracteriza a la curva. Esta transición se genera para una energía de 9.82 eV asociada con el estado X . Para energías mayores (Z4), los electrones no son capaces de seguir al campo eléctrico pues la frecuencia de oscilación es demasiado alta. En consecuencia, la constante dieléctrica del material permanece constante, tomando el valor $\epsilon = 10.00$ au. Analíticamente una forma de verlo es atendiendo a la Ecuación 3.71, en la región Z4 la conductividad imaginaria se anula, pues no hay transiciones posibles asociadas con las energías de la Z4 y por tanto, la parte real de la permitividad se iguala con ϵ_0 .

Cabe señalar que el gap es indirecto, por ello no se ha producido una transición de 4.00 eV. Por otra parte, en Γ las bandas también poseen puntos críticos pero en este caso la transición es prohibida y en consecuencia no se realiza la absorción a 6 eV asociada con esta transición.

•**Sistema s-p.** El modelo $s-p$ muestra un comportamiento similar al sistema $s-s$. Tras Z1, este sistema

presenta las características asociadas a Z3. Hasta los 11.99 eV el sistema no experimenta una fuerte transición. Esta absorción está asociada al estado Γ ya que la transición correspondiente a los puntos críticos en X es prohibida. Por lo tanto, en Z3 el sistema experimenta las transiciones verticales correspondientes a energías inferiores de 11.99 eV pues la distancia en energías entre las bandas es menor que 11.99 eV. Cabe señalar que el gap es indirecto, por ello no se ha producido una transición con la energía del gap.

- **Sistema p-s.** En este caso, el sistema no es afectado por la perturbación hasta los 4 eV (Z1). Para 4.00 eV el sistema experimenta una alta absorción (transición desde la BV a la BC). Atendiendo a la Figura 4.1, esta transición está asociada al estado Γ . Posteriormente, aparece la Z3, donde la permitividad decae hasta 12 eV aproximadamente. Como se ha mencionado anteriormente, esta zona se corresponde con transiciones verticales de baja intensidad caracterizadas por energías comprendidas entre 4 eV y 12 eV. En este caso, el sistema ha realizado la transición correspondiente al gap. Bien es cierto que posee también puntos críticos en el estado X . Sin embargo, la transición asociada a este estado es prohibida.

- **Sistema p-p.** Para el sistema $p-p$, la frontera entre la Z1 y la Z2 se encuentra en torno a 5 eV. Atendiendo a la representación, el sistema experimenta una fuerte absorción (transición desde la BV a la BC) para 6.18 eV. De acuerdo con la representación de la permitividad real de la Figura 4.1 para este sistema esta transición está asociada al estado X . A menores energías, Z1, los electrones son capaces de seguir al campo de forma monótona. Tras haber sido realizada la absorción, la permitividad crece de forma monótona hasta los 9 eV aproximadamente (Z3) que se corresponde con transiciones para los estados comprendidos entre $-X$ y Γ , Γ y X . Cabe señalar que el gap es indirecto, por ello no se ha producido una transición de 4.00 eV. Por otra parte, en Γ las bandas también poseen puntos críticos pero en este caso la transición es prohibida.

Una vez estudiada la respuesta del material cuando sobre él incide un campo eléctrico de intensidad *baja* (línea en color azul) se realiza un estudio de la conductividad cuando se aplica sobre el sistema un campo eléctrico *alto* (línea en color rojo), Figura 4.5.

Atendiendo a las representaciones en la Figura 4.5, el comportamiento de la permitividad eléctrica cuando se aplica un campo alto es el mismo en cada uno de los sistemas. Si se observa cada una de las representaciones, la línea de alto campo presenta una forma similar a la de bajo pero desplazada hacia bajas energías. De forma cuantitativa, basta observar la Tabla 4.2. Para todos los sistemas, la energía asociada a la transición que domina el espectro de absorción ha disminuido entre 0.08 y 0.17 eV. El desplazamiento del espectro de absorción hacia menores energías es consecuencia del número de electrones que promocionan a la BC.

