



Propiedades Electrónicas de Nanoestructuras:  
Estudio Teórico-Experimental de Nanoestructuras de  
Carbono con Paladio como Catalizador  
y  
Propiedades Magnéticas de Cúmulos Binarios de  $Co - Rh$ .

Trabajo de Tesis como parte de los requisitos  
para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
(Física)

PRESENTA:

C. a Dr. Milton de Jesús Muñoz Navia

Instituto de Física  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Septiembre de 2004

# Agradecimientos

Agradezco a mis Padres por su amor y total apoyo a todas mis decisiones.  
Sea éste un homenaje póstumo para ti<sup>†</sup>.

---

Es para mí un placer agradecer al Dr. Jesús Dorantes Dávila y al Dr. Humberto Terrones Maldonado por proponerme este tema de tesis así como por guiarme hasta su terminación. Su soporte y conocimientos fueron y serán de mucha ayuda.

Vaya un cordial agradecimiento a los Drs. José Luis Arauz Lara, Pedro Villaseñor González y Magdaleno Medina Noyola por su siempre abierta disposición para discutir cualesquier problema científico.

Agradezco también, a los Drs. Ricardo Guirado López y Juan Martín Montejano por los fructíferos diálogos sobre estructura electrónica y estructuras geométricas.

Agradezco al M.C José Luis Ricardo Chávez por su amistad y las largas charlas científicas sobre nanoestructuras.

Agradezco a la hoy Dra. Nicole Grobert, quien en su época de estudiante en la Universidad de *SUSSEX* me enseñó los trucos de la técnica de pirólisis.

Al Dr. Mauricio Terrones Maldonado por las discusiones sobre este trabajo así como su apoyo técnico, muchas gracias.

Agradezco a Ing. Juan Carlos Sánchez Leaños, M.C. Jesús Rentería Arriaga y Lic. José Limón Castillo por su amistad y eficaz soporte como encargados del Centro de Cómputo del Instituto de Física.

## AGRADECIMIENTOS

Reconozco al Intituto de Física “Manuel Sandoval Vallarta” por las facilidades que me brindó para alcanzar esta meta, de igual forma, reconozco el valor de la enseñanza de sus profesores. La disponibilidad del Dr. Elías Pérez para usar su laboratorio y equipo es muy agradecida.

*Last, but not least.* Mi más sincero agradecimiento por su amistad a: Jesús, Hector, Conchis, Juan, Marco, Félix, Gustavo, Jorge, Enrique, Ismael, Rubén, Don Toribio, Mónica, Lulú, Araceli, Saito, Luis, Andrés, Chema, Trejo, en fin, a todos y cada uno de mis compañeros del Instituto, un abrazo.

Al Dr Barbahan (Miguel Alvarado) por permitirme conocer la gestación y primicia de algunos de sus cuentos. *Rayos Joe!, volví a agarrar la maldita bazooka al revés.*

A mi editora en jefe, por su invaluable ayuda y consejos acerca de la redacción y ortografía del presente trabajo de tesis.

Finalmente, este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo económico del **CONACyT** a través de la beca-credito con registro # 122232. También reconozco y agradezco el apoyo del IMP a través del proyecto **FIES-98-101-I** y al FAI (Convenio **CO2-FAI-11-23.84**).

DEDICADA:

A mi esposa Tania,  
por su amor, apoyo y comprensión  
que siempre me ha mostrado.

Pero no amo tus pies  
sino porque anduvieron  
sobre la tierra y sobre  
el viento y sobre el agua,  
hasta que me encontraron.

**P. Neruda**

## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudian las propiedades electrónicas de 2 sistemas relevantes del campo de las nanoestructuras: Nanoestructuras de carbono y cúmulos binarios de metales  $3d$  y  $4d$ . Sistemáticamente analizamos experimentalmente las propiedades catalíticas del paladio en las nanoestructuras de carbono. Utilizando la técnica de pirólisis, en una atmósfera de argón sobre compuestos orgánicos de paladio, caracterizamos la morfología de las nanoestructuras de carbono generadas tomando como variable la temperatura del experimento. Entre  $850^{\circ}\text{C}$  y  $1050^{\circ}\text{C}$  se obtuvieron una gran cantidad de nanofibras cónicas de carbono ( $5 - 70$  nm OD;  $< 5\mu\text{m}$  de longitud). En las puntas de las fibras se observan partículas de paladio en forma de diamante (forma poligonal), éstas son responsables de la formación de conos de grafito apilados (abiertos, en forma de pantalla de lámpara, o cerrados) que constituyen las nanofibras. Proponemos un modelo de crecimiento para las nanofibras involucrando la posibilidad de conos abiertos con distintas helicidades. Los ángulos ( $30^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ , y  $70^{\circ}$ ) observados en las puntas de los conos, prohibidos por el modelo de cono cerrado, son explicados en términos de los conos abiertos. La presencia de estos sitios abiertos (enlaces sueltos) abre la posibilidad de utilizar estas fibras en importantes aplicaciones, como la fabricación de emisores de electrones, componentes para almacenamiento de gases entre otros. Analizamos la coalescencia de los conos en la fibras a través de un tratamiento térmico.

Para tener un mejor panorama en la dirección de los emisores de electrones, realizamos un estudio teórico sistemático de las propiedades electrónicas de algunas estructuras cónicas de carbono, abiertas y cerradas, con diferentes simetrías. Utilizando un método de espacio real con un Hamiltoniano de amarre fuerte en la aproximación restringida de Hartree-Fock, las propiedades electrónicas se expresan en términos de la densidad de estados, la cual se obtiene a través de la función de Green utilizando el método de recursión. Se encontró que las estructuras cónicas consideradas presentan un comportamiento metálico o semi-metálico, además de inducir una concentración de carga mayor en el extremo angosto respecto al más ancho, este comportamiento refleja el “efecto punta” de la electrostática. La simetría de los bordes abiertos afecta de manera significativa los estados ocupados en el nivel de fermi, favoreciendo una mayor ocupación los sitios con simetría (local) “arm-chair”. También, la distribución electrónica en los sitios (local) “zig-zag”

se ve afectada al cambiar la helicidad del cono, no así los “arm-chair”. Cuando los conos están cerrados, observamos una redistribución de la carga con respecto a la curvatura local, teniendo una concentración mayor los anillos con curvatura positiva. La forma de la punta (distribución de los anillos con curvatura positiva, negativa o ambas) en los conos juegan un papel importante en las propiedades electrónicas. Discutimos los efectos del tamaño y de la coalescencia en los conos el espectro electrónico.

Las propiedades magnéticas de nanopartículas de  $Co_N Rh_M$  son estudiadas teóricamente de manera sistemática. El momento magnético total  $2\langle S \rangle + \langle L \rangle$  del estado base, momento magnético por átomo de cobalto  $\mu_{NC_o}$  y la energía de anisotropía magnética son calculadas mediante un método de espacio real en la aproximación no restringida de Hartree-Fock incluyendo las correcciones relativistas al Hamiltoniano. El comportamiento magnético experimentalmente observado de estos cúmulos binarios es explicado a través de un análisis local de la dependencia de propiedades magnéticas con respecto a la estructura, concentración de cobalto y la fase química de los cúmulos. Nuestros resultados muestran que cúmulos con un núcleo de rodio que tengan una razón superficie/volumen grande y un mezclado de cobalto-rodio en la interfaz es el arreglo químico más favorable. Los momentos magnéticos locales de espín y orbital inducidos en los átomos de rodio de la interfaz y los momentos orbitales en los átomos de cobalto juegan un papel crucial en la interpretación del experimento. Los resultados para la razón  $\frac{\langle L \rangle}{2\langle S \rangle}(Rh)$  están en excelente acuerdo con el experimento. La energía de anisotropía magnética  $EAM$  como función la concentración de cobalto  $x_{Co}$  en los cúmulos de  $Co_N Rh_M$  presenta comportamientos importantes y en algunos casos crece  $\approx 100\%$  con respecto a la de  $Co_N$  puro.

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Generalidades</b>	<b>9</b>
2.1	Estructura de los nanotubos de carbono . . . . .	10
2.2	Síntesis de los nanotubos de carbono . . . . .	14
<b>I</b>	<b>Experimental</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Pirólisis con precursores que contienen paladio</b>	<b>17</b>
3.1	Introducción . . . . .	17
3.2	Motivación . . . . .	18
3.2.1	Encapsulamiento de materiales en nanoestructuras de carbono	19
3.2.2	Propiedades del paladio en cúmulos y superficies . . . . .	20
3.3	El método de pirólisis . . . . .	23
3.3.1	Dispositivo experimental . . . . .	25
3.3.2	Detalles técnicos de los experimentos . . . . .	27
3.3.3	Mecanismos de crecimiento: Fibras de carbono por pirólisis .	29
<b>II</b>	<b>Teoría</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>Estructura Electrónica</b>	<b>33</b>
4.1	Motivación . . . . .	33
4.2	Términos en el Hamiltoniano . . . . .	35
4.3	Aproximación de Hartree-Fock . . . . .	37
4.4	Parámetros del Hamiltoniano . . . . .	38
4.4.1	Determinación de los parámetros de las integrales de salto .	39
4.4.2	Integrales de Coulomb . . . . .	43

4.4.3	Parámetros del traslape de las funciones de onda . . . . .	44
4.4.4	Parámetros del potencial de Born-Mayer . . . . .	44
4.5	Distribución de carga . . . . .	45
4.5.1	Enfoque local . . . . .	45
4.5.2	Autoconsistencia en el cálculo . . . . .	46
4.6	Estabilidad de las estructuras . . . . .	47
4.7	Propiedades magnéticas en nanoestructuras: Hamiltoniano relativista	48
<b>III Resultados, Conclusiones y Perspectivas</b>		<b>53</b>
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>55</b>
5.1	Análisis de los resultados experimentales . . . . .	55
5.2	Efectos del tratamiento térmico en las muestras . . . . .	67
5.3	Análisis de los resultados teóricos . . . . .	71
5.3.1	Motivación . . . . .	71
5.3.2	Conos abiertos . . . . .	76
5.3.3	Efectos de simetría en los bordes abiertos . . . . .	80
5.3.4	Conos cerrados ( <i>IPR</i> ) . . . . .	85
5.3.5	Conos cerrados con anillos heptagonales y pentagonales . . .	90
5.3.6	Efectos de tamaño en los nanoconos . . . . .	96
5.3.7	Dos conos coalescidos . . . . .	98
5.4	Propiedades magnéticas de cúmulos binarios de <i>Co-Rh</i> . . . . .	103
5.4.1	Motivación . . . . .	103
5.4.2	Momentos magnéticos orbital y de espín . . . . .	106
5.4.3	Energía de Anisotropía Magnética . . . . .	117
<b>6</b>	<b>Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>120</b>
6.1	Conclusiones . . . . .	120
6.2	Perspectivas . . . . .	124
<b>IV Apéndices</b>		<b>126</b>
<b>A</b>	<b>Métodos Experimentales usados para la Caracterización</b>	<b>127</b>



A.1	Introducción . . . . .	127
A.2	Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	128
A.3	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	129
<b>B</b>	<b>Método de recursión</b>	<b>131</b>
<b>C</b>	<b>Teoría Funcional de la Densidad</b>	<b>135</b>
C.1	Introducción . . . . .	135
C.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	136
C.3	Gas Homogéneo y la Corrección de Dirac . . . . .	139
C.4	Correcciones de Gradiente . . . . .	143
<b>D</b>	<b>Tabla de Observaciones en Microscopio Electrónico de Transmisión</b>	<b>145</b>
D.1	Tabla de observación con el acetil-acetonato de paladio . . . . .	145
D.2	Tabla de observación con el acetato de paladio . . . . .	152
D.3	Tabla de observación con el Dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio	154
	<b>Bibliografía</b>	<b>156</b>

# Índice de Figuras

2.1	Vector quiral . . . . .	11
2.2	Ilustración de un Fullerenos y nanotubos . . . . .	12
3.1	Ilustración del aparato de pirólisis . . . . .	26
3.2	Mecanismo de crecimiento <b>I</b> . . . . .	29
3.3	Mecanismo de crecimiento <b>II</b> . . . . .	30
4.1	“Hopping” entre dos orbitales tipo <i>s</i> . . . . .	41
4.2	“Hopping” entre un orbital tipo <i>s</i> y uno tipo <i>p</i> . . . . .	42
4.3	“Hopping” entre dos orbitales tipo <i>p</i> . . . . .	42
5.1	Estructuras principales en la pirólisis de paladio . . . . .	57
5.2	Nanofibras cónicas de carbono . . . . .	58
5.3	Micrografías de las NFC. Compuesto II, 1050-850 . . . . .	60
5.4	Micrografías de las NFC. Compuesto II, 1050-850 . . . . .	61
5.5	Micrografías de las NFC. Compuesto II, 1050-850 . . . . .	62
5.6	Varios tipos de conos grafiticos abiertos . . . . .	64
5.7	Modelo de crecimiento para la nanofibras con paladio . . . . .	66
5.8	Micrografías de los Conos Coalescidos . . . . .	69
5.9	Figura esquemática de una nano-fibra. . . . .	72
5.10	Comparación de nuestro método. . . . .	75
5.11	Modelos de conos de carbono abiertos. . . . .	77
5.12	<i>LDOS</i> de cono abierto <b>I</b> . . . . .	78
5.13	Conos abiertos <b>II</b> . . . . .	79
5.14	Efectos de la simetría local . . . . .	81
5.15	Efectos de la helicidad en bordes abiertos de la punta: Caso “zig-zag” . . . . .	83
5.16	Efectos de la helicidad en bordes abiertos de la punta: Ambos casos . . . . .	84
5.17	Modelos de conos de carbono cerrados en la punta <b>I</b> . . . . .	86
5.18	<i>LDOS</i> del cono cerrado con pentágonos: Forma <b>I</b> . . . . .	88

5.19 *LDOS* del cono cerrado con pentágonos:Forma II . . . . . 89

5.20 Modelos de conos de carbono cerrados en la punta **II**. . . . . 91

5.21 *LDOS* del cono cerrado con pentágonos y heptágonos . . . . . 92

5.22 Comportamiento de los bordes abiertos en la base: abiertos y cerrados 94

5.23 Comportamiento de los bordes abiertos en la base: abiertos y cerrados 95

5.24 Efectos del tamaño en el comportamiento electrónico . . . . . 97

5.25 Modelos de dos conos coalescidos. . . . . 99

5.26 *LDOS* de dos conos coalescidos. . . . . 101

5.27 Momento magnético total de un cúmulo de 43 átomos . . . . . 107

5.28 Ilustración de las geometrías consideradas para los cúmulos . . . . . 108

5.29 Momentos magnéticos locales: orbital, espín y total para un cúmulo  
*FCC* esférico de  $N + M = 321$  átomos. . . . . 113

5.30 Momento magnético total de un cúmulo de 489 átomos octaédrico . 116

5.31 Momento magnético total y orbital de un cúmulo de 43 átomos . . . 117

5.32 Energía de anisotropía magnética en *meV* en cúmulos de  $Co_MRh_N$   
 con 79, 85 y 87 átomos como función de la concentración de cobalto  
 $x_{Co}$  . . . . . 119

D.1 Estructuras en la pirólisis del prec. **I** . . . . . 150

D.2 Estructuras en la pirólisis del prec. **I** . . . . . 151

D.3 Estructuras en la pirólisis del prec. **II** . . . . . 153

D.4 Estructuras en la pirólisis del prec. **III** . . . . . 155

# Índice de Tablas

5.1	Parámetros utilizados para las propiedades electrónicas . . . . .	73
5.2	Ejemplo de la ocupación de los orbitales atómicos . . . . .	81
5.3	Ángulos en conos con sólo pentágonos . . . . .	86
5.4	Parámetros utilizados para las propiedades magnéticas . . . . .	105
5.5	Propiedades magnéticas de cúmulos de $Co_NRh_M$ ( $N + M \leq 87$ átomos). . . . .	109
5.6	Propiedades magnéticas de cúmulos de $Co_NRh_M$ ( $321 \leq N + M \leq 489$ átomos). . . . .	112
5.7	Energía de anisotropía magneto-cristalina local $\Delta E_{xz}(j) = E_x(j) - E_z(j)$ por átomo del cúmulo $FCC$ esférico de $N = 43$ átomos teniendo un núcleo de $Co_{19}$ o de $Rh_{19}$ (en $meV$ ). . . . .	118
D.1	Tabla de notas en el <i>TEM</i> Prec. <b>I</b> . . . . .	145
D.2	Tabla de notas en el <i>TEM</i> Prec. <b>II</b> . . . . .	152
D.3	Tabla de notas en el <i>TEM</i> Prec. <b>III</b> . . . . .	154

# Capítulo 1

## Introducción

*“Each piece, or part, of the whole nature is always merely an **approximation** to the complete truth, or the complete truth so far as we know it. In fact, everything we know is only some kind of approximation, because we know that we do not know all the laws as yet. Therefore, things must be learned only to be unlearned again, or, more likely, to be corrected.”*

- Richard P. Feynman, Lectures on Physics. -

Aproximadamente durante la década de los setentas y principios de los ochentas, la mayor parte del género de ciencia ficción versaba sobre el dominio de las grandes distancias . . . los viajes intergalácticos. En la realidad, el desarrollo de la ciencia y la tecnología se enfocó en la dirección contraria, hacia las escalas más pequeñas. En 1959, Richard P. Feynman apuntaba: *“There’s a plenty of room at the bottom”* señalando los *per se* interesantísimos comportamientos físicos y químicos que se presentan entre las escalas de micras y nanómetros [1]. Es común utilizar el prefijo *nano* en palabras como ciencia y tecnología para referirse a estudio o desarrollo de sistemas que se encuentran en la escala de  $10^{-9}$  metros. En la actualidad el interés en tales escalas tiene varias motivaciones, se ha observado que sistemas compuestos de uno o varios materiales poseén propiedades distintas cuando son reducidos en tamaño, por ejemplo cúmulos de algún material pueden ser magnéticos cuando el bulto del mismo material no lo es. Más aún, pequeños defectos (cúmulos, granos, etc.) pueden cambiar las propiedades de su anfitrión, o viceversa. A estas escalas, uno se encuentra con fenómenos extraordinarios como auto-ensamblaje, transporte balístico, transformaciones mecánicas y estructurales que pueden ejecutarse en la escala de femto-segundos, etc.

El término de nanotecnología<sup>1</sup> se le atribuye en 1971 a un estudiante de ingeniería genética en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, K. Eric Drexler. En esa época, Drexler concibió la idea de construir máquinas y materiales utilizando los

---

<sup>1</sup>Usado como descripción a la visión de Feynman en su plática **“There’s a plenty of room at the bottom”** y a las tecnologías que ésta implica

átomos como “ladrillos” básicos, del mismo modo que la materia viva se construye a partir del *ADN* [2]. Es precisamente en sistemas biológicos como material genético, membranas, enzimas y otros componentes celulares donde la naturaleza ha demostrado el éxito de la nanotecnología. De hecho, es posible conseguir múltiples ejemplos de organismos cuya forma, función y evolución es gobernada por las interacciones de estructuras a escalas nanométricas.

En otro tipo de sistemas, como estructuras (*i.e.* cúmulos, películas delgadas, estructuras multicapas, tubulares, etc.) de carbono, silicio, óxidos metálicos y otros materiales inorgánicos se ha llevado a cabo un amplio estudio de sus propiedades físico-químicas para el diseño y desarrollo de dispositivos electrónicos, magnéticos y ópticos o simplemente para alguna reacción de absorción específica. En la industria de microelectrónica, el tamaño de los dispositivos se reduce rápidamente y ahora son de uso común. Se pueden fabricar las piezas mecánicas y electrónicas con una precisión de décimas de micras. Un ejemplo muy claro es el anuncio de la división de dispositivos para almacenamiento de **TOSHIBA**<sup>TM</sup>, donde señalan que aproximadamente en el verano de este año, lanzarán al mercado un disco duro cuyo tamaño es parecido al de una estampilla de correo con una capacidad de almacenamiento de entre 2 y 4 gigabytes.

Además de todo esto, uno de los detonantes para la nanotecnología fue el descubrimiento de la molécula de carbono con 60 átomos  $C_{60}$  [3] y sus parientes cercanos los nanotubos de carbono [4]. Sobre la capacidad del carbono de formar diversas nanoestructuras, sus propiedades y posibles aplicaciones, discutiremos y haremos referencia a lo largo del presente trabajo de tesis. Por el momento, nos remitiremos a algunos aspectos técnicos y prácticos sobre las opciones que para una aplicación tangible, han sido considerados los nanotubos de carbono [5]. Básicamente hay dos tipos de nanotubos de carbono, estos tienen una alta perfección estructural: Nanotubos con una sola capa (*SWNT* por sus siglas en inglés); consisten en una sola hoja de grafito fusionada sobre sí misma para formar un tubo cilíndrico, estos pueden ser metálicos o semiconductores, dependiendo de su radio y helicidad. Nanotubos de carbono con varias capas (*MWNT* por sus siglas en inglés); que consisten en un arreglo de nanotubos de una sola capa que están concéntricamente anidados como los anillos en el tronco de un árbol. Las propiedades electrónicas

de nanotubos perfectos (discutidas en la sección 2.1) de varias capas son similares a las de los de una sola capa, esto debido a que la interacción entre las paredes de los nanotubos de varias capas es debil<sup>2</sup>. Con una estructura electrónica casi unidimensional, el transporte electrónico en los nanotubos de una y varias capas ocurre en forma balística (*i.e.* sin dispersión). Aunque a temperaturas muy bajas ( $\leq 5^{\circ}\text{K}$ ), también se ha observado superconductividad en los nanotubos. Son muy duros y excepcionalmente resistentes, su módulo de Young es  $\approx 1.2$  TPa.

Todas estas propiedades, y otras, han hecho que se considere a los nanotubos de carbono como potenciales candidatos para aplicaciones incluyendo:

→ **Compuestos de nanotubos de carbono**

La primer aplicación comercial a mayor escala de los *MWNT*, es su uso como conductores de electricidad en compuestos poliméricos. Dependiendo de la matriz polimérica, con una concentración de 5% se han obtenido conductividades desde  $0.01 \frac{S}{cm}$  hasta  $0.1 \frac{S}{cm}$  [5]. La baja concentración y la morfología de los nanotubos de carbono en estos compuestos, permite evitar o disminuir la degradación de otros aspectos como el de sus propiedades mecánicas. Sus usos principalmente, se han enfocado en aplicaciones para la industria automotriz y electrónica, por ejemplo en disipadores de carga estática para filtros y líneas de combustible [6].

→ **Dispositivos electroquímicos**

Los racimos de nanotubos de carbono poseen un área superficial porosa muy grande la cual es electroquímicamente accesible y combinado con sus propiedades electrónicas y mecánicas, los hace un material atractivo para usarse como electrodos en dispositivos como baterías de litio [7].

→ **Dispositivos de emisión de campo**

Gran parte de la investigación realizada en instituciones académicas e industriales, está enfocada principalmente al uso de los nanotubos de carbono (de una y varias capas) como fuentes para emisión de campo (electrones) en dispositivos de pantalla plana [8], lámparas [9], fusibles para redes de comunicación [10] y fuentes de rayos X [11]. Entre los avances más signi-

---

<sup>2</sup>Típicamente la distancia entre capas es de  $\sim 3.4$  Å.

ficativos se encuentran los prototipos de la compañía *Samsung*, incluyendo su pantalla de 9 pulgadas [8]. Existen diversas ventajas sobre las pantallas de cristal líquido, por ejemplo, menor consumo de voltaje, mayor contraste, mayor campo visual, entre otras.

→ **Dispositivos electrónicos nanométricos**

Todos los métodos que en la actualidad se utilizan para producir los nanotubos de carbono, carecen de control en el tipo de nanotubos que se obtiene (características geométricas), es común obtener gran cantidad de impurezas (dependiendo de la técnica, son en mayor o menor medida) por ejemplo, carbono amorfo, partículas metálicas recubiertas de carbono, etc. Este tipo de impurezas pueden ser removidas “*a posteriori*” con tratamientos térmicos y químicos. Sin embargo, para usar los nanotubos en dispositivos electrónicos es necesario separar, de la mezcla entre nanotubos semiconductores y conductores presentes en una misma muestra, aquellos con las características electrónicas deseadas. Recientemente se han propuesto diversas rutas para ello, por ejemplo, es posible destruir selectivamente, los nanotubos conductores por medio de un calentamiento eléctrico [12], dejando solamente a los nanotubos semiconductores necesarios para realizar un transistor. También se ha propuesto utilizar sistemas biológicos como el *ADN*, con el cual, adherido a la superficie del nanotubo o envolviéndolo, es posible identificar las propiedades electrónicas del mismo, ayudando también a su deposición entre los contactos [13]. Este tipo de selección también puede llevarse a cabo mediante una funcionalización química [14]. Más aún, con una red (malla cuadrada) de nanotubos de carbono, se ha podido obtener una memoria *RAM*, demostrando un avance significativo hacia las computadoras moleculares [15].

→ **Puntas de exploración y sensores**

Actualmente la compañía *Daiken Chemical Company, Ltd.* ofrece en el mercado puntas de exploración para los microscopios de barrido (*SPM*, por sus siglas en inglés) compuestas por nanotubos de carbono. La forma cilíndrica y el radio pequeño de los nanotubos, dan como resultado una mayor resolución en la mediciones de profundidad. Por la misma naturaleza de los nanotubos de carbono, robustez mecánica y fácil deformación, aumenta la vida media



de las puntas de exploración en los microscopios, además de permitir repetidas exploraciones (*i.e.* en modo de contacto) sin dañar muestras suaves, por ejemplo biológicas.

La capacidad de usar nanotubos de carbono como sensores químicos o de flujo empieza a ser una realidad, como lo demuestra el reciente trabajo de S. Ghosh *et al.* [16], donde observan un voltaje inducido al hacer pasar un flujo de líquido polar a través de una manojo de nanotubos de una sola capa.

Son muchos y diversos los campos de investigación donde se han considerado los nanotubos de carbono para su investigación, a pesar de ello, también son muchas las interrogantes que los rodean. Preguntas fundamentales como su forma de crecimiento, condiciones para tener tal o cual arreglo geométrico (diámetro y helicidad), etc. o preguntas prácticas por ejemplo, la forma geométrica local idónea para su uso como emisores de electrones, o la controversia que existe sobre la alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono esperan aún ser contestadas.

Por otro lado, el magnetismo es de las áreas más antiguas de la ciencia y por ende como humanidad hemos gozado de sus beneficios. Las consecuencias del magnetismo y los materiales magnéticos en la sociedad son enormes, varían desde la tecnología en dispositivos de almacenamiento (*i.e.* discos duros, cabezas magnéticas de lectura y escritura) hasta los componentes más básicos de motores y transformadores usados para la generación y aplicación de energía eléctrica. Los Fenicios utilizaron la magnetita para la brújula y desde entonces el uso de materiales magnéticos ha ido incrementando su grado de sofisticación, pero a pesar de ello, aún quedan sin resolver muchas preguntas básicas acerca de las propiedades e interacciones físicas a nivel microscópico. Más aún, el acceso a sistemas nanoscópicos de materiales magnéticos ha aumentado este interés [17]. La habilidad desarrollada en el campo de los semiconductores para crecer películas delgadas desde el nivel atómico hasta crecer nanoestructuras epitaxiales o heteroepitaxiales se ha aplicado en nanoestructuras magnéticas. En analogía con los materiales semiconductores, estructuras magnéticas complejas como cúmulos [18] y alambres [19] depositados sobre distintas geometrías, arreglos verticales de alambres [20], películas delgadas,

multicapas, estructuras en sandwich, etc. poseen propiedades funcionales importantes a varias escalas (desde nivel atómico hasta microscópico). Fenómenos como la magneto-resistencia gigante, acoplamiento oscilatorio entre capas, aumento de los momentos magnéticos al reducir el tamaño, cambios en la dirección de magnetización, absorción de microondas etc. están presentes en estos sistemas. Recientemente han surgido sistemas híbridos donde se combinan las propiedades de los semiconductores con las de sistemas magnéticos para ampliar las funciones de un simple transistor utilizando la información del espín de los electrones creando la llamada *spintronics* (electrónica basada en espín) o magneto-electrónica [24]. Es decir, en un circuito eléctrico ordinario el espín de los electrones están orientados al azar y no tienen ningún efecto en el flujo de corriente. Por el contrario, la idea de la magneto-electrónica es crear corrientes polarizadas en espín para controlar el flujo de corriente. Otro ejemplo muy motivante para el estudio de sistemas magnéticos es su uso en sistemas biológicos. De hecho, en la literatura se puede encontrar el uso de alambres o partículas magnéticas para manipular células u otros sistemas biológicos [21–23].

En general, la complejidad que se enfrenta en el estudio de materiales magnéticos está íntimamente ligada al acoplamiento entre los grados de libertad electrónicos y estructurales. Las consecuencias del acoplamiento entre el espín, carga y grados de libertad en la red en sistemas magnéticos están presentes en sistemas orgánicos e inorgánicos. Es evidente que la interacción electrón-electrón cambia con la composición. Así pues, se observaría un comportamiento magnético distinto en una aleación binaria de elementos  $3d$  [*i.e.* invar ( $Fe - Ni$ )] a una con elementos  $3d$  y  $4d$  (*e.g.*  $Co - Pd$ ) por ejemplo. En este contexto, se podrían formar sistemas en aleación que combinen las características magnéticas de sus componentes. Por ejemplo, un sistema que tenga una magnetización de saturación grande (definida por el momento magnético de estado base) y una dirección de la magnetización estable (controlada por la energía de anisotropía magnética) sería útil en dispositivos de grabado magnético de alta densidad. Estas características las podríamos encontrar combinando un metal ferromagnético  $3d$  junto con un metal que tenga un acoplamiento espín-órbita grande además de contribuir a la magnetización. En general, metales  $4d$  y  $5d$  son buenos candidatos para esta última característica. En

particular, estudiar cúmulos binarios formados por estos elementos es un problema muy interesante debido a que existen preguntas como: ¿cuál es la influencia de la reducción del tamaño? ¿las propiedades magnéticas del cúmulo binario son una simple superposición de las propiedades de sus componentes? ¿cuál es el papel que juega la estructura del cúmulo? entre otras.

El presente trabajo de tesis se centra en el estudio de las propiedades electrónicas de sistemas representativos de las nanoestructuras discutidas anteriormente. En el primer caso, realizaremos un estudio teórico y experimental de las nanoestructuras de carbono producidas con el método de pirólisis utilizando paladio como catalizador. Para el segundo caso, caracterizaremos las propiedades magnéticas de cúmulos binarios de  $Co_NRh_M$  con el fin de explicar su comportamiento magnético experimental reportado recientemente en la literatura. La tesis se organiza en tres partes:

**Parte I** Experimental (Capítulo 3).

Exponemos la motivación de usar el paladio como precursor para nanoestructuras de carbono. Describimos la técnica experimental de pirólisis además de señalar los pasos técnicos que se siguieron al momento de llevar a cabo los experimentos. Finalmente discutimos dos mecanismos propuestos para el crecimiento de filamentos de carbono, estos nos servirán como base y sustento para explicar el crecimiento de las nanofibras de carbono obtenidas en nuestros experimentos.

**Parte II** Teoría (Capítulo 4).

A lo largo de este capítulo describiremos: los términos electrónicos considerados en el Hamiltoniano de amarre fuerte, la aproximación de Hartree-Fock, parámetros y la forma de obtener la densidad local de estados electrónicos, en forma autoconsistente de los nanoconos de carbono que forman a las nanofibras obtenidas a partir de los experimentos. También, abordaremos como es que se corrige este Hamiltoniano para calcular las propiedades magnéticas en nanoestructuras.

**Parte III** Resultados, Conclusiones y Perspectivas.

En el capítulo 5 se presentan los resultados en forma global del presente trabajo de tesis. De la parte experimental se destaca la capacidad del paladio para catalizar nanoestructuras de carbono, en especial nanofibras. Estas nanofibras poseen una estructura interna formada por conos apilados, los cuales crecen a partir de una partícula triangular (cónica) de paladio que permanece en la punta de la nanofibra. Para explicar el crecimiento de estas nanofibras, proponemos un modelo donde los nanoconos de carbono pueden o no permanecer abiertos. Hablaremos del efecto del tratamiento térmico en estas nanofibras. A partir de estos resultados, analizamos en forma sistemática las propiedades electrónicas de los nanoconos de carbono cuando están abiertos o cerrados en la punta. Discutimos como se modifica el espectro electrónico local cuando están abiertos o cerrados con respecto a: la simetría en la punta, presencia de pentágonos, heptágonos, y sus distintas distribuciones, efectos de tamaño en los nanoconos, y finalmente cuando están coalescidos dos nanoconos. Las propiedades magnéticas (momentos magnéticos de espín, orbital y total, así como la energía de anisotropía magnética) de los cúmulos binarios de  $Co_NRh_M$  y su dependencia con respecto a la concentración de átomos de cobalto, estructura, forma de la aleación serán discutidas al final de este capítulo. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

## Capítulo 2

# Generalidades

Un átomo aislado de carbono tiene una configuración electrónica de  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Para formar una molécula diatómica de carbono (*e.g.* acetileno) uno de los electrones  $2s$  es promovido a la capa  $2p$  para formar un enlace covalente. La pérdida en energía al realizar esta promoción es compensada por la ganancia en estabilidad con la formación del enlace covalente. Además, con esta promoción los orbitales  $2s$  y  $2p$  están hibridizados en una de las tres formas posibles.

En el grafito, uno de los electrones  $2s$  se hibridiza con dos de los  $2p$  para formar tres orbitales  $sp^2$  en el plano con un ángulo de  $120^\circ$  entre ellos, el orbital restante  $p_z$  está en una configuración tal que forma un ángulo de  $90^\circ$  con respecto al plano. Así pues, en una hoja de grafito (grafeno) los átomos de carbono forman anillos hexagonales como los de un panal de abejas (Fig.2.1). Los orbitales  $sp^2$  forman enlaces fuertes (llamados en la literatura como  $\sigma$ ) entre los átomos de carbono de los planos del grafito, mientras los orbitales  $p_z$ , o  $\pi$ , tienen una interacción débil (tipo van der Waals) entre los planos de grafito. El traslape entre los orbitales  $\pi$  de átomos vecinos en un plano dado, dan al grafito su relativa alta conductividad eléctrica.

En el diamante, cada átomo de carbono está unido a cuatro vecinos en una estructura tetrahedral. Aquí el tipo de enlace es  $sp^3$  y es el resultado de la mezcla de un electrón del orbital  $2s$  con los tres de los  $2p$ . El diamante es menos estable que el grafito, se puede convertir en grafito a una temperatura de  $1700^\circ\text{C}$  a presiones normales. En el carbono amorfo cuando hay un enlace tipo  $sp^3$  entre los átomos de carbono, se puede transformar en carbono grafitico (con enlaces  $sp^2$ ) a altas temperaturas.

En la molécula de  $C_{60}$ , que se muestra en la figura [2.2 (a)], los átomos de carbono

están unidos en un arreglo icosaedral truncado<sup>1</sup> formado por veinte hexágonos y doce pentágonos. Cada uno de los átomos de carbono en el  $C_{60}$  está unido a tres vecinos, teniendo esencialmente enlaces tipo  $sp^2$ , aunque debido a la curvatura de la molécula, se piensa que existe una pequeña cantidad de hibridación tipo  $sp^3$ . El enlace en las nanopartículas de carbono y los nanotubos es principalmente del tipo  $sp^2$ , aunque una vez más, debe existir algo de  $sp^3$  en la regiones donde la curvatura es grande.

