

# Propiedades Opto-electrónicas de Puntos Cuánticos Bidimensionales de $MoS_2$ : Una Aproximación Teórica



**UNIVERSIDAD DE MEDELLIN**

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Modelación y  
Ciencia Computacional

*Presentado por:* **Ramón De Jesús Bertel Palencia**

*Dirigida por:* **Julian David Correa Abad**

Universidad de Medellín

Facultad de Ciencias Básicas

Medellín, 2018

---

## **Agradecimientos.**

Mi sentimiento espiritual de gratitud a DIOS por mantenerme con la salud necesaria para hacer realidad este sueño de alcanzar este otro logro profesional.

Mi más sincera gratitud a mi director, el Profesor Julián Correa Abad, quien me dio la oportunidad de trabajar bajo su supervisión incondicional. Su amplio conocimiento y su manera lógica de pensar han sido de gran valor para mí y lo seguirán siendo en el futuro. El intercambio de ideas y puntos de vista con él, sobre la temática tratada, se constituyeron en grandes pilares para mi futuro desempeño profesional. Su fe inquebrantable y sobre todo su extrema paciencia siempre me fortalecieron y me permitieron seguir adelante.

Reconozco el gran apoyo y gestión incondicional dado por Carlos Arturo Robles, rector de la Universidad de la Guajira, por su decidido apoyo institucional y por la gestión financiera de mi comisión de estudios la cuál fue muy importante, justa y oportuna.

Desde el fondo de mi corazón agradezco a mi núcleo familiar, en especial a mi esposa Shirley Pimienta, por su apoyo emocional y por sus sacrificios al tomar las riendas de nuestro hogar durante el tiempo dedicado a desarrollar este importante proyecto en mi desempeño profesional. De la misma manera agradezco a mis amados hijos Mary, Linda y Gaby por su apoyo y sacrificios al tener que enfrentar muchas de sus situaciones y momentos de sus tempranas vidas sin mi presencia por lo que les pido su comprensión.

Ramón Bertel Palencia

---

## Resumen.

El estudio de los llamados materiales bidimensionales ( $2D$ ) es un tema destacado, debido a su gran versatilidad en el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos. Por ejemplo, el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) se destaca por sus potenciales aplicaciones en electrónica, opto-electrónica y celdas fotovoltaicas. Las propiedades opto-electrónicas del  $MoS_2$  pueden ajustarse cambiando su geometría, dopando la nanoestructura o aplicando campos externos. De todos los posibles alótropos del  $MoS_2$ , los puntos cuánticos ( $QDs$ ), que son sistemas donde los electrones están confinados en todas las direcciones, han sido ampliamente estudiados por sus potencialidades como: fotocatalizadores, sensores de gas o materiales activos en celdas solares. Motivados por lo anterior y la posibilidad de modular las propiedades físicas de  $QDs$  de  $MoS_2$ , en esta tesis empleando cálculos de primeros principios se determinan las propiedades opto-electrónicas de  $QDs$  de  $MoS_2$ , considerando los efectos de la forma y el tamaño en el espectro de energía y la respuesta óptica. Contrario a los resultados de tight-binding sobre  $QDs$  de  $MoS_2$  publicados anteriormente, nuestro cálculo para las estructuras pasivadas con hidrógeno muestra que la orientación del espín afecta el espectro energético debido a los estados de los bordes, característica que es evaluada a través de la densidad local de estados ( $LDOS$ ) del  $HOMO$  y  $LUMO$ . Adicionalmente, se evaluaron el índice de refracción estático y la función de pérdida de energía. Los resultados obtenidos muestran, que los  $QDs$  de  $MoS_2$  tienen naturaleza semiconductor y magnética, para ciertos tamaños de  $QDs$ , mientras que para  $QDs$  más grandes los sistemas muestran una tendencia a metalizarse, dependiendo de su forma y tamaño, aunque el intervalo de energía prohibida (gap) es significativamente menor que en el caso de la mono-capa de  $MoS_2$ . Como caso especial para el  $QD$  triangular  $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ , se encontró que la respuesta óptica de baja energía es muy fuerte lo que se observa como un incremento significativo del índice de refracción estático, desviándose de la tendencia seguida por los otros  $QDs$ .

Palabras claves: Punto cuántico,  $MoS_2$ , propiedades opto-electrónicas, densidad de esta-

---

dos *DOS*, niveles de energía.

---

**Abstract.**

The two-dimensional materials ( $2D$ ) is studied widely, due to its great versatility in the development of new opto-electronics devices. For example, molybdenum disulfide ( $MoS_2$ ) stands out for its potential application in electronics, opto-electronics and photovoltaic cells. The opto-electronic properties of  $MoS_2$  can adjust to changing their geometry, doping the nanostructure or applying external fields. Out of all the possible  $MoS_2$  allotropes, the quantum dots ( $QDs$ ), which are systems where the electrons are confined in all directions, have been widely studied for their potentialities like photocatalysts, gas sensors, or active materials in solar cells. Motivated by the reasons previously mentioned, and the possibility of modulating the physical properties of the  $QDs$  of  $MoS_2$ , this thesis employs calculus of first principles to determine the opto-electronic properties of  $QDs$  of  $MoS_2$ , considering the effects of the shape and size of the energy spectrum and the optical response. Contrary to the results of the tight-binding regarding the  $QDs$  of  $MoS_2$  previously published, our calculations for the passivated structure with Hydrogen shows that the orientation of the spin affects the energy spectrum due to the states of the borders, characteristic that is evaluated through the density of local states ( $LDOS$ ) of the  $HOMO$  and  $LUMO$ . Additionally, the index of static refraction was evaluated as well as the function of the loss of energy. The results obtained show that the  $QDs$  of  $MoS_2$ , have a semiconductor and magnetic nature, for certain sizes of  $QDs$ , while for larger  $QDs$  the systems show a tendency to metallize, depending on their shape and size, even though the interval of prohibited energy (gap) is significantly less than in the case of the monolayer for the triangular  $QD$  of  $MoS_2$ . As a special case, in the  $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$  found that the optic response of low energy was very strong observed as a significant increment in the static refraction index, deviating from the followed tendencies of the other  $QDs$ .

Key words: Quantum dots,  $MoS_2$ , opto-electronic properties,  $DOS$  state density, energy levels.



<b>1</b>	<b>Introducción.</b>	<b>11</b>
1.1	Sistemas Bidimensionales. . . . .	11
1.2	Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ . . . . .	14
1.2.1	Síntesis. . . . .	14
1.2.2	Aplicaciones. . . . .	15
1.2.3	Propiedades opto-electrónicas. . . . .	15
<b>2</b>	<b>Introducción a la Teoría del Funcional de Densidad.</b>	<b>18</b>
2.1	La Ecuación de Schrödinger de Muchos Cuerpos. . . . .	19
2.2	Aproximaciones Asociadas a la Ecuación de Schrödinger de Muchos Cuerpos.	20
2.2.1	Aproximación de núcleos fijos. . . . .	20
2.2.2	Aproximación de electrones independientes. . . . .	21
2.2.3	Aproximación de campo medio. . . . .	23
2.2.4	Ecuaciones de Hartree–Fock. . . . .	25

2.3	Teoría del Funcional de Densidad, <i>DFT</i> . . . . .	27
2.3.1	Energía total del estado electrónico fundamental. . . . .	28
2.3.2	Ecuaciones de Kohn-Sham. . . . .	29
2.3.3	Aproximación de densidad local. . . . .	30
2.3.4	Cálculo autoconsistente. . . . .	34
2.4	Otras Aproximaciones. . . . .	35
<b>3</b>	<b>Propiedades Opto-electrónicas de Puntos Cuánticos de <math>MoS_2</math>.</b>	<b>39</b>
3.1	Metodología Computacional. . . . .	40
3.1.1	Características del paquete SIESTA. . . . .	40
3.1.2	Detalles del cálculo computacional. . . . .	41
3.2	Construcción Geométrica de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ . . . . .	42
3.3	Estructura Electrónica de Puntos Cuánticos <i>2D</i> de $MoS_2$ . . . . .	45
3.4	Propiedades ópticas de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Conclusiones y Perspectivas.</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>

---

## Índice de figuras

---

1.1. Esquema para la celda unitaria y monocapa 2D del $MoS_2$ . (a) vista lateral correspondiente al volumen de $MoS_2$ , (b) celda unitaria de la monocapa 2D y (c) vista lateral de la monocapa 2D. . . . .	13
2.1. Diagrama del proceso autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. . . . .	34
3.1. Esquema para construir los puntos cuánticos de $MoS_2$ . . . . .	42
3.2. Puntos cuánticos triangulares y hexagonales, obtenidos para el estudio. . . .	44
3.3. Niveles de energías para puntos cuánticos triangulares de $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín arriba (línea negra) y espín abajo (línea roja). La franja gris superpuesta, corresponde a la brecha prohibida ( $1,79 eV$ ) de la monocapa 2D del $MoS_2$ Calculada por <i>DFT</i> . . . . .	48
3.4. Niveles de energías para puntos cuánticos triangulares de $MoS_2$ . Se consideraron cuatro tamaños más grandes y las dos componentes de espín. . . . .	49

3.5. Niveles de energías para los puntos cuánticos hexagonales de $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, spin arriba (línea negra) y espín abajo (línea roja). La franja gris superpuesta, corresponde a la brecha prohibida ( $1,79 eV$ ) de la monocapa $2D$ del $MoS_2$ Calculada por $DFT$ . . . . .	50
3.6. Densidad de estados total para puntos cuánticos triangulares de $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín arriba (línea negra) y espín abajo (línea roja). . . . .	51
3.7. Densidad de estados total para puntos cuánticos hexagonales de $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja). . . . .	52
3.8. Densidad de estados local para $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ , HOMO y LUMO se muestran para los componentes de espín hacia arriba y abajo, la isosuperficie se tomó con el mismo valor para todos los casos. . . . .	53
3.9. Parte real de la función dielectrica para los $QDs$ de $MoS_2$ triangulares y hexagonales. Son considerados cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja) en las direcciones $X$ e $Y$ . . . . .	56
3.10. Parte imaginaria de la función dielectrica para los $QDs$ de $MoS_2$ triangulares y hexagonales. Se consideran cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja) en las direcciones $X$ e $Y$ . Se a superpuesto la respuesta del $MoS_2$ en monocapa . . . . .	57
3.11. Índice de refracción de puntos cuánticos $MoS_2$ triangulares y hexagonales para $e = 0$ , se consideran cinco tamaños de puntos cuánticos. La línea negra es para la componente de espín-arriba y la línea roja es para espín-abajo. . . . .	58

3.12. Se considera la pérdida de energía de puntos cuánticos  $MoS_2$  triangulares y hexagonales, diferentes tamaños de puntos cuántico. La línea negra es para la componente de espín hacia arriba y la línea de puntos roja es para la del espín hacia abajo. . . . . 60

### 1.1. Sistemas Bidimensionales.

Los materiales bidimensionales ( $2D$ ), presentan propiedades únicas e importantes en comparación con el material en volumen [1]. Por ejemplo, el grafeno que es una lámina bidimensional formada solo por átomos de carbono, tiene una superficie específica muy alta ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [2], una absorción del 2,3% en el espectro de luz visible y una buena movilidad electrónica [3]. En general, los materiales en monocapas  $2D$  al ser ultradelgados (entre una a escasas capas atómicas), poseen una gran variedad de propiedades físico-químicas: Desde semiconductores a superconductores de electricidad, aislantes, así como permeables y otros impermeables [3]. Lo anterior, hace que los materiales  $2D$  sean excelentes candidatos para: El desarrollo de dispositivos opto-electrónicos altamente transparentes y flexibles [3], el desarrollo de catalizadores [4, 5], el almacenamiento y conversión de energía [6, 7] y nuevas tecnologías de detección [8, 9]. Además, la naturaleza ultradelgada de los materiales  $2D$

proporciona una gran superficie específica, la cual es importante para fabricar electrodos de baterías, pantallas táctiles, celdas solares, y dispositivos de electrónica digital [10].

De todas las posibles nanoestructuras  $2D$ , los dicalcogenuros de metales de transición ( $TMDC$ )  $2D$  tipo grafeno, del grupo de la tabla periódica  $VIB$  ( $MX_2$  :  $M = Mo, W, X = S, Se, T$ ) han despertado un gran interés en investigaciones científicas, dado que en los metales de transición los orbitales  $d$  se encuentran semillenos, lo que permite que la estructura de banda del material pueda ser modulada para obtener propiedades interesantes, en cuanto a su densidad de carga, al magnetismo, la conductividad y a la superconductividad [11]. Entre los  $TMDC$ , el disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) es uno de los más típicos. El  $MoS_2$ , como mineral molibdenita, ha sido uno de los  $TMDC$  más estudiados [12], ya que este material en volumen es diamagnético con una banda prohibida indirecta de  $1,2 eV$ , mientras que  $2D$  presenta una banda directa de  $1,8 eV$  [11] y por su excelente movilidad de portadores a temperatura ambiente [13, 14, 15]. Su estabilidad planar y flexibilidad mecánica lo convierten en un candidato prometedor para la fabricación de diferentes alótropos de  $MoS_2$  [13, 16].

El  $MoS_2$  es un excelente candidato para el desarrollo de aplicaciones en: reacciones electroquímicas [17, 18], fotoelectroquímicas para la producción de hidrógeno [19, 20], y supercapacitores [21, 22]. El  $MoS_2$ , en su forma natural como mineral molibdenita presenta estructura hexagonal laminar similar al grafeno, como se muestra en la Figura 1.1. Su celda unitaria consta de tres átomos, un átomo de molibdeno intercalado entre dos átomos de azufre ( $S - Mo - S$ ), al replicarla se forma un arreglo cuasi-tridimensional (Ver Figura 1.1 (c)).

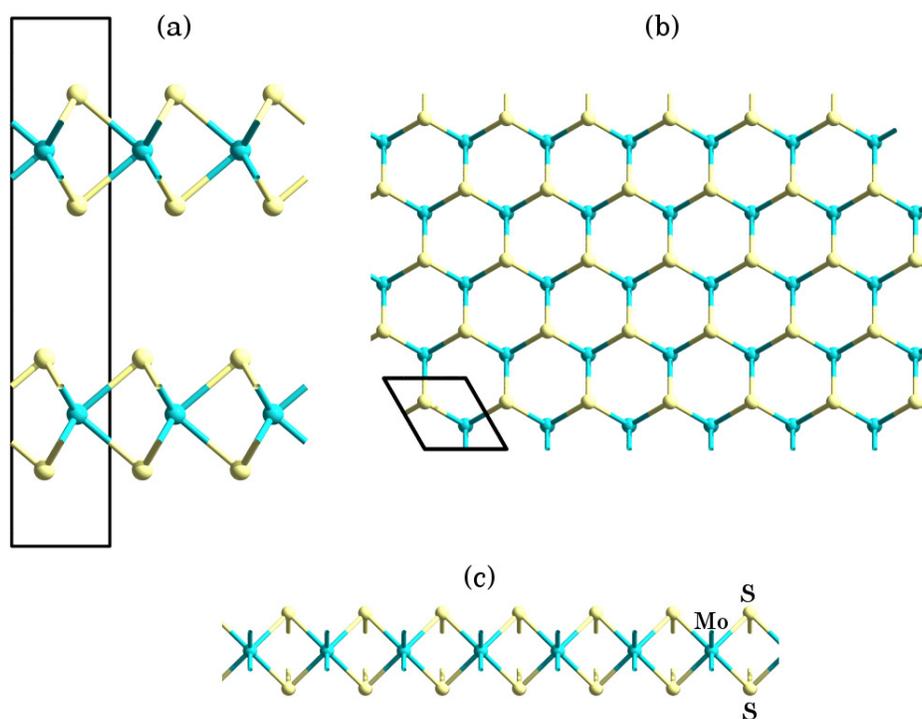


Figura 1.1: Esquema para la celda unitaria y monocapa 2D del  $MoS_2$ . (a) vista lateral correspondiente al volumen de  $MoS_2$ , (b) celda unitaria de la monocapa 2D y (c) vista lateral de la monocapa 2D.

Debido a las débiles interacciones de van der Waals entre las capas de átomos de azufre, el  $MoS_2$  puede ser fácilmente exfoliado resultando en capas delgadas (ver Figura 1.1(b)), las cuales conservan su estabilidad estructural formando un sistema bidimensional [23, 24].

Diversos alótropos del  $MoS_2$  han sido estudiados: Fullerenos [25, 26]; nanotubos [27]; películas [28, 29]; hojuelas [30, 31, 32] y puntos cuánticos de  $MoS_2$ , observados experimentalmente [33].