4.3 Número de electrones excitados

En la presente sección se va a estudiar el número de electrones excitados en las transiciones ópticas dado que es posible que la explicación del desplazamiento del espectro a menores energías cuando aumenta la intensidad del campo esté relacionado con el número de electrones que promocionan a la BC. Para ello, se emplea la Figura 4.7 que indica el número total de electrones de la BV que han promocionado a la BC dentro de una celda para cada instante de tiempo, N_{ex} , al aplicar un campo eléctrico en el sistema $s-p$. Solamente se muestra la respuesta al campo eléctrico por el sistema $p-s$ dado que para el resto de modelos el comportamiento es similar. Así también se han representado únicamente los dos campos límite, *alto* y *bajo*.

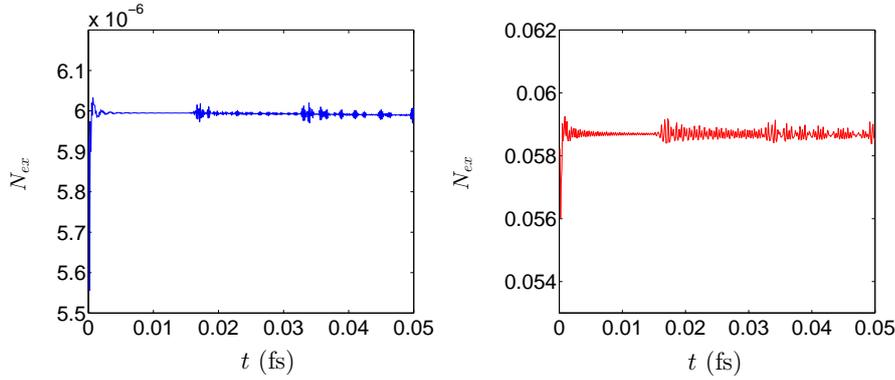


Figura 4.7: Número de electrones excitados en el sistema $p-s$ en función del tiempo cuando se aplica un campo eléctrico rectangular en el espacio de las frecuencias y una intensidad del campo baja (izquierda) y para una intensidad alta (derecha).

Atendiendo a la Figura 4.7, en cada una de las representaciones se observa el mismo fenómeno en los instantes iniciales. El valor del número de electrones que ascienden a la banda de valencia crece de forma abrupta en $t = 0$ fs. Esto se debe a que el campo eléctrico aplicado posee una divergencia en el instante inicial, Figura 3.2, de esta forma, la fuerza del campo eléctrico es mayor para este instante. La Tabla 4.3 muestra el número de electrones excitados para cada una de las intensidades del campo aplicado y para cada sistema.

Sistema	$N_{ex} (\mathcal{E}_0 \text{ baja})$	$N_{ex} (\mathcal{E}_0 \text{ intermedia})$	$N_{ex} (\mathcal{E}_0 \text{ alta})$
$s-s$	$5.99 \cdot 10^{-6}$	$5.99 \cdot 10^{-4}$	$5.86 \cdot 10^{-2}$
$s-p$	$5.99 \cdot 10^{-6}$	$6.10 \cdot 10^{-4}$	$5.87 \cdot 10^{-2}$
$p-s$	$6.09 \cdot 10^{-6}$	$5.99 \cdot 10^{-4}$	$5.97 \cdot 10^{-2}$
$p-p$	$6.01 \cdot 10^{-6}$	$5.99 \cdot 10^{-4}$	$5.89 \cdot 10^{-2}$

Tabla 4.3: Ocupación de los orbitales transcurridos 0.05 fs, N_{ex} para cada uno de los sistemas y aplicando diferentes intensidad de campo.

De acuerdo con la tabla anterior, el principal efecto de la intensidad del campo se observa en los órdenes de magnitud del número de electrones excitados. Es visible que N_{ex} aumenta con la intensidad del campo eléctrico. El aumento en un orden de magnitud de la intensidad del campo se traduce en un aumento en dos órdenes de magnitud de los electrones excitados por los sistemas simulados.

En primer lugar se ha aplicado un campo de intensidad baja. Atendiendo a la Tabla 4.3, el número de electrones que promocionan a la BC es muy pequeño, del orden de 10^{-6} . Así, el número de electrones en la BC y de huecos generados en la BV es bajo. Por lo tanto, la interacción coulombiana entre electrones de la BC y los huecos de la BV es débil.

