

ANÁLISIS DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS Y SIMETRÍAS EN PUNTOS CUÁNTICOS  
DE GRAFENO

DANIEL STEVEEN SAAVEDRA SANTOS

Trabajo de Grado para optar al título de Físico

Director

Ph.D Carlos José Páez González

Codirector

Ph.D Willian Gutierrez Niño

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2025



## **Dedicatoria**

A mi familia, mi pilar fundamental, por su incondicional apoyo.

### **Agradecimientos**

En primera instancia, quiero agradecer a mi familia por el apoyo que me han brindado durante toda mi estancia universitaria y por el cariño que siempre me han demostrado a lo largo de mi vida. A mi madre, por ser mi principal fuente de motivación, mi polo a tierra y mi mejor consejera. A mi padre, por enseñarme la resiliencia, el valor del trabajo y el respeto hacia los demás. A mi hermana, por ser mi compañera incondicional en mi niñez y adolescencia. A mi abuela, por darme todo el amor que siempre caracterizó su vida y por enseñarme, con su ejemplo, a ser la persona que soy hoy.

Por último, y no menos importante, agradezco a mis amigos, colegas de la vida y a esa familia que uno elige. Gracias por las interminables charlas y por el apoyo brindado cuando más lo necesité; sin ustedes, mi etapa universitaria no habría sido lo que fue.

En especial, agradezco a la vida por poner en mi camino personas maravillosas, compañeros entrañables y experiencias inolvidables. Cada una de ellas permanece en mi corazón.

## Tabla de Contenido

<b>Introducción</b>	<b>16</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>19</b>
1.1. Grafeno	19
1.2. Estructura de bandas	21
1.3. Modelo tight-binding	23
1.4. Implementación del campo magnético en el modelo tight-binding	25
<b>2. Metodología</b>	<b>27</b>
2.1. Diseño y construcción de estructuras	27
2.2. Esquema de cálculo electrónico	28
2.2.1. Formulación del Hamiltoniano	28
2.3. Herramientas computacionales y procedimiento de cálculo	29
2.3.1. Generación de estructuras	29
2.3.2. Construcción y diagonalización de la matriz Hamiltoniana	29
2.3.3. Simulación de moléculas artificiales	30
2.4. Procesamiento y análisis	30
2.5. Validación del modelo	30

<b>3. Estados electrónicos en un punto cuántico aislado</b>	<b>32</b>
3.1. Niveles más profundos: analogía con un pozo de potencial	38
<b>4. Efecto del campo magnético en el espectro del punto cuántico</b>	<b>43</b>
<b>5. Acoplamiento lateral en puntos cuánticos de grafeno</b>	<b>60</b>
5.1. Efecto del campo magnético sobre el acoplamiento lateral	81
5.1.1. Geometría circular: QDs acoplados bajo campo	83
5.1.2. Geometrías hexagonales y triangulares: efectos de borde	86
<b>6. Conclusiones</b>	<b>93</b>
<b>7. Congresos y publicaciones</b>	<b>95</b>
<b>Referencias Bibliográficas</b>	<b>96</b>

### Lista de Figuras

- Figura 1. Estructura de la red de grafeno en el espacio real con condiciones de periodicidad infinita. 20
- Figura 2. Zona de Brillouin para la red cristalina del grafeno mostrando los vectores de red recíprocos. 21
- Figura 3. Estructura de bandas electrónicas del grafeno calculada mediante DFT con el método LCPAO. Los conos de Dirac indican la ausencia de brecha energética en el cruce con el nivel de Fermi. 22
- Figura 4. Figura esquemática de la aplicación de un campo magnético bajo el gauge de Landau. 29
- Figura 5. Esquema para un punto cuántico de grafeno con bordes zigzag (paneles superiores) y bordes armchair (paneles inferiores), para dos tipos de geometrías: triangular [a) y c)] y hexagonal [b) y d)], la figura e) es la combinación de los dos tipos de borde con una geometría circular. 33
- Figura 6. Espectro energético comparativo (300 autovalores cerca al nivel de Fermi) entre los 3 diferentes tipos de geometrías empleados con una longitud de borde  $l \approx 30[nm]$ , para a) bordes zigzag y b) bordes armchair. 35

- Figura 7. Densidad de probabilidad para el primer estado electrónico de cada geometría (triangular [paneles izquierdos], hexagonal [paneles derechos] y circular) para los tipos de bordes zigzag [paneles superiores] y armchair [paneles inferiores]. 37
- Figura 8. Distribución espacial de los estados electrónicos más profundos en GQDs triangulares, hexagonales y circulares para un rango de energías cercano a  $-4\text{eV}$  discriminando el tipo de borde. 40
- Figura 9. Funciones de onda de los primeros estados ligados en un GQD de geometría circular. (a) Estado tipo  $1s$ , (b) estado tipo  $p$ , (c) estado tipo  $d$  y (d) estados posteriores. La densidad de probabilidad muestra patrones de simetría análogos a los orbitales atómicos del hidrógeno. 42
- Figura 10. Valores de energía en escala logarítmica en función del índice del autovalor para un punto cuántico de grafeno bajo el efecto de un campo magnético, considerando dos tipos de geometrías: hexagonal [a) y b)] y triangular [c) y d)], con bordes zigzag (paneles izquierdos) y armchair (paneles derechos), así como la geometría circular [e)] que combina ambos tipos de borde. 44
- Figura 11. (a) Zoom en la escala de energía del espectro para el círculo. [(b)-(d)] Distribución de carga electrónica para los estados indicados por las letras correspondientes en el espectro. Tres comportamientos típicos están definidos como: (b) Estados cuya energía aumentan a medida que incrementa  $B$ , (c) Estados cuya energía disminuyen conforme  $B$  aumenta y (d) Estados de anti cruces entre las funciones de onda. 50

Figura 12. Esquema de dos puntos cuánticos de grafeno idénticos acoplados lateralmente para tres geometrías de confinamiento: (a) circular, (b) hexagonal y (c) triangular. Cada figura ilustra un par de GQD (sombreado en negro) separados por una distancia central  $d$ . Este parámetro  $d$  define la intensidad del acoplamiento túnel: para valores grandes de  $d$ , los puntos permanecen prácticamente aislados (acoplamiento débil), mientras que al reducir  $d$  los puntos se acercan hasta el límite de contacto entre sus bordes (acoplamiento fuerte máximo, sin llegar a solaparse). En el esquema, se indica dicho límite cuando los contornos de los dos GQD apenas se tocan. La variación de  $d$  entre estos extremos permite explorar gradualmente la transición desde dos sistemas independientes hasta una molécula de puntos cuánticos fuertemente acoplada

60

Figura 13. Evolución de los ocho primeros niveles energéticos para los estados electrónicos en una molécula artificial de GQD con las simetrías empleadas, en función de la distancia de separación entre centros.

62

Figura 14. Acercamiento a la región de cruce entre las curvas  $c$  y  $d$  de los espectros de energía en función de la distancia de separación  $d$  para las cinco geometrías estudiadas: a) circular, b) hexágono zigzag, c) triángulo zigzag, d) hexágono armchair y e) triángulo armchair. En cada caso, la línea punteada negra indica el punto de cruce, donde un estado de tipo  $\sigma$  (enlace axial) evoluciona hacia un estado de tipo  $\pi$  (enlace perpendicular al eje molecular).

74

Figura 15. Mapas de densidad de probabilidad en una molécula artificial de GQD para geometrías circular, hexagonal y triangular.

77

Figura 16. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's de geometría circular. Se muestran tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0005\text{ T}$ , b)  $B = 0,001\text{ T}$  y c)  $B = 0,003\text{ T}$ , junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para referencia. 84

Figura 17. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's de geometría poligonal. Se muestran los cuatro tipos de geometrías utilizadas afectadas por un campo magnético (líneas rojas), junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para referencia. 87

Figura 18. Diagrama de Hofdstater de energía en función del flujo magnético normalizado para bordes zigzag con a) geometría triangular y b) geometría hexagonal. 105

Figura 19. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's hexagonales con borde zigzag. Se presentan tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0001\text{ T}$ , b)  $B = 0,00015\text{ T}$  y c)  $B = 0,0002\text{ T}$ , junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para comparación. 108

Figura 20. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's hexagonales con borde armchair. Se incluyen tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0001\text{ T}$ , b)  $B = 0,0002\text{ T}$  y c)  $B = 0,0003\text{ T}$ , además del caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) como referencia. 109

Figura 21. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's triangulares con borde zigzag. Se muestran tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,002\text{ T}$ , b)  $B = 0,004\text{ T}$  y c)  $B = 0,006\text{ T}$ , junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para comparación.

109

Figura 22. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's triangulares con borde armchair. Se presentan tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,003\text{ T}$ , b)  $B = 0,006\text{ T}$  y c)  $B = 0,01\text{ T}$ , además del caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) como referencia.

110

### Lista de Apéndices

	<b>pág.</b>
Apéndice A. Aproximación continua y diagrama de Hofstadter	102
Apéndice B. Breve mención del régimen cercano al nivel de Fermi	106
Apéndice C. Geometrías hexagonales y triangulares bajo campo magnético	108

## Resumen

**Título:** ANÁLISIS DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS Y SIMETRÍAS EN PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO \*

**Autor:** Daniel Steveen Saavedra Santos \*\*

**Palabras Clave:** Puntos cuánticos de grafeno, moléculas artificiales

**Descripción:** En este trabajo se estudia el efecto del confinamiento en puntos cuánticos de grafeno (GQDs) con distintos tipos de borde y geometrías, considerando el régimen de confinamiento fuerte, modelado mediante un pozo de potencial infinito que confina portadores relativistas de Dirac. Este enfoque permite describir con claridad la cuantización energética en el régimen de bajos niveles y analizar su dependencia con la geometría del confinamiento. Posteriormente, se examina la influencia de un campo magnético perpendicular, que induce la formación de niveles de Landau y reorganiza radicalmente la disposición de los estados confinados, en competencia con el confinamiento electrostático impuesto por el pozo.

Asimismo, se explora la formación de moléculas artificiales mediante el acoplamiento lateral de dos GQDs, en donde el tunelamiento electrónico depende críticamente de la distancia interdot y de la simetría de los bordes. Los resultados muestran la aparición de estados enlazantes y antienlazantes cuya evolución puede clasificarse de forma esquemática a partir de consideraciones de simetría, en analogía con moléculas naturales. Se encuentra además que la aplicación de un campo magnético de baja intensidad permite sintonizar el acoplamiento entre pozos, ofreciendo un mecanismo de control sobre los estados moleculares artificiales. Las observaciones obtenidas, que destacan el papel único de la naturaleza relativista de los portadores en el grafeno, son consistentes con la literatura experimental existente y

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Física

subrayan el potencial de los GQDs acoplados como sistemas modelo para explorar física molecular artificial y como plataformas ajustables en futuros dispositivos cuánticos basados en grafeno.

### Abstract

**Title:** ANALYSIS OF ELECTRONIC STATES AND SYMMETRIES IN GRAPHENE QUANTUM DOTS

**Author:** Daniel Steven Saavedra Santos \*

**Key words:** Graphene quantum dots, artificial molecules.

**Description:** This work studies the effect of confinement in graphene quantum dots (GQDs) with different edge types and geometries, considering the strong confinement regime modeled through an infinite potential well that confines relativistic Dirac carriers. This approach allows for a clear description of energy quantization in the low-energy regime and an analysis of its dependence on the confinement geometry.

Subsequently, the influence of a perpendicular magnetic field is examined. The field induces the formation of Landau levels and radically reorganizes the arrangement of the confined states, in competition with the electrostatic confinement imposed by the well.

Furthermore, the formation of artificial molecules is explored through the lateral coupling of two GQDs, where electron tunneling critically depends on the interdot distance and the edge symmetry. The results reveal the emergence of bonding and antibonding states, whose evolution can be classified schematically from symmetry considerations, in analogy with natural molecules. It is also found that the application of a low-intensity magnetic field enables the tuning of interdot coupling, providing a control mechanism over the artificial molecular states.

The observations obtained, which highlight the unique role of the relativistic nature of carriers in graphene, are consistent with existing experimental literature and emphasize the potential of coupled GQDs as model systems to explore artificial molecular physics and as tunable platforms for future graphene-based quantum devices.

---

\* Faculty of Sciences. Physics School.

## Introducción

El grafeno, caracterizado por su estructura bidimensional formada por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, ha capturado la atención de la comunidad científica a lo largo de los años. Esta estructura permite que el grafeno adopte diversas formas geométricas. Al apilarse en capas, toma una forma tridimensional llamada grafito (Partoens and Peeters, 2006). Cuando se enrolla, se transforma en nanotubos de carbono (Iijima, 1991), y al encapsularse en forma esférica, se generan estructuras cero dimensionales.

En 1946, la estructura electrónica de bandas del grafeno fue analizada detalladamente, revelando la existencia de dos subceldas de carbono no equivalentes. Se determinó que la banda de conducción y de valencia se interceptan en dos puntos no equivalentes de la zona de Brillouin, otorgándole propiedades de semimetal con dispersión lineal a bajas energías Wallace (1947). Fue en 2004 que el estudio del grafeno tuvo un auge al ser aislado y sintetizado a temperatura ambiente por investigadores de la Universidad de Manchester. Esto llevó a descubrimientos relevantes como el túnel quirral (Tudorovskiy et al., 2012) y el efecto Hall cuántico (Novoselov et al., 2007).

Gracias a su estructura de bandas sin gap de energía, que muestra una relación de dispersión lineal en dos puntos inequivalentes del espacio recíproco cerca de la energía de Fermi, el interés hacia el grafeno ha aumentado. Esta particularidad lleva a que los portadores en estos puntos sean descritos mediante la ecuación de Dirac con partículas sin masa (Hosseini et al., 2019). Un reto en la fabricación de dispositivos de grafeno es el efecto de túnel Klein, el cual obstaculiza el confina-

miento eléctrico de los electrones.

Se han propuesto diversas estrategias para lograr el confinamiento lateral de electrones en grafeno, como la ingeniería de gap de energías o la combinación de un campo magnético con un potencial electrostático. Avances en técnicas de fabricación permiten la generación de láminas de grafeno con diversas formas y tamaños. Utilizando el modelo tight-binding, se han observado particularidades según el tipo de borde y geometría de las láminas (Potasz et al., 2010)-(Rozhkov and Nori, 2010b).

Aunque el modelo tight-binding ha sido extensamente utilizado para estudiar el grafeno, presenta limitaciones. No aborda adecuadamente el comportamiento del grafeno bajo ciertas condiciones de frontera con potencial finito. En dichos casos, la ecuación de Dirac-Weyl es más apropiada. Es crucial distinguir entre las condiciones de frontera zig-zag y armchair, debido a su diferente influencia en las propiedades electrónicas.

Un área de investigación emergente es el análisis de puntos cuánticos en grafeno, estructuras que confinan electrones mostrando propiedades cuánticas. Al acoplarse dos puntos cuánticos, se pueden formar estados moleculares artificiales (Bayer et al., 2001), relevantes para la computación cuántica(Loss and DiVincenzo, 1998)-(Tarucha et al., 1996).

El objetivo de este trabajo es modelar y analizar puntos cuánticos de grafeno mediante el enfoque Tight-Binding, investigando cómo la geometría, el tipo de borde, el campo magnético y el acoplamiento lateral entre puntos afectan las propiedades electrónicas y la formación de estados

moleculares artificiales.

Esta tesis se organiza de la siguiente manera: en el Capítulo 1 se presenta el marco teórico necesario para entender la estructura electrónica del grafeno, el modelo Tight-Binding y la aparición de la física relativista en la aproximación de Dirac. En el Capítulo 2 se describe la metodología utilizada para construir las geometrías, formular el Hamiltoniano y obtener los espectros de energía mediante diagonalización numérica. En el Capítulo 3 se presentan y analizan los resultados correspondientes al confinamiento electrónico de un punto cuántico de grafeno aislado. En el Capítulo 4 se presenta el análisis del efecto de un campo magnético perpendicular al plano de crecimiento del grafeno. En el Capítulo 5 se realiza el análisis del acoplamiento y formación de estados moleculares en tre GQDs. Finalmente, en el Capítulo 6 se exponen las conclusiones del trabajo y se proponen posibles líneas de investigación futura. Estos estudios no solo ampliarán el conocimiento sobre grafeno, sino que también impulsarán avances en nanotecnología, facilitando el desarrollo de dispositivos electrónicos.

## 1. Marco Teórico

### 1.1. Grafeno

El grafeno es un material bidimensional formado por átomos de carbono dispuestos en una estructura de red hexagonal, con una distancia interatómica de  $a = 1.42 \text{ \AA}$ . La peculiar flexibilidad de sus propiedades electrónicas se debe a la hibridación  $sp^2$ , en la cual un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  se combinan para formar enlaces  $\sigma$  robustos dentro del plano, mientras que el orbital  $p$  restante, perpendicular a dicho plano, participa en enlaces  $\pi$  más débiles, confiriendo al grafeno la capacidad de ajustar sus interacciones covalentes con otros átomos adyacentes. Esta característica es fundamental para entender tanto su excepcional fortaleza mecánica como su alta conductividad eléctrica (Neto et al., 2009).

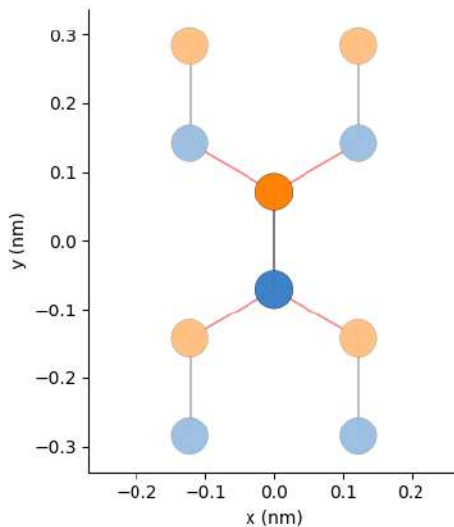
Los vectores de la red cristalina en el espacio real ( $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ ) y en el espacio recíproco ( $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$ ) se presentan a continuación:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

La estructura periódica del grafeno en el espacio real (Figura 2) supone una extensión infinita en todas direcciones. Esta periodicidad da origen a una zona de Brillouin con una forma hexagonal similar a la red en el espacio real, lo que es decisivo para la formación de bandas elec-

trónicas y, en particular, para el comportamiento de transporte electrónico del material, incluyendo la manifestación de estados de borde en ciertas condiciones de confinamiento (ver Figura 2).



*Figura 1.* Estructura de la red de grafeno en el espacio real con condiciones de periodicidad infinita.

La comprensión detallada de la zona de Brillouin y la simetría inherente a la red cristalina del grafeno es fundamental para explorar propiedades físicas avanzadas como los estados electrónicos de borde, los cuales emergen bajo ciertas condiciones de confinamiento y rotura de simetrías. Tales estados son cruciales para aplicaciones en dispositivos electrónicos y la emergencia de fenómenos cuánticos en escalas mesoscópicas.

La estructura electrónica del grafeno y sus propiedades de transporte están intrínsecamente vinculadas a su estructura atómica y a la simetría de la red cristalina. La investigación en este campo avanza significativamente en la comprensión y capacidad para manipular las propiedades

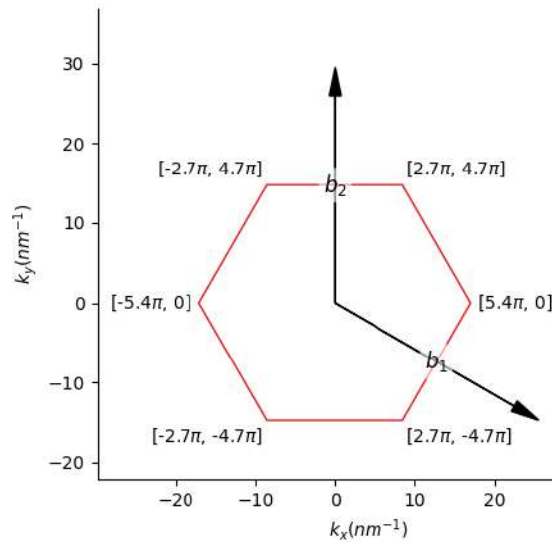


Figura 2. Zona de Brillouin para la red cristalina del grafeno mostrando los vectores de red recíprocos.

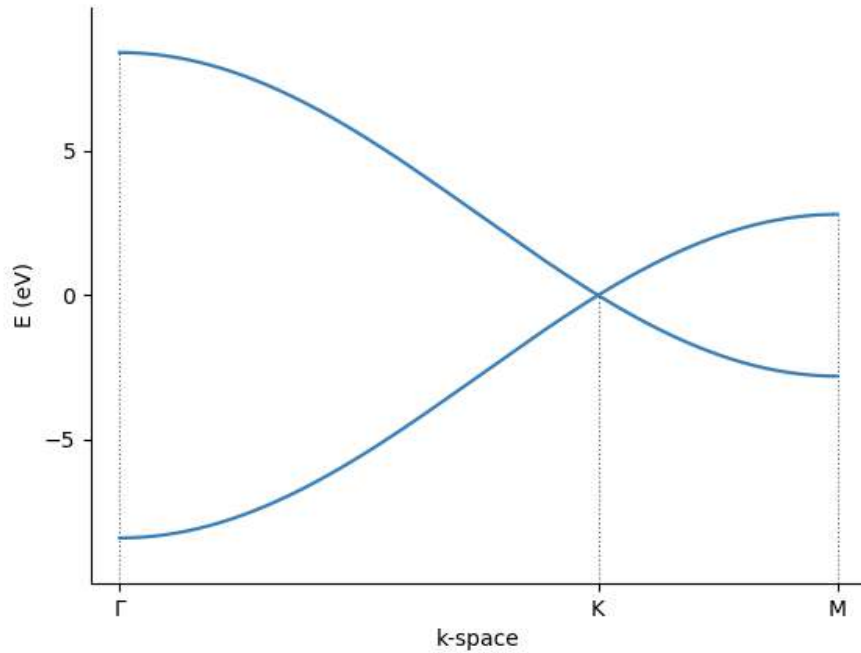
electrónicas de este material.

### 1.2. Estructura de bandas

El grafeno, caracterizado por una disposición bidimensional de átomos de carbono, presenta una estructura electrónica particular que suscita interés en la física del estado sólido. Los conos de Dirac, presentes en los puntos K de su zona de Brillouin, confirman su naturaleza semimetálica y sugieren propiedades de transporte inusuales.

El análisis de la estructura de bandas del grafeno se lleva a cabo utilizando la DFT. La implementación del método LCPAO por el paquete OPENMX posibilita la investigación detallada de las características electrónicas. La estructura de bandas resultante, exhibida en la Figura 3, evidencia los conos de Dirac característicos y la ausencia de una gap de energía en el nivel de

Fermi.



*Figura 3.* Estructura de bandas electrónicas del grafeno calculada mediante DFT con el método LCPAO. Los conos de Dirac indican la ausencia de brecha energética en el cruce con el nivel de Fermi.

El solapamiento significativo de los orbitales  $p_z$  en el grafeno es fundamental para su conductividad eléctrica, en particular en las cercanías de los puntos Dirac, donde los electrones se dispersan de manera lineal, comportándose como fermiones sin masa. En este caso, la interpretación de los resultados en términos de la ecuación de Dirac-Weyl, ofrece una visión más profunda sobre la naturaleza cuasi-relativista de los fermiones en el grafeno.

### 1.3. Modelo tight-binding

El modelo tight-binding o LCAO es una herramienta que permite el modelado de la estructura electrónica de sólidos en donde los electrones se localizan fuertemente al rededor de los átomos y la conducción proviene del solapamiento entre orbitales de átomos vecinos. En grafeno —una monocapa de carbono con red hexagonal bipartita— este método permite el estudio de las propiedades electrónicas más importantes de este material, como lo es la existencia de bandas simétricas de portadores (electrones y huecos), la naturaleza de la dispersión lineal a energías cercanas a la de Fermi y la propiedad única de semimetal en donde las bandas se tocan en los puntos  $K$  de Dirac. (Wallace, 1947; Neto et al., 2009; Slater and Koster, 1954).