Entre los alótropos del  $MoS_2$ , los puntos cuánticos (tamaños laterales  $< 20nm$ ) se han destacado por sus posibilidades en el desarrollo de dispositivos opto-electrónicos, además la gran semejanza estructural del  $MoS_2$  bidimensional con el grafeno y la complejidad de incorporar grafeno a la industria electrónica, ha motivado la exploración de otras alternativas

como lo son los puntos cuánticos (*QDs*) de  $MoS_2$  (*Quantum Dots, QD*). Dada la novedad de los *QDs 2D* de  $MoS_2$ , el estudio de sus propiedades físicas es un campo de investigación abierto y prominente para el desarrollo de nuevos materiales.

Un punto cuántico se obtiene cuando un material es reducido a escala nanométrica hasta un grado tal que su dimensión estructural es comparable o inferior a la de su función de ondas electrónicas, produciéndose confinamiento cuántico [34]. En este contexto, reducir una lámina al tamaño del nanómetro la transforma en un *QD*. La simple reducción a tamaños del orden del nanómetro, produce una multitud de fenomenología, principalmente asociada al fuerte confinamiento cuántico y la discretización de la energía, que permite la manipulación de parámetros ópticos como son la emisión y la absorción con tan sólo la modulación del tamaño de los *QDs*, generando sus potenciales usos en innumerables aplicaciones tales como láseres, tecnología *LED* y *QLED* mejorando la calidad de imagen y precisión de color, sensores y biosensores, dispositivos de telecomunicaciones, celdas solares, entre otros [35].

## 1.2. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones de Puntos

### Cuánticos de $MoS_2$ .

#### 1.2.1. Síntesis.

En general las nanoestructuras *2D* se pueden sintetizar por una variedad de métodos sintéticos que incluyen: La exfoliación mecánica [36, 37], la síntesis química húmeda [38, 39], la deposición química en fase vapor (*CVD*) [40, 41], la exfoliación en fase líquida [42, 43, 44], la exfoliación por intercalación iónica [45, 46] y la exfoliación por intercambio de aniones [47, 48]. Para el caso de puntos cuánticos existen muchas técnicas de fabricación, constituyéndose en un factor crucial según las aplicaciones a que esté orientado, siendo actualmente la síntesis química por métodos húmedos (puntos cuánticos coloidales), una

de las más populares, debido a su fácil implementación, el amplio rango de materiales y tamaños que es posible obtener, así como de una gran eficiencia en cuanto a calidad y cantidad de material del que se puede llegar a disponer [35]. También se han obtenido *QDs* de  $MoS_2$ , a través de la técnica de exfoliación líquida en solventes orgánicos [33].

### 1.2.2. Aplicaciones.

En forma general, con los *QDs* de  $MoS_2$ , se han explorado aplicaciones tales como: La conversión y almacenamiento de energía, catálisis por sus usos como electrodo con excelentes actividades electrocatalíticas y sensores de detección [49, 50].

Algunos trabajos han estado orientados a las posibilidades de fabricación de estos *QDs*, como es el caso de *QDs* de  $MoS_2$  con luminiscencia azul homogénea, utilizando el método de intercalación de litio a partir de nanopartículas de  $MoS_2$ , verificando la doble función de estos *QDs*, como donador y aceptor [51]. En este mismo sentido se cuenta con el estudio sobre una ruta hidrotérmica ascendente para la síntesis de *QDs* fotoluminiscentes de  $MoS_2$  mediante el uso de molibdato sódico y cisteína como precursores. Luego de su análisis por varias técnicas de caracterización, los *QDs* de  $MoS_2$  obtenidos se usaron como sondas fotoluminiscentes para construir un sensor con la finalidad de detectar 2,4,6-trinitrofenol (*TNP*). El sensor mostró una alta sensibilidad hacia el *TNP* sobre otros compuestos estructuralmente similares como el 2,4,6-trinitrotolueno, p-clorofenol y fenol. El sensor se aplicó con éxito en pruebas para la detección de *TNP* en muestras de agua y papel [52].

### 1.2.3. Propiedades opto-electrónicas.

En comparación con sus formas *2D* nativas, los puntos cuánticos, ofrecen una relación superficie-volumen aún mayor, una mejor solubilidad en disolventes acuosos y no acuosos, una mayor compatibilidad fisico-química [53], una mejor capacidad de hibridación con otros nanomateriales con más funcionalidad y facilidad para doparse. Tal es el caso de la hoja

de grafeno  $2D$  cuando sus dimensiones se reducen hasta formar un punto cuántico de grafeno ( $GQD$ ), comienza a emitir fluorescencia. Además de servir como fluoróforos, los  $GQDs$  también han demostrado ventajas únicas en otras aplicaciones, particularmente en el almacenamiento y la conversión de energía [54, 55]. Los  $GQDs$  han agregado una nueva dimensión a la investigación del grafeno y han estimulado una gran expectativa sobre las potencialidades de los  $QDs$  derivados de otros materiales  $2D$ .

En trabajos previos los efectos de la morfología de  $QDs$  de  $MoS_2$  sobre sus propiedades físicas han sido reportados. Por ejemplo, las propiedades electrónicas de  $QDs$  de  $MoS_2$  triangulares y hexagonales, usando la aproximación tight-binding ( $TB$ ), en el que los orbitales  $d$  del  $Mo$  juegan un papel principal, han mostrado que los estados de borde son relevantes para la correcta descripción de su espectro de energías [56]. Por otro lado, empleando cálculos de primeros principios, se han analizado la geometría, la energía y las propiedades electrónicas de un  $QD$  triangular de  $MoS_2$ , determinando que los efectos de la pasivación de los bordes de los  $QDs$  compuestos por átomos de  $S$  es importante para atenuar los enlaces libres y afecta el espectro de energías obtenido [57]. Los estados de borde en  $QDs$  triangulares de  $MoS_2$  también han sido estudiados por medio de un modelo de bandas  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  [58]. En forma similar, cálculos de primeros principios han resaltado la importancia de los estados de borde y la forma en que inducen diferentes comportamientos magnéticos [59].

En este sentido, se buscan formas alternativas de modular las propiedades físico-químicas en función de algunas variantes en la estructura geométrica y dimensional de los  $QDs$  de  $MoS_2$ . La posibilidad de modificar la energía del gap a través de las variaciones de la forma y el tamaño de  $QDs$  de  $MoS_2$ , podría jugar un importante papel en el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos. Por lo tanto, es necesario entender: Qué cambios inducirían los efectos morfológicos en  $QDs$   $2D$  de  $MoS_2$  en sus propiedades opto-electrónicas, para lo cual se propone como objetivo principal: Evaluar las propiedades opto-electrónicas de  $QDs$

de  $MoS_2$   $2D$  a través de cálculos de primeros principios y como objetivos específicos: Obtener los espectros de energía y absorción óptica y analizar su dependencia en la geometría de los sistemas de  $QDs$  estudiados

---

### Introducción a la Teoría del Funcional de Densidad.

---

En este capítulo se presenta una descripción de los desarrollos teóricos más relevantes dentro de la teoría del funcional de densidad. Se realiza una síntesis del desarrollo de la ecuación de Schrödinger de un sistema de muchos cuerpos junto con las diferentes aproximaciones necesarias para formalizar la Teoría del Funcional de Densidad (*DFT*). Toda la exposición se centra y engrana de tal manera que constituya el soporte teórico de este trabajo. Una exposición detallada sobre esta teoría puede ser estudiada, de forma amplia, en el libro: «**Materials Modelling Using Density Functional Theory**» del Autor Feliciano Giustino [60]. En la actualidad la teoría del funcional de densidad, nos permite modelar materiales a partir de primeros principios basados en la mecánica cuántica, con la finalidad de predecir sus propiedades físicas y químicas.

## 2.1. La Ecuación de Schrödinger de Muchos Cuerpos.

Un material es una colección de electrones y núcleos interactuantes. La interacción entre cada par de partículas cargadas en el material, están asociadas a las interacciones repulsivas y atractivas de Coulomb. En un sistema de muchos cuerpos sus propiedades físico-químicas pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger correspondiente. En el caso de estados estacionarios (potencial independiente del tiempo), la ecuación en unidades atómicas tiene la forma:

$$\begin{aligned} & \left[ - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E_T \Psi \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde los dos primeros términos de la ecuación corresponden a la energía cinética de los electrones y de los núcleos respectivamente, los demás términos corresponden a las interacciones; electron-núcleo, electron-electron y núcleo-núcleo respectivamente.  $E_T$  representa la energía total del sistema en el estado cuántico asociado a la función de onda de muchos cuerpos  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ , donde los  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_I$  corresponden a las coordenadas espacial de cada uno de los  $N$  electrones y los  $M$  núcleos respectivamente.

La ecuación 2.1 es la herramienta básica, para estudiar el comportamiento de los materiales en equilibrio. No se ha incluido la dependencia temporal, la interacción con campos electromagnéticos externos y algunas correcciones que surgen de la teoría de la relatividad.

La carencia de parámetros empíricos en la ecuación 2.1 hace que este tipo de estudios se le llame **Aproximación de primeros principios**. Es evidente que los únicos parámetros externos necesarios son las masas y números atómicos,  $M_I$  y  $Z_I$ , respectivamente.

La solución de la ecuación 2.1 determina las propiedades de los materiales en equilibrio,

desde propiedades elásticas hasta entalpías de formación, propiedades térmicas y diagramas de fase. El problema es que la solución de la ecuación 2.1 para todos los sistemas, excepto los más simples (por ejemplo, moléculas pequeñas), es muy desafiante y en la mayoría de los casos es prácticamente imposible.

Para abordar el problema de muchos cuerpos, se han desarrollado una serie de aproximaciones específicas para enfrentar las dificultades existentes, dada la gran complejidad de interacciones y correlaciones entre las partículas cuánticas.

## **2.2. Aproximaciones Asociadas a la Ecuación de Schrödinger de Muchos Cuerpos.**

Para resolver la ecuación 2.1 se puede aplicar un método de diferencias finitas, discretizando el espacio en una malla uniforme de puntos, transformando el problema en un sistema lineal de ecuaciones. Sin embargo en el caso de un material, esto implicaría la solución de un sistema del orden de  $10^{23}$  ecuaciones acopladas, lo cual hace inviable tal estrategia de solución. Por lo anterior, el camino para resolver el problema de muchos cuerpos, es tratar de transformar la ecuación 2.1 en un problema más simple que se pueda resolver computacionalmente. Para esto se han desarrollado un conjunto de aproximaciones basadas en el comportamiento de los materiales a nivel atómico.

### **2.2.1. Aproximación de núcleos fijos.**

La espectroscopia de rayos  $X$  permite establecer que los núcleos en un sólido permanecen casi inmóviles, adicionalmente estos tienen mayor masa comparada con la de los electrones. Por lo tanto, se puede suponer que los electrones son las únicas partículas móviles en el sistema (escenario probable).

Bajo esta suposición, el término de energía cinética asociado a los núcleos en la ecuación

2.1 puede despreciarse y la repulsión de Coulomb entre los núcleos se convierte en una constante, las  $\mathbf{R}_I$ , se considerarían parámetros externos, por lo que la función de onda  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  dependería únicamente de las coordenadas electrónicas. Por lo anterior, el potencial de Coulomb de los núcleos experimentado por los electrones, es un potencial fijo, de tal manera que se puede considerar:

$$E = E_T - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.2)$$

y

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.3)$$

Las coordenadas de los núcleos desaparecen completamente de la ecuación 2.1, transformándola en:

$$\left[ - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.4)$$

Esta es la ecuación fundamental en la teoría de *la estructura electrónica*.

### 2.2.2. Aproximación de electrones independientes.

En la ecuación 2.4, el único término que complica la solución es el correspondiente a la interacción entre los electrones. Si se supone que esta interacción es débil, el término que describe la repulsión de Coulomb entre los electrones se podría eliminar de la ecuación 2.4, obteniéndose:

$$\left[ - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) \right] \Psi = E\Psi. \quad (2.5)$$

Esta ecuación se puede reescribir como la suma de los Hamiltonianos de electrones inde-

pendientes tal que:

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i)\Psi = E\Psi, \quad (2.6)$$

Por lo tanto, la función de onda del sistema se puede expresar cómo:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N), \quad (2.7)$$

dónde las funciones de onda  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$  son las soluciones a la ecuación de Schrödinger para un solo electrón:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

Con estas suposiciones, la energía del sistema resulta:

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N. \quad (2.9)$$

A pesar de la practicidad para resolver el problema de muchos cuerpos, a través de la aproximación de electrones independientes, esta presenta dos dificultades: La función de onda,  $\Psi$ , debe obedecer al principio de exclusión de Pauli, es decir debe cambiar de signo al intercambio de dos electrones (anti-simetría). En general, la función 2.7 no obedece a esta regla. Por otra parte, el término de Coulomb eliminado de la ecuación 2.4 es en realidad de la misma magnitud que los otros términos, y por lo tanto no se puede ignorar.

Una propuesta para que la función de onda satisfaga el principio de exclusión, es una representación matricial de la función de onda anti-simétrica, usando el determinante matricial de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Sin embargo el problema de introducir la interacción entre los electrones no queda resuelto y es necesario introducirlo por medio de otras aproximaciones.

### 2.2.3. Aproximación de campo medio.

Se supone que los electrones en un material se distribuyen formando «una nube» electrónica, caracterizada por la distribución electrónica de carga  $n(\mathbf{r})$ , que esta relacionada con la probabilidad de encontrar cualquier electrón en la posición  $\mathbf{r}$  (independientemente de su **etiqueta**). La probabilidad  $P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r})$  de encontrar el primer electrón en  $\mathbf{r}$ , mientras que los otros electrones pueden estar en cualquier lugar, es la combinación de todas las configuraciones donde  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ , abarcando todo el volumen del material se tiene:

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.11)$$

Dado lo anterior, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en la posición  $\mathbf{r}$ , es decir, la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$ , es entonces:

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Por la indistinguibilidad de los electrones en la mecánica cuántica y sustituyendo cada término en el lado derecho de la ecuación 2.12 por la ecuación 2.11, la ecuación 2.12 se

transforma en:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.13)$$

La normalización de la función de onda  $\Psi$  es:

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1. \quad (2.14)$$

Remplazando esta condición en la ecuación 2.13 e integrando la densidad de carga electrónica en todo el material se obtiene precisamente, la cantidad de electrones,  $N$ :

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.15)$$

por lo tanto se puede decir que  $n(\mathbf{r})$  representa la densidad electrónica.

Basados en la mecánica clásica se puede proponer que esta densidad electrónica es equivalente a una distribución de carga,  $n(\mathbf{r})$ , que a la vez generará un potencial electrostático  $\varphi(\mathbf{r})$ . Este potencial se puede determinar, a través de la ecuación de Poisson [61] y de esta forma la densidad electrónica produce el llamado **potencial de Hartree**  $V_H(\mathbf{r})$ , dado por:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

La solución formal de ésta ecuación es:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.17)$$

Lo anterior significa que cada elemento de volumen  $d\mathbf{r}'$  tiene una carga  $dQ = -n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$  que genera un potencial de Coulomb en el punto  $\mathbf{r}$  dado por  $dQ/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . Como cada electrón en nuestro sistema experimenta el potencial de Hartree, a la ecuación 2.8 se le adiciona este

potencial, resultando:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.19)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

El precio a pagar por esta simplificación es que las soluciones  $\phi_i$  de la ecuación 2.18 están acopladas a través de la densidad,  $n(\mathbf{r})$ , mediante las ecuaciones 2.19 y 2.20, y deben ser resueltas utilizando métodos numéricos iterativos.

Esta aproximación sería muy buena si los electrones fueran partículas clásicas. Sin embargo, ésta aproximación no es lo suficientemente precisa para un estudio cuantitativo de materiales a escala atómica. Por lo tanto, es necesario agregar las componentes cuánticas que no se han tenido en cuenta, hasta el momento.

#### 2.2.4. Ecuaciones de Hartree–Fock.

Una manera de mejorar la aproximación de Hartree consiste en incluir el carácter cuántico de las partículas a través del determinante de Slater. Con esta suposición y aplicando el *principio variacional* para obtener la energía más baja del estado cuántico  $\Psi$ , se minimiza la energía  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , con respecto a las variaciones de las funciones  $\phi_i$  con las que se construye el determinante de Slater y junto con el requerimiento de que estas funciones sean ortonormales, se obtienen las denominadas ecuaciones de Hartree-Fock [62]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.22)$$

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Comparando con las ecuaciones 2.18-2.20 se aprecia un nuevo potencial  $V_X$  el cual es de la forma:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.24)$$

el índice ' $j$ ' cubre los estados ocupados para una sola partícula.