En segundo lugar, se aplica un campo de intensidad alta. De acuerdo con la Tabla 4.3, el número de electrones y huecos en la BV es del orden de 10^{-2} , cuatro órdenes de magnitud superior al caso anterior. Si el electrón y el hueco pueden verse, estos interaccionarán. Para comprobarlo, vamos a mostrar el potencial de cada uno de los átomos cuando el campo es bajo y cuando se aplica un campo de intensidad alta.

	U (au)			
	$\mathcal{E}_0 \text{ baja}$		$\mathcal{E}_0 \text{ alta}$	
	A	B	A	B
$s-s$	$-2.96 \cdot 10^{-7}$	$2.96 \cdot 10^{-7}$	$-2.90 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$
$s-p$	$-2.96 \cdot 10^{-7}$	$2.96 \cdot 10^{-7}$	$-2.90 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$
$p-s$	$-3.05 \cdot 10^{-7}$	$3.05 \cdot 10^{-7}$	$-2.99 \cdot 10^{-3}$	$2.99 \cdot 10^{-3}$
$p-p$	$-2.96 \cdot 10^{-7}$	$2.96 \cdot 10^{-7}$	$-2.95 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4.4: Potencial de los átomos A y B para dos de los campos aplicados, de intensidad alta e intensidad baja.

De acuerdo con la Tabla 4.4, la interacción coulombiana entre los electrones de la BC y los huecos de la BV es mayor en cuatro órdenes de magnitud cuando se aplica el campo alto comparado con el campo bajo. Esto se debe al aumento de electrones excitados en la BC al aplicar una perturbación de alta intensidad. Este efecto puede explicarse a través del potencial de Madelung. Al aumentar el número de electrones excitados de la BV a la BC al aplicar un campo alto, el potencial de Madelung de los átomos A , asociados con la BV disminuye mientras que el potencial de los átomos B asociados con la BC aumenta cuatro órdenes de magnitud tal y como se expresa en la Tabla 4.4. Este efecto produce un descenso de energías de la BC mientras que la BV asciende. En consecuencia, las energías asociadas a las transiciones descienden, y con ello, se produce un desplazamiento de la conductividad hacia menores energías.

La Figura 4.8 esquematiza lo comentado anteriormente. En (a) el sistema se encuentra en el estado fundamental y se incide sobre él con una radiación de energía suficiente para generar transiciones de la BV a la BC y de intensidad alta. A continuación, electrones de la BV promocionan a la BC, electrones y huecos interactúan produciendo un desplazamiento de las bandas, (b). Finalmente, se realiza el espectro de absorción donde la curva obtenida (en rojo) se desplaza hacia menores energías con respecto a la curva azul, que se ha representado teniendo en cuenta un campo incidente de baja intensidad. Así queda evidente el efecto de la interacción electrón-hueco y la presencia de fenómenos excitónicos.