## 2.1 Estructura de los nanotubos de carbono

Para poder caracterizar los nanotubos de carbono, es muy importante conocer la geometría (el arreglo de los átomos en el material) ya que ésta determina sus propiedades mecánicas y electrónicas. Para explicar la helicidad de los nanotubos nos referiremos a la nomenclatura establecida por Dresselhaus *et al.* [25, 26].

La forma más simple de especificar la estructura de un tubo individual es en términos de un vector, el cual nombramos  $\tilde{\mathbf{C}}$ , que une dos puntos equivalentes en una hoja de grafito (grafeno). El cilindro, que conforma el nanotubo, se produce al enrollar el grafito de tal forma que los dos puntos extremos del vector se superpongan. Debido a la simetría de la red hexagonal, muchos de los cilindros formados de esta forma serán equivalentes. Para definir sólo una vez cada tubo, nos restringimos a definir el vector  $\tilde{\mathbf{C}}$  dentro de  $\frac{1}{12}$  de la hoja de grafito. En la figura (2.1) se muestra una pequeña parte de esta hoja de grafito donde cada punto de la red está definido por un par de enteros  $(n, m)$  que representan una estructura tubular posible.

Entonces el vector  $\tilde{\mathbf{C}}$  puede ser expresado como:

$$\tilde{\mathbf{C}} = n\tilde{\mathbf{a}}_1 + m\tilde{\mathbf{a}}_2 \quad (2.1)$$

donde  $\tilde{\mathbf{a}}_1$  y  $\tilde{\mathbf{a}}_2$  son los vectores base de la hoja de grafito y  $n \geq m$ . Con el módulo de este vector se puede obtener el diámetro del tubo formado con el par de índices  $(n, m)$ .

---

<sup>1</sup>estrictamente hablando, no es un icosaedro truncado regular. Las distancias de enlace entre los carbonos no son exactamente iguales. La distancia de enlace entre átomos de carbono que forman los pentágonos es  $\sim 0.06$  Å mayor que la de los hexágonos.

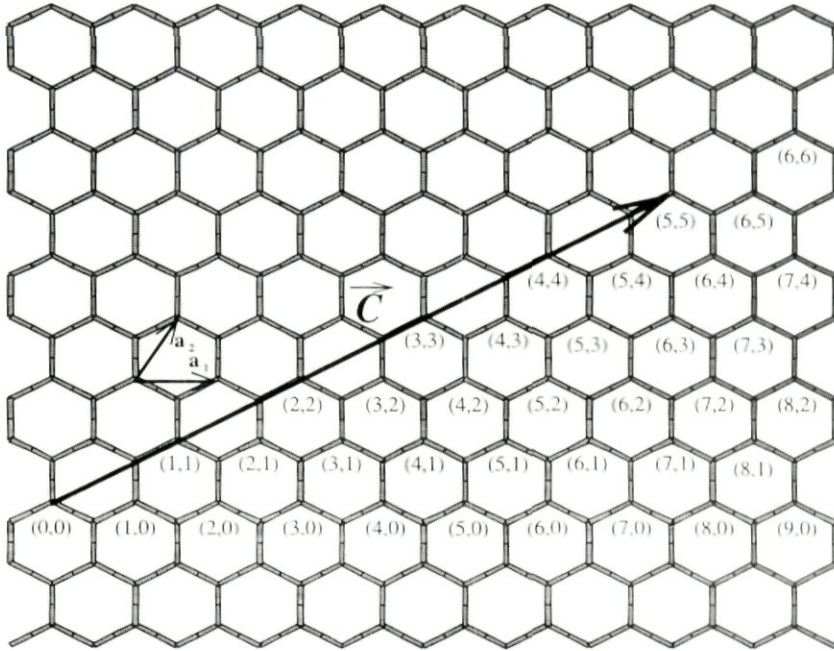


Figura 2.1: Hoja de grafeno donde se indican los índices  $(n, m)$  de los átomos referidos a los vectores base  $\tilde{\mathbf{a}}_1$  y  $\tilde{\mathbf{a}}_2$ . Como ejemplo, se muestra el vector  $\tilde{\mathbf{C}}$  de un tubo *armchair* (ver texto) con índices  $(5, 5)$ .

Los vectores base en el grafeno están referidos a un sistema cartesiano de coordenadas  $(x, y)$  de la forma siguiente:

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{3}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{j} \right) a_{cc}$$

$$\mathbf{a}_2 = \left( \frac{3}{2}\hat{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{j} \right) a_{cc}$$

$a_{cc}$  es la distancia de primeros vecinos  $C-C$  ( $a_{cc} = 1.42\text{\AA}$  para el grafito y generalmente se usa el valor de  $a_{cc} = 1.44\text{\AA}$  para los nanotubos).

Entonces el diámetro del tubo estará dado por:

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{cc}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}. \quad (2.2)$$

De la figura (2.1), es evidente que si  $m = 0$  todos los tubos tendrán una helicidad tipo *zig-zag*, mientras que si  $n = m$  serán tipo *armchair*<sup>2</sup>. Entre ambos existe una diferencia de  $30^\circ$ . Estos dos tipos de helicidad son especiales, ambos tienen la propiedad de ser aquirales, es decir uno puede emparejar exactamente su imagen especular (ver (5, 5) y (9, 0) en la parte (b) de la figura (2.2)). Para el caso general de que  $n \neq m$  los tubos son quirales.

Si agregamos átomos de carbono en cualquiera de los extremos de un tubo y estos

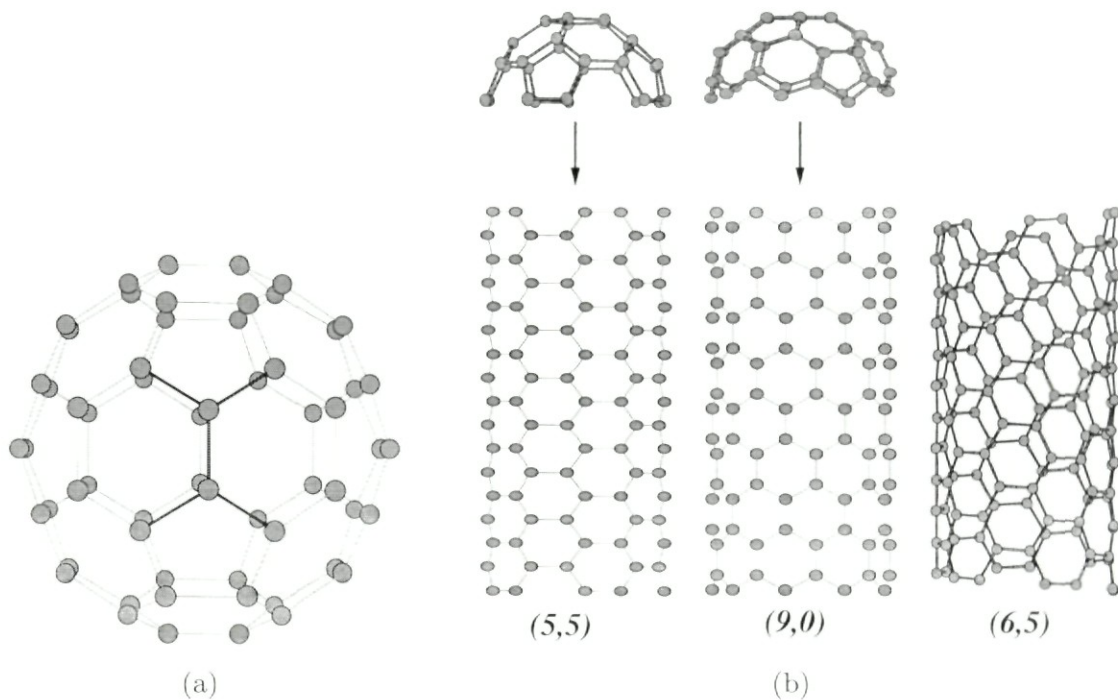


Figura 2.2: Dos tipos de nanoestructuras de carbono. (a) corresponde a un fullereno ( $C_{60}$ ), en (b) se muestran tres tipos de nanotubos con diferentes índices  $(m, n)$  (indicados al pie de la figura). Los nanotubos (5, 5) -armchair- y (9, 0) -zigzag-, pueden ser cerrados con la mitad de un  $C_{60}$ .

forman anillos pentagonales y hexagonales lograremos cerrar el tubo. En general para un tubo definido por sus índices  $(n, m)$  habrá muchas formas de cerrarlo. La

<sup>2</sup>**armchair**: los enlaces entre hexágonos son perpendiculares al eje que pasa a lo largo del nanotubo. **zig-zag**: los enlaces entre hexágonos son paralelos al eje que pasa a lo largo del nanotubo; Ver la figura 2.2.



más estable es aquella que maximiza la distancia entre los pentágonos, al hacer esto se disminuye la curvatura local y el estrés, dando como consecuencia una ganancia en la estabilidad de la estructura. A este hecho se le conoce como regla del pentágono aislado (*IPR* por sus siglas en inglés) [27,28]. En la figura (2.2) se muestra la molécula de  $C_{60}$  y tres tubos con diferente helicidad. Para los tubos cuyos índices son  $(5,5)$  y  $(9,0)$  (*armchair* y *zig-zag* respectivamente) se da un ejemplo de como podrían ser cerrados. Para este caso los nanotubos son cerrados con la mitad de un fullereno, para el *armchair* se debe cortar normal al eje de simetría cinco del fullereno y normal al eje de simetría tres para el *zig-zag*.

En la literatura se puede encontrar mediciones experimentales y predicciones teóricas acerca del comportamiento electrónico de los nanotubos y los fullerenos [25,29–31]. Estudios teóricos [32–34] predicen que los nanotubos de carbono se comportan ya sea como conductores unidimensionales o semiconductores, dependiendo de la estructura del nanotubo (radio y helicidad). Como mencionamos en la sección 2.1, los nanotubos de carbono están caracterizados por el par de índices  $(n, m)$  (Figuras 2.1 y (b) 2.2). Dresselhaus *et al.* [31] demostraron que la condición de metalicidad ocurre cuando se cumple la relación  $n - m = 3q$ , donde  $m$ ,  $n$  y  $q$  son enteros. Entonces, un tercio de los nanotubos son metálicos y las otras dos terceras partes son semiconductores.

A modo de ejemplo, mencionamos que los nanotubos de carbono con helicidad tipo *armchair* son metálicos, los que tienen helicidad tipo *zig-zag* son metálicos cuando  $n$  es divisible entre tres y semiconductores para los otros casos.

Recientemente, mediciones directas de la estructura y de la densidad de estados en forma simultánea (por medio del *Scanning Tunneling Microscopy*) de nanotubos de una sola capa [35] corroboran estas predicciones.

Como se ve, las propiedades electrónicas de estos sistemas dependen en forma significativa de su entorno local y simetría. En el ejemplo anterior sólo mencionamos las características principales de sistemas compuestos por una sola especie (el carbono), sin embargo, éstas se verán afectadas drásticamente cuando se encuentren presentes (dopaje) otros elementos.

## 2.2 Síntesis de los nanotubos de carbono

Existen distintos métodos para sintetizar los nanotubos (de una y varias capas), se puede utilizar [30]: arco eléctrico, vaporización por laser a un blanco de grafito, electrólisis, pirólisis y deposición química de vapores. Aunque las dos últimas son muy parecidas. El método de arco eléctrico es muy similar al que produce fullerenos, con excepción de las presiones a las que se trabaja, que son mayores (alrededor de 500 torr), y que en lugar de encontrar los tubos en el hollín que se forma en la paredes de la cámara, se encuentran en el depósito interior de la barra de grafito que hace la función del cátodo. Con este método se pueden producir nanotubos muy gráficos (muy ordenados y con pocos defectos) debido a las altas temperaturas que se producen durante el arco (alrededor de  $3600^{\circ}\text{C}$ ). Con esta técnica, en presencia de cobalto o níquel y mezclas de níquel e itrio, se pueden producir racimos de nanotubos de una sola capa. El método de vaporización por laser consiste en hacer incidir un laser de alta potencia en un blanco de grafito, el cual se encuentra en un horno a  $1200^{\circ}\text{C}$ . La condensación del material generado por el laser es la responsable de la formación de los nanotubos. Una vez más, con cobalto o níquel se forman racimos de nanotubos de una sola capa. En el método de arco eléctrico se usan como electrodos dos barras de grafito inmersos en una sal (por ejemplo, cloruro de litio) a  $600^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de argón. Dependiendo de las condiciones, entre un 20% y 30% del material de carbono consiste en nanotubos. Respecto al método de pirólisis, lo discutiremos en el capítulo 3 sección 3.3.

# Parte I

## Experimental

**“Si todo lo demás falla, por favor intente leyendo este manual”**

Nota en el manual de un controlador de temperatura

Control Division, **DWYER** Instruments Inc.

y en el Manual del L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

## Capítulo 3

# Pirólisis con precursores que contienen paladio

En este capítulo daremos una breve descripción de las nanoestructuras de carbono, de la motivación de usar paladio como catalizador en nanoestructuras y los elementos necesarios para entender la técnica de pirólisis. Además, para justificar sus ventajas, compararemos la técnica de pirólisis con otras utilizadas para la obtención de nanoestructuras de carbono. Describiremos dos mecanismos propuestos para el crecimiento de fibras de carbono a partir de una partícula catalizadora, esto con el fin de dar soporte al crecimiento de nuestras estructuras. Con respecto a las nanoestructuras de carbono, haremos un especial énfasis en las nomenclaturas adoptadas para describir y/o enumerar propiedades o tipos de estructuras en éstas.

### 3.1 Introducción

El estudio de materiales nanoestructurados ha tenido un gran desarrollo en la década pasada. Después del descubrimiento de los fullerenos [3] y su producción en cantidades macroscópicas [36,37], nuevas nanoestructuras de carbono han sido identificadas. En estas nanoestructuras aparte de los anillos hexagonales, están presentes anillos pentagonales, heptagonales y en ocasiones anillos nonagonales. Así pues, han sido identificados nanotubos [4] (de una y de varias capas), cebollas gráficas [38,39], toroides [40], cápsulas [41] y conos [42–44]. Todas estas nanoestructuras han sido objeto de estudio teórico y experimental desde diversos puntos de vista. Las propiedades observadas y/o predichas dan lugar a una posible aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos [29].

En la actualidad una gran variedad de técnicas experimentales son usadas para la obtención de nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, para el crecimiento

de los nanotubos, técnicas como pirólisis, arco eléctrico, vaporización por laser, electrólisis y la deposición térmica de vapor químico han sido eficientes para su producción [30]. Las diferencias principales entre estos métodos son la temperatura (a la cual se lleva a cabo el experimento), el uso de sustratos o de partículas metálicas y el tipo de gas noble con el que se forma la atmósfera inerte. De estas variables depende el tipo de morfología y la calidad deseada de las muestras. Este tema se abordará un poco más a fondo en la sección 3.3.

A pesar de los diferentes métodos, aún falta mucho para tener una producción controlada de estas nanoestructuras. Para su entendimiento desde el punto de vista fundamental, es esencial conocer y controlar la forma de crecimiento, longitud, diámetro y cristalinidad.

## 3.2 Motivación

Los dispositivos electrónicos en la escala de micras y nanómetros son de gran interés para la tecnología actual. El tamaño de estos en las nuevas computadoras portátiles y teléfonos celulares son un buen ejemplo. En el tema que nos atañe, nanoestructuras de carbono, se puede hablar de las propiedades de los nanotubos como [25, 30, 31]:

- Dependiendo de su helicidad y diámetro [45, 46], pueden ser conductores o semiconductores. Podemos tener en un mismo tubo ambas propiedades introduciendo defectos a los anillos hexagonales del grafito (pentágonos, heptágonos).
- Nanoalambres, tubos de carbono con algún metal en su interior, la cubierta de carbono aísla al metal de la oxidación.
- Son muy flexibles y muy resistentes, mediciones de sus propiedades mecánicas revelan un módulo de Young de 1.28 TPa [47].

### 3.2.1 Encapsulamiento de materiales en nanoestructuras de carbono

Cuando los nanotubos y las estructuras fullerénicas de carbono salieron a la luz, fue natural intentar encapsular materiales en el hueco formado dentro de éstas. Principalmente dos formas distintas fueron probadas: una de ellas involucra técnicas químicas y es aplicada a materiales que son relativamente frágiles incluyendo moléculas biológicas (ver sección 5.6 de la referencia [30]). Ésta básicamente consiste en que: una vez que se tienen los nanotubos de carbono, estos son abiertos con un tratamiento mediante una solución de ácido nítrico o calentándolos en presencia de oxígeno para después introducir por medio de capilaridad, un material fundido o una sal de éste. La otra, está encaminada a producir el encapsulamiento y los tubos al mismo tiempo de su formación. Involucra un experimento tipo arco-eléctrico [36] en la forma habitual, pero con la diferencia de que una de las barras de grafito (la que corresponde al ánodo) es taladrada para agregar el material que se desea encapsular. Generalmente esta técnica parece favorecer la formación de nanopartículas llenas, más que la formación de nanotubos (aunque estos también han sido observados) y sólo es aplicable a los elementos que puedan sobrevivir a las condiciones extremas del arco-eléctrico ( $3600^{\circ}C$ ). Con esta técnica, los estudios más detallados han sido reportados por el grupo de Y. Saito [48–53] y por el grupo de S. Seraphin [54–56]. Seraphin *et al.* concluyeron que los materiales estudiados podían ser agrupados en cuatro categorías:

- Elementos que son encapsulados en forma de su carburo ( $B, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Mo$ ).
- Elementos que no son encapsulados, pero toleran la formación de nanopartículas y nanotubos de carbono ( $Cu, Zn, Pd, Ag, Pt$ ).
- Elementos que forman carburos estables, consumiendo la fuente de carbono para la formación de nanoestructuras ( $Al, Si, Ti, W$ ).
- Metales del grupo del hierro ( $Fe, Co, Ni$ ), los cuales estimulan la formación de nanotubos de una sola capa y “nanocapsulas” (gotas).

Y. Saito *et al.* llevaron a cabo experimentos con un rango de metales de tierras raras. Encontraron que la mayoría de estos (*Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm* y *Lu*) eran encapsulados como su carburo, aunque algunos de ellos (*Sm, Eu* y *Yb*) no se lograban encapsular.

Los factores que afectan el hecho de poder o no encapsular un elemento en especial, han sido discutidos por varios grupos [48, 54, 57–59]. Saito *et al.* sugirieron que la presión de vapor de los elementos encapsulados podría ser importante, los elementos metálicos de las tierras-raras que ellos habían logrado encapsular tenían una presión de vapor relativamente baja, mientras que los que tienen una presión de vapor alto no habían sido encapsulados. Sin embargo, Seraphin *et al.* señalan que este criterio no se cumple para los metales de transición. Metales como *V, Cr, Mn* e *Y*, los cuales tienen una presión de vapor alta, han sido encapsulados exitosamente. Majetich *et al.* [59] sugieren que la encapsulación no ocurrirá si los materiales tienen un punto de fusión bajo, o si sus carburos tienen un punto de fusión alto, pero de nuevo este criterio no se aplica en todos los casos. Seraphin *et al.* proponen que la tendencia de los elementos a formar carburo es crucial para el encapsulamiento, aunque existen sus excepciones. El grupo Francés de H. Pascard [57] propone que la estructura electrónica de los metales juega un papel importante al momento de poder ser o no encapsulados. Es claro que no existe un consenso sobre los factores que influyen en el crecimiento y encapsulado de materiales en nanoestructuras de carbono. Para poder entender esto, se requiere realizar más trabajo donde se aislen las posibles variables. Un mejor control en las condiciones del experimento es crucial. Por esto, en este trabajo de tesis se utilizó una técnica (pirólisis) en la que la temperatura del experimento no es tan violenta como en el arco-eléctrico.

### 3.2.2 Propiedades del paladio en cúmulos y superficies

Por otro lado, en la industria de la grabación magnética, existe un interés por las propiedades magnéticas de metales de transición. Este interés se enfoca principalmente en sistemas de baja dimensionalidad, sistemas que están entre el átomo y el cristal perfecto. En estos sistemas, teóricamente se predice un momento magnético



por átomo mayor que el del bulto [60–62] *i.e.* los cúmulos pueden ser magnéticos aun cuando el bulto no lo sea. Este hecho ya ha sido comprobado experimentalmente (ver por ejemplo la referencia [63]).

En el caso del paladio cuando se encuentra en sistemas de baja dimensionalidad, existe una controversia sobre la existencia o no de propiedades magnéticas. En la literatura se encuentran reportes experimentales de alta susceptibilidad [64], mediciones que sugieren ferromagnetismo [65], dependencia en la magnetización con respecto al tamaño en cúmulos y coloides [66] y magnetización en sistemas cuasibidimensionales encapsulados en grafito [67]. Es decir, existe evidencia de propiedades magnéticas en cúmulos de paladio. Sin embargo, Cox *et al.* [63], con un experimento tipo Stern-Gerlach, encontraron que al menos los cúmulos entre  $Pd_{13}$  y  $Pd_{105}$  son no magnéticos.

También se ha abordado el tema del magnetismo en cúmulos de paladio con herramientas teóricas [62, 68–71]. En estos trabajos, el común denominador son los cúmulos de paladio, las diferencias vienen al nivel de la teoría y en la geometría de los cúmulos, o en el caso de Dreyssé *et al.* [71], superficies. Sin embargo, todos tienen como resultado que el paladio en bajas dimensiones tiene un momento magnético mayor que el del volumen, pero menor que el correspondiente a otros metales de transición en las mismas condiciones. Además recientemente, Felix *et al.* en [72] reportan que si se depositan cúmulos de cobalto sobre una superficie de paladio, éste contribuye a un aumento en el momento magnético orbital de los cúmulos de cobalto depositados, anisotropía de los momentos orbitales, así como la posibilidad de un grabado magnético perpendicular.

El problema del magnetismo en cúmulos de paladio, se puede englobar en términos de:

- La combinación de los efectos cuánticos de tamaño y los efectos de la interacción Coulombiana causarían que las propiedades de pequeñas partículas metálicas dependa de si tienen número par o impar de electrones [64].
- La localización electrónica asociada con una reducción del número de coordinación, la expansión de la red, el cambio de la simetría local [68].
- La posición de la energía de Fermi respecto a la densidad de estados en cúmulos y capas. Teóricamente Bouarab *et al.* [71] predicen que el sistema

es ferromagnético entre dos y cinco capas de paladio, y que es paramagnético con una monocapa o más de cinco.

Con estos elementos podemos inferir que, el paladio tiene una alta susceptibilidad magnética y existe la posibilidad de que cúmulos de éste sean magnéticos, bien por su tamaño o por su alta polarizabilidad.

Por último, como parte de la motivación de este trabajo de tesis, podemos mencionar algunas de las aplicaciones que tienen los metales de transición en los procesos de catálisis. Por ejemplo, en la industria automotriz frecuentemente se usan metales nobles como el paladio, platino y rodio para el control catalítico de las emisiones: hidrocarburos no quemados como *CO*, y *NO*. Estos metales altamente dispersos son soportados sobre superficies oxidadas, y el sistema catalítico es preparado para ser activo con los gases en un amplio rango de temperaturas. En los procesos de hidrogenación catalítica se usa principalmente como catalizadores al paladio y al níquel, por ejemplo en la síntesis del aceite poli- $\alpha$ olefina. Entre el gran número de reacciones para la oxidación, en la oxidación del amoníaco hacia óxido nítrico para producir ácido nítrico se usa metales nobles como: *Pt*, *Pt-Rh*, y *Pt-Pd-Rh*. Iones de cobalto, cobre y paladio se usan para la oxidación de etileno hacia acetaldehído y hacia ácido nítrico [73].

Resumiendo, las preguntas principales que nos planteamos al inicio de la presente tesis fueron: ¿Es posible que el paladio forme nanoalambres? si esto sucede, ¿presentará el paladio dentro del carbono propiedades magnéticas (como resultado de la constricción del tamaño y polarizabilidad de éste)? ¿juega algún papel la posibilidad del magnetismo en el paladio para el crecimiento de las nanoestructuras?

### 3.3 El método de pirólisis

Antes del descubrimiento del  $C_{60}$  en 1985, era bien conocido que fibras de carbono podían ser obtenidas usando el calentamiento de hidrocarburos (pirólisis) [25, 74]. Estudios realizados por Morinobu Endo y sus colegas de la Universidad de Shinshu junto con grupo de la Universidad de Sussex demostraron que nanotubos de varias capas pueden ser producidos por pirólisis de benceno en presencia de hidrógeno [75, 76]. Su método consistía en introducir vapor de benceno e hidrógeno en un tubo cerámico de reacción en el cual una barra de grafito actuaba como substrato. Es necesario en este punto marcar la diferencia entre fibras y nanotubos:

- Los nanotubos de carbono (de una o varias capas) son huecos, los podemos imaginar como una(s) hoja(s) de grafito doblada(s) sobre sí misma(s) hasta cerrarse. Estos tienen una estructura gráfica *i.e.* los planos de grafito que forman el nanotubo son paralelos al eje del tubo. Las dimensiones de los nanotubos son del orden de micras en longitud y diámetro  $\sim 1.4$  nm a 60 nm cumpliendo con la condición  $(\frac{d}{l}) \ll 1$  donde  $l$  es la longitud y  $d$  el diámetro (considerandose estructuras unidimensionales).
- Las fibras de carbono son huecas, en su sección transversal pueden tener una morfología diferente entre ellas (presentan un mayor número de defectos e impurezas), la orientación de los planos de grafito preferida es paralela al eje de la fibra, aunque después de un tratamiento térmico ( $\sim 3000^{\circ}C$ ) su forma es facetada. Sus diámetros están entre  $> 1000\text{Å}$  y  $< 100\mu m$ .

Así pues, el método de pirólisis consiste en calentar ( $\sim 1000^{\circ}C$ ) un hidrocarburo en presencia de catalizadores (partículas metálicas). Este método ha dado buen resultado para la obtención de fibras de carbono [74] y nanotubos de una o varias capas [29, 30]. También se han podido encapsular los metales usados como precursores (ver por ejemplo [77–79]). Los metales más usados han sido  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ , los cuales pueden formar metalocenos<sup>1</sup>, y las fuentes de hidrocarburos son generalmente gases como etileno [80, 81], etano [82, 83], metano [84] o líquidos fácilmente vaporizables [85–88] como el benceno.

---

<sup>1</sup>Compuestos en los cuales, el metal está (a modo de sandwich) entre dos anillos ciclopentadieniles como ferroceno, cobaltoceno, niqueloceno, etc.

Es importante hacer notar las ventajas y desventajas que representa el manejar temperaturas bajas durante el crecimiento de los nanotubos de carbono<sup>2</sup>.

En primer lugar, este hecho permite tener más control sobre las nanoestructuras, como lo corroboran los trabajos [78,80,87,89–95], entre las ventajas se cuentan: la producción de nanotubos alineados con metales encapsulados, crecimiento de nanotubos alineados sobre una parte específica de algún sustrato, crecimiento de nanotubos en unión tipo “Y”, producción en racimos de nanotubos de una sola capa y recientemente el crecimiento de nanofibras (nanoconos apilados) donde existe un hueco a lo largo de ellas, entre otras. Así mismo, con esta técnica se ha logrado producir nanoestructuras (nanotubos y fibras) de  $CN_x$  [96,97] y  $B_xC_xN_x$  [98].

Como comparación, en el método de electrólisis también se utilizan temperaturas bajas [99,100] sin embargo, con esta técnica se necesita hacer un tratamiento químico posterior para remover las sales utilizadas. Respecto a las desventajas, podemos mencionar los defectos en las hojas de grafito (que conforman las paredes de los nanotubos) y las partículas metálicas en las puntas, pero ambos pueden ser removidos con un tratamiento térmico posterior o con ácidos.

Como se veía en la sección (3.2.1), por sus posibles aplicaciones tecnológicas, existe un gran interés por introducir diferentes materiales dentro de las nanoestructuras de carbono. Además de esto, es muy importante entender la influencia que ejercen estos materiales (metales) cuando están presentes al momento del experimento, es decir, como ayudan o perjudican a la morfología final de las nanoestructuras de carbono deseadas.

En esta dirección y relacionado con este trabajo de tesis, se ha reportado que al usar paladio en la técnica de arco eléctrico, se notaba un aumento en la cantidad de  $C_{70}$  obtenido [101] y reportaban la no generación de estructuras donde el paladio fuese encapsulado por el carbono, esto se debía, proponen, a que el paladio no era un buen candidato a formar un carburo [54]. Sin embargo, Yahachi Saito *et al.* [102] en trabajos posteriores reportan el crecimiento de nanotubos de una sola capa alrededor de una partícula de paladio. Esta partícula tenía una fase *FCC* y generalmente era de tipo redonda. Así mismo, reportan [53] que el paladio era encapsulado por el carbono formando estructuras tipo “renacuajo” (*tadpole*).

---

<sup>2</sup>o algún otro tipo de filamento de carbono

Además se ha logrado introducir cristales de paladio en nanotubos ya preparados, esto se hizo por diferentes métodos químicos [103, 104]. Ambos trabajos partían de nanotubos obtenidos por arco eléctrico para luego abrir las puntas al hervirlos con ácido nítrico. En el trabajo de Rao *et al.* [105], al trabajar con racimos de nanotubos de una sola capa<sup>3</sup>, una vez más mediante métodos químicos además de métodos sono-químicos, podían formar nanoalambres de paladio intercalado entre los nanotubos.

También ha sido usado el paladio como co-catalizador, esto es, es usado con otros metales. En el trabajo de Katamura *et al.* [106], usaron la evaporación por laser en un blanco de carbono/paladio/rodio para generar nanotubos de una sola capa parecidos a los reportados con anterioridad [102]. Al usar paladio con cobalto [107] encontraron que no se generaban estructuras útiles. En trabajos más recientes [108] usaron paladio como co-catalizador con la finalidad de reducir la temperatura a la que se obtienen nanotubos al usar la deposición de vapores químicos sobre un sustrato de cobalto-niquel. Los resultados muestran estructuras tipo bambú parecidas a las reportadas en [109].

Recientemente  $La_4PdO_7$  fue usado como precursor para producir nanoestructuras de carbono con paladio. Los experimentos fueron llevados a cabo bajo un flujo de  $CO$  en una atmósfera de He a  $650^\circ C$  bajo ciertas condiciones, los autores reportan la obtención de fibras de carbono [110]. De igual modo, Kępiński [111] al usar  $Pd/CeO_2$  como catalizador reporta que al calentar este sustrato junto con etileno a  $873^\circ K$  obtiene filamentos de carbono de gran tamaño (aproximadamente 150 nm O.D.) con partículas en las puntas. En estos dos últimos trabajos es necesario hacer un tedioso trabajo extra; este trabajo es necesario llevarlo a cabo para remover las impurezas de las estructuras de carbono (*i.e.* aislar las estructuras de carbono del  $La_2O_3$  y del  $CeO_2$ ).

### 3.3.1 Dispositivo experimental

Para realizar los experimentos reportados en esta tesis, se utilizó un aparato de pirólisis como el que se muestra en la figura (3.1). Este aparato consiste en un montaje experimental de dos hornos tubulares, en estos la temperatura es monitoreada

---

<sup>3</sup>estos eran obtenidos con arco-eléctrico

por medio de controladores de temperatura. El tubo de cuarzo está conectado a una trampa de burbuja (no mostrada en la figura) con acetona para filtrar los gases tóxicos producidos durante la reacción. El tubo de cuarzo tiene un diámetro interior de  $6\text{ mm}$  y una longitud de aproximada de  $60\text{ cm}$ .

En el método de pirólisis se consideran como variables para trabajar: la tempe-

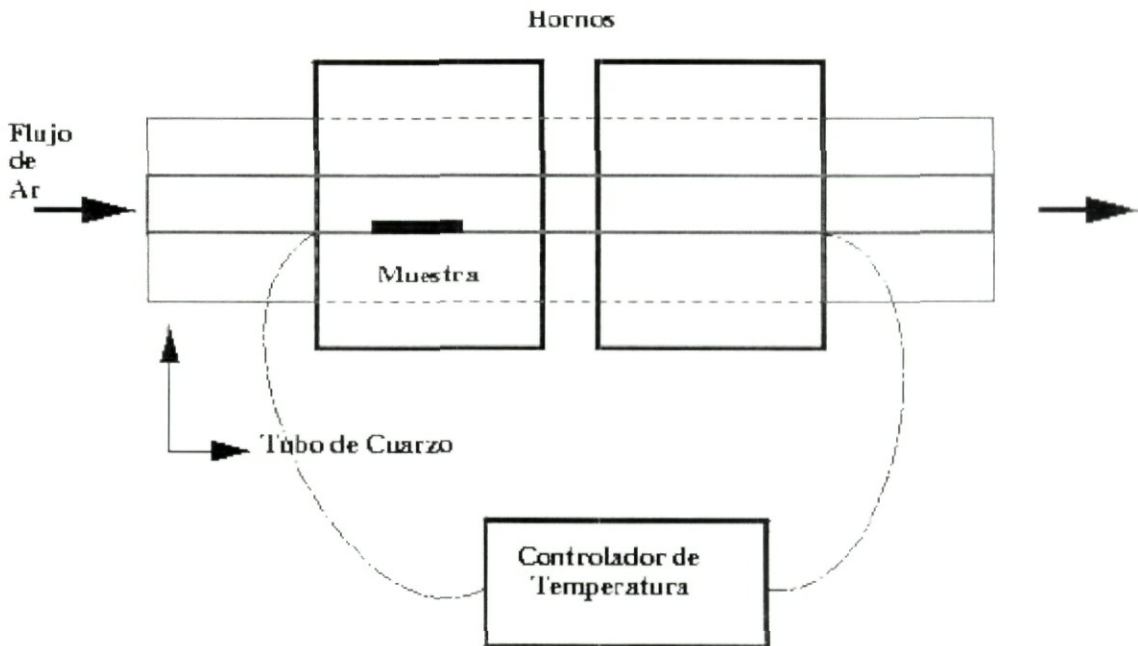


Figura 3.1: *Aparato de pirólisis*: sistema de dos hornos conectados a controladores de temperatura. El tubo de cuarzo atraviesa los dos hornos

ratura de los hornos, el tipo de elemento al que corresponde la partícula metálica usada, la fuente de carbono, el flujo y el tipo de gas con el que se forma la atmósfera inerte entre otros. De éstas las que tienen mayor efecto sobre el experimento son las primeras dos. En nuestro caso, los experimentos se realizaron en una atmósfera de argón<sup>4</sup>. Para controlar el flujo del gas noble se usaron controladores de flujo másico (MKS) haciendo pasar un flujo de  $5\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ . Como precursores se usaron los compuestos: acetato de paladio, acetylacetonato de paladio y dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio. Estos tres compuestos fueron sintetizados por *Aldrich*.

<sup>4</sup>Experimentalmente se ha observado que cuando no se hace una atmósfera inerte, es decir en presencia de oxígeno, la cantidad de nanoestructuras generadas disminuye

- I.- Acetilacetato de Paladio ( $[CH_3COCH = C(O-)CH_3]_2Pd$ , Aldrich 99%)
- II.- Acetato de Paladio ( $[CH_3CO_2]_2Pd$ , Aldrich 98%)
- III.- Dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de Paladio ( $C_8H_{12}Cl_2Pd$ , Aldrich 99% )

La caracterización de las estructuras que se pueden generar se llevo a cabo variando la temperatura de los hornos. La temperatura más baja considerada fue de  $550^\circ C$  ( $450^\circ C$ ) para el primer (segundo) horno y la más alta de  $1050^\circ$  para ambos. Polvo de los compuestos, uno a la vez, fue puesto dentro de un tubo de cuarzo. La cantidad de precursor usado no jugó un papel importante en la morfología de la estructuras (ver apendice D).