Estas ecuaciones de Hartree-Fock permiten pasar de los *electrones clásicos* en la aproximación del campo medio de la sección 2.2.3 a los *electrones cuánticos*, pero se introduce el potencial no local  $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en las ecuaciones de una sola partícula, como se muestra en la ecuación 2.21, complicando la solución práctica de las ecuaciones de Hartree-Fock. Físicamente, el potencial  $V_X$  (**potencial de intercambio de Fock**) surge del principio de exclusión de Pauli, evitando que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico.

A pesar de lo anterior, el carácter cuántico del sistema se ha considerado solo parcialmente ya que, al introducir la interacción electrónica por medio de una aproximación clásica, se pierde gran parte de la información del sistema. Para solucionar este problema, una propuesta consiste en agregar a la ecuación 2.21 un potencial  $V_c(\mathbf{r})$  que incluya la información perdida sobre como interactúan los electrones cuánticamente. En general, este potencial  $V_c(\mathbf{r})$  recibe el nombre de potencial de correlación.

Al reunir todos los componentes discutidos hasta ahora, se llega a la siguiente ecuación para una sola partícula:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

donde el potencial de los núcleos  $V_n$  todavía está dado por la ecuación 2.3 y el potencial de Hartree  $V_H$  viene dado por las ecuaciones 2.19 y 2.20. Los otros potenciales  $V_x(\mathbf{r})$  y  $V_c(\mathbf{r})$  no están especificados y se aproximan para eliminar la naturaleza no local del potencial de intercambio. La forma exacta de estos potenciales no es conocida hoy en día; sin embargo, se han desarrollado aproximaciones prácticas que permiten emplear la ecuación 2.25 para el cálculo de la estructura electrónica de materiales. Las ecuaciones 2.25 se llaman ecuaciones de Kohn-Sham y son fundamentales para el uso práctico de la Teoría del Funcional de Densidad.

### 2.3. Teoría del Funcional de Densidad, *DFT*.

Hasta el momento el problema de determinar los estados cuánticos de un sistema con  $N$  electrones es extremadamente complejo porque involucra  $3N$  coordenadas cartesianas en la función de onda de muchos cuerpos,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Con la aproximación de electrones independientes se ha podido, simplificar la descripción del sistema utilizando la representación matricial de Slater con funciones de onda para una sola partícula,  $\phi_i(\mathbf{r})$ , en lugar de la función de onda  $\Psi$ .

La Teoría del Funcional de Densidad (*DFT*), es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica. Esta se basa en los teoremas de Hohenberg-Kohn y permite mapear el problema de muchos cuerpos a un problema de partículas independientes, donde las interacciones electrónicas se asumen a través de una cantidad escalar de sólo tres variables espaciales en un entorno de núcleos fijos.

### 2.3.1. Energía total del estado electrónico fundamental.

Cualquier cambio en la energía total de un sistema de muchos cuerpos ( $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ ) estará asociado a cambios en la función de onda del sistema,  $\Psi$ . Lo que es expresado diciendo que  $E$  es un funcional de  $\Psi$ , es decir, un funcional toma una función y la convierte en un número ( $\mathcal{F}[\Psi] \rightarrow E$ ).

El teorema principal de *DFT* es el que establece que si  $E$  es la energía más baja posible del sistema (la energía del estado fundamental), entonces  $E$  es un funcional solo de la densidad de electrones:

$$E = F[n]. \quad (2.26)$$

Observe que la energía del estado fundamental depende solo de  $n(\mathbf{r})$ , función de tres (3) variables únicamente, mientras la energía de cualquier estado cuántico es una función de,  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , con  $3N$  variables [63]. Por lo anterior, todo lo que se necesita para calcular la energía total  $E$ , en el estado fundamental, es la densidad de electrones,  $n(\mathbf{r})$ .

Lo anterior es lo que se conoce como teorema de Hohenberg-Kohn[63]. La prueba de este teorema, se basa en las siguientes premisas:

1. En el estado fundamental, la densidad electrónica determina únicamente el potencial externo de los núcleos,  $V_n$ , en la ecuación 2.21:  $n \rightarrow V_n$ .
2. En cualquier estado cuántico, el potencial externo,  $V_n$ , determina de manera única la función de onda de muchos cuerpos:  $V_n \rightarrow \Psi$ . Un cambio de posición de los núcleos, proporciona una función de onda de muchos cuerpos diferente.
3. En cualquier estado cuántico, la energía total,  $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , es un funcional de la función de onda de muchos cuerpos a través de la ecuación:  $\Psi \xrightarrow{\mathcal{F}} E$ .

La forma exacta del funcional de la energía se desconoce, sin embargo desde los trabajos

originales de Hohenberg y Kohn [63, 64], se han desarrollado aproximaciones que permiten el uso práctico de la teoría del funcional de la densidad. Una de estas aproximaciones son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham.

### 2.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham.

La idea de Kohn y Sham [64] fue reescribir el funcional de la energía total como la suma de los términos implícitos en la energía cinética y de Coulomb dentro de la ecuación 2.25 de electrones independientes, más un término adicional que contendrá toda la información que se pierde al dividir el funcional, este término se conoce como la energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ ), de tal manera que, el funcional de la energía toma la forma:

$$\begin{aligned}
 E &= F[n] \\
 &= \int n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})\frac{\nabla^2}{2}\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \\
 &\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n].
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

La ecuación 2.27 simplemente descompone el funcional de densidad desconocido,  $F$ , en la suma de contribuciones conocidas tomadas de la aproximación de electrones independientes, y una contribución desconocida, **la energía de intercambio y correlación**. La estrategia es recopilar todo lo que no se conoce en un solo término, con la esperanza que no resulte muy grande. Si se conociera la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[n]$ , entonces se puede calcular la energía total del sistema en su estado fundamental,  $E = F[n]$ , usando la densidad electrónica. La pregunta es, cómo determinar realmente la densidad de electrones?. Resulta que la densidad del estado fundamental,  $n_0$ , es precisamente la función que minimiza la energía total,  $E = F[n]$ . Esta propiedad recibe el nombre de **principio variacional de Hohenberg-Kohn** y puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n} \Big|_{n_0} = 0. \quad (2.28)$$

Esta propiedad es análoga al principio variacional que permitió escribir las ecuaciones de Hartree-Fock anteriormente. Como en ese caso, al afirmar que una derivada funcional debe ser cero se genera una ecuación para las funciones de onda,  $\phi_i(\mathbf{r})$ , que pueden ser usadas para construir la densidad, ecuación 2.22. De hecho, como se requiere que estas funciones de onda sean ortonormales (es decir, para satisfacer la ecuación:  $\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}$ ), entonces el principio variacional de Hohenberg-Kohn conduce a:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Los tres (3) primeros términos son idénticos a los de la ecuación 2.18 y el término adicional,  $V_{xc}$  (potencial de intercambio y correlación), viene dado por:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \Big|_{n(\mathbf{r})}. \quad (2.30)$$

Los desarrollos para obtener la ecuación 2.29 de la ecuación 2.28 se describen en el Apéndice B del libro de Feliciano Giustino [60]. El conjunto de ecuaciones 2.29 se denominan ecuaciones de Kohn-Sham. Este conjunto de ecuaciones constituye una herramienta importante para determinar las propiedades físico-químicas de materiales a partir de primeros principios de la mecánica cuántica.

### 2.3.3. Aproximación de densidad local.

Muchos han sido los esfuerzos, desde los orígenes de la teoría de Kohn-Sham, para desarrollar funcionales de intercambio y correlación precisos,  $E_{xc}[n]$ , con miras a resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Varios funcionales aproximados están disponibles en la actuali-

dad, uno de los primeros y más empleados, es el conocido como ***aproximación de densidad local*** para *DFT* [65, 66]. Para el gas de electrones homogéneo, es posible calcular la energía de intercambio y de correlación usando técnicas numéricas. Este sistema está estrechamente relacionado con el **gas de electrones libre**. La complicación adicional de este modelo con respecto al gas de electrón libre es que también se debe considerar la repulsión de Coulomb entre los electrones.

El modelo de gas de electrón libre supone que los electrones no interactúan entre sí, que el potencial debido a los núcleos es simplemente una constante (puede establecerse en cero por conveniencia) y que los  $N$  electrones están contenidos en una gran caja de volumen  $V$ . Bajo estas suposiciones, los estados propios y los valores propios en unidades de Hartree están dados por:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad y \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2}. \quad (2.31)$$

Estas soluciones representan ondas estacionarias con vectores de onda  $\mathbf{k}$ . El valor propio del estado más alto ocupado es la energía de Fermi,  $\epsilon_F$ , y el vector de onda correspondiente es el vector de onda de Fermi,  $\mathbf{k}_F$ , de modo que  $\epsilon_F = |\mathbf{k}_F|^2/2$ . La importante del modelo de gas de electrón libre es que todas sus propiedades físicas dependen de un solo parámetro, la densidad de electrones,  $n = N/V$ . Por ejemplo, el vector de onda de Fermi está relacionado con la densidad por:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.32)$$

La energía de intercambio,  $E_x$ , del gas de electrones se puede obtener a partir de la densidad de electrones usando la siguiente expresión (en unidades Hartree):

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V. \quad (2.33)$$

Este resultado, forma la base de la aproximación de densidad local para *DFT*.

En contraste con la energía de intercambio, para la energía de correlación del gas de electrones no se tiene una expresión analítica simple como la ecuación 2.33. No obstante, ha sido posible calcular la energía de correlación para este modelo resolviendo directamente la ecuación de Schrödinger de muchas partículas utilizando métodos numéricos estocásticos [65]. La energía de correlación del gas de electrones se puede extraer de los datos de Ceperley y Alder eliminando la cinética, las contribuciones de Hartree y de intercambio de las energías totales. Los datos calculados por Ceperley y Alder fueron luego parametrizados por Perdew y Zunger [66], obteniéndose una expresión para la energía de correlación en el caso de momento magnético nulo:

$$E_c = nV \cdot \begin{cases} 0,0311 \ln(r_s) - 0,0480 + 0,002 r_s \ln(r_s) - 0,0116 r_s & \text{si } r_s < 1, \\ \frac{-0,1423}{1 + 1,0529 \sqrt{r_s} + 0,3334 r_s} & \text{si } r_s \geq 1 \end{cases} . \quad (2.34)$$

Donde  $r_s$  es el radio de Wigner-Seitz, definido como radio promedio de la esfera ocupada por cada electrón:

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \quad (2.35)$$

Estas formas funcionales se obtienen a partir de las expansiones asintóticas exactas de la energía de correlación para  $r_s \rightarrow 0$  y  $r_s \rightarrow \infty$ , respectivamente.

En materiales reales, la densidad de electrones no es parecida en absoluto a la del gas de electrones homogéneo (*HEG*), pero se usa este modelo simple para describir la energía de intercambio y de correlación en regiones donde la densidad varía lentamente. Al disminuir el ancho de las regiones rectangulares a elementos infinitesimales de volumen, se vuelve natural asociar a cada elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  una densidad local  $n(r)$  en  $\mathbf{r}$ , similar al modelo de

gas de electrones homogéneo; de esta manera aportarían una energía de intercambio y correlación:

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

donde  $E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]$  se obtiene sumando la energía de intercambio y la energía de correlación de las ecuaciones 2.33 y 2.34 calculadas para la densidad  $n(\mathbf{r})$  en el punto  $\mathbf{r}$ . La energía de intercambio y correlación de todo el sistema se obtiene sumando las contribuciones individuales de cada elemento de volumen:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{HEG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

Por ejemplo, usando la ecuación 2.33, se puede calcular la energía de intercambio de todo el sistema como:

$$E_x = \int_V dE_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

La expresión correspondiente para la energía de correlación basada en la ecuación 2.34 es un poco más complicada; sin embargo, el concepto subyacente sigue siendo el mismo. La aproximación definida por la ecuación 2.36 se conoce como **aproximación de densidad local** para *DFT* (abreviada como *LDA*). Esta idea de usar la densidad local de electrones para **mapear** un sistema real en un modelo de gas de electrones homogéneo, es más antigua que la misma *DFT* (Thomas, [67]; Fermi, [68]; Dirac, [69]; Slater, [70]).

La disponibilidad de una aproximación práctica para la energía de intercambio y correlación, obtenida por la *LDA* en la ecuación 2.36, permite obtener el ingrediente final para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, concretamente el potencial de intercambio correlación. De hecho, dada la  $E_{xc}[n]$  por *LDA*, en la ecuación 2.36, se puede obtener  $V_{xc}$  usando

la derivada funcional en la ecuación 2.30, tal resultado para la interacción de intercambio tiene la siguiente expresión:

$$V_x(\mathbf{r}) = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Es claro que el potencial de intercambio en el punto  $\mathbf{r}$ , depende exclusivamente de la densidad  $n(\mathbf{r})$  en el mismo punto (densidad local). La expresión para el potencial de correlación es un poco más complicada, pero también en ese caso solo se necesita la densidad local.

### 2.3.4. Cálculo autoconsistente.

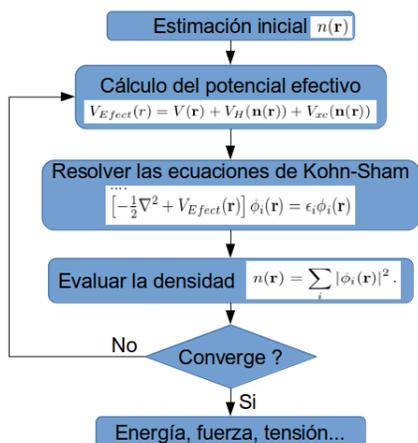


Figura 2.1: Diagrama del proceso autoconsistente para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

En las secciones 2.3.1 a la 2.3.3 se presentaron los conceptos básicos de la *DFT* y las ecuaciones de Kohn-Sham, tal estructura teórica puede usarse para calcular la energía total,  $E$ , y la densidad de electrones,  $n(\mathbf{r})$ , de los materiales en su estado fundamental. Las preguntas que quedan por responder ahora son: Cómo resolver las ecuaciones de Kohn-Sham?, cómo calcular la energía total?.

El procedimiento para obtener las solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, debe hacerse de forma autoconsistente, dada la dependencia entre las funciones de onda de partícula independiente y la densidad electrónica. La **autoconsistencia** significa que, si se rempazan las soluciones  $\phi_i$  dentro de la ecuación 2.22 para calcular la densidad, se puede determinar el correspondiente potencial  $V_{Efec} = V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$  en la ecuación 2.29, y resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 2.29), luego se puede encontrar como solución, las funciones  $\phi_i$  con las cuales se inicia nuevamente el ciclo de iteración. Este proceso se ilustra en la Figura 2.1.

## 2.4. Otras Aproximaciones.

Otras aproximaciones que ayudan a simplificar el cálculo de las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham son las aproximaciones de pseudopotenciales y la selección de una base apropiada para expandir la función de onda de kohn-Sham.

Los pseudopotenciales se basan en el hecho de que, la variación de la densidad electrónica afecta en mayor medida a los electrones de valencia, mientras que los electrones centrales serán relativamente inmunes a cambios asociados a la formación de enlaces químicos. Lo anterior sugiere que se podrían realizar cálculos *DFT* en sistemas poli-atómicos manteniendo los electrones centrales como en átomos aislado. Por otra lado, ignorar los estados centrales, hace que los estados de valencia no muestren la **estructura nodal** correcta cerca del núcleo. Las anteriores dificultades asociadas con la estructura nodal de las funciones de onda de valencia, se pueden superar reemplazando la parte oscilante de la función de onda por una curva suave y sin nodo, dentro de una región de «**pseudización**» definida por un radio de corte,  $r_c$ , la función de onda original es reemplazada por una función suave, conocida como **pseudofunción de onda**. Para  $r > r_c$  la función de onda de todos

los electrones y la pseudofunción de onda coinciden. Esta aproximación permite que todo el esfuerzo computacional se centre en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham asociadas únicamente a los electrones de valencia.

