

Universidad de El Salvador
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Escuela de Física



Trabajo de graduación
**Caracterización óptica de nanoestructuras semiconductoras de CdSe
usando la teoría del funcional de la densidad**

Presentado por:

Ignacio Alfonso González Oliva

Para optar al grado de:

Licenciado en Física

Docente Director:

Carlos Ernesto Rudamas Flores

Ciudad Universitaria, junio de 2017.

Aprobación de docente director:

Dr. Carlos Ernesto Rudamas Flores

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR:

Maestro Roger Armando Arias

SECRETARIO GENERAL:

Maestro Cristobal Hernan Ríos Benítez

FISCAL GENERAL INTERINO:

Lic. Dina Alhely Castellón Cruz

DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y
MATEMÁTICAS:

Lic. Mauricio Hernán Lovo Córdova

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE FÍSICA:

M. Sc. César Armando Alvarado Batres

Ciudad Universitaria, junio 2017

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Consejo de Investigaciones Científicas de la Universidad de El Salvador (CIC-UES), con el proyecto:

- **09.20** Preparación y caracterización de nanoestructuras semiconductoras para aplicaciones fotovoltaicas en El Salvador.

Este trabajo contó con el apoyo del Programa Jóvenes Talento, ente que facilitó el uso del centro de cómputo. Dicho laboratorio se utilizó para realizar los cálculos computacionales reportados en este trabajo. Se le agradece al director Lic. Américo Hidalgo y Carlos Adilio Rodríguez, por su incondicional apoyo.

Se agradece al grupo de investigación del profesor Carlos Rudamas, en especial al Dr. Carlos Rudamas, M.Sc. Leonardo Ayala, Br. William Abarca, Br. Amanda Nerio y Br. Sandra Alvarenga por la colaboración en la revisión y discusión de este trabajo. A Br. Karla Gámez por todos los consejos suministrados a lo largo de este proyecto. En general a todo el GI-Rudamas por el apoyo en los momentos difíciles.

A mi familia, sin ellos nada de esto sería posible.

Lista de publicaciones

Esta tesis fue parcialmente presentada con las siguientes publicaciones:

- **A Theoretical-Experimental Comparison of CdSe Quantum Dot Optical Properties**
I. González Oliva, S. Alvarenga, and C. Rudamas, in Proceedings of 2nd World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (Barcelona, 2017), pp. ICNMS 1–5.
- **Density-functional theory calculations of colloidal CdSe quantum dots: optical characterization**
I. González Oliva and C. Rudamas, **accepted abstract** in Density-Functional Theory and Beyond: Accuracy, Efficiency and Reproducibility in Computational Materials Science, Berlin, Germany, 2017.
- **First-principle density of states (DOS) calculations of colloidal CdSe quantum dots**
I. González Oliva and C. Rudamas, **accepted abstract** in XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 2017.

Índice general

Agradecimientos	I
Lista de publicaciones	II
Índice general	III
Índice de figuras	V
Índice de tablas	VIII
Resumen	IX
Introducción	XI
1. Fundamento teórico	1
1.1. Los puntos cuánticos coloidales de CdSe	1
1.1.1. Estados energéticos y estados trampa en puntos cuánticos coloidales	3
1.2. El método de Hartree-Fock	6
1.2.1. El enfoque de Hartree-Fock	6
1.2.2. Las ecuaciones de Roothaan	7
1.3. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	8
1.3.1. El teorema de Hohenberg-Kohn	8
1.3.2. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn	9
1.3.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham	9

1.4.	Funcionales de correlación de intercambio	10
1.4.1.	Aproximación de Densidad Local (LDA)	10
1.4.2.	Aproximación de gradiente generalizada (GGA)	11
1.5.	Pseudopotenciales	12
1.6.	Interacción de la radiación con la materia	13
1.6.1.	Absorción	14
1.6.1.1.	Ley de Beer-Lambert	14
1.6.2.	Relaciones de Kramers-Kronig	15
1.7.	Antecedentes y estado del conocimiento	16
2.	Metodología	18
2.1.	Modelaje	18
2.2.	Estructuras teóricas y muestras experimentales	21
2.3.	Herramientas computacionales	24
2.4.	Implementación de SIESTA	25
2.4.1.	Descripción general de los parámetros de entrada	25
3.	Resultados y discusión	27
3.1.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica	28
3.1.1.	Aproximación de Densidad Local (LDA)	28
3.1.2.	Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)	36
3.1.3.	Dinámica Molecular	37
3.2.	Densidad de Estados (DOS)	38
4.	Conclusiones y recomendaciones	42
4.1.	Conclusiones	42
4.2.	Recomendaciones	43
	Bibliografía	45
	Anexos	49

Índice de figuras

1.1.	Celdas unitarias para las geometrías wurtzita y zinc-blende, reportadas para puntos cuánticos coloidales	2
1.2.	Estructura de la banda de un semiconductor con respecto a la distancia interatómica.	2
1.3.	Representación esquemática del efecto de confinamiento cuántico. A Bulk B Electrón - hueco niveles de energía C Punto cuántico	3
1.4.	A Ilustración esquemática de los niveles de energía electrón-hueco en un punto cuántico semi conductor. B Diferentes transiciones ópticas para un nanocristal de CdTe	4
1.5.	Absorción y fotoluminiscencia para puntos cuánticos de CdSe de manera experimental	5
1.6.	Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas	5
1.7.	Para radios mayores a r_c tanto el potencial real como el pseudopotencial ofrecen el mismo compartamiento de la función de onda	13
1.8.	Esquema de la interacción de la luz con la materia. 1. Luz incidente I_0 . 2 Fotoluminiscencia $\lambda > \lambda_0$. 3 Luz transmitida I , 4 Dispersión Mie $\lambda \approx D$, 5 dispersión Rayleigh $\lambda' \gg D$. 6 Dispersión Raman $\lambda = D$. D : Diámetro de la molécula/partículas.	13
1.9.	Ejemplo de resultados como antecedentes	17
2.1.	Bulk generado en DENEb, luego se procede a delimitar las coordenadas para generar puntos cuánticos esféricos	19
2.2.	Estructuras utilizadas en la investigación de Voznyy <i>et al.</i> . En su trabajo se han considerado ligandos.	20

2.3.	Primeras muestras diseñadas con 69 y 173 átomos.	20
2.4.	Estructuras más pequeñas con 6, 18 y 26 átomos respectivamente. $Cd_{13}Se_{13}$ ha sido reportado como una nanoestructura con número mágico	21
2.5.	Estructuras con 38, 52 y 68 átomos, respectivamente. $Cd_{34}Se_{34}$ ha sido reportado como una nanoestructura con número mágico	21
2.6.	Estructuras con 124, 136 y 172 átomos, respectivamente.	21
2.7.	Muestras experimentales, fabricadas siguiendo la marcha propuesta por Boatman <i>et al.</i>	22
3.1.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 3, 9, 19$	28
3.2.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 13, 26, 34$	29
3.3.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 68, 62, 86$	30
3.4.	Comparación con resultados obtenidos por Wang <i>et al.</i>	31
3.5.	Ajuste no lineal realizado en este estudio comparado con valores teóricos y experimentales de otros autores	31
3.6.	Ajuste no lineal de la energía en función del diámetro. La diferencia entre $E_2 - E_1$ disminuye para estructuras con un mayor diámetro.	33
3.7.	Comparación entre muestras experimentales con estructuras teóricas	33
3.8.	Comparación entre muestras experimental y muestras teóricas. Con las muestras de S.Y. Alvarenga <i>et al.</i> , A Comparación entre $Cd_{34}Se_{34}$ y la muestra M2 B Comparación entre $Cd_{86}Se_{86}$ y la muestra M4	34
3.9.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para $(CdSe)_n$ donde $n = 34, 62, 86$	35
3.10.	Comparación resultado teórico publicado por Yun y resultado obtenido en nuestros cálculos	35
3.11.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 3, 9, 19, 13, 26$, simuladas con GGA.	36
3.12.	Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 3, 9, 19, 13, 26$ simuladas con LDA + MD.	37

3.13. Comparación entre LDA, GGA y LDA + MD.	38
3.14. Densidad de estados para la estructura Cd_3Se_3	39
3.15. DOS para Cd_9Se_9	39
3.16. DOS para $Cd_{19}Se_{19}$	39
3.17. DOS para la estructura $Cd_{13}Se_{13}$	40
3.18. DOS para $Cd_{26}Se_{26}$	40
3.19. DOS para la estructuras estructuras $Cd_{34}Se_{34}$, $Cd_{68}Se_{68}$ y $Cd_{86}Se_{86}$ utilizando LDA.	41

Índice de tablas

2.1. Diámetro estimado y número de átomos de las nanoestructuras teóricas de CdSe.	22
2.2. Valores experimentales de la energía de la primera banda de absorción y el diámetro estimado para las nanoestructuras sintetizadas por Vásquez <i>et al.</i> .	23
2.3. Valores experimentales de la energía de la primera banda de absorción y el diámetro estimado para las nanoestructuras sintetizadas por Sandra Y. Alvarenga <i>et al.</i>	23
2.4. Lista de especificaciones	24
3.1. Energía correspondiente a la primera transición y segunda transición electrónica.	30
3.2. Parámetros de ajuste para E_1	32
3.3. Parámetros de ajuste para E_2	32
3.4. Energía correspondiente al band-edge usando GGA	36
3.5. Energía correspondiente al band-edge, usando LDA + MD	37

Resumen

El objetivo del presente estudio ha sido modelar y simular computacionalmente las propiedades ópticas de nanoestructuras de CdSe. Calculando la parte imaginaria de la constante dieléctrica y la densidad de estados, se ha propuesto un origen para las bandas de absorción correspondientes al band-edge y a la segunda transición electrónica.

Para realizar el modelaje de las estructuras, se utilizó el software DENEb junto a Marvin Sketch. Se han modelado estructuras libres de ligandos, es decir únicamente poseen átomos de Cd y átomos de Se. Para estimar el radio de nuestro modelaje, se utilizó la opción de volumen molecular. Se presentan los resultados para 9 estructuras con diámetros estimados desde 0.84 nm hasta 2.54 nm. Utilizando el software SIESTA, por sus siglas en inglés Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousand of Atoms, se resolvió la ecuación de Schrödinger, bajo la teoría del funcional de la densidad, calculando de esta manera la constante dieléctrica y la densidad de estados. Al aplicar las relaciones de Kramers-Kronig, se obtuvo la parte imaginaria de la constante dieléctrica, lo que corresponde al espectro de absorción. Dichos cálculos se efectuaron utilizando la aproximación de densidad local (LDA) y pseudopotenciales Troullier-Martins. Además se realizaron cálculos utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) como funcional de intercambio de correlación y otros cálculos con LDA más dinámica molecular (MD).

Los resultados fueron comparados con muestras experimentales suministradas por el sub grupo de investigación *Quantum Dots*. Las muestras experimentales fueron fabricadas utilizando el método de descomposición térmica. Los radios de las muestras experimentales se obtuvieron con la fórmula semi-empírica propuesta por Yu *et al.* Las comparaciones teóricas-experimental revelan que los resultados son aceptables y que las bandas de absorción se pueden asociar a transiciones electrón - hueco. En específico, en este trabajo, se discute sobre el comportamiento de la primera transición (band-edge) y la segunda transición electrónica. Utilizando un modelo de potencial esférico, se observa que a medida el tamaño de las estructuras aumen-

ta, la energía de la primera transición disminuye. Los resultados de la densidad de estados muestran que realizando una optimización de la estructura, aplicando dinámica molecular, se reducen la cantidad de estados cercanos a la energía de Fermi. También se observa que en los estados asociados a la banda de valencia predominan los estados de Selenio, en cambio en lo que debería de interpretarse como la banda de conducción predominan los estados de Cadmio.

Introducción

Las nanoestructuras de CdSe son sistemas de mucho interés para los físicos del estado sólido y ciencias de los materiales. Estas estructuras presentan propiedades ópticas y electrónicas muy interesantes [1]. Es debido a lo anterior que se han realizado muchos estudios tanto experimentales como teóricos [1–14]. A pesar de que muchos esfuerzos se han realizado por comprender los fenómenos que rigen las propiedades de las nanoestructuras de CdSe, es necesario continuar con la comparación teórica-experimental.

El tamaño, la forma y la pasivación superficial de las nanoestructuras semiconductores de CdSe han sido características de interés para estudios tanto teóricos como experimentales. Dichas características son responsables de las propiedades ópticas y electrónicas que presentan [1]. La emisión sintonizable, foto oxidación, biomarcadores, la producción de láseres, propiedades ópticas no lineales son algunas de las aplicaciones correspondientes a nanoestructuras de CdSe [15]. Diferentes estudios experimentales se han realizado en la Escuela de Física de la Universidad de El Salvador, pero muy poco se ha realizado para modelar y simular nanoestructuras de manera teórica [12–14, 16, 17]. En este estudio hemos calculado, de manera computacional, la parte imaginaria de la constante dieléctrica y la densidad de estados para nueve estructuras de CdSe.

A pesar de que las nanoestructuras de CdSe poseen diversas aplicaciones, muy pocas se han llevado a la práctica debido al poco control de los fenómenos superficiales [18]. Para obtener mayor información del sistema muchas veces se requiere de tecnología avanzada como la espectroscopia de efecto túnel que ha significado un gran avance en el estudio de los estados superficiales de las nanoestructuras [18]. Cálculos computacionales y la implementación de la teoría del funcional de la densidad podría dar una visión más clara de dichos fenómenos. En El Salvador, hemos modelado y simulado diferentes estructuras para interpretar el origen de la banda de absorción asociada a la primera transición (band-edge) y la segunda transición electrónica.

Para realizar el trabajo computacional utilizamos el software SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousand of Atoms) [19–22]. Se ha resuelto la ecuación de Schrödinger con tres tipos de cálculos: i) Aproximación de densidad local (LDA) como funcional de intercambio-correlación para las 9 nanoestructuras, ii) Aproximación de gradiente generalizada (GGA) para las 5 nanoestructuras más pequeñas y iii) LDA más dinámica molecular (MD) en las 5 muestras más pequeñas. La caracterización óptica se realiza implementando la teoría de perturbación dependiente del tiempo de primer orden [19]. Las nanoestructuras han sido modeladas siguiendo reportes experimentales de los puntos cuánticos coloidales de CdSe [23]. De acuerdo a Murray *et al*, las nanoestructuras fabricadas a altas temperaturas tienden a poseer una geometría wurtzita [23].

Los resultados obtenidos en esta investigación contribuirán al comportamiento de la banda de absorción, asociado al band-edge, con respecto al tamaño estimado de la nanoestructura. Así como realizar comparaciones con espectros de absorción experimentales para puntos cuánticos coloidales de CdSe. El cálculo de la densidad de estados permitirá tener una idea más clara del comportamiento de los estados electrónicos. En puntos cuánticos, los estados se comportan como estados discretos (función delta de Dirac), sin embargo, a medida el tamaño de las nanoestructuras aumenta se puede observar un solapamiento de dichos estados. También se determina el aporte de cada átomo a la densidad de estados.

Este trabajo está dividido en cuatro capítulos y contiene las partes que estipulan los “Lineamientos de trabajos de graduación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática”. En el primer capítulo se presenta la teoría necesaria en esta investigación. A continuación, en el segundo capítulo, se describe todo sobre la metodología y el experimento; el tercer capítulo muestra los principales resultados que se obtuvieron en esta investigación y para terminar, en el cuarto capítulo, se presentan las conclusiones y recomendaciones para investigaciones futuras. Todos los capítulos antes mencionados fueron elaborados como lo sugiere Sampieri *et al*. 1997 en su libro de “Metodología de la investigación” [24].

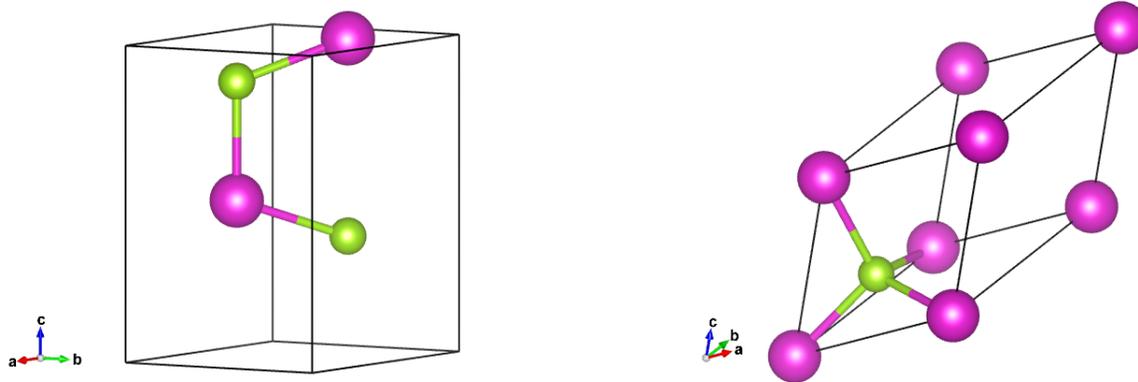
Capítulo 1

Fundamento teórico

Las aproximaciones semilocales de la teoría del funcional de la densidad, como la aproximación de densidad local (LDA) y las aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) han resultado valiosas a la hora de investigar propiedades energéticas, atómicas y magnéticas en los sólidos [25]. Sin embargo, calcular el “band gap” todavía representa una severa limitación [26]. Esto acarrea severas ambigüedades en la localización del band gap y de niveles de defectos dentro del band gap de un semiconductor o aislante [26]. En el presente capítulo se describe la teoría básica de la teoría del funcional de la densidad y algunas de las derivaciones que han ocurrido con diferentes investigaciones. También se describe la teoría básica de las estructuras a estudiar, los puntos cuánticos coloidales de CdSe y la interacción de la radiación con la materia.

1.1. Los puntos cuánticos coloidales de CdSe

Las nanoestructuras semiconductoras de CdSe pertenecen al grupo II-VI y poseen las estructuras cristalinas de wurtzita y zinc-blende [17]. Tienen una diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia (denominada band gap) de un valor aproximado de 1.74 eV a una temperatura de 300 K [17]. Las masas efectivas para el electrón m_e y para el hueco m_h son de 0.13 y 0.4 la masa del electrón respectivamente, las constantes de red son aproximadamente $a = 4.299\text{\AA}$ y $c = 7.010\text{\AA}$ con un radio de Bohr excitónico de 6 nm aproximadamente [27]. En la figura 1.1a se presenta la celda unitaria correspondiente a una geometría wurtzita. Nanoestructuras fabricadas a altas temperaturas han sido reportadas que poseen una geometría wurtzita [23]. En la figura 1.1b se presenta la celda unitaria para una geometría zinc-blende.



(a) Celda unitaria para la geometría wurtzita.

(b) Celda unitaria para la geometría zinc-blende

Figura 1.1: Celdas unitarias para las geometrías wurtzita y zinc-blende, reportadas para puntos cuánticos coloidales

Los puntos cuánticos (QD) son nanopartículas entre el régimen de las moléculas y bulk, sus propiedades son únicas y son controladas por su forma y tamaño [17]. En un QD los portadores de carga están confinados a la reducción de las dimensiones de los puntos cuánticos. Cuando las nanoestructuras poseen radios menores al radio de Bohr excitónico, ciertos fenómenos cuánticos se hacen más relevantes y evidentes [16, 17]. La figura 1.2 presenta el comportamiento de la superposición de bandas con respecto a la distancia interatómica.

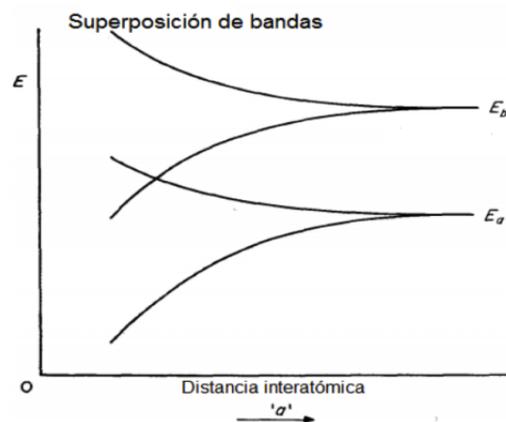


Figura 1.2: Estructura de la banda de un semiconductor con respecto a la distancia interatómica [17].