### 3.3.2 Detalles técnicos de los experimentos

La pirólisis de los precursores de paladio se llevó a cabo en presencia de argón en un sistema de dos hornos acoplados y monitoreados con controladores de temperatura. Polvo (50-100 mg) de acetilacetato de paladio, acetato de Paladio o dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de Paladio, usado como precursor, fue insertado en un extremo del tubo de cuarzo. Subsecuentemente, el tubo fue puesto en el sistema de dos hornos tubulares y la región donde se encuentra el precursor se mantuvo afuera de los hornos. Se hace pasar el flujo de argón a través del tubo y los dos hornos son calentados ( $\simeq 50^\circ C/min$ ) hasta alcanzar la temperatura deseada. A esta temperatura, el tubo es movido de tal forma que la región que contiene el polvo es puesta en el centro del primer horno. Como los hornos están abiertos por sus extremos, existe un gradiente de temperatura de los extremos hacia el centro. Sin embargo, en el centro del horno la temperatura es aproximadamente homogénea. Al poner el precursor dentro del horno, se promueve una reacción rápida ( $< 10s$ ), la cual causa que material carbonizado sea depositado en las paredes de tubo de cuarzo en el primer y segundo horno. Los hornos se dejaron con la misma temperatura del experimento por 15 minutos más para hacer un tratamiento térmico (o "annealing") al producto. El hecho de dejar la parte del tubo que contiene al polvo fuera de los hornos mientras se calientan, es para evitar que el carbono contenido en el químico empiece a reaccionar (usualmente a partir de los  $100^\circ C$ ). Los compuestos químicos que fueron usados como precursores se escogen en función de

su composición química con relación a la cantidad de oxígeno que contienen así como su punto de descomposición. Se prefiere usar compuestos cuyo contenido de oxígeno en relación al de carbono sea menor. Experimentalmente se ha observado que la presencia de oxígeno favorece la formación de carbono amorfo e inhibe la formación de otras estructuras. Los candidatos ideales para usar como precursores en el método de pirólisis serían los metalocenos. Respecto al punto de descomposición, éste debe ser mucho menor que la temperatura máxima que alcance el primer horno. Para los precursores usados en la presente tesis el punto de fundición está entre 205 – 210°C. Al mover el tubo hacia el centro del primer horno se produce un cambio violento en la temperatura a la que se encuentra el polvo dando paso a una reacción exotérmica que tiene como resultado la descomposición química original del polvo para formar las nuevas nanoestructuras. Éstas se encuentran adheridas al tubo de cuarzo en forma de hollín. Las regiones a lo largo del tubo donde se encuentra este material carbonizado depende del precursor, puede estar en los dos hornos o solamente en el primero (indicio de que la temperatura no fue lo suficientemente alta para descomponer el precursor). Para efecto de una mejor caracterización, las muestras fueron separadas dependiendo de la región del tubo de cuarzo donde estaban localizadas.

Los depósitos fueron tallados de las paredes del tubo y pequeñas cantidades de las muestras fueron puestas en acetona ( $\approx 5$ ml) para ser dispersadas en baño ultrasónico por 5-20 minutos. Gotas de esta solución fueron depositadas en regillas de cobre (con recubrimiento de carbono) para su análisis en el microscopio electrónico de transmisión [alta (*HRTEM*) y baja (*TEM*) resolución]. Se usaron los microscopios JEOL JEM-2010FEF operando hasta 200kV [equipado con filtro omega, cámara multibarrido Gatan y detectores *EDX* (Oxford Ins.)] y JEOL-100CX operando entre 10-100kV. Además los depósitos fueron analizados con el microscopio electrónico de barrido (*SEM*; JEOL JSM-6335F operando entre 3-15 kV). Con ayuda de estos microscopios se pudo obtener la morfología de las muestras así como los patrones de difracción de ellas.

En el apéndice A se da una breve descripción del funcionamiento y utilidad de los microscopios electrónicos para el estudio de nanoestructuras.



### 3.3.3 Mecanismos propuestos para el crecimiento de fibras de carbono con el método de pirólisis

Como mencionamos, los resultados en el método de pirólisis dependen de la temperatura de los hornos, del tipo de partícula metálica usada, de la fuente de carbono así como del gas con el cual se forma la atmósfera inerte. La forma exacta del crecimiento de las nanoestructuras de carbono con la ayuda del catalizador, permanece aún desconocida. Sin embargo, los primeros intentos de explicar el mecanismo del crecimiento de fibras de carbono en presencia de una partícula metálica se remonta a casi una siglo atrás. En nuestros días, sólo dos han sido ampliamente reconocidos. A continuación enumeramos estos mecanismos que nos servirán como base para el modelo de crecimiento que proponemos para nuestros resultados:

- i) Difusión del carbono a través de la partícula catalizadora: Baker *et al.* [112] postularon que la descomposición de acetileno en las superficies expuestas del metal catalizador resulta en la separación del hidrógeno y carbono. Entonces el carbono se difunde a través de la partícula metálica y se precipita hacia el otro extremo del filamento.

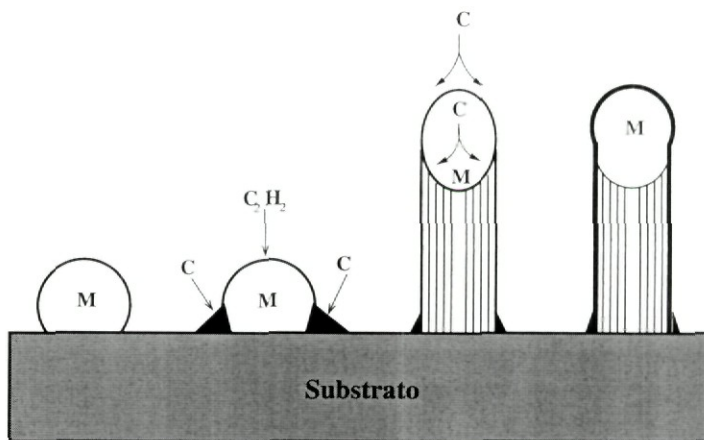


Figura 3.2: Mecanismo de crecimiento propuesto para la formación de filamentos de carbono mediante la descomposición de acetileno ( $C_2H_2$ ) en una partícula metálica (M); (C) denota carbono. (Propuesto por Baker *et al.* )

La naturaleza exotérmica de esta descomposición resulta en un gradiente de temperatura entre los extremos de la partícula catalizadora. Este gradiente es crucial para explicar el mecanismo de crecimiento propuesto en este modelo. Debido a este gradiente, los átomos de carbono se precipitan hacia la zona más fría de la partícula permitiendo así el crecimiento. El proceso continúa hasta que la actividad catalítica termina (Fig. 3.2).

- ii) Difusión del carbono sobre la superficie de la partícula catalizadora: Baird y Fryer en 1974 [113] y Oberlin *et al.* in 1976 [114] postularon que los filamentos de carbono eran formados por la difusión sobre la superficie de la partícula (Fig. 3.3).

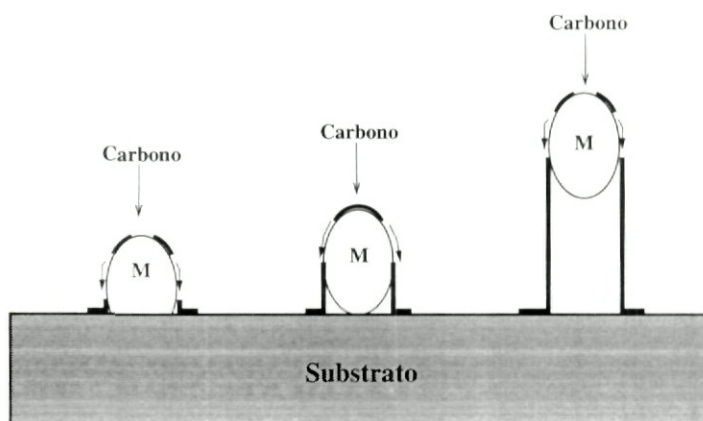


Figura 3.3: Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento propuesto para fibras y filamentos de carbono formados por la pirólisis de benceno sobre partículas catalizadoras.(Propuesto por Oberlin *et al.* )

Para cada metal que se usa como catalizador existe una forma propuesta [77, 78] para el crecimiento de las nanoestructuras, pero todas están basadas o son derivaciones de los dos métodos mencionados arriba mencionados.

# Parte II

## Teoría

–¿Qu's eso de las ... tío ... qué?

¿Cómo dijo?

–Las teorías.

– ¿Y qué's eso?

–Pos... quién sabe;

pero se nombran ansina,  
muchas cosas que se dicen  
y aluego no se practican.

*Del Arrabal, Carlos Rivas Larrauri (1930),*

# Capítulo 4

## Estructura Electrónica

Este capítulo concierne a las herramientas teóricas utilizadas para cálculo de las propiedades electrónicas y magnéticas en nanoestructuras. A lo largo del capítulo, discutiremos el tipo de interacciones incluidas en el Hamiltoniano así como las aproximaciones hechas para resolverlo. Así mismo, describiremos los mecanismos para obtener las propiedades locales a partir del modelo semi-empírico utilizado. Discutiremos los parámetros involucrados en este modelo y la forma de calcularlos.

### 4.1 Motivación

La ingeniería molecular está basada principalmente en el conocimiento de la estructura molecular, incluyendo la estructura electrónica. Para diseñar un material o compuesto con propiedades específicas, es necesario conocer las leyes que rigen la formación y estructura de los sistemas moleculares, así como la correlación que existe entre la estructura y las propiedades del material. Para propósitos de discusión, asumiremos que sólo los electrones tienen importancia en el comportamiento mecánico-cuántico de estos sistemas. Para conocer la estructura electrónica de estos materiales, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n.$$

El Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  incluye los operadores de energía cinética de los electrones y la energía potencial de todas las interacciones entre ellos. En la aproximación no relativista, estas interacciones son puramente electrostáticas<sup>1</sup>. Las funciones de onda

---

<sup>1</sup>Tomando en cuenta efectos relativistas, se debe incluir la dependencia de las masas (electrones y núcleos) en la velocidad asociada con los momentos magnéticos de la interacción espín-espín y espín-orbita. Esto se puede llevar a cabo en base a la ecuación de Dirac

(o eigenfunciones<sup>2</sup>)  $\Psi_n$  contienen la información acerca de todas las propiedades del sistema cuando se encuentra en el estado con energía  $E = \varepsilon_n$  (eigenvalor). La solución exacta de la ecuación de Schrödinger nos permite determinar de antemano todas las propiedades de un sistema poliatómico y su comportamiento en diferentes condiciones.

En el contexto de las nanoestructuras (*e.g.* moléculas, cúmulos, superficies, etc.), los sistemas importantes presentan una notable reducción en su simetría (*e.g.* traslacional), que en conjunto con otros factores como la naturaleza de los enlaces en el cúmulo, los números de coordinación y el tamaño mismo, traen como consecuencia la aparición de nuevos fenómenos no observados en el sólido. Cuando muchos átomos son unidos para formar una nanoestructura, el número de estados electrónicos aumenta considerablemente. La función de onda del sistema completo proviene del cálculo numérico de miles de determinantes. Esto es, la ecuación de Schrödinger resultante es de muchas variables acopladas mediante los términos de interacción, de tal manera que es casi imposible encontrar una solución analítica para dicha ecuación. Mencionamos como métodos de solución numérica para esta ecuación a los tratamientos de primeros principios y por otro lado esquemas semi-empíricos de amarre fuerte. En los cálculos de primeros principios la dificultad principal es la restricción computacional que existe para considerar cúmulos de poco más de decenas de átomos. Además de que la elección de la geometría del cúmulo, el espaciamiento interatómico, el conjunto base y el tipo de aproximación en los potenciales de intercambio y correlación generan notables diferencias en los resultados, por ejemplo el espectro electrónico. Por lo anterior, resulta más práctico y provechoso utilizar Hamiltonianos de amarre fuerte en los que prevalece el tratamiento mecánico-cuántico de los sistemas a la vez que se mantiene un bajo costo computacional (permitiendo el cálculo para centenas de átomos que con otros métodos resulta prohibitivo), ya que se utiliza un conjunto base de orbitales tipo atómico para los electrones de valencia y se parametrizan las interacciones.

---

<sup>2</sup>eigenfunciones y eigenvalores; vocablos alemanes adoptados para definir funciones propias y valores propios de una ecuación secular *e.g.* la ecuación de Schrödinger

## 4.2 Términos en el Hamiltoniano

Nuestra finalidad es hacer un estudio en base a la estructura electrónica a  $T = 0$  simplemente, para ello nos limitaremos a la aproximación en la cual las contribuciones de energía electrónica y la energía de la red pueden separarse como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_c, \quad (4.1)$$

$\hat{H}_e$  contiene la parte electrónica.  $\hat{H}_c$  toma en cuenta las interacciones core-core que sirven para calcular la estabilidad de la red. El Hamiltoniano electrónico, sin incluir por el momento las correcciones relativistas, tiene la forma:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \hat{H}_I + \hat{H}_O, \quad (4.2)$$

$\hat{H}_0$  es el operador de un cuerpo (o Hamiltoniano de partícula libre). En el formalismo de segunda cuantización posee la expresión:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^0 n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}.$$

Las integrales

$$\epsilon_{i\alpha}^0 = \left\langle i\alpha \left| \frac{p^2}{2m} + V(r - R_i) \right| i\alpha \right\rangle, \quad (4.3)$$

son los niveles de energía atómicos desnudos (sin interacciones electrónicas) del sitio  $i$  en el orbital  $\alpha$ .

$n_{i\alpha\sigma} = c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}$  es el operador de número para fermiones, su valor esperado nos da el número de electrones con espín  $\sigma$  que ocupa el orbital  $\alpha$  en el sitio  $i$ . La cantidad  $c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}$  significa que se está creando un electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $\alpha$  del sitio  $i$  cuando se destruyó otro electrón en el sitio  $j$  en el orbital  $\beta$  con espín  $\sigma$ . Tales transiciones promueven la deslocalización de los electrones a través de una ganancia de energía cinética descrita por los "hoppings" o integrales de salto electrónicas:

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = \left\langle i\alpha \left| \frac{p^2}{2m} + V(r - R_i) \right| j\beta \right\rangle. \quad (4.4)$$

El Hamiltoniano de interacción a dos cuerpos  $\hat{H}_I$  se aproxima por una forma tipo Hubbard [115] tomando en cuenta sólo las correlaciones electrónicas intra-atómicas:

$$\hat{H}_I = \sum_{\beta\sigma'}' U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'}; \quad (4.5)$$

las integrales de Coulomb  $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$  describen las interacciones entre electrones con espín opuesto ( $U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\uparrow}$ ) y espín paralelo ( $U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\downarrow}$ ) incluyendo intercambio ( $J_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} - U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow}$ ). El símbolo  $\sum'$  significa la exclusión del caso  $i = j$   $\alpha = \beta$   $\sigma = \sigma'$ .

Los cores atómicos ocupan posiciones  $\mathbf{R}_i$  e interactúan repulsivamente vía un potencial tipo Born-Mayer:

$$\hat{H}_c = \frac{A}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \exp^{-p(R_{ij} - d_b)/d_b}, \quad (4.6)$$

$A$ ,  $p$  son parámetros que describen la intensidad de la interacción.  $R_{ij}$  es la distancia  $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ .  $d_b$  es la distancia de bulto para el diamante. Se acostumbra tomar sólo las contribuciones de los primeros vecinos debido a la caída exponencial de la interacción.

Finalmente, la contribución  $\hat{H}_O$  introduce el corrimiento de los niveles de energía debido a la no-ortogonalidad de la base de orbitales atómicos (efectos del entorno local). A continuación discutiremos un poco sobre este tema. Uno de los problemas más importantes al que uno se enfrenta al estudiar las propiedades electrónicas y/o magnéticas de sistemas no periódicos con el método de amarre fuerte es el de la transferibilidad de los parámetros de interacción (contenidos en la parte electrónica  $\hat{H}_e$ ). ¿Cómo transferir los parámetros desde el entorno atómico local donde han sido calculados (por ejemplo, el sólido cristalino) al entorno atómico local del sistema que se pretenda estudiar<sup>3</sup>(por ejemplo, cúmulos, nanoconos, superficies, estructuras multicapas)? Los parámetros de interacción dependen del entorno atómico local, y esta dependencia es más fuerte cuando se expresan en términos de un conjunto base ortogonal, los cuales ya tienen implícita la información no local del entorno atómico. Esto se puede superar expresando los parámetros en términos de un conjunto base no ortogonal, sin embargo se debe pagar el precio de la complejidad del álgebra involucrada. La solución [116, 117] es utilizar una teoría híbrida que tome en cuenta ambos aspectos del problema: la localidad y la sencillez algebraica. Los efectos del traslape y del entorno atómico local sobre los parámetros de interacción referidos a un conjunto base ortogonal se determinan a partir de un sistema de ecuaciones lineales acopladas. De acuerdo con Dorantes *et al.* [116, 117] a primer orden, para tomar en cuenta los diferentes entornos locales (correcciones de traslape al espectro

---

<sup>3</sup>Sistemas con diferente simetría



electrónico) es necesario sumar :

$$-\frac{1}{2} \sum_{\substack{l,\gamma \\ l \neq i}} (S_{il}^{\alpha\gamma} t_{li}^{\gamma\beta} + t_{il}^{\alpha\gamma} S_{li}^{\gamma\beta}) + \dots$$

lo anterior nos indica que  $\varepsilon_{i\alpha}$  dependen del entorno local<sup>4</sup> (por ejemplo el número de coordinación local  $z$ ) de los átomos  $i$  y  $j$ , puesto que la suma corre para primeros vecinos hasta todos los órdenes. Así pues, por simplicidad suponemos que  $S_{ij}^{\alpha\gamma} t_{ji}^{\alpha\gamma} + t_{il}^{\alpha\gamma} S_{li}^{\gamma\beta}$  son constantes quedando finalmente:

$$\hat{H}_O = \sum_{i\alpha\sigma} z_i \Omega_\alpha n_{i\alpha\sigma}, \quad (4.7)$$

donde  $z_i$  es el número de coordinación del sitio  $i$ .  $\Omega_\alpha$  es la corrección de traslape para los niveles atómicos  $\varepsilon_\alpha$ .

### 4.3 Aproximación de Hartree-Fock

Aún en su forma más simple, el Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i\alpha\sigma} (\epsilon_{i\alpha}^0 + z_i \Omega_\alpha) n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} \\ & + \sum_{\substack{i \\ \beta\sigma'}} \sum_{\alpha\sigma} i_{\alpha\sigma} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} + \frac{A}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \exp^{-p(R_{ij} - d_b)/d_b}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

es difícil de resolver. Esto se debe a que la forma (4.5) para las interacciones electrónicas es todavía muy complicada puesto que implica tratar las interacciones de todos los electrones a la vez. El método de Hartree-Fock (o aproximación autoconsistente) es un aproximación de campo medio que permite reducir el problema a un conjunto de electrones estadísticamente independientes (Anderson [118], capítulo 1) que se mueven en un potencial efectivo producido por la carga de los demás electrones. En el formalismo de segunda cuantización esto implica una linealización de los términos del Hamiltoniano, reemplazando los productos  $c^\dagger c$  por sus valores esperados  $\langle c^\dagger c \rangle$ . Ésta es una buena aproximación siempre y cuando las fluctuaciones  $\langle c^\dagger c \rangle - c^\dagger c$  sean despreciables. La expresión “no-restringida” significa que

<sup>4</sup> $\varepsilon_{i\alpha} \simeq \tilde{\varepsilon}_{i\alpha} - z(S_{ij}^{\alpha\gamma} t_{ji}^{\alpha\gamma} + t_{ij}^{\alpha\gamma} S_{ji}^{\gamma\alpha})/2.$

las ecuaciones para espín paralelo y antiparalelo no tienen porque ser consideradas idénticas, a menos que la integral de intercambio sea cero (como sucede para el carbono).

Mediante la identidad

$$\begin{aligned} n_{i\alpha\sigma}n_{i\beta\sigma'} &= n_{i\alpha\sigma} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle n_{i\beta\sigma'} \\ &+ (n_{i\alpha\sigma} - \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle)(n_{i\beta\sigma'} - \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle) \\ &- \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle, \end{aligned} \quad (4.9)$$

despreciando el término de las fluctuaciones el Hamiltoniano puede expresarse de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^{\sigma} n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma} + \frac{A}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \exp^{-p(R_{ij}-d_b)/d_b} - E_{dc}. \quad (4.10)$$

La cantidad

$$\epsilon_{i\alpha}^{\sigma} = \epsilon_{i\alpha}^0 + \sum_{\beta\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle + z_i \Omega_{\alpha},$$

denota los niveles de energía en el sitio  $i$ . El término

$$E_{dc} = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\sigma} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle,$$

es la corrección debido al doble conteo de las interacciones electrónicas.

## 4.4 Parámetros del Hamiltoniano

La forma final (4.10) del Hamiltoniano incluye el siguiente conjunto de parámetros:

- Niveles atómicos desnudos  $\epsilon_{i\alpha}^0$ .
- Integrales de Coulomb  $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ .
- Parámetros de las integrales del salto  $t_{ij}^{\alpha\beta}$ .
- Parámetros del traslape de las funciones de onda  $\Omega_{\alpha}$ .
- Parámetros de la interacción core-core  $A, p$ .

- Distancia de enlace  $d$ .

Para asegurar una mejor calidad de los parámetros, estos se ajustan de tal forma que reproduzcan resultados experimentales o cálculos confiables de primeros principios. A continuación se describe en forma cualitativa como se lleva a cabo esta parametrización.

#### 4.4.1 Determinación de los parámetros de las integrales de salto

Las integrales de salto  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  hasta terceros vecinos se ajustan a los cálculos de primeros principios, de la estructura de bandas del diamante, reportados por Papaconstantopoulos [119].

En el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos para sólidos, de acuerdo a Slater & Koster [120] (en esta aproximación, en lugar de calcular las integrales de salto  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  de manera explícita, éstas son consideradas como parámetros y su valor se determina ajustándolas a cálculos de estructura de bandas hechos por métodos *ab-initio* [119]), las eigenfunciones del Hamiltoniano se expresan en términos de funciones de Bloch:

$$|\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \sum_n \alpha_n |\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle, \quad (4.11)$$

las cuales a su vez son combinaciones lineales de orbitales atómicos:

$$|\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} \exp^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} |\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle, \quad (4.12)$$

$\mathbf{R}_i$  denota las posiciones de los átomos en los cuales el orbital  $\psi_n$  está localizado. La suma se extiende sobre las  $N$  celdas primitivas. En esta base los elementos del matriz del Hamiltoniano son:

$$\hat{H}_{mn} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} \exp^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle, \quad (4.13)$$

La suma sobre  $R_i$  puede eliminarse puesto que implica sumar  $N$  cantidades iguales, por lo tanto:

$$\hat{H}_{mn} = \sum_{\mathbf{R}_i} \exp^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle, \quad (4.14)$$

El tamaño de  $[\hat{H}_{nm}]$  depende de número de átomos por celda primitiva y el número de orbitales por átomo. Para la estructura del carbono-diamante con dos átomos por celda y cuatro orbitales por átomo la matriz es de  $8 \times 8$ . Estos elementos de matriz se evalúan tomando las contribuciones hasta terceros vecinos. Para encontrar los eigenvalores de energía es necesario resolver la ecuación secular:

$$\left| \hat{H}_{mn}(\mathbf{k}) - \varepsilon(\mathbf{k})I \right| = 0.$$

Para cada valor de  $\mathbf{k}$  se obtienen 8 eigenvalores, los cuales se grafican en distintas direcciones de la zona de Brillouin. Esta representación constituye la estructura de bandas del sistema.

Las cantidades  $\langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle$  que aparecen en (4.14) son integrales de tres centros dado que se expresan como el producto de una función atómica  $|\psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle$  centrada en el sitio  $\mathbf{R}_i$ , una función  $|\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\rangle$  localizada en el sitio  $\mathbf{R}_j$ , y una función potencial (incluida en el Hamiltoniano) localizada posiblemente en un tercer átomo. Trabajar con estas integrales es prácticamente imposible debido a la dificultad para evaluarlas directamente. Para un cálculo realista es necesario tomar contribuciones hasta terceros o cuartos vecinos, la cantidad de integrales que hay que evaluar es enorme y además se encuentran combinadas en formas muy complicadas dependiendo de la geometría del sistema. Slater & Koster [120] sugieren que *LCAO* no debe utilizarse como un método primario para cálculos exactos (debido a la dificultad para evaluar las integrales) sino como un método de interpolación. Las integrales  $\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_m \rangle$  se toman como parámetros cuyos valores se escogen de tal manera que ajusten cálculos más confiables de la energía (evaluados con procedimientos de primeros principios) en ciertos puntos de simetría de la zona de Brillouin.

Las propiedades de simetría de la zona de Brillouin reduce el número de parámetro independientes necesarios para ajustar los valores de la energía. Una aproximación adicional consiste en reducir las integrales de dos centros. Para ello se supone que el potencial es la suma de potenciales esféricos localizados en los átomos en los cuales los orbitales  $|\psi_n\rangle$  están centrados. En nuestro caso, debido a que las interacciones electrónicas son intra-atómicas, las integrales de salto son las únicas integrales interatómicas a evaluar. Por naturaleza son integrales a dos centros,

$$t_{ij}^{mn} = \langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle,$$

de acuerdo con el teorema de adición de los armónicos esféricos, la integral de salto (4.4) entre dos orbitales  $\psi_m, \psi_n$  se puede expresar como una combinación lineal de las integrales de salto entre funciones orientadas en forma paralela y perpendicular al vector que une los átomos. Como ilustración, considerando electrones  $s, p$ , tenemos los siguientes casos:

- a) Integral de salto entre dos orbitales tipo  $s$  (Fig. 4.1). Dado que los orbitales  $s$  poseen simetría esférica, la integral ( $ss\sigma = \langle s | \hat{H} | s \rangle$ ) no depende de las direcciones.

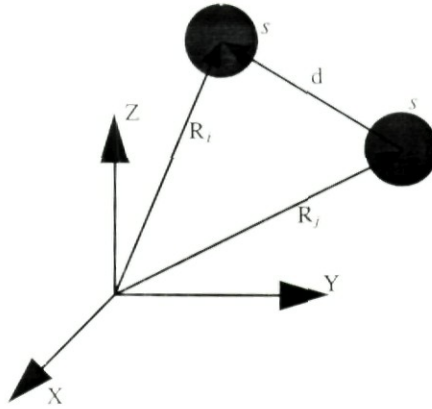


Figura 4.1: “Hopping” entre dos orbitales tipo  $s$ .

- b) Integral de salto entre un orbital tipo  $s$  y uno tipo  $p$  (Fig. 4.2).

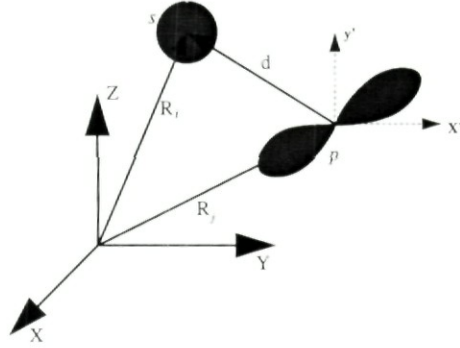
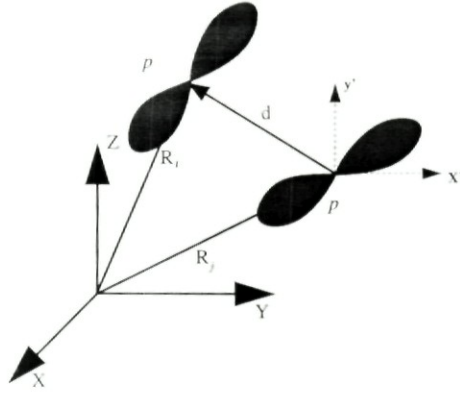
En este caso la integral  $\langle s | \hat{H} | p \rangle$  se puede expresar como la suma

$$\langle s | \hat{H} | p_{\parallel} \rangle \cos \theta + \langle s | \hat{H} | p_{\perp} \rangle \sin \theta,$$

donde la integral ( $sp\sigma = \langle s | \hat{H} | p_{\parallel} \rangle$ ) define el salto entre el orbital  $s$  y la proyección  $p_{\parallel}$  del orbital  $p$  sobre el vector  $\mathbf{d}$  que une los dos centros. La integral  $\langle s | \hat{H} | p_{\perp} \rangle$  es cero por simetría.

- c) Integral de salto entre dos orbitales tipo  $p$  (Fig. 4.3).

La integral  $\langle p | \hat{H} | p \rangle$  se puede expresar como la suma


 Figura 4.2: “Hopping” entre un orbital tipo  $s$  y uno tipo  $p$ .

 Figura 4.3: “Hopping” entre dos orbitales tipo  $p$ .

$$(\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{d})(\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{d})(pp\sigma) + [\mathbf{R}_i - (\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{d})\mathbf{d}] \cdot [\mathbf{R}_j - (\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{d})\mathbf{d}](pp\pi).$$

Donde

$$\begin{aligned} (pp\sigma) &= \langle p_{i\parallel} | \hat{H} | p_{j\parallel} \rangle, \\ (pp\pi) &= \langle p_{i\perp} | \hat{H} | p_{j\perp} \rangle. \end{aligned}$$

En general para cualquier geometría, las integrales están dadas en el artículo de Slater & Koster [120]. Si usamos la notación  $\varepsilon_{a,b} = \langle a | \hat{H} | b \rangle$ , para los electrones

$s, p$  tenemos:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{s,s} &= (ss\sigma) \\
 \varepsilon_{s,p_x} &= l(sp\sigma) \\
 \varepsilon_{p_x,p_x} &= l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi) \\
 \varepsilon_{p_x,p_y} &= lm(pp\sigma) - lm(pp\pi) \\
 \varepsilon_{p_x,p_z} &= ln(pp\sigma) - ln(pp\pi),
 \end{aligned}$$

El conjunto  $(l, m, n)$  denota los cosenos directores de la recta que une los centros de los orbitales.

El expresar las integrales de tres centros  $\langle \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | \hat{H} | \psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle$  en términos de un conjunto mínimo de integrales a dos centros

$$(ss\sigma), (sp\sigma), (pp\sigma), (pp\pi), \quad (4.15)$$

da lugar a una gran simplificación. La dificultad introducida por la geometría se ha eliminado. Así mismo, se ha reducido la cantidad de integrales por evaluar. Otra gran ventaja del conjunto (4.15) es que son cantidades completamente transferibles puesto que sólo llevan información del tipo de electrones y la distancia de enlace  $d$ . Para distintos sistemas únicamente hay que especificar las leyes de escalamiento. Si se toman en cuenta electrones  $s, p$ , como en nuestro caso, el escalamiento con la distancia va como  $\frac{d}{d_0}^{-2}$  para pequeñas desviaciones de la distancia  $d$  alrededor de la distancia  $d_0$  en la cual fueron calculadas [121].

#### 4.4.2 Integrales de Coulomb

En el caso de electrones de valencia  $s, p$ , los parámetros de interacción Coulombica ( $U_{ss}, U_{sp}, U_{pp}$ ) se suponen iguales (caso no magnético). El valor de  $U_{pp}$  se calcula ajustando al potencial de ionización del átomo en la siguiente forma:

Se toma el límite atómico en el modelo de Hubbard (es decir, despreciando las integrales de salto) encontramos la siguiente expresión para la energía del átomo:

$$\varepsilon = n_s \epsilon_{s0} + n_p \epsilon_{p0} + \frac{1}{2} (U_{ss} n_s^2 + 2U_{sp} n_s n_p + U_{pp} n_p^2). \quad (4.16)$$

Sea  $\varepsilon^-$  la energía del átomo ionizado (con un electrón menos)

$$\varepsilon = n_s \epsilon_{s0} + (n_p - 1) \epsilon_{p0} + \frac{1}{2} [U_{ss} n_s^2 + 2U_{sp} n_s (n_p - 1) + U_{pp} (n_p - 1)^2]. \quad (4.17)$$

La diferencia se asocia con el potencial de ionización experimental:

$$PI = \varepsilon^- - \varepsilon = -\epsilon_{p0} - U_{pp}n_p - U_{sp}n_s + \frac{1}{2}U_{pp}.$$

Tenemos dos incógnitas ( $\epsilon_{p0}$  y  $U_{pp}$ ). Para despejar  $U_{pp}$  utilizamos resultados provistos por cálculos independientes como los de Hartree-Fock llevados a cabo por Clementi & Roetti [122]. De sus tablas encontramos los *niveles vestidos* atómicos:

$$\epsilon_{sa} = \epsilon_{p0} + n_p U_{pp} + n_s U_{sp},$$

despejando el valor de  $U_{pp}$  se tiene:

$$U_{pp} = 2(PI + \epsilon_{sa}).$$

### 4.4.3 Parámetros del traslape de las funciones de onda

Los parámetros de traslape de las funciones de onda  $\Omega_\alpha$  se obtienen mediante la diferencia entre los niveles de energía desnudos del átomo aislado y el bulto. Despreciando las diferencias entre los orbitales se obtiene:  $\Omega_s = \Omega_p = 0.697 eV$ .

### 4.4.4 Parámetros del potencial de Born-Mayer

Los parámetros  $A, p$  que aparecen en el potencial de Born-Mayer (4.6) se determinan mediante las condiciones siguientes:

I.- En la distancia de equilibrio la energía de cohesión debe ser máxima:

$$\left. \frac{\partial E_{coh}}{\partial d} \right|_{d=d_b} = 0. \quad (4.18)$$

II.- El módulo de compresibilidad para el diamante está relacionado con la segunda derivada de la energía de cohesión:

$$B = -\frac{\sqrt{3}}{24d_b} \left. \frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial d^2} \right|_{d=d_b} = 0. \quad (4.19)$$

Llevando a cabo las derivadas, es posible obtener un par de ecuaciones de las cuales se obtiene  $A$  y  $p$ .



## 4.5 Distribución de carga

### 4.5.1 Enfoque local

Brevemente, describimos la formulación desde el punto de vista local en el espacio real, donde cualquier propiedad se expresa en términos de la densidad local de estados:

$$\eta(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n), \quad (4.20)$$

resulta sencillo demostrar que  $\eta(\varepsilon, \mathbf{r})$  está relacionada con la función de Green local  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon)$  [123, 124] mediante la ecuación:

$$\eta(\varepsilon, \mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \varepsilon), \quad (4.21)$$

esta identidad es precisamente la clave de nuestro trabajo dado el hecho de que la función de Green es una cantidad que puede calcularse por métodos indirectos sin tener que conocer explícitamente las eigenfunciones  $\Psi_n(\mathbf{r})$ . La forma tradicional de obtener la función de Green es a través de un Hamiltoniano mediante la fórmula:

$$G = \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}}.$$

Al desarrollar las eigenfunciones  $\{\Psi_n(\mathbf{r})\}$  en una base de orbitales atómicos  $\{\varphi_{i\alpha}(\mathbf{r})\}$  definimos la densidad de estados proyectada:

$$\begin{aligned} \eta_{i\alpha}(\varepsilon) &= \sum_n \left| \int \Psi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) d^3r \right|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\ &= \sum_n |a_{n,i\alpha}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Manipulando un poco la suma podemos escribir:

$$\eta_{i\alpha}(\varepsilon) = \sum_n \sum_m a_{n,i\alpha} \delta_{nm} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) a_{m,i\alpha}^*, \quad (4.23)$$

en la base  $\Psi_n(\mathbf{r})$  el Hamiltoniano es diagonal

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}} | \Psi_m \rangle &= \langle \Psi_n | \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_n} | \Psi_m \rangle \\ &= \frac{\delta_{nm}}{\varepsilon - \varepsilon_n}. \end{aligned}$$

sustituyendo en (4.23)

$$\eta_{i\alpha}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \sum_m a_{n,i\alpha} \langle \Psi_n | \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}} | \Psi_m \rangle a_{m,i\alpha}^* \quad (4.24)$$

La base  $\Psi_n(\mathbf{r})$  es completa ( $\sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = 1$ ), dado que  $a_{n,i\alpha} = \langle i\alpha | \Psi_n \rangle$  encontramos finalmente

$$\begin{aligned} \eta_{i\alpha}(\varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \sum_m \langle i\alpha | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i\alpha | \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}} | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i\alpha | G | i\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Este resultado indica que para conocer la densidad local de estados (las propiedades electrónicas) del sitio  $i\alpha$  sólo es necesario conocer el elemento de matriz de la función de Green en el estado  $|i\alpha\rangle$ . Es decir, no es necesario calcular la matriz completa.