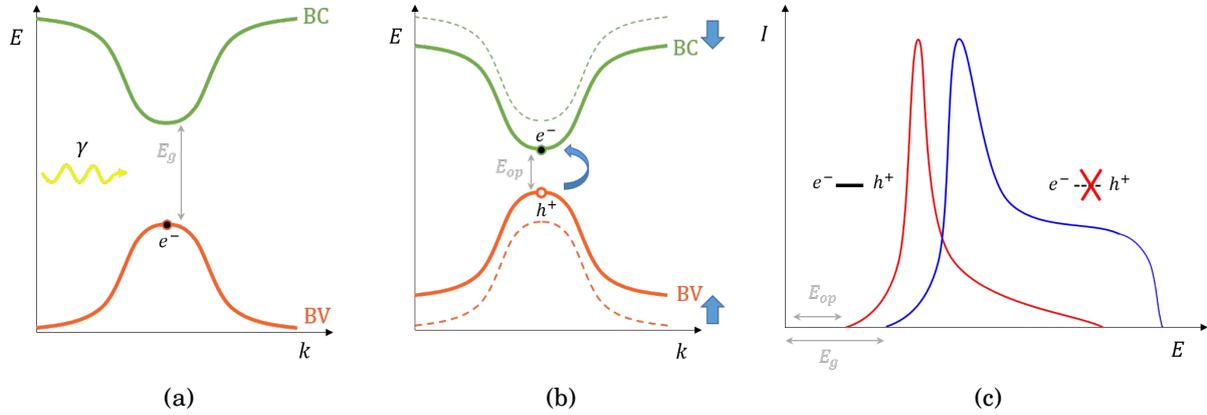


Figura 4.8: (a) Estructura electrónica del sistema estudiado en el estado fundamental sobre el que se incide una radiación de alta intensidad. (b) Transición de parte de la nube electrónica. Al ser la transferencia de carga alta, es notable la fuerza electrostática de Coulomb y la BV sube mientras que la BC baja. (c) Espectro de absorción del sistema para una radiación de intensidad baja (azul) y una radiación de intensidad alta (rojo).

4.4 Estudio de parámetros

Como se ha mencionado en secciones anteriores, los sistemas empleados se han modelizado empleando una serie de parámetros. En concreto, se ha visto que los parámetros responsables de la producción de fenómenos excitónicos son el elemento de matriz de la posición, estudiado en la Sección 3.4.1 y la intensidad del campo eléctrico externo aplicado, \mathcal{E} . Sin embargo, para llegar hasta este punto previamente se ha intentado buscar los excitones empleando varios parámetros, que se comentan a continuación

- **Acoplamiento e-h.** Se trata de una interacción electrón- hueco equivalente a una interacción a dos electrones. Como se observa en la Figura 4.9 esta interacción se produce entre los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia. La interacción se representa en la Figura 4.9. Se emplea el esquema formado por orbitales s y p , la representación para el resto de sistemas es similar. Esta interacción viene dada de la forma siguiente de acuerdo con la notación del Capítulo 3,

$$U_{11,22} = \langle \chi_1 \chi_1 | \hat{g} | \chi_2 \chi_2 \rangle = \int d^3r \int d^3r' |\chi_1(r)|^2 |\chi_2(r')|^2 |g(r, r')|. \quad (4.1)$$

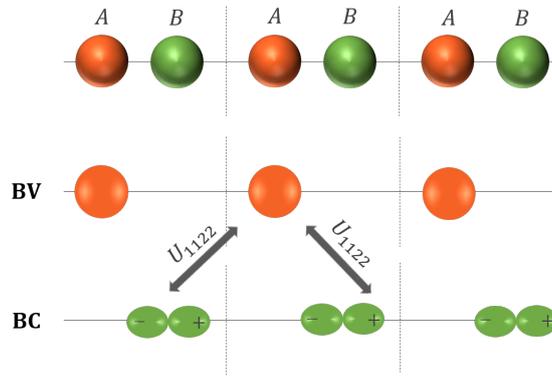


Figura 4.9: Interacciones electrón-hueco. El electrón procede de la banda de conducción y el hueco de la banda de valencia.

A lo largo del trabajo se ha intentado generar fenómenos excitónicos variando este parámetro. Sin embargo, los resultados obtenidos no mostraban cambios en la respuesta del sistema.

- **Elemento de matriz de la posición.** Uno de los parámetros importantes en el trabajo a la hora de estudiar las transiciones ópticas es el elemento de matriz de la posición descrito en la Sección 3.4.1. Variando este parámetro, el sistema responde de un modo u otro cuando se le aplica un campo externo. A continuación, en la Figura 4.10 se muestra el espectro de absorción del sistema cuando el valor de este parámetro es pequeño y cuando el valor del mismo se incrementa.