Para representar las funciones de onda de Kohn-Sham, una opción es escribirlas como una combinación lineal de orbitales atómicos (*CLOA*), entre ellos se tienen: Gaussianas, orbitales de tipo Slater y orbitales numéricos atómico-radial. El uso de estos orbitales hace que los cálculos computacionales sean más eficientes y precisos [71]. Sin embargo, hay un costo, los cálculos *DFT* requieren la especificación de la base y el precio pagado por la eficiencia es la pérdida de generalidad. Para construir funciones de bases localizadas apropiadas, existen unas consideraciones y supuestos:

1. Reducción del número de funciones de bases; es decir, cada función debe estar bien adaptada al problema.
2. Facilidad de cálculo de las integrales involucradas y necesarias.
3. Los *OA* utilizados son típicamente los de átomos similares al hidrógeno, ya que se conocen analíticamente, pero son posibles otras elecciones, como las funciones gaussianas de conjuntos de bases estándar.
4. Garantizar la convergencia, supone usar orbitales centrados en el átomo ya que ésta simetría permite utilizar la función de onda como un producto de funciones radiales y armónicos esféricos, es decir, emplear funciones del tipo:  $\psi_{nlm} = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , como parte angular se toman los ya conocidos armónicos esféricos, sólo queda la parte radial (Para la que se puede utilizar cualquier tipo de las funciones de base).
5. Para el caso de *CLOA*, el número de orbitales moleculares debe ser igual al número de orbitales atómicos incluidos en la expansión lineal. En cierto sentido, '*n*' *OA* se combinan para formar '*n*' *OM*, Algunos *OA* pueden ser idénticos, pero no todos.

Para aplicar el método de  $OM$ , se considera una celda computacional que contiene átomos del mismo tipo y adicionalmente se parte de las soluciones,  $\psi_{nlm}$ , de las ecuaciones de Kohn-Sham para un átomo aislado, es decir, los orbitales atómicos [60]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}^{atom}(r) \right] \psi_{nlm}(r) = \varepsilon_{nl}\psi_{nlm}(r), \quad (2.40)$$

con  $n, l$  y  $m$  los números cuánticos principal, angular (por ejemplo,  $s, p, d, f$ ) y el número cuántico azimutal, respectivamente. Al considerar una celda computacional que contiene  $M$  átomos del mismo tipo en las posiciones  $R_1, \dots, R_M$ , parece sensato escribir las funciones de onda de Kohn-Sham de este sistema mediante el uso de  $CLOA$  [60]:

$$\phi_i(r) = \sum_{I,nlm} c_{I,nlm} \psi_{nlm}(r - R_I). \quad (2.41)$$

En esta expansión, la suma recorre todos los átomos  $I = 1, \dots, M$ , y sobre algunos números cuánticos **relevantes**. Por ejemplo, si se quisieran describir los electrones de valencia del silicio, se pueden incluir los orbitales  $\psi_{3s}, \psi_{3px}, \psi_{3py}$  y  $\psi_{3pz}$  y posiblemente los cinco orbitales  $Si - 3d$ . Una notación compacta es útil para evitar confusiones con los índices:

$$\psi_{nlm}(r - R_I) = \varphi_\nu(r), \quad (2.42)$$

donde el índice compuesto  $\nu$  identifica tanto la posición atómica ( $I$ ) como la del orbital ( $nlm$ ) centrada en esa posición. Usando esta notación compacta, las funciones de onda se reescriben como:

$$\phi_i(r) = \sum_{\nu} c_{i\nu} \varphi_\nu(r). \quad (2.43)$$

Ahora se puede reemplazar esta última expresión dentro de la ecuación ?? para obtener una ecuación matricial para los coeficientes desconocidos,  $c_{i\nu}$ :

$$\sum_v c_{iv} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_v(r) + V_{tot}^{atom}(r) \varphi_v(r) - \varepsilon_i \varphi_v(r) \right] = 0. \quad (2.44)$$

Para extraer los coeficientes desconocidos, se procede multiplicando la 2.44 por  $\varphi_\mu^*(r)$  y realizando las integrales. Después de definir la matriz Hamiltoniana y la de superposición, en la representación de los orbitales atómicos [60]:

$$(H_{uv}) = \int \varphi_\mu^*(r) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{tot}^{atom}(r) \right] \varphi_v(r) dr. \quad (2.45)$$

$$(S_{uv}) = \int \varphi_\mu^*(r) \varphi_v(r) dr. \quad (2.46)$$

Se obtiene:

$$\sum_v (H - \varepsilon_i S)_{\mu v} c_{iv} = 0. \quad (2.47)$$

Este es un **problema de auto-valor generalizado** y se conoce con el nombre de ecuaciones de Roothaan.

Una vez que se ha determinado los coeficientes,  $c_{iv}$ , que son soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham, es posible obtener la densidad electrónica de carga y el potencial total, y luego continuar con el ciclo auto-consistente de la *DFT* hasta la convergencia.

---

### Propiedades Opto-electrónicas de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ .

---

En el capítulo anterior se ha visto que en sistemas de muchos cuerpos, las interacciones entre las partículas crean correlación o entrelazamiento cuántico, es por ello que la función de onda del sistema es un objeto complicado que contiene una gran cantidad de información, ésto imposibilita en la práctica los cálculos analíticos. Por tanto, la física teórica trata los problemas de muchos cuerpos con una serie de aproximaciones específicas para el problema en estudio. Por lo anterior, empleando cálculos de primeros principios y motivados por las posibilidades de modular las propiedades físicas de los *QDs* de  $MoS_2$ , en este capítulo se estudiaron sus propiedades opto-electrónicas. Se consideraron los efectos de la forma, el tamaño y la respuesta óptica de estos sistemas.

### 3.1. Metodología Computacional.

El uso de computadoras para simular y estudiar el comportamiento de sistemas físicos complejos como las nanoestructuras, es una de las herramientas tecnológicas más apropiadas, ya que permite determinar las posibles propiedades físico-químicas de múltiples materiales. Un modelo computacional puede involucrar un gran número de variables que caracterizan el sistema en estudio, las simulaciones se realizan ajustando cada una de estas variables, solas o combinadas, y observando cómo los cambios afectan los resultados. El modelado puede agilizar la investigación al permitir que los científicos realicen miles de experimentos por computadora.

En la búsqueda de la solución numérica de un sistema cuántico, se tienen tres métodos ab-initio que han sido desarrollados con ese fin: Hartree–Fock (química cuántica), Monte–Carlo cuántico y la Teoría del Funcional de la Densidad ( $DFT$ ). En particular la  $DFT$ , se fundamenta en la utilización de la densidad electrónica del sistema en lugar de usar la función de onda de cada partícula.

Actualmente existen muchos códigos o paquetes computacionales incluso de uso libre, los cuales permiten determinar las propiedades físico-químicas de sistemas complejos, entre ellos se puede mencionar el código *SIESTA* [72]. Los cálculos  $DFT$  de las propiedades electrónicas y ópticas, para este trabajo, se llevaron a cabo utilizando el paquete *SIESTA* ab-initio.

#### 3.1.1. Características del paquete SIESTA.

*SIESTA* [72] es un paquete para el cálculo de estructura electrónica, basado en la  $DFT$ , específicamente tiene la capacidad de calcular la energía total del sistema y optimizar las posiciones atómicas. Este código está especialmente optimizado para tratar sistemas grandes utilizando recursos computacionales relativamente modestos. La utilización de una base de

orbitales atómicos, resulta clave para obtener dicha eficiencia computacional. El paquete también da la opción de calcular la estructura de bandas, la respuesta óptica lineal y los efectos de campos eléctricos externos. Las principales características y aproximaciones del paquete son las siguientes:

- Cálculo de la energía total por solución de las ecuaciones de Kohn-Sham.
- Uso de pseudopotenciales de norma conservada.
- Para los orbitales de Kohn-Sham, SIESTA utiliza una base de orbitales atómicos modificada, la cual incluye la restricción de que el orbital sea cero para cierto radio de corte  $R_e$  que va a depender del átomo que se esté considerando.
- Potenciales de intercambio y correlación diferentes,  $LDA$ ,  $GGA$ ,  $LDA + U$  y  $vdW$  (estos dos últimos en las versiones en desarrollo).
- Respuesta óptica lineal.
- Dinámica molecular.
- Cálculos de transporte por medio del formalismo de funciones de Green de no equilibrio.

### 3.1.2. Detalles del cálculo computacional.

Todos los cálculos se realizaron empleando pseudopotenciales de norma conservada y orbitales atómicos localizados como conjunto base (double- $\zeta$ , polarizada). Todas las estructuras se relajaron mediante el método de minimización del gradiente conjugado hasta que las fuerzas en los átomos fueron menores que  $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ . En el caso del funcional de intercambio correlación, se utilizó la aproximación de gradiente generalizado ( $GGA$ ) propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof [73]. Los cálculos se realizaron en el punto  $\Gamma$  de la zona Brillouin, por tratarse de un sistema molecular ( $QDs$ ).

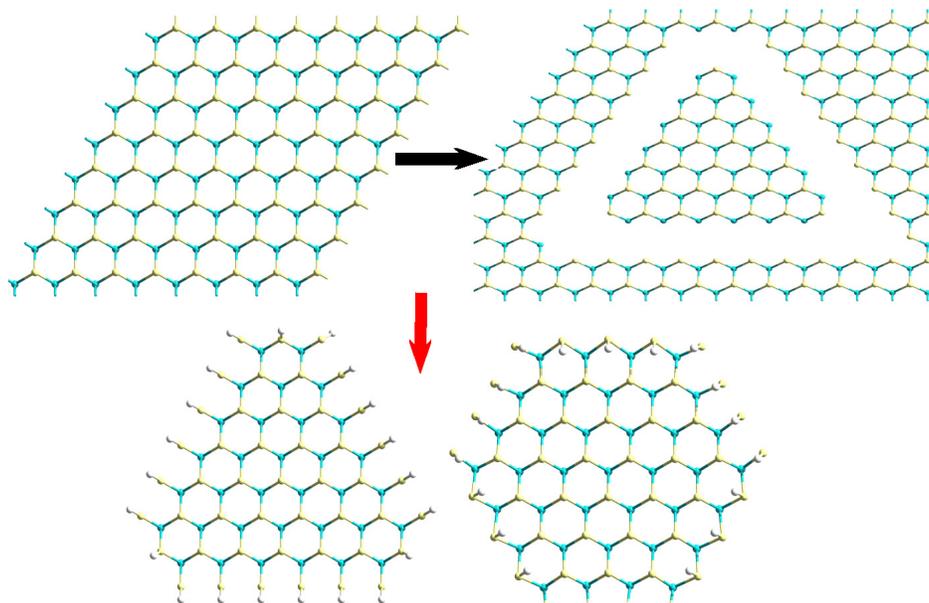


Figura 3.1: Esquema para construir los puntos cuánticos de  $MoS_2$ .

### 3.2. Construcción Geométrica de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ .

Para la construcción de los  $QDs$  de  $MoS_2$  se parte de la monocapa  $2D$  de  $MoS_2$ , que consta de una capa de átomos de  $Mo$  intercalada entre dos capas de átomos de azufre ( $S - Mo - S$ ) formando así un arreglo cuasi-tridimensional. En la Figura 1.1 se ilustran cortes laterales de la monocapa y se muestra la celda unitaria del  $MoS_2$ , correspondiente a un átomo de  $Mo$  intercalado entre dos átomos de  $S$ . Los  $QDs$  de  $MoS_2$  se obtienen comenzando con su respectiva celda unitaria, la cuál se replica hasta formar la monocapa de  $MoS_2$ . Posteriormente, con un procedimiento manual, se realizan cortes en la monocapa, seleccionando átomos para eliminarlos, hasta obtener las formas geométrica deseadas (triangular-hexagonal con bordes tipo zigzag). La misma simetría de estas formas geométricas hace que los  $QDs$  triangulares tengan bordes terminados en átomos de  $Mo$ , mientras que los  $QDs$  hexagonales tengan bordes intercalados, terminados en átomos de  $S$  y átomos de  $Mo$  respectivamente. La Figura 3.2 muestra los detalles de este procedimiento.

Las geometrías seleccionadas para los  $QDs$  de  $MoS_2$  fueron: triangulares y hexagonales, estudios experimentales han reportado la observación de estas formas geométricas de  $QDs$  [74, 33]. En cada caso se consideraron cinco tamaños o variaciones en el número de átomos para cada estructura, como se muestra en la Figura 3.2.

Todos los  $QDs$  se diseñaron con una configuración de bordes tipo **zigzag** y se pasivaron a través del grupo funcional  $S - H$ , ya que estudios previos experimentales para  $MoS_2$ , mostraron que en los bordes prevalecen los grupos funcionales  $S - H$  [75]. Este proceso de pasivación ha sido utilizado, previamente, para estudiar el efecto de los bordes sobre las propiedades electrónicas de los  $QDs$  triangulares de  $MoS_2$  en sustratos de nitruro de boro hexagonal [76] y también en estudios sobre la formación de bordes en nanocintas de  $MoS_2$  mostrando que los bordes hidrogenados sobre los átomos de  $S$  podrían ser los más estables [77].

Para la estructura relajada de la monocapa de  $MoS_2$  se obtiene una constante de red de 3,23 Å, una distancia de enlace entre los átomos de  $Mo$  y  $S$  de 2,45 Å y la distancia entre las dos capas de azufre de 3,18 Å. En el caso de los puntos cuánticos triangulares y hexagonales se observa que la distancia entre los átomos de  $Mo$  y  $S$  es aproximadamente 2,45 Å, valor similar al encontrado para la monocapa. Sin embargo, cerca de los bordes esta distancia toma valores entre 2,42 y 2,53 Å. Para los enlaces  $S - H$  la distancia permanece casi constante con un valor de 1,38 Å en todos los casos. Para determinar el grado de deformación de los puntos cuánticos, se calculó el rango de distancias entre los átomos  $S$  en la capa inferior y la capa de átomos de  $Mo$ , lo mismo se hace con los átomos de  $S$  de la capa superior. Los resultados muestran que estas distancias están en un rango de 1,42 a 1,65 Å, indicando que los puntos cuánticos sufren pequeñas deformaciones inducidas por los bordes, estos resultados se resumen en la Tabla 3.1.

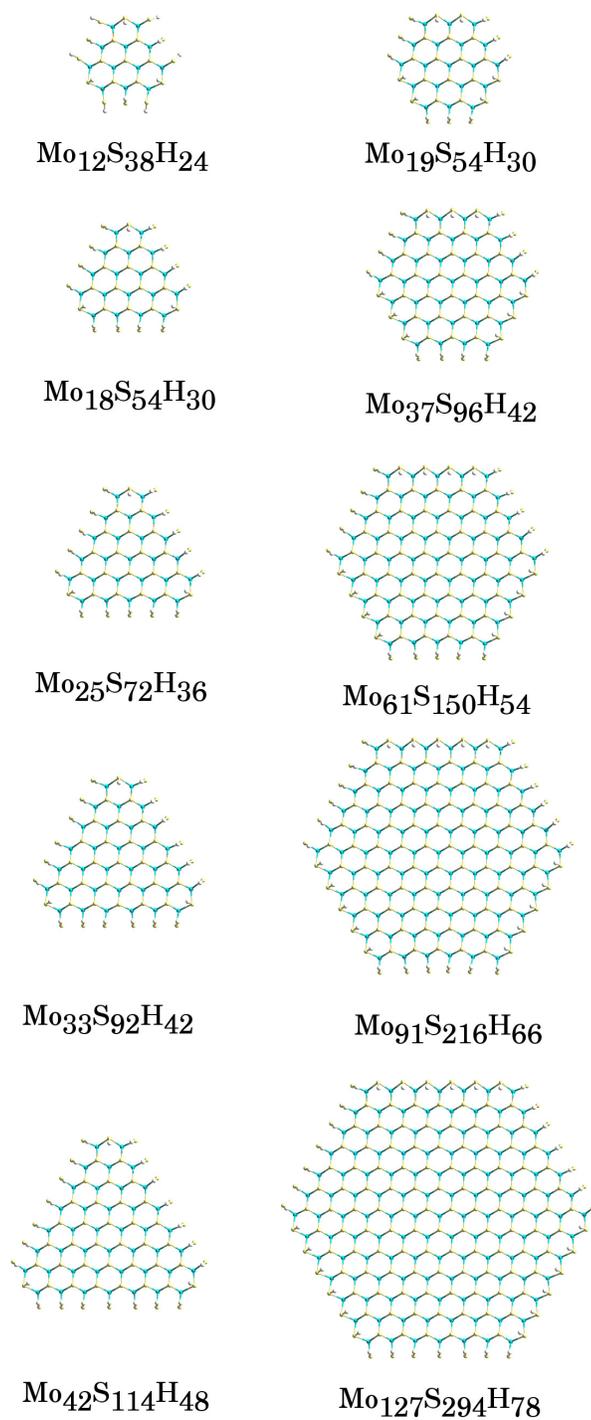


Figura 3.2: Puntos cuánticos triangulares y hexagonales, obtenidos para el estudio.