El grafeno presenta una hibridación de tipo  $sp^2$ , por tanto se parte de la aproximación de un único orbital  $p_z$  por átomo. En su forma más simple, con aproximación de primeros vecinos, el hamiltoniano se escribe de la forma

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^\dagger c_j + \text{h.c.}), \quad (3)$$

donde  $c_i^\dagger$  y  $c_j$  son los operadores de creación y aniquilación respectivamente y afectan la formación o eliminación de un electrón en las subredes del grafeno, y  $t$  es el término de hopping que tiene un valor de 2.7 eV. Diagonalizando el hamiltoniano en la base de Bloch se obtienen dos bandas de energía simétricas correspondientes a los portadores de carga

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (4)$$

en donde las bandas de conducción y valencia se cruzan en los puntos inequivalentes  $K$  y  $K'$  de la zona de Brillouin. La expansión alrededor de estos dos puntos, muestra que a baja energía el espectro presenta una dependencia lineal con respecto al desplazamiento  $\mathbf{q}$ :

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|, \quad (5)$$

es decir, partículas que en esa región energética se comportan como fermiones relativistas sin masa, con velocidad  $v_f$  (del orden de  $10^6 m/s$ ) (Neto et al., 2009).

Al expandir el Hamiltoniano 3 alrededor de los puntos  $K$  y  $K'$  y conservar únicamente los términos de primer orden en  $\mathbf{q}$ , se obtiene que los fermiones en esa región energética están regidos por la ecuación:

$$-i v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad (6)$$

donde  $\sigma_x$  y  $\sigma_y$  son matrices de Pauli que no actúan sobre el espín del electrón, sino en el tipo de red (subred A o subred B), llamado pseudo-espín. La ecuación 6 es idéntica a la ecuación bidimensional de Dirac.

Esto significa que la física relativista en grafeno no se impone sino que emerge directamente del modelo Tight-Binding y de la geometría bipartita del material (Neto et al., 2009).

#### 1.4. Implementación del campo magnético en el modelo tight-binding

El campo magnético perpendicular al plano es introducido en el modelo tight-binding mediante el acoplamiento de Peierls, el cual modifica las fases del hamiltoniano a través del acoplamiento vectorial  $\mathbf{A}$ . Este procedimiento, propuesto originalmente por Peierls (Peierls, 1933) y formalizado más ampliamente por Luttinger (Luttinger, 1951), permite incluir efectos del campo magnético sin romper la periodicidad estructural y garantizando el carácter transversal del campo con respecto al plano de crecimiento del GQD. La elección del gauge del vector potencial magnético viene dado por:

$$\mathbf{A} = (0, Bx, 0). \quad (7)$$

La inclusión de un campo magnético aplicado al sistema induce una fase sobre el término de hopping  $t$ , donde ahora se escribe de la forma de la ecuación (8).

$$t \rightarrow t_{ij} e^{i\phi_{ij}}. \quad (8)$$

El término  $\phi$  se conoce como la fase de Peierls, donde  $\phi_{ij}$  es:

$$\phi_{ij} = \frac{e}{\hbar} \int_{r_i}^{r_j} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (9)$$

donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.062 \times 10^{-19} \text{C}$ ) y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida ( $1.054 \times 10^{-34} \text{Js}$ ). Aplicando la sustitución de Peierls, el modelo tight-binding del grafeno es escrito

de la forma:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\phi_{ij}} c_i^\dagger c_j + h.c. \quad (10)$$

La ecuación (10) rige el comportamiento del grafeno bajo la acción de un campo magnético perpendicular e indica la formación de una fase compleja que afecta al término del hopping electrónico, haciendo que se genere un reordenamiento de los valores propios del sistema y un cambio en la localización de los estados electrónicos en el punto cuántico.

## 2. Metodología

El presente trabajo se desarrolló mediante diversas simulaciones computacionales, presentando un enfoque teórico-computacional, en donde se combinaron los modelos analíticos y fundamentales con experimentos numéricos para estudiar los estados electrónicos en QDs y en moléculas artificiales basadas en estos nanodispositivos. A continuación se hace una descripción detallada sobre los métodos, las herramientas y los procedimientos para la obtención de los resultados.

La metodología planteada para el desarrollo del proyecto se basó en tres partes fundamentales:

- Modelo estructural
- Modelado electrónico
- Análisis de resultados

### 2.1. Diseño y construcción de estructuras

Se diseñaron y modelaron computacionalmente QDs con las siguientes geometrías y tipos de borde, controlando cuidadosamente su tamaño y terminación atómica:

- **Geometrías:** Triangular, hexagonal y circular.
- **Tipos de borde:** Zigzag y armchair (para geometrías poligonales). La simetría circular presenta una combinación entre ambos tipos de borde cristalográfico.

- **Tamaño y parámetros:** El tamaño de los GQDs se controló mediante el parámetro  $N = 125$ , referido al número de celdas hexagonales a lo largo del lado los GQDs. Esto da un aproximado de 30 nm en la longitud característica de cada punto cuántico, donde la distancia que hay entre carbono-carbono es de  $a = 0.142nm$ .

## 2.2. Esquema de cálculo electrónico

El método utilizado para simular las propiedades electrónicas de los GQDs es el modelo de tight-binding en la aproximación de primeros vecinos. Este modelo es ideal para capturar la física electrónica de la banda  $\pi$  del grafeno a escala mesoscópica. Además este modelo permite la inclusión de efectos de borde y confinamiento electrostático.

**2.2.1. Formulación del Hamiltoniano.** Para un GQD aislado, el hamiltoniano tiene la forma de la ecuación 3, en donde  $t = 2.7eV$  es el parámetro de hopping entre átomos de carbono y  $c_i^\dagger$  ( $c_j$ ) son los operadores de creación (aniquilación) de un electrón en el sitio  $i$  ( $j$ ). Matricialmente, para un GQD con  $N$  átomos de carbono, el Hamiltoniano es descrito de la forma:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & t_{12} & 0 & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & 0 & t_{23} & \cdots & 0 \\ 0 & t_{32} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & t_{(N-1)N} \\ t_{N1} & 0 & 0 & t_{N(N-1)} & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

El efecto de un campo magnético perpendicular al plano del grafeno se incorporó mediante

la sustitución de Peierls. La figura 4 muestra un esquema de la aplicación de este campo magnético, en donde el potencial vectorial  $\mathbf{A}$  está descrito por el gauge de Landau, el cual garantiza la aplicación de un valor de  $B$  constante. Esto introduce una fase compleja dentro del parámetro de hopping:  $t \rightarrow t_{ij}e^{i\phi_{ij}}$  donde  $\phi_{ij} = \frac{e}{\hbar} \int_{r_i}^{r_j} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$ .

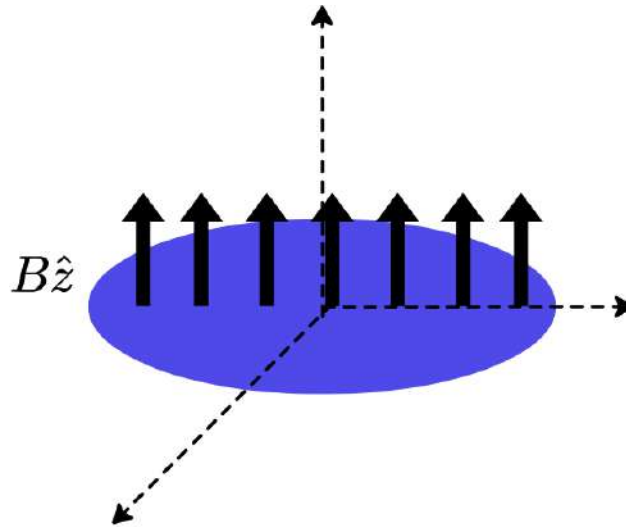


Figura 4. Figura esquemática de la aplicación de un campo magnético bajo el gauge de Landau.

## 2.3. Herramientas computacionales y procedimiento de cálculo

**2.3.1. Generación de estructuras.** Se utilizaron algoritmos propios en Python para generar las coordenadas atómicas de cada una de las simetrías utilizadas en el proyecto.

**2.3.2. Construcción y diagonalización de la matriz Hamiltoniana.** Para cada uno de las configuraciones planteadas se construye la matriz Hamiltoniana de tamaño  $N \times N$ . La diagonalización de esta matriz, realizada mediante métodos de álgebra lineal numérica de la librería Scipy, proporcionó los autovalores referidos al espectro energético y los autovectores del sistema.

**2.3.3. Simulación de moléculas artificiales.** El acoplamiento lateral de los QDs se modeló creando dos puntos cuánticos separados por un parámetro  $d$ , el cual es la distancia interdot que hay entre los centros de cada nanoflake. Al variar  $d$ , cada uno de los QDs se separa del otro, formando un sistema acoplado entre ellos.

## 2.4. Procesamiento y análisis

- Se analizaron y graficaron los autovalores en función de los parámetros referidos a cada sección del proyecto ( $d$ ,  $B$ , índice del autovalor).
- A partir de la diagonalización del Hamiltoniano, se encontraron los autovectores  $|\psi\rangle$  y se calculó la densidad de probabilidad electrónica como  $|\psi(\mathbf{r})|^2$  para analizar la localización espacial de los estados.

## 2.5. Validación del modelo

La verificación de la implementación del método utilizado para el proyecto se hizo mediante la reproducción de resultados establecidos en la literatura, como la presencia de estados de borde planos en triángulos zigzag, y gaps energéticos para estructuras de bordes armchair (Zarenia et al., 2011). También, en la convergencia de los espectros electrónicos de los QDs hacia los niveles de Landau en el grafeno para campos magnéticos fuertes, mostrados en los diagramas de Hofstadter (apéndice 1).

En resumen, este enfoque metodológico consistió en programar y simular directamente el modelo tight-binding para puntos cuánticos de grafeno de tamaño finito. Esto permitió analizar de manera sistemática la respuesta electrónica del sistema bajo variaciones en la geometría, los tipos

de borde, la distancia de acoplamiento y la aplicación de campos magnéticos externos

### 3. Estados electrónicos en un punto cuántico aislado

En un punto cuántico aislado de grafeno (es decir, una monocapa finita de grafeno con fronteras definidas), los electrones quedan confinados lateralmente y sus niveles de energía se discretizan debido al efecto de cuantización del tamaño. Aunque el grafeno carece de un gap de energía en el espectro electrónico, la creación de un dominio finito introduce un gap de confinamiento: el estado ligado fundamental aparece separado por una energía finita de los estados excitados de conducción y valencia (Güçlü et al., 2013). Este espectro discreto de niveles electrónicos en grafeno ha sido confirmado teóricamente tanto mediante cálculos tight-binding como mediante la resolución de la ecuación de Dirac con condiciones de contorno apropiadas, mostrando ambos enfoques resultados cualitativamente consistentes (Zarenia et al., 2011). Cabe destacar que, a diferencia de los puntos cuánticos (QDs) basados en semiconductores convencionales con un gap de energía bien definido, en grafeno el confinamiento electrostático puro es ineficaz debido al efecto de túnel de Klein (la transmisión perfecta de fermiones de Dirac a través de barreras electrostáticas, debida a su quiralidad conservada); por ello, la presencia de bordes físicos (nanocortes en la monocapa) o la introducción de un término de masa efectivo resultan esenciales para lograr estados ligados y la cuantización de niveles (Rozhkov and Nori, 2010a). En consecuencia, un punto cuántico de grafeno (GQDs) definido por bordes nanoscópicos de grafeno exhibe una serie de niveles de energía discretos que dependen sensiblemente de la geometría y del tipo de borde del nanocristal.

La **figura 5** muestra un esquema representativo de las configuraciones utilizadas, distribuidas en los paneles (a) triángulo con bordes zigzag, (b) hexágono con bordes zigzag, (c) triángulo

con bordes armchair, (d) hexágono con bordes armchair y (e) dominio circular cuyo perímetro alterna segmentos zigzag y armchair.

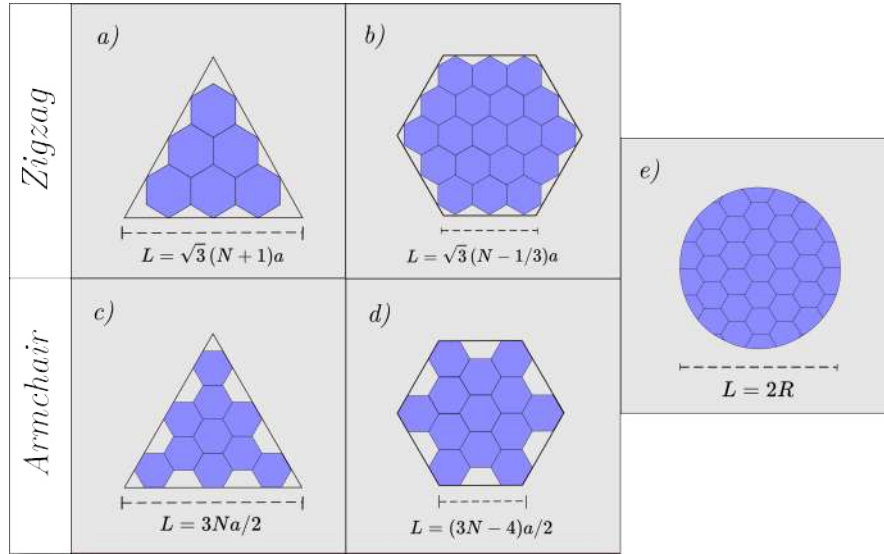


Figura 5. Esquema para un punto cuántico de grafeno con bordes zigzag (paneles superiores) y bordes armchair (paneles inferiores), para dos tipos de geometrías: triangular [a) y c)] y hexagonal [b) y d)], la figura e) es la combinación de los dos tipos de borde con una geometría circular.

Además de las tres geometrías consideradas (triangular, hexagonal y circular), se analizan de forma explícita los dos tipos de borde —zigzag y armchair— en las geometrías poligonales, con el fin de evaluar su influencia diferenciada en el espectro energético de los (GQDs) de grafeno (GQD). El parámetro  $N$  se define como el número de celdas hexagonales alineadas a lo largo de cada lado del punto cuántico y se mantiene fijado en  $N = 125$ ; dicho valor conduce a longitudes laterales de  $L_{\Delta, \square}^{zz} \approx 31\text{nm}$  y  $L_{\Delta, \square}^{ac} \approx 27\text{nm}$ , mientras que para el disco se emplea un diámetro  $L = 2R \approx 30\text{nm}$ , tomando  $a = 0.142\text{nm}$  como la distancia carbono-carbono.

La geometría y la terminación de los bordes controlan de forma decisiva el espectro electrónico de los (GQDs) de grafeno (Zarenia et al., 2011). En la **figura 6a** se observa que los (GQDs) con bordes tipo zigzag, tanto de forma triangular ( $\Delta$ ), como hexagonal ( $\diamond$ ) y circular ( $\bigcirc$ ), rompen la simetría de la subred, lo cual se traduce en la aparición de estados electrónicos de energía casi nula localizados en los bordes del punto cuántico (Güçlü et al., 2013).

En el caso de un punto cuántico triangular de grafeno con  $N_A$  átomos en la subred  $A$  y  $N_B$  en la subred  $B$ , el número de estados exactamente degenerados en  $E = 0$  viene dado por la diferencia  $|N_A - N_B|$ , conforme al teorema de Lieb para redes bipartitas (Fernández-Rossier and Palacios, 2007). En la **figura 6b** (bordes *armchair*): la mezcla de los valles  $K$  y  $K'$  elimina los estados planos (Zarenia et al., 2011) para las geometrías triangular y hexagonal y, en el caso de la forma triangular, abre una brecha ( $E_g \approx \pi\hbar v_F/l \simeq 0.25$  eV) inversamente proporcional a la dimensión característica  $l$ . Este fenómeno concuerda con las predicciones iniciales de (Fujita et al., 1996) sobre estados de borde en grafeno: los bordes zigzag soportan modos electrónicos planos localizados, mientras que los bordes armchair no los sustentan. Así, la presencia (ausencia) de niveles en  $E = 0$  y la magnitud de  $E_g$  constituyen una huella espectral inequívoca de la terminación *zigzag* (o del desbalance entre subredes) frente a la *armchair* (Zhang et al., 2008; Potasz et al., 2010), aspecto clave para diseñar dispositivos que exploten magnetismo de borde, transporte mínimo y respuestas ópticas en el infrarrojo cercano.

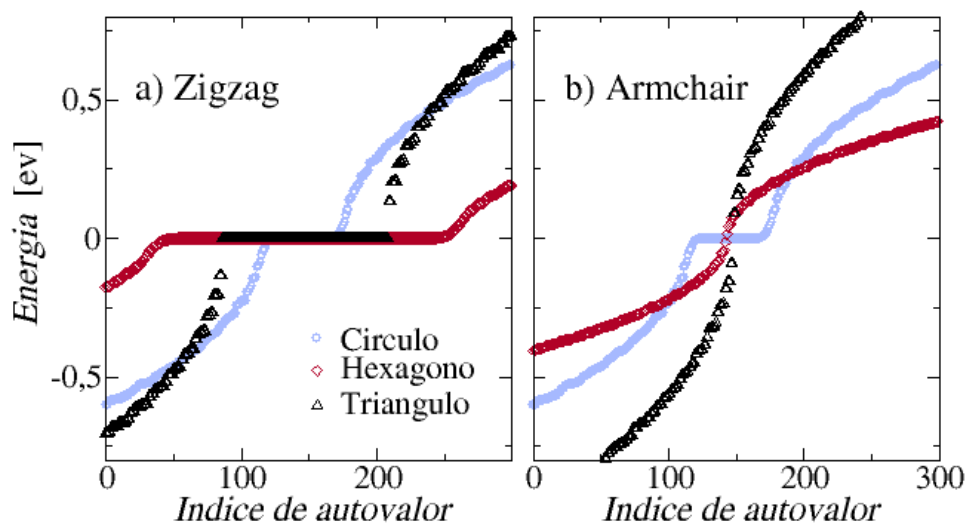


Figura 6. Espectro energético comparativo (300 autovalores cerca al nivel de Fermi) entre los 3 diferentes tipos de geometrías empleados con una longitud de borde  $l \approx 30$ [nm], para a) bordes zigzag y b) bordes armchair.

La **figura 7** muestra la densidad de probabilidad del primer estado electrónico con energía no negativa para cinco (GQDs) de grafeno con diferentes geometrías de borde. En el panel (a) se presenta un punto cuántico triangular con bordes zigzag en sus tres lados. Se observa que la función de onda del estado fundamental (degenerado) se localiza principalmente a lo largo de los bordes zigzag del triángulo, con amplitud despreciable en el interior. Esto evidencia un estado de borde de energía cero, confinado en los sitios del subred que forman los bordes, en concordancia con la aparición de estados electrónicos planos en estructuras con terminaciones zigzag (Fujita et al., 1996; Potasz et al., 2010). En el panel (b) se muestra el hexágono zigzag, la función de onda del estado fundamental se concentra a lo largo de los seis lados, formando una figura anular de alta probabilidad alrededor del perímetro. Este estado de borde perimetral se asocia a la presencia de bordes zigzag continuos que sustentan modos superficiales casi planos Choi (2017).

En el panel (c) se muestra un punto cuántico triangular con bordes armchair, el cual no posee estados electrónicos en  $E = 0$ . La densidad de probabilidad del primer estado (de más baja energía en la banda de conducción) aparece distribuida por toda la superficie del triángulo, con máximo en la región central y disminuyendo hacia los bordes. Esto indica un estado delocalizado o, coherente con la ausencia de estados de borde en terminaciones armchair (Nakada et al., 1996). En el panel (d) se muestra un hexágono armchair, el estado de más baja energía se distribuye homogéneamente dentro de la hoja hexagonal, en dos bordes zigzag. Este comportamiento confirma la inexistencia de estados localizados en  $E_F$  para bordes armchair, presentando en su lugar un estado fundamental delocalizado con energía finita determinada por la cuantización del sistema. Estudios recientes (Choi, 2017) destacan que los (GQDs) armchair muestran brechas finitas y estados extendidos, tal como observado en los paneles (c) y (d).

Finalmente, el panel (e) corresponde a un punto cuántico circular con bordes mixtos (con lados zigzag y dos armchair). En este caso, la densidad de probabilidad del estado se concentra en los segmentos de borde zigzag, aunque atenuada cerca de las esquinas donde comienzan los tramos armchair. Esto sugiere un estado de borde híbrido: la presencia de segmentos zigzag genera modos localizados de baja energía, pero las terminaciones armchair en las esquinas provocan un pequeño *splitting* en energía y cierta deslocalización parcial. De hecho, el primer estado no negativo en tales estructuras proviene del acoplamiento entre dos modos de borde zigzag enfrentados, resultando en un doblete enlazado/antienlazado Potasz et al. (2010). El estado representado en (e) es el modo antienlazado ligeramente por encima de  $E = 0$ , con la función de onda distribuida en ambos bordes opuestos. Este resultado coincide con trabajos previos (Grujić et al., 2011) sobre (GQDs) con geo-

metrías mixtas, donde los estados de borde zigzag sobreviven pero modificados por la influencia de tramos armchair adyacentes. En el panel (e) demuestra que, incluso con terminaciones mixtas, los modos de borde zigzag dominan la física del estado fundamental, aunque su energía y distribución espacial se ve afectada por los bordes armchair intercalados (disminuyendo la degeneración y extendiendo ligeramente la onda al interior).

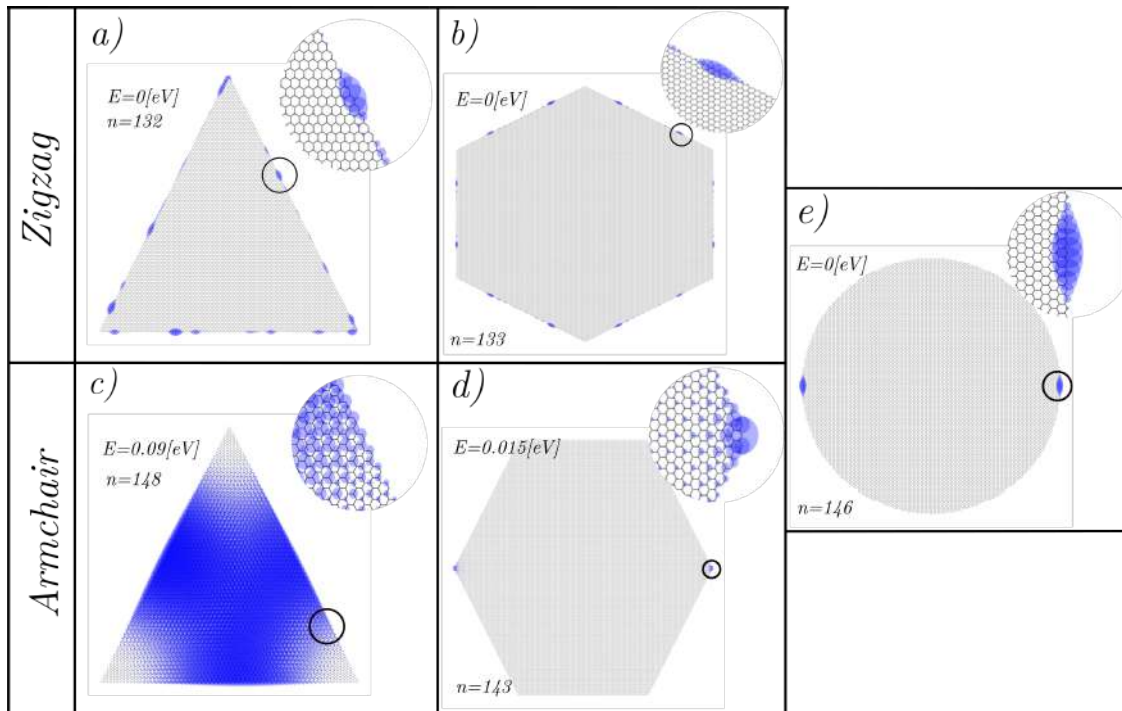


Figura 7. Densidad de probabilidad para el primer estado electrónico de cada geometría (triangular [paneles izquierdos], hexagonal [paneles derechos] y circular) para los tipos de bordes zigzag [paneles superiores] y armchair [paneles inferiores].

Estas visualizaciones confirman el papel importante que juega la geometría de confinamiento y la naturaleza del borde en la distribución espacial de los estados electrónicos propios del sistema. No solamente modifican la localización y el esparcimiento de la función de onda de los electrones, sino que también pueden afectar directamente propiedades intrínsecas de este tipo de

sistemas mesoscópicos, como la densidad de estados o las propiedades electrónicas u ópticas de los mismos (Choi, 2017).