Como ya mencionamos, el conjunto de eigenfunciones  $\{\Psi_n(\mathbf{r})\}$  que cumplen con las condiciones necesarias, es aquel que está expresado en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos (*LCAO*, por sus siglas en inglés) y en particular, sólo consideraremos aquellos orbitales ocupados por los electrones de valencia, que son los que van a determinar las propiedades del material (aproximación de amarre fuerte). Para conocer las propiedades globales solamente debemos conocer la densidad de estados en cada uno de los sitios inequivalentes de la estructura, esto reduce enormemente el trabajo computacional y teórico asociado con la evaluación de la función de Green.

### 4.5.2 Autoconsistencia en el cálculo

El número de electrones  $\nu_{i\alpha}$  en el orbital  $\alpha$  del sitio  $i$ ,

$$\nu_{i\alpha} = \langle n_{i\alpha}^\uparrow \rangle + \langle n_{i\alpha}^\downarrow \rangle,$$

se determina autoconsistentemente mediante la condición

$$\langle n_{i\alpha}^\sigma \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \eta_{i\alpha}^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.26)$$

$\varepsilon_f$  es la energía de Fermi,  $n_{i\alpha}^\sigma(\varepsilon)$  es la densidad local de estados electrónicos, los cuales se calculan a través de la función de Green utilizando el método de recursión (ver apéndice B).

La energía de Fermi se calcula autoconsistentemente por medio del número total de electrones:

$$N = \sum_{i\alpha\sigma} \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \eta_{i\alpha}^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.27)$$

En sistemas donde no todos los sitios son equivalentes, el número local de electrones depende del sitio. Como consecuencia se obtiene transferencia de carga de un sitio a otro. Los niveles atómicos se fijan imponiendo la condición de neutralidad global de carga:

$$N = \sum_{i\alpha} \nu_{i\alpha}.$$

La posibilidad de transferencia de carga entre sitios inequivalentes constituye un criterio sencillo para deducir las propiedades catalíticas de las estructuras analizando la distribución local de carga.

## 4.6 Estabilidad de las estructuras

La energía de cohesión de los sólidos covalentes es obtenida calculando tres componentes de la energía: primero, la energía de promoción de tener los átomos aislados; segundo, un traslape en la energía de interacción cuando estos son acercados sin formar el enlace; y tercero, la energía ganada por la formación del enlace. La energía de traslape se obtiene superponiendo las densidades electrónicas atómicas, y de este modo la energía cinética, potencial y de intercambio se obtiene aproximadamente en términos de la distribución resultante. Con esto podemos obtener la energía total del sólido en términos de la distancia de enlace. En otras palabras, la energía de cohesión es un balance entre la atracción debido a la formación de enlaces químicos y la repulsión entre los cores atómicos.

A  $T = 0$ , la energía de cohesión se calcula a partir de la definición:

$$E_{coh}(N) = E_b(1) - E_b(N) - E_c(N),$$

donde  $E_b(N)$  es la energía de banda (energía electrónica) por átomo

$$E_b(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\varepsilon_f} \varepsilon \eta_i(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$\eta_i(\varepsilon) = \sum_{\alpha\sigma} \eta_{i\alpha\sigma}(\varepsilon)$  es la densidad local de estados en el sitio  $i$ .  $E_c(N)$  es la energía de Born-Mayer por átomo.

El valor máximo de la energía de cohesión como función de la distancia corresponde a la distancia de equilibrio de la estructura considerada.

## 4.7 Correcciones relativistas al Hamiltoniano: propiedades magnéticas de nanoestructuras

Para investigar las propiedades magnéticas de nanoestructuras utilizamos el mismo Hamiltoniano modelo de amarre fuerte pero haciendo las siguientes correcciones: *i*) por simplicidad ahora es expresado para una sola banda  $d$  de los metales de transición(MT) [las propiedades magnéticas de (MT) están determinadas principalmente por los electrones  $d$ ] *ii*) las interacciones entre electrones son del mismo tipo (intra-atómicas), en este caso consideramos que las integrales de Coulomb de espín arriba y espín abajo no son iguales (aproximación no restringida de Hartree-Fock), *iii*) y la más importante, incluimos la interacción espín-órbita. Precisamente esta interacción es de origen relativista. Siguiendo la teoría desarrollada en los trabajos de Dorantes-Dávila y G.M.Pastor [125, 126] escribimos<sup>5</sup>:

$$H = H_0 + H_I + H_{SO} . \quad (4.28)$$

El primer término

$$H_0 = \sum_{im,jm'} t_{ij}^{mm'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{jm'\sigma} \quad (4.29)$$

toma en cuenta las hibridaciones inter-atómicas entre los orbitales  $m$  y  $m'$  de los átomos  $i$  y  $j$ . En la notación usual,  $\hat{c}_{im\sigma}^\dagger$ ,  $\hat{c}_{im\sigma}$  se refieren a los operadores de

---

<sup>5</sup>para señalar que es para sólo la banda  $d$  en lugar de  $s,p$  cambiamos la notación de los orbitales  $\alpha, \beta$  por  $m, m'$ , aún cuando se puede considerar las tres bandas. Nótese que en este caso la contribución  $\hat{H}_O$  (ver Ec.4.7) se desprecia debido a que el traslape entre las funciones de onda  $d$  es pequeño.

creación y aniquilación, y  $\hat{n}_{im\sigma} = \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im\sigma}$  al operador de número para un electrón con espín  $\sigma$  en el orbital  $m$  del sitio  $i$ . La interacción de Coulomb ( $H_I$ ) es tratado en la aproximación no restringida de Hartree-Fock y la podemos escribir como

$$H_I = \sum_{im\sigma} \Delta\varepsilon_{im\sigma} \hat{n}_{im\sigma} , \quad (4.30)$$

donde

$$\Delta\varepsilon_{im\sigma} = \left[ \sum_{m'} (U_{mm'} - \frac{J_{mm'}}{2}) \nu_{im'} - \frac{\sigma}{2} \sum_{m'} J_{mm'} \mu_{im'} \right] \quad (4.31)$$

es el corrimiento de los niveles dependientes del orbital y del espín los cuales dependen de las ocupaciones locales  $\nu_{im} = \langle \hat{n}_{im\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{im\downarrow} \rangle$  y las polarizaciones de espín  $\mu_{im} = \langle \hat{n}_{im\uparrow} \rangle - \langle \hat{n}_{im\downarrow} \rangle$ . Las integrales de Coulomb directa y de intercambio  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$  son expresadas en términos de las tres integrales radiales independientes de Coulomb  $F^{(0)}$ ,  $F^{(2)}$  y  $F^{(4)}$ , las cuales pueden ser derivadas directamente de cálculos atómicos [127]. De esta manera se preserva la simetría atómica y se pueden derivar, de manera natural, todas las reglas de Hund. Finalmente, el tercer término

$$H_{SO} = -\xi \sum_{i,m\sigma,m'\sigma'} (\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i)_{m\sigma,m'\sigma'} \hat{c}_{im\sigma}^\dagger \hat{c}_{im'\sigma'} \quad (4.32)$$

da cuenta de las interacciones espín-órbita donde  $(\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i)_{m\sigma,m'\sigma'}$  se refiere a los elementos de matriz intra-atómicos de  $\vec{L} \cdot \vec{S}$ .  $H_{SO}$  acopla las configuraciones de espín arriba y espín abajo, además de introducir la dependencia de las propiedades magnéticas con respecto a la orientación relativa entre la dirección de magnetización y la estructura geométrica del cúmulo.

El acoplamiento espín-órbita representa la interacción del momento magnético del electrón con el campo magnético que resulta del movimiento electrónico relativo al potencial  $[V(\vec{r})]$  en el que están inmersos (*i.e.* el de la red). En otras palabras, el momento magnético del electron interactuana con el campo magnético -visto en el sistema de referencia del electrón- generado por este potencial. Debido a que el campo eléctrico es más fuerte cerca del núcleo, los efectos de la interacción espín-órbita son más importantes para los elementos más pesados así como para los orbitales más localizados (estados electrónicos del núcleo y orbitales de valencia  $d$  y  $f$ ). Para los electrones  $d$  de los metales de transición es una buena aproximación considerar únicamente los términos intra-atómicos.

El promedio en los momentos orbitales  $\langle L_{i\delta} \rangle$  en el átomo  $i$  se calcula a partir de

$$\langle L_{i\delta} \rangle = \sum_{\sigma} \sum_{m=-2}^2 \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} m \eta_{im\sigma}^{\delta}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.33)$$

donde  $m$  indica el número cuántico magnético<sup>6</sup>. El eje de cuantización del momento orbital lo tomamos igual al de espín. La energía electrónica por átomo

$$E_{\delta} = \frac{1}{N} \sum_i E_{\delta}(i) \quad (4.34)$$

puede ser escrita como la suma de las contribuciones locales de

$$E_{\delta}(i) = \sum_{m\sigma} \left[ \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \varepsilon \eta_{im\sigma}^{\delta}(\varepsilon) d\varepsilon - E_{im\sigma}^{\text{dc}} \right] \quad (4.35)$$

que corresponde a cada átomo  $i$  del cúmulo. Aquí  $E_{im\sigma}^{\text{dc}} = (1/2)\Delta\varepsilon_{im\sigma}\langle\hat{n}_{im\sigma}\rangle$  corresponde a la corrección del doble conteo. La energía de anisotropía magnética (*MAE* por sus siglas en inglés) está definida como el cambio  $\Delta E$  en la energía electrónica  $E_{\delta}$  asociada al cambio en la orientación de la magnetización. Por ejemplo, si  $\delta = z$  se refiere a la superficie normal y  $\delta = x$  a una dirección en el plano, se pueden obtener valores positivos (negativos) de la energía  $\Delta E_{xz} = E_x - E_z$  que corresponde a un eje fácil perpendicular (en el plano). Para cada orientación relativa de la magnetización, la densidad local de estados se calcula utilizando el método de recursión (ver apéndice B). Note que calcular la *MAE* como la diferencia entre energías electrónicas  $E_{\delta}$  en una forma **no perturbativa** incluye los efectos de las reorientaciones de espín provenientes del acoplamiento espín-órbita para diferentes direcciones de la magnetización. Debido a que  $\Delta E_{xz}$  es usualmente una cantidad pequeña (del orden de algunos  $meV$  por átomo), es necesario una determinación precisa en el cálculo de la  $E_{\delta}$  y de las ecuaciones autoconsistentes. La precisión del cálculo de la energía electrónica se mejora usando una base mezclada formada por combinaciones lineales apropiadas de armónicos y espinores. Más aún, la estabilidad y precisión de los resultados son siempre explícitamente revisados realizando

<sup>6</sup> $\vec{L} = \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\Psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \vec{r} \times \vec{p} \hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{r})$  donde  $\hat{\Psi}_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{im} \psi_{im}(\vec{r}) \hat{c}_{im\sigma}$  se expande en una base de orbitales  $d$   $\psi_{im}(\vec{r}) = u_i^d(r) Y_{2m}(\theta, \phi)$  centrada en cada átomo  $i$ . Despreciando el traslape entre orbitales  $\psi_{im}$  de diferentes átomos, se obtiene  $\hat{L}_{\delta} = \sum_i \hat{l}_{i\delta} = \sum_{im\sigma} m \hat{c}_{im\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{im\sigma}$ , donde  $\delta$  se refiere a la dirección de cuantización orbital. Entonces,  $\langle L_{i\delta} \rangle = \sum_{m\sigma} m \langle \hat{n}_{im\sigma} \rangle$  de donde se obtiene finalmente Eq. (4.33).

dos cálculos autoconsistentes independientes usando diferentes ejes de cuantización del momento angular orbital, esto es, con diferentes bases de amarre fuerte.

En las interacciones de Coulomb  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$  que definen las ecuaciones autoconsistentes [Eq. (4.31)], debemos considerar distintas aproximaciones las cuales simplifican la dependencia de los orbitales dictados por la simetría atómica. Es interesante comparar las aproximaciones propuestas en la literatura no sólo para analizar los efectos de las polarizaciones orbitales en las propiedades magnéticas del cúmulo (momentos orbitales y energía de anisotropía magnética) sino además para verificar su validez y precisión. En la aproximación más simple, la dependencia en los orbitales de las interacciones coulombianas  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$  son despreciadas. Estas son remplazadas por sus valores promedios en los orbitales  $m$  y  $m'$  los cuales están dados por  $U = \overline{U_{mm'}} = F^{(0)}$  y  $J = \overline{J_{mm'}} = (F^{(2)} + F^{(4)})/14$ . En este caso, los niveles de los electrones  $d$  se vuelven independientes de  $m$  y la ecuación (4.31) se puede reescribir como

$$\Delta\varepsilon_{im\sigma} = (U - \frac{J}{2})\nu_i - \frac{\sigma}{2}J\mu_i, \quad (4.36)$$

donde  $\nu_i = \sum_m \nu_{im}$  es el número de electrones  $d$  en el átomo  $i$  y  $\mu_i = \sum_m \mu_{im}$  es el momento de espín. A pesar de su simplicidad la ecuación (4.36) ha dado buenos resultados al predecir nuevos comportamientos en las propiedades magnéticas de cúmulos libres y depositados, películas y otro tipo de nanoestructuras [125, 128–132]. Sin embargo, a través de la llamada aproximación de polarización orbital ( $PO$ ) [133–135], la cual reintroduce la dependencia en los orbitales de una manera sencilla, se obtiene una mejor descripción en la ecuación (4.36). Esta aproximación fue propuesta para mejorar fenomenológicamente (en el contexto del estudio de primeros principios en los metales de transición), los efectos de las polarizaciones orbitales en las reglas de Hund además de corregir la subestimación sistemática en los momentos orbitales obtenidos a través de las funcionales de la densidad de intercambio y correlación usados comunmente. De esta forma se han obtenido numerosas predicciones importantes de los momentos orbitales para el bulto, superficies y átomos depositados [135–137]. Dentro del presente modelo el término de  $PO$  está dado por  $H_{OP} = -B \sum_i \hat{L}_{id}^2$  donde  $B = (9F^{(2)} - 5F^{(4)})/441$  es el coeficiente de Racah. Los niveles de energía correspondientes, en la aproximación

de campo medio, se pueden escribir como

$$\Delta\varepsilon_{im\sigma} = \left(U - \frac{J}{2}\right) \nu_i - \frac{\sigma}{2} J \mu_i - B \langle L_{i\delta} \rangle m. \quad (4.37)$$

En este contexto, la aproximación *PO* es equivalente a asumir que la dependencia en los orbitales de las integrales de Coulomb tienen la forma  $U_{mm'} - U = J_{mm'} - J = -Bmm'$ , la cual es la misma para las interacción directa y de intercambio. En la práctica, los cálculos con la polarización de orbitales es mucho más simple que considerar de manera rigurosa la dependencia en los orbitales. De hecho, estos no son más demandantes que la simple aproximación de independencia de los orbitales ya que estos requieren, además de  $\nu_i$  y  $\mu_i$ , sólo calcular autoconsistentemente  $\langle L_{i\delta} \rangle$  en todos los átomos.



Parte III

Resultados,  
Conclusiones y Perspectivas

Te lo juro por mi madre, lo único que nos separa  
de lo que no entendemos, es la ignorancia.

Señora de Sociedad de Puebla,  
citado por Carlos Monsiváis en *Los Rituales del Caos* (1995).

## Capítulo 5

# Resultados

### 5.1 Análisis de los resultados experimentales

La pirólisis de los precursores de paladio se llevó a cabo en presencia de argón en un sistema de dos hornos acoplados y monitoreados con controladores de temperatura. Polvo (50-100 mg) de acetilacetionato de paladio ( $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{Pd}$ , Aldrich 99%), acetato de paladio ( $[\text{CH}_3\text{CO}_2]_2\text{Pd}$ , Aldrich 98%) o dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio ( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Pd}$ , Aldrich 99%), usado como precursor, fue insertado en un extremo del tubo de cuarzo. Subsecuentemente, el tubo fue puesto en el sistema de dos hornos tubulares y la región donde se encuentra el precursor se mantuvo afuera de los hornos. Se hace pasar el flujo de argón a través del tubo y los dos hornos son calentados ( $\simeq 50^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta alcanzar la temperatura deseada. A esta temperatura, el tubo es movido de tal forma que la región que contiene el polvo es puesta a la mitad del primer horno. Al poner el precursor dentro del horno, se promueve una reacción rápida ( $< 10\text{s}$ ), la cual causa que material carbonizado sea depositado en las paredes del tubo de cuarzo en el primer y segundo horno. Los hornos se dejaron con la misma temperatura del experimento por 15 minutos más para hacer un tratamiento térmico (o "anneal") al producto. Las regiones a lo largo del tubo donde se encuentra este material carbonizado depende del precursor, puede estar en los dos hornos o solamente en el primero (indicio de que la temperatura no fue lo suficientemente alta para descomponer el precursor). Para efecto de una mejor caracterización, las muestras fueron separadas dependiendo de la región del tubo de cuarzo donde estaban localizadas.

Estudios realizados en *SEM* y *TEM* muestran que el paladio genera nanoestructuras de carbono, principalmente nanofibras de carbono. La morfología de estas estructuras difiere para cada tipo de precursor, aun cuando las partículas de paladio y los conos de carbono están presentes en todas. Las principales diferencias

proviene de la variación de la temperatura ( ver tablas del apéndice D), por ende el nivel de grafitización en las muestras es distinto así como su forma global. Este tipo de diferencias se aprecian inclusive en un mismo precursor cuando las muestras fueron colectadas de distintas partes del tubo de cuarzo. Con base en nuestros resultados, las muestras colectadas del segundo horno (y en ocasiones fuera de él) son las que tienen mayor posibilidad de ser usadas a nivel práctico *i.e.* emisores de campo (electrones) o en catálisis. Con respecto a este punto, para los tres precursores pirolizados, observamos que temperaturas por arriba de  $850^{\circ}C$  favorecen la formación de gran cantidad de nanofibras, aunque éstas empiezan a formarse a partir de  $\sim 650^{\circ}C$ .

Distintas formas morfológicas de las estructuras de carbono con paladio fueron encontradas al pirolizar los precursores. Se destaca la formación de *i*) nanofibras, *ii*) estructuras de paladio encapsulado en carbono en forma de renacuajo (“tadpole”) y *iii*) hojuelas de paladio encapsulado en las que se aprecian pequeñas fibras que salen de éstas. En la Figura 5.1 se muestran micrografías del microscopio electrónico de transmisión que ejemplifican la morfología de las estructuras mencionadas. En nuestros resultados observamos que las estructuras con morfología tipo renacuajo y las hojuelas recubiertas se obtienen cuando la muestra es colectada en la parte del tubo que corresponde al primer horno. Sin embargo, en la segunda parte del tubo también se observa este tipo de estructuras cuando la temperatura del primer horno es menor a  $750^{\circ}C$ .

Para el caso de la hojuelas, creemos que la temperatura del primer horno no fue lo suficientemente alta como para descomponer en su totalidad (o al menos parcialmente) el precursor. En otras palabras, al mover la parte del tubo que contiene el precursor hacia el interior del horno, los cúmulos de paladio no se alcanzan a fragmentar totalmente y la mayor parte del carbono que contiene el precursor es perdido en forma de gas *e.g.* (hidrocarburos o  $CO, CO_2$ ) dando como resultado sólo el recubrimiento del paladio con carbono en forma de hojuelas. Con respecto a la pérdida de carbono en forma de gas, se podría superar realizando el experimento en un tubo de mayor diámetro o agregando otra fuente de carbono como podría ser  $C_{60}$  o algún vapor de hidrocarburo. En estas mismas micrografías, se ve una no muy buena grafitización. Esto es debido a que el producto se deposita al final del segundo horno, región donde la temperatura no es uniforme. Concluimos pues

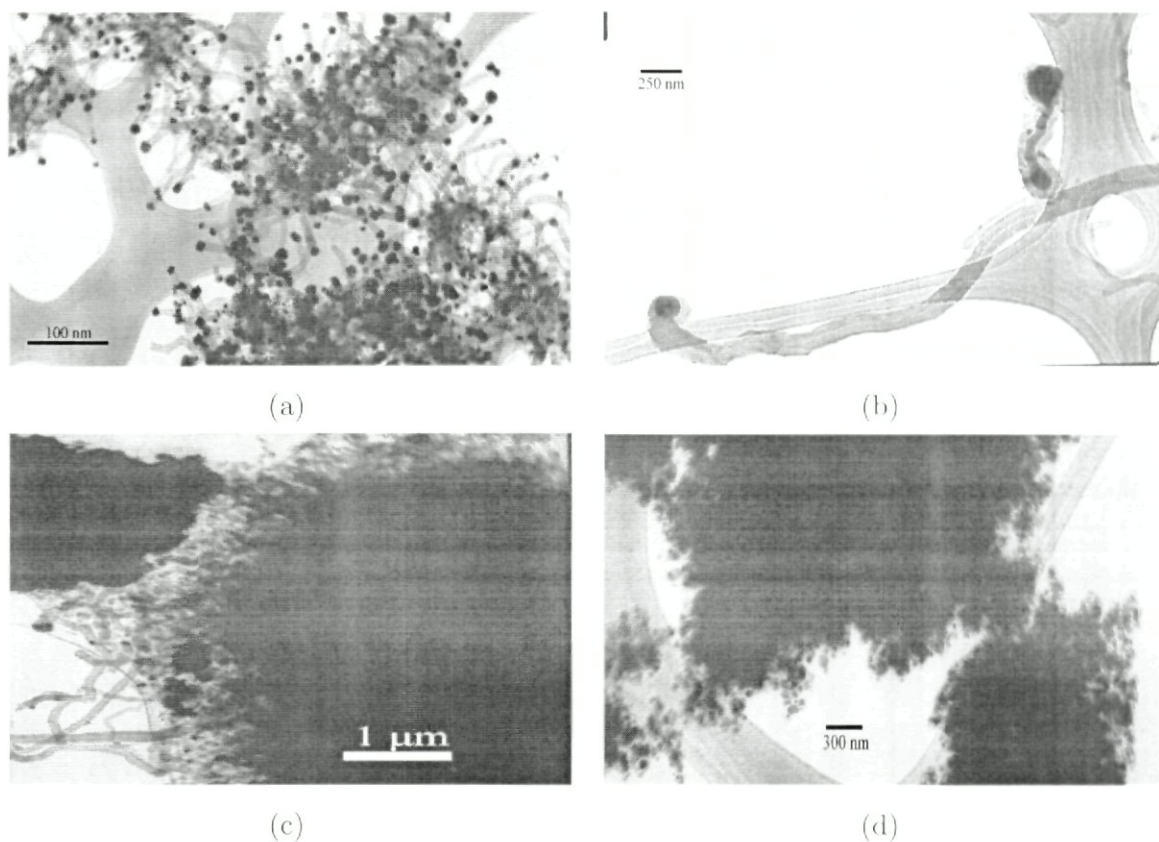


Figura 5.1: Ejemplos de las estructuras principales que fueron encontradas con la pirólisis de precursores con paladio. (a) Nanofibras cónicas de carbono con partículas de paladio en las puntas; (b) Paladio encapsulado en carbono en forma de renacuajo; (c) y (d) Hojuelas de paladio encapsulado por carbono. Nótese que en (c) se aprecian pequeñas fibras que salen de los cúmulos de paladio.

que para el caso de precursores de paladio el segundo horno favorece la formación de las estructuras, pero no a mejorar los defectos de éstas (el “annealing”).

Lo más sobresaliente de nuestros resultados son la nanofibras, particularmente las que se forman con dos de los precursores (temperaturas), el acetilacetonato de paladio ( $850^{\circ} - 550^{\circ}\text{C}$ ) y el acetato de paladio ( $1050^{\circ} - 850^{\circ}\text{C}$ ). Ver la Fig. 5.2. Para cada precursor, a estas temperaturas, la morfología es muy parecida. Las micrografías del *SEM* y el *TEM* revelan que el material colectado en el segundo horno consiste en nanofibras enmarañadas que tienen partículas metálicas cónicas

o en “forma de diamante” en las puntas [Figuras 5.2, 5.3 (a) y (b)]. Estas fibras parecen crecer radialmente de un sitio central compuesto por paladio. La estructura interna de las fibras está compuesta por capas de carbono que siguen la forma de la partícula de paladio [Figuras 5.3 (c),(d) y 5.4 (c),(d)]. Es decir, las nanofibras están formadas por estructuras cónicas de carbono que en uno de sus extremos tienen una partícula metálica y crecen de un cúmulo de paladio. El hecho de que la forma del carbono sea como el de la partícula corrobora el hecho de que éstas sirven como catalizador para las estructuras (ver la sección 3.3.3 del capítulo 3).

En la Figura 5.2 se muestran micrografías del *TEM* de las nanofibras de carbono

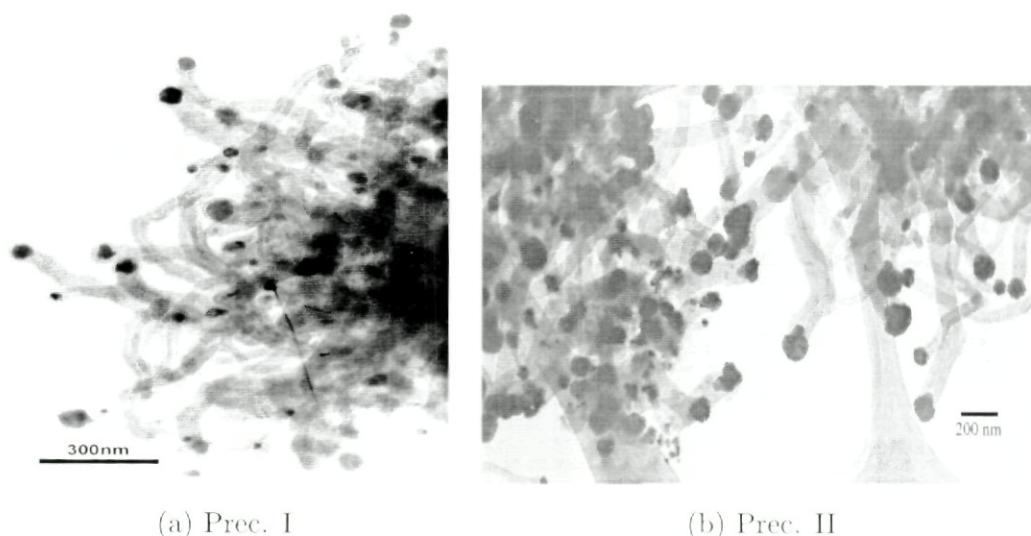


Figura 5.2: *Nanofibras de carbono enmarañadas*. Nanofibras de carbono obtenidas con: (a) el precursor **I** a una temperatura de  $850^{\circ} - 550^{\circ}\text{C}$  para cada horno (respectivamente), (b) precursor **II** a un temperatura de  $1050^{\circ} - 850^{\circ}\text{C}$  (idem). Note que en ambas existen partículas en las puntas. En forma frecuente, con el precursor **II** las partículas son más elongadas respecto al precursor **I**.

obtenidas al pirolizar los precursores **I**, **II**. Con el precursor **I** la temperatura del sistema de dos hornos fue  $850^{\circ} - 550^{\circ}\text{C}$  (respectivamente) y para el precursor **II** de  $1050^{\circ} - 850^{\circ}\text{C}$  (idem). Ambas micrografías muestran a las nanofibras enmarañadas con partículas de paladio en las puntas que crecen de un sitio central. Es más frecuente observar un elongamiento (en la parte que está cerca del carbono) de las partículas en las puntas con el precursor **II** que con el **I**. Además, en oca-

siones la superficie expuesta de la partícula aparece faceteada y en otras es más redondeada. Creemos que esto es debido a los distintos gradientes de temperatura a los que se ven expuestas las partículas.

Los diámetros de las fibras varían entre 5 y 70 nanómetros con longitudes de hasta  $5 \mu\text{m}$ . Las observaciones en el *TEM* indican que las fibras poseen una morfología de conos apilados con una partícula de paladio (identificadas con *EDX* y *ED*) en la punta. Ésta está sujeta firmemente por el carbono a la punta ya que es posible observarla después de 30 minutos de sonicado. Es importante hacer notar que todas las partículas de paladio tienen una forma triangular (cónica) y en forma de diamante [Figuras 5.3 (c),(d) y 5.5 (c)]. Patrones obtenidos por difracción de electrones en estas partículas de paladio revelan que el paladio posee distintas orientaciones cristalográficas: [110],[100] y [111] así como otras direcciones arbitrarias. Con esta misma técnica observamos que los planos (002) del grafito pueden ser paralelos a los planos (111),(020) y (002) del paladio. Esto nos indica que no hay una orientación preferencial de los planos del paladio con respecto a la (002) del grafito [ver Figura 5.3 (e) y Figura 5.4 (b),(e)]. Que no exista una relación epitaxial única entre los planos del paladio y los del grafito debe tener origen en la renuencia del paladio a formar un carburo estable (o metaestable). Predecir teóricamente cuales son las fases estables o metaestables del carburo de paladio, en general de todos los metales de transición, es una tarea interesante aunque muy demandante. Para ilustrar esto consideremos lo siguiente: un átomo de paladio en su estado base tiene una configuración  $4d^{10}$ , su primer estado excitado corresponde a una configuración  $4d^9s^1$  el cual juega un papel muy importante al momento de formar enlaces con otros átomos. La capa abierta  $4d$  del paladio junto con la capa abierta  $2p$  del carbono dan lugar a una gran variedad de estados electrónicos con diversas multiplicidades de espín y simetrías espaciales que deben ser consideradas al momento del cálculo.

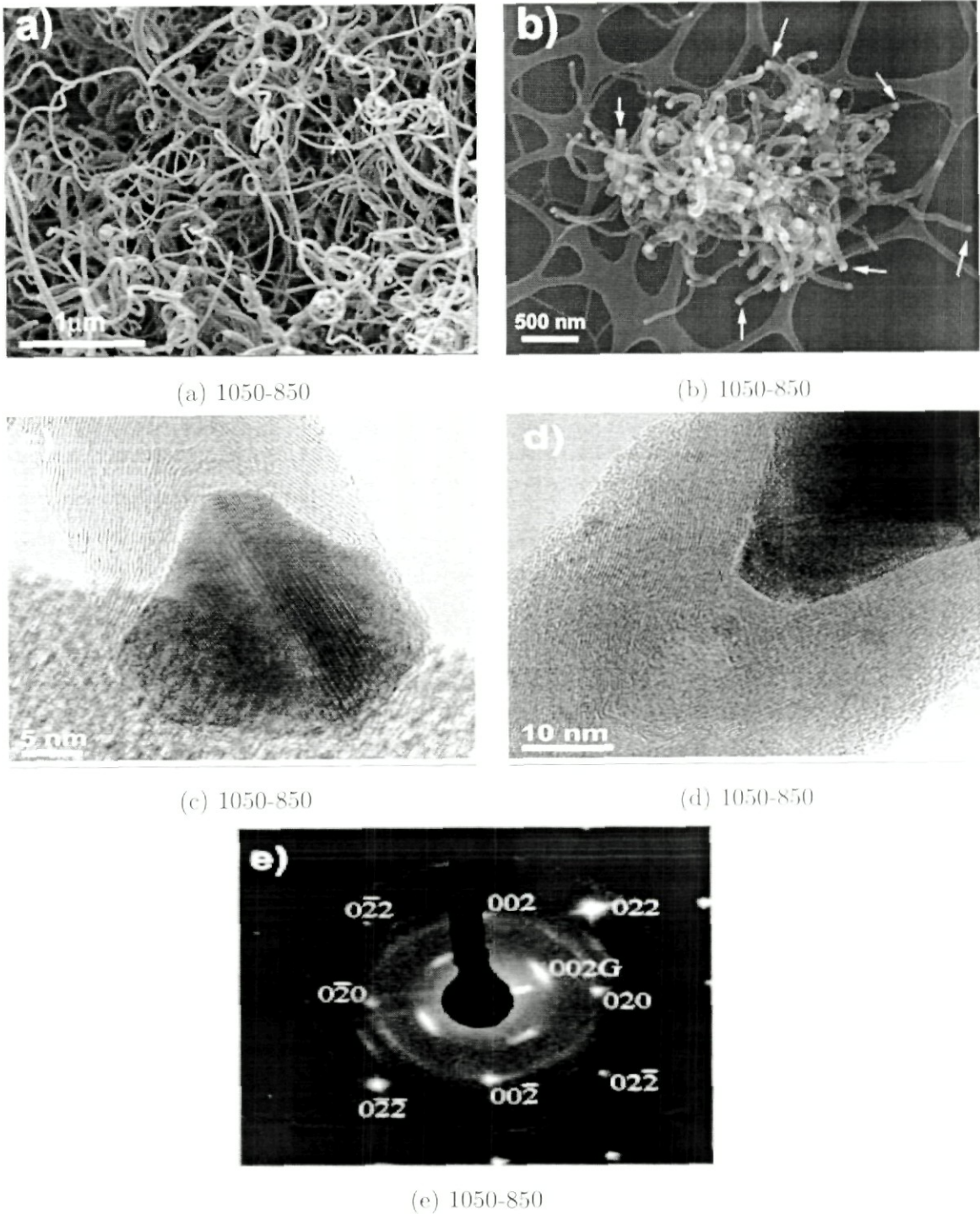


Figura 5.3: *Micrografías del compuesto II*. En la Figura (a) y (b) se muestra un imagen del *SEM* de las nanofibras enmarañadas. La flechas en la Figura (b), indican la presencia del paladio en las puntas de las nanofibras. En (c) y (d) se muestran imágenes obtenidas por *TEM* donde se observa el paladio en forma cónica así como el arreglo cónico de los planos de grafito (siguiendo la forma del catalizador). De (a)-(d), se indica la temperatura del experimento. (e) Patrón de difracción de electrones cerca de la punta.