Puntos Cuánticos	S-H	S-Mo	Mo-S
$T1 - Mo_{12}S_{38}H_{24}$	1.38	1.45-1.65	1.45-1.65
$T2 - Mo_{18}S_{54}H_{30}$	1.38	1.43-1.63	1.43-1.63
$T3 - Mo_{25}S_{72}H_{36}$	1.38	1.44-1.63	1.44-1.63
$T4 - Mo_{33}S_{92}H_{42}$	1.38	1.42-1.62	1.42-1.62
$T5 - Mo_{42}S_{114}H_{48}$	1.38	1.43-1.62	1.43-1.62
$H1 - Mo_{19}S_{54}H_{30}$	1.38	1.42-1.61	1.42-1.61
$H2 - Mo_{37}S_{96}H_{42}$	1.38	1.44-1.62	1.44-1.62
$H3 - Mo_{61}S_{150}H_{54}$	1.38	1.45-1.62	1.45-1.62
$H4 - Mo_{91}S_{216}H_{66}$	1.38	1.45-1.63	1.45-1.63
$H5 - Mo_{127}S_{294}H_{78}$	1.38	1.42-1.63	1.42-1.64

Cuadro 3.1: Distancias en Å entre los átomos de azufre e hidrógeno ( $S - H$ ), entre la capa superior de azufre y los átomos de molibdeno ( $S - Mo$ ) y entre los átomos de molibdeno y la capa inferior de azufre ( $Mo - S$ ). T o H significan, geometría triangular o hexagonal, del respectivo  $QD$ .

### 3.3. Estructura Electrónica de Puntos Cuánticos $2D$ de

$MoS_2$ .

Trabajos previos han mostrado que la estabilidad de los  $QDs$  de  $MoS_2$  está asociada con la pasivación de los átomos de  $S$ , y que la energía de formación es un parámetro para determinar esta estabilidad, mostrando valores de energía de formación de  $-5,89$  y  $-4,85eV$  para  $QDs$  sin pasivar y para  $QDs$  con pasivación completa, respectivamente [76]. Por lo anterior para cada punto cuántico estudiado se determina la energía de formación.

Átomo	$u_{tot}$	$u_{tot-Sp}$
$Mo$	-238,119	-244,489
$S$	-313,546	-314,419
$H$	-12,401	-13,531

Cuadro 3.2: Energía total de los átomos, en ( $eV$ ) sin y con espín.

La energía de formación, para cada punto, se calculó usando la expresión:

$$E_f = E_{MOS_2-QD} - \sum_{i=Mo,S,H} N_i u_i, \quad (3.1)$$

donde  $E_{MOS_2}$  es la energía total del  $QD$ ,  $u_i$  es el potencial químico o energía total de cada especie calculada (Tabla 3.2) y  $N_i$  el número de átomos para cada especie atómica  $i$ . Los resultados de energía de formación sin polarización de espín muestran valores comprendidos entre  $-6,222$  y  $-5,215 eV/Atom$ , mientras que cuando se tiene en cuenta la polarización de espín, las energías de formación resultaron mayores (entre  $-3,915$  y  $-3,365 eV/Atom$ ). En ambos casos se evidencia que estos valores disminuyen a medida que aumenta el tamaño del  $QD$ . La comparación de estos resultados de energías de formación sin polarización y con polarización de espín, energéticamente hablando, permite afirmar que los sistemas con polarización de espín son menos favorables para la estabilidad de estos sistemas, comparados con los sistemas sin polarización de espín los cuales muestran una mayor favorabilidad en su estabilidad estructural, estos resultados se muestran en la Tabla 3.3, Debido a que, los bordes en  $QDs$  2D podrían inducir estados magnéticos, en nuestro cálculo se incluyó la polarización de espín colineal.

Para cada  $QD$  también se estimó el momento magnético total  $\mu$ , los cuales se calcularon empleando la diferencia entre la carga total con espín-arriba y espín-abajo, resultando valores comprendidos entre  $\sim 2$  y  $\sim 14 \mu\beta$ , estos valores dependen del tamaño y la configuración de los bordes de los  $QDs$ , que son una mezcla de átomos de  $Mo$  y  $S$ . Se encontró que para los  $QDs$  triangulares resultaron tener un valor constante del momento magnético, a excepción del punto cuántico  $T3 - Mo_{25}S_{72}H_{36}$ , mientras que para los  $QDs$  hexagonales la tendencia del momento magnético es creciente con el aumento del tamaño o número de átomos del  $QD$ . Los valores del momento magnético total se reportan en la Tabla 3.3.

Puntos Cuánticos	$E_{For}$	$E_{For-Sp}$	$\mu$	$E_{gap}$
$T1 - Mo_{12}S_{38}H_{24}$	-5,215	-3,365	1,997	0,22; 0,44
$T2 - Mo_{18}S_{54}H_{30}$	-5,379	-3,462	1,921	0,50; 0,12
$T3 - Mo_{25}S_{72}H_{36}$	-5,507	-3,527	5,995	0,74; 0,48
$T4 - Mo_{33}S_{92}H_{42}$	-5,605	-3,582	1,999	0,07; 0,45
$T5 - Mo_{42}S_{114}H_{48}$	-5,698	-3,633	1,999	0,37; 0,01
$H1 - Mo_{19}S_{54}H_{30}$	-5,452	-3,498	5,999	0,37; 0,69
$H2 - Mo_{37}S_{96}H_{42}$	-5,751	-3,662	5,999	0,63; 0,69
$H3 - Mo_{61}S_{150}H_{54}$	-5,957	-3,771	11,926	0,41; 0,50
$H4 - Mo_{91}S_{216}H_{66}$	-6,105	-3,852	11,999	0,56; 0,13
$H5 - Mo_{127}S_{294}H_{78}$	-6,222	-3,915	13,789	0,17; 0,24

Cuadro 3.3: Energías de formación ( $E_{For}$ ) y ( $E_{For-sp}$ ), en  $eV/Atom$  sin y con polarización de espín, respectivamente, momento magnético ( $\mu$ ) en magneton de bohr  $\mu\beta$  y gap de energía ( $E_{gap}$ ) en  $eV$  para las dos componentes de espín. T o H significan, geometría triangular y hexagonal, del respectivo  $QD$ .

En las Figuras 3.3 y 3.5 se presentan los cálculos de los espectros de nivel de energía para los  $QDs$  triangulares y hexagonales, respectivamente. Los resultados corresponden a cinco tamaños de  $QDs$ , indicados en cada caso por la cantidad de átomos. Además, los estados de energía se diferencian en color negro y rojo para indicar las respectivas polarizaciones de espín hacia arriba y abajo. La banda prohibida o gap de energía (1,79 eV) [11] que corresponde a la monocapa  $MoS_2$  (banda gris) se ha superpuesto sobre los niveles de energía de los  $QDs$  para que sirva como una guía de comparación.

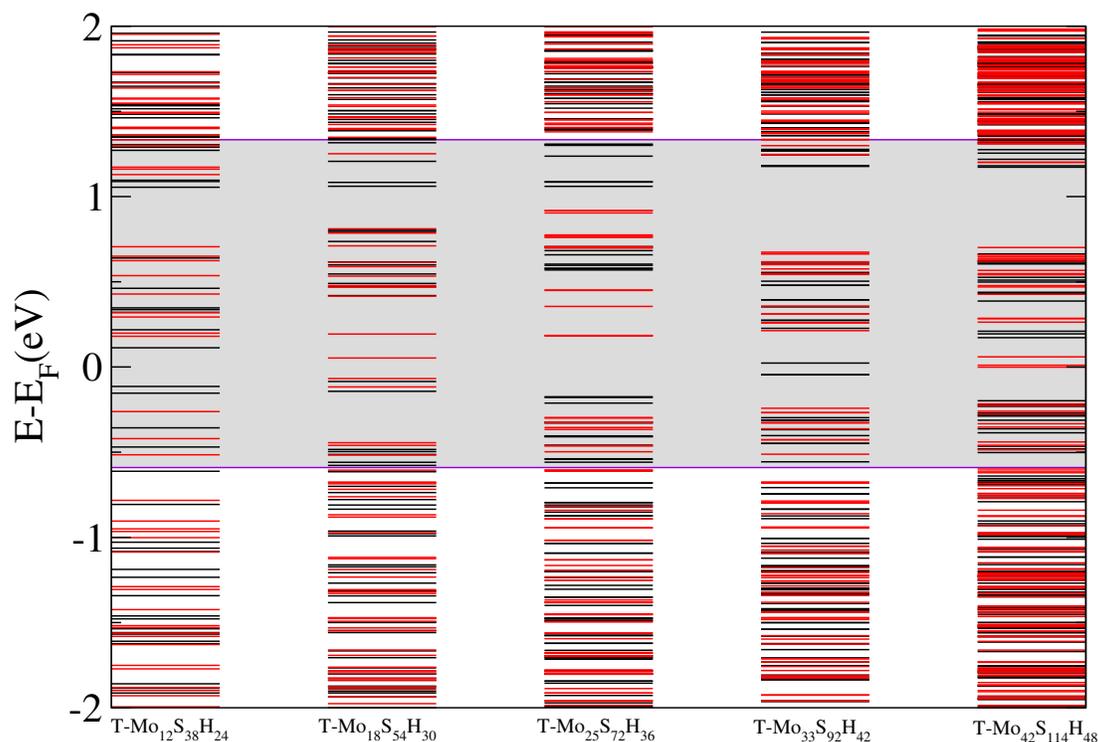


Figura 3.3: Niveles de energías para puntos cuánticos triangulares de  $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín arriba (línea negra) y espín abajo (línea roja). La franja gris superpuesta, corresponde a la brecha prohibida ( $1,79 eV$ ) de la monocapa  $2D$  del  $MoS_2$  Calculada por  $DFT$ .

En todos los casos, las estructuras mantienen el carácter semiconductor, aunque la banda prohibida o gap de energía se renormaliza a valores pequeños, haciendo que se comporten como sistemas semiconductores de gap estrecho, lo anterior puede deberse al confinamiento cuántico debido a su estructura cristalina 2D ultrafina [11]. Los valores de energía permitidos localizados dentro del gap de la monocapa, corresponden a estados de borde, como se ha reportado previamente [56]. En consecuencia, tanto la geometría como el tamaño del  $QD$  desempeñan un papel importante en la modulación de los niveles de energía en un  $QD$ . Los resultados obtenidos indican que para ciertos tamaños intermedios el gap se vuelve más ancho en comparación con los gap obtenidos para  $QDs$  más pequeños. Lo anterior

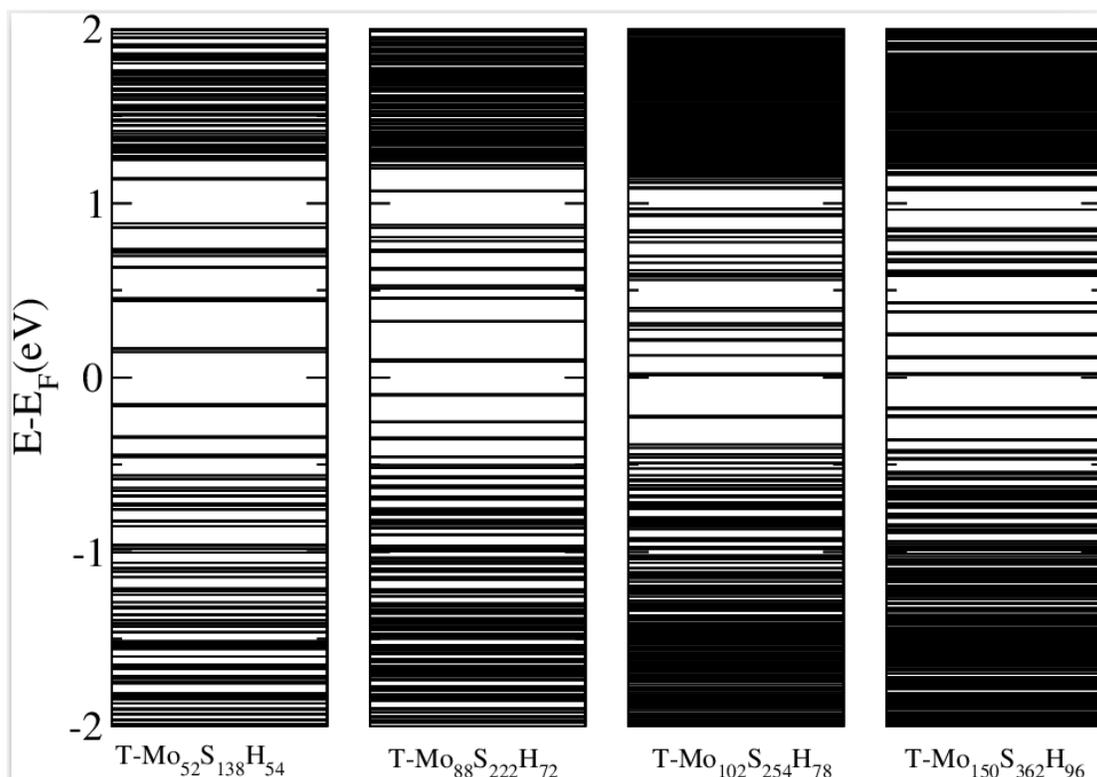


Figura 3.4: Niveles de energías para puntos cuánticos triangulares de  $MoS_2$ . Se consideraron cuatro tamaños más grandes y las dos componentes de espín.

planteó la necesidad de realizar nuevos cálculos para sistemas mas grandes y explorar las características asociadas a su naturaleza semiconductor y magnética, en este sentido los resultados hallados fueron sorprendentes y confirmaron nuestras hipótesis en cuanto a que estos sistemas pasan de semiconductor a metálicos y pierden la magnetización inducida por los estados de bordes. En Figura 3.4 se muestran los resultados de los niveles de energía, donde se puede observar que para  $QDs$  más grandes, existe una tendencia en los sistemas a reducir su gap, dentro del rango de tamaños considerados. Adicionalmente, se observa que la magnetización se pierde. Al parecer, lo anterior se debe al hecho de que al aumentar el tamaño de nuestros sistemas (aumento del número de átomos), el regimen de confinamiento se pierde. Los resultados se muestran en la Figura 3.4.

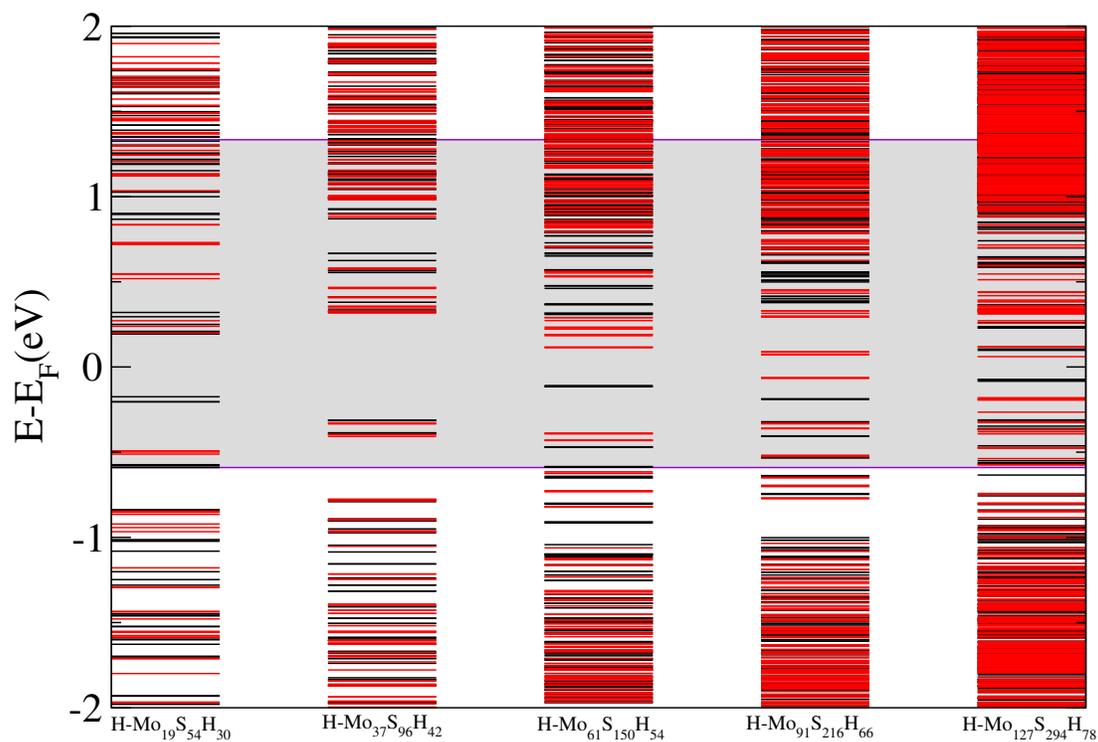


Figura 3.5: Niveles de energías para los puntos cuánticos hexagonales de  $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, spin arriba (línea negra) y spin abajo (línea roja). La franja gris superpuesta, corresponde a la brecha prohibida ( $1,79 eV$ ) de la monocapa  $2D$  del  $MoS_2$  Calculada por  $DFT$ .