Debido al efecto de confinamiento cuántico cero dimensional (0D), figura 1.3, se tiene como resultado la discretización de las transiciones ópticas permitidas y una dependencia del gap

óptico $E_g(d)$ referente al tamaño de los QDs. Este efecto de confinamiento cuántico, tiene lugar cuando las dimensiones de las nanoestructuras están en el orden del radio de Bohr excitónico (a_B) [17].

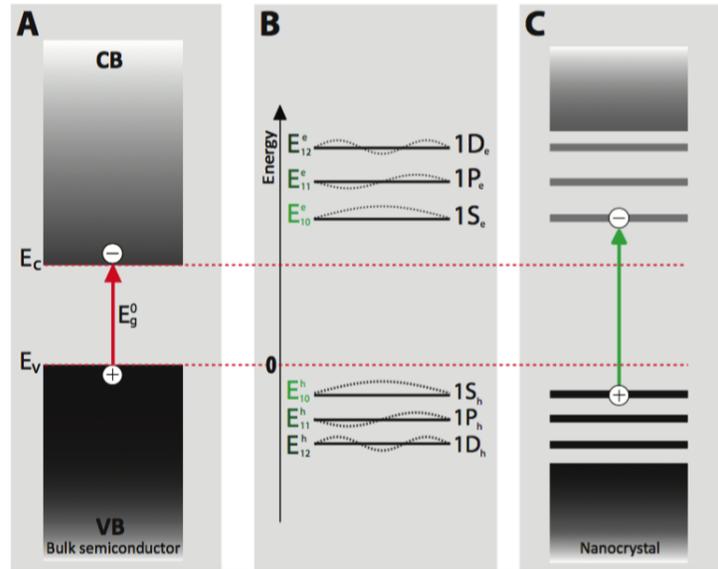


Figura 1.3: Representación esquemática del efecto de confinamiento cuántico. **A** Bulk **B** Electrón - hueco niveles de energía **C** Punto cuántico [28]

1.1.1. Estados energéticos y estados trampas en puntos cuánticos coloidales

Cuando ocurre el efecto de confinamiento cuántico se observa un cambio en la estructura electrónica generando propiedades electrónicas y ópticas diferentes al bulk [29]. La reducción de las dimensiones causará que el espectro del electrón se observe discretizada, observando un incremento en energía del band gap [16]. Una manera de describir, los estados de energía para una partícula confinada en 3D, es utilizar el modelo de pozo cuántico [16, 17, 28, 29]

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

Cuando se asume un pozo esférico infinito, donde $V = 0$ para $r < R$ y es infinito en cualquier otro lugar, los valores de energía vienen dado por

$$E_{n,l} = \hbar^2 \beta_{n,l}^2 / (2m * R^2) \quad (1.2)$$

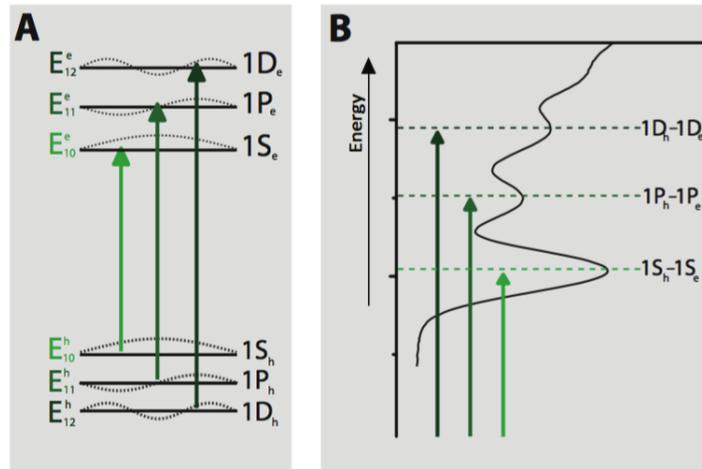


Figura 1.4: **A** Ilustración esquemática de los niveles de energía electrón-hueco en un punto cuántico semi conductor. **B** Diferentes transiciones ópticas para un nanocristal de CdTe [28].

Donde $\beta_{n,l}$ corresponde al n -ésimo cero de las funciones esféricas de Bessel. Por ejemplo, $\beta_{0,0} = \pi$, $\beta_{0,1} = 4.5$, $\beta_{0,2} = 5.8$, $\beta_{1,0} = 2\pi$ y $\beta_{1,1} = 7.7$. Para CdSe los niveles de energía del electrón son:

$$E_{n,l} = (2.9\text{eV}/R^2) (\beta_{n,l}/\beta_{0,0})^2 \quad (1.3)$$

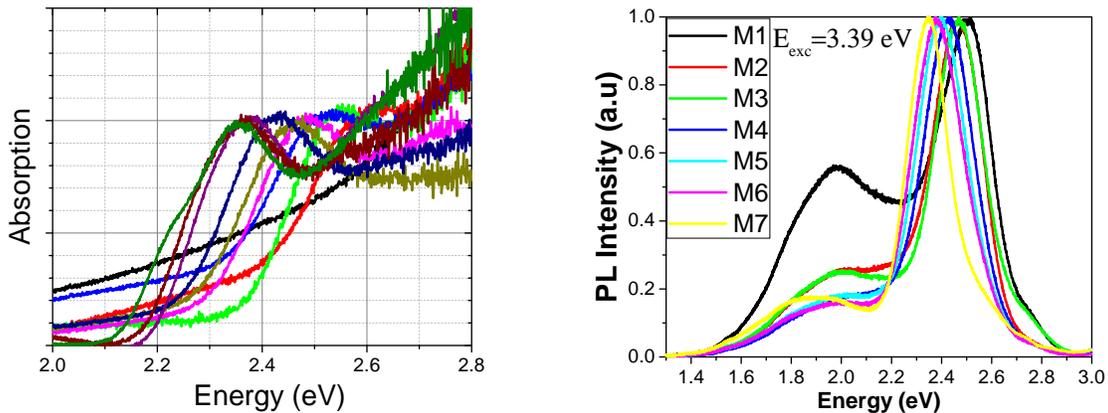
Los niveles del hueco son:

$$E_{n,l} = (0.94\text{eV}/R^2) (\beta_{n,l}/\beta_{0,0})^2 \quad (1.4)$$

El estudio de defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales se desarrolla con el fin de mejorar las propiedades de emisión, estabilidad, en general una mejora en la eficiencia cuántica (QY) [17]. Debido a que estos sitios no homogéneos de defectos favorecen la recombinación no radiativa o emisión de radiación por medio de trampas de portadores de carga se estudian también para la mejora de eficiencia de conversión de celdas fotovoltaicas de tercera generación. la eficiencia de conversión de potencia (*power conversion efficiency*) supera el límite Schokley-Queisser de 32% [30]. En general, los defectos superficiales estudiados por el subgrupo de investigación *Quantum Dots* del Laboratorio de Espectroscopia Óptica se asocian a dos tipos: "No estequiométricos" y "enlaces colgantes" [31].

A continuación se muestran resultados de absorción y fotoluminiscencia para nanoestructuras de CdSe. En la figura 2.3a se presentan los espectros de absorción experimentales para puntos cuánticos. Se observa la banda correspondiente a la primera transición o band-edge. Además,

se observa un efecto de confinamiento cuántico. En la figura 2.3b se presentan espectros de fotoluminiscencia experimentales. La banda ancha a menores energías corresponden a transiciones en estados de defecto [17].



(a) Ejemplo de espectro de absorción experimental (b) Ejemplo de espectro de fotoluminiscencia experimental

Figura 1.5: Absorción y fotoluminiscencia para puntos cuánticos de CdSe de manera experimental [14, 16, 17]

Otro de los cálculos que se han realizado son la densidad de estados. El comportamiento de la densidad de estados también se ve afectado por el efecto de confinamiento cuántico. En la figura 1.6 se puede observar la evolución de los estados cuando se confinan los portadores de carga.

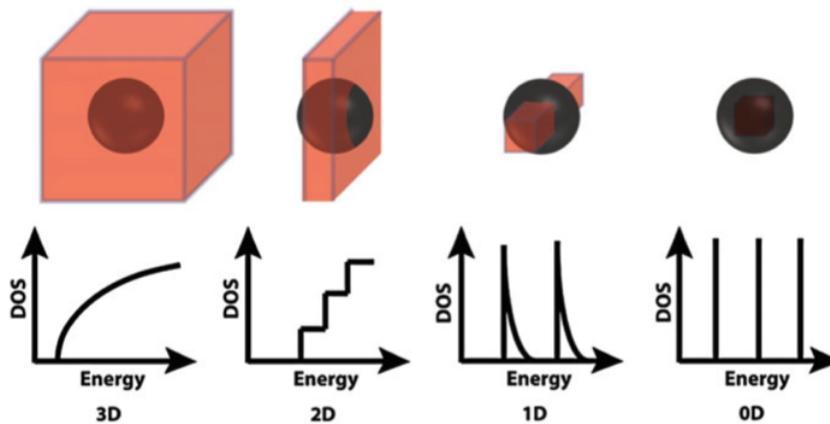


Figura 1.6: Densidad de estados de un semiconductor para diferentes sistemas [32]

1.2. El método de Hartree-Fock

A continuación se sigue un tratamiento de las ecuaciones propuesto por P. Atkins *et al.* [33].

Nuestro punto de inicio es la aproximación de Born-Oppenheimer

$$H\psi(r, R) = E(R)\psi(r, R) \quad (1.5)$$

Para un set fijo de posiciones \mathbf{R} del núcleo. La función de onda electrónica Ψ depende de las coordenadas electrónicas de r y paramétricamente de \mathbf{R} ; $E(\mathbf{R})$ es la energía electrónica. El hamiltoniano se escribe como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_l^N \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon r_{li}} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (1.6)$$

La dificultad crucial en todos los cálculos de estructuras electrónicas es la presencia de la repulsión electrón-electrón, cuya energía potencia depende de la separación r_{ij} de los electrones. El primer paso, es suponer que la solución exacta de Ψ , es similar en forma a la función de onda Ψ^0 , que representa la solución de la ecuación de Schrödinger si la repulsión electrón-electrón fuera despreciada. En este punto, poco se ha dicho sobre el spin del electrón o el simple hecho de que las funciones de ondas deben de obedecer el principio de Pauli. Para incluir estas consideraciones se introduce el concepto de spinorbital $\sigma_m(i)$. Un spinorbital es el producto de una función de onda y una función del spin. Para asegurarse que el principio de Pauli se cumple, se utiliza un determinante de Slater que se encarga de antisimetrizar la función de onda. En el método de Hartree-Fock, se asume una función de onda con la siguiente forma:

$$\psi^0(x; R) = (n!)^{-1/2} \det|\phi_a(1)\phi_b(2)\cdots\phi_z(n)| \quad (1.7)$$

1.2.1. El enfoque de Hartree-Fock

La repulsión electrón-electrón es crítica y debe ser incluida en cualquier cálculo computacional confiable de la estructura electrónica. Para sistemas cerrados, las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) para una función de onda individual son:

$$f_1 \Psi_m = \epsilon_m \Psi_m \quad (1.8)$$

Donde f_1 es el operador de Fock, que se define en términos del operador de Coulomb J_m y el operador de intercambio, K_m . Además h_i representa un hamiltoniano hidrogénico para un electrón i en el campo de un núcleo de carga Ze . A este operador se le conoce como hamiltoniano del núcleo (**core hamiltonian**).

$$f_1 = h_1 + \sum_{m'} \{2J_{m'}(1) - K_{m'}(1)\} \quad (1.9)$$

donde:

$$J_{m'}\Psi_m(1) = j_0 \int \Psi_{m'}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_m(1) \Psi_{m'}(2) d\tau_2 \quad (1.10)$$

$$K_{m'}\Psi_m(1) = j_0 \int \Psi_{m'}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{m'}(1) \Psi_m(2) d\tau_2 \quad (1.11)$$

1.2.2. Las ecuaciones de Roothaan

Para resolver la ecuación 1.4, se introduce un set de N_0 funciones bases χ_0 , que por el momento se considera como orbitales atómicos centrado sen varios átomos, y puede expresar cada una de las funciones de onda espaciales Ψ_m como una combinación lineal de estas funciones bases.

$$\Psi_m = \sum_{o=1}^{N_0} c_{om} \chi_0 \quad (1.12)$$

Donde c_{om} son los coeficientes que se deben encontrar. La estructura del set de ecuaciones son mejor expresadas si introducimos una notación más compacta. En este caso, es necesario introducir **la matriz de solapamiento S** y **la matriz de Fock F**.

$$S_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) \chi_o(1) d\tau_1 \quad (1.13)$$

$$F_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) f_1 \chi_o(1) d\tau_1 \quad (1.14)$$

Gracias a esta notación todo el set de ecuaciones puede ser escrito como una simple ecuación matricial.

$$Fc = \epsilon Sc \quad (1.15)$$

donde \mathbf{c} es la matriz $N_0 \times N_0$ compuesta por elementos c_{om} y ϵ es una diagonal $N_0 \times N_0$ de la matriz de los orbitales energéticos ϵ_m . Estas ecuaciones son conocidas como **las ecuaciones de Roothaan**. Las ecuaciones de Roothaan no tienen únicamente una solución no-trivial si la ecuación secular se satisface:

$$\det|F - \epsilon S| = 0 \quad (1.16)$$

Esta ecuación no puede ser resuelta directamente, por lo que debemos adoptar un enfoque de campo auto consistente, obteniendo en cada iteración un nuevo set de coeficientes c_{om} y continuando hasta que se satisface el criterio de convergencia.

1.3. La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Existen diferentes ventajas en usar DFT. Una es el enfoque que utiliza una función tridimensional para una molécula de N -electrones, la densidad electrónica se considera sin restricciones debido a que sufren una permutación simétrica, en cambio las funciones de onda se aferran a las propiedades de una función de $3N_e$ dimensiones con un gran número de restricciones para asegurar completamente la antisimetría.

1.3.1. El teorema de Hohenberg-Kohn

El teorema de Hohenberg-Kohn postula:

“La energía del estado base y todas las propiedades electrónicas del estado base son determinadas por la densidad electrónica”

El teorema de Hohenberg-Kohn confirma que es posible expresar la energía del estado base de las moléculas como un funcional de la densidad electrónica del estado base, y por lo tanto escribir:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.17)$$

donde $v(\mathbf{r})$ indica el potencial externo. Es necesario mencionar que $v(\mathbf{r})$ no es estrictamente un potencial coulombiano.

1.3.2. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn

La sección anterior nos explica que es suficiente conocer la densidad electrónica del estado base para determinar cualquier propiedad del estado base de una molécula. En este punto, la única pista que tenemos para construir la densidad electrónica es primero encontrar las funciones de onda resolviendo la ecuación de Schrödinger. Para resolver esta dificultad utilizamos el teorema variacional de Hohenberg-Kohn, dicho teorema es análogo al principio variacional para las funciones de ondas.

“Para una función de densidad de prueba $\rho'(r)$, la energía funcional $E_0[\rho]$ no puede ser menor que la energía verdadera del estado base de la molécula”

Diferenciando $E[\rho]$, el principio de variación requiere que la densidad del estado base satisfaga el principio estacionario.

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \int \rho(r) dr \right\} = 0 \quad (1.18)$$

Por lo tanto, la densidad electrónica del estado base debe satisfacer $\mu = \delta E[\rho]/\delta \rho(r)$ o:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.19)$$

La cantidad μ es el potencial químico, v es el potencial externo y E_{HK} es la suma de la energía cinética y el potencial electrón-electrón dependientes de la densidad electrónica ρ . Esta es la ecuación fundamental de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

1.3.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

Para expresar las ecuaciones de Kohn-Sham se necesitan los orbitales de Kohn-Sham Ψ_m^{KS} y el hamiltoniano de Kohn-Sham h_i^{KS}

$$h_i^{KS} \Psi_m^{KS}(i) = \epsilon_m^{KS} \Psi_m^{KS}(i) \quad (1.20)$$

Donde la energía de intercambio-correlación es

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.21)$$

y el potencial de intercambio-correlación $v_{XC}(r)$ es:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.22)$$

1.4. Funcionales de correlación de intercambio

Numerosos esquemas se han desarrollado para obtener aproximaciones para la energía de intercambio y correlación, en la actualidad la búsqueda de estos funcionales son un área de investigación activa. La mayor fuente de error para la DFT usualmente proviene de la naturaleza de la energía de intercambio y correlación E_{XC} .

1.4.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)

El siguiente desarrollo es propuesto por W. Khon y L.J. Sham en su publicación: "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" [34]

Se ha demostrado que la energía del estado base de gas inhomogéneo de electrones sujeto a un potencial estático $v(\mathbf{r})$ puede ser escrito de la forma

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n] \quad (1.23)$$

donde $n(\mathbf{r})$ es la densidad y $G[n]$ es la función universal de la densidad. Se propone una aproximación para $G[n]$, ésta lleva a un esquema análogo al método de Hartree pero que contiene la mayor parte de los efectos en el intercambio y la correlación. Se escribe

$$G[n] = T_s[n] + E_{XC}[n] \quad (1.24)$$

donde $T_s[n]$ es la energía cinética del sistema de los electrones que no interactúan con densidad $n(\mathbf{r})$ y E_{XC} es por definición la energía de intercambio y correlación de nuestro sistema con densidad $n(\mathbf{r})$. Si n varía lo suficientemente lento, se puede demostrar que la energía de intercambio es:

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (1.25)$$

Donde ϵ_{XC} es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas uniforme de densidad n . Toda la aproximación consiste en asumir que la ecuación anterior constituye una representación adecuada de los efectos de intercambio y correlación en los sistemas bajo estudio.

El resultado de dicha aproximación es exacto en dos casos límites: (a) *la densidad varía lentamente* y (b) *la densidad es alta*. En átomos y moléculas se puede distinguir tres regiones: (1) Una región cerca del núcleo atómico, donde la densidad de electrónica es alta y por lo tanto cumple el apartado b anterior, se espera que el procedimiento sea satisfactorio. (2) En el principal "cuerpo" de la distribución de carga donde la densidad electrónica es relativamente lenta en su variación, (3) Los átomos superficiales y las regiones de solapamiento en moléculas serán las principales fuentes de error en la aproximación.

1.4.2. Aproximación de gradiente generalizada (GGA)

La teoría del funcional de la densidad es altamente usada para cálculos de estructuras electrónicas de campos autoconsistentes en propiedades del estado base de los átomos, moléculas y sólidos [35]. En esta teoría, solo la energía de intercambio-correlación

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (1.26)$$

es funcional de los espines electrónicos n_\uparrow y n_\downarrow y debe ser aproximada. Los funcionales más populares tienen una forma apropiada para variar lentamente las densidades: la aproximación de densidad local del spin (LSD).

$$E_{XC}^{LSD}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r n \epsilon_{XC}(n_\uparrow, n_\downarrow) \quad (1.27)$$

Donde $n = n_\uparrow + n_\downarrow$. Y además se tiene la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [35].

$$E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r f(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow) \quad (1.28)$$

En comparación con LSD, la GAA tiende a mejorar los cálculos de la energía total, la energía de automatización, las barreras de energía y la diferencia estructural de energía [35]. La expansión de GGA y los enlaces suaves, y el efecto de corrección sobre las predicciones de la LSD [35].

Típicamente, la GGA favorece la inhomogeneidad de la densidad más que la LSD [35].