### 3.1. Niveles más profundos: analogía con un pozo de potencial

Como se mencionó previamente, uno de los aspectos más interesantes de los puntos cuánticos de grafeno (GQD) es que permiten una analogía con los átomos artificiales. Esta analogía se manifiesta en la aparición de orbitales artificiales que remiten a los orbitales atómicos del átomo de hidrógeno, como los estados  $1s$ ,  $1p$ ,  $1d$ , etc.

Este comportamiento surge de la naturaleza de las soluciones del sistema tight-binding, las cuales exhiben nodos radiales y angulares similares a los observados en sistemas de partículas confinadas. La identificación de estos estados se facilita al estudiar los autovalores y autovectores del sistema para energías situadas en la región inferior del espectro, donde se reduce la influencia de las condiciones de borde y la física está dominada por el confinamiento geométrico.

En este trabajo se presta particular atención a los niveles más profundos del espectro electrónico, en torno a  $-8.1$  eV, correspondientes a estados fuertemente ligados del punto cuántico. Aunque estas energías se sitúan considerablemente por debajo del nivel de Fermi y no suelen ser accesibles mediante técnicas experimentales estándar como espectroscopía de barrido o transporte electrónico, su análisis resulta especialmente esclarecedor desde el punto de vista teórico. En esta región, las funciones de onda exhiben simetrías espaciales bien definidas, con nodos radiales y angulares distinguibles, lo cual permite identificar patrones de densidad electrónica análogos a los orbitales atómicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , etc. Este comportamiento emerge debido a que, en estos nive-

les, la influencia de la topología bipartita del grafeno y de los efectos de borde se ve atenuada, y la estructura espacial del confinamiento adquiere un papel dominante. En consecuencia, estos estados constituyen una base natural para establecer una analogía entre los GQD y los átomos artificiales, permitiendo una clasificación eficaz de los modos ligados mediante un número cuántico de momento angular efectivo. Esta elección metodológica, aunque menos explorada en contextos experimentales, ofrece un marco conceptual robusto para interpretar la física del confinamiento geométrico en sistemas tipo grafeno.

En esta sección se analizan los niveles electrónicos más profundos de los GQDs, correspondientes a energías alejadas del nivel de Fermi.

En la **figura 8** se ilustran las funciones de onda obtenidas para tres GQD de distinta geometría, destacándose el efecto del tipo de borde, en un rango energético comprendido entre  $-4.0\text{eV}$  y  $-3.99\text{eV}$ . Para la geometría triangular, tanto armchair como zigzag, la densidad de probabilidad se distribuye por toda el área del punto cuántico; en todos los casos presenta la misma fase en cada vértice, lo que indica un estado altamente simétrico. En los puntos cuánticos hexagonal y circular, también con bordes armchair o zigzag, no aparece un estado de borde de energía cero: la densidad de probabilidad está repartida por todo el punto cuántico.

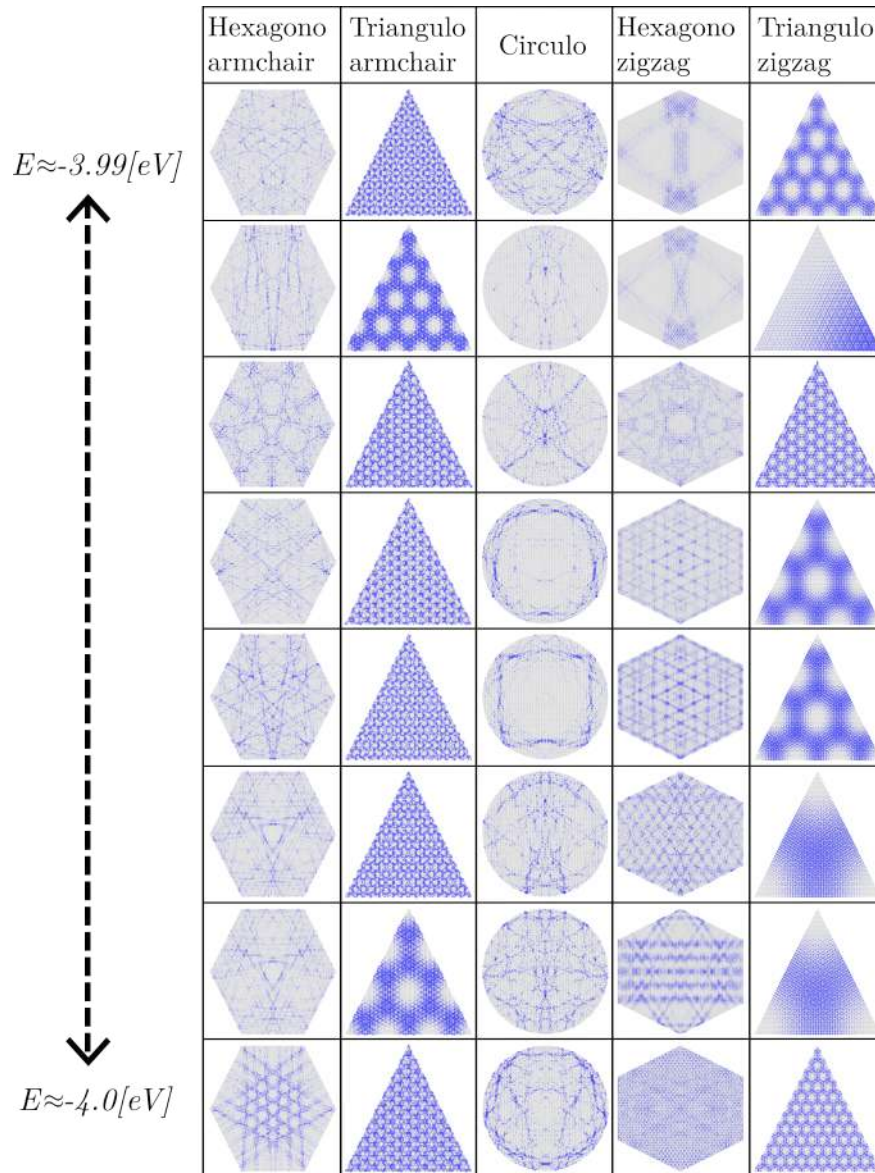


Figura 8. Distribución espacial de los estados electrónicos más profundos en QDs triangulares, hexagonales y circulares para un rango de energías cercano a  $-4\text{eV}$  discriminando el tipo de borde.

La **figura 9** recoge los tres tipos de QGD con bordes armchair y zigzag, y muestra la densidad de probabilidad de estados con energías entre  $-8.1\text{ eV}$  y  $-8.0\text{ eV}$ . En todos los casos la función

de onda carece de nodos internos apreciables. Para las tres geometrías no se observa un estado de borde de energía cero: la densidad de probabilidad asociada al nivel fundamental ( $E \approx -8.1$  eV) se distribuye en todo el área, con un máximo en el centro y valores decrecientes hacia los bordes y puede verse en el panel (a). Esto concuerda con la existencia de un estado fundamental no degenerado, de máxima simetría, análogo a un orbital  $s$ .

En los paneles (b) y (c) se muestran los siguientes estados excitados, de tipo  $p$ , con un nodo claro que separa dos lóbulos de signo opuesto. Estos estados, doblemente degenerados, son análogos a los orbitales  $2p_x/2p_y$  del átomo de hidrógeno y exhiben la simetría dipolar característica Mao et al. (2025). Finalmente, los paneles superiores exhiben un estado de tipo  $d$ , distinguible por sus dos nodos angulares que dividen la densidad en cuatro lóbulos alternados (patrón cuadrifolio). Dicho estado cuasi- $d$ -radial corresponde a un orbital  $d$  (por ejemplo,  $d_{x^2-y^2}$ ) confinado en el punto cuántico, y forma parte de un doblete degenerado asociado al número cuántico angular  $|m| = 2$ . Mientras que el panel (d) muestra la clasificación orbital posterior a los anteriores, exhibiendo estados confinados de tipo  $2s$  y la aparición de orbitales  $1f$ .

Cabe resaltar que, a diferencia de los GQDs triangulares zigzag, estos estados no están localizados en los bordes, sino que se distribuyen en toda la superficie del QD, como modos estacionarios de una partícula cuántica confinada. La secuencia observada —un estado tipo  $s$ , seguido de un doblete tipo  $p$  y luego un doblete tipo  $d$ — reproduce la jerarquía esperada de “orbitales artificiales” en un átomo de grafeno confinado. Esto refuerza la analogía de los QDs como átomos artificiales, donde los electrones ocupan niveles cuantizados similares a orbitales atómicos (aunque modificados por la estructura de bandas tipo Dirac del grafeno).

Estas características justifican el uso posterior de modelos de acoplamiento entre orbitales artificiales para estudiar moléculas de GQDs, ya que los estados fundamentales presentan simetrías y espacialidad bien definidas, cruciales para el análisis tipo molecular.

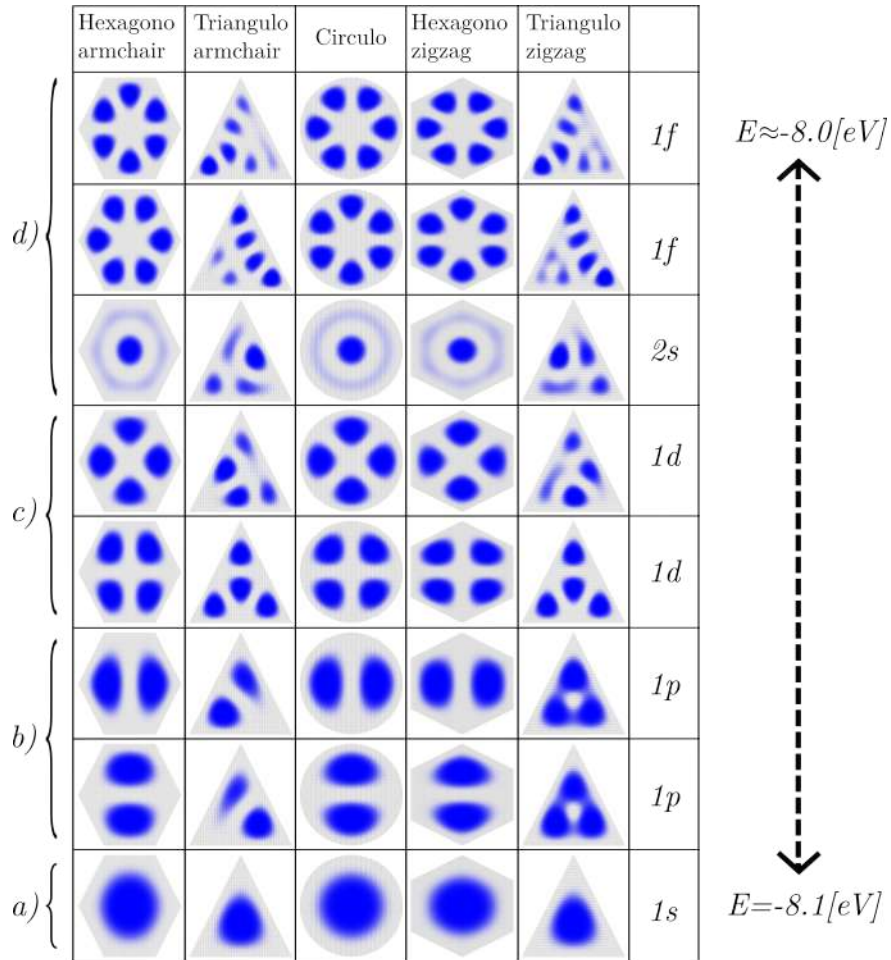


Figura 9. Funciones de onda de los primeros estados ligados en un GQD de geometría circular. (a) Estado tipo 1s, (b) estado tipo p, (c) estado tipo d y (d) estados posteriores. La densidad de probabilidad muestra patrones de simetría análogos a los orbitales atómicos del hidrógeno.

#### 4. Efecto del campo magnético en el espectro del punto cuántico

La **figura 10** presenta el espectro de energías  $E$  en función del índice de nivel (ordenamiento de estados) para puntos cuánticos de grafeno de geometría hexagonal (paneles a y b), triangular (paneles c y d) y circular (panel e), con bordes de tipo zigzag o armchair según se indica en cada subpanel. Todos los puntos cuánticos considerados poseen un tamaño característico de  $\sim 30$  nm (lado en los casos hexagonal y triangular, o diámetro en el caso circular). El objetivo de este análisis es describir detalladamente cómo evolucionan los niveles de energía confinados en estas nanoestructuras al aplicar un campo magnético uniforme perpendicular al plano, comparando el régimen de campo nulo o muy débil ( $B = 0, 0.0001$  T,  $0.0003$  T,  $0.0005$  T) con el de campos intensos ( $B = 0.18$  T,  $0.73$  T,  $2.93$  T). Se busca comprender la influencia de la geometría y de las condiciones de contorno (tipo de borde) en la formación de los espectros electrónicos en presencia de  $B$ , apoyándose en resultados teóricos previos. En particular, se examinará la aparición de estados de energía casi nula ligados a bordes zigzag y su robustez ante la aplicación de  $B$ , así como la tendencia de los espectros a aproximarse a los niveles de Landau del grafeno infinito conforme aumenta el campo. Este comportamiento –la existencia de estados de energía cero en bordes zigzag de nanocristales de grafeno y la convergencia de sus niveles hacia los valores de Landau a altos campos– ha sido reportado en la literatura, e.g. por Potasz et al. (2010) y Zarenia et al. (2011), entre otros.

En los puntos cuánticos de grafeno considerados, el espectro a  $B = 0$  está fuertemente dictado por la geometría y la terminación del borde. Las geometrías con bordes zigzag (paneles a y

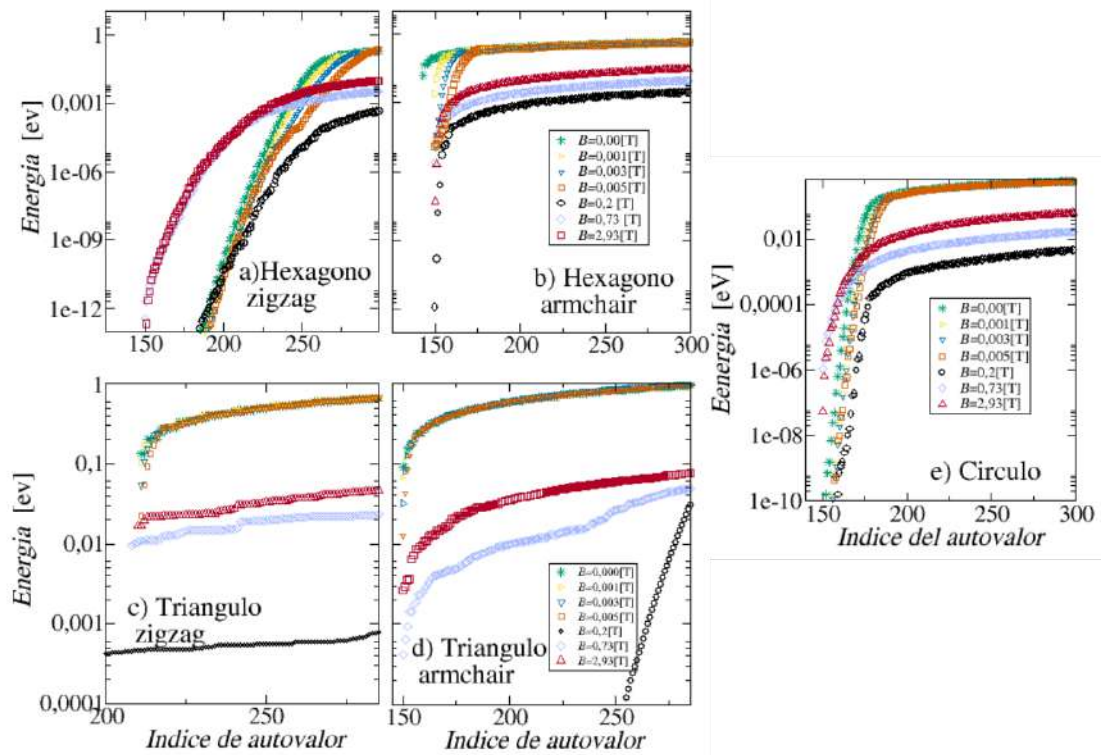


Figura 10. Valores de energía en escala logarítmica en función del índice del autovalor para un punto cuántico de grafeno bajo el efecto de un campo magnético, considerando dos tipos de geometrías: hexagonal [a) y b)] y triangular [c) y d)], con bordes zigzag (paneles izquierdos) y armchair (paneles derechos), así como la geometría circular [e)] que combina ambos tipos de borde.

c) presentan estados electrónicos de muy baja energía asociados a los bordes: en el caso triangular zigzag aparece una banda completamente degenerada de estados en  $E = 0$ , mientras que en el hexágono zigzag se observan varios estados cercanos a  $E = 0$  (aunque no exactamente degenerados, debido a que en el hexágono no hay desbalance global de sublattice). Estas modalidades de borde zigzag actúan como estados localizados a lo largo de los perímetros, sin costo energético, manifestándose en la densidad de estados como picos en el nivel de Fermi. Por el contrario, las geometrías con bordes armchair (paneles b y d) y la geometría circular (panel e, con condiciones

de borde efectivamente similares a armchair) carecen de tales estados de borde de energía cero. En estos casos, el confinamiento lateral de los portadores de Dirac produce un gap de energía: el estado fundamental se ubica a una energía  $E_1 > 0$  separada del nivel de Fermi, indicando que el nanoflake se comporta como un quantum dot convencional con un nivel fundamental discreto y un vacío espectral en torno de  $E = 0$ . Este comportamiento ha sido confirmado analíticamente en estudios como el de Rozhkov and Nori (2010a) para un triángulo armchair, donde la solución exacta de la ecuación de Dirac con borde armchair arroja únicamente niveles discretos no nulos. En suma, a  $B = 0$  la presencia de estados en  $E \approx 0$  es un rasgo distintivo de los bordes zigzag (y en especial de geometrías con sublattice desequilibrada, como el triángulo), mientras que los bordes armchair (y confinamientos suaves) conducen a un espectro con brecha de energía.

Efecto de un campo magnético débil: Al aplicar campos magnéticos muy débiles (del orden de  $10^{-4}$  [T], i.e. flujo magnético muy inferior al cuanto de flujo  $\Phi_0 = h/e$  en el área del punto cuántico), todos los sistemas muestran cambios mínimos en sus espectros. Esto se debe a que la longitud magnética  $\ell_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$  es enorme en este régimen (varios cientos de nanómetros para  $B \sim 10^{-4}$  T), por lo que el campo apenas perturba el movimiento de los electrones confinados en la nanoestructura (cuyo tamaño es decenas de nm). Consecuentemente, las diferencias espectrales observadas a  $B = 0$  persisten casi intactas: por ejemplo, los triángulos zigzag mantienen su banda plana de estados en  $E = 0$  sin divisiones apreciables al inicio del campo, y los sistemas con gap (armchair y circular) conservan prácticamente la misma brecha que en  $B = 0$ . Apenas se notan leves separaciones de degeneraciones dobles, atribuibles a la ruptura de la simetría de tiempo reverso que separa los niveles de valle  $K$  y  $K'$ . Este comportamiento coherente en todas las geometrías concuerda con

resultados previos de Zarenia et al. (2011), quienes encontraron que brechas y espectros de QDs de grafeno muestran variaciones ínfimas bajo campos menores a  $\sim 0.001$  T. El régimen de campo débil no es suficiente para alterar significativamente el espectro de confinamiento: los estados de borde zigzag permanecen degenerados (insensibles a  $B$  a primer orden) y los gaps en estructuras armchair/circulares permanecen prácticamente constantes en estos campos bajos.

A medida que el campo magnético aumenta a valores intermedios ( $B \sim 0.1\text{--}0.7$  T), se inicia en todos los casos una transformación notable del espectro: las brechas de confinamiento comienzan a reducirse y los niveles se reordenan, preludiando la formación de niveles de Landau. En las geometrías que inicialmente tenían gap (hexágono armchair, triángulo armchair, círculo), el estado fundamental desciende en energía con el incremento de  $B$ , disminuyendo la separación respecto a  $E_F = 0$ . Paralelamente, en las geometrías con estados de borde zigzag (hexágono zigzag, triángulo zigzag), se observan cruces de niveles donde algunos estados de la banda de conducción (energías positivas) descienden y atraviesan el nivel de Fermi, llegando a superponerse con los estados de borde de baja energía. Este fenómeno es precisamente el cierre de la brecha por efecto del campo: el nivel de Landau de índice  $n = 0$ , característico del grafeno, emerge dentro de la estructura finita. En el triángulo zigzag este nivel  $n = 0$  ya existía desde  $B = 0$  bajo la forma de los niveles degenerados con energía cero, por lo que el efecto del campo medio es principalmente incorporar nuevos estados a dicho flat (modulando su degeneración) (Güçlü et al., 2013). En cambio, en los casos sin estados iniciales en  $E = 0$ , el nivel  $n = 0$  aparece por primera vez cuando  $B$  alcanza un valor crítico suficiente para confinar una órbita ciclotrónica dentro del GQDs; en ese punto, la brecha disminuye drásticamente. Por ejemplo, en el hexágono armchair y en el punto circular, a  $B \approx 0.5\text{--}0.7$  T se ve

ya al menos un estado  $E = 0$  cruzando hacia energía nula. Teóricamente, el cierre de brecha en todas las estructuras de grafeno finito con campo magnético ha sido reportado por Güçlü et al. (2013) independientemente de la forma o borde, un campo suficiente siempre induce la aparición de estados en  $E = 0$  (nivel Landau cero) y eventualmente mezcla los estados de conducción y valencia originales. En conclusión, en este régimen intermedio de  $B$ , las diferencias entre geometrías comienzan a atenuarse: todas experimentan una migración de niveles hacia  $E = 0$  y una reorganización interna impulsada por el campo, preludio de la fase de Landau.

Bajo campos fuertes ( $B \gtrsim 1$  T, e.g. 0.73–2.93 T), los espectros de todas las geometrías convergen hacia el patrón universal de los niveles de Landau de grafeno. En cada caso, puede identificarse un conjunto de estados alrededor de  $E = 0$  que corresponden al nivel de Landau  $n = 0$  (degenerado entre valles  $K$  y  $K'$  y, de hecho, con multiplicidad adicional en las geometrías zigzag dada la presencia de múltiples estados de borde). Adicionalmente, los siguientes niveles discretos se posicionan aproximadamente a energías  $E_{\pm 1}(B)$ ,  $E_{\pm 2}(B)$ , etc., acordes con la relación  $|E_n| \propto \sqrt{nB}$  de los Landau en la monocapa de grafeno. Aunque en un punto cuántico finito la degeneración macroscópica de cada nivel de Landau se ve limitada (solo un número finito de estados puede alojarse en la estructura de área finita), la tendencia es clara: los niveles se “agruparon” en cuantos de energía discretos separados crecientemente con  $B$ . Por ejemplo, a  $B = 2.93$  T, el panel (e) (circular) muestra un espaciamiento sustancial entre el estado en  $E = 0$  y el siguiente grupo de niveles, reflejando la brecha  $E_1 - E_0$  esperada de Landau; análogamente, en el panel (c) (triángulo zigzag) se distingue un gran conjunto de estados acumulados en  $E \simeq 0$  (nivel 0) y un siguiente conjunto aislado a energía mayor (nivel 1). En los paneles hexagonales (a, b), de simetría seis

veces rotacional, también se observan estas formaciones, posiblemente con sub-estructuras menores debido a la presencia de seis bordes (p. ej., el nivel  $n = 0$  podría manifestarse como hasta 6 estados cuasi-degenerados ligados a cada lado en el caso zigzag). Pese a estas sutilezas, a  $B$  alto el aspecto general es semejante en todos los paneles: la física de cuantización magnética domina sobre la física de confinamiento geométrico. Esto implica que propiedades inicialmente distintas —como la existencia o no de estados de borde en  $B = 0$ — dejan de ser relevantes en el espectro: en todos los casos aparece un nivel  $n = 0$  en  $E_F$  y una jerarquía de niveles  $n = 1, 2, \dots$  por encima y por debajo, recreando dentro del dot el espectro de Landau del grafeno 2D. Este resultado, reportado por múltiples autores (Zarenia et al., 2011), confirma que al incrementar  $B$  los puntos cuánticos de grafeno actúan cada vez más como “mini-láminas” de grafeno en las cuales se instauran los niveles de Landau convencionales. Las diferencias geométricas remanentes pueden incluir leves separaciones o divisiones de algún nivel de Landau (por falta de simetría continua), pero a grandes rasgos la cuantización por  $B$  unifica la respuesta espectral de estas nanoestructuras.