Para una mejor descripción de los efectos de la polarización de espín en los  $QDs$  estudiados se calcula la densidad total de estados ( $DOS$ ). En la Figura 3.6 se muestran las densidades de estados total para cinco tamaños de  $QDs$  triangulares de  $MoS_2$ . Se incluyen las dos componentes de polarización de espín, espín hacia arriba (línea negra) y espín hacia abajo (línea roja).

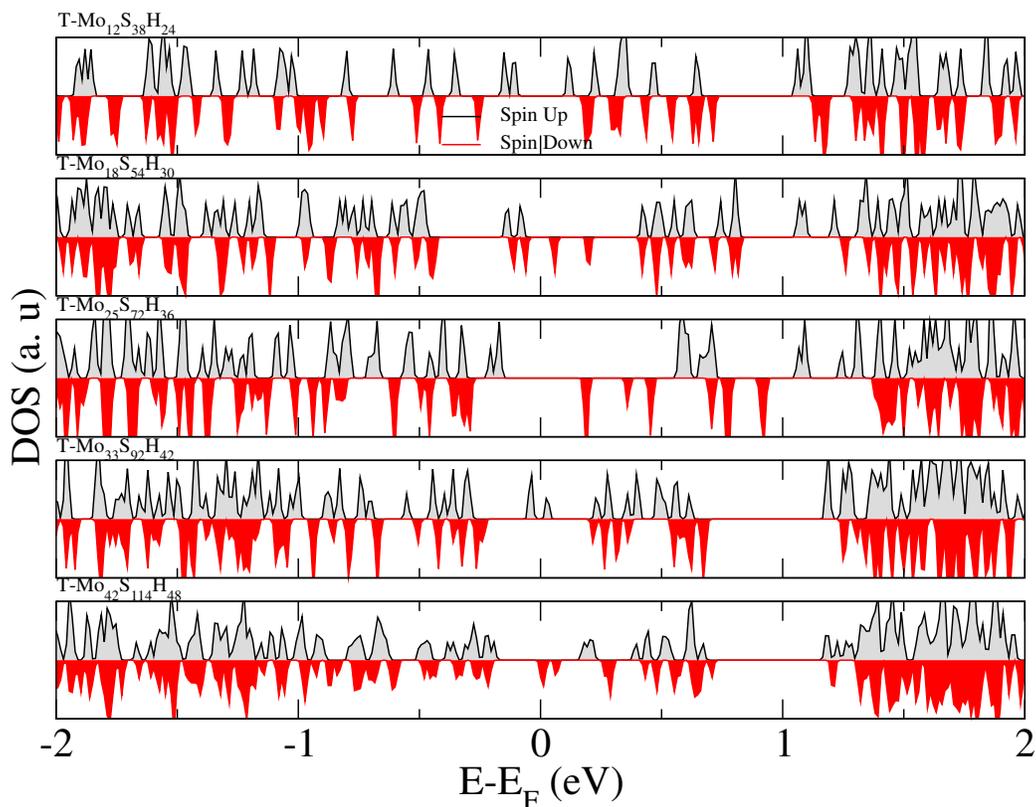


Figura 3.6: Densidad de estados total para puntos cuánticos triangulares de  $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín arriba (línea negra) y espín abajo (línea roja).

Los resultados mostrados en la Figura 3.6 evidencian la naturaleza magnética de los  $QDs$  ya que las contribuciones en cada densidad de estados asociadas al espín hacia arriba-abajo son diferentes.

De igual forma que en los  $QDs$  triangulares, en los  $QDs$  hexagonales, también se aprecia la naturaleza magnética del material ya que las contribuciones a la densidad de estados para espín hacia arriba-abajo son diferentes, como se aprecia en la Figura 3.7.

En todos los  $QDs$ , inicialmente considerados, se evidencia el carácter semiconductor debido a la presencia de brechas o gap de energía alrededor del nivel de Fermi.

Se puede observar, además, que los estados inmediatamente por debajo y encima del

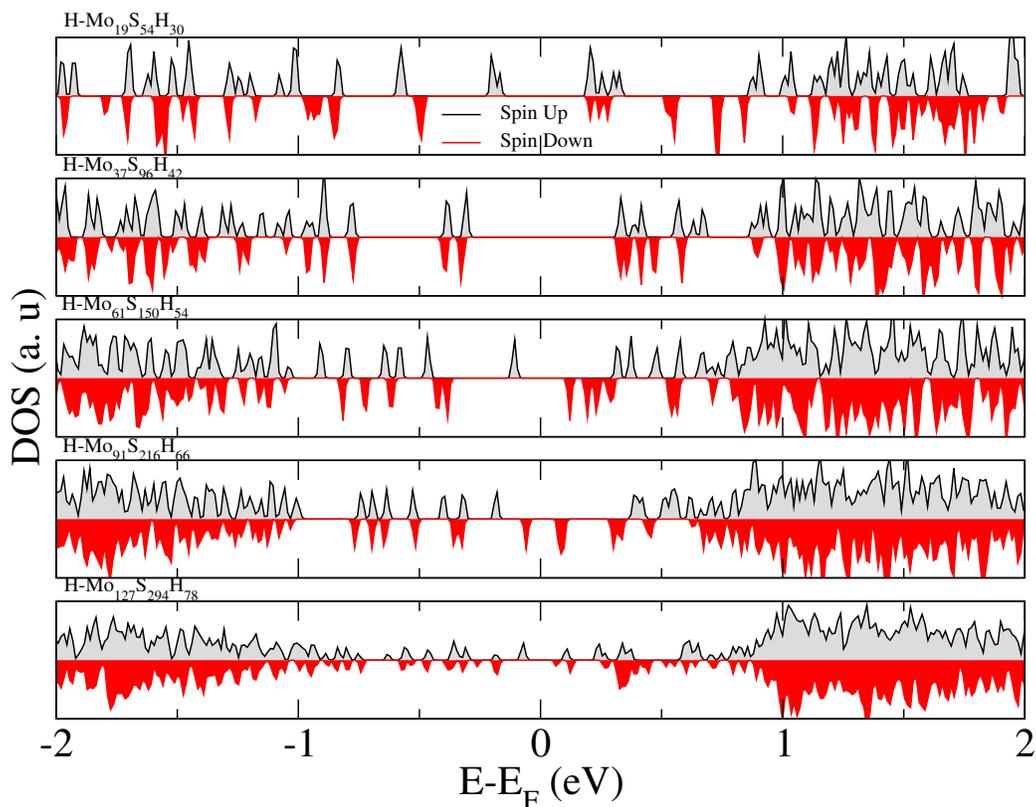


Figura 3.7: Densidad de estados total para puntos cuánticos hexagonales de  $MoS_2$ . Se consideraron cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja).

intervalo de banda prohibida de energía principal pueden tener diferentes orientaciones de espín.

La localización de los estados magnéticos inducidos por los bordes se analizan a través de la densidad de estado local ( $LDOS$ ) asociada con el nivel de energía cerca del nivel de Fermi. En la Figura 3.8 se muestran las  $LDOS$  para los niveles  $HOMO$  (Orbital Molecular ocupado más alto; indica donde se encuentra el par de electrones que más fácilmente puede perder o ceder) y  $LUMO$  (Orbital Molecular vacante más bajo, es el orbital de menos energía que se encuentra vacío; indica el lugar donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones) para las componentes de espín hacia arriba y abajo, allí se observa que

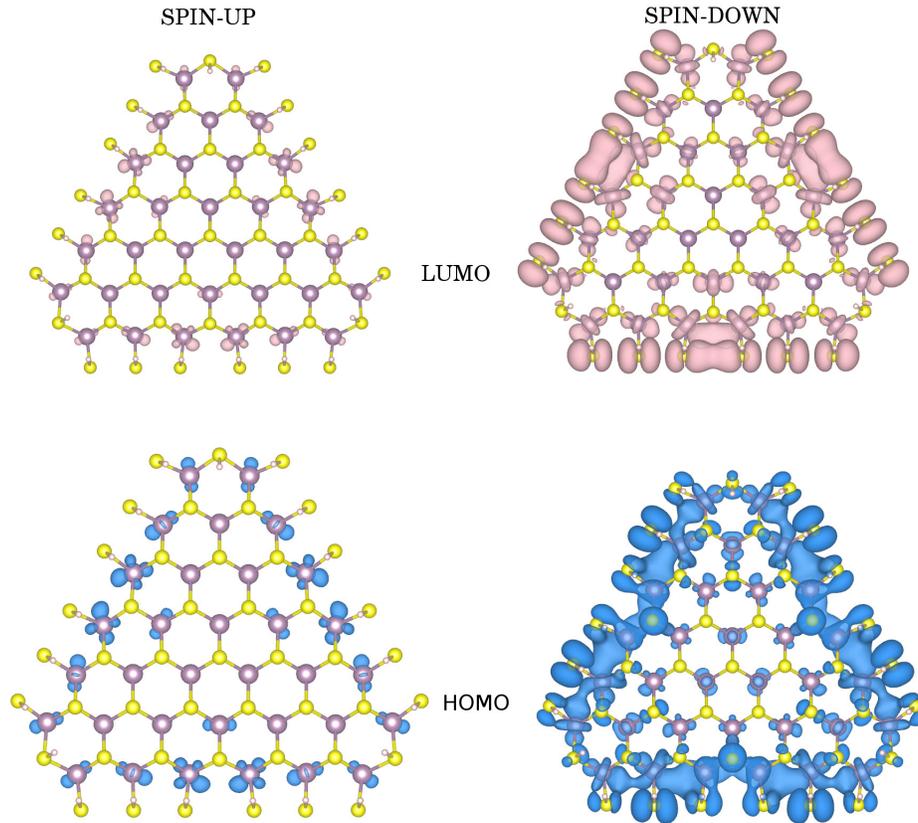


Figura 3.8: Densidad de estados local para  $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ , HOMO y LUMO se muestran para los componentes de espín hacia arriba y abajo, la isosuperficie se tomó con el mismo valor para todos los casos.

los valores máximos de  $LDOS$  están localizados en los bordes de los  $QDs$ . Estos resultados son independientes del tamaño y la geometría de los  $QDs$ , debido a que para este tipo de ilustración se tiene en cuenta los niveles de energía al interior del gap de la monocapa de los espectros de niveles de energía Figuras 3.3 y 3.5. Este tipo de gráficas es solo ilustrativas e indican la localización espacial de la  $LDOS$ , sobre cada sistema.

### 3.4. Propiedades ópticas de Puntos Cuánticos de $MoS_2$ .

Las propiedades ópticas en los sistemas semiconductores, son moduladas por los cambios en sus propiedades electrónicas, en especial los correspondientes a la reducción del tamaño. A medida que se reduce el tamaño, las excitaciones electrónicas cambian a una mayor energía. Las propiedades electrónicas de los puntos cuánticos surgen casi exclusivamente debido al régimen de tamaño en el que existen. A diferencia de los materiales semiconductores en volumen, los puntos cuánticos producen una estructura electrónica que recuerda más a los estados electrónicos discretos que se encuentran en átomos individuales.

La respuesta óptica se estudia a partir de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica. Partiendo de los resultados del espectro electrónico, es posible determinar la parte imaginaria de la función dieléctrica, que se puede calcular usando la siguiente expresión:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m\omega}\right)^2 \sum_{c,v} |M_{c,v}| \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (3.2)$$

Aquí, los índices  $c$  y  $v$  representan los respectivos conjuntos de números cuánticos correspondientes a los estados de energía de la banda de valencia y de conducción, incluyendo  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  para la componente  $z$  de espín, aunque se reportará sobre las contribuciones de espín hacia arriba y abajo por separado. La regla de selección de espín para las transiciones ópticas entre la banda principal implica que las transiciones solo se dan entre las mismas componentes de spin.  $M_{c,v}$  describe el elemento correspondiente de la matriz dipolar eléctrica. Con el uso de las relaciones de Kramers-Krönig, se obtiene la parte real de la función dieléctrica;

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega', \quad (3.3)$$

donde la integración se sobreentiende en el sentido del valor principal de Cauchy.

A partir de estas expresiones, es posible evaluar dos cantidades de interés que se presentan aquí: el índice de refracción,

$$\eta(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}, \quad (3.4)$$

y la función de pérdida de energía del electrón,

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (3.5)$$

Las partes real e imaginaria de la función dieléctrica resuelta para el cálculo con la polarización de espín, se muestran en las Figuras 3.9 y 3.10, para los  $QDs$  con geometrías triangulares y hexagonales respectivamente. Este tipo de respuesta está asociada a las transiciones entre los niveles de energía en los  $QDs$ . Se han tenido en cuenta las polarizaciones lineales de la luz incidente, en las orientaciones  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$ . Se puede notar que en todos los casos las principales diferencias entre las contribuciones de espín hacia arriba y espín hacia abajo se producen en la parte más baja del rango de energía siendo más notable en el caso de los  $QDs$  triangulares.

En las Figuras 3.9 y 3.10, se puede apreciar una particular característica asociada al  $QD$  triangular  $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ ; esta estructura exhibe una respuesta óptica bastante fuerte a baja energía en la configuración de espín-arriba. Lo anterior está en correspondencia con su respectiva  $DOS$  (Ver Figura 3.6), donde es posible observar la existencia de una transición permitida entre la parte alta de la banda de valencia y los niveles de la parte baja de la banda de conducción, el cuál corresponde al gap más pequeño de todas las estructuras triangulares consideradas, como se evidencia en la columna correspondiente del gap de energía, en la Tabla 3.3. Además, las respectivas singularidades en la  $DOS$  se extienden cerca de la energía de Fermi. Por otro lado, para el valor del pico de la parte imaginaria de la función dieléctrica, es posible identificar esta transición como la principal responsable

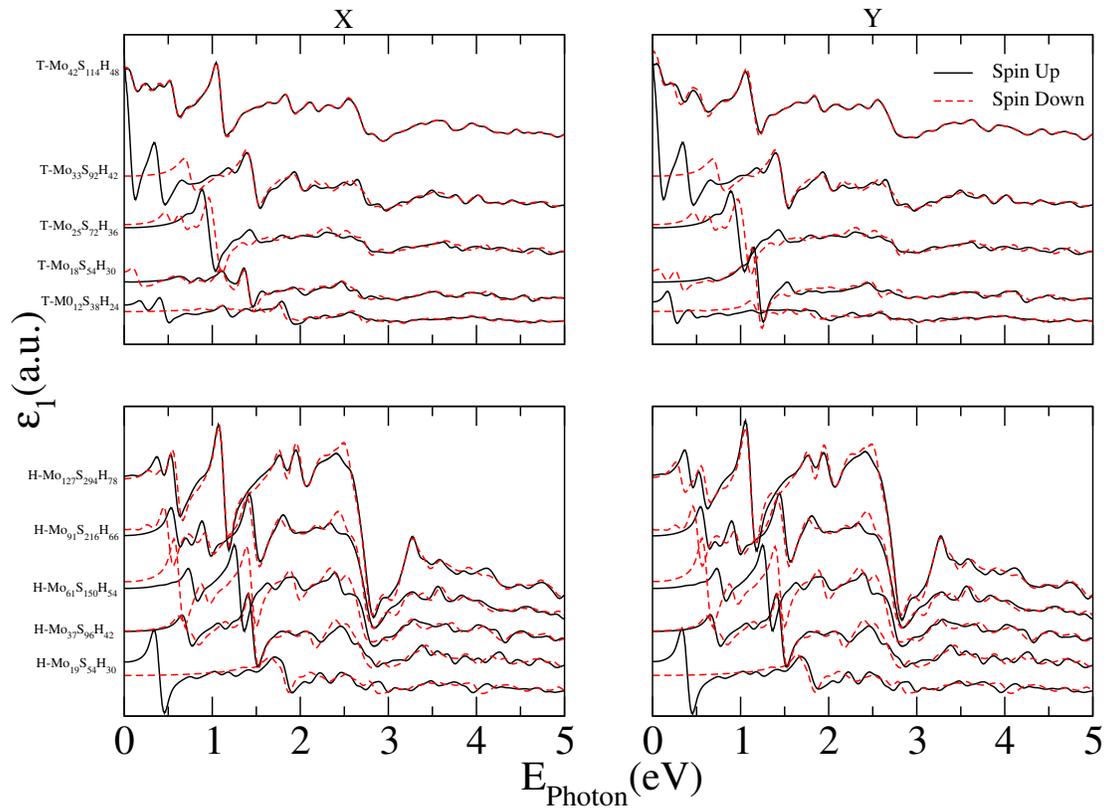


Figura 3.9: Parte real de la función dielectrica para los  $QDs$  de  $MoS_2$  triangulares y hexagonales. Son considerados cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja) en las direcciones  $X$  e  $Y$ .