1.5. Pseudopotenciales

La mayoría de los pseudopotenciales actuales utilizados en el cálculo de la estructura electrónica son generados a partir de todos los cálculos atómicos electrónicos. Con respecto a la DFT esto se logra asumiendo una aproximación de pantalla esférica y auto consistente resolviendo la ecuación radial de Kohn-Sham[36].

$$\left[\frac{-d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho : r] \right] rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}rR_{nl}(r) \quad (1.29)$$

Donde $V[\rho : r]$ es el potencial de un electrón auto consistente:

$$V[\rho : r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho : r] + V_{SC}^{LDA}(\rho(r)) \quad (1.30)$$

$\rho(r)$ es la suma de las densidades electrónicas para la función de onda ocupada $R_{nl}(r)$, $V_H[\rho : r]$ es el potencial de Hartree y $V_{SC}^{LDA}(\rho[r])$ es la aproximación de densidad local para el potencial de intercambio-correlación. La mayoría de los pseudopotenciales están contruídos de tal manera que satisfacen cuatro condiciones. [36]

- Las pseudofunciones construidas a partir del pseudopotencial no deben poseer nodos.
- Las pseudofunciones de onda radiales atómicas normalizadas con momento angular l debe converger a la funciones de onda radiales normalizadas de todos los electrones más allá de un radio de corte r_{cl} [36].
- La carga encerrada dentro del radio de corte r_{cl} para la pseudofunción de onda radial atómica y la función de onda radial normalizada debe de ser igual. [36]
- La valencia de todos los electrones y los valores propios de los pseudopotenciales deben de ser iguales.

Un pseudopotencial aceptable deberá de pasivar los efectos correspondientes a la interacción entre el núcleo y los electrones cercanos al núcleo (no-valencia). Los pseudopotenciales deberían de tener la misma forma y dar la misma función de onda con el potencial real afuera de un radio de corte r_c [29]. En la figura 1.7 se observa dicho comportamiento.

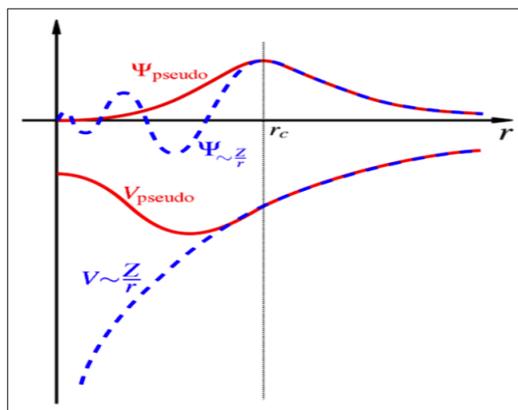


Figura 1.7: Para radios mayores a r_c tanto el potencial real como el pseudopotencial ofrecen el mismo comportamiento de la función de onda [29]

1.6. Interacción de la radiación con la materia

Cuando ondas electromagnéticas inciden sobre un sistema molecular, pueden manifestarse los fenómenos de absorción, fotoluminiscencia y dispersión (véase figura 1.8). En este trabajo se estudiará la absorción, el principio físico se describe a continuación [37].

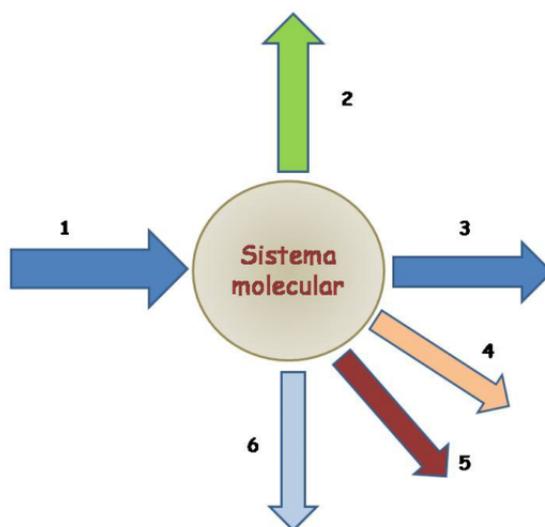


Figura 1.8: Esquema de la interacción de la luz con la materia. **1.** Luz incidente I_0 . **2** Fotoluminiscencia $\lambda > \lambda_0$. **3** Luz transmitida I , **4** Dispersión Mie $\lambda \approx D$, **5** dispersión Rayleigh $\lambda' \gg D$. **6** Dispersión Raman $\lambda = D$. D : Diámetro de la molécula/partículas.

1.6.1. Absorción

La absorción y la emisión pueden describirse con un modelo semiclásico. En el tratamiento semiclásico los niveles de energía de las moléculas son obtenidas por la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [33].

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (1.31)$$

La luz incide sobre un sistema molecular, éste podría absorber ciertas longitudes de onda necesaria para pasar de un estado de menor energía a uno mayor (transición electrónica). La radiación electromagnética tiene que cumplir con la condición de Bohr $E_1 - E_0 = h\nu_{10}$. Cuando esto sucede el fenómeno es llamado absorción, que puede ser explicado con la ley de Beer-Lambert.

Una transición electrónica consiste en el “salto” de un electrón, de una molécula que se encuentra, en el estado electrónico E_1 , a otro estado electrónico E_2 ($E_1 < E_2$) esto lo hace mediante la absorción de fotones.

1.6.1.1. Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert explica el fenómeno de absorción. La eficiencia de la absorción de luz a una longitud de onda λ por un medio absorbente, es caracterizado por la *absorbancia* $A(\lambda)$ [29] o la *transmitancia* $T(\lambda)$ [38] definido como:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad (1.32)$$

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} \quad (1.33)$$

donde I_0 e I son las intensidades de referencia y que traspasa el medio absorbente respectivamente [38].

La ley de Beer-Lambert expresada matemáticamente es:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) l c \quad (1.34)$$

donde $\varepsilon(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar (sus unidades son $Lmol^{-1}cm^{-1}$), c es la concentración ($molL^{-1}$) de la especie absorbente, l es la longitud que transmite la luz en el material absorbente.

El *coeficiente de absorción* $\varepsilon(\lambda)$, muchas veces la ley de Beer-Lambert se escribe con la *sección eficaz de absorción* $\sigma(\lambda)$ que es el coeficiente de absorción, dividido por el número de moléculas contenidas en volumen del material absorbente [39].

1.6.2. Relaciones de Kramers-Kronig

La absorción $\alpha(\omega)$ puede ser obtenida del modelo clásico de un oscilador amortiguado con carga q , bajo la influencia de una fuerza qE causada por una onda incidente con amplitud $E = E_0 \exp^{i\omega t}$. La solución de dicho problema está dado por

$$x = \frac{qE_0 \exp i\omega t}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (1.35)$$

El momento dipolar inducido viene dado por $p = qx$. En una muestra con N oscilaciones por unidad de volumen, la polarización macroscópica P , la cual es la suma del momento dipolar total por unidad de volumen, es $P = Nqx$. Utilizando las ecuaciones de Maxwell y la constante dieléctrica ε_0 o la susceptibilidad χ

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E} \quad (1.36)$$

La constante dieléctrica relativa ε se relaciona con el índice de refracción n por $n = \varepsilon^{1/2}$. Combinando lo anterior, el índice de refracción n se reescribe como la siguiente aproximación

$$n = 1 + \frac{Nq^2}{2\varepsilon_0m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)} \quad (1.37)$$

Para hacer más clara la implicación física de la parte imaginaria del índice de refracción, se separa en la parte real e imaginaria $n = n' - i\kappa$. *El coeficiente de absorción α es proporcional a la parte imaginaria k del índice de refracción n .* Separando la parte real e imaginaria se obtienen las relaciones de Kramers-Kronig

$$\alpha = \frac{Nq^2\omega_0}{c\varepsilon_0m} \frac{\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (1.38)$$

$$n' = 1 + \frac{Nq^2}{2\epsilon_0 m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (1.39)$$

1.7. Antecedentes y estado del conocimiento

A continuación se realiza una recopilación de los estudios realizados sobre nanoestructuras semiconductoras de CdSe.

Zunger et al. han utilizado el método de pseudopotenciales concentrándose en dos tipos: de escala mesoscópica y atómicamente apantallados [2, 4, 41, 42]. Las estructuras estudiadas son nanocristales de CdSe con red wurtzita y zinc blende, trabajaron con diámetros muy pequeños alrededor de 4.30 Å - 6.48 Å, y también con diámetros de mayor magnitud 20.6 Å y 38.5 Å, reportando resultados de espectros de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (espectro de absorción). A diferencia de nuestra investigación, ellos se concentra en el modelo de DFT y no en realizar comparaciones con resultados experimentales.

En las publicaciones de Voznyy *et al.*, utiliza el software SIESTA y la formulación PBE que es una aproximación de gradiente generalizado, además utiliza pseudopotenciales no conservadores como lo son los potenciales de Troullier-Martins [5, 43–45],. Las estructuras estudiadas son nanocristales de CdSe, en específico el estudio realizado en puntos cuánticos coloidales [43]. Como resultado avala la existencia de defectos como se observa en la densidad de estados proyectados. Además, en su más reciente publicación [45], menciona que para construir clusters mágicos [46] es necesario utilizar ligandos alcalinos en lugar de aminoácidos y ácido benzóico.

Los estudios de Pasquarello *et al.* [25, 26, 47] se concentra en la comparación de realizar cálculos ab initio o de funcionales híbridos, las comparaciones se realizan en el cálculo de defectos en diferentes materiales. De igual forma se promueve el uso de la aproximación de gradiente generalizado, Perdew-Burke-Ernzerhof y el uso de pseudopotenciales no conservativos. M Yu y G.W. Fernando *et al.* [1] presentan un estudio en bulk de CdSe para una forma wurtzita de alrededor de 150 átomos y simulaciones en el programa SIESTA. Realizan una comparación entre los resultados teóricos y experimentales de estructuras similares, en específico el resultado de la fotoluminiscencia en comparación de la densidad de estados proyectados permite obtener valores para la eficiencia cuántica y el full width at half maxima (FWHM), lo que permite concluir sobre la alta eficiencia cuántica de nanocristales cerra-

dos. Nagaoka *et al.* [6] propone además realizar una comparación teórica y experimental de diferentes geometrías, como la de collar de perlas o de caja aislada, éstas aplicadas a nanocristales mágicos, es decir ultra pequeños, la metodología que sigue es utilizar pseudopotenciales Troullier Martins [36]. Algunos resultados de los autores antes mencionados se presentan a continuación en la figura 1.9.

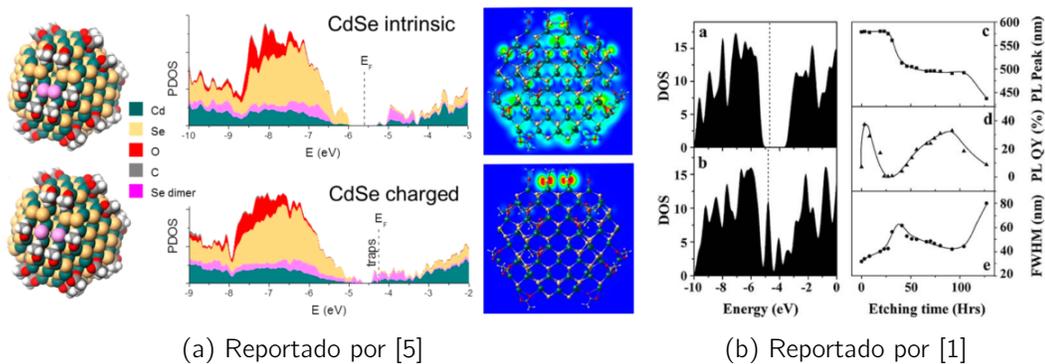


Figura 1.9: Ejemplo de resultados como antecedentes

Capítulo 2

Metodología

En el presente capítulo se describe cómo se han modelado las estructuras, además de los parámetros de entrada (input) utilizados en SIESTA. Parte del trabajo computacional ha sido implementar un cluster. Utilizando el centro de cómputo del programa Jóvenes Talentos se logró trabajar con los procesadores en paralelo, al final se tenían a disposición 30 computadoras que representan 120 nodos o procesadores. Los puntos cuánticos de CdSe se han diseñado de acuerdo a reportes previos que proponen una geometría *wurtzite* y una forma esférica [23]. El software DENEb presenta una plataforma fácil de utilizar y práctica a la hora de diseñar puntos cuánticos por estas razones se le ha seleccionado. En total, se han diseñado 9 estructuras, todas con un número diferente de átomos. Para la estimación de los radios de dichas estructuras se utilizó el software Marvin Sketch. Además este software fue utilizado con el propósito de determinar los enlaces entre átomos y realizar una optimización de la geometría. Para la presentación gráfica se ocupó Chimera, una herramienta de modelaje de sistemas moleculares [48]. Se explica, en este capítulo, diferentes parámetros seleccionados para que SIESTA realizara el cálculo de la constante dieléctrica y la densidad de estados [21, 22].

2.1. Modelaje

Las diferentes estructuras que se han utilizado en este trabajo fueron diseñadas en el programa MarvinSketch y DENEb. Además la representación gráfica se ha realizado en Chimera [48]. Para el modelaje se siguieron los siguientes pasos:

- Seleccionar la celda unitaria para Cd y Se.

- Multiplicar la celda unitaria por 10x10x10 para generar un bulk, dando un total de 2000 átomos como se muestra en la figura 2.1.
- Se delimitan las dimensiones, utilizando el software DENEb, para generar una esfera.
- Se eliminan los átomos fuera de dicha delimitación.
- El punto cuántico formado es trasladado hasta un origen con (0,0,0) en x, y y z.
- Se genera el archivo .xyz
- Se revisa con el uso de MarvinSketch los enlaces
- Con MarvinSketch se realiza una optimización de gradiente en la estructura.
- El tamaño es estimado utilizando el volumen molecular del sistema.
- Con Chimera se genera la imagen o representación gráfica.

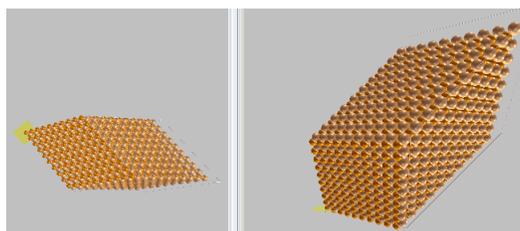


Figura 2.1: Bulk generado en DENEb, luego se procede a delimitar las coordenadas para generar puntos cuánticos esféricos

Las siguientes características de las estructuras son reportadas:

- El diámetro de las estructuras. La relación área/volumen juega un rol importante en diferentes fenómenos que se presentan en puntos cuánticos coloidales generando diferentes estados de defecto [17].
- La cantidad de átomos en la estructura. Se deberá prestar una atención especial en la cantidad de átomos que se encuentren en la superficie.

Las estructuras que se presentan en la figura 2.2a y 2.2b, reportado por otros autores, tienen un aspecto similar a las estructuras que se han modelado para este trabajo [43]. Una diferencia importante es que en esta investigación no se han considerado el uso de ligandos.

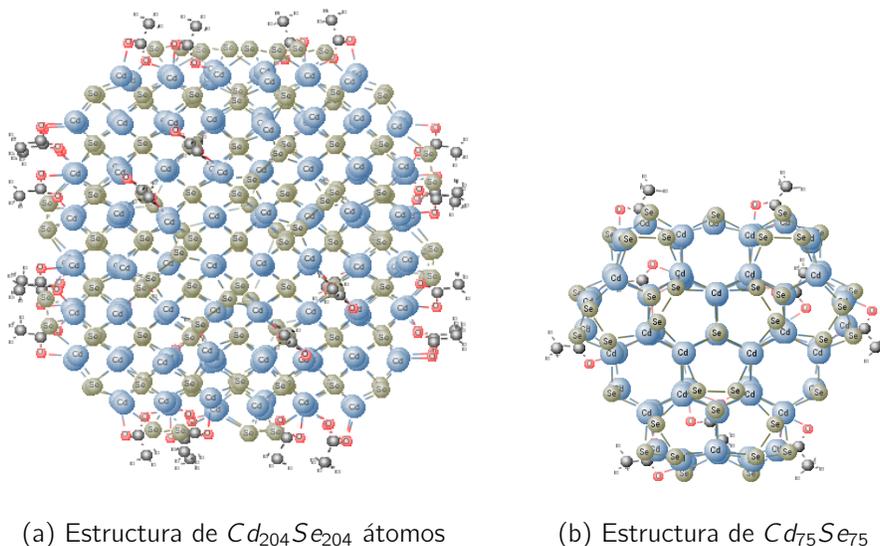


Figura 2.2: Estructuras utilizadas en la investigación de Voznyy *et al.*. En su trabajo se han considerado ligandos. [43].

Inicialmente las primeras muestras modeladas para comprobar la viabilidad de la investigación presentaban diferente número de átomos de Cd y Se, como se muestra en la figura 2.3a y 2.3b. Con el uso de MarvinSketch se puede reducir la cantidad de átomos, así como realizar una optimización de gradiente.

Las muestras que se han utilizado son similares a las que a continuación se presentan:

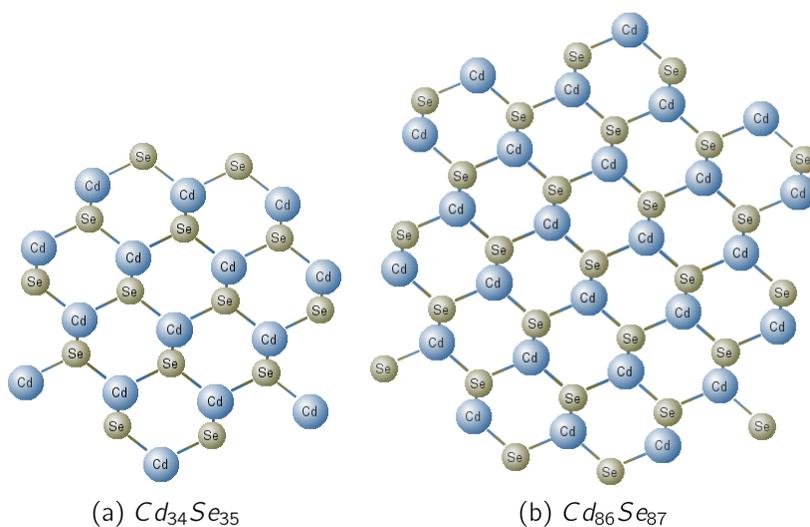


Figura 2.3: Primeras muestras diseñadas con 69 y 173 átomos.

2.2. Estructuras teóricas y muestras experimentales

Las figuras 2.4, 2.5, 2.6 muestran las nueve estructuras que se han modelado. En el modelaje no se han considerado ligandos, únicamente átomos de Cd y Se.

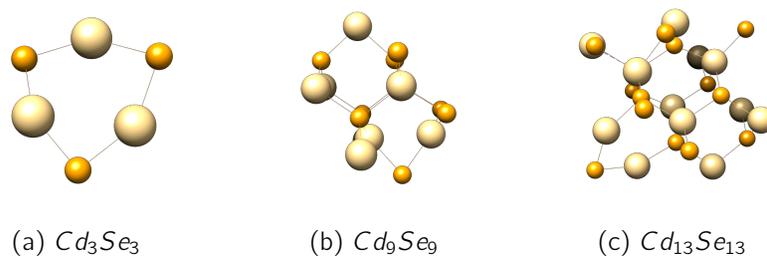


Figura 2.4: Estructuras más pequeñas con 6, 18 y 26 átomos respectivamente. $Cd_{13}Se_{13}$ ha sido reportado como una nanoestructura con número mágico [46].

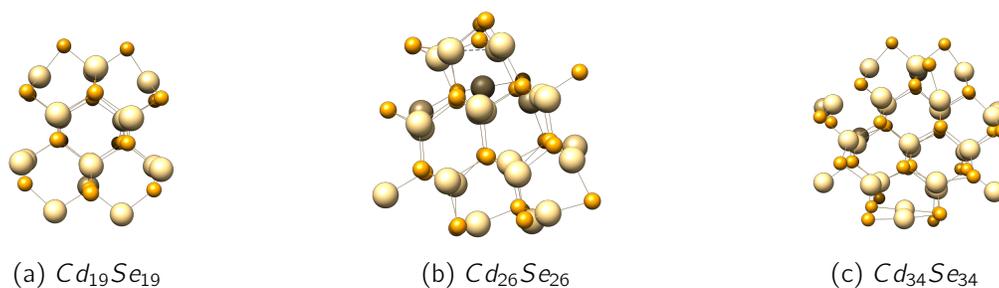


Figura 2.5: Estructuras con 38, 52 y 68 átomos, respectivamente. $Cd_{34}Se_{34}$ ha sido reportado como una nanoestructura con número mágico [46].