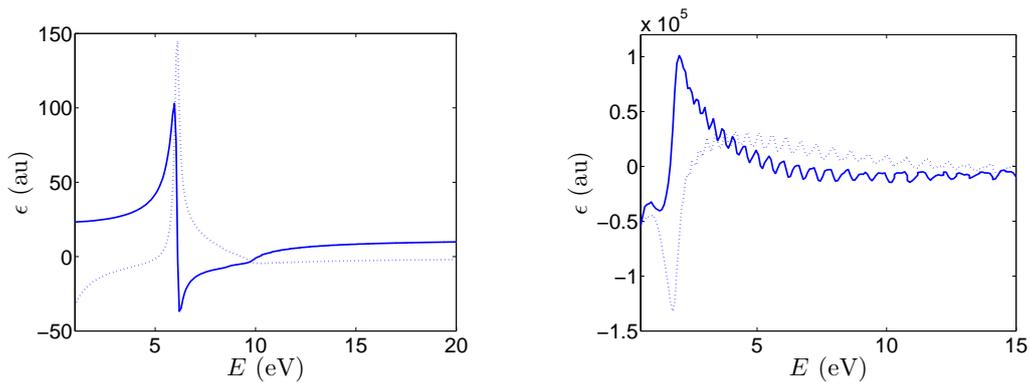


Figura 4.10: Se representa la permitividad eléctrica en función de la energía para un sistema con un elemento de matriz de la posición bajo (a la izquierda) y uno alto (a la derecha). La línea continua indica la permitividad real mientras que la línea punteada la permitividad compleja.

Se observa cómo el espectro se desplaza hacia menores energías cuando se incrementa el elemento de matriz de la posición debido al aumento de electrones que transitan a la banda de conducción y la acción del potencial de Madelung.

- **Intensidad del campo aplicado.** La variación de la magnitud de este parámetro se muestra en la Figura 4.5. Se ha comprobado cómo al incrementar la intensidad del campo eléctrico se producen interacciones electrón hueco.

CONCLUSIONES Y FUTURO

En este trabajo se han estudiado las propiedades ópticas de sistemas modelo y se ha observado la aparición de interacciones entre electrones de la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, lo que rebela fenomenología *excitónica*.

A través de este estudio de las propiedades ópticas de sistemas modelos mediante simulaciones de segundos principios se han derivado varios resultados interesantes que se destacan a continuación.

En primer lugar, los resultados obtenidos para las transiciones ópticas son plenamente satisfactorios ya que, a pesar de que los sistemas contasen con la misma densidad de estados ha podido observarse claros cambios en las transiciones interbanda debido a los detalles de su estructura electrónica que pueden entenderse mediante la inspección de las funciones de onda y las correspondientes reglas de selección. Sin embargo, el resultado de mayor relevancia ha sido la observación de fenómenos excitónicos al aumentar la intensidad del campo incidente, algo que no puede hacerse con las técnicas usuales de simulación de la permitividad compleja donde se considera que las funciones de onda de la banda de valencia y conducción están congeladas.

Como bien se ha mencionado en la introducción del trabajo, los excitones suelen clasificarse en los modelos límite de Frenkel y Mott-Wannier pero los aquí estudiados no se encuentran en relación directa con los mismos. En concreto, las interacciones electrón- hueco generadas en este trabajo se relacionan con los excitones del modelo de von Hippel [25]. Este tipo de excitones está caracterizado por una transferencia de carga, basada en el *modelo de transferencia* que consiste en el transvase de un electrón desde el átomo A , ion negativo-contribuyente a la BV- al ion positivo B más próximo - contribuyente a la BC.

Desde un punto de vista general, los segundos principios se han mostrado capaces para resolver cuestiones como las comentadas en este trabajo, pues su aplicación ha permitido el estudio de propiedades ópticas en sólidos y en concreto, la observación de fenómenos excitónicos. El estudio realizado es un primer paso en la aplicación de estos métodos para enfrentarse a este tipo de problemas.

En este trabajo solamente se ha caracterizado un tipo de excitones. Sin embargo, los segundos principios poseen la ventaja de caracterizar las interacciones de un sistema mediante un número finito de parámetros. En consecuencia tiene el privilegio de modelizar diferentes sistemas atendiendo a los correspondientes parámetros. En la parte inicial de este trabajo uno de los hallazgos ha consistido en determinar el parámetro responsable de la producción de excitones : el elemento de matriz $\langle \chi_1 | \vec{r} | \chi_2 \rangle$. En este trabajo, da idea del

solape entre los orbitales a primeros vecinos. El número de electrones excitados será mayor cuanto mayor sea $\langle \chi_1 | \vec{r} | \chi_2 \rangle$, es decir, cuanto mayor sea el momento dipolar μ . Si aumenta el momento dipolar, el desplazamiento de las bandas será mayor y el espectro de absorción sufrirá un desplazamiento hacia menores energías.