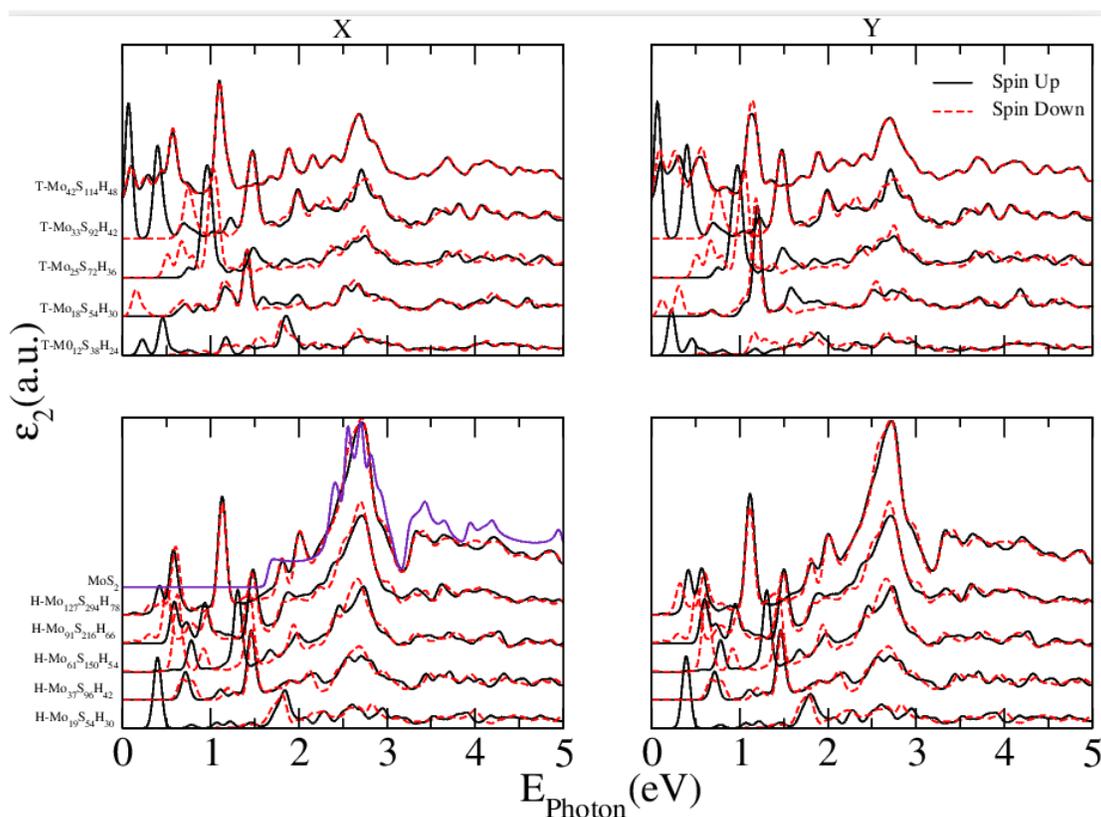


Figura 3.10: Parte imaginaria de la función dielectrica para los  $QDs$  de  $MoS_2$  triangulares y hexagonales. Se consideran cinco tamaños y las dos componentes de espín, espín-arriba (línea negra) y espín-abajo (línea roja) en las direcciones  $X$  e  $Y$ . Se a superpuesto la respuesta del  $MoS_2$  en monocapa

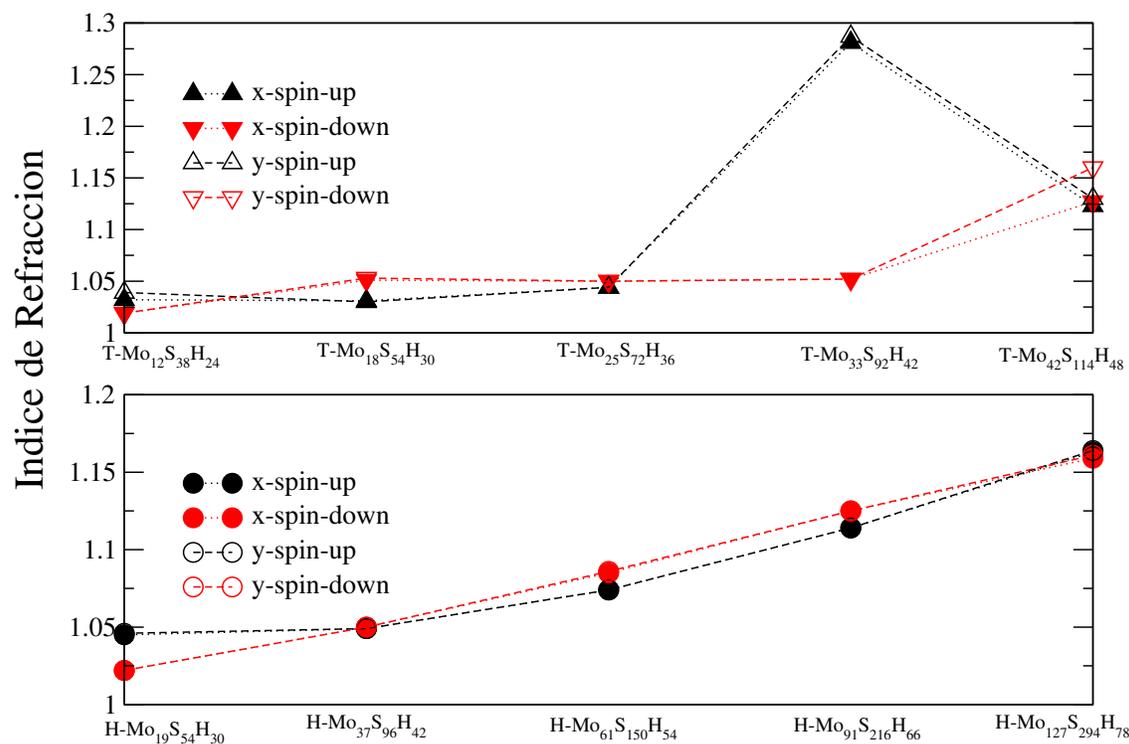


Figura 3.11: Índice de refracción de puntos cuánticos  $MoS_2$  triangulares y hexagonales para  $e = 0$ , se consideran cinco tamaños de puntos cuánticos. La línea negra es para la componente de espín-arriba y la línea roja es para espín-abajo.

del pico de baja energía que aparece en la curva correspondiente en la Figura 3.10. Otro pico secundario también aparece pero, para la contribución de espín hacia arriba, aunque todavía dentro del orden de  $0,5eV$ . Tales características también pueden observarse en la parte real de la función dieléctrica para el mismo  $QD$ , como se muestra en la Figura 3.9. Sin embargo, dentro del intervalo de baja energía, las transiciones de espín hacia abajo no tienen ninguna contribución. La discusión del caso específico, mencionado anteriormente, es importante para entender el resultado más sobresaliente de los presentados en la Figura 3.11.

En esta Figura 3.11 se muestran los cálculos de las contribuciones de espín hacia arriba y abajo del índice de refracción estático (frecuencia cero), según la ecuación 3.3, para los  $QDs$

de  $MoS_2$  triangulares y hexagonales de diferentes tamaños. Los resultados indican que el índice de refracción crece con el crecimiento del tamaño de los  $QDs$  en el caso hexagonal, con solo una ligera diferencia entre los valores asociados a las contribuciones de espín hacia arriba y abajo, estas pequeñas diferencias se corresponden con las encontradas en los espectros correspondientes de las partes real e imaginaria de  $\varepsilon(\omega)$  en las Figuras 3.9 y 3.10. Pero esta variación creciente tiene, en el caso de los  $QDs$  triangulares, un comportamiento diferente a los otros sistemas, específicamente para el  $QD$  triangular  $Mo_{33}S_{92}H_{42}$ . Para esta estructura, la contribución de espín hacia arriba al índice estático es aproximadamente un 20% mayor que la del espín hacia abajo, sin importar la dirección de polarización de la luz considerada. Este resultado está en correspondencia con el gap de energía más pequeño, encontrado en los espectros de niveles de energía, discutido anteriormente y al parecer estaría asociado con la geometría y el número de átomos involucrados.

El crecimiento del índice de refracción con el aumento del tamaño de los  $QDs$  es un comportamiento que debería esperarse porque indica el acercamiento hacia el valor de  $n$  en la monocapa de  $MoS_2$  que, se ha calculado previamente utilizando cálculos  $DFT$ , encontrando un valor de 2,15 para la polarización de la luz en la dirección  $X$  [78]. Lo anterior se debe a que nuestros sistemas son finitos y de pocos átomos, a medida que se aumenta el tamaño de nuestros sistemas, la tendencia es a responder en forma parecida a la monocapa nativa de donde proceden.

La Figura 3.12 contiene la pérdida de energía del electrón, calculada para las mismas configuraciones de los sistemas considerados. En el caso de los  $QDs$  triangulares, con la excepción del  $QD - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ , se detecta la presencia de un pico prominente alrededor de 1 eV y uno menos pronunciado entre 2,5 eV y 3,25 eV que se vuelven más evidentes para tamaños de  $QDs$  más grandes. Algo similar ocurre con  $QDs$  hexagonales, donde el pico de baja energía se acerca a 1 eV cuando crece el tamaño del  $QD$ , mientras que el ubicado entre 2,5 eV y 3,25 eV resulta ser significativamente prominente. En la Figura 3.10

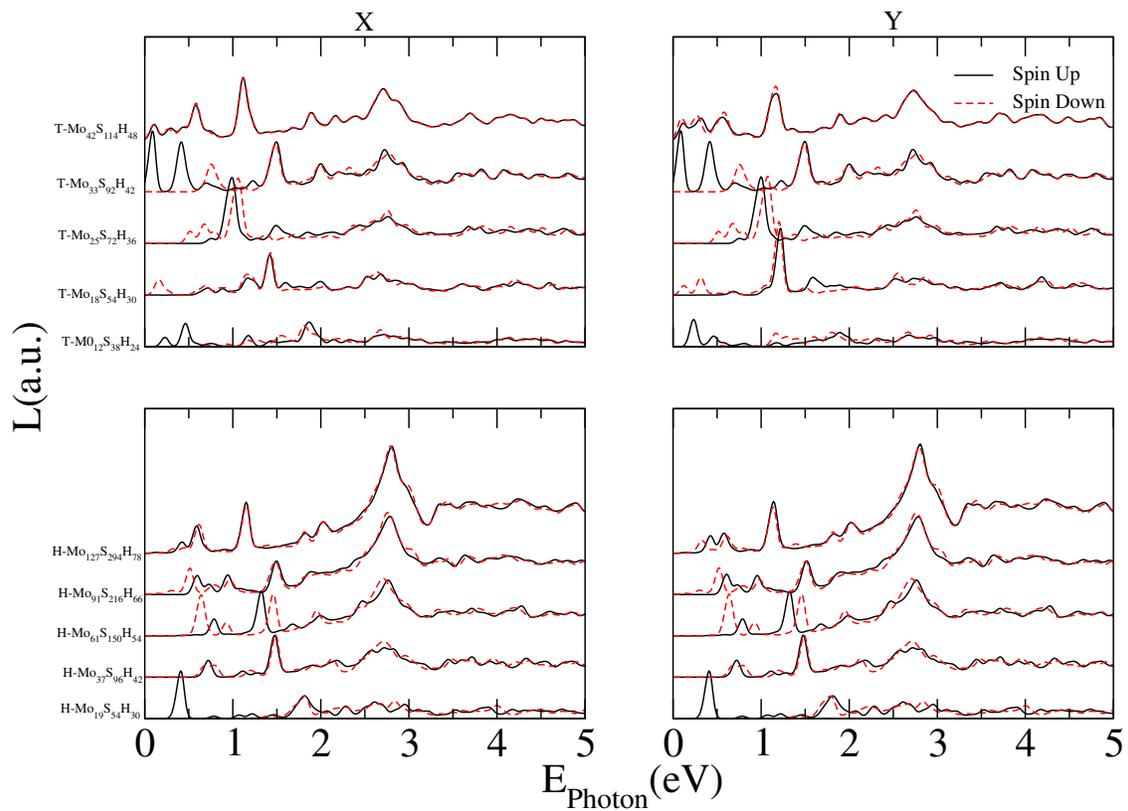


Figura 3.12: Se considera la pérdida de energía de puntos cuánticos  $MoS_2$  triangulares y hexagonales, diferentes tamaños de puntos cuántico. La línea negra es para la componente de espín hacia arriba y la línea de puntos roja es para la del espín hacia abajo.

se puede apreciar la respuesta de la monocapa del  $MoS_2$ , superpuesta sobre la respuesta de nuestros sistemas, observándose una tendencia muy marcada en su parecido, como se puede corroborar al observar su intensidad para los  $QDs$  más grandes investigados.

---

### Conclusiones y Perspectivas.

---

En este trabajo, se ha estudiado teóricamente las propiedades opto-electrónicas de puntos cuánticos de  $MoS_2$ , considerando diferentes formas y tamaños. El cálculo se realizó dentro del marco de la teoría del funcional de densidad. La relajación geométrica de los  $QDs$  estudiados, evidenciaron unas pequeñas deformaciones inducidas por la reconstrucción de sus bordes, lo cuál se manifiesta como cambios en los enlaces atómicos. La energía de formación de cada uno de los  $QDs$  estudiados es calculada como un primer indicio de la estabilidad de cada uno de estos sistemas, los resultados muestran que la energía de formación se ve afectada por la polarización espn, Los resultados de energía de formación sin polarización de espín muestran valores comprendidos entre -6.222 y -5.215eV/Atom , mientras que cuando se tiene en cuenta la polarización de espín, las energías de formación resultaron mayores (entre -3.915 y -3.365eV/Atom ). En ambos casos se evidencia que estos valores disminuyen a medida que aumenta el tamaño del  $QD$ . La comparación de estos resultados de energías de formación sin polarización y con polarización de espín,

energéticamente hablando, muestra que los sistemas con polarización de espín son menos favorables para la estabilidad de estos sistemas, comparados con los sistemas sin polarización de espín los cuáles, muestran una mayor favorabilidad en su estabilidad estructural.

Para analizar la magnetización inducida por los bordes de los *QDs*, se calculó el momento magnético total encontrándose un valor de  $(2\mu\beta)$  para los *QDs* triangulares y un rango de valores entre  $(6 \text{ a } 14\mu\beta)$ , para los *QDs* hexagonales dependiendo de su tamaño. Se muestra, preliminarmente, la capacidad de estos sistemas de modificar sus estados magnéticos dependiendo de su estructura geométrica. Lo anterior puede ser útil para decidir que estructura geométrica sería la más recomendada en determinados dispositivos donde el momento magnético sea una de las variables claves.

El análisis de la banda prohibida o gap de energía, correspondiente a los *QDs*, se determinó a través de la distribución de niveles de energía y la densidad de estados resueltas con polarización de espín. De lo anterior, se pudo establecer que todas las estructuras de puntos cuánticos investigadas presentan y mantienen el carácter semiconductor, debido a la presencia de brechas o gap de energía alrededor del nivel de Fermi. Existe una marcada dependencia de la cuantización energética en cada sistema en función del tamaño del *QD*, con una relación funcional de proporcionalidad inversa entre estas variables, es por ello que al disminuir el tamaño del *QD*, su espectro energético hace visible una mayor discretización en los niveles de energía, tal comportamiento fue más notorio en las estructuras de *QDs* hexagonales.