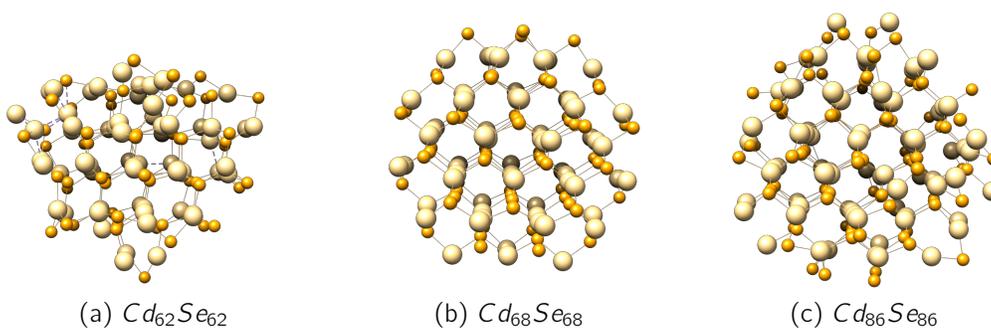


Figura 2.6: Estructuras con 124, 136 y 172 átomos, respectivamente.

Las nanoestructuras $Cd_{13}Se_{13}$ y $Cd_{34}Se_{34}$, que se muestran en la figuras 2.4c y 2.5c, han sido reportadas que poseen un número “mágico” de átomos [46]. Lo anterior implica que presentan una estabilidad excedente con respecto a otras nanoestructuras de CdSe. El diámetro estimado y número de átomos se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 2.1: Diámetro estimado y número de átomos de las nanoestructuras teóricas de CdSe.

Estructura	# átomos	Diámetro (nm)
Cd_3Se_3	6	0.84
Cd_9Se_9	18	1.18
$Cd_{19}Se_{19}$	38	1.49
$Cd_{13}Se_{13}$	26	1.57
$Cd_{26}Se_{26}$	52	1.78
$Cd_{34}Se_{34}$	68	1.904
$Cd_{68}Se_{68}$	136	2.25
$Cd_{62}Se_{62}$	124	2.35
$Cd_{86}Se_{66}$	172	2.54

Al revisar la tabla 2.1, se puede notar que a pesar de que ciertas estructuras poseen un número mayor de átomos no necesariamente corresponde a un mayor diámetro. Ésto se debe a la optimización que se realiza en el programa MarvinSketch y a la manera de estimar el radio. Debido a que ciertos átomos se pueden encontrar más alejados que otros, después de la optimización, condicionando el valor estimado del diámetro.

En la figura 2.7 se muestra una imagen de las muestras experimentales, cortesía de H. Ponce *et al.*.

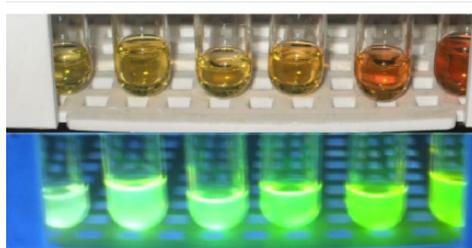


Figura 2.7: Muestras experimentales, fabricadas siguiendo la marcha propuesta por Boatman *et al.* [11, 14]

Los resultados teóricos son comparados posteriormente con resultados experimentales. En esta ocasión se han realizado comparaciones con las dos síntesis realizadas en el laboratorio de Espectroscopia Óptica [14, 16, 17]. El diámetro de las muestras ha sido estimado utilizando la fórmula semi empírica propuesta por Yu *et al.* [49]. Las muestras experimentales poseen la siguiente características, tablas 2.2 y 2.3.

Tabla 2.2: Valores experimentales de la energía de la primera banda de absorción y el diámetro estimado para las nanoestructuras sintetizadas por Vázquez *et al.* [16]

Muestra	Energy (eV)	Diámetro (nm)
M1	2.761	1.94
M2	2.604	2.14
M3	2.542	2.23
M4	2.536	2.24
M5	2.483	2.33
M6	2.462	2.37
M7	2.429	2.45
M8	2.376	2.58
M9	2.349	2.66
M10	2.347	2.67

Tanto las muestras de Vázquez *et al.* y S. Y. Alvarenga *et al.* han sido sintetizadas utilizando el método de descomposición térmica, reportado previamente en otros trabajos [12, 14].

Tabla 2.3: Valores experimentales de la energía de la primera banda de absorción y el diámetro estimado para las nanoestructuras sintetizadas por Sandra Y. Alvarenga *et al.* [13]

Muestra	Energy (eV)	Diámetro (nm)
M1	2.53	2.24
M2	2.43	2.46
M3	2.33	2.70
M4	2.32	2.72
M5	2.31	2.76

2.3. Herramientas computacionales

Para realizar los cálculos se propuso realizar un cluster que permitiera el uso de 30 computadoras conectadas en paralelo para realizar un trabajo de muchos átomos de manera más rápida, para realizar esta labor se siguieron los siguientes pasos:

- Conectar las computadoras a un router de alta capacidad de conexión.
- Se elige una computadora maestra y el resto deberán de ser computadoras subordinadas.
- Se les asigna una ip específica a cada computadora.
- En este trabajo se ha utilizado una laptop y además 30 computadoras de escritorio. Se especifican las propiedades de las computadoras utilizadas a continuación:

Tabla 2.4: Lista de especificaciones

Especificación	Laptop	Computadora de escritorio
Procesador	i7-4700MQ	i5-6700
Número de núcleos	8	4
RAM	8 GB	4 GB
Sistema Operativo	Fedora 23/Windows 10	Linux Mint
Disco duro	1 TB	1TB
Memoria virtual	16GB	16GB

- Instalar los paquetes ssh para tener comunicación entre todas las computadoras. Es importante mencionar que las computadoras deben de tener acceso entre ellas para poder trabajar en paralelo. Una comunicación restringida puede ocasionar problemas en el proceso de cálculo.
- Instalar los paquetes correspondientes a MPI (Message Passage Interface), ésto nos servirá para correr el código en paralelo. La instalación se debe de realizar en todas las computadoras.
- Se compila el código SIESTA en cada computadora. Se deberá de utilizar el mismo compilador tanto para el código principal como para sus librerías BLAC, SCALAPACK, LAPACK.

2.4. Implementación de SIESTA

El software en el que se realizarán los cálculos es el programa “Spanish Initiative for Electronic Structure with Thousand of Atoms” (SIESTA) [19–22]. El programa ha sido desarrollado por el equipo SIESTA. Recientes desarrollos y actualizaciones se han realizado alrededor del método SIESTA para simulación de primeros principios en materia condensada, haciendo énfasis en la aplicabilidad del método para una larga y variada cantidad de sistemas. Además, se han realizado mejoras en la eficiencia de las bases para la exactitud de los métodos del densidad de funcional y llevar acabo nuevas implementaciones [20]. La paralelización de SIESTA se realiza compilando las librerías BLAS, LAPACK y SCALAPAC con el mismo compilador, en este caso mpif90 [20]. Dichas librerías serán las responsables de los cálculos en modo paralelo.

2.4.1. Descripción general de los parámetros de entrada

A continuación se describen los parámetros de entrada o input más relevantes para el código SIESTA.

- **System Label:** Nombre del sistema.
- **NumberofSpecies:** La cantidad de diferentes átomos que se tiene en el sistema.
- **PAO.BasisSize:** Define el tamaño del set de bases que se utilizará en la solución del sistema. *Seleccionada:* DZP (Double Zeta plus Polarization).
- **PAO.EnergyShift:** Radio de corte para el confinamiento del orbital. *Seleccionado:* 65 meV.
- **LatticeConstant:** Define la escala de los vectores de red.
- **AtomicCoordinates and AtomicSpecies** De la estructura que se ha modelado se obtienen las posiciones x , y y z . Éstas se colocan en este bloque.
- **XC.functional:** Funcional de intercambio-correlacion utilizado. *Seleccionado:* LDA y GGA.
- **XC.authors:** Parametrización particular del funcional de intercambio-correlación. *Seleccionado:* Para LDA, parametrizado por Ceperley y Alder [50]. Para GGA, parametrizado por Perdew-Burke-Ernzerhof [35].

- **ProjectedDensityOfStates:** Se definen los límites inferior y superior de la energía en la que se calcula la densidad de estados, además el grosor de los valores propios.
- **OpticalCalculation:** En este bloque se define la energía mínima, máxima, el grosor gaussiano aplicado, el matiz de filtrado y el número de bandas para realizar cálculos de la constante dieléctrica del sistema.

Más detalles de los parámetros de entrada utilizados en los cálculos realizados se pueden encontrar en la parte de ANEXOS.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y se realiza la discusión de los mismos. Para todas las estructuras previamente detalladas se ha calculado la parte imaginaria de la constante dieléctrica y la densidad de estados (DOS). El cálculo de la constante dieléctrica más el uso de las relaciones de Kramers-Kronig nos permite asociar la parte imaginaria de la constante dieléctrica con la absorción del sistema. En este trabajo se realizaron tres tipos de cálculos: (i) para las 9 estructuras se implementó la aproximación de densidad local (ii) para las 5 estructuras con los diámetros más pequeños se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (iii) para las 5 estructuras con los diámetros más pequeños se utilizó dinámica molecular para optimizar la geometría de la nanoestructura. De los resultados se procede a estimar la energía de la primera transición en el rango visible. Se observa un comportamiento de confinamiento cuántico, es decir, a medida el tamaño de las nanoestructuras aumenta, la energía de la primera transición disminuye. Las comparaciones con espectros de absorción de resultados experimentales muestran similitudes aceptables. Sin embargo, existe una sub-estimación cuando se compara con otros modelos experimentales. De los cálculos tipo (i) se utiliza un modelaje para el origen de la primera y segunda transición electrónica. Además, se observa una disminución en la cantidad de estados cercanos a la energía de Fermi cuando dinámica molecular es implementada. Las transiciones de 0 a 1 eV también son discutidas [7, 51].

3.1. Parte imaginaria de la constante dieléctrica

3.1.1. Aproximación de Densidad Local (LDA)

Para el cálculo de la parte imaginaria de la constante dieléctrica se utilizó el funcional aproximado de la densidad local (LDA), parametrizado por Cerperley y Alder [50]. La función base escogida es la polarización doble zeta (DPZ), además de los pseudopotenciales de Troullier-Martins [36]. Dichos parámetros implementados en el código SIESTA. Utilizando las relaciones de Kramers-Kronig se obtuvo la parte imaginaria de la constante dieléctrica que corresponde a la absorción del sistema. En la figura 3.1a, se presenta el espectro de absorción entre 0 eV y 5 eV. En las nanoestructuras Cd_9Se_9 y $Cd_{19}Se_{19}$ se observan transiciones entre 0 a 2 eV. En la figura 3.1b, se presenta el mismo espectro pero haciendo énfasis en el rango visible.

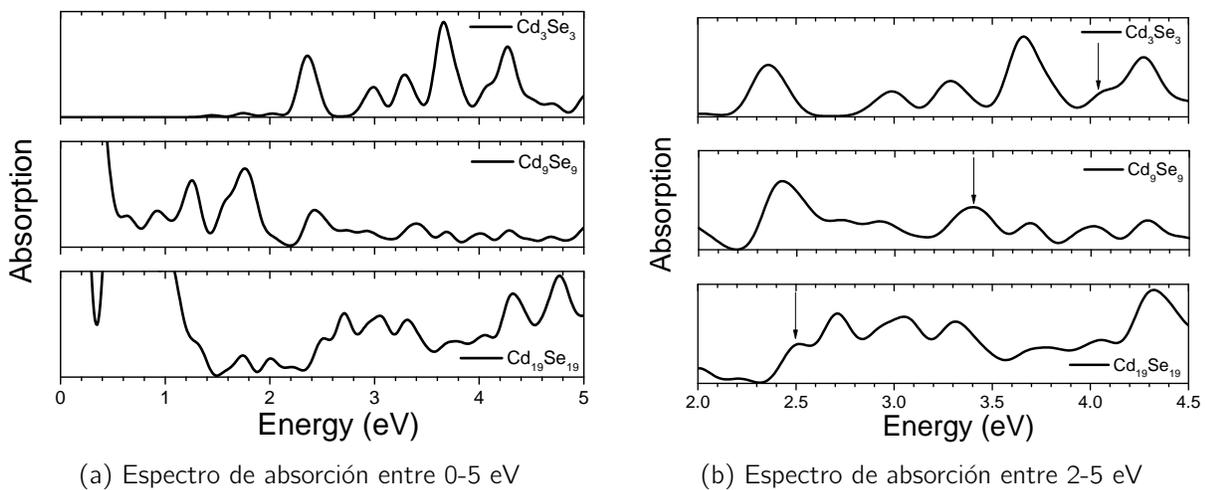


Figura 3.1: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 3, 9, 19$.

Las transiciones entre 0 a 2 eV podrían estar relacionados a estados cercanos (o sobre) la energía de Fermi, como se observa en la densidad de estados, figura 3.14c, 3.15c, 3.16c. Dichos estados aparecen debido a que no se han considerado ligandos en el modelaje de las nanoestructuras. Para determinar la transición correspondiente al band-edge en la figura, se utilizaron los resultados después de aplicar la dinámica molecular. Para Cd_3Se_3 se observa una reducción de las transiciones entre 0 a 4 eV después de la dinámica molecular, ver figura 3.12a. Lo que implica que al realizar una optimización de la estructura ocurre una mejoría en el cálculo del band gap, no solo en la densidad de estados, pero también en el espectro de absorción

del sistema [3]. De esta manera, de todas las transiciones que se observan en el espectro de absorción, solo algunas corresponden realmente a transiciones entre los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO) y orbitales moleculares desocupados de más baja energía (LUMO). Las transiciones entre 0 a 2 eV desaparecen después de la implementación de dinámica molecular, siendo capaces de seleccionar la banda correspondiente a la primera transición. Para $Cd_{19}Se_{19}$, se puede seleccionar la primera transición como aquella donde la intensidad incrementa dentro del rango de 2 a 3 eV, siendo el “frente de absorción” más evidente. La figura 3.1b muestra la selección del pico de absorción correspondiente al band-edge para el trío de estructuras más pequeño. La figura 3.2a muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica para el trío de estructuras de diámetro entre 1.57 nm a 1.90 nm. La figura 3.3a muestra la parte imaginaria de la constante dieléctrica para el trío de estructuras con diámetros entre 2.25 nm a 2.54 nm simuladas en este trabajo.

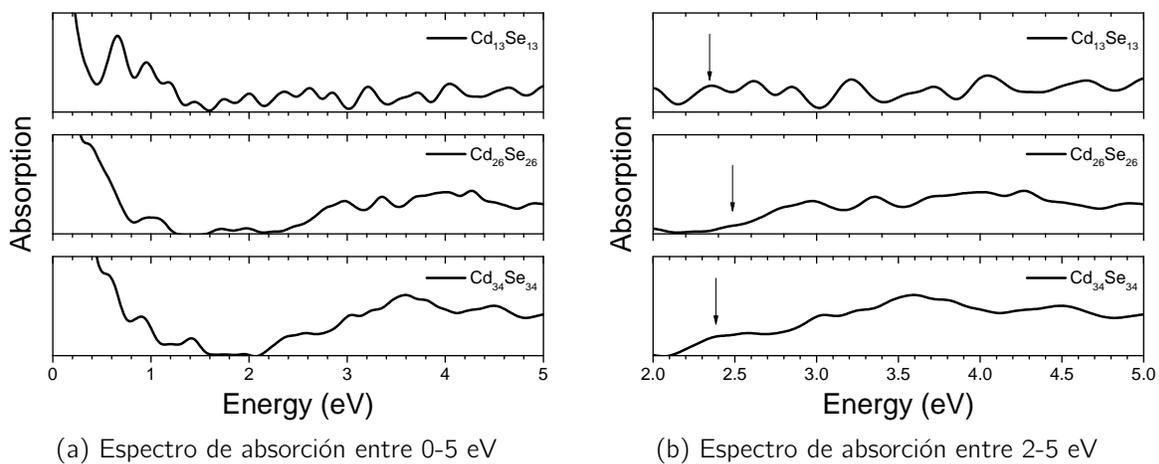


Figura 3.2: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(CdSe)_n$ donde $n = 13, 26, 34$.

De igual forma que para el trío de las estructuras más pequeñas, se pueden observar transiciones entre 0 a 1 eV, aunque ahora se observa más claramente la tendencia de la intensidad de alcanzar un mínimo en la región entre 1.8 a 2.0 eV. Estas transiciones están asociadas a imperfecciones de las estructuras. Una explicación podría ser que dichas transiciones son debidas a que no se han considerado ligandos. Muchos de los átomos superficiales poseen orbitales moleculares libres generando de esta manera trampas para las transiciones electrónicas. Estos estados trampa o estados entre la transición del band-edge (midgap) podrían estar formados por orbitales 4p de Se y orbitales 5s de Cd [5, 14, 43, 52]. La selección de la banda de

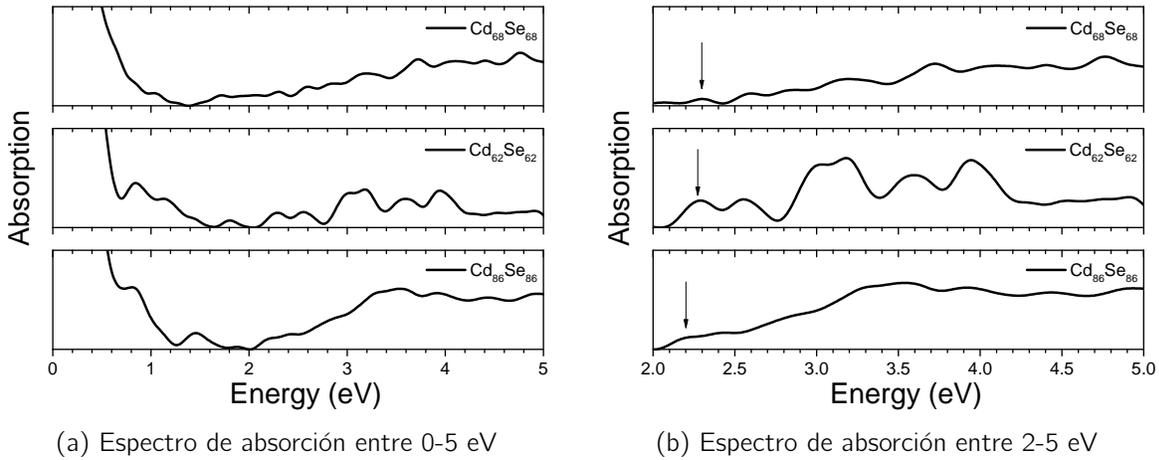


Figura 3.3: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(\text{CdSe})_n$ donde $n = 68, 62, 86$.

absorción relacionada al band-edge se ha señalado en la figura 3.2b y 3.3b. A continuación se detallan, tabla 3.1, los valores en energía de la banda de absorción asociada al band-edge y la segunda transición electrónica.

Tabla 3.1: Energía correspondiente a la primera transición y segunda transición electrónica.

Estructura	# átomos	Diámetro (nm)	Band-edge (eV)	Segunda transición (eV)
Cd_3Se_3	6	0.84	4.269	4.689
Cd_9Se_9	18	1.18	3.399	3.689
$\text{Cd}_{19}\text{Se}_{19}$	38	1.49	2.499	2.709
$\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$	26	1.57	2.359	2.619
$\text{Cd}_{26}\text{Se}_{26}$	52	1.78	2.469	2.799
$\text{Cd}_{34}\text{Se}_{34}$	68	1.904	2.419	2.579
$\text{Cd}_{68}\text{Se}_{68}$	136	2.25	2.299	2.599
$\text{Cd}_{62}\text{Se}_{62}$	124	2.35	2.289	2.549
$\text{Cd}_{86}\text{Se}_{86}$	172	2.54	2.209	2.439

Parte de la validación de los valores reportados para la energía de la primera y segunda transición es realizar comparaciones con modelos experimentales. Se realiza una comparación con la parte imaginaria de la constante dieléctrica para CdSe reportado por Wang *et al* [2], como se muestra en la Fig. 3.4. A pesar de que Wang realiza cálculos asumiendo la interacción de los átomos superficiales con ligandos como un potencial en la ecuación de Schrödinger, el resultado se asemeja de gran manera. Esto es una prueba de la validez de los resultados.