La geometría (hexágono, triángulo, disco) y la terminación de borde (zigzag vs armchair) juegan un papel crucial en el régimen de campo nulo o bajo, mientras que en el régimen de campo alto su importancia se diluye. Para  $B = 0$ , como se vio, los bordes zigzag producen la aparición de numerosos estados de borde en  $E_F$  —fenómeno ligado a la topología bipartita y a la localización electrónica en las aristas—, siendo extremo en la forma triangular (muchos estados degenerados debido al desequilibrio sublattice) y menos pronunciado en la hexagonal (unos pocos estados cercanos a 0 debido a estados de esquina). En cambio, los bordes armchair y el confinamiento circular no permiten tales estados, resultando en espectros con gap. Estas diferencias implican propiedades

distintas a nivel de transporte y magnetismo a  $B = 0$  (por ejemplo, los triángulos zigzag pueden exhibir magnetismo de borde asociado a la ocupación de la banda cero degenerada, mientras que en los armchair el estado fundamental está aislado en energía y su ocupación no rompe simetrías de spin/valle). Ahora bien, al aplicar un campo  $B$  suficientemente fuerte, todos los sistemas convergen hacia un comportamiento unificado dominado por los niveles de Landau. No obstante, persisten ciertas huellas de la geometría en detalles cuantitativos: por ejemplo, el número de estados que componen el nivel  $n = 0$  en cada nanoestructura difiere (en triángulo zigzag son muchos, en circular idealmente dos por spin/valle), y las energías precisas de los niveles  $n \geq 1$  pueden presentar ligeras desviaciones debidas al tamaño finito (efecto de confinamiento que desplaza ligeramente las energías de Landau esperadas para un grafeno infinito). A pesar de ello, cualitativamente todas las curvas tienden a la misma estructura de Landau en el límite  $B$  grande. En conclusión, la geometría y borde gobiernan el espectro a campo cero, mientras que el campo magnético impone gradualmente una estructura espectral universal. Este resultado ha sido corroborado por diversos autores, incluyendo Potasz, Güçlü y Hawrylak en 2010–2013, donde se enfatiza cómo los estados de borde característicos de ciertos GQDs (especialmente triangulares) se comportan como análogos del nivel de Landau cero y cómo, al incrementar  $B$ , las diferencias geométricas se atenúan en favor de la cuantización magnética dominante. En suma, los paneles analizados ilustran estas tendencias, validando las predicciones teóricas: a bajos campos los espectros “recuerdan” la forma y borde del GQDs, mientras que a altos campos “recuerdan” los niveles de Landau del grafeno en campo magnético, independientemente de la forma.

A continuación, analizamos en detalle cinco casos representativos –HA, HZ, TA, TZ y CC–

correspondientes a puntos cuánticos hexagonales (borde armchair y zigzag), triangulares (borde armchair y zigzag) y circulares (confinamiento continuo), respectivamente. En cada panel discutimos cuáles niveles suben o bajan con  $B$ , la aparición de cruces/anticruces, la localización espacial de las funciones de onda involucradas (borde vs. superficie) y el papel de la geometría y tipo de borde en la respuesta magnética, apoyándonos en la literatura (Zarenia et al., 2011).

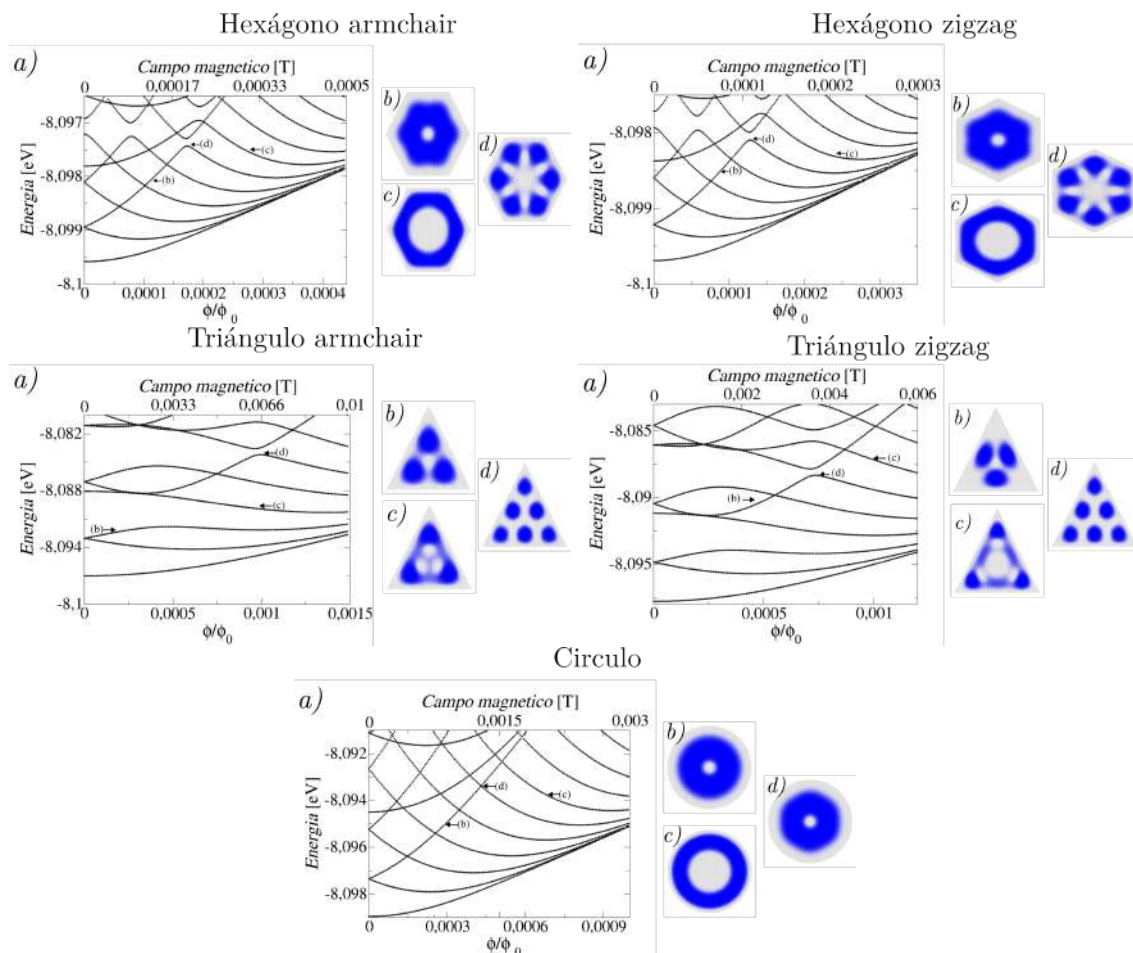


Figura 11. (a) Zoom en la escala de energía del espectro para el círculo. [(b)-(d)] Distribución de carga electrónica para los estados indicados por las letras correspondientes en el espectro. Tres comportamientos típicos están definidos como: (b) Estados cuya energía aumentan a medida que incrementa  $B$ , (c) Estados cuya energía disminuyen conforme  $B$  aumenta y (d) Estados de anti cruces entre las funciones de onda.

El análisis comparativo de HA, HZ, TA, TZ y CC muestra cómo el campo magnético revela la naturaleza orbital de los estados confinados en grafeno. En todos los casos, un  $B$  perpendicular introduce un término de energía  $-\mu B$  que separa los estados según el signo de su momento magnético orbital  $\mu$  (Ominato and Koshino, 2013). Esto se traduce universalmente en ramas de energía ascendentes (cuando  $-\mu B$  es positivo, i.e.  $\mu$  antiparalelo a  $B$ ) y descendentes ( $\mu$  paralelo a  $B$ ) partiendo de cada nivel original. A bajo campo, la separación  $\Delta E \sim 2|\mu|B$  es aproximadamente lineal en  $B$  para estados bien confinados (régimen perturbativo). El número de ramas que emergen de cada nivel  $B = 0$  coincide con su grado de degeneración inicial. Por ejemplo, en un dot circular (CC) cada nivel  $m$  (momento angular) es doblemente degenerado ( $\pm m$ ), produciendo dos ramas simétricas; en el hexágono armchair, degeneraciones de simetría también originan dos ramas por nivel; mientras que en el triángulo zigzag una degeneración  $N$ -fold en  $E = 0$  genera  $N$  ramas distintas bajo  $B$ . En todos los sistemas, el esquema general se puede interpretar como un desdoblamiento de Kramers orbital debido a la ruptura de la simetría temporal por el campo. A  $B = 0$ , cada estado y su contrapartida con corriente opuesta son degenerados (análogo orbital del doblete de Kramers); para  $B \neq 0$  esta degeneración se levanta. Vemos así que el campo magnético es una herramienta de sondeo que permite discernir la naturaleza de los estados: según si su energía sube o baja podemos inferir la orientación de su corriente y momento orbital. Esto es particularmente útil en grafeno, donde los estados electrónicos pueden ser de origen diverso (borde vs. volumen, valle  $K$  vs.  $K'$ , etc). De hecho, las pendientes  $dE/dB$  actúan como huellas de la localización y estructura de los estados.

Un hallazgo central es el papel determinante de los bordes zigzag en la respuesta magné-

tica. Los bordes zigzag introducen estados electrónicos especializados que no tienen análogo en sistemas con borde armchair o confinamientos suaves. Estos estados de borde son planos en energía a  $B = 0$  (en ciertas geometrías) y están fuertemente localizados en las orillas, con carácter de subred única. Su presencia altera dramáticamente la susceptibilidad magnética del punto cuántico. Por ejemplo, el triángulo zigzag exhibe una mezcla de ramas paramagnéticas y diamagnéticas que reducen la magnetización diamagnética neta e incluso permiten un comportamiento paramagnético efectivo en algunos regímenes (Ominato and Koshino, 2013). En cambio, los puntos con bordes armchair (HA, TA) carecen de modos paramagnéticos pronunciados; todos sus estados son extendidos y producen corrientes inducidas que, conforme a la ley de Lenz, se oponen al campo (diamagnetismo). Comparativamente, se ha reportado que la susceptibilidad orbital en el punto neutro es mayor (más diamagnética) en flakes armchair que en zigzag, y mayor en hexagonales que en triangulares, en concordancia con nuestras observaciones: el triangular zigzag (TZ) –único con abundantes estados de borde planos– es el que presenta la menor respuesta diamagnética (incluso componentes paramagnéticas), mientras que el hexagonal armchair (HA) –sin ningún estado de borde– muestra la respuesta diamagnética más limpia. Los bordes zigzag, al preservar aproximadamente el número de valle, también implican que las ramas magnéticas puedan identificarse por valle: en HZ y TZ pudimos asociar ramas a estados del valle  $K$  vs.  $K'$  las cuales se cruzan sin interactuar debido a la ausencia de dispersión intervalle (Bahamon et al., 2009). Por el contrario, en sistemas armchair, las ramas llevan mezclas de valles y suelen anticruzar si sus simetrías coinciden. Así, los bordes zigzag tienden a producir muchos cruces verdaderos, mientras que los armchair favorecen anticruces (más interacción entre ramas). En resumen, la condición de contorno zigzag

impone corrientes de borde chiral que añaden componentes paramagnéticas al espectro y mantienen la distinción de valles en la física de niveles, en tanto que el borde armchair induce únicamente corrientes extendidas diamagnéticas y destruye la etiqueta de valle. Este contraste es fundamental al diseñar y entender nanoestructuras de grafeno: incluso en ausencia de campo, la diferencia entre un zigzag (metálico, con banda plana) y un armchair (semiconductor) es marcada; nuestro análisis muestra que bajo campo estas diferencias se amplifican en la dinámica de niveles.

. La geometría global del punto cuántico modula y complementa los efectos de borde. En particular, la simetría poligonal determina patrones de degeneración y, por ende, el tipo de dispersión en  $B$ . Geometrías altamente simétricas como el hexágono ( $C_6$ ) o el disco circular ( $O(2)$  continuo) presentan degeneraciones de orden superior a  $B = 0$  (p. ej., dobletes  $\pm m$  en el disco, o dobletes  $E_2$  en el hexágono), que se traducen en abanicos regulares de ramas al activar  $B$ . Por ejemplo, un QDs circular muestra para cada  $m$  dos ramas aproximadamente simétricas (una sube, otra baja) y niveles de Landau bien definidos emergiendo con  $B$ . En cambio, formas con menor simetría (triángulo  $C_3$ ) tienen menos degeneraciones obligatorias: esto conlleva más anticruces y un espectro menos ordenado bajo  $B$ . En el TA observamos que, a diferencia del HA, muchas ramas interactúan al cruzarse debido a la menor simetría de selección, consistiendo con la idea de que el grupo de simetría del flake dicta cuán “limpio” o “enredado” será el diagrama de niveles en función de  $B$ . Por otra parte, la geometría determina el desequilibrio de subred (vinculado a la existencia de estados cero): un triángulo zigzag (desequilibrado) exhibe la macroscópica degeneración de borde, mientras que un hexágono zigzag (balanceado) no la tiene. Asimismo, la forma influye en la localización de los estados: en el triángulo, muchos modos se concentran cerca de

los vértices, incluso con bordes armchair; en el hexágono, los modos tienden a distribuirse más uniformemente o con concentración en lados enteros. Esto afecta la magnitud de  $\mu$ : una corriente encerrando todo el área triangular vs. solo circulando alrededor de un vértice tiene diferente acoplamiento. En general, modos extendidos que abarcan grandes áreas (p. ej. un estado antinodal en el centro del hexágono) tienen  $\mu$  mayor y respuesta diamagnética más fuerte, mientras que modos confinados en regiones pequeñas (p. ej. un estado atascado en una esquina del triángulo) tienen  $\mu$  menor y, por tanto, se desplazan menos con  $B$ . Así, la distribución espacial dictada por la geometría se refleja en las pendientes de las ramas. Finalmente, la geometría circular (CC), proporciona una referencia de “borde ideal sin intervalo”: su espectro en  $B$  se asemeja al de un dot convencional no-relativista, con niveles ordenados en series de Landau cuasi-cuánticas (incluyendo la aparición del nivel 0 de grafeno) pero sin ninguna rama paramagnética significativa (todos los electrones de Dirac en un confinamiento liso responden diamagnéticamente salvo el nivel cero estacionario). Comparando CC con HZ/TZ, vemos que la rugosidad atómica del borde (en zigzag) introduce precisamente esas ramas paramagnéticas ausentes en el caso circular continuo. Esto enfatiza cómo la geometría a escala atómica (tipo de borde) puede sobreponerse a la geometría mesoscópica en la determinación de las propiedades magnéticas.

Desde un punto de vista físico, podemos interpretar la tendencia creciente o decreciente de cada nivel en términos de corrientes persistentes y acoplamiento magnético. Cada estado estacionario en el dot corresponde (por la circulación de la función de onda) a una cierta corriente eléctrica microscópica. Un campo  $B$  acoplado a esta corriente mediante la ley de Lorentz cambiará la energía del estado según  $-\mu \cdot \mathbf{B}$ , donde  $\mu$  es el momento magnético orbital equivalente a dicha co-

riente. Si la corriente circula en sentido antihorario (mirando desde  $+z$ ) en un dot de grafeno, por convención genera un  $\mu$  apuntando en  $-z$  (debido a la carga negativa del electrón); si  $B$  apunta  $+z$ , ese estado tendría  $E(B) > E(0)$  (diamagnetismo). Inversamente, una corriente horaria corresponde a  $\mu$  en  $+z$ , que con  $B$  en  $+z$  da  $E(B) < E(0)$  (paramagnetismo). Así, el signo de  $dE/dB$  nos indica la orientación de la corriente electrónica del estado. En nuestros cinco sistemas, observamos que los estados de superficie (no asociados a bordes zigzag) típicamente generan corrientes que se oponen al cambio de flujo –esto es coherente con el conocido diamagnetismo de grafeno a nivel macroscópico (grafeno bulk es diamagnético debido a sus electrones de Dirac)– mientras que los estados de borde zigzag pueden dar lugar a corrientes alineadas con el campo (comportamiento paramagnético inusual). En términos de susceptibilidad orbital, los primeros contribuyen con  $\chi < 0$  (diamag.), los segundos con  $\chi > 0$  (paramag.), y el resultado neto depende de la ocupación relativa de unos y otros. Por ejemplo, en el triángulo zigzag, la banda de borde plana provee una gran densidad de estados a  $E_F$  con momentos  $\mu$  alineados y antialineados en igual número, pudiendo incluso prevalecer las contribuciones paramagnéticas si ciertos estados de borde están parcialmente ocupados. En cambio, en el hexágono armchair, todos los estados cercanos a  $E_F$  aportan  $\chi$  diamagnética, sin competir con modos paramagnéticos. Estas diferencias concuerdan con los cálculos de Ominato et al.: a baja temperatura, la susceptibilidad orbital en el punto neutro es mayor (más diamagnética) en un flake armchair que en uno zigzag, y mayor en uno hexagonal que en uno triangular. Esto refleja exactamente la influencia combinada de bordes y geometría: los zigzag (especialmente triangulares) introducen canales paramagnéticos que reducen la magnitud diamagnética global. Además, la longitud magnética  $\ell_B = \sqrt{\hbar/(eB)}$  en estos regímenes es grande comparada con el tamaño del dot,

lo cual significa que estamos observando principalmente efectos de primer orden en  $B$  (linealidad). En campos más intensos ( $\ell_B$  comparable al tamaño), esperaríamos transiciones más claras hacia el régimen de Landau cuantizado, donde las ramas eventualmente reorganizan en niveles cuasi-Landau y los estados de borde zigzag podrían gradualmente evolucionar hacia estados de borde de quantum Hall (p. ej., los modos  $n = 0$  de valle  $K$  y  $K'$  separándose espacialmente en bordes opuestos del flake). Sin embargo, a  $B < 0.01$  T aún prevalece el régimen perturbativo lineal donde la estructura discreta y la simetría de la nanoestructura dictan la respuesta, más que el continuo de Landau. En este sentido, nuestros análisis ilustran cómo la tendencia creciente o decreciente de cada nivel con  $B$  es la clave para conectar las propiedades microscópicas (localización, tipo de borde, simetría de valle) con las observables macroscópicas (magnetización orbital) de los puntos cuánticos de grafeno.

Para integrar todas estas observaciones, vale la pena situarlas en el contexto de estudios previos. Wallace, en 1947, sentó las bases al demostrar la naturaleza semimetálica lineal de los electrones en grafeno, lo que implica la existencia de valles degenerados y estados quirales que ahora vemos manifestarse en nanohojas finitas. Décadas más tarde, Fujita, Wakabayashi y colegas destacaron el efecto de los bordes zigzag, prediciendo estados electrónicos peculiares –planos y localizados– asociados a ellos, junto con un posible orden ferromagnético de borde debido a la degeneración a  $E_F$ . Nuestros resultados para TZ y HZ corroboran directamente esas predicciones: encontramos la banda plana en el triángulo zigzag y estados de borde en el hexágono zigzag, y vemos cómo bajo  $B$  esos estados se comportan de forma única. Potasz et al. (2010) profundizaron analíticamente en los estados de cero energía en triángulos zigzag, confirmando que la degenera-

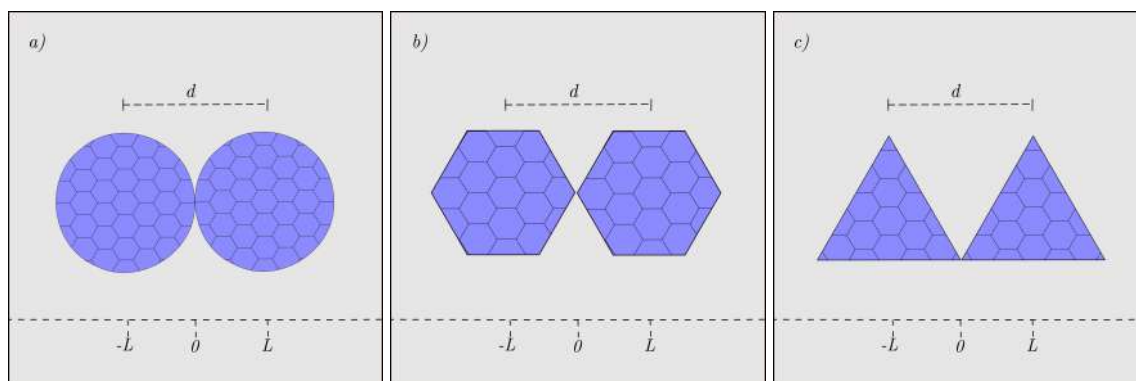
ción crece con el tamaño y proponiendo que este “shell” plano de borde puede concebirse como análogo a un nivel de Landau altamente degenerado. De hecho, nuestros análisis bajo  $B$  muestran la realización de esa analogía: el campo divide el shell degenerado del TZ en una estructura similar a niveles de Landau dispersos (ramas hacia arriba y abajo y un nivel central estacionario). Asimismo, Potasz y colaboradores estudiaron los efectos de interacciones y spin, mostrando que el shell zigzag medio-lleno conduce a un estado fundamental ferromagnético conforme al teorema de Lieb. En nuestras discusiones, hemos mencionado este punto: la gran degeneración de borde en TZ favorece la polarización de espín incluso a  $B = 0$ , y un campo  $B$  reforzaría esta polarización al bajar la energía de un subgrupo de estados de borde (con cierta orientación de  $\mu$ ), actuando análogamente a un campo magnético efectivo de intercambio. Rozhkov and Nori (2010a) aportaron soluciones analíticas para triángulos armchair, las cuales concuerdan con nuestra interpretación del TA: sin estados de borde especiales y con niveles cuantizados principalmente por el volumen y la simetría triangular, mostrando solo las separaciones normales bajo  $B$ . Zarenia et al. (2011) compararon explícitamente puntos cuánticos triangulares y hexagonales, con bordes zigzag vs. armchair e incluso condiciones de masa infinita, bajo campos magnéticos. Sus hallazgos enfatizan exactamente lo observado aquí: el tipo de borde altera drásticamente el espectro, y el campo magnético levanta degeneraciones de manera consistente tanto en cálculos tight-binding como en el modelo continuo de Dirac. En particular, Zarenia reportó que los espectros de energías en función de  $B$  para puntos con borde armchair se asemejan a los del modelo continuo, mientras que los zigzag presentan características adicionales (ramas planas, etc.), lo cual respaldan nuestras conclusiones. Bahamon et al. (2009) exploraron sistemas con múltiples contornos (anillos de grafeno) y halla-

ron que estados localizados en diferentes bordes (interior vs. exterior) responden distintamente al campo, formando sub-bandas y anticruces cuando interaccionan. Por analogía, en nuestros resultados vemos que en HZ y TZ, donde solo hay un contorno, tales anticruces fuertes no aparecen salvo entre modos de borde del mismo contorno. Si imagináramos un anillo zigzag (borde interior y exterior), habría acoplamientos similares a los descritos por Bahamon; en un solo contorno, los modos de borde están más libres, produciendo muchos cruces evitados únicamente débilmente. Finalmente, trabajos como el de Ominato y Koshino han cuantificado la magnetosusceptibilidad orbital de flakes de grafeno de varias formas, mostrando oscilaciones entre diamagnetismo y paramagnetismo según el nivel de Fermi y la estructura discreta de niveles. En particular, estos autores encontraron que la susceptibilidad a  $E_F = 0$  difiere notablemente entre flakes armchair (más diamagnéticos) y zigzag (menos diamagnéticos), y entre hexagonos (más diamagnéticos) y triángulos (menos), lo cual es una validación cuantitativa de las tendencias cualitativas discutidas para nuestros cinco paneles. En conclusión, el comportamiento integrado de los niveles de energía con el campo magnético en GQDs refleja un delicado balance entre la cuantización por confinamiento, las simetrías geométricas y los efectos de borde atómicos. Los niveles que suben o bajan con  $B$  nos indican dónde reside el electrón (en el interior vs. en el borde) y cómo circula, siendo trazas directas de la topología electrónica impuesta por el borde (zigzag o armchair) y la forma del nanoflake. Estas ideas unificadas nos brindan una interpretación coherente de los resultados: en los puntos cuánticos de grafeno, el acoplamiento magnético orbital ( $E - \mu B$ ) convierte las sutilezas de la estructura atómica (bordes y subredes) en características observables a escala mesoscópica (pendientes, cruces y anticruces en espectros vs.  $B$ ), conectando así la física de la materia conden-

sada (bandas de grafeno, magnetismo orbital) con la nanoelectrónica de dispositivos de grafeno confinados.