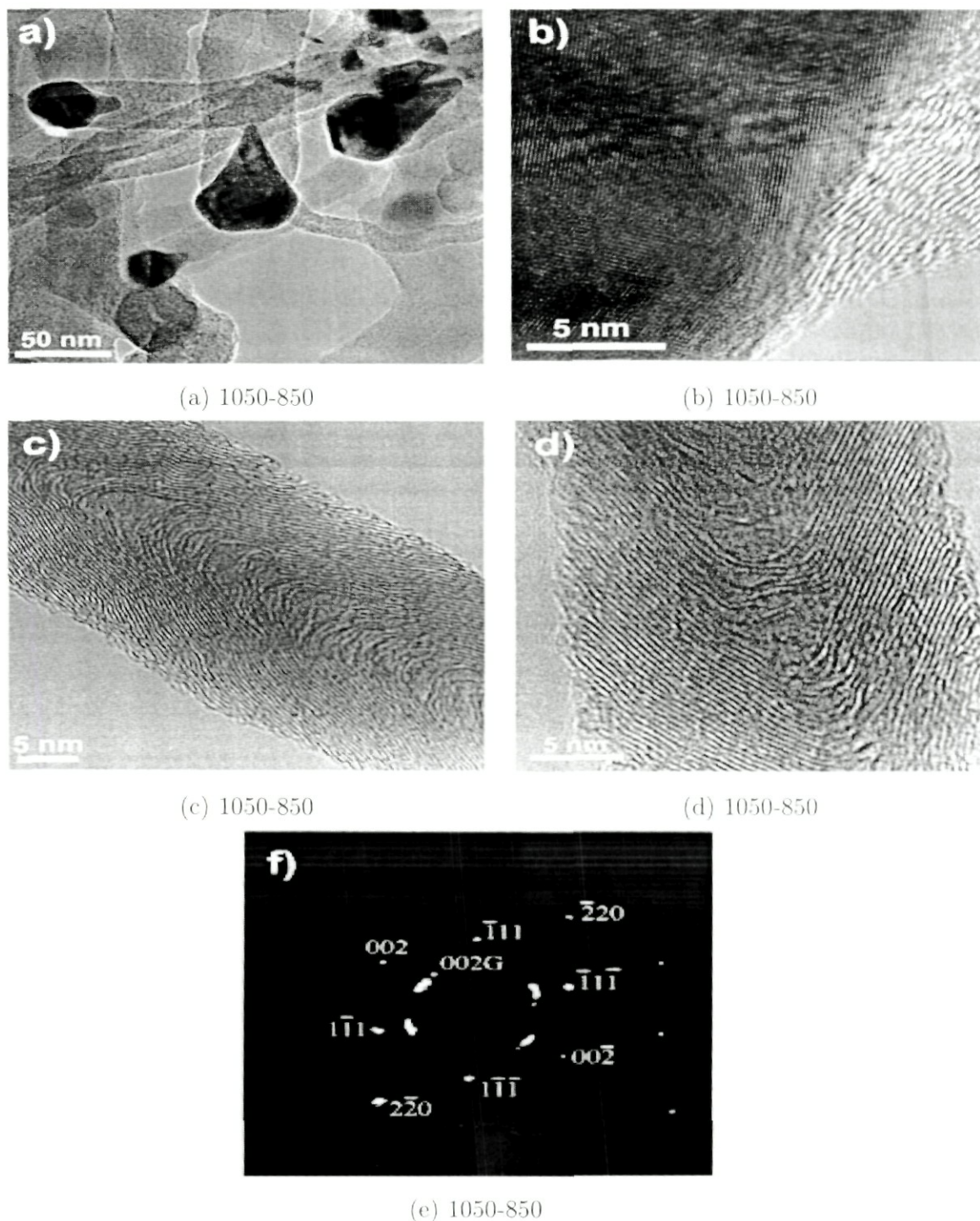


Figura 5.4: *Micrografías del compuesto II.* (a) Imagen de *TEM* de varias nanofibras cónicas donde se observa las partículas de Pd en las puntas; (b) Imagen de *HRTEM* de una sola nanofibra donde se observa que no existe una clara relación epitaxial entre los planos del Pd con los del grafito. (c) y (d) Imágenes de *HRTEM* de las nanofibras donde se exhiben diferentes morfologías cónicas. Note que el grado de grafitización difiere de una fibra a otra. De (a)-(d), se indica la temperatura del experimento. (e) Patrón de difracción de electrones cerca de la punta.

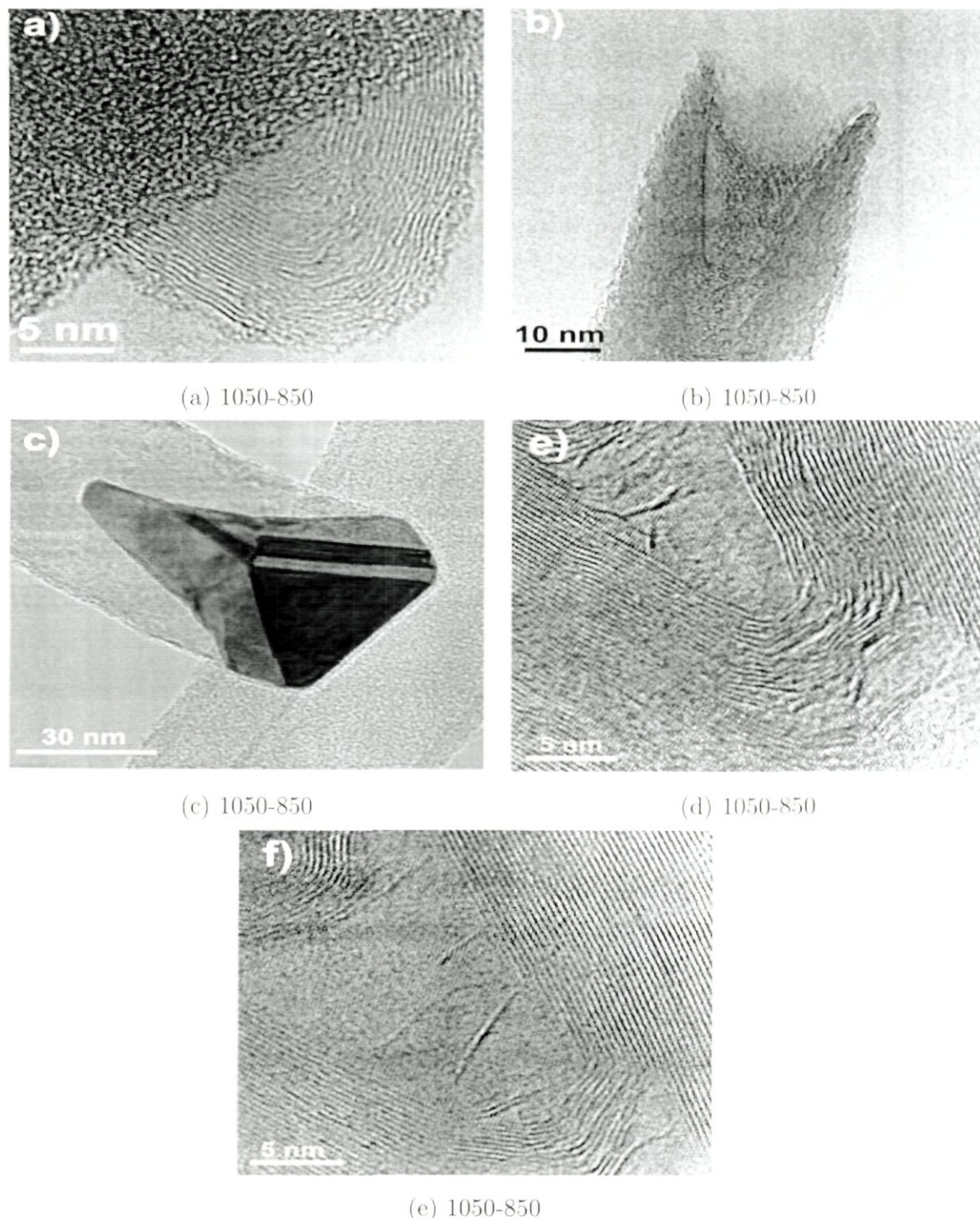


Figura 5.5: *Micrografías del compuesto II.* (a) Imagen de *HRTEM* de una nanofibra mostrando una punta cónica cerrada en la punta, ésta está localizada en el lado opuesto a la partícula de Pd; (b) Punta de una nanofibra sin el paladio, posiblemente se cayó durante la sonicación; (c) Imagen de *TEM* de una nanofibra cónica donde se ve una partícula de Pd cónica. Observe la fragmentación de la partícula; (d) y (e) Imágenes de *HRTEM* de las nanofibras donde se exhiben diferentes morfologías cónicas. Las puntas de los conos individuales están malformadas, y ocasionalmente los conos están abiertos. De (a)-(e), se indica la temperatura del experimento.

Los ángulos de los conos de las diferentes fibras fueron medidos con las micrografías obtenidas por difracción de electrones en el *HRTEM*, y tomando la transformada rápida de Fourier de varias micrografías. Se observó que entre la mayoría de las fibras los conos presentan ángulos entre  $32^\circ$  y  $82^\circ$ . Como lo mencionaremos en la sección 5.3.4 (ver tabla 5.3), desde el punto de vista teórico se pueden generar conos cerrados introduciendo desde  $n_p = 1$  hasta 5 anillos pentagonales en una red hexagonal de grafito. Para estos conos cerrados los ángulos sólo pueden tener los valores  $112.8^\circ$ ,  $83.62^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $38.94^\circ$ ,  $19.188^\circ$ . Para explicar la variedad de ángulos que se encuentran en el experimento no podemos únicamente recurrir a los modelos de conos cerrados ya que existen ángulos que no están contemplados y sin embargo están presentes. Con un modelo de conos abiertos, el cono se vuelve menos rígido, da lugar a un número mayor de posibles configuraciones en las estructuras gráficas (*e.g.* distintos tipos de helicidad). Como ejemplo de estos, en la Figura 5.6 se muestran varios tipos de conos abiertos cuyos ángulos en la punta corresponden a  $60^\circ$ . En (a) se muestra un cono abierto que se obtiene al remover el sector que corresponde a  $180^\circ$  en una hoja de grafito ( $n_p = 3$ ). La simetría local de los sitios marcados en azul es distinta que la correspondiente al resto del cono (cuerpo). Para estos sitios, el número de coordinación es dos, además de estar localmente en una disposición tipo *zig-zag*. Esta simetría local se puede cambiar sin alterar el ángulo de cono. La Figura 5.6 (b) muestra como el cono, que se muestra en (a), se puede modificar agregando una hilera de hexágonos (sitios marcados en rojo. Ver también b) en la Figura 5.11) para cambiar su estructura y simetría local. (c) y (d) Estos mismos conos ((a) y (b)) pueden ser abiertos a lo largo de cono (cuerpo) y si deslizamos los extremos se cambia la helicidad de los originales formando nuevos conos quirales. Con estas sencillas modificaciones se revelan importantes asimetrías con respecto al eje del cono (frecuentemente observadas en las muestras). Ver las Figuras (Fig. 5.4) (c),(d) y las Figuras (e),(f) de la Fig. 5.5. Estas asimetrías tendrán importantes repercusiones en las propiedades electrónicas y nos servirán para caracterizar la dependencia de la densidad local de estados con respecto a cambios en la simetría de las puntas. Es importante resaltar por qué decimos que a pesar de estas modificaciones el ángulo del cono es el mismo. Existen distintas maneras de cerrar los conos (b)-(d), éstas involucran anillos pentagonales y heptagonales (*e.g.* 4 pentagonales y 1 heptagonal); sin

embargo, en forma recurrente habrá anillos pentagonales y heptagonales vecinos dejando una disclinación total (**TD**) de  $180^\circ$ . Con este modelo, los conos pueden estar abiertos o cerrados dependiendo de la habilidad del grafito para eliminar los enlaces sueltos en los extremos. Entonces en nuestros resultados, la morfología de la fibra y el ángulo del cono están determinados por la partícula catalizadora y no por el ángulo en la punta del cono, como ha sido sugerido para otras estructuras gráficas cónicas [44] y nanofibras de carbono nitrogenadas [138].

Usando las micrografías de alta resolución y la transformada rápida de Fourier de distintas regiones de las fibras, se observa que la distancia entre planos de grafeno varía de 3.38 hasta 3.54Å (el valor promedio es de 3.45 Å, cercano al valor del grafito turbostrático).

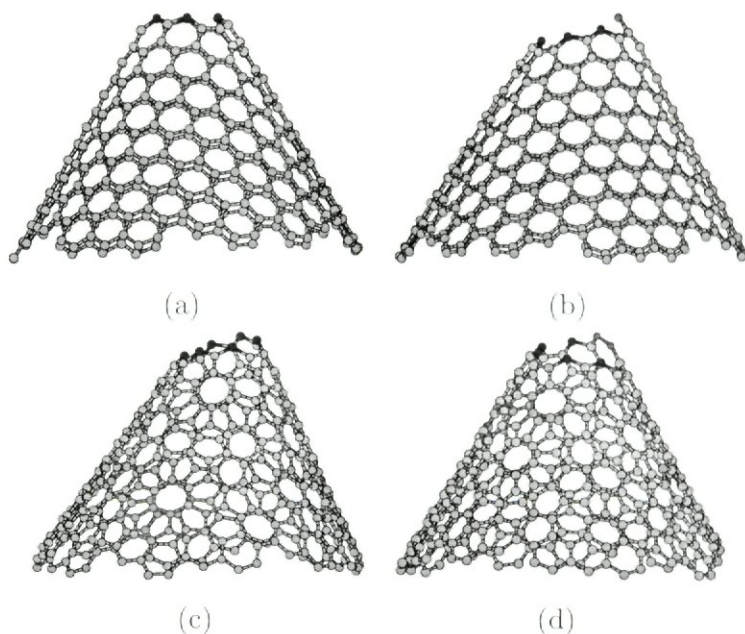


Figura 5.6: *Varios tipos de conos abiertos cuyos ángulos en la punta corresponden a  $60^\circ$ . (a) Cono abierto que se obtiene al remover el sector que corresponde a  $180^\circ$  en una hoja de grafito. Note la simetría de los sitios marcados en azul cuyo número de coordinación es dos. (b) Como el cono que se muestra en (a) está abierto, se puede agregar una hilera de hexágonos (sitios marcados en rojo. Ver también b) en la Figura 5.11) para modificar su estructura y simetría. (c) y (d) Estos mismos conos ((a) y (b)) pueden ser abiertos a lo largo de cono y si deslizamos los extremos se cambia la helicidad de los originales formando nuevos conos quirales.*

De acuerdo con nuestras observaciones, el siguiente escenario de crecimiento puede ser propuesto (ver Figura 5.7): *i)* A  $850^\circ$ , se forman cúmulos de paladio y carbono; *ii)* Cúmulos de paladio se fragmentan ( o se agregan) para crear partículas poligonales múltiplemente gemeladas (las cuales pueden ser decahedrales o icosaedrales); *iii)* Especies de carbono interactúan con los cúmulos poligonales de paladio caliente y se difunden a lo largo de la superficie expuesta así como entre las fronteras de grano, de esta forma se fragmenta formando cristales idénticos de partículas de paladio en “forma de diamante”; *iv)* El carbono se difunde, en la superficie cónica expuesta del paladio, y precipita hacia el otro extremo formando los conos de carbono; *v)* Carbono continúa difundiéndose, creando nuevos conos, los cuales desplazan a los ya existentes para liberar el esfuerzo entre los conos de carbono y la partícula cónica de paladio. La agregación de carbono continúa dando como resultado la fibra cónica de carbono.

En las micrografías de nuestros resultados se observa que los extremos, opuestos al eje de la fibra, posiblemente están abiertos (ver Figs. 5.3(c),(d) y 5.4(c),(d)) o saturados con hidrógeno. Para explicar esto, y dar un mayor sustento al modelo de cono abierto, nos referiremos a estudios que se han hecho con paladio y moléculas orgánicas relacionados con la industria química [139–141]. Se ha observado que el paladio hidrogena o deshidrogena a las moléculas orgánicas. En [139] reportan la deshidrogenación de moléculas de etileno adsorbidas en una superficie de paladio conforme cambian, en forma gradual, la temperatura ( $\Delta T \sim 236^\circ\text{C}$ ). El resultado final es que sólo moléculas de carbono quedan en la superficie. Durante el proceso de calentamiento observan que el etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ , con hibridación tipo  $sp^2$ ) empieza a perder hidrógenos, formando especies de etilinos ( $\text{CCH}$ , con un enlace triple entre carbonos) y posiblemente vinilo ( $\text{CHCH}_2$ ), es decir, cambiando su hibridación. Físicamente lo que sucede es: en el escenario inicial, las moléculas de etileno están enlazadas al paladio por medio de los orbitales  $\pi$ ; al aumentar la temperatura los enlaces con el paladio cambian, en fases intermedias pueden llegar a formar enlaces bi- $\sigma$ , por consiguiente los enlaces entre  $\text{C}$  y  $\text{H}$  también cambian. En nuestro caso, la muestra se ve expuesta a distintos (el primero de ellos es el más grande) gradientes de temperatura, además no es gradual, pero creemos que este tipo de deshidrogenación (y por consiguiente cambio en la hibridación) ocurre durante el experimento.

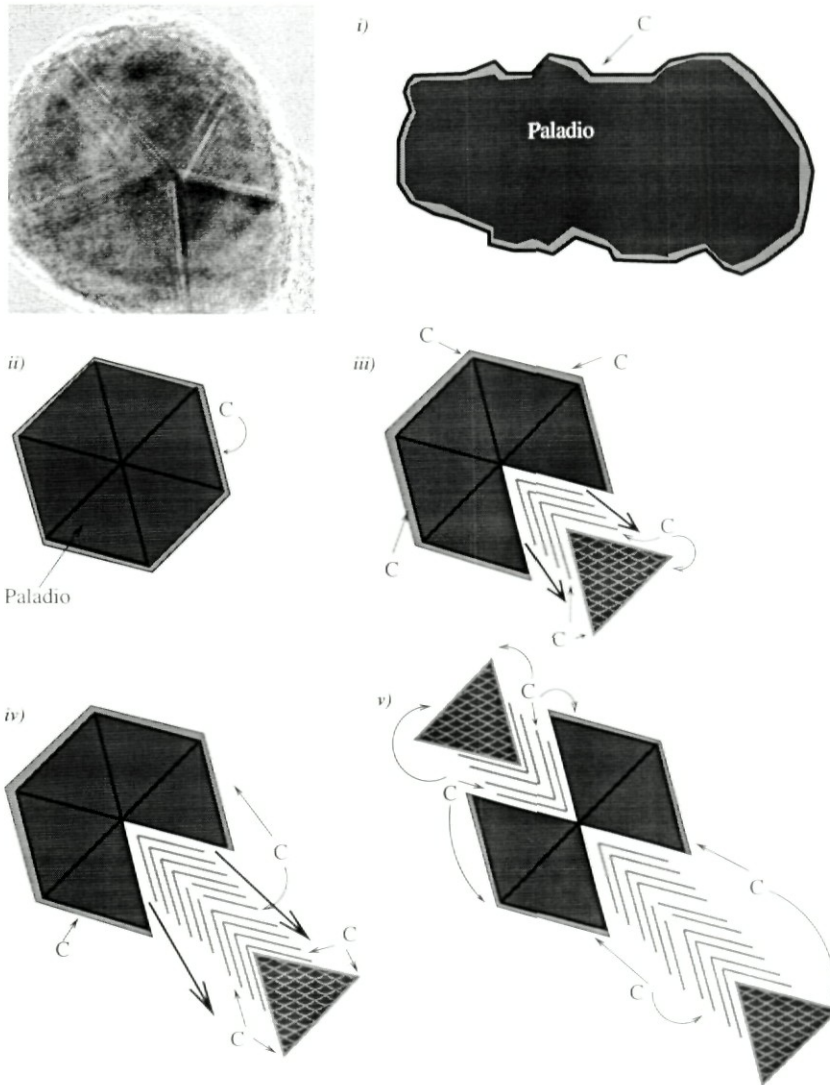


Figura 5.7: *Posible modelo de crecimiento para las nanofibras.* *i)* Debido al gradiente en temperatura, cúmulos y agregados de paladio se fragmentan en múltiples partículas poligonales idénticas. *ii)* Especies de carbono interactúan con los cúmulos calientes de paladio y se difunden a lo largo de la superficie expuesta y entre las fronteras de grano separando así los cristales “idénticos” en partículas de paladio en “forma de diamante”. *iii)* El carbono se difunde, sobre la partícula cónica de paladio, precipitándose hacia el otro extremo formando los conos gráficasicos. *iv – v)* El carbono continúa difundiéndose, creando nuevos conos, los cuales desplazan a los previamente formados para relajar el esfuerzo entre los conos y la partícula de paladio, creando así las fibras cónicas.

## 5.2 Efectos del tratamiento térmico en las muestras

Unir estructuras de escala nanoscópica en un solo elemento es interesante desde el punto de vista práctico y fundamental (para la electrónica y mecánica molecular, nano-electrónica y mecánica). Como mencionábamos, podemos combinar las propiedades de nanotubos con diferente helicidad para formar por ejemplo un diodo o un transistor.

La coalescencia puede consistir en la transformación total de las estructuras originales o simplemente en la unión de ellas. La energía para romper los enlaces de las estructuras originales y lograr la coalescencia es provista por irradiación de electrones acelerados y por un tratamiento térmico. Por ejemplo en [161], las estructuras originales consisten en fullerenos dentro de nanotubos de una sola capa. Como resultado después del tratamiento térmico o la irradiación de electrones, los fullerenos coalescen hasta formar un nanotubo de menor diámetro al que los contenía. En otros trabajos [162], Terrones *et al.* observan la coalescencia en nanotubos vecinos de una sola capa. Además han logrado unir dos nanotubos, o hacer uniones tipo “Y” y “T”. Independientemente del mecanismo para iniciar la coalescencia, ésta ocurre principalmente para minimizar la energía que representan los enlaces libres a la estabilidad de la estructura.

Es bien sabido que el calentamiento térmico (también conocido como grafitización térmica) es uno de los mejores métodos para remover defectos, los cuales degradan las propiedades eléctricas y mecánicas, en estructuras de carbono. La estructura inicial del material de carbono determina todas las propiedades físicas de la estructura grafitizada (calentada). Esto es debido a que la grafitización es un proceso cinético térmicamente activado [74]. En las fibras que obtuvimos con la pirólisis de los precursores con paladio, se observan bordes abiertos (enlaces sueltos) en la superficie externa, así como en la parte interna de las hojas cónicas de grafito. Estas muestras fueron calentadas en un horno, con atmósfera de argón, a 3000°C por diez minutos. Las micrografías obtenidas con el *HRTEM* de estas fibras, nos revelan la coalescencia entre conos de carbono adyacentes (Figs. 5.8). Observamos una mejor definición en la forma de los conos [Figura 5.8 (a)], ahora es más fácil

apreciar los conos apilados, además de que se perdieron las partículas de paladio en la punta de las fibras [ver Fig. 5.8 (b)]. Debido al calentamiento térmico, los bordes que estaban abiertos en las superficies externas de las nanofibras, así como los presentes en las puntas (donde estaba la partícula de paladio), fueron cerrados a través de uniones entre conos adyacentes. Creemos que el proceso de coalescencia ocurre mediante un mecanismo parecido como el propuesto en la referencia [162], el cual involucra el satisfacer los enlaces sueltos mediante una morfología de cerrar dientes de sierra (como cuando se cierra una cremallera). La diferencia principal es que en este caso también se tienen que formar anillos pentagonales y heptagonales para unir los conos.

Así como se observa la formación de lazos entre hojas cónicas de grafito adyacentes en la superficie de las fibras [Figura 5.8 (c) y (d)], en la parte interna de las fibras también observamos una restructuración en las puntas de los conos. Nótese que antes los conos podían estar abiertos (malformados), ahora se observa que tienen una forma bien definida. La distribución de ángulos en las puntas debe ser muy parecida a la que observamos antes del tratamiento térmico. Como lo mencionamos en la sección anterior, durante el crecimiento de las nanofibras los conos están abiertos y se podían cerrar o no dependiendo de la habilidad del carbono para satisfacer los enlaces sueltos (condiciones del experimento), en este caso el tratamiento térmico favorece el saturar estos enlaces.

Las transformaciones estructurales, inducidas por el tratamiento térmico en las nanofibras de carbono, podemos entenderlas asumiendo que los sitios con coordinación dos están saturados por hidrógenos. El tratamiento a altas temperaturas rompe el enlace entre el carbono y el hidrógeno ( $C-H$ ) y promueve la formación de enlaces tipo covalentes ( $C-C$ ) entre las orillas de las hojas de grafito adyacentes. Este proceso es el responsable de la coalescencia de entre nanoconos de la misma nanofibra. Debemos reconocer que la saturación de los enlaces sueltos y el efecto del hidrógeno en las nanofibras de carbono (y en general en las nanoestructuras de carbono) puede ocurrir por reacciones más complejas. Sin embargo, de esta forma nos permite explicar de manera clara y sencilla la coalescencia.



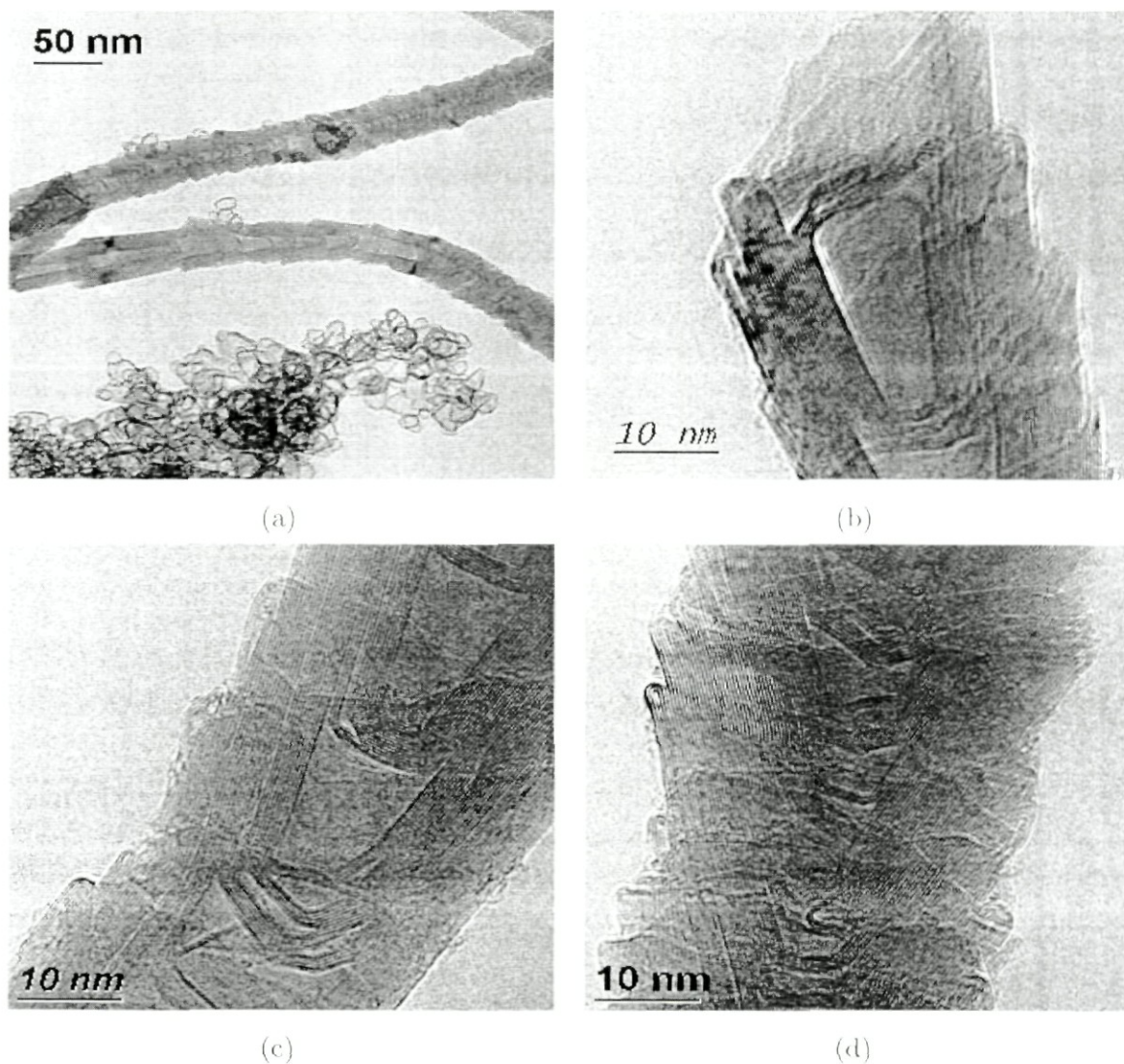


Figura 5.8: Micrografías de *HRTEM* donde se muestra la restructuración de las nanofibras después del tratamiento térmico. Observe, en (a) que aún se distingue el apilamiento de los conos formados durante la pirólisis. En (b) la coalescencia entre hojas cónicas adyacentes en un extremo de fibra donde estaba la partícula metálica. En (c) y (d) podemos distinguir la coalescencia de conos adyacente a lo largo de las fibras. Nótese la restructuración en las puntas de los conos (parte interna de las fibras)

Para finalizar la sección de resultados experimentales, resumimos las características principales de los resultados en la pirólisis de precursores que contienen paladio.

- i)* A pesar de no formar un carburo estable, el paladio cataliza nanoestructuras de carbono.
- ii)* El tipo de morfología en la nanoestructuras de carbono que más favorece el paladio son las nanofibras con partículas cónicas de paladio en las puntas. Mayor cantidad de este tipo de nanoestructuras se obtienen a partir de  $850^{\circ}\text{C}$ .
- iii)* Las nanofibras de carbono crecen a partir de la partícula cónica de paladio, teniendo como consecuencia que la estructura interna de las nanofibras sea de conos de grafito apilados.
- iv)* Los ángulos observados en los conos de las fibras están entre  $32^{\circ}$  y  $82^{\circ}$ .
- v)* Proponemos un modelo de cono abierto, el cual nos permite explicar esta variedad de ángulos tomando en cuenta distintos tipos de helicidades.
- vi)* Este modelo de conos abiertos (también observados en las micrografías) es sustentado por el cambio en la interacción del carbono con el paladio a través de los gradientes en temperatura a los que se ve expuesta la muestra.
- vii)* Con el tratamiento térmico de las fibras se logró mejorar el grado de grafitización así como remover la partícula metálica de la punta. Además, los bordes abiertos de las superficies externas se cerraron formando lazos entre conos adyacentes.

## 5.3 Análisis de los resultados teóricos

### 5.3.1 Motivación

En la actualidad hay un gran interés por el desarrollo de cátodos emisores de electrones para una gran variedad de potenciales aplicaciones como pantallas (monitores) y microelectrónica. En particular, un gran esfuerzo ha sido enfocado a la fabricación de arreglos de emisores de electrones para su uso en monitores y televisores de pantalla plana. Debido a las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se han realizado pruebas para encontrar las características y condiciones idóneas de estos para su uso como emisores de electrones. Algunos de los primeros experimentos en esta dirección fueron realizados por Walt de Heer y colegas [143]. Desde entonces, un gran número de trabajos han aparecido en relación a los nanotubos de carbono como emisores de electrones. Entre estos trabajos se encuentran las recientes demostraciones, por un grupo de investigadores de la compañía *Samsung* [8], del uso de nanotubos de carbono en una matriz epóxica con fuente de emisión de electrones en una pantalla plana. Además de los trabajos en los arreglos de nanotubos, se han llevado a cabo experimentos de emisión de electrones en un solo nanotubo. De los más sobresalientes corresponden al grupo de Smalley donde utilizaron sólo un nanotubo como punta del microscopio de fuerza atómica y del microscopio de barrido por tunelamiento. Durante estos trabajos demostraron que la resolución mejoraba de manera significativa (en especial la que corresponde a la profundidad) además de encontrar las características de emisión de electrones de nanotubos individuales [144]. Más aún, encontraron que la emisión de electrones aumentaba drásticamente cuando los nanotubos estaban abiertos en la punta. Esto fue confirmado en trabajos posteriores donde se han utilizado nanotubos (de una y varias capas) abiertos y cerrados [145–147] para la emisión de electrones.

Otra de las formas que se ha utilizado para mejorar los dispositivos de emisión de electrones, es la fabricación por medio de técnicas fotolitográficas, de conos metálicos sobre sustratos de silicio. Al igual que con los nanotubos, la razón de por qué se usa esta geometría (puntas largas y afiladas), es por su alta conductividad. Con esto en mente, se han hecho pruebas de emisión de electrones con nanofibras de carbono [148, 149]. Los resultados preliminares muestran que

dependiendo de las condiciones de crecimiento y de aspectos geométricos en las estructuras, la corriente de emisión, el voltaje de inicio, así como la vida media son mejores comparados con los nanotubos de carbono de varias capas.

Como lo discutimos en la sección 5.1 de este capítulo, con la pirólisis de los compuestos de paladio obtuvimos nanofibras cónicas de carbono y se propuso un modelo para el crecimiento de éstas a partir de las partículas metálicas de paladio (ver también la referencia [150]). En estas nanofibras, podemos observar que están formadas por hileras de nanoconos de carbono puestos (apilados) uno sobre otro. En la Figura 5.9 se muestra una representación esquemática de las nanofibras. En este caso, el segmento de la nanofibra está formado por cuatro nanoconos. Con

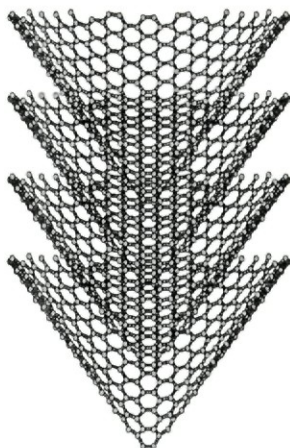


Figura 5.9: *Nanoconos apilados formando una nanofibra.*

el objeto de facilitar la discusión, en lo sucesivo nos referiremos a los nanoconos de carbono como *NCC*. Para referirnos a la parte más angosta de los *NCC* la denotaremos como “punta” y a la parte más ancha como “base”. Así pues, en la Figura 5.9 de la nanofibra compuesta por nanoconos, la punta será la parte de los *NCC* que está cerca del pie de Figura y la base lo que está en el extremo opuesto. Los ángulos en la punta de los *NCC* en nuestras fibras varían desde  $32^\circ$  hasta  $82^\circ$ . Esto sólo puede ser explicado en términos de un modelo de conos abiertos (ver sección 5.1) y la referencia [150]).

Es importante hacer notar en las nanofibras de carbono obtenidas con los experimentos, no todos los *NCC* en la misma nanofibra van a tener la misma simetría en

las puntas, en la base o cuerpo. Los modelos de  $NCC$  que estudiamos teóricamente en la presente tesis son simplemente eso, un modelo, y el principal interés es tratar de elucidar el comportamiento físico y sus modificaciones con respecto a cambios en el entorno local.

### Implementación del cálculo

Usando un método de espacio real con un Hamiltoniano tipo Hubbard en la aproximación de Hartree-Fock, se obtuvieron las propiedades electrónicas de nanoconos de carbono expresadas en términos de la densidad local de estados, las cuales se obtienen a través de la función de Green utilizando el método de recursión (Descrito en el capítulo 4).

En nuestro modelo la distancia de equilibrio para los enlaces  $C-C$  de los nanoconos es de  $1.40 \text{ \AA}$ . Todos los nanoconos están constituidos entre 300 y 400 átomos. En estas estructuras consideramos todos los sitios como inequivalentes, con esto incluimos todos los distintos entornos locales (helicidad, número de vecinos, etc.) presentes en las estructuras cónicas. El número de niveles utilizados para evaluar la fracción continua de la función de Green fue  $\simeq 150-250$  y la convergencia en la carga fue de  $\sim 10^{-4}-10^{-5}$ . Los valores de los parámetros utilizados en los cálculos son:

$U_{ss}$	$U_{sp}$	$U_{pp}$	$\Omega_s$	$\Omega_p$	ABM	PBM
1.00000	1.00000	1.00000	0.69681	0.69681	2.60954	4.79097
<hr/>						
	$(ss\sigma)_1$	$(sp\sigma)_1$	$(pp\sigma)_1$	$(pp\pi)_1$		
	-4.43338	3.78614	5.65984	-1.82861		
	$(ss\sigma)_2$	$(sp\sigma)_2$	$(pp\sigma)_2$	$(pp\pi)_2$		
	0.13579	-0.01536	0.62602	-0.24384		
	$(ss\sigma)_3$	$(sp\sigma)_3$	$(pp\sigma)_3$	$(pp\pi)_3$		
	-0.01124	0.16336	-0.06670	0.06517		

Tabla 5.1: *Parámetros utilizados en los cálculos con carbono.* Valores de los parámetros utilizados en los cálculos de estructura electrónica de los nanoconos de carbono [142]. Las unidades son de energía en eV.