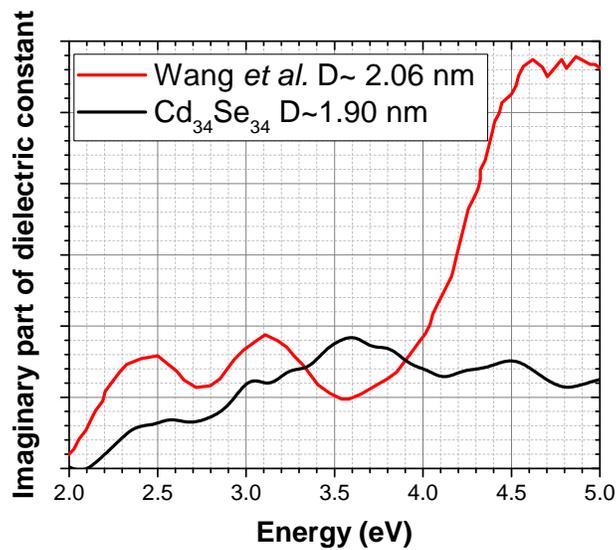


Figura 3.4: Comparación con resultados obtenidos por Wang *et al.* [2].

El espectro de Wang, es de una estructura de diámetro de 2.06 nm y la estructura estudiada posee un diámetro estimado de aproximadamente 1.9 nm. Otra comparación directa que se ha realizado, ha sido con reportes experimentales [49, 53]. La figura 3.5a y 3.5b muestran los valores reportados en la tabla 3.1 comparados con reportes teóricos y experimentales [2, 49].

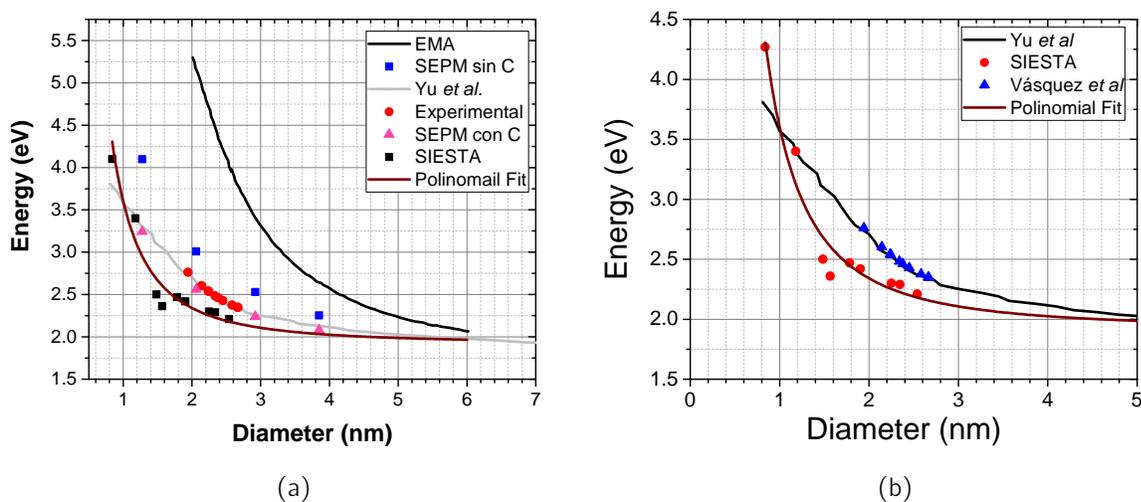
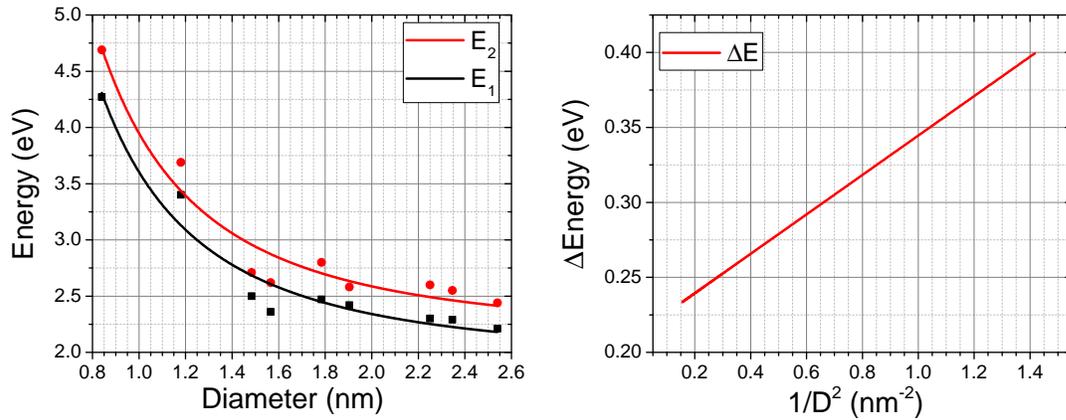


Figura 3.5: Ajuste no lineal realizado en este estudio comparado con valores teóricos y experimentales de otros autores [2, 49].

Con respecto a la energía del band-edge de las muestras experimentales, el valor calculado con SIESTA se encuentra sub estimado. Las comparaciones realizadas anteriormente nos permiten argumentar que los valores reportados, como el band-edge, no están fuera de contexto y que poseen cierto grado de validez. La subestimación puede deberse al uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se ha reportado que la DFT subestima la transición HOMO-LUMO [13]. Para comprender más acerca de la primera y segunda transición se gráfica la energía en función del diámetro. Al realizar un ajuste polinomial, se encuentra que la energía depende con el inverso al cuadrado del diámetro. Similar a un modelo de pozo cuántico esférico [9]. La figura 3.6a muestra que el valor en energía, de la primera transición (E_1) y la segunda transición (E_2), disminuye a medida el diámetro aumenta. De la figura 3.6a se observa claramente el efecto de confinamiento cuántico. A medida el diámetro de las estructuras aumenta, disminuye la energía. Los ajustes utilizados para la energía en función del diámetro se detallan en la tabla 3.3 para la primera transición electrónica (E_1) y tabla 3.2 para la segunda transición electrónica (E_2). El ajuste lineal utilizado posee una R-square aproximada de 0.95. Mostrando un alto índice de correlación entre los calculos y el modelaje empleado. Al realizar la diferencia entre E_2 y E_1 cuando la estructura aumenta en diámetro la diferencia en energía disminuye, similar a los reportado por Ekimov *et al.* [9]. La figura 3.6b muestra dicha tendencia. Esto se debe a que se ha considerado un modelo de pozo esférico cuántico, lo que implica que al reducir el tamaño del pozo los estados energéticos tienden a separarse, es decir, la diferencia en energía aumenta. Caso contrario cuando el pozo cuántico aumenta en tamaño, los estados energéticos tienden a estar más cercanos, una diferencia en energía menor. Las transiciones propuestas por Ekimov *et al.*, $1S_{3/2} - 1S_e$ y $2S_{3/2} - 1S$ para la primera y segunda transición describirían de manera aceptable el origen de las primeras dos transiciones electrónicas [9]. El cálculo de la fuerza del oscilador podría reafirmar la propuesta anterior. La intensidad se ha reportado mayor para la primera transición (E_1) en comparación a la segunda transición (E_2).

Tabla 3.2: Parámetros de ajuste para E_1 .Tabla 3.3: Parámetros de ajuste para E_2 .

Nombre parámetro	Valor utilizado	Nombre parámetro	Valor utilizado
Modelo	Alométrico	Modelo	Alométrico
Ecuación	$y = a + b * x^c$	Ecuación	$y = a + b * x^c$
a	1.91978 ± 0.0837	a	2.13291 ± 0.09336
b	1.68409 ± 0.14109	b	1.81556 ± 0.15736
c	-2.0 ± 0.0	c	-2.0 ± 0.0
Chi-Sqr reducido	0.02548	Chi-Sqr reducido	0.0317
R-Square (COD)	0.95317	R-Square (COD)	0.95004
Adj. R-Square	0.94648	Adj. R-Square	0.9429



(a) Ajuste polinomial para E_1 y E_2 . (b) Linealización de la diferencia de las energías E_1 y E_2 .

Figura 3.6: Ajuste no lineal de la energía en función del diámetro. La diferencia entre $E_2 - E_1$ disminuye para estructuras con un mayor diámetro.

Utilizando los resultados de las muestras experimentales, comparamos el espectro de absorción en la región de 2 a 3 eV. Se realizan comparaciones de los espectros de absorción experimentales, muestras de Vásquez *et al.* y S.Y. Alvarenga *et al.* y los resultados teóricos [13, 16]. Las figuras 3.7a, 3.7b, 3.8a muestran comparaciones con espectros de Vásquez. Las comparaciones son, M4 - $Cd_{19}Se_{19}$, M7 - $Cd_{34}Se_{34}$ y M8 - $Cd_{86}Se_{86}$. Con las muestras de S.Y. Alvarenga, se realizan las siguientes comparaciones, M2 - $Cd_{34}Se_{34}$ y M4 - $Cd_{86}Se_{86}$, como se muestra en las figura 3.8b.

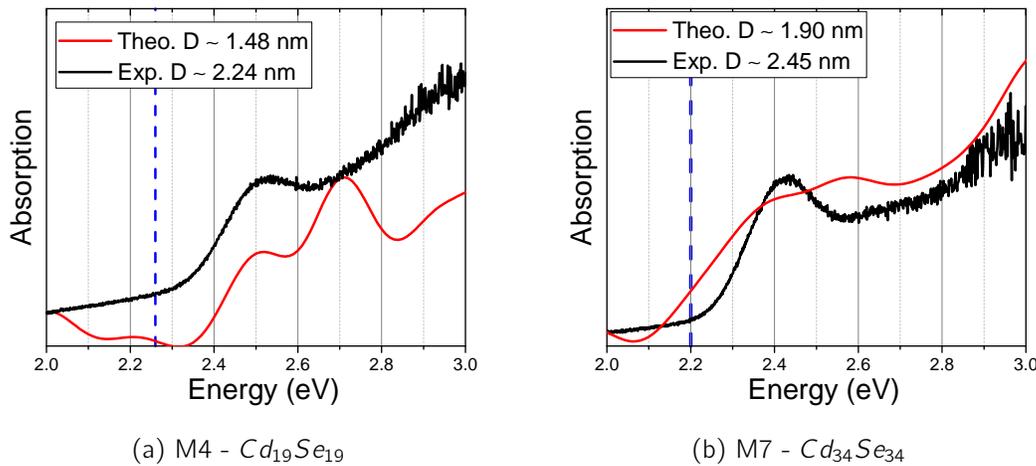


Figura 3.7: Comparación entre muestras experimentales con estructuras teóricas

De los resultados experimentales y teóricos se puede mencionar que existe una concordancia aceptable. A pesar de que no se observan claramente en todas las muestras experimentales, la figura 3.8a muestra que existe la segunda banda de absorción. Las estructuras que poseen una energía similar a las muestras experimentales poseen un diámetro menor. Sin embargo, en la forma del espectro se pueden observar muy similares. En los cálculos realizados existe una subestimación de la energía correspondiente a la transición del band-edge, como se puede determinar a partir de la figura 3.5a y 3.5b. Utilizando el ajuste teórico se puede observar más claramente la subestimación. Comparando el valor energético teórico correspondiente al tamaño experimental de las nanoestructuras. Las líneas azules punteadas indican el valor energético de la primera transición correspondiente al tamaño experimental utilizando el modelo obtenido con SIESTA.

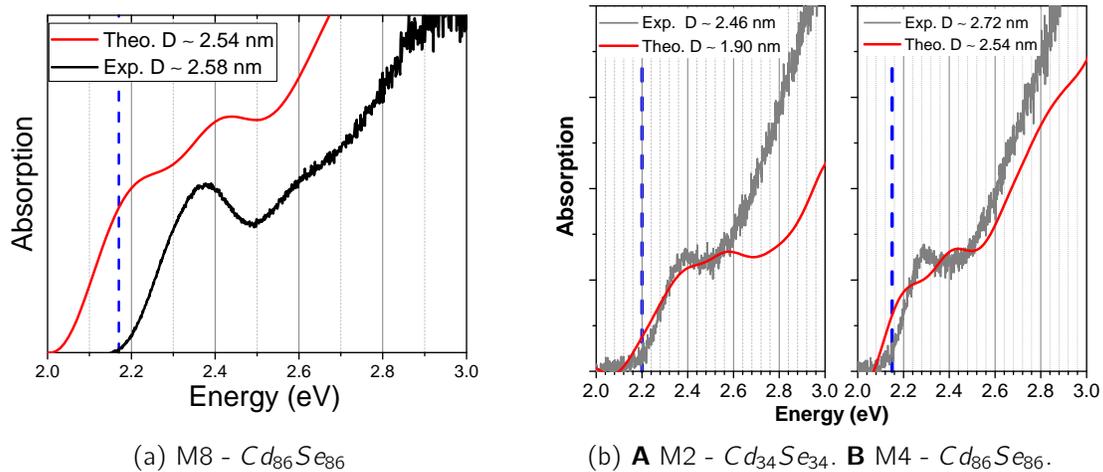


Figura 3.8: Comparación entre muestras experimental y muestras teóricas. Con las muestras de S.Y. Alvarenga *et al.*, **A** Comparación entre $Cd_{34}Se_{34}$ y la muestra M2 **B** Comparación entre $Cd_{86}Se_{86}$ y la muestra M4

Uno de los resultados más importantes en los que se ha hecho énfasis es el efecto de confinamiento cuántico que se observa en nuestros resultados teóricos. Como se observó en la figura 3.6a, cuando el tamaño de las estructuras aumenta la energía de la banda asociada al band-edge disminuye. Para observar este efecto de confinamiento cuántico en nuestros espectros de absorción, se presenta la figura 3.9. Además, para la banda asociada a la segunda transición ocurre, de igual manera, un comportamiento de confinamiento. Se puede también comparar que la intensidad de la absorción aumenta cuando el tamaño de las nanoestructuras disminuye. El cálculo de la fuerza del oscilador también podría facilitar dicha comparación.

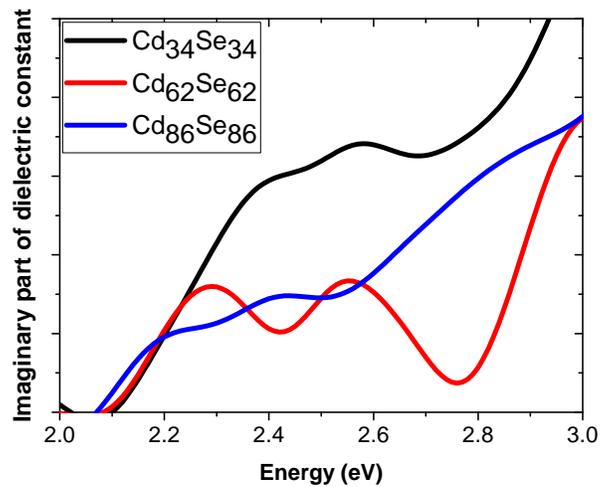
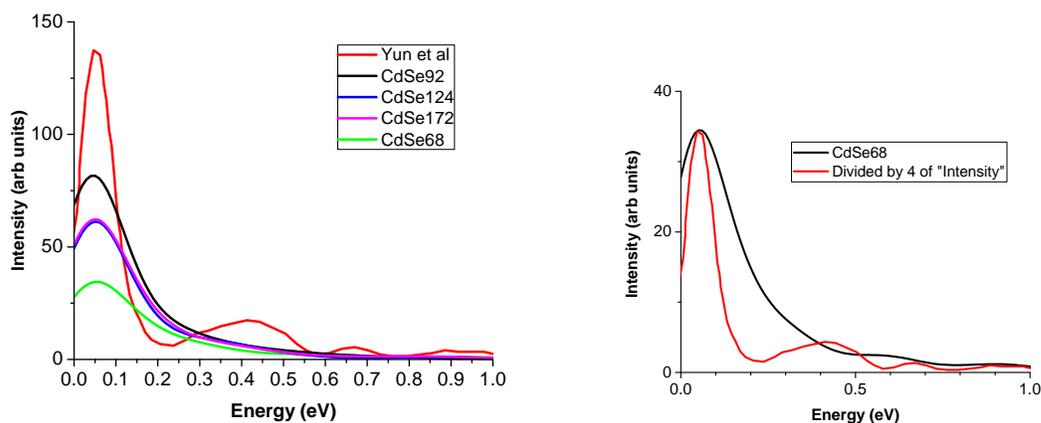


Figura 3.9: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para $(CdSe)_n$ donde $n = 34, 62, 86$ [13].

Para finalizar el estudio con la aproximación de densidad local (LDA), se discuten las transiciones de 0 a 2 eV. De acuerdo a Carrillo Guerrero en su tesis doctoral, para nanoestructuras de CdSe se observan transiciones en el intervalo de 0 a 1 eV [51]. Carrillo afirma que dichas transiciones son interbandas, y que pueden ser medidas experimentalmente por medio de “Transient Absorption”. De acuerdo a Yun *et al.* dichos estados aparecen debido a fenómenos superficiales [7]. A continuación se presentan dichos resultados.



(a) Resultados para el intervalo de 0 a 1 eV.

(b) Espectro reportado por Yu *et al.* y $Cd_{34}Se_{34}$

Figura 3.10: Comparación resultado teórico publicado por Yun y resultado obtenido en nuestros cálculos [7].

3.1.2. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

En las siguiente sección se presentan los resultados de la parte imaginaria de la constante dieléctrica utilizando la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), figura 3.11a y 3.11b. Se han simulado cinco estructuras que corresponden a 2.4a, 2.4b, 2.4c, 2.5a y 2.5b. Al compararlo con los resultados obtenidos para la aproximación de densidad local (LDA) no se observan cambios sustanciales. Aunque si existe una pequeña variación en la energía correspondiente al band-edge. Dicha comparación en energía se presenta en la figura 3.13.

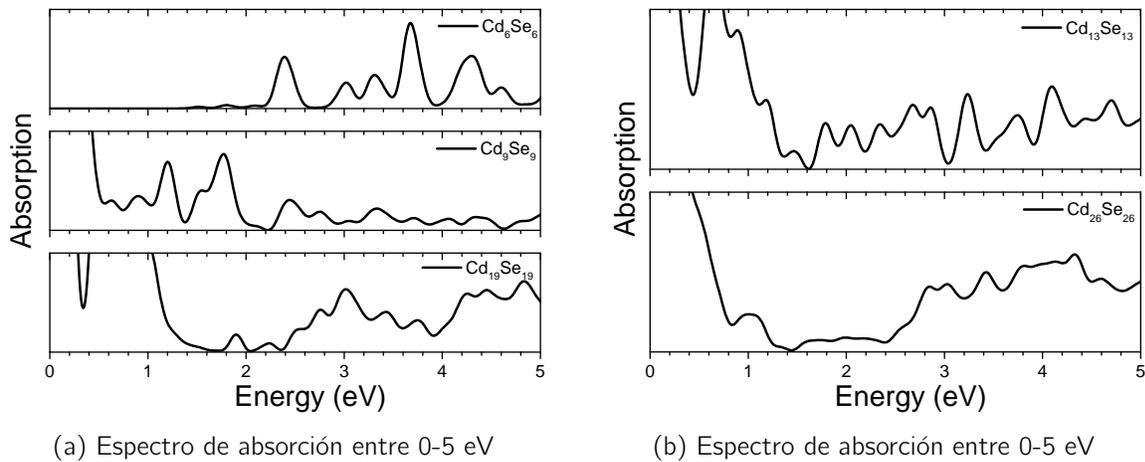


Figura 3.11: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(\text{CdSe})_n$ donde $n = 3, 9, 19, 13, 26$, simuladas con GGA.

En los cálculos utilizando GGA, también se observan transiciones entre 0 a 2 eV. Como se discutió previamente, dichas transiciones están asociadas a trampas o a estados de defecto. La aproximación de gradiente generalizada, de acuerdo a reportes, provee resultados más precisos [54]. Pero no evita la presencia de dichas transiciones. En la tabla 3.4 se presentan los valores de energía correspondientes al band-edge.