### 5. Acoplamiento lateral en puntos cuánticos de grafeno

Se analiza un sistema conformado por dos puntos cuánticos de grafeno (GQDs) acoplados lateralmente, isodimétricos y definidos en geometrías circular, hexagonal y triangular. El parámetro de control es la separación entre centros  $d$  y se fija  $N = 125$  como el número de celdas hexagonales alineadas a lo largo del sistema. Esto corresponde a longitudes laterales aproximadas de  $L_{\Delta, \square}^{zz} \approx 31$  nm y  $L_{\Delta, \square}^{ac} \approx 27$  nm, mientras que para la geometría circular se considera un diámetro  $L = 2R \approx 30$  nm. En el caso particular abordado en este proyecto, ambos puntos cuánticos presentan tamaños idénticos, es decir,  $L_1 = L_2 = L$ , lo que permite aislar el efecto del acoplamiento sin introducir asimetrías de tamaño.



*Figura 12.* Esquema de dos puntos cuánticos de grafeno idénticos acoplados lateralmente para tres geometrías de confinamiento: (a) circular, (b) hexagonal y (c) triangular. Cada figura ilustra un par de GQD (sombreado en negro) separados por una distancia central  $d$ . Este parámetro  $d$  define la intensidad del acoplamiento túnel: para valores grandes de  $d$ , los puntos permanecen prácticamente aislados (acoplamiento débil), mientras que al reducir  $d$  los puntos se acercan hasta el límite de contacto entre sus bordes (acoplamiento fuerte máximo, sin llegar a solaparse). En el esquema, se indica dicho límite cuando los contornos de los dos GQD apenas se tocan. La variación de  $d$  entre estos extremos permite explorar gradualmente la transición desde dos sistemas independientes hasta una molécula de puntos cuánticos fuertemente acoplada

La **Figura 12** ilustra el esquema del sistema para tres geometrías distintas: circular, hexagonal y triangular. La separación entre los centros de los puntos cuánticos, denotada por  $d$ , se varía desde grandes distancias —donde el acoplamiento es despreciable— hasta el límite en que los bordes se tocan. Este barrido en  $d$  permite analizar la evolución del espectro energético y de la topología electrónica en función de la intensidad del acoplamiento lateral, proporcionando información relevante sobre la formación de estados híbridos y su dependencia con la geometría del confinamiento.

En la **Figura 13** se muestra la evolución de varios niveles de energía en función de la distancia de separación  $d$  entre los dos GQDs, para cinco geometrías: un disco circular, un hexágono con bordes zigzag, un hexágono con bordes armchair, un triángulo con bordes zigzag y un triángulo con bordes armchair (cada caso correspondiente a las subfiguras (a)–(e) respectivamente de la **Figura 13**). Los puntos negros trazan las energías propias del sistema de dos GQDs frente a  $d$ . En el caso en que los puntos cuánticos apenas se tocan en sus bordes ( $d$  grande, régimen de acoplamiento débil), los puntos cuánticos prácticamente no interactúan y cada nivel de un GQD permanece doblemente degenerado (uno en cada “átomo” separado). Por el contrario, a distancias pequeñas ( $d$  régimen fuertemente acoplado), el fuerte acoplamiento elimina la degeneración: cada par de niveles (uno de cada GQD) se divide en dos (estado enlazante de menor energía y estado antienlazante de mayor energía).

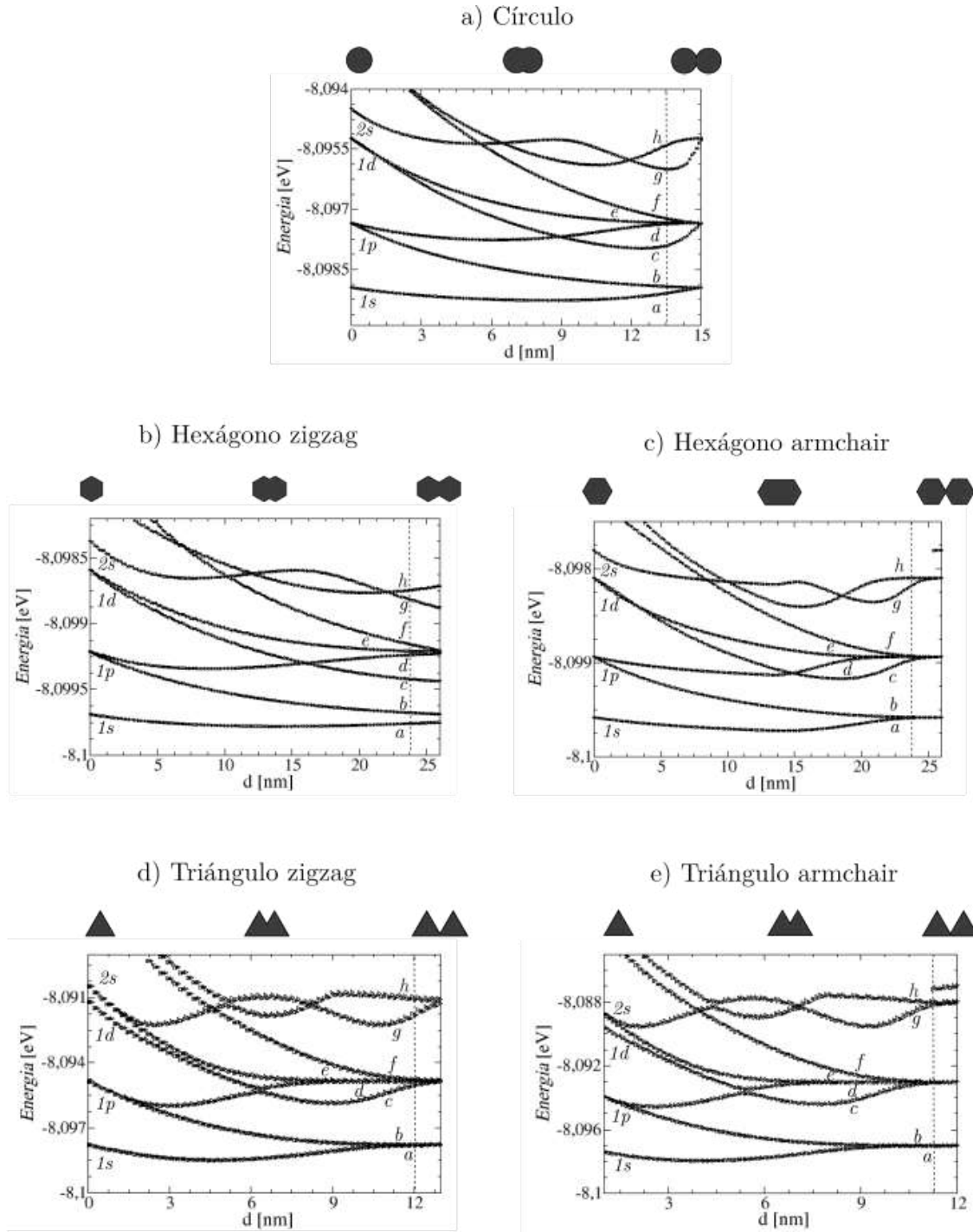


Figura 13. Evolución de los ocho primeros niveles energéticos para los estados electrónicos en una molécula artificial de GQD con las simetrías empleadas, en función de la distancia de separación entre centros.

En la figura aparecen así ocho ramas energéticas (etiquetadas a, b, c, . . . ), que corresponden a los cuatro niveles más bajos del GQD aislado (mostrados en la figura 12 en cada caso), desdoblados en pares debido al acoplamiento. La variable  $d$  controla el grado de acople entre GQDs: al aumentar  $d$ , el traslape de las funciones de onda decrece exponencialmente, reduciendo la interacción. En consecuencia, los niveles enlazado y antienlazado de cada par se acercan entre sí gradualmente conforme  $d$  crece, tendiendo a reunificarse en el valor del nivel aislado (en el límite  $d \rightarrow L$ , se recupera la degeneración asociada a dos átomos independientes, siendo  $L$  la longitud característica del GQD). De este modo, la **Figura 13** captura la transición continua desde dos “átomos” separados hasta una molécula artificial unida, conectando con la **Figura 15**, donde se ilustraban los orbitales y energías de un solo GQD aislado. Este sistema constituye un análogo relativista (grafeno es un semimetal sin gap) de moléculas artificiales semiconductoras convencionales, con la salvedad de que la ausencia de gap en grafeno exige confinamiento mediante bordes o potenciales bruscos (fenómeno discutido por Peres et al. (2006)), pero permite estudiar la formación de orbitales moleculares de Dirac en un régimen continuamente ajustable (Zhou et al., 2024). A continuación se analizan en detalle cada uno de los cinco casos de la **Figura 13**, seguidos de una síntesis general y una discusión física de cruces/anticruces basada en la hibridación orbital, simetría y localización espacial de los estados (con referencia a las **Figura 14 y 15**).

A pesar de las diferencias geométricas, los cinco casos analizados comparten rasgos comunes que reflejan la física de acoplamiento entre GQDs. En todos se observa que, partiendo de dos puntos cuánticos separados una distancia  $L(d$  cercana a la longitud característica de los GQDs), los

niveles de energía de cada uno son prácticamente degenerados de dos en dos; al reducir la distancia  $d$ , la interacción de acople entre nanoflakes produce híbridos moleculares enlazante/antienlazante, separados en energía. La magnitud de estas separaciones depende del traslape entre las funciones de onda correspondientes: así, los estados fundamental (1s) en general exhiben los mayores splittings, mientras que estados con mayor número de nodos (p, d, f, etc.) presentan splittings menores debido a su traslape reducido (en concordancia con resultados experimentales recientes que muestran menor acoplamiento para modos de momento angular alto (Zhou et al., 2024). En casos extremos, como ciertos estados de borde en geometrías zigzag, el traslape puede ser tan pequeño que el splitting tiende a cero, permaneciendo los niveles casi degenerados incluso a distancias moderadas. La ocurrencia de anticruces (cruces evitados) es un rasgo universal en estas curvas  $E(d)$ : siempre que dos estados del sistema acoplado se acercan en energía y comparten la misma simetría global, interactuarán y repelerán sus energías, intercambiando parcialmente sus características. Por el contrario, un cruce directo (sin alteración) indicaría que los dos estados corresponden a diferentes simetrías o subespacios que impiden su hibridación. En síntesis, el acoplamiento lateral entre puntos cuánticos de grafeno produce un espectro molecular continuo entre los límites de átomos independientes y molécula unida: a distancias pequeñas, la división enlazante/antienlazante es clara y refleja la formación de orbitales moleculares de combinación lineal; a distancias grandes, se recupera el comportamiento de dos sistemas independientes. Estos hallazgos concuerdan con la descripción de moléculas artificiales relativistas reportada por Zhou et al. (2024) y con los análisis teóricos de Zarenia et al. (2011), Potasz et al. (2010), Bahamon et al. (2009), Zarenia et al. (2011) en cuanto a cómo la geometría y las condiciones de contorno afectan la estructura de niveles y la

localización de los estados en nanoflakes de grafeno.

Caso circular (**Figura 13(a)**): En la geometría circular se observa un comportamiento prototípico de dos niveles acoplados. A  $d = 0$  (puntos completamente superpuestos) los niveles correspondientes a 1s, 1p, 1d, 2s (terminología análoga a orbitales atómicos por la simetría casi circular) presentan una degeneración manifiesta. Al incrementar el parámetro  $d$ , esta degeneración se rompe y los niveles energéticos muestran un desdoblamiento claro: por ejemplo, el nivel fundamental 1s se divide en un estado enlazante (más bajo, rama “a”) y otro antienlazante (más alto, rama “b”). Esta separación energética es significativa, indicativa de un fuerte acoplamiento del estado 1s entre ambos GQDs. De hecho, el estado 1s —de máxima amplitud en el centro de cada disco— tiene mayor traslape entre puntos, produciendo el mayor splitting entre “a” y “b” a distancias pequeñas. Al aumentar  $d$ , estas dos ramas 1s ( $a$  y  $b$ ) se aproximan una hacia la otra, convergiendo asintóticamente al mismo valor a grandes  $d$  (recuperando la energía  $E_{1s}$  del punto aislado). Un comportamiento similar ocurre con los estados excitados: las ramas  $c-d$  provienen del orbital 1p (doblemente degenerado en el átomo artificial aislado),  $e-f$  del orbital 1d, y  $g-h$  del orbital 2s. En cada caso el acoplamiento levanta la degeneración y separa las energías cuando  $d$  es pequeño, volviéndolas a unir cuando  $d$  aumenta. Cabe destacar que las curvas de niveles excitados no son perfectamente paralelas: ocurren cruces entre ciertas ramas, señal de que dos estados de simetría perpendicular no interactúan y mezclan sus identidades. Por ejemplo, en la **Figura 13(a)** se aprecia un cruce notable alrededor de  $d \approx 8-9$  nm entre las ramas provenientes de 1d y 2s (etiquetadas, por ejemplo,  $e-f$  vs.  $g-h$ ): antes de ese punto, el orden en energía de dichas ramas es inverso al que se

observa después, indicando que los estados correspondientes intercambian su carácter debido a la interacción resonante. En resumen, para el GQD circular, el aumento de  $d$  hace que todos los pares enlazado/antienlazado se acerquen (reduciendo su splitting), y cualquier encuentro de energías cercanas conduce a un cruce en lugar de un anticruce, reflejando la alta simetría y sobreposición de los orbitales tipo s, p, d, etc., en la molécula artificial circular.

Caso hexágono zigzag (**Figura 13(b)**): En el punto cuántico con forma de hexágono y bordes zigzag, se encuentran tendencias cualitativamente similares al caso circular, aunque moduladas por la geometría y condiciones de contorno. A grandes distancias  $d$ , las ramas de energía se agrupan en pares casi degenerados correspondientes a los niveles del hexágono aislado. Al disminuir  $d$ , cada par se separa en dos energías distintas debido al acoplamiento inter-dot. En particular, el nivel fundamental 1s (ramas  $a-b$ ) muestra nuevamente un splitting apreciable a distancias pequeñas, aunque ligeramente diferente en magnitud respecto al caso circular, debido a diferencias en la extensión espacial de la función de onda 1s en un hexágono. Los niveles excitados 1p ( $c-d$ ), 1d ( $e-f$ ) y 2s ( $g-h$ ) también se dividen en estados enlazante/antienlazante al acoplar los dos nanoflakes. Se observan cruces entre ramas adyacentes en energía: por ejemplo, las curvas asociadas a 1d y 2s exhiben un cruce visible aproximadamente en la zona de  $d = 14-18$  nm (**Figura 13(b)**), similar al observado en el caso circular pero desplazado en  $d$ . Esto indica que los estados correspondientes (con cierta simetría radial dentro del hexágono) interactúan cuando sus energías se aproximan. Al igual que en el caso circular aparecen estos cruces entre los niveles energéticos, lo cual sugiere que incluso si la simetría hexagonal es menor que la circular, sigue siendo suficiente para prote-

ger la ortogonalidad de muchos estados, y no permiten mezcla entre ellos, por lo que no generan anticruces en el espectro. Cabe mencionar que, en grafeno, los bordes zigzag introducen estados electrónicos característicos localizados en los bordes a energías cercanas al nivel de Fermi (0 eV); sin embargo, dichos edge states de baja energía no aparecen entre los niveles confinados más profundos aquí mostrados (que están en el rango de  $-8.09$  eV, lejos del Fermi). Por tanto, las curvas de la **Figura 13(b)** corresponden principalmente a estados volumétricos confinados por la forma del hexágono. No obstante, la presencia de bordes zigzag sí puede influir sutilmente el espectro: Zarenia et al. reportaron que la elección de bordes zigzag vs. armchair altera cuantitativamente las energías y espaciamiento de niveles permitidos (Zarenia et al., 2011). En línea con eso, nuestros resultados muestran que aunque la estructura general (splittings y cruces) es análoga a la del caso circular, las separaciones energéticas específicas en el hexágono zigzag difieren levemente (por ejemplo, el splitting  $1s$  enlazado/antienlazado puede ser algo menor que en el círculo, reflejando quizás una función de onda más concentrada hacia los bordes en el hexágono, lo que reduce su traslape entre dos hexágonos acoplados). Al aumentar  $d$ , las diferencias entre zigzag y armchair se vuelven menos relevantes, y las ramas convergen de nuevo hacia niveles doblemente degenerados – recuperando las energías del hexágono aislado. En síntesis, el hexágono con bordes zigzag exhibe el comportamiento típico de molécula artificial (niveles separados que se unen con  $d$  creciente, cruces cuando interactúan), modulado ligeramente por los efectos de borde característicos de grafeno zigzag.

Caso hexágono armchair (**Figura 13(c)**): Para el hexágono con bordes armchair, el panora-

ma de niveles en función de  $d$  es parecido al caso zigzag, con algunas diferencias sutiles atribuibles a la distinta condición de frontera. En la **Figura 13(c)** se observa que a  $d$  pequeño cada par de niveles (1s, 1p, 1d, 2s) se separa en dos ramas discernibles, que luego se acercan gradualmente conforme  $d$  aumenta. El splitting del estado fundamental 1s (ramas  $a-b$ ) es nuevamente pronunciado, indicando que el orbital  $s$  del hexágono armchair se hibrida fuertemente entre los dos puntos cuánticos cuando están próximos. Los estados excitados muestran separaciones más pequeñas, y también aquí ocurren cruces entre ciertas ramas: por ejemplo, alrededor de  $d \approx 15-17$  nm las curvas etiquetadas  $e-f$  y  $g-h$  (asociadas a orbitales tipo 1d y 2s del hexágono) se aproximan y generan un cruce, evidenciando que no existe una mezcla de estados ortogonales, preservando el estado correspondiente. Comparando con el hexágono zigzag, se nota que las energías absolutas de los niveles difieren ligeramente (p. ej., los niveles 1s aislados en el hexágono armchair están a energía algo distinta que en zigzag debido a la diferente cuantización lateral impuesta por bordes armchair. Sin embargo, la tendencia con  $d$  es muy semejante: todos los pares enlazado/antienlazado se re-convergen en el límite que  $d$  tiende a la longitud característica del GQD. Esto indica que en el hexágono armchair existen pares de estados que permanecen desacoplados debido a la simetría  $C_{6v}$ . Los cruces reflejan que dichos estados pertenecen a representaciones irreducibles distintas, impidiendo la mezcla e interacción de dichos estados. En ausencia de los estados de borde tipo zigzag (que en el hexágono armchair no existen cerca de  $E_F$ ), el espectro de bajos energéticos resulta más “regular” y parecido a un sistema cuasi-circular. De hecho, el hexágono armchair puede pensarse como un compromiso entre un disco circular (sin preferencia de subred) y la geometría hexagonal básica; la ausencia de sublattice imbalance implica que no hay un conjunto de estados

cero-modo, por lo que los niveles mostrados corresponden todos a estados extendidos por el área del GQD. Consecuentemente, todos logran acoplarse en cierta medida entre dos hexágonos adyacentes. En resumen, el hexágono armchair reafirma el mismo cuadro físico: el acoplamiento lateral causa splitting de niveles que decae al aumentar la separación, y las no interacciones entre estados de simetría compatible producen cruces en el diagrama  $E(d)$ .

Caso triángulo zigzag (**Figura 13(d)**): La geometría triangular con bordes zigzag ofrece un caso especialmente interesante debido a la presencia de estados localizados de borde y a la ruptura de la simetría bipartita. Un triángulo zigzag de grafeno es un sistema con subred desequilibrada: toda la periferia puede estar compuesta, por ejemplo, por sitios de subred  $A$  únicamente, lo que conlleva la aparición de un conjunto de estados degenerados de energía cero localizados en los vértices (las esquinas del triángulo) (Potasz et al., 2010). Estos estados de cero energía (nivel de Fermi) constituyen una “cáscara” degenerada predicha por teoría tight-binding y Dirac para TGQDs zigzag (Potasz, Güçlü, Hawrylak, et al.). En nuestros resultados (**Figura 13(d)**) no se visualizan directamente tales estados de borde de  $E \approx 0$  (ya que la figura se enfoca en los niveles ligados más profundos, del orden de  $-8.09$  eV, correspondientes a estados confinados no de borde). Sin embargo, la influencia de la subred desequilibrada se manifiesta también en la estructura de los primeros niveles ligados. A  $d$  grande, las ramas se agrupan en parejas casi degeneradas, reflejando los niveles del triángulo zigzag aislado. En comparación con geometrías anteriores, la separación entre niveles adyacentes del triángulo aislado es menor y algunos niveles pueden estar casi degenerados incluso sin acoplar (debido a simetrías internas de la partícula en triángulo).

Al acoplar dos triángulos zigzag ( $d$  pequeño), observamos que se abren splittings en estos pares, pero no todos con la misma magnitud: ciertos estados muestran un splitting muy reducido, señal de acoplamiento débil. Por ejemplo, el nivel fundamental  $1s$  (ramas  $a-b$  en **Figura 13(d)**) se divide en estados enlazante/antienlazante, pero la separación energética es algo menor que en casos previos, sugiriendo que el orbital  $1s$  del triángulo zigzag (aunque centrado en el dot) está influido por la geometría triangular y quizás menos extendido que en geometrías anteriores, reduciendo el traslape entre dos triángulos. Más notable aún es el comportamiento de algunos estados excitados: la **Figura 13(d)** exhibe ramas que se acercan mucho entre sí y se cruzan formando un cruce apenas perceptible. Esto indica que los correspondientes estados prácticamente no interactúan. La razón radica en la simetría y localización particulares de los orbitales del triángulo zigzag: ciertos estados están fuertemente localizados en los vértices (es decir, confinados en regiones de subred  $A$  en cada triángulo), mientras que otros estados (p.ej. de distinto número cuántico angular efectivo) pueden distribuirse más uniformemente o en la subred opuesta  $B$ . Si un estado de un triángulo reside mayoritariamente en subred  $A$  y el equivalente del otro triángulo también, el acoplamiento por túnel (que en grafeno ocurre entre átomos  $A-B$ ) es de segundo orden o muy débil, resultando en que esos dos estados “uno en cada triángulo” permanecen casi independientes aun cuando  $d$  es pequeño. En el diagrama  $E(d)$ , esto se refleja como ramas que casi no muestran repulsión en su encuentro energético – es decir, cruces aproximados. Por lo tanto, el triángulo zigzag exhibe cruces genuinos, dependiendo de la naturaleza de los estados involucrados. A  $d$  grande, eventualmente, todas las ramas recuperan la degeneración doble esperada (excepto las del shell de energía cero, que permanecerían no acopladas de continuar planas en  $E \approx 0$  de cada dot). En resumen, el acoplamiento

entre GQDs triangulares zigzag es fuertemente modulado por la simetría sublattice: los estados de borde (cero-modo) prácticamente no hibridan (permaneciendo casi degenerados independientes), mientras que los estados volumétricos sí lo hacen, aunque en general los splittings resultantes pueden ser menores que en geometrías con subred balanceada. Este comportamiento concuerda con las predicciones de Potasz et al. sobre la robustez de los estados de esquina en TGQDs (Potasz et al., 2010) y sugiere que, en moléculas de GQDs zigzag, ciertas propiedades (como magnetismo de borde o localización) podrían persistir a pesar del acoplamiento lateral (Bahamon et al. (2009) investigaron propuestas de acoplar múltiples GQDs e indicaron que la simetría del sistema puede impedir o permitir la hibridación de estados de borde, en línea con lo que aquí observamos).