Contrario a los resultados de tight-binding sobre *QDs* de *MoS<sub>2</sub>* publicados anteriormente, los resultados obtenidos para los *QDs* pasivados con *H* muestran que la orientación del espín afecta el espectro de los estados de los bordes.

Al evaluar las densidades de estados locales (*LDOS*) a través de los estados *HOMO* y *LUMO* se determinó que los valores máximos están localizados en los bordes de cada sistema de *QD* y están fuertemente influenciados por la polarización de espín.

Con la información sobre la estructura electrónica, se calcularon las partes real e imaginaria de la función dieléctrica asociada a las transiciones entre bandas. A partir de ellos, se evaluaron el índice de refracción estático y la pérdida de energía óptica. Los resultados indican que el índice de refracción tiene un comportamiento cada vez más monótono en función del tamaño del  $QD$  en el caso hexagonal, con solo una ligera diferencia entre los valores asociados a las contribuciones de espín hacia arriba y abajo. Se discutió el caso particular del punto cuántico triangular  $T - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ . Este sistema particular presenta el gap de energía más pequeño de todos los casos ( $70 meV$  con las componentes de espín) y una respuesta óptica de baja energía muy fuerte, aumentando significativamente el índice de refracción estático, que se desvía de la tendencia seguida por las otras estructuras. Esta irregularidad al parecer estaría asociado con la geometría y el número de átomos involucrados.

Con el análisis de pérdida de energía óptica, se pudo constatar, para el caso de los  $QDs$  triangulares, con la excepción del  $QD - Mo_{33}S_{92}H_{42}$ , la presencia de un pico prominente alrededor de  $1 eV$  y uno menos pronunciado alrededor de  $3 eV$  los cuáles son más evidentes para  $QDs$  más grandes. Algo similar ocurre con los  $QDs$  hexagonales, donde el pico de baja energía se acerca a  $1 eV$  cuando crece el tamaño del  $QD$ , mientras que el ubicado cerca de  $3 eV$  resulta ser más prominente. Estas destacadas características de la función de pérdida de energía se asocian con el material en volumen.

Como perspectivas de trabajo a futuro se tiene previsto, seguir estudiando estos sistemas de  $QDs$  con estructuras de mayor tamaño, estructuras con bordes tipo armchair, sistemas con varias capas de  $QDs$  y sistemas de  $QDs$  encima de monocapas de otros materiales  $2D$  o sobre otros  $TMDs$ .

---

## Bibliografía

---

- [1] Li Fu. Synthesis of two-dimensional material based nanocomposites as advanced catalysts. 2017.
- [2] Francesco Bonaccorso, Luigi Colombo, Guihua Yu, Meryl Stoller, Valentina Tozzini, Andrea C Ferrari, Rodney S Ruoff, and Vittorio Pellegrini. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 347(6217):1246501, 2015.
- [3] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183, 2007.
- [4] Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS nano*, 4(3):1321–1326, 2010.
- [5] Yao Zheng, Yan Jiao, Lei Ge, Mietek Jaroniec, and Shi Zhang Qiao. Two-step bo-

- ron and nitrogen doping in graphene for enhanced synergistic catalysis. *Angewandte Chemie*, 125(11):3192–3198, 2013.
- [6] Rama K Layek and Arun K Nandi. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer*, 54(19):5087–5103, 2013.
- [7] Maria R Lukatskaya, Olha Mashtalir, Chang E Ren, Yohan Dall Agnese, Patrick Rozier, Pierre Louis Taberna, Michael Naguib, Patrice Simon, Michel W Barsoum, and Yury Gogotsi. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 341(6153):1502–1505, 2013.
- [8] Ying Zhang, Bing Zheng, Changfeng Zhu, Xiao Zhang, Chaoliang Tan, Hai Li, Bo Chen, Jian Yang, Junze Chen, Ying Huang, et al. Single-layer transition metal dichalcogenide nanosheet-based nanosensors for rapid, sensitive, and multiplexed detection of DNA. *Advanced Materials*, 27(5):935–939, 2015.
- [9] Liangzhi Kou, Thomas Frauenheim, and Changfeng Chen. Phosphorene as a superior gas sensor: selective adsorption and distinct I–V response. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15):2675–2681, 2014.
- [10] Gianluca Fiori, Francesco Bonaccorso, Giuseppe Iannaccone, Tomas Palacios, Daniel Neumaier, Alan Seabaugh, Sanjay K Banerjee, and Luigi Colombo. Electronics based on two-dimensional materials. *Nature nanotechnology*, 9(10):768, 2014.
- [11] Rudren Ganatra and Qing Zhang. Few-layer MoS<sub>2</sub>: a promising layered semiconductor. *ACS nano*, 8(5):4074–4099, 2014.
- [12] Xiao Li and Hongwei Zhu. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*, 1(1):33–44, 2015.

- [13] Branimir Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, i V Giacometti, and A Kis. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3):147, 2011.
- [14] Dominik Lembke and Andras Kis. Breakdown of high-performance monolayer MoS<sub>2</sub> transistors. *ACS nano*, 6(11):10070–10075, 2012.
- [15] Ming-Wei Lin, Lezhang Liu, Qing Lan, Xuebin Tan, Kulwinder S Dhindsa, Peng Zeng, Vaman M Naik, Mark Ming-Cheng Cheng, and Zhixian Zhou. Mobility enhancement and highly efficient gating of monolayer MoS<sub>2</sub> transistors with polymer electrolyte. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(34):345102, 2012.
- [16] KS Novoselov, A Mishchenko, A Carvalho, and AH Castro Neto. 2D materials and van der waals heterostructures. *Science*, 353(6298):aac9439, 2016.
- [17] Dongman Hou, Weijia Zhou, Xiaojun Liu, Kai Zhou, Jian Xie, Guoqiang Li, and Shaowei Chen. Pt nanoparticles/MoS<sub>2</sub> nanosheets/carbon fibers as efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 166:26–31, 2015.
- [18] Yanping Luo, Dekang Huang, Man Li, Xin Xiao, Weina Shi, Mingkui Wang, Jun Su, and Yan Shen. MoS<sub>2</sub> nanosheet decorated with trace loads of Pt as highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 219:187–193, 2016.
- [19] Prabhat Kumar, Megha Singh, Rabindar K Sharma, and GB Reddy. An experimental study: Role of different ambient on sulfurization of MoO<sub>3</sub> into MoS<sub>2</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 671:440–445, 2016.
- [20] Reshef Tenne, Lev Margulis, and Gary Hodes. Fullerene-like nanocrystals of tungsten disulfide. *Advanced Materials*, 5(5):386–388, 1993.
- [21] Chao Wang, Wang Wan, Yunhui Huang, Jitao Chen, Heng Hui Zhou, and Xin Xiang

- Zhang. Hierarchical MoS<sub>2</sub> nanosheet/active carbon fiber cloth as a binder-free and free-standing anode for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 6(10):5351–5358, 2014.
- [22] Xiuhua Wang, Juanjuan Ding, Shangwu Yao, Xiaoxiu Wu, Qingqing Feng, Zhenghua Wang, and Baoyou Geng. High supercapacitor and adsorption behaviors of flower-like MoS<sub>2</sub> nanostructures. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38):15958–15963, 2014.
- [23] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [24] Wenhong Liu, Shulian He, Yang Wang, Yan Dou, Dejiang Pan, Yi Feng, Gang Qian, Jinzhang Xu, and Shiding Miao. PEG-assisted synthesis of homogeneous carbon nanotubes-MoS<sub>2</sub>-carbon as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 144:119–126, 2014.
- [25] Xin Wang, Weiyi Xing, Xiaming Feng, Lei Song, and Yuan Hu. MoS<sub>2</sub>/polymer nanocomposites: preparation, properties, and applications. *Polymer Reviews*, 57(3):440–466, 2017.
- [26] Xiao Lin Li and Ya Dong Li. Formation of MoS<sub>2</sub> inorganic fullerenes (IFs) by the reaction of MoO<sub>3</sub> nanobelts and s. *Chemistry-A European Journal*, 9(12):2726–2731, 2003.
- [27] Deqiang Yin, Mingxia Wu, Yi Yang, Wanglai Cen, and Hui Fang. Chiral vectors-tunable electronic property of MoS<sub>2</sub> nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84:196–201, 2016.
- [28] Fengkui Li, Wei Zhu, Xian Zhang, Chuntian Zhao, and Mao Xu. Shape memory effect of ethylene–vinyl acetate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(7):1063–1070, 1999.

- [29] M Anwar, CA Hogarth, and R Bulpett. Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of  $\text{MoO}_3$  studied by x-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). *Journal of materials science*, 24(9):3087–3090, 1989.
- [30] Peng-Xiang Hou, Chang Liu, and Hui-Ming Cheng. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15):2003–2025, 2008.
- [31] Sheng-Yen Tai, Chia-Jui Liu, Shu-Wei Chou, Forest Shih-Sen Chien, Jeng-Yu Lin, and Tsung-Wu Lin. Few-layer  $\text{MoS}_2$  nanosheets coated onto multi-walled carbon nanotubes as a low-cost and highly electrocatalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22(47):24753–24759, 2012.
- [32] Claudia Altavilla, Maria Sarno, Paolo Ciambelli, Adolfo Senatore, and Vincenzo Petrone. New chimie douce approach to the synthesis of hybrid nanosheets of  $\text{MoS}_2$  on CNT and their anti-friction and anti-wear properties. *Nanotechnology*, 24(12):125601, 2013.
- [33] Deepesh Gopalakrishnan, Dijo Damien, and Manikoth M Shaijumon.  $\text{MoS}_2$  quantum dot-interspersed exfoliated  $\text{MoS}_2$  nanosheets. *ACS nano*, 8(5):5297–5303, 2014.
- [34] Claire Berger, Zhimin Song, Xuebin Li, Xiaosong Wu, Nate Brown, Cécile Naud, Didier Mayou, Tianbo Li, Joanna Hass, Alexei N Marchenkov, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [35] Esteban Pedrueza Villalmanzo. Fabricación, caracterización estructural y óptica de capas plasmónicas y puntos cuánticos: aplicaciones. 2013.
- [36] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.

- [37] Hai Li, Gang Lu, Yanlong Wang, Zongyou Yin, Chunxiao Cong, Qiyuan He, Lu Wang, Feng Ding, Ting Yu, and Hua Zhang. Mechanical exfoliation and characterization of single- and few-layer nanosheets of  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ , and  $\text{TaSe}_2$ . *Small*, 9(11):1974–1981, 2013.
- [38] Dongwon Yoo, Minkyung Kim, Sohee Jeong, Jeonghee Han, and Jinwoo Cheon. Chemical synthetic strategy for single-layer transition-metal chalcogenides. *Journal of the American Chemical Society*, 136(42):14670–14673, 2014.
- [39] Benoit Mahler, Veronika Hoepfner, Kristine Liao, and Geoffrey A Ozin. Colloidal synthesis of 1T- $\text{WS}_2$  and 2H- $\text{WS}_2$  nanosheets: applications for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 136(40):14121–14127, 2014.
- [40] YI Zhang, Luyao Zhang, and Chongwu Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, 46(10):2329–2339, 2013.
- [41] Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S Dresselhaus, and Jing Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9(1):30–35, 2008.
- [42] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Mercouri G Kanatzidis, Michael S Strano, and Jonathan N Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139):1226–1229, 2013.
- [43] Yenny Hernández, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, IT McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K Gun Ko, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9):563, 2008.

- [44] Umar Khan, Peter May, Arlene O'Neill, Alan P Bell, Elodie Boussac, Arnaud Martin, James Semple, and Jonathan N Coleman. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets. *Nanoscale*, 5(2):581–587, 2013.
- [45] Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, and Klaus Möllen. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16):6083–6091, 2014.
- [46] Jian Zheng, Han Zhang, Shaohua Dong, Yanpeng Liu, Chang Tai Nai, Hyeon Suk Shin, Hu Young Jeong, Bo Liu, and Kian Ping Loh. High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide. *Nature communications*, 5:2995, 2014.
- [47] Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Minoru Osada, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14):4872–4880, 2006.
- [48] Jianbo Liang, Renzhi Ma, Nobuo Iyi, Yasuo Ebina, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki. Topochemical synthesis, anion exchange, and exfoliation of Co-Ni layered double hydroxides: A route to positively charged Co-Ni hydroxide nanosheets with tunable composition. *Chemistry of Materials*, 22(2):371–378, 2009.
- [49] Sungjin Wi, Hyunsoo Kim, Mikai Chen, Hongsuk Nam, L Jay Guo, Edgar Meyhofer, and Xiaogan Liang. Enhancement of photovoltaic response in multilayer MoS<sub>2</sub> induced by plasma doping. *ACS nano*, 8(5):5270–5281, 2014.
- [50] Shujiang Ding, Dongyang Zhang, Jun Song Chen, and Xiong Wen David Lou. Facile synthesis of hierarchical MoS<sub>2</sub> microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties. *Nanoscale*, 4(1):95–98, 2012.

- [51] Hyun Dong Ha, Dong Ju Han, Jong Seob Choi, Minsu Park, and Tae Seok Seo. Dual role of blue luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots in fluorescence resonance energy transfer phenomenon. *Small*, 10(19):3858–3862, 2014.
- [52] Yong Wang and Yongnian Ni. Molybdenum disulfide quantum dots as a photoluminescence sensing platform for 2, 4, 6-trinitrophenol detection. *Analytical chemistry*, 86(15):7463–7470, 2014.
- [53] Sagadevan Suresh. Semiconductor nanomaterials, methods and applications: a review. *Nanoscience and Nanotechnology*, 3(3):62–74, 2013.
- [54] Zhipan Zhang, Jing Zhang, Nan Chen, and Liangti Qu. Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond. *Energy Environmental Science*, 5(10):8869–8890, 2012.
- [55] Jianhua Shen, Yihua Zhu, Xiaoling Yang, and Chunzhong Li. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical communications*, 48(31):3686–3699, 2012.
- [56] S Pavlovic and FM Peeters. Electronic properties of triangular and hexagonal MoS<sub>2</sub> quantum dots. *Physical Review B*, 91(15):155410, 2015.
- [57] GC Loh, Ravindra Pandey, Yoke Khin Yap, and Shashi P Karna. MoS<sub>2</sub> quantum dot: Effects of passivation, additional layer, and h-BN substrate on its stability and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(3):1565–1574, 2015.
- [58] C Segarra, J Planelles, and SE Ulloa. Edge states in dichalcogenide nanoribbons and triangular quantum dots. *Physical Review B*, 93(8):085312, 2016.
- [59] Liang Pei, Shen Tao, Shu Haibo, and Xing Song. Structural stability, electronic and

- magnetic properties of MoS<sub>2</sub> quantum dots based on the first principles. *Solid State Communications*, 218:25–30, 2015.
- [60] Feliciano Giustino. *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [61] John David Jackson. *Classical electrodynamics*, 1999.
- [62] V Fock. *Z. physik* 61, 126 (1930); JC Slater. *Phys. Rev*, 35:210, 1930.
- [63] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [64] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [65] DM Ceperley and BJ Alder. The low density phases of the electron gas. *Le Journal de Physique Colloques*, 41(C7):C7–295, 1980.
- [66] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [67] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [68] E Fermi. E. fermi, *Z. Phys.* 49, 550 (1928). *Z. Phys.*, 49:550, 1928.
- [69] Paul Adrien Maurice Dirac. A theory of electrons and protons. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 126(801):360–365, 1930.
- [70] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, 81(3):385, 1951.

- [71] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [72] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab-initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [73] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [74] Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis. Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS nano*, 5(12):9703–9709, 2011.
- [75] NY Topsoe and H Topsoe. FTIR studies of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts: II. evidence for the presence of S-H groups and their role in acidity and activity. *Journal of catalysis*, 139(2):641–651, 1993.
- [76] Xuewan Wang, Gengzhi Sun, Nan Li, and Peng Chen. Quantum dots derived from two-dimensional materials and their applications for catalysis and energy. *Chemical Society Reviews*, 45(8):2239–2262, 2016.
- [77] Hui Pan and Yong-Wei Zhang. Tuning the electronic and magnetic properties of MoS<sub>2</sub> nanoribbons by strain engineering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(21):11752–11757, 2012.
- [78] Nguyen N Hieu, Victor V Ilyasov, Tuan V Vu, Nikolai A Poklonski, Huynh V Phuc, Le TT Phuong, Bui D Hoi, and Chuong V Nguyen. First principles study of optical properties of molybdenum disulfide: From bulk to monolayer. *Superlattices and Microstructures*, 115:10–18, 2018.