Tabla 3.4: Energía correspondiente al band-edge usando GGA

Estructura	# átomos	Diámetro (nm)	Band-edge (eV)
Cd_3Se_3	6	0.84	4.299
Cd_9Se_9	18	1.18	3.329
$\text{Cd}_{19}\text{Se}_{19}$	38	1.49	2.519
$\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$	26	1.57	2.339
$\text{Cd}_{26}\text{Se}_{26}$	52	1.78	2.559

3.1.3. Dinámica Molecular

En esta sección se presentan los cálculos cuando se ha seleccionado LDA e implementado Dinámica Molecular (MD). Es necesario realizar la aclaración que SIESTA llama dinámica molecular a una optimización por gradiente generalizado. Las simulaciones fueron realizadas para las primeras cinco estructuras debido a la demanda computacional que este tipo de cálculo necesita. Parte de los resultados más importantes es la desaparición de las transiciones de 0 a 1 eV. Esto puede explicarse de la siguiente manera, al realizar una optimización de la geometría se alcanza un estado mínimo de energía. Lo que pasiva los estados cercanos a la energía de Fermi, como se discutirá más adelante en la densidad de estados. En la figura 3.12a y 3.12b se presentan los espectros de absorción. En la tabla 3.5 los valores correspondientes a el valor del band-edge, en estas medidas.

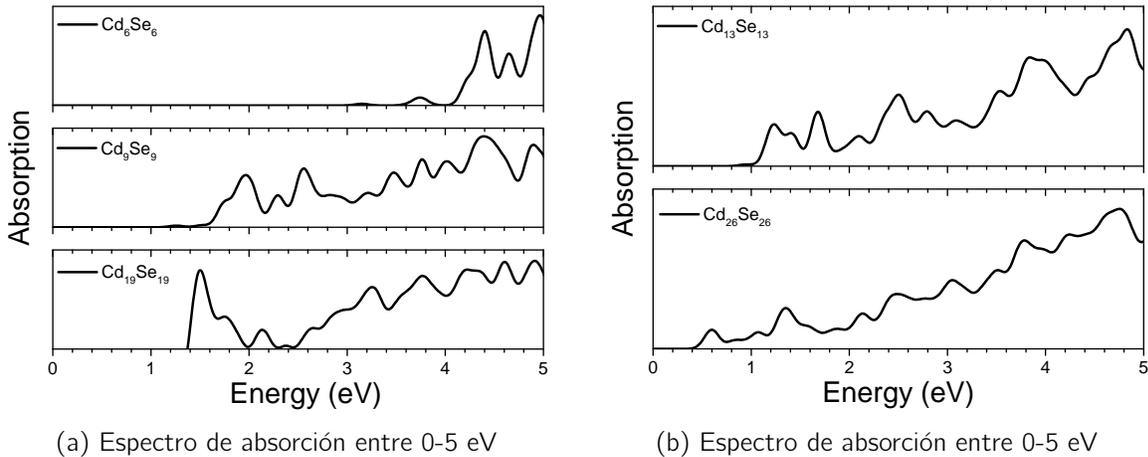


Figura 3.12: Parte imaginaria de la constante dieléctrica para las estructuras $(\text{CdSe})_n$ donde $n = 3, 9, 19, 13, 26$ simuladas con LDA + MD.

Tabla 3.5: Energía correspondiente al band-edge, usando LDA + MD

Estructura	# átomos	Diámetro (nm)	Band-edge (eV)
Cd_3Se_3	6	0.84	4.209
Cd_9Se_9	18	1.18	3.219
$\text{Cd}_{19}\text{Se}_{19}$	38	1.49	2.659
$\text{Cd}_{13}\text{Se}_{13}$	26	1.57	2.499
$\text{Cd}_{26}\text{Se}_{26}$	52	1.78	2.489

Para finalizar la discusión sobre los diferentes tipos de cálculos realizados se presenta la gráfica

3.13. Lo más notable de los cálculos realizados es que al implementar dinámica molecular podemos reducir la cantidad de transiciones con energía menor a la energía del band-edge. A pesar de que la impresión general es que GGA reproduce mejor cálculos, en este caso, no se ha podido distinguir de manera apreciable.

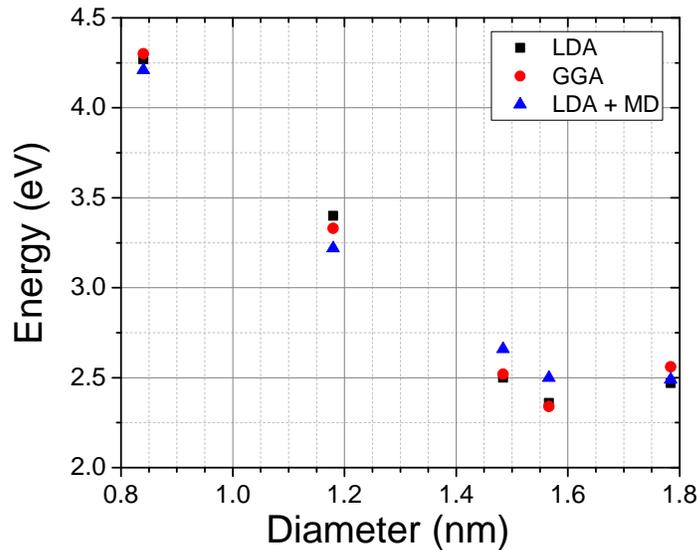
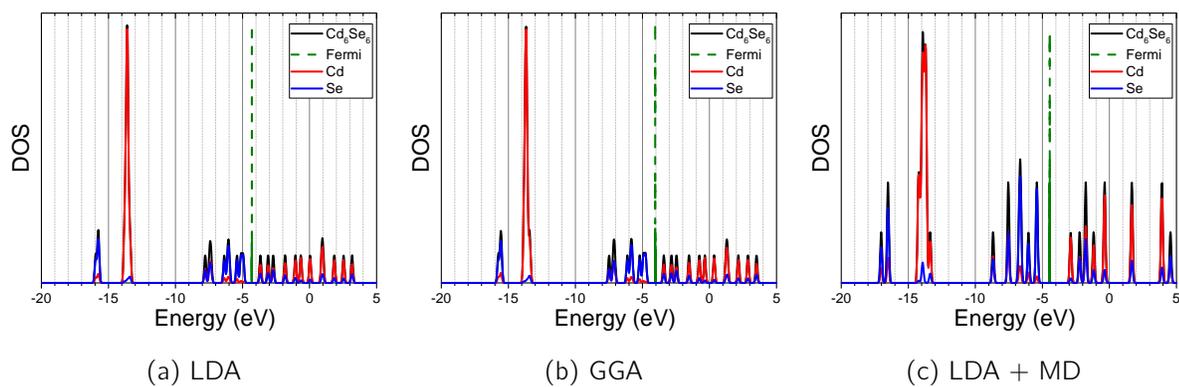
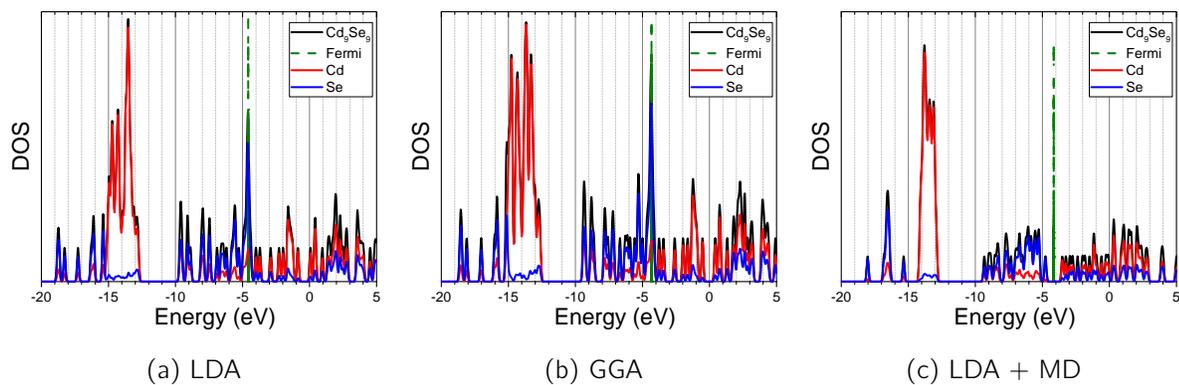
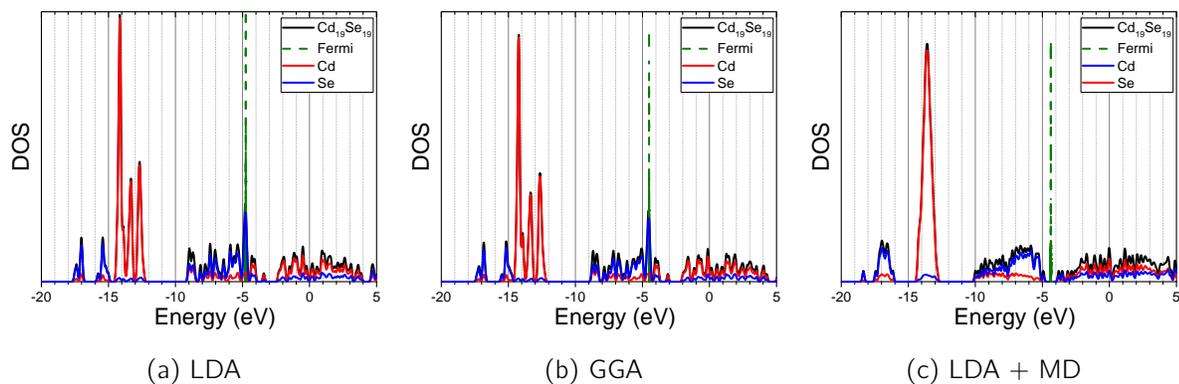


Figura 3.13: Comparación entre LDA, GGA y LDA + MD.

3.2. Densidad de Estados (DOS)

En las siguientes figuras 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 se presentan las densidades de estados. Como se había mencionado previamente para las primeras cinco estructuras se realizó tres tipos de cálculos, se comparan los resultados de la densidad de estados. La figura 3.19 muestra la densidad de estados para las estructuras con diámetro entre 2.25 nm a 2.54 nm. La densidad de estados para un punto cuántico permite identificar el efecto de confinamiento cuántico. Cuando el tamaño de la nanoestructura aumenta los estados cercanos a la energía de Fermi se acercan, cerrando una posible "banda prohibida". A medida la estructura incrementa su tamaño se observa como estados discretos se solapan y se sobreponen. Para todos los cálculos realizados se presentan la contribución de Cd y Se a la densidad de estados. De la densidad de estados presentada se puede observar que cuando se implementa dinámica molecular existe una mejoría en el gap entre los estados discretos de energía [3]. Lo anterior implica una mejor definición del gap. Así como una reducción de los estados interbanda, es decir, los estados cercanos a la energía de fermi se reducen. Cuando la estructura aumenta se reduce el gap reportado.

Figura 3.14: Densidad de estados para la estructura Cd_3Se_3 Figura 3.15: DOS para Cd_9Se_9 Figura 3.16: DOS para $Cd_{19}Se_{19}$

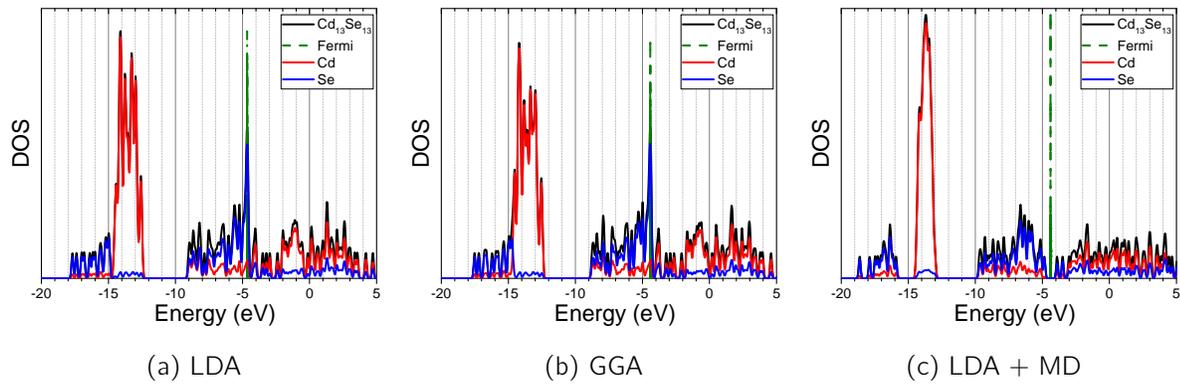


Figura 3.17: DOS para la estructura $Cd_{13}Se_{13}$

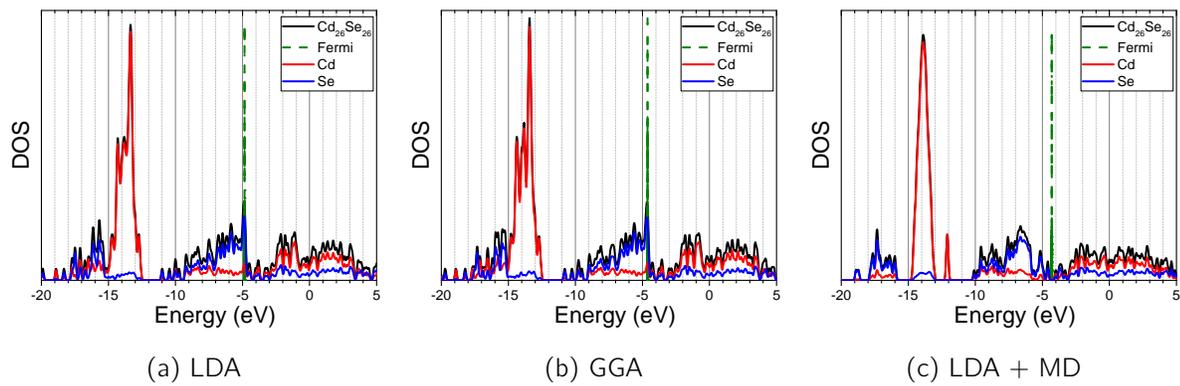


Figura 3.18: DOS para $Cd_{26}Se_{26}$

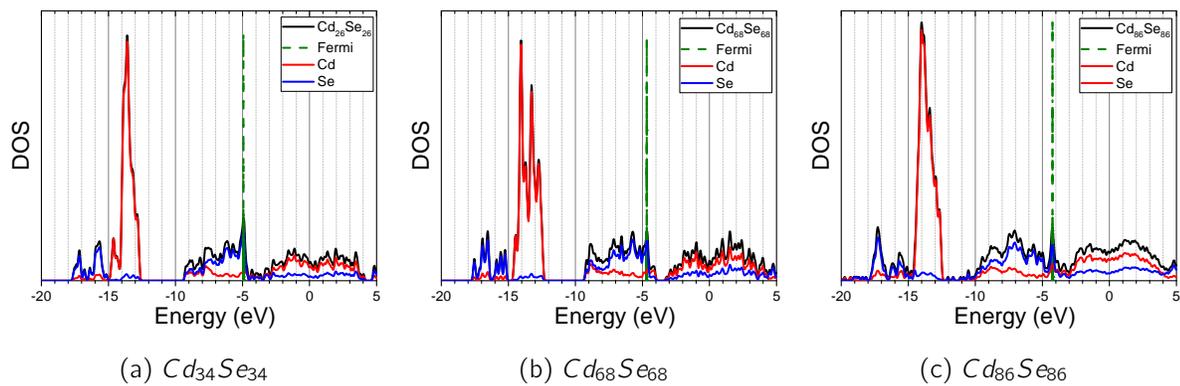


Figura 3.19: DOS para la estructuras estructuras $Cd_{34}Se_{34}$, $Cd_{68}Se_{68}$ y $Cd_{86}Se_{86}$ utilizando LDA.

Para todas las estructuras se observan estados entre -16 a -14 eV que corresponden a estados predominado por Cd [8]. Los estados entre -10 a -5 eV aproximadamente, podrían corresponder a la banda de valencia en un bulk. Dichos estados tienen un mayor predominio de orbitales moleculares de Se. Además de -4 a 5 eV se observan estados con una mayor influencia de orbitales moleculares de Cd, este rango de energías se podría considerar como la banda de conducción en un bulk. Existen ciertos estados demasiado cercanos a la energía de Fermi (estados mid-gap) que se ven pasivados después de la implementación de la dinámica molecular. Pero no se reducen todos los estados que podrían ser considerados como mid-gap.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

En el presente capítulo se detallan las conclusiones obtenidas después del desarrollo y presentación de resultados. Durante el avance de este trabajo se encontraron diversas dificultades y limitantes por lo que se propone una serie de ideas para mejorar futuras investigaciones.

4.1. Conclusiones

El uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) mediante el código SIESTA es una herramienta aceptable para caracterizar de manera óptica nanoestructuras de CdSe. A pesar de las desventajas de no contar con una opción para realizar cálculos dependientes del tiempo, el resultado de la parte imaginaria de la constante dieléctrica es comparable a espectros experimentales. Los resultados obtenidos, además son comparables con publicaciones realizadas en revistas arbitradas a nivel mundial y con un factor de impacto alto. Los resultados aquí obtenidos ayudan a entender los resultados experimentales [13, 14].

El diseño de los puntos cuánticos coloidales mediante el uso de los programas DENEb y MarvinSketch resulta aceptable y permite reproducir resultados experimentales. Nuestras estructuras siguen el efecto de confinamiento cuántico esperado. La parte imaginaria de la constante dieléctrica se puede estudiar dividiendo el espectro en dos intervalos, de 0 a 1 eV y de 2 a 5 eV que equivale a la ventana espectral óptica. El intervalo de 2 a 5 eV nos permite identificar la primera banda y de esa manera señalar el valor del band gap, dichos valores son comparables con resultados experimentales [49]. La energía tiene una dependencia del inverso al cuadrado del diámetro, después de realizar un ajuste no lineal. El estado asociado al band-edge y la segunda transición pueden atribuirse a las siguientes transiciones $1S_{3/2} - 1S_e$

y $2S_{3/2} - 1S_e$ [9]. La diferencia entre la energía del band-edge y la energía de la segunda transición disminuye a medida la estructura aumenta en tamaño, de acuerdo al ajuste realizado, esto se asemeja a reportes hechos por otros autores [9]. Se han realizado diversas comparaciones teóricas-experimentales que le dan validez a este estudio. Se concluye que una concordancia aceptable ha sido alcanzada.

Se han realizado cálculos utilizando GGA y LDA + MD. Al aplicar dinámica molecular observamos una reducción de la cantidad de transiciones entre 0 a 2 eV. Dichas transiciones son asociadas a estados de defectos de la estructura y han sido reportadas como intrabanda [7, 51]. En nuestro caso, asociamos dichas transiciones a la existencia de orbitales moleculares de Cd y Se que no están ligados a otros átomos, generando trampas para los portadores de carga. Se ha reportado que dichas transiciones se pueden pasivar utilizando nanoestructuras "core-shell". Sin embargo, después de este estudio, observamos que podemos pasivar esos estados implementando una optimización en la geometría de la estructura. De los cálculos con GGA observamos que existe muy poca diferencia con los resultados de LDA.

La densidad de estados reportada concuerda con publicaciones como Denglmann y Wang [2, 8], de donde podemos determinar que los estados entre -16 a -14 eV pertenecen casi exclusivamente a estados de Cd. Así como una reducción del band gap cuando el tamaño de la estructura aumenta. Además que la auto sanación propuesta por Puzder [3] puede ser un mecanismo para erradicar la subestimación del band gap en la densidad de estados. Los estados que corresponden a las energías entre -10 a -5 eV son asociados a la banda de valencia, dichos estados son predominantemente de Se. Los estados que corresponden a las energías entre -3 a 5 eV son asociados a la banda de conducción, dichos estados son predominantemente de Cd. Existen una gran diversidad de estados entre las bandas o mid-gap. Dichos estados se asocian a defectos superficiales y trampas debidas a imperfectos en la estructura. Algunos de estos estados desaparecen después de aplicar dinámica molecular.