Caso triángulo armchair (**Figura 13(e)**): El triángulo con bordes armchair contrasta marcadamente con su contraparte zigzag. En los GQDs triangulares armchair no existe sublattice imbalance (el número de átomos  $A$  y  $B$  es igual), por lo que no aparece la cáscara de estados de esquina a  $E = 0$ . En consecuencia, todos los niveles bajos corresponden a estados verdaderamente confinados por la forma, extendidos sobre el área del triángulo (aunque respetando la simetría trigonal). La **Figura 13(e)** muestra que, cualitativamente, el patrón  $E(d)$  es similar a casos anteriores: a  $d$  pequeño cada nivel del triángulo aislado se divide en dos (enlazante/antienlazante) y a  $d$  grande las dos ramas convergen de nuevo. Aun así, se preserva la formación de cruces entre estados; todas las ramas exhiben cruces apreciables. El splitting del estado fundamental  $1s$  es relativamente grande, indicando un buen traslape de las funciones de onda  $1s$  entre dos triángulos armchair (el orbital  $1s$  triangular está distribuido por el interior del flake, facilitando la hibridación). Del mis-

mo modo, los estados excitados presentan cruces visibles cuando sus energías se aproximan: por ejemplo, cerca de  $d \approx 5$  nm se observa un cruce entre ramas asociadas a los primeros estados excitados (**Figura 13(e)**), lo que implica que dichos orbitales no se combinan en estados híbridos en la molécula, preservando la naturaleza de cada estado. Esto es consistente con el hecho de que no hay impedimentos de simetría sublattice en este sistema – los estados comparten soporte en ambas subredes. De nuevo, al crecer  $d$ , las separaciones tienden a cero y cada par enlazado/antienlazado retorna a la degeneración, reflejando dos triángulos independientes. Globalmente, el espectro del triángulo armchair se comporta de forma cercana al hexágono armchair o al círculo, salvando que la menor simetría rotacional (solo  $C_{3v}$ ) hace que no existan dobles degeneraciones en el dot aislado (aparte del spin, no considerado aquí) – por eso cada nivel aislado genera dos ramas separadas sin subdivisiones adicionales. Los resultados aquí obtenidos concuerdan cualitativamente con estudios previos (e.g. Zarenia et al. (2011)) que muestran que la geometría triangular armchair produce una serie de niveles confinados sin estados de borde especiales, los cuales al acoplar dos dots se mezclan completamente. En suma, el triángulo armchair confirma el panorama general: niveles divididos por efecto del acoplamiento, cruces indicando la inexistencia de hibridación orbital, y un retorno a degeneraciones dobles en el régimen de separación grande.

Los patrones de cruces observados se interpretan naturalmente mediante la teoría de hibridación de orbitales moleculares. Cuando dos orbitales de energías similares pueden superponerse espacialmente, se combinan en combinaciones lineales simétrica y antisimétrica – análogas a orbitales enlazante y antienlazante en moléculas químicas. El resultado es un splitting energético:

el estado simétrico (enlazante) se estabiliza (energía más baja) al tener mayor densidad de probabilidad entre los núcleos (aumentando el enlace), mientras que el antisimétrico (antienlazante) se desestabiliza (energía más alta). En el contexto de GQDs, esto se ve por ejemplo en el caso del orbital  $1s$ : a distancia grande, cada dot tiene su estado  $1s$ ; al acercarlos, dichos estados se combinan en uno de menor energía (con la densidad distribuida sobre ambos dots) y otro de mayor energía (con un nodo entre los dots). En el diagrama  $E(d)$ , estas dos ramificaciones (enlazado/antienlazado) se separan a  $d$  pequeño y coalescen a  $d$  grande (aproximadamente del valor de la longitud característica) – exactamente lo que muestra la **Figura 13** para cada par de niveles. Un cruce evitado ocurre cuando los orbitales originales no son el mismo estado de cada dot, sino estados distintos que por casualidad acercan sus energías al variar  $d$ . Si esos estados diferentes tienen la misma simetría (por ejemplo, mismo número de nodos azimutales, o misma paridad respecto al plano medio), entonces sí pueden interactuar y mezclar sus identidades – dando lugar a un anticruce donde sus energías se repelen mutuamente. En cambio, si los dos estados tienen simetrías incompatibles (por ejemplo, uno es par y otro impar bajo cierta reflexión, o uno está localizado en subred  $A$  y el otro en subred  $B$  predominantemente), el elemento de interacción entre ellos se anula y los estados permanecen independientes. En ese caso, sus curvas  $E(d)$  simplemente se cruzan sin perturbación. En la práctica, incluso diferencias sutiles de simetría pueden impedir la hibridación. Esto explica por qué en la molécula de GQDs triangular zigzag los niveles presentan cruces casi directos: son estados localizados en distintas subredes ( $A$  vs  $B$ ) o en distintas regiones (vértices opuestos) cuya función de onda no traslapa, de modo que no ocurre hibridación. De manera consistente, en geometrías de mayor simetría (circular y hexagonal) los niveles también exhiben cruces apreciables, lo que

indica que incluso allí no se produce un acoplamiento fuerte entre los estados. En consecuencia, los encuentros energéticos en estas geometrías se preservan como cruces, reflejando la ausencia de mecanismos de mezcla que den lugar a anticruces. Esta diferencia está alineada con lo señalado por Bahamon et al. y otros autores: la simetría del sistema de puntos cuánticos (tanto la simetría geométrica como la de subred en grafeno) define selecciones de regla de acoplamiento que determinan qué orbitales pueden hibridar y cuáles permanecen aislados.

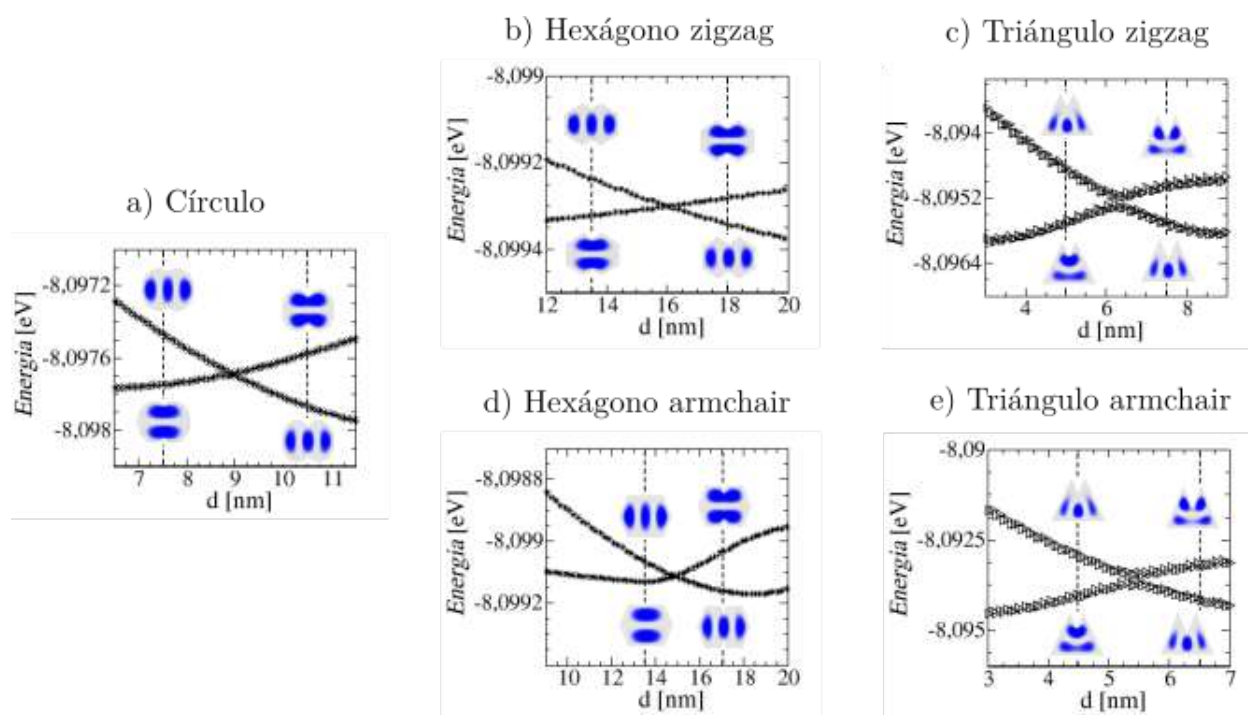


Figura 14. Acercamiento a la región de cruce entre las curvas  $c$  y  $d$  de los espectros de energía en función de la distancia de separación  $d$  para las cinco geometrías estudiadas: a) circular, b) hexágono zigzag, c) triángulo zigzag, d) hexágono armchair y e) triángulo armchair. En cada caso, la línea punteada negra indica el punto de cruce, donde un estado de tipo  $\sigma$  (enlace axial) evoluciona hacia un estado de tipo  $\pi$  (enlace perpendicular al eje molecular).

En cada panel de la **Figura 14** se grafican dos curvas de energía  $E(d)$  que se aproximan y cruzan, junto con inserciones que muestran la densidad electrónica de los estados implicados justo

antes y después de la interacción. Por ejemplo, en **Figura 14-a** (caso círculo), se representa el cruce entre los estados derivados de  $1p$  y  $1d$  del punto cuántico circular (correspondientes a ramas alrededor de  $E \approx -8.0976$  eV). A la izquierda del cruce (marcado por una línea vertical de trazos en  $d \sim 8$  nm) se observa que un estado (el de energía ligeramente más alta) presenta una densidad de probabilidad con forma de anillo nodal (característica de un orbital  $1d$ , con cuatro lóbulos dentro del dot unificado), mientras que el otro estado (ligeramente más bajo en energía) exhibe una densidad más concentrada tipo  $1p$  (dos lóbulos principales). Después del cruce (derecha,  $d \sim 11$  nm), esas distribuciones se intercambian entre las ramas: el estado que era más bajo en energía adopta la forma de cuatro lóbulos (orbital  $d$ ) en los dos dots, y el que era más alto adopta la forma de dos lóbulos ( $p$  radial). Esto evidencia que las funciones de onda no se han mezclado: los orbitales atómicos  $1p$  y  $1d$  de cada dot se combinaron en nuevos orbitales moleculares, y durante el proceso (cuando sus energías se degeneraron) preservaron la naturaleza del estado. En **Figura 14-b** (caso hexágono zigzag) e muestra una situación análoga para dos estados excitados de un hexágono: las densidades de probabilidad (insertos) revelan un patrón nodal bien definido en ambos estados, que se conserva a lo largo del cruce directo observado en  $d \approx 14-18$  nm, sin evidencia de hibridación significativa. Del mismo modo, la **Figura 14-d** ilustra el caso hexágono armchair, donde se observa un cruce de magnitud comparable, consistente con que pese a la diferente terminación de borde, los orbitales hexagonales armchair tampoco se hibridan completamente cuando resuenan en energía. Pasando al caso triangular, la **Figura 14-c** corresponde al triángulo zigzag e ilustra un encuentro entre un estado localizado de borde y un estado extendido. Antes de la interacción (por ejemplo a  $d \approx 4$  nm) la rama superior muestra densidad concentrada en los vértices de cada triángulo-

lo (indicando un estado de esquina del tipo subred  $A$ ), mientras la rama inferior muestra densidad distribuida dentro de los triángulos (estado volumétrico). Al aumentar  $d$ , las energías se acercan pero prácticamente no se separan – el cruce es muy estrecho, casi un anti cruce. En consecuencia, después (derecha,  $d \approx 8$  nm) ambas ramas conservan casi la misma identidad: la superior sigue localizada en esquinas (ahora repartida en ambas esquinas de los dos dots, pero principalmente en cada dot por separado), y la inferior sigue distribuida internamente. Esto confirma visualmente que estos estados no se hibridan debido a la ortogonalidad de subred: el estado de borde permanece esencialmente localizado en cada triángulo (ligera mezcla observable solo en que a  $d = 8$  nm aparece un poco de densidad en el puente entre dots, indicio de una hibridación muy débil). Por último, la **Figura 14-e** muestra el triángulo armchair, donde, se aprecia un cruce notable alrededor de  $d \sim 5-6$  nm: las distribuciones de probabilidad (insertos) demuestran que las funciones de onda se mantienen su simetría en cada estado. Antes de la interacción, un estado tiene cierta simetría (p.ej. dos nodos internos) y el otro otra (un nodo diferente). Esto refleja que los orbitales involucrados (ambos extendidos en el triángulo) no tenían simetría compatible y por ello no se mezclan entre ellos.

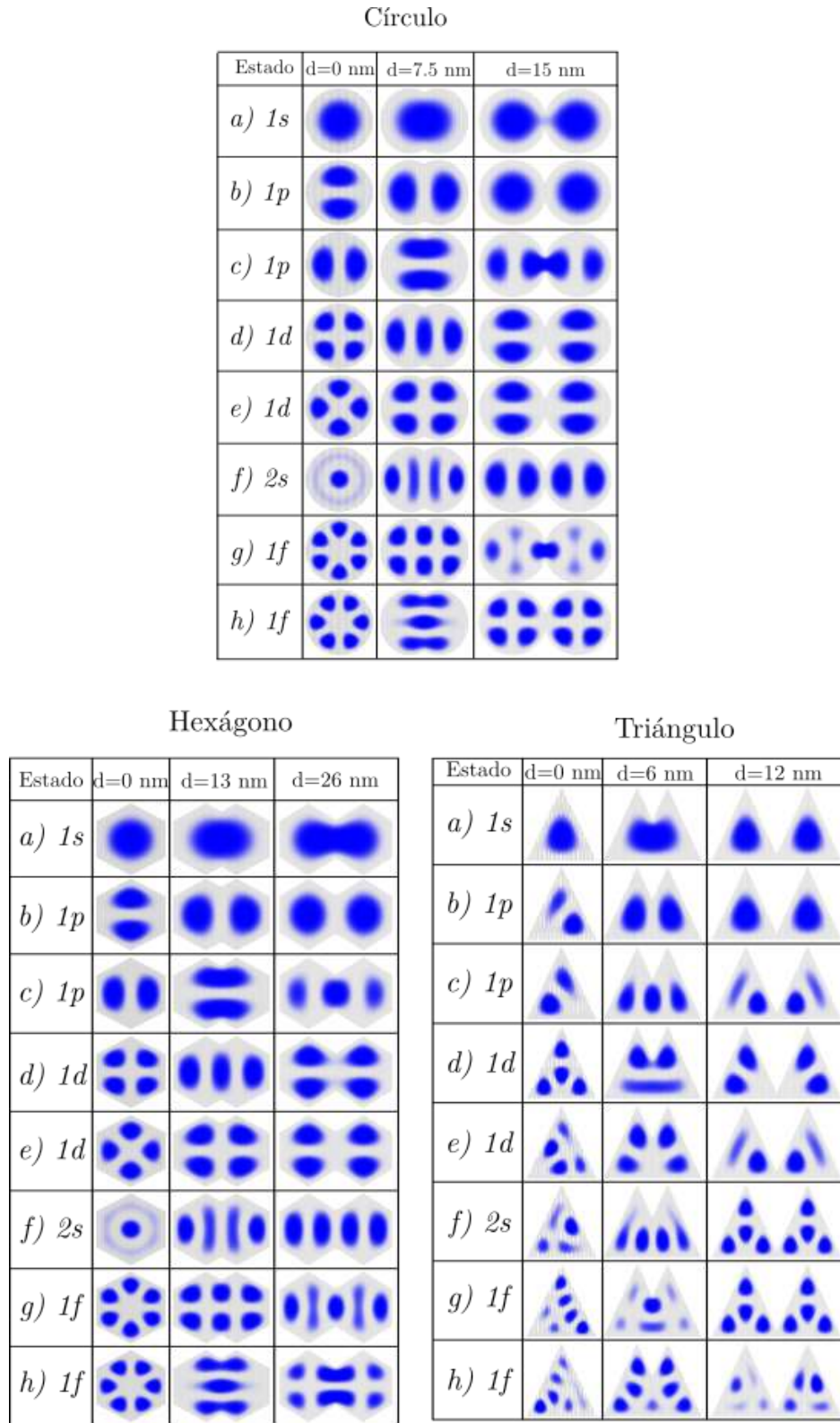


Figura 15. Mapas de densidad de probabilidad en una molécula artificial de GQD para geometrías circular, hexagonal y triangular.

La **Figura 15** profundiza este análisis mostrando, para el caso circular, la evolución espacial de varios orbitales específicos al variar  $d$ . Las subfiguras 15(a)–(h) corresponden respectivamente a: (a) el estado 1s, (b) y (c) los dos estados 1p degenerados del dot aislado (orientaciones ortogonales), (d) y (e) los dos estados 1d degenerados, (f) el estado 2s, y (g) y (h) los dos estados 1f degenerados. En cada caso, se presentan tres columnas de mapas de densidad: la primera para  $d = 0$  nm (los dos GQDs superpuestos, equivalentes a un solo punto cuántico más grande), la segunda para  $d = 7.5$  nm (acoplamiento intermedio), y la tercera para  $d = 15$  nm (puntos cuasi-separados). Analicemos algunas filas para entender la física: en **Figura 15(a)** (orbital 1s), a  $d = 0$  se observa una distribución típica de 1s centrada en el punto unido (un solo blob esférico); a  $d = 7.5$  nm, la densidad 1s se extiende sobre ambos dot, formando un orbital molecular enlazante continuo (un óvalo azul que cubre las dos regiones, sin nodo en medio); finalmente, a  $d = 15$  nm, aparecen dos lóbulos separados en cada dot, mostrando que el orbital molecular se ha prácticamente factorizado en los orbitales 1s individuales de cada dot (en este caso particular, al tratarse de la combinación simétrica, las dos componentes 1s de cada dot están en fase y cada una conserva gran parte de su identidad – la figura las muestra simultáneamente como dos máximos separados).

El caso 1p es ilustrado en **Figura 15(b)** y (c) para las dos orientaciones ortogonales del orbital  $p$  del dot aislado. A  $d = 0$ , ambos muestran la forma característica de 1p en un disco: dos lóbulos opuestos dentro del dot unificado (en (b) los lóbulos están dispuestos horizontalmente, mientras en (c) verticalmente, correspondientes aproximadamente a orbitales  $p_x$  y  $p_y$  del “átomo” circular). Al pasar a  $d = 7.5$  nm, sus comportamientos difieren: en (b) (orbital  $p$  alineado a lo largo del eje

de unión de los dots) la densidad se transforma en cuatro lóbulos alargados que abarcan ambas dot – esto sugiere la formación de un orbital molecular  $\sigma$  enlazante entre orbitas  $p$  colineales (los lóbulos enfrentados se fusionan ligeramente en la región central). Por otro lado, en (c) (orbital  $p$  perpendicular al eje de unión), a  $d = 7.5$  nm la densidad permanece más separada en cada dot, con apenas una pequeña perturbación: los lóbulos de cada dot permanecen esencialmente independientes, indicando un acoplamiento muy débil. Este contraste es aún más claro a  $d = 15$  nm: en (b), se ven dos lóbulos por dot pero cada uno situado hacia el centro de la molécula (es decir, el orbital  $p_x$  se ha combinado en fase, de modo que en cada dot predomina el lóbulo orientado hacia el otro dot, mientras el lóbulo externo se cancela en la visualización presentada); en (c), en cambio, cada dot muestra sus dos lóbulos  $p_y$  internos, prácticamente idénticos al orbital  $p$  aislado – evidencia de que ese orbital ( $p_y$ ) no se hibridó entre dots. Estas imágenes corroboran que solo el orbital  $p$  alineado con el acoplamiento genera un estado molecular fuertemente enlazado/antienlazado (splitting notable), mientras el orbital  $p$  perpendicular permanece casi sin cambio (splitting despreciable, cruces permitidos), tal como inferimos del análisis de las curvas de energía. Siguiendo con **Figura 15(d)** y (e) (orbitales 1d degenerados del dot aislado, con distintos patrones nodales angulares): a  $d = 0$  presentan distribuciones de cuatro lóbulos (orientados diagonal vs vertical-horizontal, respectivamente, según la simetría  $d$ ), mientras que a  $d = 7.5$  nm esos lóbulos se extienden por ambas dot generando complejos patrones de interferencia (indicando combinaciones tanto enlazantes como antienlazantes posibles). A  $d = 15$  nm, cada dot recupera sus cuatro lóbulos aislados, mostrando de nuevo cómo la hibridación se deshace al separar los puntos. Un comportamiento análogo se observa en **Figura 15(f)** para el orbital 2s (que a  $d = 0$  aparece como un anillo concéntrico en el

dot grande, a  $d = 7.5$  nm se manifiesta como una figura con dos nodos extendida por ambas dot, y a  $d = 15$  nm retorna a un anillo separado en cada dot) y en **Figura 15(g)–(h)** para los orbitales  $1f$  (caracterizados por seis lóbulos en el dot aislado, que a  $d = 0$  forman patrones hexagonales de nodos en la molécula unida, a  $d = 7.5$  nm muestran distribuciones complejas conectando las dos regiones, y a  $d = 15$  nm vuelven a seis lóbulos bien definidos en cada dot por separado). En conjunto, la **Figura 15** evidencia visualmente la evolución continua de los orbitales desde estados atómicos separados hacia estados moleculares combinados y viceversa. Cuando  $d$  es pequeño, las funciones de onda están delocalizadas sobre ambos GQDs (indicando fuerte acoplamiento); cuando  $d$  crece al tamaño característico del sistema, las funciones se localizan progresivamente cada una en su dot de origen. La presencia o ausencia de densidad en la región intermedia entre dots (puente) en estas figuras distingue claramente los estados enlazantes (que muestran densidad significativa entre los dos núcleos, como  $1s$  en (a) a  $7.5$  nm, o  $p_x$  en (b)) de los antienlazantes (que presentarían un nodo de densidad en el centro – por ejemplo, aunque no se muestra explícitamente, el estado  $1s$  antienlazante a  $d = 7.5$  nm tendría dos lóbulos separados con un nodo entre ellos, a diferencia del enlazante de (a) que es continuo).

Así, las figuras de densidad confirman los argumentos de hibridación orbital: los cruces en las curvas de energía corresponden a orbitas que se transforman y extienden sobre ambas dot (formando estados ligados o anti-ligados). En resumen, desde el punto de vista de la hibridación de orbitales, la simetría del sistema y la localización espacial, los cruces observados se comprenden como resultado de la compatibilidad o incompatibilidad de las funciones de onda de los GQDs para

formar combinaciones enlazante/antienlazante. Las distribuciones de densidad aportan una verificación visual directa: cuando dos niveles se hibridan fuertemente, sus densidades se redistribuyen notablemente entre los dos puntos (formando orbitales tipo molécula extendidos, a veces con nodos entre los núcleos, como las formas “en ocho” reportadas experimentalmente (Zhou et al., 2024); por el contrario, cuando la hibridación es débil o nula, cada estado retiene su identidad localizada en un punto cuántico (las densidades permanecen separadas en cada mitad, sin formación de un orbital combinado). Esta correlación entre espectros de energía y formas de orbitales reafirma la interpretación molecular: únicamente se forman cruces verdaderos entre niveles cuando existen restricciones de simetría que impiden el acoplamiento entre estados. Por el contrario, los anticruces constituyen la firma espectroscópica de orbitales combinados y mezclados. Esta distinción resulta coherente con las teorías de acoplamiento en sistemas de Dirac, (como las propuestas por Peres y colaboradores), así como con observaciones previas en moléculas artificiales de grafeno.

### **5.1. Efecto del campo magnético sobre el acoplamiento lateral**

La aplicación de un campo magnético perpendicular reorganiza drásticamente el espectro electrónico de puntos cuánticos de grafeno (GQDs) acoplados lateralmente. En ausencia de campo, dos GQDs idénticos se comportan como *átomos artificiales* acoplados que forman una *molécula artificial*, con niveles enlazados y antienlazados análogos a orbitales moleculares (Landau and Lifshitz, 2013). Esta idea ha sido explorada ampliamente en nanodispositivos; por ejemplo, Loss y DiVincenzo (1998) propusieron controlar el acoplamiento en puntos cuánticos mediante una barrera ajustable para implementar compuertas cuánticas de dos qubits Loss and DiVincenzo (1998). En GQDs —considerados *átomos artificiales relativistas* por la naturaleza Dirac de sus portadores—

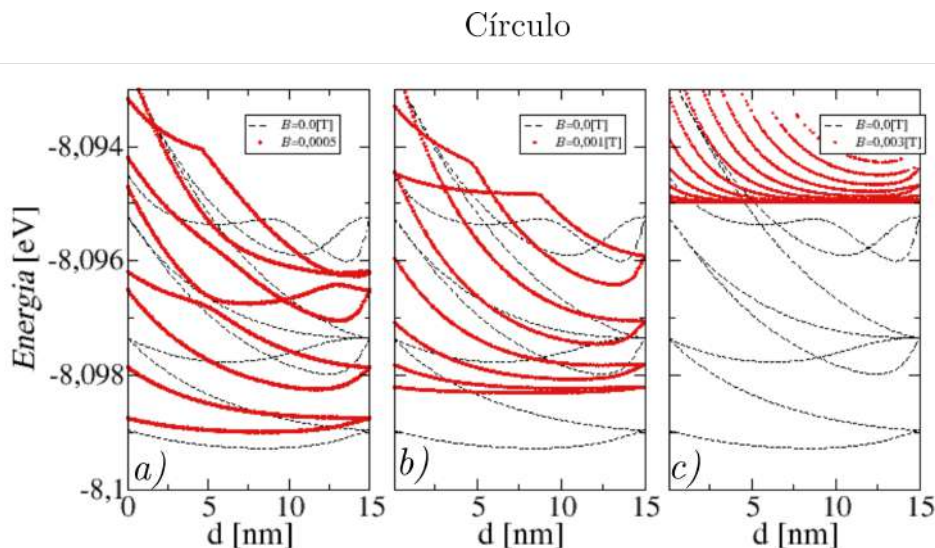
el acoplamiento lateral produce desdoblamiento de niveles cuya magnitud depende de la distancia interdot (disminuyendo al aumentar  $d$ ) (Landau and Lifshitz, 2013). Un campo magnético externo añade nuevas sutilezas: por un lado, impone la cuantización de Landau típica del grafeno 2D (incluyendo el nivel cero de Dirac) Wallace (1947), y por otro, rompe simetrías y levanta degeneraciones que determinan cuáles niveles pueden cruzarse o anticruzarse.