### Precisión del método y sus parámetros

Con este método (y parámetros) hemos podido reproducir satisfactoriamente las propiedades electrónicas de diversas estructuras de carbono, bien en el bulto (grafito y diamante) o en sistemas de baja dimensionalidad, *i.e.* nanotubos, estructuras toroidales de carbono [142, 159]. Además, comparamos nuestros resultados con cálculos más complejos como los llamados *ab-initio* (los cuales requieren un esfuerzo numérico mayor además de un tiempo de cálculo muy largo). En el apéndice C describimos brevemente la teoría funcional de la densidad. Utilizando el código *Gaussian 98* [164], con un potencial de intercambio propuesto por Becke [180] y el de correlación propuesto por Lee-Yang-Parr [181], se obtuvo la densidad de estados de un cono pequeño (63 átomos). En el código *Gaussian 98*, la base utilizada para describir los orbitales del carbono está formada por orbitales atómicos tipo Slater los cuales se expanden en términos de funciones gaussianas centradas en los sitios atómicos, en este cálculo *ab-initio* se usaron (como comparación) dos tipos de bases, la STO-3G y 6-311G. La base STO-3G sólo considera tres gaussianas por función base y la 6-311G trescientas once gaussianas. Encontramos un buen acuerdo entre los distintos métodos en cantidades como: el ancho de la banda de valencia y distribución de los estados electrónicos [especialmente alrededor del nivel de fermi ( $\varepsilon_f$ )]. En la Figura 5.10 se muestra la dependencia respecto a la base, para el cálculo *ab-initio*, de la densidad de estados y observe como existe una mayor similitud entre el cálculo semiempírico y el *ab-initio* cuando se utiliza la base más grande (mayor tiempo de cálculo).

Para tener un mejor panorama de cómo se modifica la estructura electrónica de los *NCC* conforme cambia su entorno local, realizamos un análisis sistemático clasificándolos por su simetría, forma de la punta abierta y como se modifican cuando están cerrados. A continuación enumeramos las secciones para lo que resta del capítulo:

1. Conos abiertos (en ambos extremos) con diferente simetría en la punta.
  - Sitios en la punta del cono
  - Sitios en la base del cono

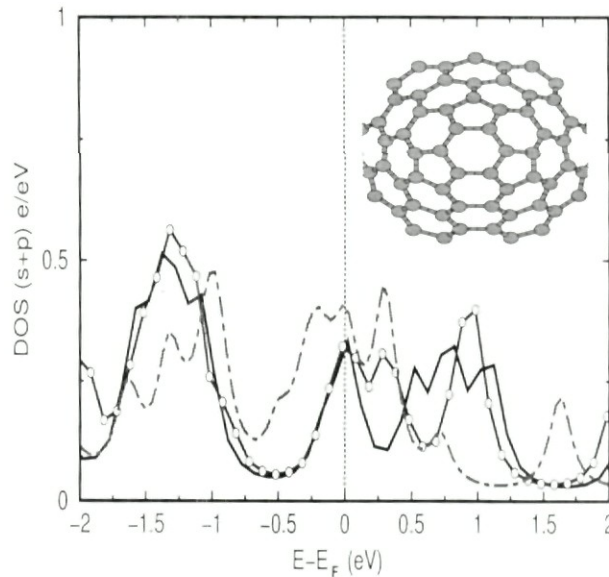


Figura 5.10: *Comparación de nuestro método con cálculos de primeros principios.* Comparamos el espectro electrónico de un cono de 63 átomos con distintos niveles de teoría. La línea roja punteada corresponde a nuestro método (semiempírico), la línea negra continua (azul con círculos-continua) corresponde al cálculo *DFT* con una base STO-3G (6-311G). Note que existe un mejor similitud (alrededor del nivel de Fermi) entre los resultados con *DFT* 6-311G (la base más grande) y los de nuestro método. Dentro de la Figura se muestra la punta del cono utilizado en los cálculos.

2. Conos cerrados en la punta siguiendo la regla del pentágono aislado (*IPR*)
3. Conos cerrados en la punta con anillos heptagonales y pentagonales.
4. Efectos de tamaño
5. Comparación de un cono abierto saturado en la base del cono
6. Comparación con un cono cerrado saturado en la base del cono

A menos que se especifique lo contrario, los sitios en la base del cono están abiertos para todas las estructuras estudiadas.

### 5.3.2 Conos abiertos

Diferentes sistemas de carbono pueden presentar sitios abiertos. Por ejemplo en el grafito, las hojas de grafito en su frontera tendrán sitios abiertos que posiblemente estén saturados. Para las propiedades físicas y químicas del grafito estos sitios no afectan de manera significativa. Esto es debido a que su número y contribución a las propiedades es menor que los demás sitios. Sin embargo, cuando se reduce la dimensionalidad, esto ya no es correcto. Como mencionamos al inicio de este trabajo de tesis, los electrones  $\pi$  son muy deslocalizados y básicamente son los responsables de la conductividad en las estructuras gráficas. Los efectos de borde en nanotubos de carbono abiertos o fragmentos finitos de un grafeno son muy importantes para sus propiedades de emisión y funcionalización [144–147, 151–153], la razón principal son los estados electrónicos localizados en los sitios abiertos. Al hablar de los conos abiertos nos referimos al hecho de que existen sitios cuya coordinación no es tres como en el grafito, sino dos. En otras palabras, los sitios a los cuales denominamos abiertos presentan una hibridización  $sp$  más pronunciada respecto a la  $sp^2$  de los demás sitios de los conos.

En la Figura ( 5.11) se muestran tres tipos de conos abiertos, en [Fig. 5.11 **a**)] se muestra un cono con simetría tres que vamos a tomar como referencia, en la punta del cono se ven seis sitios con coordinación dos, con una estructura tipo *zig-zag*. Nótese que en la base del cono no existe una helicidad (reflexión especular) definida, en otras palabras, los sitios en la base del cono son tanto *armchair* como *zig-zag*, este hecho se presenta en todos los conos modelo que vamos a considerar para el cálculo de la estructura electrónica. En [Fig. 5.11 **b**)] se muestra un cono formado a partir de [**a**)] agregando una hilera de anillos hexagonales en el centro del cono, esta hilera se indica en la Figura con una flecha. Para este cono cambia el entorno de la punta del cono presentando los seis sitios *zig-zag* de [**a**)] además de dos sitios tipo *armchair* (indicados por una flecha). En [Fig. 5.11 **c**)], se observa un cono formado a partir de [**a**)]; en este caso el cono fue deslizado (de la base hacia la punta). Ahora, aún cuando los sitios con coordinación dos siguen siendo 6, la simetría de la punta varía y por lo tanto el entorno local. Los tres conos de la Figura (5.11) son sólo algunos modelos de conos abiertos considerados en esta tesis.



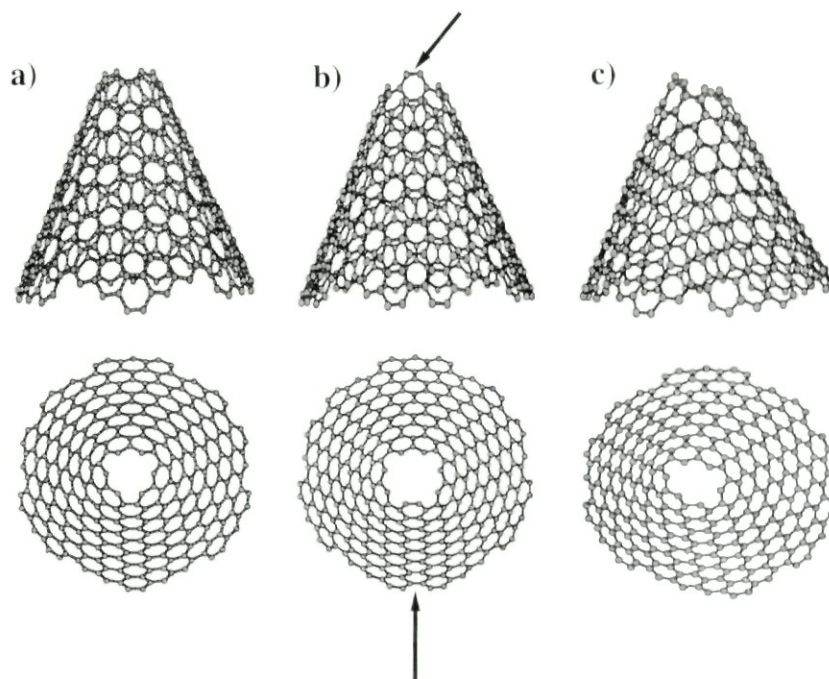


Figura 5.11: *Modelos de conos de carbono abiertos.* a) Vista lateral y aérea de un cono “ideal” o de referencia, b) Vista lateral y aérea de un cono aumentado, c) Vista lateral y aérea de un cono desplazado. Ver texto.

Al analizar nuestros resultados observamos que todos los conos abiertos tienen un comportamiento metálico. Esto es debido al tamaño de las estructuras y, en este caso, principalmente a los sitios abiertos. Debido a los sitios abiertos en ambos extremos, existe una concentración (exceso) de carga en estos. Sin embargo, la estructura cónica induce que la concentración de carga sea mayor en la parte más angosta del cono (punta). Para todos los conos abiertos encontramos que la diferencia en la concentración de carga promedio por átomo (*ccpa*) entre la punta y la base de los conos es de  $\sim 0.15-0.18$  electrones, siendo la diferencia mayor en uno de los conos desplazados. Al hacer en los cálculos una neutralidad de carga global, permitimos el libre movimiento de los electrones principalmente los  $\pi$ , esto hace que todos los átomos de las estructuras sean responsables del exceso de carga en los bordes. Este comportamiento es congruente con el “efecto punta” de la electrostática. Si comparamos la *ccpa* de la punta entre los conos de las Figuras [ 5.11(a), 5.11(b)], ésta disminuye en 0.04 electrones al aumentar el diámetro del

cono (de  $\sim 6\text{\AA}$  a  $7\text{\AA}$  en la punta). Sin embargo, es necesario tener en mente que así como un radio de curvatura menor induce mayor carga, la interacción electrostática entre los electrones en exceso junto con los bordes abiertos hace que disminuya la energía de cohesión de la estructura. Para este caso disminuye  $2.1\text{ meV}$ . Para tener el panorama completo es necesario analizar la densidad de estados, principalmente los estados alrededor del nivel de Fermi que provienen de los bordes abiertos.

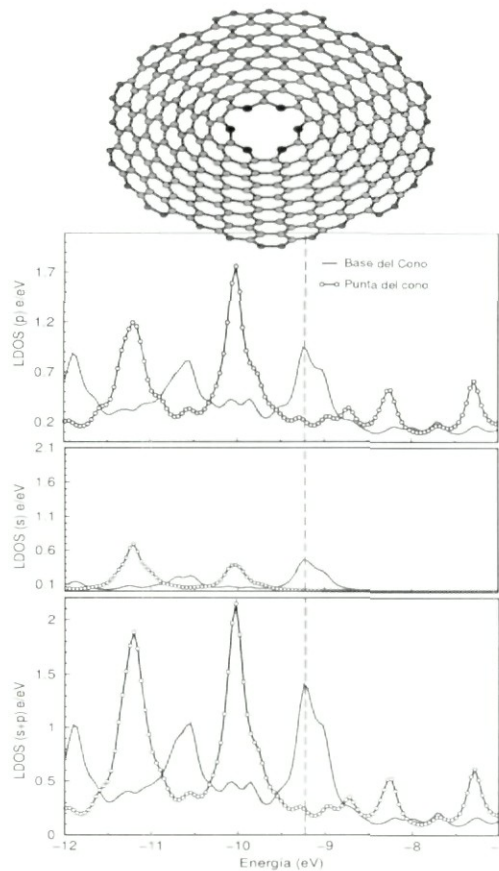


Figura 5.12: *LDOS* promedio en los sitios de coordinación dos (bordes) de un cono abierto. La línea continua roja corresponde a la base del cono y la línea con círculos azul a la punta (sitios marcados en rojo y azul en el cono). La línea punteada corresponde al nivel de Fermi.

En las Figuras [ 5.12, 5.13(a) y (b)] graficamos la densidad local de estados promedio de los sitios abiertos, en cada una se encuentra su estructura correspon-

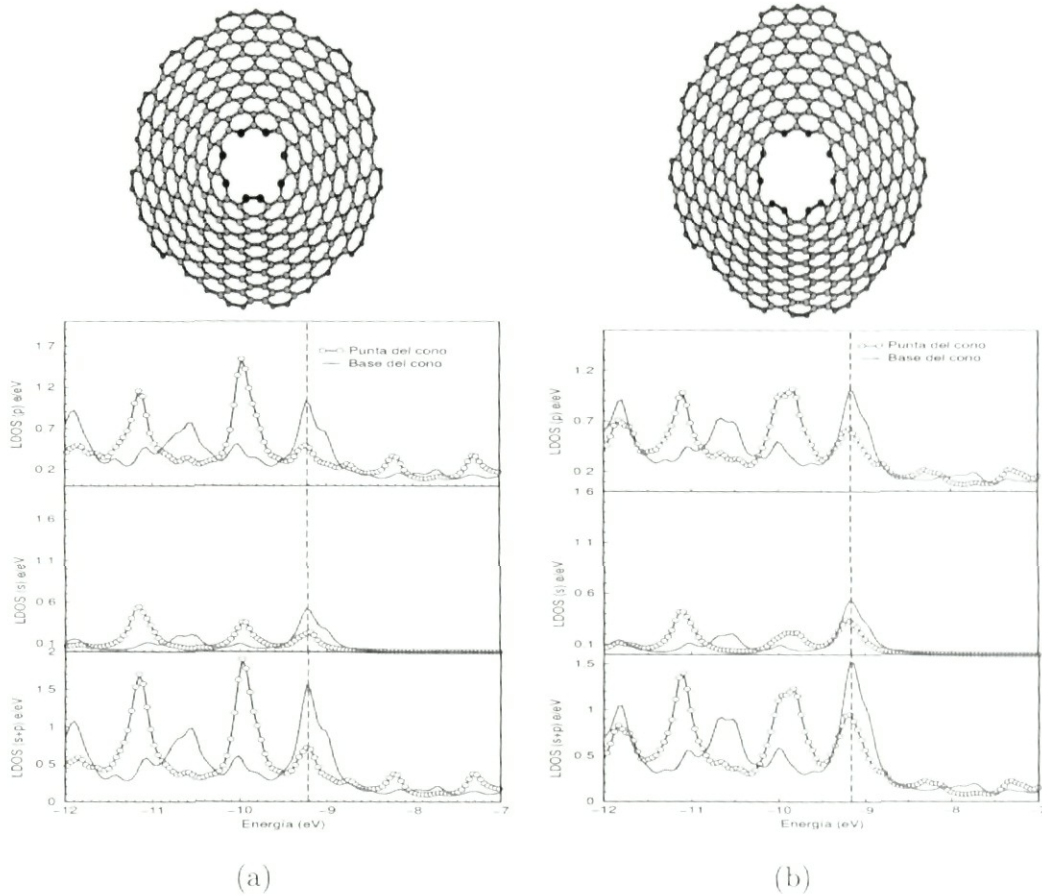


Figura 5.13: *LDOS* promedio en los sitios de coordinación dos (bordes) de un cono abierto. La línea continua roja corresponde a la base del cono y la línea con círculos azul a la punta (sitios marcados en rojo y azul en el cono). La línea punteada corresponde al nivel de Fermi.

diente. Note que, la Figura 5.12 corresponde al cono (a) de la Figura 5.11 y la Figura 5.13-(a)-(b) corresponde a la Figura 5.11-(b) [Figura 5.11-(b) agregando una hilera de anillos hexagonales]. Lo primero que observamos es que el borde inferior del cono (sitios con coordinación 2) contribuye con más estados en el nivel de Fermi que el de la punta. Sin embargo en la punta de los conos aparecen dos estados muy degenerados en la banda de valencia, el primero y más grande a  $\sim 0.7\text{eV}$  del  $\varepsilon_f$ .

Aun cuando estos estados tienen un carácter principalmente *p*, los orbitales

$s$  llegan a contribuir con 15-20% del total. De la misma forma, en la base de los conos los orbitales  $s$  contribuyen con 33% de los estados ocupados en el nivel de Fermi. Otra característica importante ocurre cuando rompemos la simetría agregando un (dos) sitio(s) “armchair” {Figs. 5.13[(a)-(b)]} en la punta de los conos. Este rompimiento induce que el número de estado ocupados en el nivel de Fermi (correspondientes a la punta) aumente significativamente llegando a ser del orden de 1 e/eV para los  $s + p$  (para el grafito la ocupación en el nivel de Fermi es  $\sim 0.025$  e/eV) [ver Figura 5.13-(b)]. La conclusión de estos estados localizados en los sitios abiertos está de acuerdo con trabajos reportados previamente [151–153] en otras nanoestructuras de carbono.

### 5.3.3 Efectos de simetría en los bordes abiertos

Para entender el origen físico de este aumento en el número de estados al nivel de Fermi, analizamos la contribución individual de los sitios “armchair” y “zig-zag” a la  $LDOS$  promedio, además de la ocupación en los orbitales  $2s$  y cada uno de los orbitales  $2p$ . Como ejemplo, sólo reportamos el análisis para el caso del cono donde sólo se añadió una hilera de hexágonos [Figs. 5.11-(b) y 5.13-(a)] aunque nuestras conclusiones siguen siendo válidas para el caso en que se agregan dos hileras [Fig. 5.13-(b)].

Como se muestra en la Figura 5.14 los responsables de los dos estados altamente ocupados por debajo de la energía de Fermi son los sitios “zig-zag” (marcados como **A, B, C** y **D** en la Figura) mientras que el aumento en los estados ocupados del nivel Fermi tiene origen en los tipo “armchair” (marcados como **E** y **F**). Al analizar la ocupación por tipo de orbital [ver Tabla (5.2)] encontramos dos diferencias principales: primero, la ocupación en los orbitales  $s$  y  $p$  es mayor ( $\sim 0.2$  electrones) en los sitios tipo “zig-zag” con respecto a los “armchair” (la diferencia en el número total de electrones es de  $\sim 0.4$ ). Segundo, la ocupación de los electrones en los orbitales  $s$  y  $p$  es como una hibridación tipo  $sp$  para los dos tipos de sitios. Sin embargo, note como en los sitios “armchair” [**E** y **F** de la Figura (5.14) y la Tabla (5.2)] esta hibridación es más marcada teniendo dos de sus orbitales  $p$  con una ocupación mayor que el tercero (el que forma el enlace híbrido).

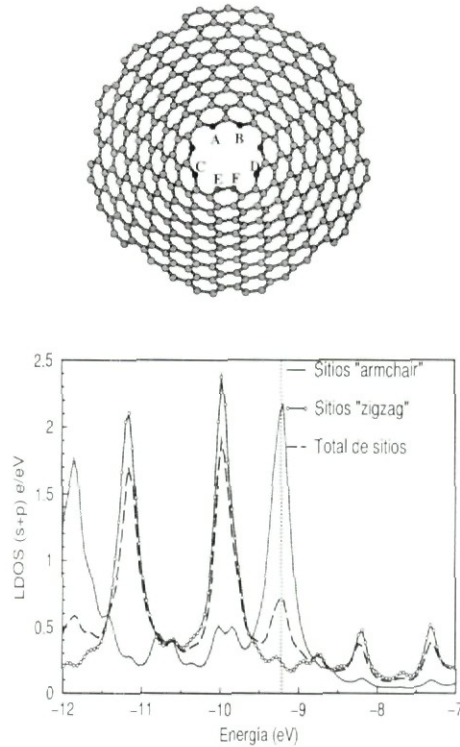


Figura 5.14: *LDOS* para una punta formada por sitios “armchair” y “zig-zag”. El promedio es sobre cada tipo (los colores corresponden a los sitios marcados en el cono). La línea a trazos corresponde al promedio del total de sitios en la punta

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>Grafito</b>
$\nu(s)$	1.5687	1.5689	1.5740	1.5736	1.3541	1.3520	1.1840
$\nu(p)$	3.0836	3.0797	3.0774	3.0775	2.9172	2.9182	2.8159
$\nu(p_1)$	0.9224	0.9243	0.9768	0.9792	1.0269	1.0210	0.9082
$\nu(p_2)$	1.1171	1.1136	1.1583	1.1365	1.0091	1.0166	0.9082
$\nu(p_3)$	1.0440	1.0417	0.9422	0.9417	0.8812	0.8812	0.9995

Tabla 5.2: Ocupación de los orbitales atómicos para dos tipos de sitios representativos en la punta del cono. Ver los sitios marcados (**A,B,C,D,E,F**) en el cono de la Figura 5.14. Como referencia se incluye la ocupación característica del grafito (tomada de la ref. [142]).

Como referencia de la ocupación en una hibridación tipo  $sp^2$ , en la tabla (5.2) se muestra el grafito con los electrones  $\pi$  bien destacados. El hablar de una hibridación tipo  $sp$  en los bordes abiertos de los nanoconos debe tomarse en forma cualitativa, no debemos olvidar que la hibridación tipo  $sp$  es característica de moléculas planas (*i.e.* acetileno) además de que la curvatura en las estructuras afecta a tener un sólo tipo de hibridación.

Los dos estados altamente ocupados que aparecían por debajo del nivel de Fermi en los sitios “zig-zag” de punta se ven modificados al desplazar (deslizar) el cono. Este hecho lo podemos observar en las Figuras 5.15 y 5.16 donde comparamos la contribución a la *LDOS* promedio para cada tipo de sitio en puntas de conos que tienen sólo “zig-zag” o bien ambos. Para el caso de la punta formada por sitios “zig-zag” la degeneración en los dos estados por abajo de  $\varepsilon_f$  disminuye destacando el aumento en la población del estado intermedio (Fig. 5.15). El primer estado altamente ocupado por abajo de la energía de Fermi tiene un pequeño desdoblamiento, esto es de esperarse ya que al deslizar el cono rompemos la simetría de la punta. La estabilidad de la estructura también se ve comprometida observando una disminución de 1.5 meV en la energía de cohesión para el cono deslizado<sup>1</sup> (marcado como cono 5 en la Fig. 5.15).

Para el caso en que tenemos los dos tipos de sitios (“armchair” y zig-zag”) en la punta de los conos (Fig. 5.16) encontramos que, al igual que el anterior, la degeneración en los dos estados altamente ocupados en la banda de valencia de los sitios “zig-zag” disminuyen. Note también que en este caso, el desdoblamiento del primer estado mayormente ocupado por debajo de  $\varepsilon_f$  es más notorio además de que existe una ocupación mayor en el nivel de Fermi. Sin embargo, para los sitios “armchair” el comportamiento es muy similar salvo pequeñas diferencias en la banda de valencia. Entre el cono 2 y el cono 4 (Fig. 5.16) la diferencia del exceso de carga promedio por átomo (diámetro) es de  $\sim 0.06e's$  (0.1 nm) sin embargo la diferencia en la energía de cohesión es de 11.8 meV, siendo el cono 2 más estable. Concluimos que tener distintos grados de helicidad (que tanto los desplazamos) en

---

<sup>1</sup>Existe una diferencia en el exceso de carga promedio en la punta de  $\sim 0.02e's$  para el cono 5 respecto al cono 1

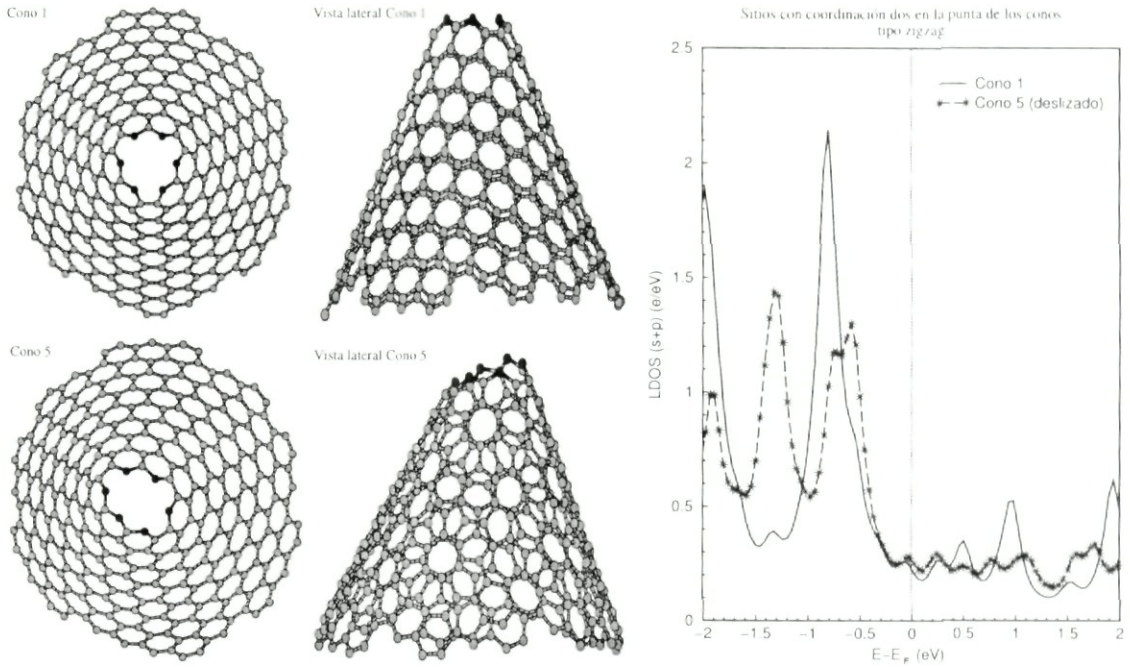


Figura 5.15: Comparación del comportamiento electrónico de los sitios “zig-zag” (locales en la punta) entre dos conos, efectos de la helicidad en la punta

los conos afecta el espectro electrónico de los sitios “zig-zag” no así a los “arm-chair” además de la estabilidad de la estructura.

Como comentario extra mencionamos que Zhou *et al.* [153] al analizar el comportamiento electrónico de un nanotubo (6,6) [armchair] abierto, encuentran que el borde abierto contribuye de manera significativa a la ocupación en el nivel de Fermi (la contribución de los electrones  $s$  es importante), en acuerdo con nuestros resultados.

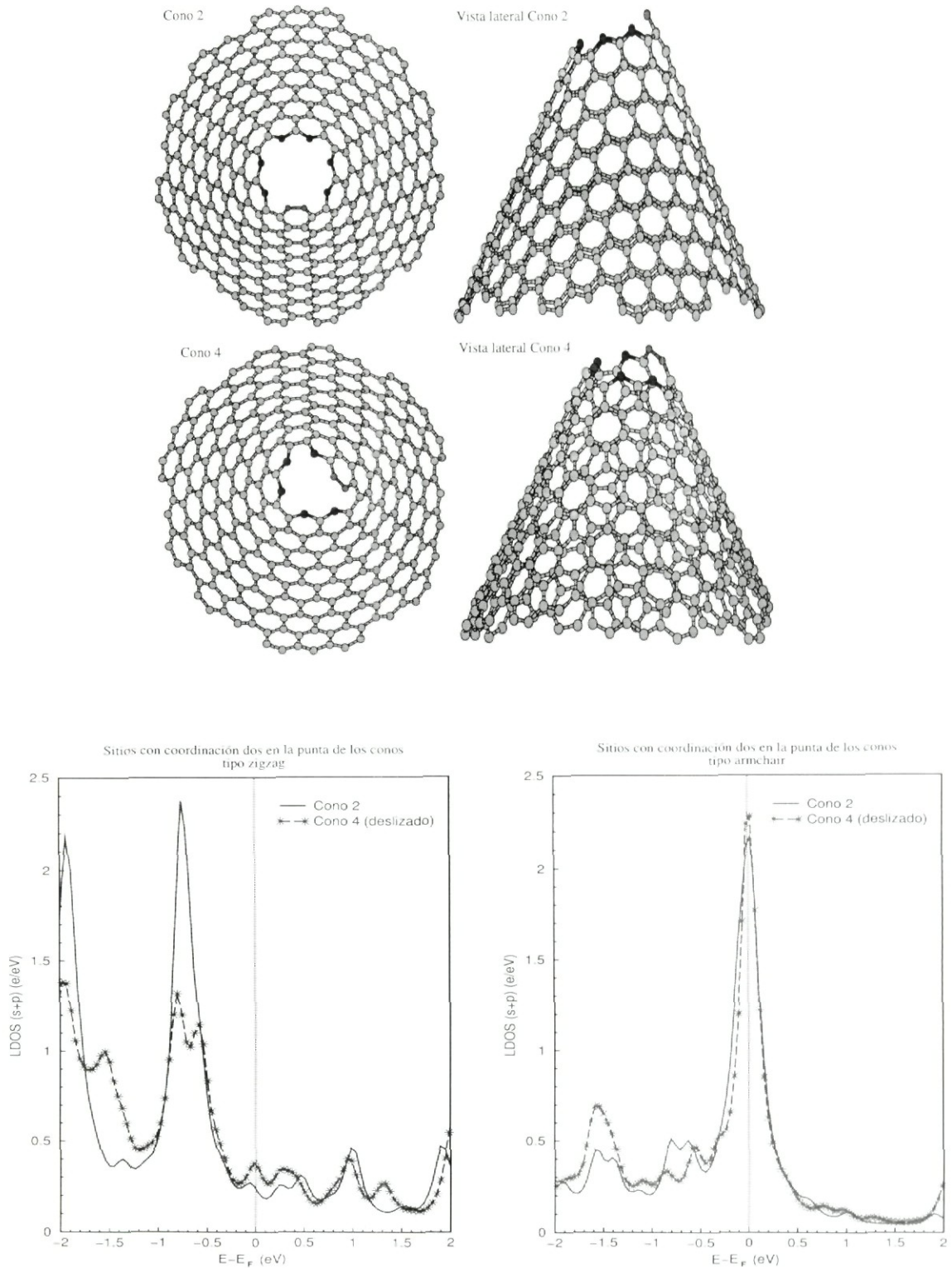


Figura 5.16: Comparación del comportamiento electrónico de los sitios “zig-zag” (locales) y “armchair” (locales) entre dos conos, efectos de la helicidad en la punta



### 5.3.4 Conos cerrados (*IPR*)

En una hoja de grafito (Fig. 2.1, grafeno) existen sólo anillos hexagonales, si se introducen defectos en ésta, es decir, anillos diferentes a los hexagonales, se inducen defectos locales en la curvatura del grafeno. Estos defectos tendrían como resultado que la hoja de grafito se curve  $+60^\circ$  si se introduce un pentágono o  $-60^\circ$  si es un heptágono. Este hecho es usado para explicar la estructura del  $C_{60}$  donde es necesario la introducción de anillos pentagonales para curvar y cerrar la hoja de grafito. En general, con la ayuda del teorema de Euler y el teorema de Gauss-Bonnet se puede demostrar que para cerrar una estructura tipo grafeno (que contenga sólo anillos hexagonales) es necesario introducir solamente 12 anillos pentagonales y cualquier número de anillos hexagonales (excepto uno) [3]. La formación de los pentágonos en el  $C_{60}$  se explica en el sentido de que estos ayudan a reducir el número de enlaces sueltos (sitios abiertos).

Todos los nanotubos de carbono reportados en la literatura, *e.g.* [30], cuando están cerrados tienen al menos un anillo pentagonal. Como se ve en la Figura 2.2, ciertos nanotubos pueden ser cerrados con la mitad de un fullereno. En ocasiones dependiendo de la geometría de los nanotubos, la tapa de estos tubos es en forma cónica. Si partimos de un grafeno y vamos agregando pentágonos podemos formar conos cerrados. Como mencionamos cada pentágono introduce una disclinación de  $\frac{\pi}{3}$ , en el fullereno tenemos una disclinación total (**TD**) de  $4\pi$  (una caja cerrada). La **TD** es múltiplo de  $60^\circ$  de la forma **TD** =  $n_p \times 60^\circ$ , donde  $n_p$  es el número de pentágonos. Considerando la simetría de una hoja de grafito y el teorema de Euler, se puede demostrar que sólo se pueden formar, a partir de un grafeno, cinco tipos de conos cerrados que corresponden a  $n_p = 1, 2, 3, 4, 5$ . El ángulo  $\theta$ <sup>2</sup> estará dado por:

$$\theta = 2 \sin^{-1} \left( 1 - \frac{n_p}{6} \right)$$

En la tabla (5.3) se muestran los valores correspondientes para la disclinación total y para  $\theta$ . Nótese que para  $n_p = 0, 6$  corresponden a un disco y a un tubo abierto respectivamente.

El número de pentágonos necesarios para cerrar cualquier nanotubo de carbono dependerá de su diámetro así como de su helicidad. El hecho de que los anillos

---

<sup>2</sup>el ángulo interno del cono

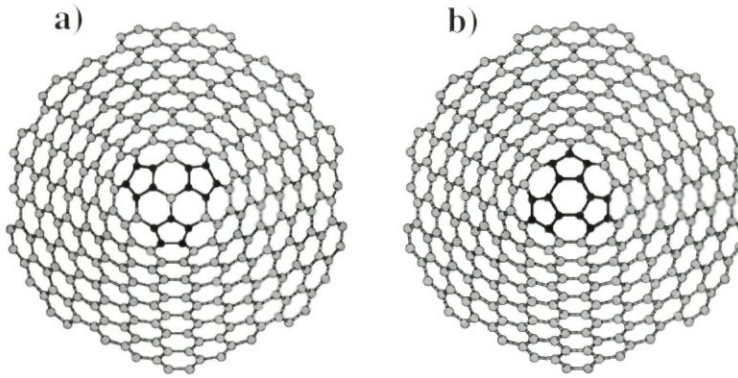


Figura 5.17: Modelos de conos de carbono cerrados en la punta con pentágonos únicamente. Vista aérea de dos formas de cerrar un nanocono siguiendo la regla del pentágono aislado (*IPR*). Las posiciones de los anillos pentagonales están marcadas en azul.

Número de pentágonos	Disclinación Total	Ángulo del cono (en grados)
0	0	180.0
1	$60 \left(\frac{\pi}{3}\right)$	112.9
2	$120 \left(\frac{2\pi}{3}\right)$	83.6
3	$180 \left(\frac{3\pi}{3}\right)$	60.0
4	$240 \left(\frac{4\pi}{3}\right)$	38.9
5	$300 \left(\frac{5\pi}{3}\right)$	19.2
6	$360 \left(\frac{6\pi}{3}\right)$	0.0

Tabla 5.3: Valores de la disclinación total (**TD**) y los ángulos  $\theta$  para varios valores del número de pentágonos  $n_p$

pentagonales estén aislados entre ellos (dos átomos de carbono pertenecientes a un anillo pentagonal no pertenecen al otro pentágono) aumenta la estabilidad de la estructura [27, 28] ya que disminuye el esfuerzo debido a la curvatura local. A este hecho se le conoce como la regla del pentágono aislado (*IPR* por sus siglas en inglés).