4.2. Recomendaciones

Para realizar una caracterización más completa de las nanoestructuras de CdSe, se recomienda lo siguiente. Realizar un cálculo a una estructura con radio mayor al radio excitónico. Dicho cálculo podría resultar complicado por la demanda computacional pero será necesario para poder obtener resultados que teóricamente no están sujetos al comportamiento cuántico. En dicho cálculo se deberían de observar reducciones en estados intrabandas así como una mejora

del band gap. Para observar el comportamiento de las transiciones intrabandas o estados mid-gap se debería de implementar ligandos, de esta manera comprobar que existe una reducción de dichos estados. Para una caracterización completa de las propiedades ópticas, cálculos de los espectros de fluorescencia son necesarios, esto implica utilizar un software diferente a SIESTA.

Bibliografía

- [1] M. Yu, G. W. Fernando, R. Li, F. Papadimitrakopoulos, N. Shi, and R. Ramprasad, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 88 (2006).
- [2] L.-W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **53**, 9579 (1996).
- [3] A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, and G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217401 (2004).
- [4] A. Franceschetti and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **62**, R16287 (2000).
- [5] O. Voznyy, *J. Phys. Chem. C* **115**, 15927 (2011).
- [6] M. Nagaoka, S. Ishii, Y. Noguchi, and K. Ohno, *Mater. Trans.* **49**, 2420 (2008).
- [7] S. J. Yun, G. Lee, J. S. Kim, S. K. Shin, and Y. G. Yoon, *Solid State Commun.* **137**, 332 (2006).
- [8] P. Deglmann, R. Ahlrichs, and K. Tsereteli, *J. Chem. Phys.* **116**, 1585 (2002).
- [9] a. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, a. V. Rodina, and A. L. Efros, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993).
- [10] R. Jose, N. U. Zhanpeisov, H. Fukumura, Y. Baba, and M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 629 (2006).
- [11] K. J. Nordell, E. M. Boatman, and G. C. Lisensky, *J. Chem. Educ.* **82**, 1697 (2005).
- [12] M. Pacheco and C. Rudamas, in *Annu. Meet. Austrian Phys. Soc.* (Graz, 2012) p. 152.
- [13] I. González Oliva, S. Alvarenga, and C. Rudamas, in *2nd World Congr. Recent Adv. Nanotechnol.* (Barcelona, 2017) pp. ICNMS 1–5.
- [14] C. Rudamas and H. Ponce, *Rev. Matéria* **20**, 676 (2015).
- [15] J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **25**, 4986 (2013).

- [16] D. Vásquez, *Síntesis y caracterización de nanoestructuras semiconductoras de Seleniuro de Cadmio (CdSe)*, Licenciatura thesis, Universidad de El Salvador (2014).
- [17] H. Ponce, *Caracterización óptica de defectos superficiales en puntos cuánticos coloidales de Seleniuro de cadmio (CdSe)*, Licenciatura thesis, Universidad de El Salvador (2014).
- [18] S. V. Kilina, P. K. Tamukong, and D. S. Kilin, *Acc. Chem. Res.* **49**, 2127 (2016).
- [19] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. physics. Condens. matter* **2745**, 22 (2002).
- [20] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 064208 (2008).
- [21] D. S. Portal, P. Ordejon, and E. Canadell, in *Princ. Appl. Density Funct. Theory Inorg. Chem. II*, Vol. 113, edited by N. Kaltsoyannis and J. McGrady (Springer, Berlin, 2004) 1st ed., Chap. 4, pp. 103–170.
- [22] A. Segura, F. J. Manjón, D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, V. Muñoz, G. Tobias, P. Ordejón, E. Canadell, A. San Miguel, and D. Sánchez-Portal, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **235**, 267 (2003).
- [23] C. B. Murray, D. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [24] R. Hernández, C. Fernández, and C. Baptista, *J. Chem. Inf. Model.*, 6th ed., Vol. 53 (McGraw Hill Education, México D.F., 2014) pp. 1–589.
- [25] P. Broqvist, A. Alkauskas, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **78**, 1 (2008).
- [26] W. Chen and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **86**, 1 (2012).
- [27] a. Olkhovets, R.-C. Hsu, a. Lipovskii, and F. Wise, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539 (1998).
- [28] E. Groeneveld, *Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals: An exciting interplay between chemistry and physics*, Ph.D. thesis, Utrecht Universiteit (2012).
- [29] D. Koulentianos, *Quantum confinement effects in materials for solar cell applications*, Bachelor thesis, Uppsala Universitet (2014).

- [30] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, and E. H. Sargent, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 577 (2012).
- [31] L. Xu, K. Chen, H. M. El-Khair, M. Li, and X. Huang, *Appl. Surf. Sci.* **172**, 84 (2001).
- [32] A. P. Alivisatos, *Sci. New Ser.* **271**, 933 (1996).
- [33] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed. (Oxford University Press, 2005) pp. 1–573.
- [34] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965), 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [36] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [37] E. Pérez, *Caracterización ópticas de micorrizas arbusculares*, Licenciatura thesis, Universidad de El Salvador (2014).
- [38] W. Demtröder, *Laser Spectrosc.*, 4th ed. (Springer, Berlin, 2008) pp. 1–469.
- [39] B. Valeur, *Mol. Fluoresc. Princ. Appl.*, 1st ed., Vol. 8 (Wiley-VCH, Weinheim, 2001) pp. 1–383.
- [40] M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzweig, and D. Y. Smith, *Phys. Rev. B* **6**, 4502 (1972).
- [41] A. Zunger, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **224**, 727 (2001).
- [42] A. Franceschetti and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1731 (2000).
- [43] O. Voznyy, S. M. Thon, a. H. Ip, and E. H. Sargent, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 987 (2013).
- [44] O. Voznyy and E. H. Sargent, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 1 (2014).
- [45] O. Voznyy, J. H. Morkath, A. Jain, E. H. Sargent, and U. Schwingenschlögl, *J. Phys. Chem. C* **120**, 10015 (2016).
- [46] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. a. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, and Y. Kawazoe, *Nat. Mater.* **3**, 99 (2004).

- [47] A. Alkauskas, P. Broqvist, and A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **101**, 046405 (2008), 0807.4647 .
- [48] E. F. Pettersen, T. D. Goddard, C. C. Huang, G. S. Couch, D. M. Greenblatt, E. C. Meng, and T. E. Ferrin, J. Comput. Chem. **25**, 1605 (2004).
- [49] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, Chem. Mater. **15**, 2854 (2003).
- [50] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [51] S. I. Carrillo Guerrero, *Electronic structure and optical properties of heterogeneous nanocrystals: theory and modeling*, Ph.D. thesis, Université de Sciences et Technologies de Lille (2012).
- [52] A. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, and I. Infante, Chem. Mater. **29**, 752 (2017).
- [53] Y. Y. e. a. Bacherikov, Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron. **9**, 75 (2006).
- [54] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, and G. I. Csonka, J. Chem. Phys. **123**, 062201 (2005).

Anexos

A continuación se presentan los parámetros de entrada para el código SIESTA.

```
# General system specifications
```

```
SystemName          CdSe
SystemLabel         Cd_3Se_3
NumberOfSpecies     2
NumberOfAtoms       6
NetCharge           0
```

```
%block Chemical_Species_Label
  1  48  Cd
  2  34  Se
%endblock Chemical_Species_Label
```

```
# 6.3 Basis definitions
```

```
PA0.BasisSize      DZP
PA0.EnergyShift    65 meV
#PA0.SplitNorm     0.15
```

```
# 6.4 Lattice, coordinates, k-sampling
```

```
LatticeConstant    4.272 Ang
```

```
%block LatticeVectors
  1   0   0          # NC with acetates is 24A
  0   1   0
  0   0   1
%endblock LatticeVectors
```

```
AtomicCoordinatesFormat  Ang
AtomicCoorFormatOut      Ang
```

```
%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species
  -1.84273   -1.61700   -1.61700   1   1
  Cd
  -0.76118   -0.46415   -3.80470   2   2
```

```

Se
1.323270      0.324530      -2.28746      1      3
Cd
-0.76118     -3.80470      -0.46415     2      4
Se
1.323270     -2.28746      0.324530     1      5
Cd
2.709850     0.003140     0.003140     2      6
Se
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

6.5 DFT, Grid, SCF

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05      # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001 # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1
Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

```

6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization

```

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

```

6.7 Molecular dynamics and relaxations

```

MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true
MD.MaxStressTol    1.0 GPa
MD.MaxCGDispl      0.25 Ang
MD.MaxForceTol     0.040 eV/Ang

```

6.10 Output options

```

WriteMDXmol        true
WriteMDhistory     true
#WriteForces       true
#WriteMullikenPop  1

```

```
%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001  eV          #min, max, broaden
50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation                T
Optical.EnergyMinimum             0.00 eV
Optical.EnergyMaximum             10.00 eV
Optical.Broaden                   0.1 eV
%block Optical.Mesh
  1  1  1
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType          polycrystal #
```

General system specifications

```

SystemName      CdSe
SystemLabel     Cd_9Se_9
NumberOfSpecies 2
NumberOfAtoms   18
NetCharge       0

```

```

%block Chemical_Species_Label
  1  48  Cd
  2  34  Se
%endblock Chemical_Species_Label

```

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize   DZP
PA0.EnergyShift 65 meV
#PA0.SplitNorm  0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```

LatticeConstant 4.272 Ang

```

```

%block LatticeVectors
  4  0  0      # NC with acetates is 24A
  0  4  0
  0  0  4
%endblock LatticeVectors

```

```

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species
  3.681920  -1.97178  -1.97178  1  1
  Cd
  -1.97178  -1.97178  -1.97178  1  2
  Cd
  -0.55835  -0.55835  -3.38520  2  3
  Se
  0.855070  0.855070  -1.97178  1  4
  Cd
  2.268500  2.268500  -3.38520  2  5
  Se
  -0.55835  -3.38520  -0.55835  2  6
  Se
  0.855070  -1.97178  0.855070  1  7
  Cd
  2.268500  -0.55835  -0.55835  2  8
  Se
  3.681920  0.855070  0.855070  1  9

```

```

Cd
-3.38520      -0.55835      -0.55835      2      10
Se
-1.97178      0.855070      0.855070      1      11
Cd
-0.55835      2.268500      -0.55835      2      12
Se
0.855070      3.681920      0.855070      1      13
Cd
-1.97178      -1.97178      3.681920      1      14
Cd
-0.55835      -0.55835      2.268500      2      15
Se
0.855070      0.855070      3.681920      1      16
Cd
2.268500      2.268500      2.268500      2      17
Se
-3.38520      2.268500      2.268500      2      18
Se

```

```
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species
```

```
# 6.5 DFT, Grid, SCF
```

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05      # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001 # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1
Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

```

```
# 6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization
```

```

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

```

```
# 6.7 Molecular dynamics and relaxations
```

```

MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true
MD.MaxStressTol    1.0 GPa

```

```
MD.MaxCGDispl      0.25  Ang
MD.MaxForceTol     0.040 eV/Ang

# 6.10 Output options
WriteMDXmol        true
WriteMDhistory     true
#WriteForces       true
#WriteMullikenPop  1

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001  eV          #min, max, broaden
  50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation                                T
Optical.EnergyMinimum      0.00 eV
Optical.EnergyMaximum      10.00 eV
Optical.Broaden            0.1 eV
%block Optical.Mesh
  5  5  5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType          polycrystal #
```

General system specifications

```

SystemName      CdSe
SystemLabel     Cd_13Se_13
NumberOfSpecies 2
NumberOfAtoms   26
NetCharge       0

```

%block Chemical_Species_Label

```

 1  48  Cd
 2  34  Se

```

%endblock Chemical_Species_Label

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize   DZP
PA0.EnergyShift 65 meV
#PA0.SplitNorm  0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```

LatticeConstant 4.272 Ang

```

%block LatticeVectors

```

 4  0  0      # NC with acetates is 24A
 0  4  0
 0  0  4

```

%endblock LatticeVectors

```

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

 0.822170      -2.22044      -5.44520      1      1
Cd
 0.707000      -5.22023      -2.13974      1      2
Cd
 2.247260      -3.72972      -3.74982      2      3
Se
 4.177850      -2.38740      -2.45625      1      4
Cd
 -2.19762      1.187300      -5.42355      1      5
Cd
 -1.85001      -1.59262      -1.94679      1      6
Cd
 -0.56781      -0.41841      -3.99205      2      7
Se
 1.139870      1.046900      -2.50867      1      8
Cd
 2.563650      2.828670      -3.94213      2      9

```

```

Se
-2.39314      -4.71340      1.160260      1      10
Cd
-0.65461      -3.53489      -0.52849      2      11
Se
1.095090      -2.04563      0.895980      1      12
Cd
2.494130      -0.80314      -1.06256      2      13
Se
2.741400      -3.39851      2.545590      2      14
Se
-3.98143      -0.44723      -0.79914      2      15
Se
-2.20353      0.912380      0.725690      1      16
Cd
-0.16045      2.231910      -0.45862      2      17
Se
1.417730      3.547090      1.273350      1      18
Cd
-3.42953      -4.55676      3.642860      2      19
Se
-2.12457      -2.20479      3.791850      1      20
Cd
-0.57996      -0.50801      2.368300      2      21
Se
0.793690      1.109970      4.061200      1      22
Cd
2.614690      3.062020      3.628930      2      23
Se
2.232210      -0.72677      5.407540      2      24
Se
-4.15898      2.583350      2.241930      1      25
Cd
-1.12818      2.654180      5.153050      2      26
Se
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

```
# 6.5 DFT, Grid, SCF
```

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05      # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001  # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1

```

```

Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

# 6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

# 6.7 Molecular dynamics and relaxations
MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true
MD.MaxStressTol    1.0 GPa
MD.MaxCGDispl      0.25 Ang
MD.MaxForceTol     0.040 eV/Ang

# 6.10 Output options
WriteMDXmol        true
WriteMDhistory     true
#WriteForces       true
#WriteMullikenPop  1

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001 eV          #min, max, broaden
50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation
Optical.EnergyMinimum      0.00 eV
Optical.EnergyMaximum      10.00 eV
Optical.Broaden            0.1 eV
%block Optical.Mesh
5 5 5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType    polycrystal #

```

General system specifications

```

SystemName      CdSe
SystemLabel     Cd_19Se_19
NumberOfSpecies 2
NumberOfAtoms   38
NetCharge       0

```

%block Chemical_Species_Label

```

1  48  Cd
2  34  Se

```

%endblock Chemical_Species_Label

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize   DZP
PA0.EnergyShift 65 meV
#PA0.SplitNorm  0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```
LatticeConstant 4.272 Ang
```

%block LatticeVectors

```

4  0  0      # NC with acetates is 24A
0  4  0
0  0  4

```

%endblock LatticeVectors

```

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

0.93123    -2.18766    -5.34631    1      1      Cd
0.93123    -5.34631    -2.18766    1      2      Cd
2.38707    -3.63888    -3.63888    2      3      Se
4.06987    -2.17121    -2.17121    1      4      Cd
-2.16287    0.92445    -5.32896    1      5      Cd
-3.72522    -3.71792    -3.71792    2      6      Se
-2.15747    -2.16258    -2.16258    1      7      Cd
-0.60527    -0.62731    -3.77459    2      8      Se
0.95326    0.92056    -2.18067    1      9      Cd
2.45543    2.44096    -3.82718    2     10      Se
3.61112    3.59705    -1.67952    1     11      Cd
-2.16287    -5.32896    0.92445    1     12      Cd
-0.60527    -3.77459    -0.62731    2     13      Se
0.95326    -2.18067    0.92056    1     14      Cd
2.54873    -0.59974    -0.59974    2     15      Se
4.19274    0.90934    0.90934    1     16      Cd
5.80416    2.47385    -0.58713    2     17      Se

```

2.45543	-3.82718	2.44096	2	18	Se
3.61112	-1.67952	3.59705	1	19	Cd
5.80416	-0.58713	2.47385	2	20	Se
-5.31259	0.94445	-2.16321	1	21	Cd
-3.59704	2.38979	-3.61899	2	22	Se
-2.11760	4.07249	-2.15874	1	23	Cd
-5.31259	-2.16321	0.94445	1	24	Cd
-3.75031	-0.60242	-0.60242	2	25	Se
-2.15687	0.95709	0.95709	1	26	Cd
-0.56863	2.51696	-0.59144	2	27	Se
0.95269	4.12881	0.94126	1	28	Cd
2.47659	5.76856	-0.55507	2	29	Se
-3.59704	-3.61899	2.38979	2	30	Se
-2.11760	-2.15874	4.07249	1	31	Cd
-0.56863	-0.59144	2.51696	2	32	Se
0.95269	0.94126	4.12881	1	33	Cd
2.36866	2.30369	2.30369	2	34	Se
2.47659	-0.55507	5.76856	2	35	Se
-3.83252	2.71190	2.71190	1	36	Cd
-0.68088	5.51206	2.57647	2	37	Se
-0.68088	2.57647	5.51206	2	38	Se

%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

6.5 DFT, Grid, SCF

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05     # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001  # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1
Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

```

6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization

```

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

```

6.7 Molecular dynamics and relaxations

```

MD.TypeOfRun       CG

```

```

MD.NumCGsteps          0
MD.VariableCell        true
MD.MaxStressTol       1.0 GPa
MD.MaxCGDispl         0.25 Ang
MD.MaxForceTol        0.040 eV/Ang

# 6.10 Output options
WriteMDXmol           true
WriteMDhistory        true
#WriteForces          true
#WriteMullikenPop     1

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001 eV          #min, max, broaden
  50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation
Optical.EnergyMinimum    0.00 eV
Optical.EnergyMaximum    10.00 eV
Optical.Broaden          0.1 eV
%block Optical.Mesh
  5  5  5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType          polycrystal #

```

General system specifications

```

SystemName      CdSe
SystemLabel     Cd_26Se_26
NumberOfSpecies 2
NumberOfAtoms   52
NetCharge       0

```

%block Chemical_Species_Label

```

1  48  Cd
2  34  Se

```

%endblock Chemical_Species_Label

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize   DZP
PA0.EnergyShift 65 meV
#PA0.SplitNorm  0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```

LatticeConstant 4.272 Ang

```

%block LatticeVectors

```

5  0  0      # NC with acetates is 24A
0  5  0
0  0  5

```

%endblock LatticeVectors

```

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

1.04407   -2.27628   -5.27946   1       1       Cd
3.91121    1.10913   -5.31653   1       2       Cd
1.17027   -5.19263   -1.68634   1       3       Cd
2.43209   -3.69681   -3.47754   2       4       Se
3.86544   -2.47206   -1.60540   1       5       Cd
2.45168   -7.24196   -0.51508   2       6       Se
3.76199   -5.11908    0.55242   1       7       Cd
5.90162   -3.82714   -0.49676   2       8       Se
1.77841    1.26243   -5.07787   1       9       Cd
0.90095    2.70406   -7.15135   2      10       Se
0.31082    3.85053   -5.02005   1      11       Cd
3.80129   -3.71536   -3.77414   2      12       Se
2.24013   -2.22790   -2.15711   1      13       Cd
-0.66180   -0.80293   -3.81547   2      14       Se
0.86519    0.71785   -2.19569   1      15       Cd
2.22752    2.47503   -3.70796   2      16       Se
3.46453    3.84610   -1.75089   1      17       Cd