Estudios previos han demostrado que, independientemente de la forma del QD, para campos intensos todos los espectros convergen hacia los niveles de Landau característicos del grafeno infinito (Zarenia et al., 2011). Esto se debe a que, bajo campo fuerte, el confinamiento magnético domina sobre el confinamiento espacial, suprimiendo la influencia de la geometría y los bordes. Sin embargo, a campos moderados el comportamiento espectral sí refleja diferencias de geometría: por ejemplo, QDs hexagonales muestran un rápido colapso de su gap de energía con  $B$ , mientras que en QDs triangulares la gap se reduce casi linealmente con el flujo magnético aplicado (Zarenia et al., 2011). Esta disparidad se atribuye a la presencia de estados de borde planos en estructuras con bordes zigzag, cuya respuesta al campo es peculiar (Potasz et al., 2010). En QDs triangulares con borde zigzag, en particular, existe una banda casi degenerada de estados de energía cero localizados en los bordes; el campo magnético tiende a romper esta degeneración haciendo que estados de conducción y valencia crucen o interactúen con dichos estados de borde, modulando su degeneración y cerrando progresivamente el gap de energía (Zarenia et al., 2011; Potasz et al., 2012). De este modo, el campo  $B$  actúa como un potente *modulador* del espectro: reorganiza los niveles discretos hacia secuencias tipo Landau y altera el acoplamiento electrónico entre puntos cuánticos, habilitando o suprimiendo cruces de niveles según la simetría del sistema. Estos fenómenos son de

gran interés tanto fundamental como aplicado, dados los potenciales usos de GQDs en dispositivos cuánticos Choi (2017); Fu et al. (2018). A continuación se reanaliza, con estilo depurado y énfasis físico, el espectro de *moléculas artificiales* formadas por GQDs de diferentes geometrías (circular, hexagonal y triangular, con distintos tipos de borde) bajo campo magnético perpendicular, resaltando la física de desdoblamientos, cruces y anticruces en función del acoplamiento lateral y del campo.

**5.1.1. Geometría circular: GQDs acoplados bajo campo .** En la geometría circular, considerada aquí como dos puntos cuánticos circulares idénticos lateralmente acoplados, no existen estados de borde de energía cero en ausencia de campo (sus fronteras imitan condiciones tipo masa infinita). En consecuencia, el espectro a  $B \approx 0$  exhibe un gap de energía notable y niveles discretos bien definidos (**Figura 16a**). El acoplamiento electrónico entre los dos GQDs produce un desdoblamiento de cada nivel monocromático en dos: uno *enlazante* (energía ligeramente menor) y otro *antienlazante* (energía mayor), análogo a orbitales moleculares bonding/antibonding. Estos pares de niveles cercanos se observan en la **Figura 16a** como dobles de picos en el espectro, con separaciones  $\Delta E$  del orden de unos pocos meV (dependiendo de la distancia  $d$  entre puntos).

Bajo un campo magnético perpendicular pequeño (**Figura 16a**,  $B = 5 \times 10^{-4}$  T), el espectro apenas cambia: los desdoblamientos por acoplamiento permanecen casi iguales, ya que un campo tan débil introduce solamente una curvatura mínima en las trayectorias electrónicas. Sin embargo, al aumentar  $B$  a valores intermedios (**Figura 16b**), se empiezan a notar desplazamientos en los niveles: los orbitales moleculares se acoplan al campo y algunos niveles se acercan o separan en energía. En esta región aparecen cruces evitados (anticruces) característicos: cuando dos niveles



*Figura 16.* Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's de geometría circular. Se muestran tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0005$  T, b)  $B = 0,001$  T y c)  $B = 0,003$  T, junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para referencia.

de similar simetría se aproximan, el acoplamiento evita que se crucen directamente, abriendo una pequeña gap de anticruce. Por el contrario, niveles de distinta simetría (por ejemplo, con diferente paridad bajo reflexión lateral o localizados predominantemente en distintos puntos) pueden cruzarse sin interacción apreciable —estos *cruces permitidos* indican que dichos estados permanecen ortogonales pese al campo. La presencia o ausencia de anticruce ofrece información sobre la simetría de las funciones de onda involucradas: el campo magnético rompe ciertas degeneraciones (e.g., de valle) y puede inducir que dos estados antes independientes comiencen a mezclarse, señalado por un anticruce, o bien que permanezcan desacoplados, manifestándose como un cruce directo.

Cuando el campo alcanza valores elevados (**Figura 16c**), el espectro de la molécula circular adopta claramente la estructura de *fan de Landau*: los niveles discretos de ambos puntos se

agrupan en bandas casi degeneradas correspondientes a los niveles de Landau  $n = 0, 1, 2, \dots$  del grafeno 2D (Fu et al., 2018). En particular, se observa un conjunto de estados de energía muy baja tendiendo a  $E \approx 0$  (señalados en la **Figura 16c**), los cuales corresponden al nivel de Landau  $n = 0$  proveniente de la zona de Dirac. Este nivel  $n = 0$  es anómalo: combina electrones y agujeros de grafeno y, según la teoría de Dirac, permanece en el punto de Fermi independientemente de  $B$  (Novoselov et al., 2005). Consecuentemente, conforme el campo aumenta, varios de los estados más bajos de la molécula (que a  $B = 0$  tenían energías finitas) deben deslizarse hacia  $E = 0$  para unirse a dicho nivel  $n = 0$ , provocando así que el gap de energía efectiva se reduzca con  $B$ . Por otro lado, los estados con  $n \neq 0$  se desplazan rápidamente hacia energías más altas, aproximadamente siguiendo la raíz cuadrada del campo ( $E_n \propto \sqrt{nB}$ , característico de los fermiones de Dirac). Por ejemplo, el nivel de Landau  $n = 1$  en grafeno monocapa está del orden de  $E_1 \sim 30\text{--}40$  meV para  $B = 1$  T; coherentemente, en la Figura 5c los primeros estados excitados de la molécula circular (asociados a  $n = 1$ ) aparecen alrededor de decenas de meV. Cabe destacar que el acoplamiento lateral entre los dos puntos queda virtualmente apagado para campos altos: si bien cada nivel de Landau proviene de combinaciones de estados en ambos puntos, la separación de energía entre sus componentes bonding/antibonding se vuelve pequeña comparada con la separación entre distintos  $n$ . En otras palabras, el campo magnético tiende a *localizar* a los electrones en órbitas ciclotron en cada punto individual, reduciendo el traslape interdot; de ahí que en regímenes de campo fuerte los anticruces de acoplamiento se estrechen y los dos puntos cuánticos se comporten casi como sistemas independientes con espectros cuasi-Landau idénticos.

**5.1.2. Geometrías hexagonales y triangulares: efectos de borde .** Consideremos ahora GQDs con geometrías poligonales, en particular hexágonos y triángulos, con bordes tipo *armchair* o *zigzag*. A  $B = 0$ , el espectro de estas geometrías está fuertemente dictado por la presencia (o ausencia) de estados de borde de baja energía. En los casos con bordes *armchair* (hexagonal *armchair*, triangular *armchair*), las estructuras carecen de estados localizados en el borde cerca del nivel de Fermi; por ende, presentan un gap de energía sustancial en  $B = 0$  y un espectro de niveles discretos similar al caso circular (con algunas diferencias cuantitativas debido a la distinta simetría de confinamiento). Por ejemplo, un punto cuántico triangular *armchair* exhibirá un conjunto de niveles distribuidos según la cuantización por tamaño, sin modos cero en el punto de Dirac. De manera análoga, un hexágono *armchair* presenta solo estados extendidos con energías alejadas de  $E = 0$ . Al acoplar dos de estos GQDs *armchair* lateralmente (**Figura 17(c)**), se observará un desdoblamiento molecular de niveles muy similar al descrito para la geometría circular: cada nivel atómico se divide en dos niveles moleculares (enlazante y antienlazante), definiendo así una serie de pares de niveles separados por  $\Delta E$  cuyo valor decrece al aumentar la separación  $d$  entre los puntos. En resumen, en ausencia de campo, las geometrías *armchair* acopladas se comportan como moléculas artificiales convencionales sin estados de borde a  $E = 0$ .

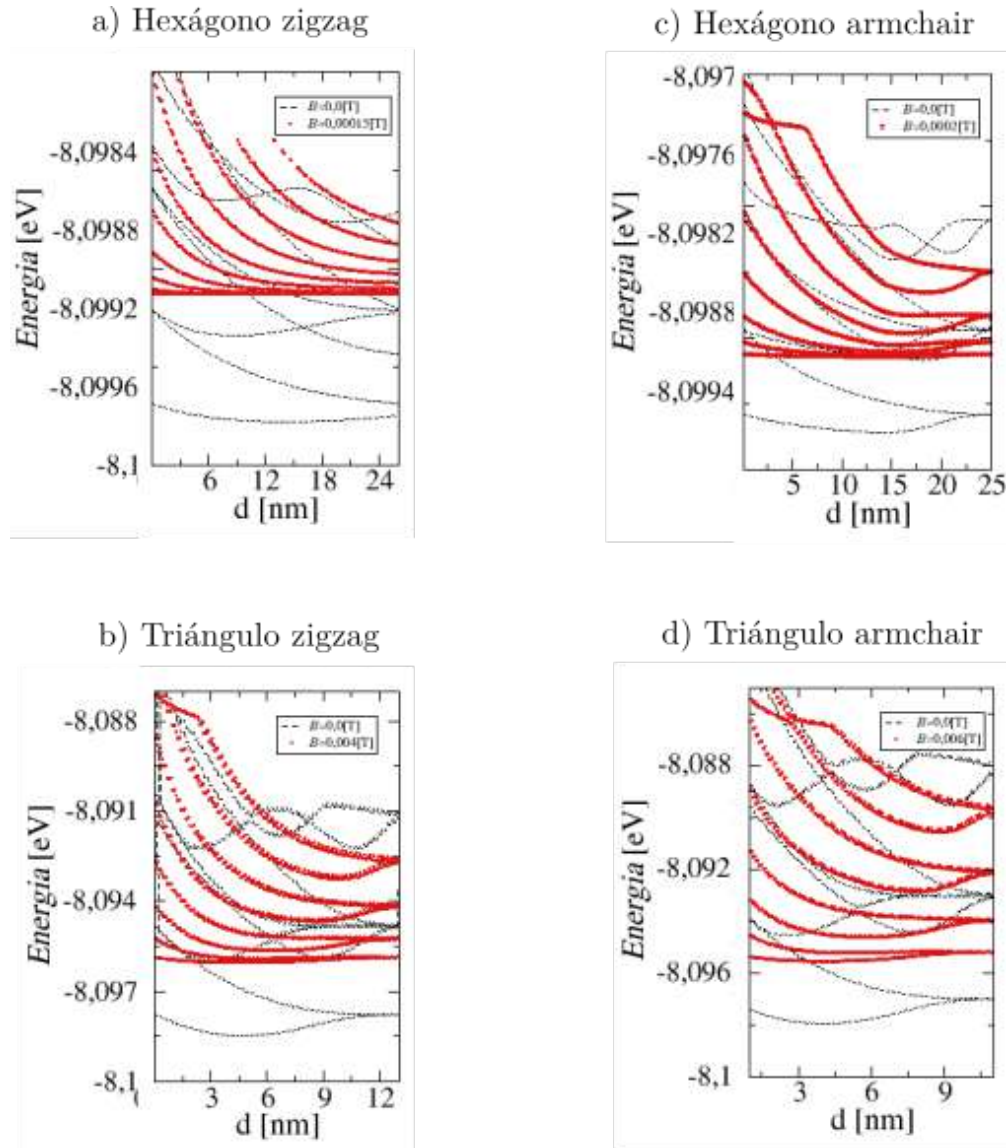


Figura 17. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's de geometría poligonal. Se muestran los cuatro tipos de geometrías utilizadas afectadas por un campo magnético (líneas rojas), junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para referencia.

En cambio, para GQDs con bordes *zigzag* (hexagonal *zigzag* y triangular *zigzag*) surgen estados de borde peculiares. En la geometría triangular con bordes *zigzag*, el número de estados de energía cero es especialmente notable: el rompimiento de la subred en el triángulo (todos los

átomos de borde pertenecen, digamos, a subred A) conlleva una banda casi plana de estados *zero-mode* en  $E \approx 0$ , cuya degeneración crece con el tamaño del dot. De hecho, en triángulos grandes, la cantidad de estados cero escala con la longitud de borde y puede llegar a ser macroscópica. Estos estados, localizados en las esquinas y bordes del triángulo, confieren una densa densidad de estados cerca de  $E_F$ . Por otro lado, en el hexágono *zigzag* la situación es diferente: si bien cada lado del hexágono *zigzag* soporta modos de borde, la geometría hexagonal tiene subredes balanceadas (igual número de átomos A y B), lo cual, según teoría de grafos bipartitos, implica que no hay una solución analítica de energía exactamente cero. En la práctica, el hexágono *zigzag* presenta algunos estados de borde de baja energía (próximos a 0) pero no una banda plana estrictamente en  $E = 0$ . Esos estados suelen aparecer ligeramente dentro de la *gap*, dando lugar a un *gap* más pequeño que en el caso *armchair*, pero distinto de cero a  $B = 0$ .

La influencia del campo magnético en estas geometrías con bordes *zigzag* es particularmente interesante. Consideremos primero la molécula de GQDs triangulares *zigzag* acoplados (**Figura 17(b)**). A  $B = 0$ , como se ha mencionado, existe una multitud de niveles cero degenerados provenientes de ambos triángulos. Si los dos triángulos están acoplados por un lado (por ejemplo, formando un “bowtie” o unión por una arista común), algunos de estos estados de borde pueden extenderse a la región de contacto y sufrir una ligera hibridación, mientras que otros, localizados en las esquinas opuestas, permanecerán esencialmente desacoplados. En consecuencia, el acoplamiento lateral rompe parcialmente la gran degeneración de los modos cero: puede aparecer un pequeño desdoblamiento entre combinaciones simétricas y antisimétricas de ciertos estados de borde de ambos puntos, mientras que otros niveles cero quedan casi degenerados al residir en dis-

tintas partes de la molécula (por ejemplo, estados localizados en las esquinas alejadas no se “ven” entre sí ni a través del puente de acoplamiento). Esto implica que en la **Figura 17(b)** (campo nulo) se observará un grupo denso de niveles cercanos a  $E = 0$ , posiblemente con divisiones mínimas debido al acoplamiento.

Al encender un campo magnético perpendicular pequeño, los estados de borde del triángulo *zigzag* comienzan a responder de forma distintiva. Estudios teóricos han mostrado que incluso campos débiles causan que la gran degeneración en  $E = 0$  se reduzca: esencialmente, el campo imparte una fase de Aharonov–Bohm y una curvatura a las funciones de onda de borde, diferenciándolas lo suficiente para que dejen de ser todas estrictamente degeneradas (Potasz et al., 2010). A medida que  $B$  aumenta, estados de la banda de conducción (que en  $B = 0$  estaban por encima del nivel cero) descienden en energía siguiendo la cuantización de Landau y comienzan a intercarse con los estados de borde. En el triángulo *zigzag* esto ocurre de forma gradual: la gap entre el bloque de estados de borde y el primer estado de conducción se reduce aproximadamente de forma lineal con el flujo magnético (Zarenia et al., 2011). Cada vez que un nivel de conducción se alinea con los estados de borde, puede ocurrir un cruce o anticruce. Si el estado de conducción tiene una simetría (digamos, pertenece a la subred opuesta) tal que no puede acoplarse con los estados de borde existentes, entonces sobrepasará al grupo de estados cero provocando un cruce permitido. En cambio, si el campo magnético altera las funciones de onda lo suficiente como para introducir componente en la misma subred o simetría que un estado de borde, entonces tendrán una interacción de tunelamiento no nula y exhibirán un *anticruce*, abriendo una gap pequeña en lugar de cruzar libremente. De esta manera, el campo  $B$  “fuerza” anticruces debido a consideraciones

de simetría: niveles que en ausencia de  $B$  no se acoplaban (p. ej., por estar localizados en subredes distintas o por tener distinto momento angular) comienzan a mezclarse cuando el campo rompe dichas simetrías, y en consecuencia evitan su cruce. En la **Figura 17(b)**, para campos intermedios, se espera observar esta secuencia de cruces/anticruces: niveles provenientes del continuo de Landau (valencia o conducción) intersectando la zona de estados de borde cerca de  $E = 0$ . Finalmente, para campos más altos, el espectro triangular *zigzag* se transforma en el familiar fan de Landau: los numerosos estados de borde acaban integrándose al nivel de Landau  $n = 0$  (de alta degeneración pero ahora finita, dado que el campo termina por separar ligeramente dichos estados), mientras que los niveles  $n \neq 0$  se dispersan a energías mayores. En este límite, la influencia del borde *zigzag* se difumina, dando paso a un espectro dominado por la cuantización magnética (como en el caso circular descrito).

El comportamiento de la geometría hexagonal *zigzag* (**Figura 17(a)**) contrasta con el triangular en varios aspectos importantes. En el hexágono *zigzag*, como discutimos, no existe una banda macroscópica de modos cero a  $B = 0$ ; más bien, hay uno o unos pocos estados de borde de baja energía y una gap inicial algo más pequeña que en el caso *armchair*. Al acoplar dos hexágonos *zigzag* lateralmente (**Figura 17(b)**), estos estados de borde pueden formar combinaciones enlazante/antienlazante similares al caso triangular pero con mucha menor degeneración. De hecho, podríamos esperar uno o dos pares de niveles cercanos a  $E = 0$  provenientes de los seis bordes combinados de la molécula (recordando que cada hexágono individual tiene seis lados *zigzag*). A diferencia del triángulo, el hexágono *zigzag* tiene una gap que colapsa mucho más rápido con  $B$  (Zarenia et al., 2011). En la práctica, esto significa que un campo magnético relativamente peque-

ño es suficiente para que el primer nivel de conducción descienda y toque  $E = 0$ , eliminando la *gap*. Por ejemplo, si la *gap* a  $B = 0$  es del orden de  $\sim 50$  meV, un campo de apenas  $B \sim 0.1\text{--}0.2$  T podría inducir que el nivel de Landau  $n = 0$  ( $E = 0$ ) incorpore al primer estado de conducción, cerrando la *gap*. Este efecto está reportado por Zarenia et al. (2011) y Potasz et al. (2010), quienes hallaron que el flujo magnético necesario para colapsar el *gap* hexagonal es pequeño comparado con el triangular (en el triángulo el *gap* se reduce más lentamente, requiriendo un flujo mayor para anularse). Físicamente, en el hexágono *zigzag* los estados de borde presentes no bloquean la caída de los estados de conducción hacia  $E_F$ , mientras que en el triángulo *zigzag* la abundancia de modos de borde en  $E = 0$  debe ser sobrepasada gradualmente. Así, en la Figura 6b se espera que, incluso a campos moderados, casi no haya *gap* y el espectro adopte rápidamente la apariencia de niveles de Landau (ya desde  $B$  relativamente bajo). Para campos muy intensos, nuevamente todos los QDs —independiente de forma o borde— convergen al espectro de Landau del grafeno (Neto et al., 2009), de modo que las diferencias entre hexágono y triángulo se desvanecen en el límite de alto campo.

Las geometrías con borde *zigzag* exhiben una rica física en campos magnéticos: los estados de borde planos a  $E \approx 0$  (especialmente en el triángulo) introducen transiciones adicionales al reorganizarse en niveles de Landau. El campo magnético produce cruces permitidos cuando un estado extendido no interactúa con un modo de borde, y anticruces cuando sí lo hace (por mezcla de simetrías); esto proporciona una firma experimental de la presencia de determinados estados de borde y su composición de subred (ya que sólo mezclan fuertemente aquellos que comparten subred y simetría). Además, el acoplamiento lateral en combinación con  $B$  puede dar lugar a efec-

tos de *apagado selectivo* de interacciones: por ejemplo, dos estados de borde en distintos puntos podrían permanecer desacoplados hasta que un cierto campo los ponga en resonancia energética y con la fase adecuada para tunelarse, momento en el cual se observaría un anticruce repentino. Dichos detalles demuestran cómo el campo magnético puede usarse como una herramienta fina para modular las interacciones electrónicas en moléculas de GQDs.

## 6. Conclusiones

En este trabajo se examinó exhaustivamente la formación de moléculas artificiales formadas por puntos cuánticos de grafeno acoplados lateralmente, abordando tanto los estados electrónicos individuales como los efectos de la geometría y de campos externos. Los cálculos y simulaciones realizadas muestran claramente que cada sistema confinado exhibe firmas electrónicas características de sus bordes: por ejemplo, los puntos cuánticos triangulares con bordes zigzag presentan conjuntos de estados degenerados cercanos a la energía de Dirac, como se había predicho teóricamente. Asimismo, se identificaron estados ligados y antienlazados resultantes del acoplamiento, evidenciando la analogía con las moléculas artificiales en semiconductores convencionales. En todos los nanodispositivos analizados se observó un acoplamiento lateral significativo entre puntos cuánticos: la variación de la distancia entre puntos modifica claramente la separación de niveles electrónicos, generando formación de orbitales moleculares simétricos y antisimétricos análogos a los modelos reportados en la literatura.

Además, se comprobó que incluso la aplicación de campos magnéticos externos débiles altera el espectro de energía del sistema de manera consistente con la física relativista de los portadores en grafeno. La inclusión de un campo magnético perpendicular produjo, tal como indica el modelo de Dirac aplicado al confinamiento, una reorganización de los niveles electrónicos (por ejemplo, apertura de brechas y reordenamiento de degeneraciones), sin requerir aproximaciones no justificadas. Estos resultados validan la formulación teórica empleada y sientan las bases para futuros trabajos que incorporen efectos adicionales (por ejemplo, interacciones electrón-electrón o

tensiones de la red) dentro de modelos más complejos.

En conjunto, los hallazgos destacan el papel decisivo del acoplamiento lateral entre puntos cuánticos de grafeno. El acoplamiento observado se comporta de forma análoga al grado de acople entre puntos cuánticos convencionales, confirmando que la aproximación de molécula artificial es válida para estos sistemas. Este efecto de acoplamiento conduce a espectros moleculares ricos en estructura y podría ser aprovechado para ingeniería de estados cuánticos. En particular, se reconoce que los puntos cuánticos acoplados son candidatos prometedores para aplicaciones en dispositivos cuánticos basados en grafeno; por ejemplo, la implementación de qubits en arreglos de QDs acoplados se ha propuesto en el contexto general de computación cuántica.

## 7. Congresos y publicaciones

El desarrollo de esta investigación no solamente permitió alcanzar de manera satisfactoria los objetivos planteados en torno al estudio de puntos cuánticos de grafeno, sino que también permitió la socialización de resultados en escenarios académicos, así como la preparación de material para la publicación de un artículo científico que prontamente será sometido a revisión por pares en la revista *European Physical Journal B*.

Los avances del proyecto fueron socializados a la comunidad científica en diferentes congresos de talla nacional e internacional, los cuales son:

- **32nd International Materials Research Congress:** Presentación en póster titulada “*MOLECULAR STATES OF LATERALLY COUPLED GRAPHENE QUANTUM DOTS*”, en la que se expusieron los resultados preliminares sobre el acoplamiento electrónico en QDs de distintas geometrías.
- **XXX Congreso Nacional de Física 2025:** Exposición de los resultados relacionados con estados moleculares, el efecto de un campo magnético en las curvas de energía y su impacto en cruces y anticruces.