En esta tesis, consideraremos diferentes formas de cerrar los nanoconos de carbono. En primer lugar mostraremos, como ejemplo, dos formas de cerrar a los nanoconos

de carbono, siguiendo la regla del pentágono aislado, utilizando el mismo número de pentágonos. En la Figura (5.17) se muestra la vista aérea de dos nanoconos cerrados con tres pentágonos; en **a)** los anillos pentagonales (en azul) se encuentran aislados entre ellos por un anillo hexagonal, en **b)** los pentágonos (en azul) están aislados por el doble enlace formado por dos de los anillos hexagonales. Cabe mencionar que estas dos formas de cerrar a los nanoconos se aplican al nanocono **a)** de la Figura (5.11) y la diferencia radica en como están separados los pentágonos.

Sorprendentemente la *LDOS* promedio<sup>3</sup> en los sitios de la punta cambia de forma drástica [ver Figs. 5.18-(a) y 5.19(a)] no así en la base del cono [ver Figs. 5.18-(b) y 5.19(b)]. La discusión sobre cómo se modifica la *LDOS* promedio los bordes en la parte inferior del cono la posponemos para más adelante.

Decimos que es sorprendente el cambio en la punta debido a que en ambos conos la punta está cerrada con tres pentágonos aislados entre sí. Como mencionamos, la diferencia radica en que para el cono de la Figura 5.18 entre pentágonos hay un hexágono y para el de la Figura 5.19 hay un doble enlace entre pentágonos. Al cerrar los conos por la punta observamos que la contribución de los orbitales *s* es despreciable teniendo el nivel de Fermi un carácter netamente *p*. En el caso en que los pentágonos están separados por el doble enlace la ocupación en el nivel de Fermi es ligeramente mayor. Sin embargo, en el caso en que están separados por hexágonos observamos un estado altamente degenerado en la banda de valencia muy cerca del nivel de Fermi ( $\sim 0.2$  eV). Estando este estado tan cerca del nivel de Fermi nos sugiere que al aplicar una pequeña diferencia de potencial la población de éste pasaría rápidamente al nivel de Fermi. Este comportamiento metálico debe tener origen en el traslape entre los orbitales  $\pi$ - $\sigma$  inducidos por la curvatura. Respecto a la carga, es difícil comparar la concentración de carga inducida en la punta (por la curvatura local de los pentágonos) con la base ya que los sitios abiertos de la base atraen mayor carga. De cualquier forma podemos mencionar que la carga promedio de los pentágonos es mayor comparada con la de los hexágonos. Este hecho está de acuerdo con los resultados reportados en la literatura donde se observa que los anillos pentagonales poseen exceso de carga. Las conclusiones

<sup>3</sup>el promedio se tomó sobre los sitios que se agregaron al cono **a)** de la Figura 5.11 para cerrarlo

mencionadas en el párrafo anterior siguen siendo validas para otros conos considerados (aumentados y deslizados) donde se presenten los dos casos mencionados (no se muestra las Figuras). Cuando hay una combinación de ambas formas de cerrarse la *LDOS* promedio posee también una combinación de las características mencionadas.

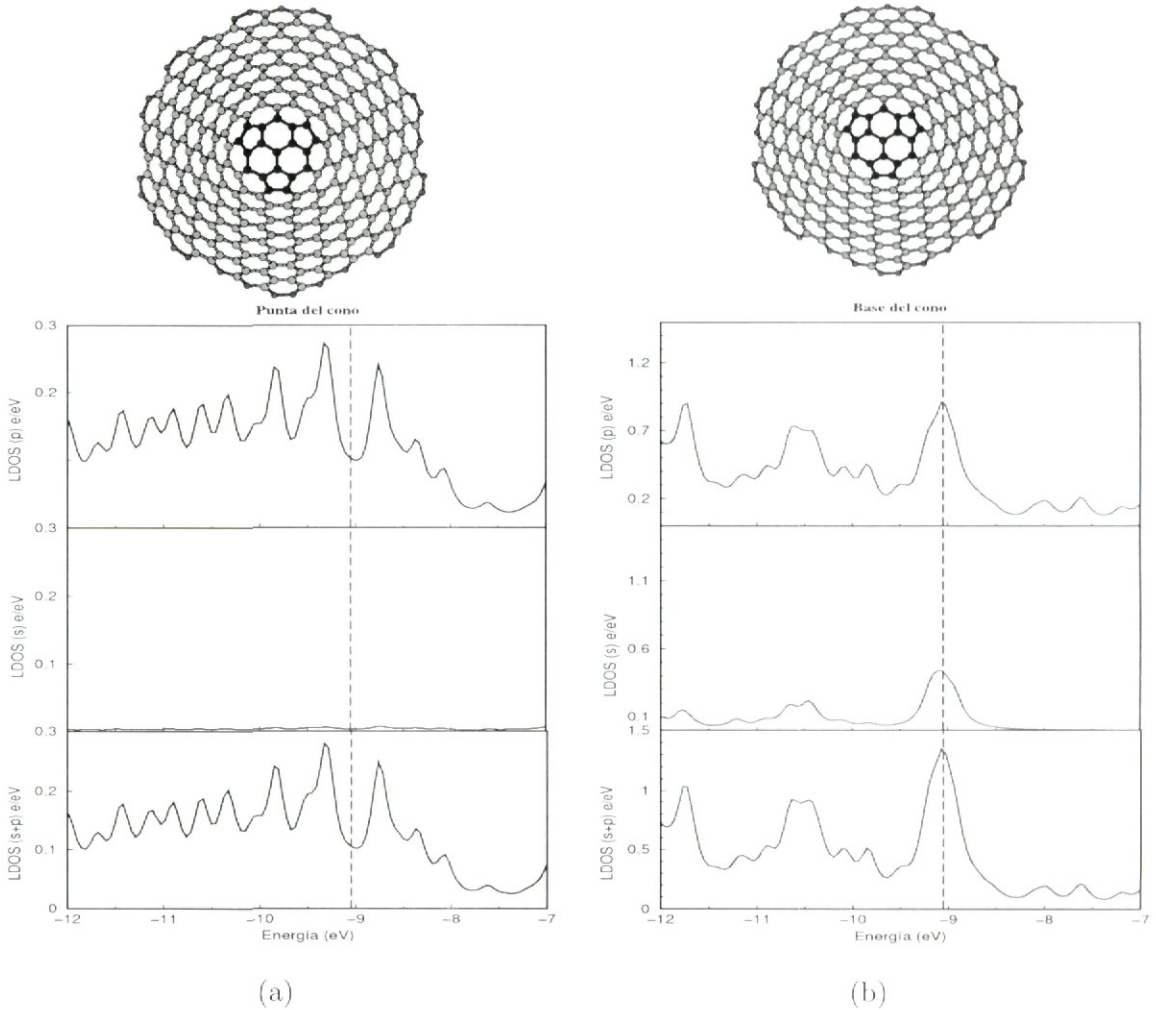


Figura 5.18: *LDOS* promedio de un cono cerrado con pentágonos. Observe que los pentágonos están separados por hexágonos

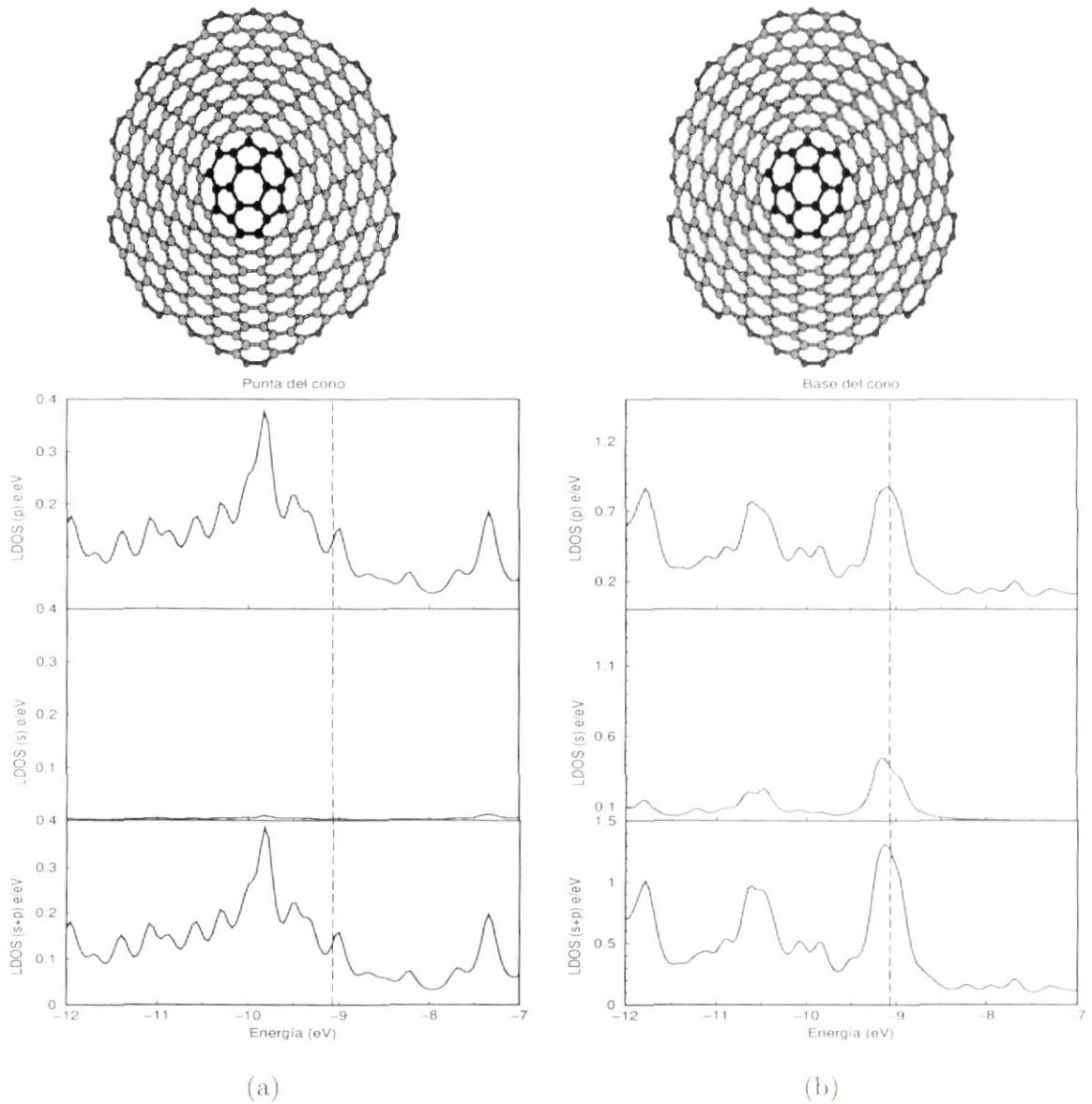


Figura 5.19: *LDOS* promedio de un cono cerrado con pentágonos. Para este caso los pentágonos están separados por un doble enlace entre hexágonos

### 5.3.5 Conos cerrados con anillos heptagonales y pentagonales

En la sección (5.3.4) hablamos de la forma de cerrar los tubos y nanoconos en la punta y enfocamos a cuando la tapa se curvaba sólo con anillos pentagonales. En general es posible introducir defectos a una hoja de grafito con anillos pentagonales y con anillos heptagonales. Aún cuando es más fácil encontrar estos defectos en las tapas, también se pueden presentar a lo largo (en el cuerpo) de las estructuras. Por ejemplo, si se induce una transformación de *Stones -Wales* (*SW*) en el grafito [154, 155] se observa la formación de dos anillos pentagonales y dos heptagonales adyacentes simplemente al girar ( $\frac{\pi}{2}$ ) uno de los enlaces de los anillos hexagonales. La presencia de anillos heptagonales y pentagonales ayuda también a unir dos nanotubos de carbono con diferente helicidad, por ejemplo un *armchair* con un *zig-zag*, combinando las diferentes propiedades electrónicas de cada uno para formar un diodo, por ejemplo. También con anillos heptagonales, podemos explicar la formación de fullerenos gigantes, serpentinas de carbono, etc. H. y M. Terrones en [157] hacen una revisión acerca del papel que juegan los defectos tipo *SW* en diferentes estructuras de carbono y como, entre otras cosas, una tapa de un nanotubo puede estar formada por anillos hexagonales y pentagonales y como la misma tapa se vería cuando estén presentes los defectos tipo *SW* (anillos heptagonales y anillos pentagonales adicionales). Así mismo en los trabajos [155, 156, 158], se analizan los efectos electrónicos que se producen en una hoja de grafito cuando está formada sólo por anillos pentagonales y heptagonales (pentaheptita) en lugar de anillos hexagonales, al hacer esto se observa un cambio de comportamiento tipo semimetálico (con los anillos hexagonales) a uno metálico (con anillos pentagonales y heptagonales). Más allá, Ricardo-Chávez *et al.* [142, 159] mostraron que estructuras con anillos hexagonales, heptagonales y nonagonales como las zeolitas tienen un comportamiento metálico y son susceptibles a ser dopadas por elementos alcalinos.

En la Figura (5.20) se ven tres ejemplos de como los nanoconos de carbono pueden ser cerrados por anillos heptagonales y pentagonales. En **a)**, el cono está cerrado por tres pentágonos (marcados en azul), dos de ellos están juntos aumentando el esfuerzo local de la punta. En **b)** el nanocono se cerró con la ayuda de

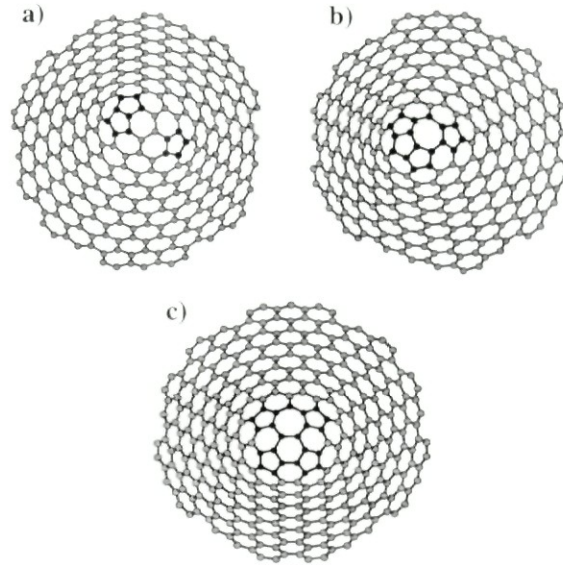


Figura 5.20: Modelos de conos de carbono cerrados en la punta con pentágonos y con heptágonos-pentágonos. Vista aérea de tres diferentes formas de cerrar los nanoconos con pentágonos y heptágonos

cuatro pentágonos y un heptágono (marcados en azul). Tres de los pentágonos son adyacentes al heptágono. En ninguno de los casos anteriores se sigue la regla del pentágono aislado. **c)** el nanocono está cerrado con cuatro pentágonos y un heptágono pero en este caso, a diferencia de **b)**, siguiendo la regla del pentágono aislado.

En la Figura 5.21 se muestra un cono cerrado con heptágonos y pentágonos que vamos a utilizar como ejemplo para la discusión. Cabe mencionar que se analizaron otros conos cerrados con pentágonos y heptágonos en donde había dos o más pentágonos vecinos o con más de un heptágono, sin embargo la *LDOS* promedio no se ve muy afectada pero sí la estabilidad de la estructura. Observe que en el cono (Fig. 5.21) tiene en la punta cuatro pentágonos aislados entre sí con dos de ellos vecinos del heptágono. Además, se encuentran presentes los dos casos analizados en la sección 5.3.4: pentágonos separados por un doble enlace entre hexágonos y pentágonos separados por un hexágono. El efecto en la curvatura efectiva de la punta sería como la de tres pentágonos. El análisis de los bordes abiertos de la base lo pospondremos para discutirlo junto con el de la sección 5.3.4.

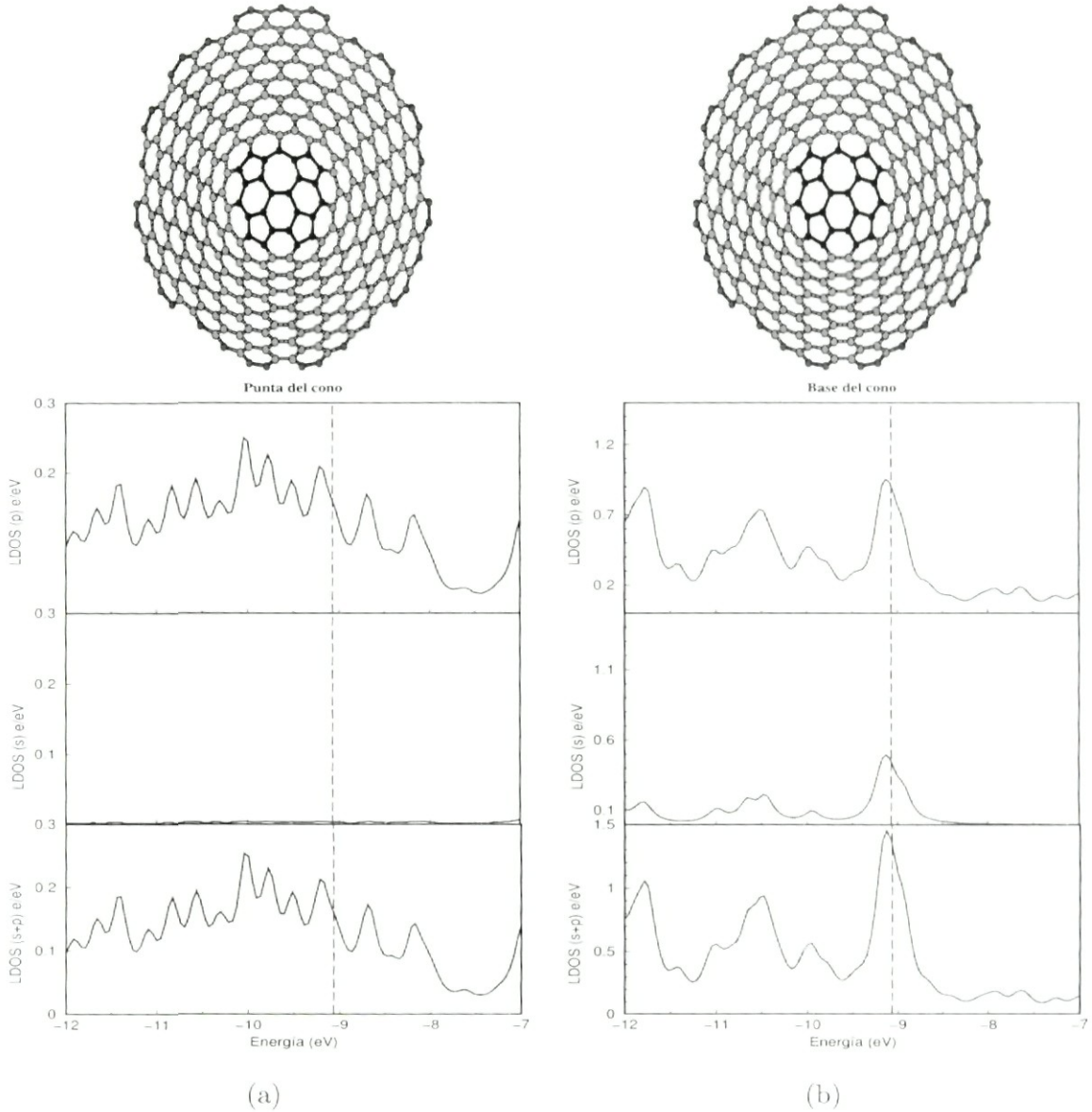


Figura 5.21: *LDOS* promedio de un cono cerrado con pentágonos y heptágonos. Los pentágonos están aislados entre sí.

La Figura 5.21-(a) nos muestra la *LDOS* promedio de la punta del cono. Una vez más existe un carácter metálico importante en la punta, alrededor de la energía de Fermi se observan estados muy degenerados que poseen las características de los conos cerrados sólo con pentágonos, esto es, como si corriéramos hacia la banda de conducción la *LDOS* del cono cerrado (con pentágonos entre enlace de hexágonos)



teniendo como consecuencia un estado muy degenerado por debajo del nivel de Fermi en  $\sim 0.2$  eV, notamos además que la ocupación en el nivel de Fermi aumenta aproximadamente en  $0.2$  e/eV. Es difícil concluir el origen de estos efectos, decimos que es un efecto global por la forma de la punta. Ricardo Chavez *et al.* [142] en estructuras donde están presentes pentágonos y heptágonos (aunque no adyacentes) ya habían observado que los heptágonos (a pesar de tener deficiencia de carga) presentan un comportamiento metálico importante. Una vez más resulta inútil comparar la carga de la punta con los bordes abiertos de la base, se presenta el mismo efecto que con los conos cerrados sólo con pentágonos. Sólo mencionamos que, en acuerdo con otros estudios, los pentágonos tienen mayor carga que los heptágonos.

Para analizar con más detalle el comportamiento del espectro electrónico de los bordes abiertos en la base de los conos mostramos las Figuras 5.22 y 5.23. Comparamos dos formas posibles de cerrar cada uno de los conos abiertos. Graficamos la *LDOS* promedio en los sitios abiertos en la base de cada cono para cada tipo. El efecto común es que la *LDOS* promedio se corre hacia la banda de valencia cuando los conos se cierran en la punta. Note que no hay diferencias significativas en la *LDOS* respecto a la forma de cerrar un mismo cono. Al cerrar los conos por la punta, ahora la carga se mueve hacia los sitios abiertos de la base de cada cono y congruentes con nuestra discusión, la *LDOS* que más se ve afectada es la de los sitios “zig-zag”. En este tipo de sitios es donde más carga se acumula y los electrones prefieren ocupar los estados por debajo del nivel de Fermi. Al comparar los sitios “armchair” y “zig-zag” de la punta de los conos con los de la base observamos que, los sitios “armchair” en la base del conos siguen teniendo su principal contribución en el nivel de Fermi mientras para los “zig-zag” los dos estados altamente ocupados por debajo del nivel de Fermi ya no están tan definidos [ver la *LDOS* (línea continua) del tipo “zig-zag” en las Figuras 5.22 y 5.23]. Entre los conos de la Figura 5.22 el más estable es cuando está cerrado en la punta por pentágonos entre los dobles enlaces (cerrado 2) con una energía de cohesión de 7.1060 eV. Para los de la Figura 5.23 el cono cerrado solamente con pentágonos (cerrado 2) es el más estable (7.1194 eV). Cuando está cerrado por heptágonos y pentágonos (cerrado 1) su energía de cohesión es de 7.1135 eV.

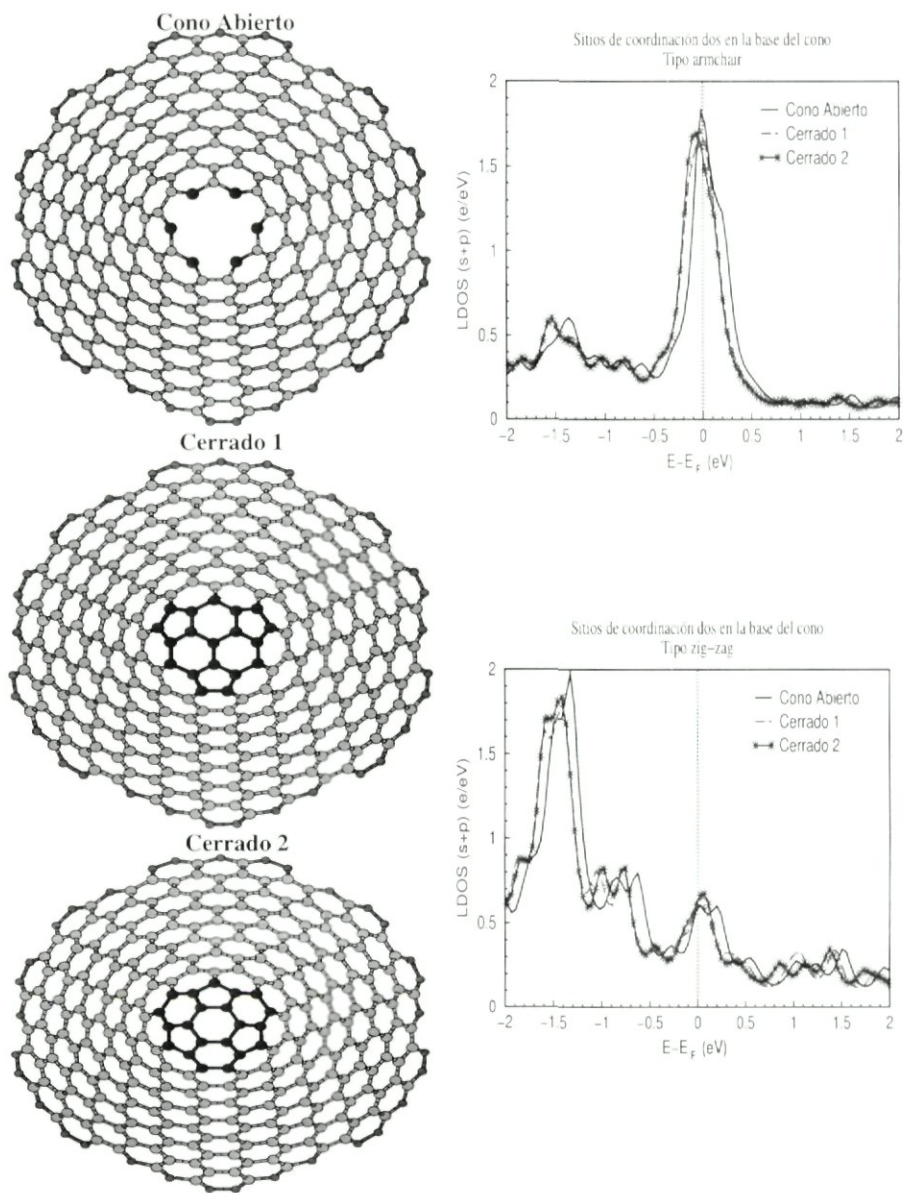


Figura 5.22: Comparación del comportamiento electrónico de los sitios “zig-zag” (locales) y “armchair” (locales) entre dos conos, efectos de la forma en la punta. Los colores en las gráficas de la *LDOS* promedio no corresponden a los sitios de los conos

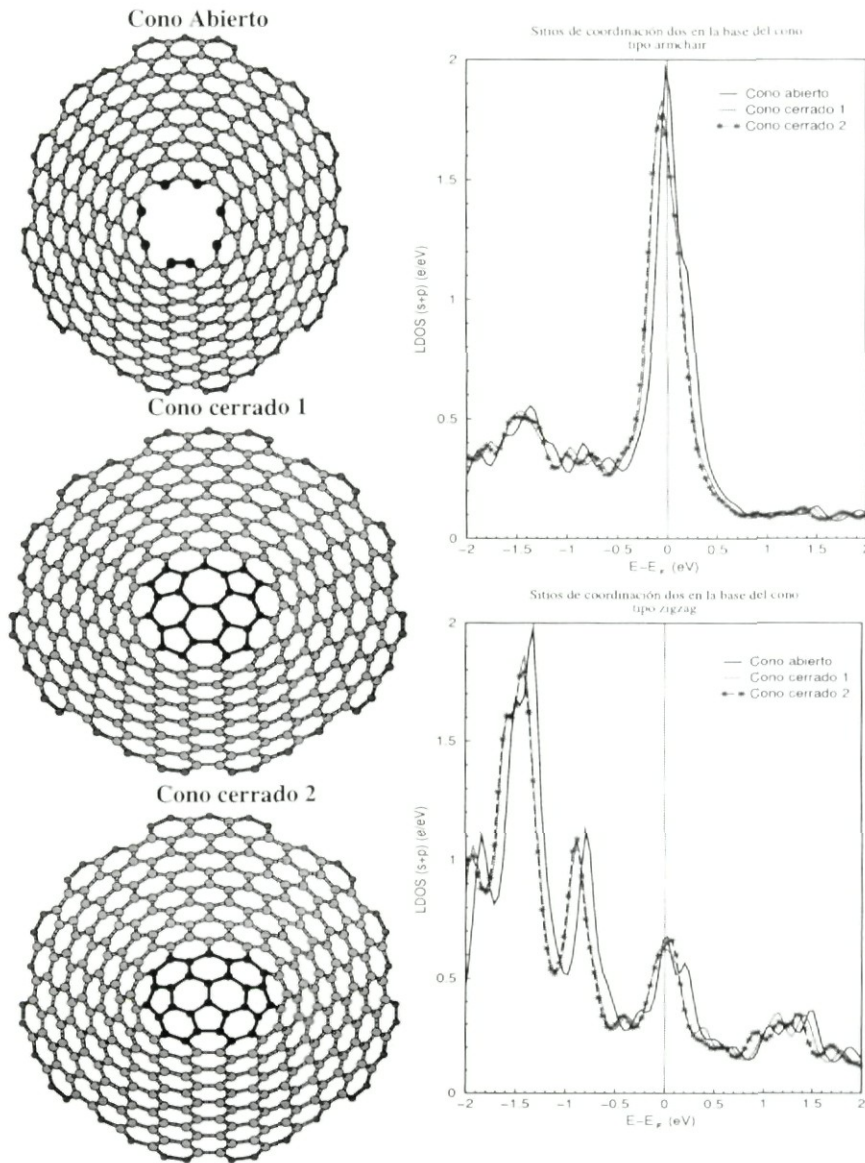


Figura 5.23: Comparación del comportamiento electrónico de los sitios “zig-zag” (locales) y “armchair” (locales) entre dos conos, efectos de la forma en la punta. Los colores en las gráficas de la *LDOS* promedio no corresponden a los sitios de los conos.

### 5.3.6 Efectos de tamaño en los nanoconos abiertos y cerrados

Para propósitos de discusión, calculamos el comportamiento electrónico de los conos cuando no hay bordes abiertos en la base, es decir, como se comporta la densidad local de estados en la punta del cono cuando se simula una estructura infinita en la base. Para hacer esto, al momento del cálculo se impuso una neutralidad de carga local en 140 átomos (total  $> 300$  átomos) en la base del cono y neutralidad de carga global en los restantes. Para estar seguros de que simulábamos una estructura infinita, el número total de átomos ( $> 600$ ) en la estructura y fijamos la carga en el mismo número de sitios. Concluimos que fijando la carga en este número de sitios es suficiente.

Estos efectos de tamaño los estudiamos en un cono abierto con sólo sitios “zigzag” en la punta (cono **a**) de la Figura 5.11) y en uno cerrado en la punta por sólo pentágonos (cono **b**) de la Figura 5.17). En el caso del cono abierto [Fig. 5.24-(a)] la concentración de carga promedio por átomo en la punta aumento  $\approx 0.11$  electrones con respecto a cuando ambos extremos del cono están abiertos. Consecuentemente los estados localizados (muy degenerados) para este tipo de sitios se corrieron hacia la izquierda, ahora el primer estado más degenerado está a más de 1 eV en energía del nivel de Fermi. Sin embargo, pensando en términos de una aplicación para emisores de electrones, esto es compensando con una ocupación mayor en estados cerca del nivel de Fermi ( $\sim 0.2$  eV) además de que aumentó la población en él. En el caso del cono cerrado [Fig. 5.24-(a)] observamos que la ocupación en el nivel de Fermi disminuyó aunque sigue teniendo un comportamiento metálico. Los estados en la banda de valencia mayormente ocupados están muy lejos del estado correspondiente a la energía de Fermi. En la punta del cono existe un exceso de carga de 0.4 electrones inducida por los pentágonos. Recientemente J.C. Charlier *et al.* [163] hicieron un revisión de como cambian las propiedades electrónicas de una hoja de grafito al ir agregando pentágonos (formando conos). El sistema que ellos consideran está formado por 2000-2500 átomos analizado con un Hamiltoniano de amarre fuerte y con cálculos *ab-initio* tipo LDA. En este trabajo ellos proponen como el mejor candidato para usarse en dispositivos de emisión de campo a un cono con la simetría como el que estamos analizando (pentágonos separados

por un doble enlace). Los resultados de este trabajo y los nuestros concuerdan satisfactoriamente.

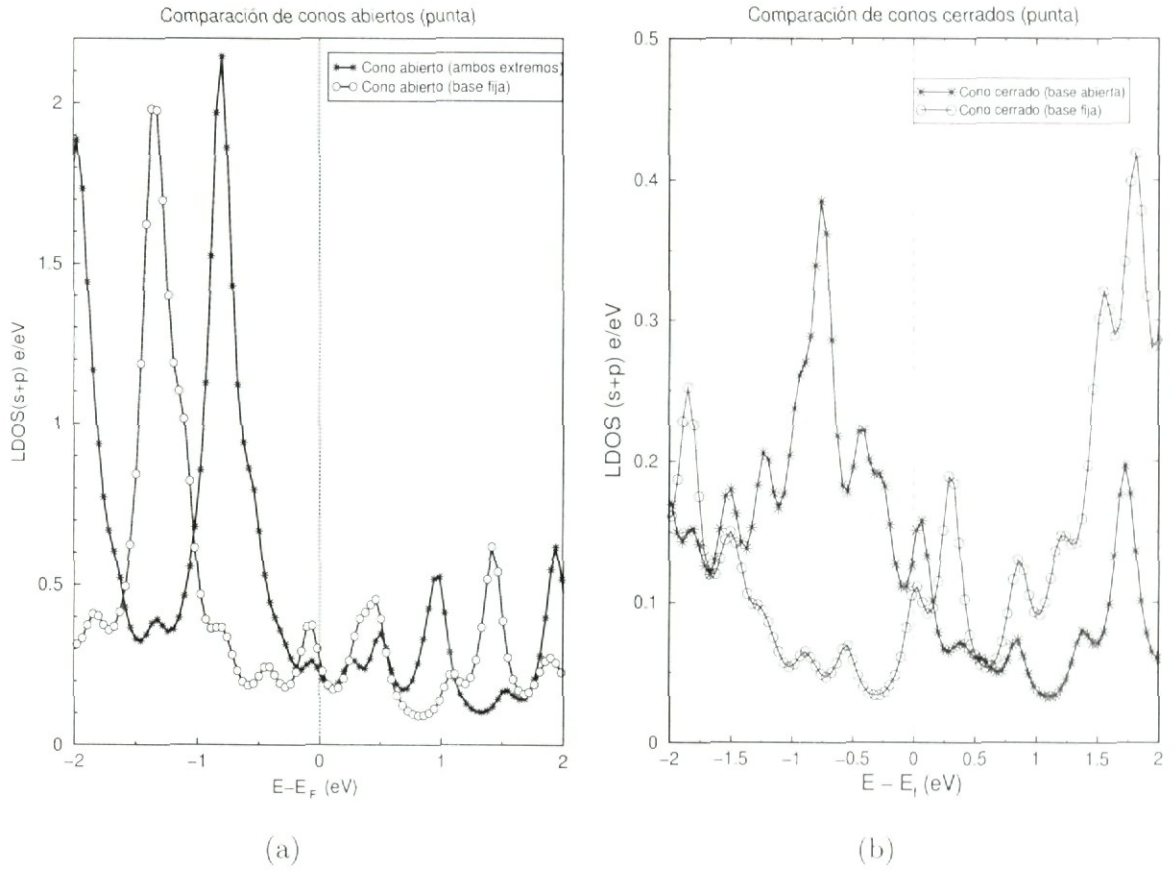


Figura 5.24: *LDOS en la punta*. Efectos del tamaño en el comportamiento electrónico. (a) Para un cono abierto y (b) en un cono cerrado

### 5.3.7 Dos conos coalescidos

Como veíamos, el comportamiento electrónico de los nanoconos de carbono es muy sensible a los efectos de tamaño, ya que al cambiar el tamaño del cono cambian su distribución de estados alrededor del nivel de Fermi. Por esta razón, y para complementar la discusión comparamos el espectro electrónico del cono cuando se simula la base infinita [ver Fig. 5.24 (b)] con la obtenida de dos conos coalescidos con la misma simetría en la punta que el cono infinito.