Finalmente, los resultados de este trabajo abren nuevas posibilidades para la simulación de excitones desde segundos principios moviéndose de modelos simples como los utilizados aquí, a sistemas realistas. Su estudio suscita un gran interés en múltiples aplicaciones como es el caso de la energía solar o las nuevas telecomunicaciones. El uso de los segundos principios podría ayudar a comprender muchas cuestiones abiertas en el estudio de estos fenómenos, como son los efectos de la temperatura, las imperfecciones en la red o el estudio de biexcitones (formados a partir de dos excitones libres) o triones (formados por tres cuasi partículas: dos electrones y un hueco o viceversa).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] VANDERBILT, D. Y KING-SMITH, R D., Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge, *Physics Review B*, vol. 48, no. 7, p. 4442, 1993.
- [2] AKSELROD G.M ET AL, Visualization of exciton transport in ordered and disordered molecular solids, *Nature communications*, vol. 5, p. 3646, 2014.
- [3] ARAMBURU-ZABALA, A., *Apuntes de la asignatura de Física Cuántica y Estructura de la Materia III: Física del Estado Sólido*, 2017.
- [4] ARYASETIAWAN, F. Y GUNNARSSON, O., The GW method, *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, no. 3, p. 237, 1998.
- [5] ASHCROFT, N. W. Y MERMIN, N. D., *Solid state physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [6] ATKINS, P. Y FRIEDMAN, R., *Molecular quantum mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 2011.
- [7] BERNASCONI, L. ET AL., First-principles optical response of semiconductors and oxide materials., *Physical Review B*, vol. 83, no. 19, p. 195325, 2011.
- [8] BOËR, K W. Y POHL, U W., *Semiconductor Physics*, Springer International Publishing, Suiza, 2015.
- [9] BRANDEN, B H. Y JOACHAIN, C J., *Physics of atoms and molecules*, Prentice Hall, Nueva York;Harlow, 2003.
- [10] COHEN-TANNOUJJI, C., DIU B. Y LALOË, F., *Quantum mechanics*, Wiley, Nueva York, 1977.
- [11] S. R. FORREST, The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, vol. 428, no. 6986, p. 911, 2004.
- [12] FOX, M., *Optical properties of solids*, Oxford University Press, Oxford, 2003.
- [13] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P. , *Inestabilidades en materiales impurificados*, Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria. Santander, 2004.
- [14] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P., JACEK C., WOJDEL, ÍÑIGUEZ, J. Y JUNQUERA, J., Second-principles method including electron and lattice degrees of freedom, *Physics Review B*, vol. 93, no. 19, p. 195137, 2016.
- [15] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P., ÍÑIGUEZ J. Y JUNQUERA, J., No publicado, 2019.
- [16] GARCIA-LASTRA, J. M. ET AL., Dft+ u study of polaronic conduction in li₂o₂ and li₂co₃: implications for li-air batteries, *Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 11, p. 5568-5577, 2013.
- [17] GREGG, B A. , The photoconversion mechanism of excitonic solar cells, *MRS bulletin*, vol. 30, no. 1, p. 20-22, 2005.
- [18] GROSSO, G. Y PARRAVICINI, G P., *Solid state physics*, Academic Press, San Diego, California, 2000.