En resumen, la publicación próxima derivada de este proyecto, junto con las exposiciones realizadas en congresos, permitió validar y contrastar los resultados obtenidos frente a la comunidad académica. Estas instancias confirmaron la solidez del estudio ante expertos, quienes destacaron la pertinencia del método empleado y sus posibles aplicaciones en el diseño de dispositivos

cuánticos basados en grafeno. Con ello, se demuestra la relevancia del trabajo y su potencial para servir como base en futuros estudios orientados a la fabricación de nanodispositivos.

### Referencias Bibliográficas

- Bahamon, D., Pereira, A., and Schulz, P. (2009). Inner and outer edge states in graphene rings: A numerical investigation. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 79(12):125414.
- Bayer, M., Hawrylak, P., Hinzer, K., Fafard, S., Korkusinski, M., Wasilewski, Z., Stern, O., and Forchel, A. (2001). Coupling and entangling of quantum states in quantum dot molecules. *Science*, 291(5503):451–453.
- Choi, S.-H. (2017). Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(10):103002.
- Fernández-Rossier, J. and Palacios, J. J. (2007). Magnetism in graphene nanoislands. *Physical Review Letters*, 99(17):177204.
- Fu, Z.-Q., Zhang, Y., Qiao, J.-B., Ma, D.-L., Liu, H., Guo, Z.-H., Wei, Y.-C., Hu, J.-Y., Xiao, Q., Mao, X.-R., et al. (2018). Spatial confinement, magnetic localization, and their interactions on massless dirac fermions. *Physical Review B*, 98(24):241401.
- Fujita, M., Wakabayashi, K., Nakada, K., and Kusakabe, K. (1996). Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923.
- Grujić, M., Zarenia, M., Chaves, A., Tadić, M., Farias, G., and Peeters, F. (2011). Electronic and

- optical properties of a circular graphene quantum dot in a magnetic field: Influence of the boundary conditions. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 84(20):205441.
- Güçlü, A. D., Potasz, P., and Hawrylak, P. (2013). Zero-energy states of graphene triangular quantum dots in a magnetic field. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 88(15):155429.
- Hosseini, M., Hassanabadi, H., and Hassanabadi, S. (2019). Solutions of the dirac-weyl equation in graphene under magnetic fields in the cartesian coordinate system. *The European Physical Journal Plus*, 134:1–6.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58.
- Itzykson, C. and Zuber, J.-B. (2006). *Quantum field theory*. Courier Corporation.
- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (2013). *Quantum mechanics: non-relativistic theory*, volume 3. Elsevier.
- Loss, D. and DiVincenzo, D. P. (1998). Quantum computation with quantum dots. *Physical Review A*, 57(1):120.
- Luttinger, J. (1951). The effect of a magnetic field on electrons in a periodic potential. *Physical Review*, 84(4):814.
- Mao, Y., Ren, H.-Y., Zhou, X.-F., Sheng, H., Xiao, Y.-H., Zhuang, Y.-C., Ren, Y.-N., He, L., and Sun, Q.-F. (2025). Orbital hybridization in graphene-based artificial atoms. *Nature*, pages 1–6.

- Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S. (1996). Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24):17954.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., and Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065):197–200.
- Novoselov, K. S., Jiang, Z.-f., Zhang, Y.-s., Morozov, S., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J., Boebinger, G., Kim, P., and Geim, A. K. (2007). Room-temperature quantum hall effect in graphene. *science*, 315(5817):1379–1379.
- Ominato, Y. and Koshino, M. (2013). Orbital magnetism of graphene flakes. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(11):115433.
- Partoens, B. and Peeters, F. (2006). From graphene to graphite: Electronic structure around the k point. *Physical Review B*, 74(7):075404.
- Peierls, R. (1933). Zur theorie des diamagnetismus von leitungselektronen. *Zeitschrift für Physik*, 80(11):763–791.
- Peres, N., Castro Neto, A., and Guinea, F. (2006). Dirac fermion confinement in graphene. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(24):241403.

Potasz, P., Güçlü, A., and Hawrylak, P. (2010). Zero-energy states in triangular and trapezoidal graphene structures. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(3):033403.

Potasz, P., Güçlü, A., Wójs, A., and Hawrylak, P. (2012). Electronic properties of gated triangular graphene quantum dots: Magnetism, correlations, and geometrical effects. *Physical Review B*, 85(7):075431.

Rozhkov, A. and Nori, F. (2010a). Exact wave functions for an electron on a graphene triangular quantum dot. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(15):155401.

Rozhkov, A. V. and Nori, F. (2010b). Exact wave functions for an electron on a graphene triangular quantum dot. *Phys. Rev. B*, 81:155401.

Slater, J. C. and Koster, G. F. (1954). Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524.

Tarucha, S., Austing, D., Honda, T., Van der Hage, R., and Kouwenhoven, L. P. (1996). Shell filling and spin effects in a few electron quantum dot. *Physical Review Letters*, 77(17):3613.

Tudorovskiy, T., Reijnders, K., and Katsnelson, M. I. (2012). Chiral tunneling in single-layer and bilayer graphene. *Physica Scripta*, 2012(T146):014010.

Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical review*, 71(9):622.

Zarenia, M., Chaves, A., Farias, G., and Peeters, F. (2011). Energy levels of triangular and hexa-

gonal graphene quantum dots: a comparative study between the tight-binding and dirac equation approach. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 84(24):245403.

Zhang, Z., Chang, K., and Peeters, F. (2008). Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 77(23):235411.

Zhou, X.-F., Zhuang, Y.-C., Zhang, M.-H., Sheng, H., Sun, Q.-F., and He, L. (2024). Relativistic artificial molecule of two coupled graphene quantum dots at tunable distances. *Nature Communications*, 15(1):8786.

### Apéndice A. Aproximación continua y diagrama de Hofstadter

En energías cercanas al nivel de Fermi el grafeno tiene un comportamiento dispersivo de forma lineal, lo que genera que los fermiones en esa región se muevan con velocidades relativistas del orden de  $v_F \approx 10^6 [m/s]$ . Debido a esto el comportamiento de los fermiones puede representarse bajo la ecuación de Dirac<sup>1</sup> como:

$$v_F [\vec{\sigma} \cdot p] \varphi(r) = E\varphi(r). \quad (12)$$

Bajo la acción de un campo magnético, el término de momentum tiene una contribución dada por el vector potencial magnético y la ecuación (12) queda de la forma:

$$v_F [\vec{\sigma} \cdot (-i\nabla + e\mathbf{A}/c)] \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Usando el gauge de Landau  $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$  la solución solución de la función de onda tiene la forma  $\varphi(x, y) = e^{iky} \phi(x)$  e introduciendo esta solución en (13):

$$v_F \begin{bmatrix} 0 & \partial_x - k + Bex/c \\ -\partial_y - k + Bex/c & 0 \end{bmatrix} = E\phi(x), \quad (14)$$

y puede reescribirse como:

---

<sup>1</sup> El valor de  $\hbar$  toma el valor de 1 para comodidad de notación.

$$\omega_c \begin{bmatrix} 0 & O \\ O^\dagger & 0 \end{bmatrix} \phi(\xi) = E\phi(\xi), \quad (15)$$

o de forma equivalente como

$$(O\sigma^+ + O^\dagger\sigma^-)\phi = \frac{2E}{\omega_c}\phi \quad (16)$$

donde  $\sigma^\pm = \sigma_x \pm i\sigma_y$ , y las nuevas variables adimensionales son:

$$\omega_c = \sqrt{2} \frac{v_F}{\ell_B}, \quad (17)$$

$$\xi = \frac{y}{\ell_B} - \ell_B k, \quad (18)$$

donde  $\ell_B = \sqrt{\frac{h}{eB}}$  es la longitud magnética. Los operadores del oscilador armónico unidimensional son:

$$O = \frac{1}{\sqrt{2}}(\partial_\xi + \xi), \quad (19)$$

$$O^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\partial_\xi + \xi), \quad (20)$$

y obedecen la relación de conmutación canónica:

$$[O, O^\dagger] = 1.$$

Estas ecuaciones permiten ver que la solución admite estados de energía cero, por lo que todas las soluciones permitidas se construyen desde este estado. Su energía está dada por<sup>2</sup>:

$$E_n = \text{sgn}(n) \frac{\sqrt{3}at}{2\ell_B} \sqrt{2|n|}. \quad (21)$$

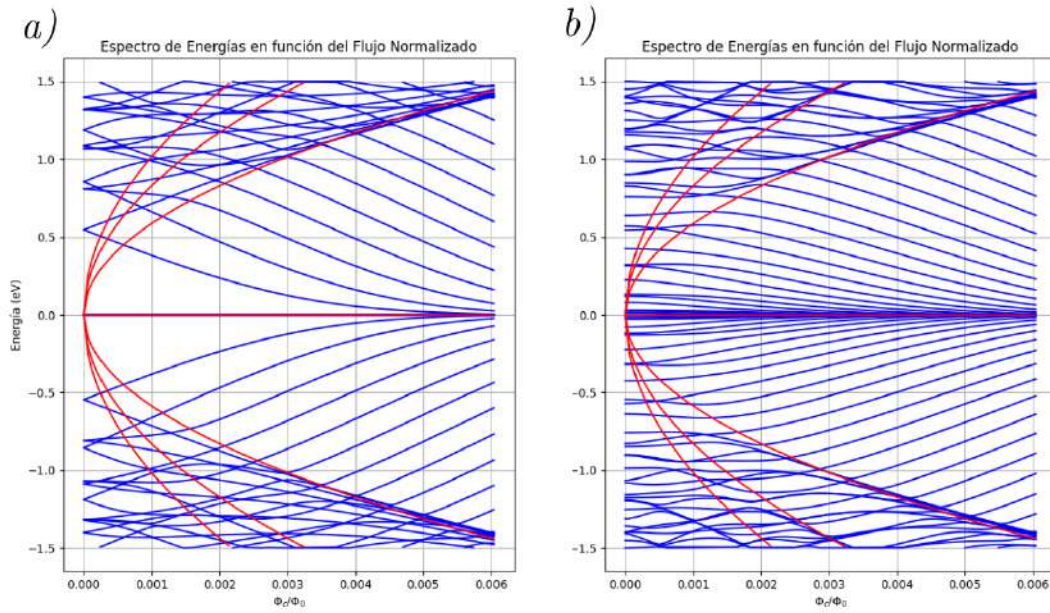
Escrita de otra forma la ecuación (21) (Zarenia et al., 2011), evidencia que los niveles de Landau obedecen  $E_n = \text{sgn}(n)\hbar v_F \sqrt{2|n|}/\ell_B$ , lo que implica una dependencia  $\propto \sqrt{B}$  propia de fermiones de Dirac (Neto et al., 2009).

Para el caso de puntos cuánticos de grafeno, los estados electrónicos se aproximan a los niveles de Landau a medida que el flujo magnético crece, como se observa en los diagramas de Hofstadter en las figuras 18, donde se muestran los espectros de energía para geometrías hexagonal y triangular con bordes zigzag y una longitud de borde de 5 nanómetros para ambas configuraciones.

Las líneas rojas son los niveles de Landau predichos teóricamente y las líneas azules los

---

<sup>2</sup> Para ver el desarrollo matemático completo, consultar (Neto et al., 2009).



*Figura 18.* Diagrama de Hofdstater de energía en función del flujo magnético normalizado para bordes zigzag con a) geometría triangular y b) geometría hexagonal.

niveles energéticos que presentan los puntos cuánticos de grafeno. Esto permite confirmar y corroborar la veracidad del modelo utilizado a lo largo del trabajo de investigación.

**Apéndice B. Breve mención del régimen cercano al nivel de Fermi**

En las proximidades del nivel de Fermi, —rango en el que emergen las propiedades únicas de transporte electrónico y el comportamiento relativista de los fermiones de Dirac—, la naturaleza cuasi-relativista de los portadores dificulta el confinamiento electrostático, en particular para incidencias cercanas a la normal debido a el efecto Klein. Al aumentar la separación entre los puntos cuánticos, surgen estados de interferencia de alta intensidad que se manifiestan como picos pronunciados en el espectro energético. Esto ocurre porque el coeficiente de transmisión de un electrón para atravesar una barrera —en este caso, para transitar de un punto cuántico a otro— está dado por la expresión (Neto et al., 2009):

$$T(\Phi) = \frac{\cos^2 \Phi}{1 - \cos^2(Dq_x) \sin^2 \Phi} \quad (22)$$

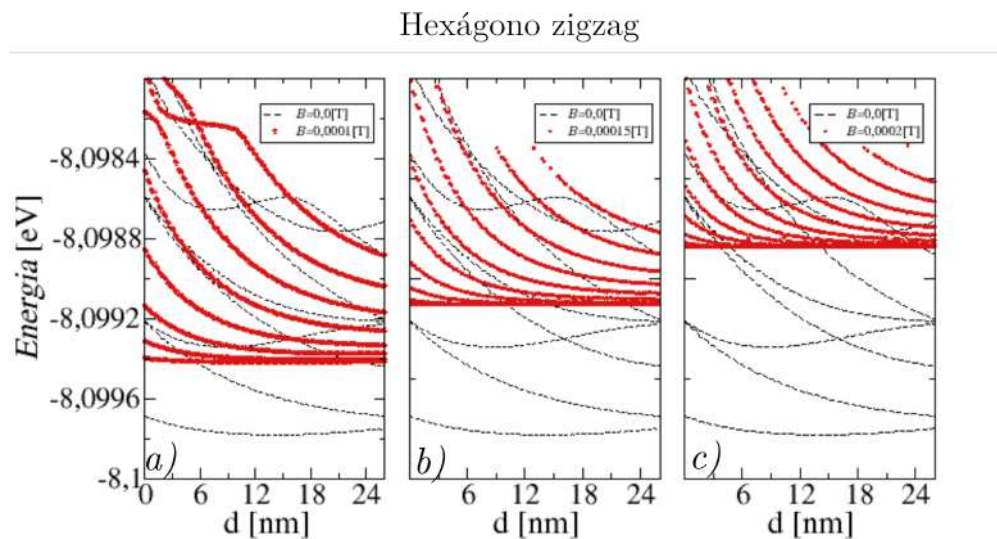
Debido a esta dependencia, cambios mínimos en la energía o en la distancia de separación entre los GQD's provocan variaciones abruptas en el coeficiente de transmisión, imposibilitando así un confinamiento estable mediante una molécula cuántica de grafeno (GQM). Como consecuencia, se presentan fenómenos característicos del régimen relativista, como el *Zitterbewegung*, que corresponde a oscilaciones rápidas de la función de onda en el marco de la ecuación de Dirac (Itzykson and Zuber, 2006). La localización de un paquete de onda, de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg, genera una incerteza en el momento lineal que se traduce a su vez en una incertidumbre en la energía de la partícula.

Si bien diversos estudios han propuesto potenciales electrostáticos capaces de lograr un

confinamiento parcial de electrones (Peres et al., 2006), este efecto relativista permanece como una limitación inherente del sistema. En el presente trabajo no se consideran potenciales externos; el confinamiento es exclusivamente determinado por el tipo de borde y la geometría global del sistema. No obstante, resulta fundamental tener en cuenta este efecto para justificar la exclusión de la zona energética próxima al nivel de Fermi en el análisis realizado.

**Apéndice C. Geometrías hexagonales y triangulares bajo campo magnético**

La aplicación de un campo magnético perpendicular al plano de crecimiento de las moléculas artificiales formadas por puntos cuánticos de grafeno (GQD's) reorganiza el espectro hacia los niveles de Landau, con  $|E_n|$  que crecen como  $\sqrt{B}$  para  $n \neq 0$  y un nivel  $n = 0$  situado en  $E = 0$ . En primer lugar, se observa el desdoblamiento (*splitting*) de los niveles electrónicos, un efecto característico asociado a la formación y reorganización de los estados en torno a los niveles de Landau (Fu et al., 2018). Este fenómeno, que se intensifica a medida que aumenta la magnitud del campo, es análogo al comportamiento típico de sistemas bidimensionales bajo campos magnéticos, en los cuales los estados ligados se cuantizan en energías discretas.



*Figura 19.* Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's hexagonales con borde zigzag. Se presentan tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0001$  T, b)  $B = 0,00015$  T y c)  $B = 0,0002$  T, junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para comparación.

Hexágono armchair

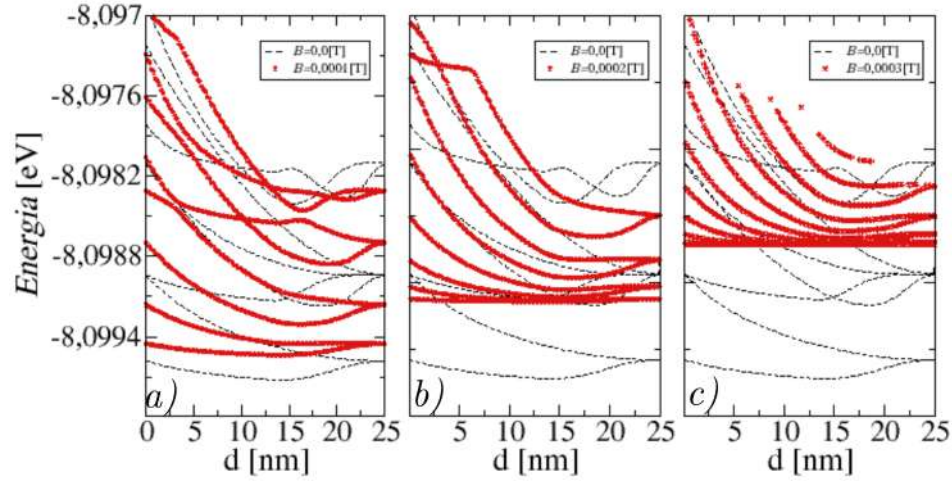


Figura 20. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's hexagonales con borde armchair. Se incluyen tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,0001$  T, b)  $B = 0,0002$  T y c)  $B = 0,0003$  T, además del caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) como referencia.

Triángulo zigzag

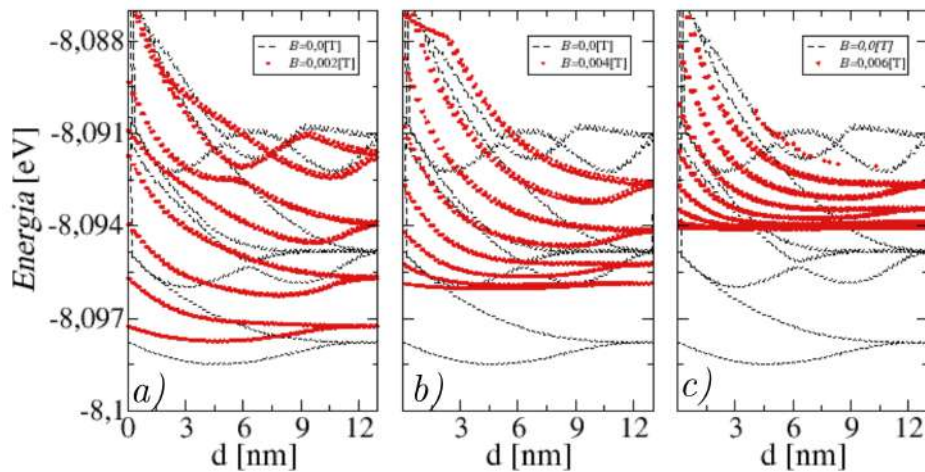


Figura 21. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's triangulares con borde zigzag. Se muestran tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,002$  T, b)  $B = 0,004$  T y c)  $B = 0,006$  T, junto con el caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) para comparación.

## Triángulo armchair

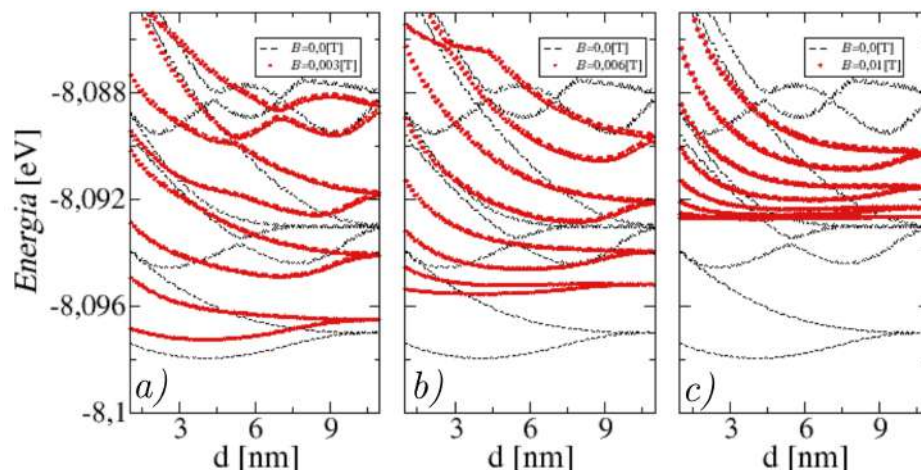


Figura 22. Curvas de energía en función de la distancia de separación entre centros para una GQM compuesta por dos GQD's triangulares con borde armchair. Se presentan tres valores de campo magnético (líneas rojas): a)  $B = 0,003$  T, b)  $B = 0,006$  T y c)  $B = 0,01$  T, además del caso sin campo magnético (líneas negras punteadas) como referencia.

Adicionalmente, el campo magnético desplaza los niveles energéticos hacia valores más altos, tendencia que puede interpretarse como una atracción hacia el nivel de energía cero en presencia de cuantización magnética. Este desplazamiento se acompaña de un corrimiento horizontal hacia la izquierda en las curvas de energía en función de la distancia de separación de centros, como se aprecia en las Figuras 19–22. Este corrimiento modifica la posición relativa de las intersecciones entre niveles, provocando un reordenamiento general del espectro que cambia tanto el orden como la aparición de (anti)-cruces, convirtiendo a  $B$  en un parámetro de sintonía capaz de modular estos comportamientos físicos.

Un efecto especialmente relevante de esta reorganización espectral es la aparición anticipada de (anti)-cruces en regiones donde, en ausencia de campo, no se observaban interacciones

significativas entre estados. Esto indica que el campo magnético no solo modifica la estructura energética global, sino que también altera las condiciones de acoplamiento entre estados localizados y extendidos, favoreciendo la mezcla de funciones de onda y, en consecuencia, afectando la naturaleza de los estados ligados.

El aumento progresivo de  $B$  intensifica el *splitting* y desplaza la mayoría de los niveles hacia energías más altas, aproximándolos al eje de referencia  $E = 0$ , los niveles de Landau cumplen  $E_n = \text{sgn}(n)\hbar v_F \sqrt{2|n|}/\ell_B$ , de modo que  $|E_n|$  aumenta con  $B$  (excepto  $n = 0$  fijo en 0). Estos niveles, en contraste con los QD's formados por semiconductores tradicionales, siguen la dependencia  $E \approx \sqrt{B}$ , y se manifiesta gráficamente como un conjunto de ramas de energía que se abren en forma de abanico (*fanning*) a medida que  $B$  aumenta partiendo desde el nivel  $n = 0$ . Este comportamiento refleja la reorganización natural del espectro bajo confinamiento magnético, como se aprecia en las figuras del Capítulo 4 y en el acercamiento mostrado en la Figura 11, donde las curvas energéticas se elevan sistemáticamente al incrementar el campo aplicado, y los niveles energéticos inicialmente confinados a  $B = 0$  evolucionan hacia los niveles de Landau de una lámina de grafeno infinita. Esta relación no equiespaciada de los niveles energéticos es una firma del comportamiento cuasi-relativista de los portadores en el grafeno.

El desplazamiento hacia la izquierda de las intersecciones energéticas observadas en ausencia de campo indica que, para un mismo valor de separación, los niveles se modifican más rápidamente en presencia de  $B$ , implicando una reducción efectiva del acoplamiento electrónico. Como consecuencia, aparecen anti-cruces en regiones del espectro donde previamente no se evi-

denciaban, revelando un reordenamiento que afecta las condiciones de resonancia y la simetría de los orbitales híbridos.

En síntesis, el campo magnético actúa simultáneamente como un mecanismo de cuantización y como un modulador del acoplamiento electrónico, permitiendo desplazar y reorganizar los estados energéticos en función de la separación entre GQD's. Esto abre la posibilidad de controlar de manera precisa la formación de orbitales híbridos y el patrón de cruces y anti-cruces mediante un parámetro externo, lo cual resulta especialmente relevante para el diseño de dispositivos cuánticos basados en grafeno, donde el control magnético de los estados electrónicos podría emplearse en aplicaciones de procesamiento cuántico y nanotecnología avanzada (Choi, 2017).