```

```

-2.36788      -5.45508      0.77295  1      18      Cd
0.73150      -3.72448     -0.48930  2      19      Se
0.69316      -2.04167      1.15563  1      20      Cd
2.42033      -0.56143     -0.39018  2      21      Se
4.28163      1.01955      0.85581  1      22      Cd
5.69704      2.70813     -0.74500  2      23      Se
1.33463      -4.83779      4.46376  1      24      Cd
2.55203      -3.56238      2.41807  2      25      Se
4.19742      -1.67790      3.39666  1      26      Cd
6.17542      -0.56894      1.96059  2      27      Se
-5.01602      1.27513     -1.69524  1      28      Cd
-3.33578      2.55909     -3.33582  2      29      Se
-1.89011      4.36805     -1.98550  1      30      Cd
-0.39745      5.99658     -3.56011  2      31      Se
-5.21549     -1.96960      1.42921  1      32      Cd
-3.74998     -0.72914     -0.46762  2      33      Se
-2.13964      0.83205      1.04929  1      34      Cd
-0.61433      2.36968     -0.60555  2      35      Se
1.30428      3.63811      0.75887  1      36      Cd
2.20239      5.84392     -0.46614  2      37      Se
-3.53355     -3.77619      2.47007  2      38      Se
-1.67284     -2.80488      4.10858  1      39      Cd
-0.73772     -0.56031      2.93541  2      40      Se
1.55212      0.43840      3.89711  1      41      Cd
2.78829      2.41966      2.60061  2      42      Se
4.41736      4.01976      4.03928  1      43      Cd
-0.68538     -4.24319      6.15690  2      44      Se
3.16601     -0.72944      5.69274  2      45      Se
-7.09570      2.84407     -1.12128  2      46      Se
-4.97836      4.04349      0.05229  1      47      Cd
-3.40791      6.12547     -0.59668  2      48      Se
-7.59980     -1.09286      2.29398  2      49      Se
-6.17067      1.09959      2.93595  1      50      Cd
-4.03832      2.50530      2.05942  2      51      Se
-3.02018      4.07044      4.01092  1      52      Cd
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

```
# 6.5 DFT, Grid, SCF
```

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05      # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001  # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1

```

```

Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

# 6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

# 6.7 Molecular dynamics and relaxations
MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true
MD.MaxStressTol    1.0 GPa
MD.MaxCGDispl      0.25 Ang
MD.MaxForceTol     0.040 eV/Ang

# 6.10 Output options
WriteMDXmol        true
WriteMDhistory     true
#WriteForces       true
#WriteMullikenPop  1

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001 eV          #min, max, broaden
50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation
Optical.EnergyMinimum      0.00 eV
Optical.EnergyMaximum      10.00 eV
Optical.Broaden             0.1 eV
%block Optical.Mesh
  5  5  5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType    polycrystal #

```

General system specifications

```

SystemName          CdSe
SystemLabel         Cd_52Se_52
NumberOfSpecies     2
NumberOfAtoms       104
NetCharge           0

```

%block Chemical_Species_Label

```

 1  48  Cd
 2  34  Se

```

%endblock Chemical_Species_Label

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize       DZP
PA0.EnergyShift     65 meV
#PA0.SplitNorm      0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```

LatticeConstant     4.272 Ang

```

%block LatticeVectors

```

 6   0   0           # NC with acetates is 24A
 0   6   0
 0   0   6

```

%endblock LatticeVectors

```

AtomicCoordinatesFormat  Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

 7.17082   -2.34322   -5.28455   1   1   Cd
-2.32479   -2.24646   -8.70097   1   2   Cd
 1.03436    1.11876   -8.57286   1   3   Cd
-1.87058   -5.13362   -5.12986   1   4   Cd
-0.76165   -3.56473   -6.95099   2   5   Se
 0.89093   -2.11799   -5.43433   1   6   Cd
 2.38786   -0.34201   -6.77294   2   7   Se
 4.13957    1.01231   -5.25106   1   8   Cd
 5.61387    2.74244   -6.70383   2   9   Se
-2.33232   -8.73479   -2.32631   1  10   Cd
-0.74402   -6.96998   -3.59641   2  11   Se
 0.93340   -5.48085   -2.13295   1  12   Cd
 2.21262   -3.62073   -3.62563   2  13   Se
 3.97147   -2.18199   -2.25204   1  14   Cd
 5.62789   -0.70528   -3.78908   2  15   Se
 7.04004    0.51084   -1.85492   1  16   Cd
 1.07018   -8.66349    1.07843   1  17   Cd

```

2.42617	-6.84158	-0.35669	2	18	Se
4.16134	-5.34278	1.05284	1	19	Cd
5.44682	-3.54587	-0.48708	2	20	Se
7.08895	-1.76373	0.61086	1	21	Cd
9.17619	-0.62866	-0.64835	2	22	Se
5.68262	-6.78278	2.75195	2	23	Se
-5.12233	-1.90035	-5.11705	1	24	Cd
-3.59627	-0.69879	-6.90148	2	25	Se
-2.18123	0.97907	-5.35928	1	26	Cd
-0.39635	2.44282	-6.72533	2	27	Se
1.00653	4.14423	-5.20682	1	28	Cd
2.72354	5.60940	-6.68107	2	29	Se
-5.13906	-5.14204	-1.86693	1	30	Cd
-3.98502	-4.00883	-3.97619	2	31	Se
-2.37678	-2.39407	-2.34861	1	32	Cd
-0.73133	-0.69459	-3.77345	2	33	Se
0.85448	0.86069	-2.17134	1	34	Cd
2.45440	2.43973	-3.69761	2	35	Se
4.01411	3.97608	-2.15651	1	36	Cd
5.52192	5.51421	-3.77738	2	37	Se
-3.60247	-6.97145	-0.73553	2	38	Se
-2.14640	-5.47730	0.94415	1	39	Cd
-0.70239	-3.84689	-0.69092	2	40	Se
0.88380	-2.26454	0.89220	1	41	Cd
2.47460	-0.63160	-0.59144	2	42	Se
4.03604	0.96301	1.01063	1	43	Cd
5.62719	2.43516	-0.61086	2	44	Se
7.21588	3.98813	0.91179	1	45	Cd
-0.36425	-6.83823	2.43201	2	46	Se
1.04883	-5.34100	4.16514	1	47	Cd
2.48379	-3.78768	2.48705	2	48	Se
4.02606	-2.21609	4.03084	1	49	Cd
5.63070	-0.61065	2.53560	2	50	Se
7.23662	0.92248	4.05378	1	51	Cd
2.75233	-6.78199	5.68085	2	52	Se
5.54841	-3.84185	5.54857	2	53	Se
-5.27707	4.09446	-5.27586	1	54	Cd
-2.34394	7.18165	-5.21778	1	55	Cd
-8.74835	-2.32860	-2.35037	1	56	Cd
-6.97705	-0.76020	-3.63259	2	57	Se
-5.46362	0.91865	-2.20956	1	58	Cd
-3.79939	2.44138	-3.73978	2	59	Se
-2.23630	4.00428	-2.18554	1	60	Cd
-0.72077	5.60879	-3.73992	2	61	Se
0.55637	6.99287	-1.83985	1	62	Cd
-6.97561	-3.58969	-0.76291	2	63	Se
-5.47369	-2.12173	0.89128	1	64	Cd
-3.81458	-0.68432	-0.72160	2	65	Se
-2.18638	0.81225	0.92276	1	66	Cd
-0.64018	2.46985	-0.57972	2	67	Se

0.99462	4.00384	1.00622	1	68	Cd
2.48310	5.58950	-0.60424	2	69	Se
4.01338	7.19930	0.91768	1	70	Cd
-3.65062	-3.61687	2.21645	2	71	Se
-2.27764	-2.19894	3.99663	1	72	Cd
-0.58809	-0.66192	2.52015	2	73	Se
1.00504	0.96662	4.05470	1	74	Cd
2.59970	2.57064	2.60894	2	75	Se
4.17567	4.15255	4.17116	1	76	Cd
5.54612	5.52386	2.33714	2	77	Se
-0.49330	-3.55136	5.45915	2	78	Se
0.60454	-1.75835	7.08971	1	79	Cd
2.53693	-0.60884	5.64050	2	80	Se
4.05784	0.92668	7.24174	1	81	Cd
5.56678	2.35617	5.56489	2	82	Se
-5.24136	7.04610	-2.50830	1	83	Cd
-8.64663	1.11906	1.10898	1	84	Cd
-6.83838	2.36643	-0.43714	2	85	Se
-4.91650	3.78157	0.70225	1	86	Cd
-3.74037	5.71549	-0.70070	2	87	Se
-1.77362	7.03428	0.54731	1	88	Cd
-0.55556	9.12511	-0.63413	2	89	Se
-6.82963	-0.36924	2.41247	2	90	Se
-5.31903	0.97039	4.18008	1	91	Cd
-3.65995	2.37022	2.58110	2	92	Se
-2.14052	4.02665	4.02835	1	93	Cd
-0.57682	5.62526	2.49473	2	94	Se
0.95884	7.21737	4.03021	1	95	Cd
-5.26824	-2.36832	7.22706	1	96	Cd
-3.81469	-0.72189	5.65523	2	97	Se
-1.87383	0.52780	7.03228	1	98	Cd
-0.61271	2.45668	5.63578	2	99	Se
0.92491	3.99037	7.22972	1	100	Cd
2.35762	5.52353	5.56000	2	101	Se
-0.66256	-0.61197	9.16598	2	102	Se
-6.74883	2.73783	5.63464	2	103	Se
-3.78445	5.55962	5.51778	2	104	Se

```
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species
```

```
# 6.5 DFT, Grid, SCF
```

```
XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05     # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
```

```

DM.Tolerance      0.00001 # 0.0004
DM.NumberKick     50
DM.KickMixingWeight 0.1
Diag.NoExpert     false
SaveMemory        false
DirectPhi         true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

```

```
# 6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization
```

```

SolutionMethod      diagon
#Diag.DivideAndConquer false

```

```
# 6.7 Molecular dynamics and relaxations
```

```

MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true
MD.MaxStressTol    1.0 GPa
MD.MaxCGDispl      0.25 Ang
MD.MaxForceTol     0.040 eV/Ang

```

```
# 6.10 Output options
```

```

WriteMDXmol        true
WriteMDhistory     true
#WriteForces       true
#WriteMullikenPop  1

```

```

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001 eV #min, max, broaden
  50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

```

```

OpticalCalculation                                T
Optical.EnergyMinimum                            0.00 eV
Optical.EnergyMaximum                            10.00 eV
Optical.Broaden                                  0.1 eV
%block Optical.Mesh
  5  5  5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType                          polycrystal #

```

General system specifications

```

SystemName      CdSe
SystemLabel     Cd_68Se_68
NumberOfSpecies 2
NumberOfAtoms   136
NetCharge       0

```

%block Chemical_Species_Label

```

 1  48  Cd
 2  34  Se

```

%endblock Chemical_Species_Label

6.3 Basis definitions

```

PA0.BasisSize   DZP
PA0.EnergyShift 65 meV
#PA0.SplitNorm  0.15

```

6.4 Lattice, coordinates, k-sampling

```
LatticeConstant 4.272 Ang
```

%block LatticeVectors

```

 7  0  0      # NC with acetates is 24A
 0  7  0
 0  0  7

```

%endblock LatticeVectors

```

AtomicCoordinatesFormat Ang
AtomicCoorFormatOut     Ang

```

%block Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

 4.03842  -2.17919  -8.58142  1  1  Cd
 4.47308  -5.01006  -5.00994  1  2  Cd
 5.61342  -3.48081  -6.86117  2  3  Se
 7.27557  -1.91302  -5.47913  1  4  Cd
 4.03787  -8.58159  -2.17897  1  5  Cd
 5.61321  -6.86171  -3.48069  2  6  Se
 7.27542  -5.47961  -1.91300  1  7  Cd
-2.23349  -2.23302  -8.64024  1  8  Cd
 1.00005  1.00049  -8.37727  1  9  Cd
-1.83689  -5.08219  -5.08255  1 10  Cd
-0.67489  -3.53602  -6.87880  2 11  Se
 1.03439  -2.11310  -5.39570  1 12  Cd
 2.60699  -0.58303  -6.94596  2 13  Se
 4.08448  0.96725  -5.28246  1 14  Cd
 5.48310  2.39449  -7.11253  2 15  Se
 6.77544  3.39737  -4.99597  1 16  Cd

```

-2.23362	-8.64010	-2.23334	1	17	Cd
-0.67503	-6.87878	-3.53606	2	18	Se
1.03416	-5.39547	-2.11315	1	19	Cd
2.46148	-3.76238	-3.76211	2	20	Se
4.07831	-2.22807	-2.22800	1	21	Cd
5.67242	-0.59357	-3.73362	2	22	Se
7.26348	0.85653	-2.11091	1	23	Cd
8.89474	2.40778	-3.65095	2	24	Se
0.99988	-8.37698	1.00088	1	25	Cd
2.60675	-6.94584	-0.58288	2	26	Se
4.08430	-5.28240	0.96724	1	27	Cd
5.67257	-3.73380	-0.59372	2	28	Se
7.26370	-2.11130	0.85661	1	29	Cd
9.00924	-0.61360	-0.61350	2	30	Se
5.48218	-7.11283	2.39456	2	31	Se
6.77508	-4.99655	3.39732	1	32	Cd
8.89460	-3.65194	2.40772	2	33	Se
-2.17934	4.03902	-8.58163	1	34	Cd
-5.08264	-1.83630	-5.08238	1	35	Cd
-3.53625	-0.67448	-6.87878	2	36	Se
-2.11338	1.03497	-5.39568	1	37	Cd
-0.58329	2.60752	-6.94601	2	38	Se
0.96710	4.08501	-5.28259	1	39	Cd
2.39460	5.48342	-7.11263	2	40	Se
3.39748	6.77580	-4.99611	1	41	Cd
-5.08265	-5.08226	-1.83659	1	42	Cd
-4.01841	-4.01811	-4.01824	2	43	Se
-2.39369	-2.39319	-2.39336	1	44	Cd
-0.72075	-0.72043	-3.84194	2	45	Se
0.83571	0.83599	-2.25377	1	46	Cd
2.46667	2.46710	-3.68068	2	47	Se
3.94324	3.94363	-1.92346	1	48	Cd
5.21563	5.21576	-3.80991	2	49	Se
-3.53643	-6.87875	-0.67462	2	50	Se
-2.11373	-5.39562	1.03486	1	51	Cd
-0.72093	-3.84195	-0.72025	2	52	Se
0.83553	-2.25384	0.83603	1	53	Cd
2.43181	-0.70156	-0.70153	2	54	Se
3.97876	0.86955	0.86989	1	55	Cd
5.65652	2.38667	-0.58130	2	56	Se
7.09014	3.67612	1.27408	1	57	Cd
-2.17990	-8.58154	4.03903	1	58	Cd
-0.58377	-6.94586	2.60775	2	59	Se
0.96671	-5.28251	4.08501	1	60	Cd
2.46671	-3.68068	2.46697	2	61	Se
3.94325	-1.92354	3.94371	1	62	Cd
5.65683	-0.58142	2.38676	2	63	Se
7.09011	1.27412	3.67623	1	64	Cd
9.19875	2.49411	2.49410	2	65	Se
2.39404	-7.11274	5.48334	2	66	Se

3.39706	-4.99627	6.77569	1	67	Cd
5.21545	-3.81027	5.21564	2	68	Se
-5.01018	4.47384	-5.01006	1	69	Cd
-3.48092	5.61413	-6.86143	2	70	Se
-1.91308	7.27600	-5.47909	1	71	Cd
-8.64036	-2.23304	-2.23310	1	72	Cd
-6.87890	-0.67446	-3.53603	2	73	Se
-5.39577	1.03494	-2.11316	1	74	Cd
-3.76252	2.46206	-3.76236	2	75	Se
-2.22811	4.07878	-2.22798	1	76	Cd
-0.59364	5.67286	-3.73354	2	77	Se
0.85656	7.26418	-2.11102	1	78	Cd
2.40798	8.89512	-3.65111	2	79	Se
-6.87890	-3.53596	-0.67456	2	80	Se
-5.39587	-2.11298	1.03487	1	81	Cd
-3.84215	-0.72035	-0.72042	2	82	Se
-2.25398	0.83608	0.83604	1	83	Cd
-0.70176	2.43214	-0.70148	2	84	Se
0.86960	3.97922	0.86981	1	85	Cd
2.38668	5.65694	-0.58130	2	86	Se
3.67612	7.09062	1.27427	1	87	Cd
-5.01058	-5.00982	4.47380	1	88	Cd
-3.76272	-3.76229	2.46205	2	89	Se
-2.22831	-2.22794	4.07878	1	90	Cd
-0.70182	-0.70140	2.43219	2	91	Se
0.86949	0.86981	3.97928	1	92	Cd
2.49468	2.49489	2.49487	2	93	Se
4.09980	4.09998	4.10001	1	94	Cd
5.50802	5.50788	2.40713	2	95	Se
-3.48140	-6.86131	5.61407	2	96	Se
-1.91346	-5.47908	7.27595	1	97	Cd
-0.59394	-3.73351	5.67286	2	98	Se
0.85638	-2.11107	7.26413	1	99	Cd
2.38672	-0.58135	5.65668	2	100	Se
3.67592	1.27418	7.09069	1	101	Cd
5.50795	2.40723	5.50785	2	102	Se
2.40783	-3.65107	8.89495	2	103	Se
-8.58167	4.03891	-2.17906	1	104	Cd
-6.86154	5.61404	-3.48071	2	105	Se
-5.47920	7.27591	-1.91290	1	106	Cd
-8.37725	1.00066	1.00052	1	107	Cd
-6.94601	2.60756	-0.58299	2	108	Se
-5.28256	4.08501	0.96739	1	109	Cd
-3.73362	5.67283	-0.59345	2	110	Se
-2.11104	7.26413	0.85673	1	111	Cd
-0.61334	9.00960	-0.61320	2	112	Se
-8.58185	-2.17864	4.03887	1	113	Cd
-6.94605	-0.58283	2.60746	2	114	Se
-5.28260	0.96748	4.08499	1	115	Cd
-3.68076	2.46720	2.46717	2	116	Se

```

-1.92347      3.94378      3.94380  1      117      Cd
-0.58134      5.65698      2.38694  2      118      Se
 1.27428      7.09065      3.67627  1      119      Cd
 2.49465      9.19901      2.49462  2      120      Se
-6.86186     -3.48037      5.61405  2      121      Se
-5.47943     -1.91265      7.27598  1      122      Cd
-3.73374     -0.59333      5.67290  2      123      Se
-2.11110      0.85682      7.26417  1      124      Cd
-0.58132      2.38704      5.65707  2      125      Se
 1.27436      3.67635      7.09078  1      126      Cd
 2.40730      5.50812      5.50800  2      127      Se
-0.61329     -0.61321      9.00949  2      128      Se
 2.49473      2.49469      9.19901  2      129      Se
-7.11268      5.48345      2.39473  2      130      Se
-4.99618      6.77585      3.39764  1      131      Cd
-3.65120      8.89511      2.40802  2      132      Se
-7.11274      2.39478      5.48349  2      133      Se
-4.99623      3.39771      6.77588  1      134      Cd
-3.81008      5.21599      5.21598  2      135      Se
-3.65129      2.40809      8.89516  2      136      Se
%endblock Atomic_Coordinates_and_Atomic_Species

```

6.5 DFT, Grid, SCF

```

XC.functional      LDA
XC.authors         CA
#SpinPolarized     true
MeshCutoff         210 Ry
MaxSCFIterations   199      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight    0.05      # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay     10
DM.PulayOnFile     false
DM.Tolerance       0.00001  # 0.0004
DM.NumberKick      50
DM.KickMixingWeight 0.1
Diag.NoExpert      false
SaveMemory         false
DirectPhi          true
#DM.EnergyTolerance 0.00005 eV

```

6.6 Eigenvalue problem: order-N or diagonalization

```

SolutionMethod     diagon
#Diag.DivideAndConquer false

```

6.7 Molecular dynamics and relaxations

```

MD.TypeOfRun       CG
MD.NumCGsteps      0
MD.VariableCell    true

```

```
MD.MaxStressTol      1.0 GPa
MD.MaxCGDispl        0.25 Ang
MD.MaxForceTol       0.040 eV/Ang

# 6.10 Output options
WriteMDXmol          true
WriteMDhistory       true
#WriteForces         true
#WriteMullikenPop    1

%block ProjectedDensityOfStates
  -20.0  5.0  0.1  1001 eV          #min, max, broaden
  50meV, steps every 25meV, [eV]
%endblock ProjectedDensityOfStates

OpticalCalculation
Optical.EnergyMinimum      0.00 eV
Optical.EnergyMaximum      10.00 eV
Optical.Broaden            0.1 eV
%block Optical.Mesh
  5  5  5
%endblock Optical.Mesh
Optical.PolarizationType    polycrystal #
```