- [19] GUDAT, W. , KUNZ, C. Y PETERSEN, H., Core exciton and band structure in LiF, *Physical Review Letter*, vol. 32, no. 24, p. 1370, 1974.
- [20] HASNIP, P J. ET AL., Density functional theory in the solid state, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 372, no. 2011, p. 20130270, 2014.
- [21] H. N. HERSH, Proposed excitonic mechanism of color-center formation in alkali halides, *Physical Review*, vol. 148, no. 2, p. 928, 1966.
- [22] HIGH, A A. ET AL., Exciton optoelectronic transistor, *Optics Letters*, vol. 32, no. 17, p. 2466, 2007.
- [23] JENSEN, F. , *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2007.
- [24] KATO, R. ET AL., Reflection and absorption spectra of LiF in the extreme ultraviolet region, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 15, no. 11, p. 2105-2106, 1960.
- [25] KNOX, R S. Y INCHAUSPÉ, N., Exciton states in ionic crystal, *Physical Review*, vol. 116, no. 5, p. 1093, 1959.
- [26] KUZNETSOVA, Y Y. ET AL., All-optical excitonic transistor, *Optics Letters*, vol. 35, no. 10, p. 1587, 2010.
- [27] LEHNHARDT, M. ET AL., Room temperature lifetime of triplet excitons in fluorescent host/guest systems, *Organic electronics*, vol. 12, no. 3, p. 486-491, 2011.
- [28] MARZARI, N. Y VANDERBILT, D. , Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands, *Physics Review B*, vol. 56, no. 20, p. 12847, 1997.
- [29] MATSUDA, I. , *Monatomic Two-Dimensional Layers: Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use.*, Elsevier, 2018.
- [30] MILGRAM, A. Y GIVENS, M P., Extreme ultraviolet absorption by lithium fluoride, *Physical Review*, vol. 125, no. 5, p. 1506, 1962.
- [31] NICHOLLS, R W. Y WATSON, M D., Shock Excitation of Solid Aromatic Hydrocarbons, *Nature*, vol. 188, no. 4750, p. 568, 1960.
- [32] ONAKA, R., FUKUDA, A. Y EJIRI, A. , The Fundamental Absorption of Lithium Fluoride and Sodium Fluoride, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 16, no. 2, p. 340, 1961.
- [33] PARR, R G. Y YANG, W., *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Nueva York; Oxford, 1989.
- [34] POPE, M Y SWENBERG, C., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Nueva York, Oxford, 1999.
- [35] RAI, R C. ET AL, Elevated temperature dependence of energy band gap of ZnO thin films grown by e-beam deposition, *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 073511, 2012.
- [36] RESTA, R. AND VANDERBILT, D. , Theory of polarization: a modern approach. In *Physics of Ferroelectrics*, *Physics Review B*, Springer-Verlag, Nueva York, p. 31-68, 2007.
- [37] ROESSLER, D M. Y WALKER, W C., Electronic spectrum of crystalline lithium fluoride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 8, p. 1507-1515, 1967.
- [38] M. ROY, The Tight-Binding Method, *Rutgers. School of Arts and Sciences*.
<http://www.physics.rutgers.edu/~eandrei/chengdu/reading/tight-binding.pdf>, 2015.
Consulta: 28 de febrero de 2019.
-

-
- [39] SCHUSTER, R., KNUPFER, M. Y BERGER, H., Exciton band structure of pentacene molecular solids: breakdown of the Frenkel exciton model, *Physical review letters*, vol. 98, no. 3, p. 037402, 2007.
- [40] SOLER, J. M. ET AL., The siesta method for ab initio order-n materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [41] TOŠIĆ, B. S., PANTIĆ, M Y LAZAREV, S. B., Exciton concentrations in thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 58, no. 12, p. 1995-1999, 1997.
- [42] R. TOREKI, The Sodium Chloride Structure, *Structure World*.
<http://www.ilpi.com/inorganic/structures/nac1/index.html>, 2015.
Consulta: 2 de mayo de 2019.
- [43] WANG, F. ET AL, Observation of excitons in one-dimensional metallic single-walled carbon nanotubes, *Physical review letter*, vol. 99, no. 22, p. 227401, 2007.
- [44] E. WEISSTEIN, Functional, *Wolfram Math World*.
<http://mathworld.wolfram.com/Functional.html>, 1995.
Consulta: 9 de febrero de 2019.
- [45] WIRT,L. ET AL., Excitonic effects in optical absorption and electron-energy loss spectra of hexagonal boron nitride, *arXiv preprint cond-mat/0508421*, 2005.
- [46] WOOTEN, F., *Optical properties of solids*, Academic Press, Nueva York; Londres, 1972.
- [47] WU, G. ET AL, Charge separation and exciton dynamics at polymer/ZnO interface from first-principles simulations, *The journal of physical chemistry letters*, vol. 5, no. 15, p. 2649-2656, 2014.
- [48] ZHANG, C. ET AL., Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide mo
s 2: Experiments and theory, *The Journal of Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 205436, 2014.
- [49] ZHANG, X., LI, Z. Y LU, G., First-principles simulations of exciton diffusion in organic semiconductors, *Physical Review B*, vol. 84, no. 23, p. 235208, 2011.