Con el fin de analizar las propiedades electrónicas de conos coalescidos, modelaremos su estructura de acuerdo a la Figura 5.25. En Fig. 5.25 **a)** se muestra la estructura de los conos coalescidos considerados en la presente tesis. En **b)**, podemos observar que los dos conos tienen la misma simetría tres en la punta. La distribución de los tres pentágonos es la misma en ambos conos. Nótese que los anillos pentagonales están separados por el doble enlace que une a los anillos hexagonales que los rodean. Esto nos servirá para discutir como cambia localmente la distribución electrónica con respecto a cuando tenemos un solo cono. En la figura 5.25 **b)**, en rojo están los átomos de carbono correspondientes a la punta del cono exterior y en azul los del cono interior. Note que esta distribución es la misma que para el cono **b)** de la figura 5.17.

Como se puede observar en **c)** de la figura 5.25, la coalescencia de estos conos ocurre en la base. Es necesario introducir anillos heptagonales y pentagonales para poder unir los dos conos. Los átomos marcados en rojo corresponden a anillos pentagonales y los marcados en azul a los heptagonales. Note que existen anillos de 5 y 7 átomos juntos. Además, en la base de los conos están presentes anillos pentagonales que fueron añadidos para comparar su comportamiento electrónico con respecto a los situados en la punta. La distancia entre conos es de  $3.4\text{Å}$  como en las muestras experimentales.

Los cálculos autoconsistentes nos muestran que la densidad total de estados de este modelo de conos coalescidos tiene un carácter muy parecido al del grafito. Esto es de esperarse debido al tamaño del cono (870 átomos). Sin embargo, al

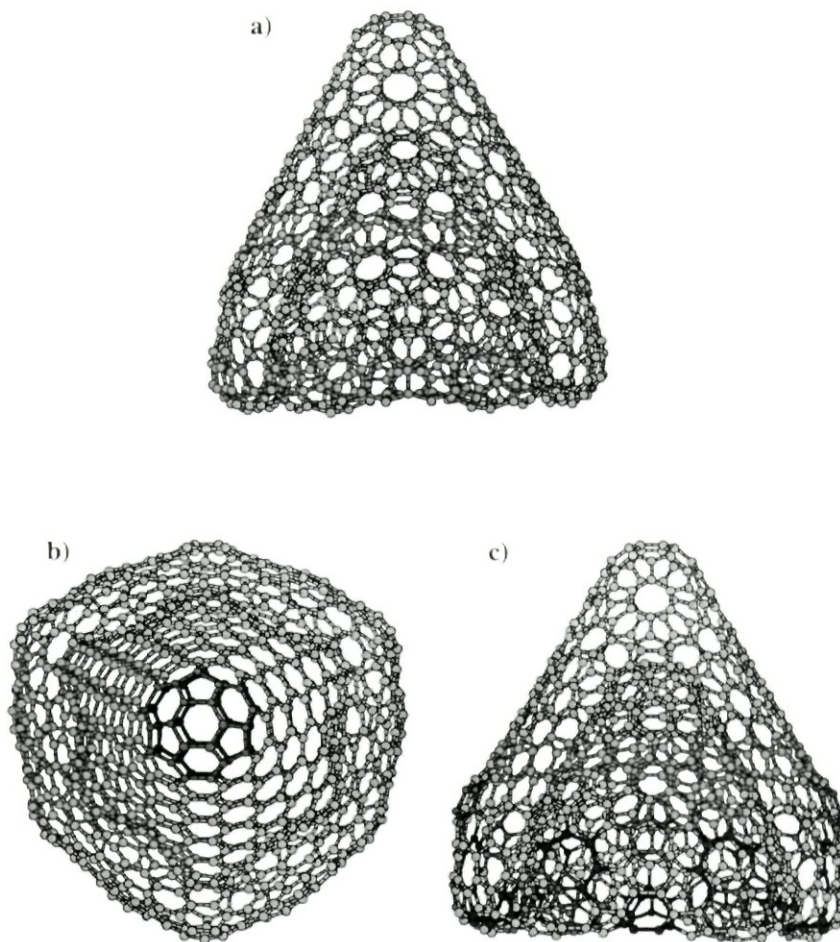


Figura 5.25: *Modelo de dos conos de carbono coalescidos*. La coalescencia de los conos tiene lugar en la base **a)**. Los dos conos tienen la misma simetría en la punta **b)**. Note que es necesario introducir heptágonos y pentágonos en azul y rojo (respectivamente) **c)** para poder unirlos. Ver discusión en el texto.

analizar el espectro electrónico desde un punto de vista local encontramos características importantes. En primer lugar, como en los otros conos analizados, existe una concentración de carga en la punta de los conos debido a los pentágonos y a la estructura cónica. Observamos que la concentración de carga es mayor alrededor de 33% en la punta del cono externo con respecto al cono interno. Esto nos indica que la interacción entre los electrones  $\pi$  de los conos está presente y que ayuda a la movilidad de estos, tal como sucede entre los planos del grafito. Este exceso de carga se encuentra localizado en los pentágonos de la punta. Sin embargo, al

comparar el exceso de carga en la punta del cono exterior con el de un cono infinito, nos damos cuenta de que éste acumula más carga que aquel (la diferencia es  $\approx 0.2$  electrones). Como mencionamos, en la base del cono coalescido también existen anillos pentagonales (11 pentágonos aislados) y en estos también se acumula carga a lo atribuimos esta diferencia.

Al analizar el espectro electrónico de las puntas del cono coalescido observamos un comportamiento semi-metálico [5.26 (a)], la ocupación en el nivel de Fermi es mucho menor comparada con la del cono infinito. Los estados más degenerados aparecen a  $> 0.7$  eV por debajo del nivel de Fermi. Además, note en el recuadro de la Fig. [5.26 (a)] que el espectro electrónico alrededor de  $\varepsilon_f$  de los dos conos (que se coalescieron) es muy similar, salvo una pequeña diferencia en el nivel de Fermi.

Al igual que en otras nanoestructuras de carbono con anillos pentagonales y heptagonales [142, 159, 160], en el cono coalescido observamos la tendencia del exceso (deficiencia) de carga en los anillos pentagonales (heptagonales). De hecho el carácter metálico que se observa en la base del cono es debida principalmente a los heptagonos. La base del cono es la parte menos estable debido a la serie de anillos pentagonales y heptagonales (además de los mixtos) necesarios para la coalescencia. Debido esto, la forma de interacción en la base del cono coalescido es difícil de entender, debido a la curvatura y a la interacción entre los conos es muy probable que ocurran hibridaciones más complejas. Al considerar a nanoestructuras de carbono, que presentan anillos de átomos distintos al hexágono, para almacenamiento de gases se debe tener en cuenta las características de estos defectos a la red hexagonal. Esto es debido a que al tener exceso (deficiencia) de carga en los pentágonos (heptágonos) los hace susceptibles a ser dopados por distintas especies químicas (*i.e.*  $H$  a los heptágonos y  $O$  a los pentágonos).



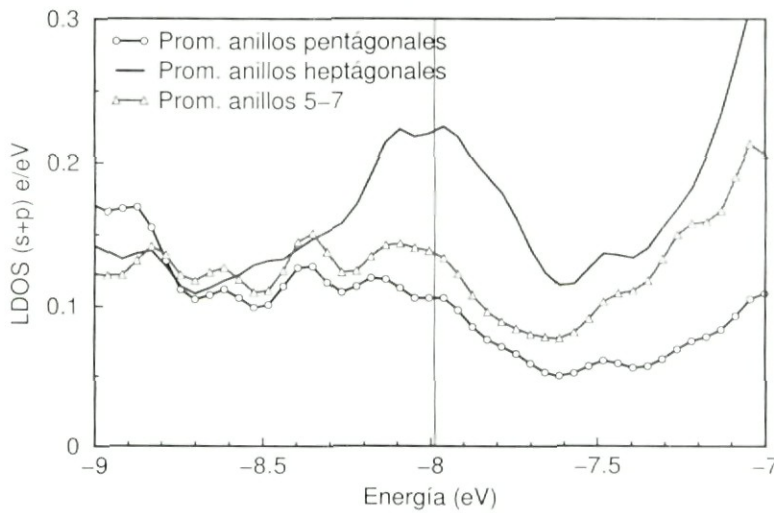
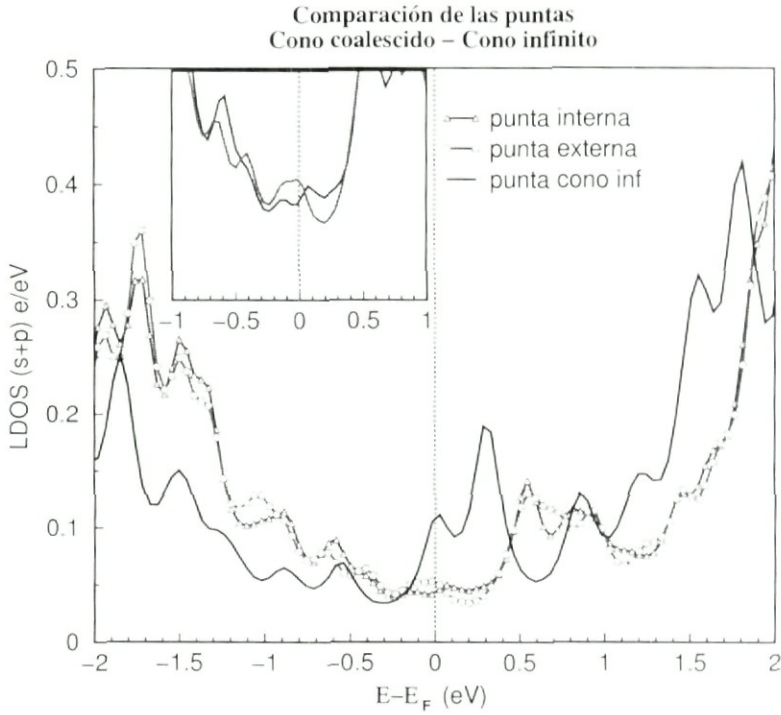


Figura 5.26: Graficamos la densidad local de estados para los electrones de valencia  $s+p$  de un cono coalescido formado por dos conos (ver Fig. 5.25). En (a), se muestra la  $LDOS$  para la punta de los conos. La línea roja con círculos corresponde a la punta externa, la línea azul con triángulos a la punta interna y la línea negra continua a un cono infinito con la misma simetría en la punta. Observe en el recuadro el comportamiento de la  $LDOS$  alrededor del nivel de Fermi. En (b), graficamos la  $LDOS$  promedio de la base del cono para los átomos que forman anillos pentagonales (negra con círculos) y heptagonales (continua en azul) aislados

Para finalizar resumimos los puntos principales del análisis teórico de las nanoestructuras de carbono:

- i)* Todas las estructuras cónicas de carbono analizadas en esta tesis presentan un comportamiento metálico
- ii)* La forma cónica de la estructuras induce una concentración de carga en la punta de los conos. Esta concentración se ve afectada por el diámetro y simetría (tipo de sitios en los bordes abiertos y forma de cerrarse) en la punta. Los sitios abiertos del tipo “zig-zag” tienen una mayor tendencia a acumular la carga en exceso.
- iii)* El comportamiento electrónico local en los bordes abiertos es muy sensible al tipo de sitio (“armchair” o “zig-zag”) con los que esté formado además de que presentan estados localizados en la densidad local de estados dependiendo del tipo de sitio y la helicidad de los conos.
- iv)* Los estados localizados también están presentes en las puntas de los conos cerrados, su ubicación en la energía e intensidad depende de la topología de la punta (forma de cerrarse la punta).
- v)* Los efectos por el tamaño de los conos son significativos.
- vi)* La interacción de los electrones  $\pi$  del carbono se induce una concentración de carga mayor en la punta del cono externo con respecto al interno. La presencia de pentágonos en la base del cono afecta de manera significativa a la estructura electrónica de la punta. Sin embargo la base del cono también tiene un carácter metálico.

## 5.4 Propiedades magnéticas de cúmulos binarios de *Co-Rh*

### 5.4.1 Motivación

En la actualidad las propiedades magnéticas de los metales de transición en bajas dimensiones (escala de nanómetros) son de gran interés desde el punto de vista de la ciencia básica así como la aplicada. En términos de una aplicación tecnológica, dos de las principales características de los materiales magnéticos son: el momento magnético total del estado base, el cual define la magnetización de saturación y la energía de anisotropía magnética ( $EAM$ ). Esta última determina (a bajas temperaturas) la orientación de la magnetización  $\vec{M}$  así como su estabilidad relativa. En este contexto, lo que se desearía son sistemas que presenten un alto valor de la magnetización de saturación y una  $EAM$  grande. Esto se puede lograr en sistemas tipo aleación que contengan un material ferromagnético (por ejemplo *Fe*, *Ni*, *Co* de la serie  $3d$ ) y un segundo material cuya interacción espín-orbita sea grande (metales de series  $4d$ / $5d$  serían buenos candidatos) además de su posible contribución a la magnetización total. Por lo anterior y a esta escala, es necesario investigar los cúmulos mixtos para entender con más detalle la influencia de la reducción del tamaño en el sentido de poder diseñar cúmulos en aleaciones con un valor de la  $EAM$  y el  $M_S$  definidos.

Cúmulos de *Co - Rh* son particularmente interesantes debido a que el rodio presenta un comportamiento no magnético en el bulto, más sin embargo en cúmulos tiene características magnéticas no saturadas [60, 62, 63, 166] además un acoplamiento espín-órbita grande. Así pues, cúmulos de esta aleación pueden combinar las dos características mencionadas (respecto a la  $EAM$  y el  $M_S$ ) añadiendo que se espera una dependencia interesante de las propiedades magnéticas con respecto al tamaño, la estructura y orden químico.

Recientemente, se han podido sintetizar experimentalmente nanopartículas de *Co - Rh* (1.5-2 nm de diámetro) [166, 167]. A través de la descomposición de precursores organometálicos en un polímero con bajas concentraciones del metal es posible tener control sobre el crecimiento de las nanopartículas. Tres muestras de nanopartículas han sido sintetizadas con una concentración de cobalto de

$x_{Co} \sim 0.75, 0.50$  y  $0.25$  [168]. Los resultados experimentales [166–168] de este grupo pueden resumirse como sigue: *i*) para todas las composiciones químicas estudiadas, los cúmulos son magnéticos, *ii*) la estructura geométrica de los cúmulos es de empaquetamiento compacto con una tendencia a *FCC* con una concentración baja de cobalto, *iii*) la distancia de primeros vecinos de los cúmulos es muy cercana a la del rodio en bulto, *iv*) el momento magnético por átomo de cobalto es mucho mayor que el correspondiente a la aleación en el bulto con la misma concentración. Por ejemplo, en nanopartículas de  $Co_NRh_M$  con una concentración de cobalto  $x_{Co} = N/(N + M) \simeq 0.5$  se observa un momento magnético promedio por átomo de cobalto  $\langle M \rangle/N \simeq 2.38\mu_B$ , mientras que el valor de la misma aleación en el bulto es de  $\simeq 1.30\mu_B$ . *v*) Los átomos de rodio poseen un momento magnético no nulo y tienen una razón entre el momento magnético orbital y el de espín  $\langle L \rangle/2\langle S \rangle = 0.066$ .

A pesar de estos resultados interesantes aún quedan preguntas por explicar o confirmar como: *i*) ¿cómo es el proceso de crecimiento de los cúmulos? ¿estos poseen un núcleo de cobalto o de rodio? *ii*) ¿cómo es la composición química más común en las nanopartículas? ¿está el cúmulo formado por una aleación de elementos segregados o por una mezcla de sus elementos? *iii*) ¿cuál es el rol de la estructura del cúmulo? *iv*) ¿qué tan importante es la contribución momento magnético orbital para explicar los resultados experimentales? *v*) ¿cuál es el valor cuantitativo del momento magnético en los átomos de rodio? A continuación abordaremos las preguntas anteriores analizando las propiedades magnéticas de cúmulos de  $Co_NRh_M$  como función del tamaño, la estructura y su composición. La descripción del comportamiento magnético de los cúmulos se realizó de manera autoconsistente a través de la teoría descrita en el capítulo 4 sección 4.7.

### Implementación

Los parámetros usados para obtener las propiedades magnéticas son como sigue: Las integrales de salto a dos centros de los electrones  $d$  están definidas por expresiones canónicas en términos del correspondiente ancho de la banda  $d$  del bulto. Las integrales de Coulomb intra-atómicas  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$  se expresan en términos de las tres integrales radiales independientes de Coulomb ( $F^{(0)}$ ,  $F^{(2)}$  y  $F^{(4)}$ ) permitidas

por la simetría atómica [127]. Estas integrales se escogen tomando las razones entre  $\frac{F^{(0)}}{F^{(2)}}$  y  $\frac{F^{(4)}}{F^{(2)}}$  de cálculos atómicos [169] y ajustando el valor de  $F^{(2)}$  de tal forma que se reproduzca el momento magnético de espín del cobalto en el bulto. Para el caso del rodio, usamos  $F^{(2)}$  tal que  $J_{prom}^{Rh} = 0.48$  eV, el cual fue obtenido de cálculos de funcional de la densidad (Teoría de Stoner) tomando en cuenta los efectos de correlación entre electrones más allá de un simple gas homogéneo de electrones [170]. Note que para propiedades como los momentos magnéticos orbitales y de espín, un valor promedio de  $U_{mm'}$  y  $J_{mm'}$  independiente del tamaño de la estructura, han demostrado ser una buena aproximación. Usando estos valores para las integrales radiales estimamos los coeficientes de Racah [ $B = (9F^{(2)} - 5F^{(4)})/441$ ] para cada elemento. De esta manera, sólo necesitamos un parámetro ( $F^{(2)}$  para el cobalto y  $J$  en el caso de rodio) al momento de determinar las integrales de Coulomb. Las constantes de acoplamiento  $\xi$  de la interacción espín-orbita son tomadas de la referencia [171]. Con la ayuda del método de recursión y la función de Green

	$\langle U_{mm'} \rangle$	$\langle J_{mm'} \rangle$	$B_{Racah}$	$\xi$
Rh	8.30	0.48	0.053	0.180
Co	13.90	0.74	0.080	0.088

Tabla 5.4: Parámetros utilizados en el cálculo de las propiedades magnéticas en cúmulos. Las unidades son de energía en eV.

se obtiene autoconsistentemente la densidad local de estados electrónicos (*DOS*)  $\rho_{im\sigma}^{\delta}(\varepsilon)$  para cada orientación  $\delta$  de la magnetización de espín  $\vec{S}$ . El número de niveles considerados en la fracción continua de la función de Green fue entre 800-3000 dependiendo del tamaño del cúmulo. Las ocupaciones orbitales locales  $\nu_{im}$  y las polarizaciones de espín  $\mu_{im}$  fueron calculadas con una precisión de  $\sim 10^{-10}$  electrones por átomo.

Como lo sugiere el experimento donde sintetizan los cúmulos binarios [166], las estructuras que se consideraron para el cálculo son cúmulos con simetría *FCC*. Estos cúmulos están formados por un átomo central rodeado por capas formadas por sus primeros vecinos. Para este caso, cúmulos de *Co-Rh*, el tipo de arreglo del

que hablamos lo podemos identificar como un carozo de  $Co_N(Rh_M)$  cubierto por capas de  $Rh_M(Co_N)$ . Además, para estudiar los efectos debidos a la estructura del cúmulo analizamos y discutimos distintos arreglos geométricos como octaedrales ( $FCC$ ) y politetraedrales. En este trabajo de tesis consideramos dos direcciones principales  $\delta = z$  está dirigida a lo largo del eje principal de simetría  $C_n$  del cúmulo y  $\delta = x$  en la dirección del enlace de primeros vecinos perpendicular a  $z$ .

### 5.4.2 Momentos magnéticos orbital y de espín

Primero analizaremos el magnetismo de los cúmulos de  $Co - Rh$  considerando en primer lugar dos formas de crecimiento. Por simplicidad tomamos un cúmulo de 43 átomos asumiendo un núcleo (carozo) de  $Co_{19}$  o de  $Rh_{19}$ . El promedio de los momentos magnéticos  $\mu_j = 2\langle S_{j\delta} \rangle + \langle L_{j\delta} \rangle$  se muestran en la Fig. 5.27. Los resultados en la Figura [Fig. 5.27 (a) y (b)] corresponden a un cúmulo con un núcleo de  $Co_{19}$  ( $Rh_{19}$ ) cubierto con una capa de  $Rh_{24}$  ( $Co_{24}$ ) respectivamente. Lo que observamos en primer lugar es que el momento magnético total por átomo  $\bar{\mu}_T = \sum_i^N (2\langle S_{i\delta} \rangle + \langle L_{i\delta} \rangle) / N$  disminuye si consideramos un núcleo del cúmulo formado por cobalto  $Co_{19}$  ( $\bar{\mu}_T = 0.80\mu_B$ ). En contraste, el comportamiento se revierte si el núcleo es de rodio  $Rh_{19}$  el cual presenta un momento magnético significativo ( $\bar{\mu}_T = 1.40\mu_B$ ). Esto se debe a dos efectos principales: un gran momento magnético inducido en los átomos de  $Rh$  y también una contribución importante del momento magnético orbital de los átomos de cobalto en la superficie ( $\langle L_T \rangle = 0.30\mu_B$ ).

Analizando la dependencia del momento magnético local  $\mu_j$  en la capas del cúmulo nos da una mejor imagen del comportamiento magnético de los cúmulos de  $Co_N Rh_M$ . En la Figura 5.27 (a) podemos observar que cuando consideramos un núcleo de  $Co$   $\mu_j$  decrece con el número de capas  $j$ . Este decremento es más notorio en los átomos de cobalto que están en la interface. Para entender este efecto es necesario notar que para el caso de un cúmulo con núcleo de cobalto, las distancias de primeros vecinos entre los átomos de rodio y cobalto son muy parecidas a la distancia de primeros vecinos del cobalto y como consecuencia existe una fuerte hibridación entre los orbitales  $d$ . Esto trae como consecuencia una reducción del momento magnético en los átomos de cobalto cercanos al rodio. Por el contrario, en el caso en que el núcleo esta formado por rodio observamos que  $\mu_j$  se incrementa

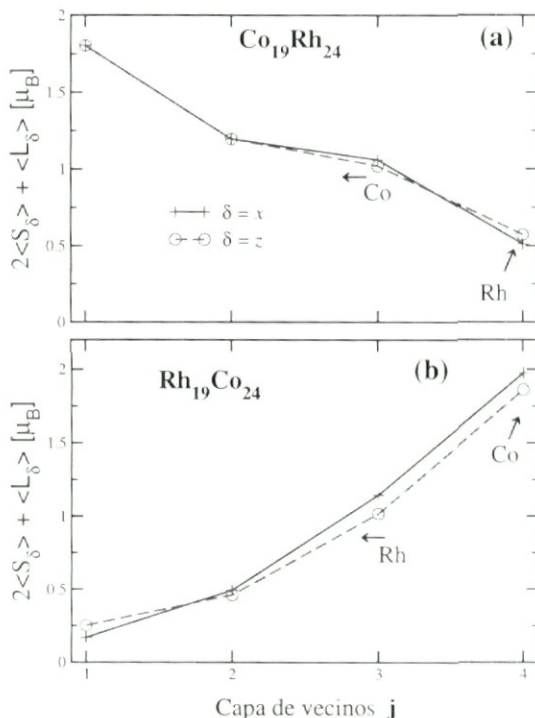


Figura 5.27: Momento magnético total  $2\langle S(j) \rangle + \langle L(j) \rangle$  de un cúmulo con simetría  $FCC$  formado por 43 átomos. Los resultados corresponden al promedio en cada capa de primeros vecinos  $j$  que rodea al sitio central  $j = 1$ . En (a) [(b)] corresponde a un núcleo de cobalto (rodio) rodeado por una capa de rodio (cobalto) respectivamente. La línea es sólo como guía.

con  $j$  [ver Fig. 5.27 (b)]. En este caso, la distancia entre primeros vecinos es como la del rodio teniendo como consecuencia la disminución de la hibridación entre los electrones  $d$ . Al analizar cúmulos de mayor tamaño se observa el mismo tipo de comportamiento *i.e.* momentos magnéticos pequeños (grandes) para los casos en que el núcleo está formado por cobalto (rodio). Desde el punto de vista de las propiedades magnéticas, el que sea más favorable tener un núcleo de rodio en los cúmulos de  $\text{Co} - \text{Rh}$  confirma el resultado experimental de que los cúmulos poseen una distancia de primeros vecinos parecida a la del rodio en bulto. La importancia de los efectos de proximidad en las propiedades magnéticas de los cúmulos de  $\text{Co} - \text{Rh}$  son evidentes.

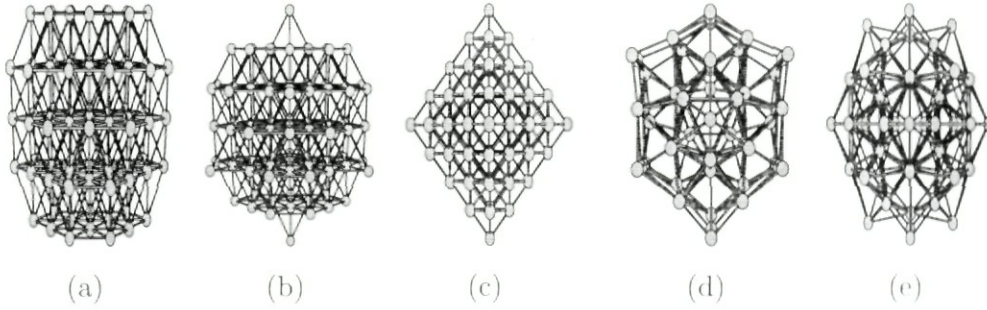


Figura 5.28: Ilustración de las estructuras geométricas consideradas para los cálculos de los cúmulos de  $Co - Rh$ : (a)  $FCC$  esférico con 79 átomos, (b)  $FCC$  esférico con 87 átomos, (c)  $FCC$  octaedral con 85 átomos, (d) politetraedral con 70 átomos y (e) politetraedral con 72 átomos.

En la tabla (5.5) enlistamos las características magnéticas calculadas para cúmulos de  $Co_N Rh_M$  con  $N + M < 100$ . Analizamos distintas geometrías para inferir el efecto de la estructura y la composición de cobalto en las propiedades magnéticas. Una ilustración de las estructuras geométricas consideradas para estos tamaños se encuentran en la Fig. 5.28. En primer lugar discutiremos dos casos: estructuras  $FCC$  esféricos [Fig. 5.28 (a) y (b)] y  $FCC$  octaedral [Fig. 5.28 (c)]. Mencionamos que: *i*) para el caso de la geometría octaedral, realizamos cálculos vectoriales como función del ángulo polar  $\theta$  entre la magnetización  $\vec{M}$  y el eje  $z$  así como con el ángulo azimutal  $\phi$ . *ii*) Para estos dos casos ( $FCC$  esféricos y  $FCC$  octaedral) a excepción de los cúmulos con concentración  $x_{Co} = 1$  y el  $x_{Co} = 0.53$  de  $N + M = 79$  todos un núcleo mínimo de 19 átomos de rodio.

En el caso de los cúmulos  $FCC$  esféricos con  $N + M = 79$  y  $N + M = 87$  [Ver Fig. 5.28 (a) y (b)] notese que el cúmulo de 87 átomos se forma al agregar la siguiente capa de 8 átomos al cúmulo de 79 átomos. Además del hecho de que desde el punto de vista magnético es más favorable un núcleo de rodio en los cúmulos binarios, hacemos notar otra característica importante obtenida a partir de los cálculos. En todos los cúmulos (diferentes tamaños y estructuras) analizados se observa que el momento magnético total por átomos disminuye conforme la concentración de cobalto ( $x_{Co}$ ) decese.



Cúmulo	$x_{Co}$	$\bar{\mu}_T$	$\bar{\mu}_{N_{Co}}$	$\langle L_T \rangle$	$\frac{\langle L \rangle}{2\langle S \rangle} (Rh)$	$\Delta E_{rz}$	$\delta$
$N + M = 43$ <b>Fig. 5.27</b>							
Co <sub>43</sub>	1.00	1.98	1.98	0.29		-0.43	$x$
Co <sub>19</sub> Rh <sub>24</sub>	0.44	0.80	1.44	0.06	0.07	0.13	$z$
Rh <sub>19</sub> Co <sub>24</sub>	0.56	1.40	2.51	0.30	0.14	-0.53	$x$
$N + M = 79$ <b>Fig. 5.28(a)</b>							
Co <sub>79</sub>	1.00	1.88	1.88	0.19		0.20	$z$
Rh <sub>19</sub> Co <sub>60</sub>	0.76	1.65	2.17	0.26	0.09	0.31	$z$
Rh <sub>37</sub> Co <sub>42</sub> ( $m$ )	0.53	1.40	2.62	0.22	0.10	0.33	$z$
Rh <sub>55</sub> Co <sub>24</sub>	0.30	0.67	2.22	0.11	0.08	0.04	$z$
$N + M = 87$ <b>Fig. 5.28(b)</b>							
Co <sub>87</sub>	1.00	1.92	1.92	0.23		-0.18	$x$
Rh <sub>19</sub> Co <sub>68</sub>	0.78	1.76	2.25	0.35	0.08	-0.01	$x$
Rh <sub>43</sub> Co <sub>44</sub> ( $m$ )	0.51	1.29	2.56	0.26	0.08	0.33	$z$
Rh <sub>67</sub> Co <sub>20</sub> ( $m$ )	0.23	0.86	3.75	0.18	0.12	0.30	$z$
$N + M = 85$ <b>Fig. 5.28(c)</b>							
Co <sub>85</sub>	1.00	1.89	1.89	0.20		-0.15	$xy$
Rh <sub>19</sub> Co <sub>66</sub>	0.77	1.71	2.20	0.30	0.10	-0.39	$xy$
Rh <sub>43</sub> Co <sub>42</sub> ( $m$ )	0.49	1.44	2.91	0.24	0.13	-0.16	$xy$
Rh <sub>61</sub> Co <sub>24</sub>	0.28	0.62	2.20	0.11	0.17	0.18	$z$
$N + M = 70$ <b>Fig. 5.28(d)</b>							
Co <sub>70</sub>	1.00	2.00	2.00	0.31		-0.21	$x$
Rh <sub>17</sub> Co <sub>53</sub>	0.76	1.84	2.43	0.47	0.03	-0.40	$x$
Rh <sub>38</sub> Co <sub>32</sub>	0.46	1.28	2.80	0.35	0.20	0.76	$z$
Rh <sub>52</sub> Co <sub>18</sub>	0.26	0.85	3.30	0.25	0.14	1.71	$z$
$N + M = 72$ <b>Fig. 5.28(e)</b>							
Co <sub>72</sub>	1.00	2.07	2.07	0.41		-1.81	$x$
Rh <sub>22</sub> Co <sub>50</sub>	0.69	1.91	2.76	0.60	0.11	-0.65	$x$
Rh <sub>40</sub> Co <sub>32</sub>	0.44	1.64	3.70	0.52	0.21	-0.48	$x$
Rh <sub>52</sub> Co <sub>20</sub>	0.28	1.31	4.73	0.47	0.23	-0.31	$x$

Tabla 5.5: Propiedades magnéticas de cúmulos de  $Co_N Rh_M$  ( $N + M \leq 87$  átomos). Se enlista el momento magnético total  $\bar{\mu}$ , el momento magnético total por átomo de  $Co$   $\bar{\mu}_{N_{Co}}$ , el momento magnético orbital por átomo en la dirección fácil  $\langle L_T \rangle$  y la razón entre el momento magnético orbital y el de espín para los átomos de rodio ( $\frac{\langle L \rangle}{2\langle S \rangle} (Rh)$ ) como función de la concentración de cobalto  $x_{Co} = \frac{N}{(N+M)}$ . Los momentos magnéticos están en magnetones de Bohr y  $\delta$  indica la dirección de mínima energía de la magnetización.

Por ejemplo, en el cúmulo de  $N + M = 87$  [Fig. 5.28(b) y tercer bloque en la Tabla 5.5]  $\bar{\mu}_T = 1.92\mu_B$  para  $x_{Co} = 1.00$ ,  $\bar{\mu}_T = 1.75\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.78$  y  $\bar{\mu}_T = 1.29\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.51$ .

Por el contrario el momento magnético por átomo de cobalto  $\bar{\mu}_{N_{Co}}$  aumenta al disminuir la concentración de cobalto. Para el mismo caso,  $\bar{\mu}_{N_{Co}} = 1.92\mu_B$  para  $x_{Co} = 1.00$ ,  $\bar{\mu}_{N_{Co}} = 2.25\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.78$  y  $\bar{\mu}_{N_{Co}} = 2.56\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.51$ . Esto nos demuestra y cuantifica que la contribución de los átomos de rodio al momento magnético total es importante y significativa [ $\mu_{N_{Co}}(Rh) \simeq 0.3 - 0.6\mu_B$ ]. El valor de la razón<sup>4</sup> entre el momento magnético orbital y de espín para los átomos de rodio esta en buen acuerdo con el experimento  $\frac{\langle L \rangle}{2\langle S \rangle}(Rh) = 0.09 - 0.12$ . También observamos que los valores del momento magnético promedio es más grande en el cúmulo esférico de 87 átomos que para el cúmulo de 79 átomos. Esto se debe principalmente a la gran contribución del momento magnético orbital de los átomos de cobalto con baja coordinación en la superficie del cúmulo [los últimos 8 en la Fig. 5.28 (b)].

Resultados similares encontramos con la estructura *FCC* octaedral de 85 átomos. Sin embargo, los resultados para  $x_{Co} \simeq 0.5$  merecen especial atención. En este cúmulo existen 66 átomos en la superficie y para obtener una concentración de 0.5 manteniendo el núcleo de rodio (19 átomos), 24 átomos de rodio deben estar en la superficie. Para estos átomos de rodio en la superficie el momento magnético inducido es mayor ya que hay 44 átomos de cobalto a su alrededor en la superficie. Como consecuencia,  $\mu_T$  y  $\mu_{N_{Co}}$  aumentan. Por esta razón concluimos que los cúmulos de *Co - Rh* que presentan átomos de cobalto segregados tienen como resultado un momento magnético promedio menor con respecto a cuando están mezclados. Más aún, la situación ideal es cuando átomos de rodio están mezclados en una superficie de cobalto.

Al romper la simetría del cúmulo, es de esperarse que los valores de los momentos magnéticos  $\mu_T$  y  $\mu_{N_{Co}}$  aumente, ya que los electrones están más localizados. De hecho, el último reporte experimental sobre cúmulos de *Co - Rh* señala que para el caso en que los cúmulos son ricos en cobalto la estructura es politetraédrica [172]. En este trabajo de tesis consideramos dos tipos de estructuras politetraédricas.

---

<sup>4</sup> $[\langle \bar{L} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{Rh}} \langle \bar{L}(i) \rangle / N_{Rh}, \langle 2\bar{S} \rangle = \sum_{i=1}^{N_{Rh}} \langle 2S(i) \rangle / N_{Rh}]$

Las estructuras de los cúmulos politetraédricos de 70 (72) átomos [ver Fig. 5.28 (d) y (e)] son hechas a partir de crecer tetraedros, ligeramente compactados, sobre las caras de un hexaedro (icosaedro de 13 átomos) [173]. Los resultados de las propiedades magnéticas de las estructuras politetraédricas están en la tabla (5.5) los bloques 5 y 6. Obsevamos valores de los momentos magnéticos  $\mu_T$  y  $\mu_{N_{Co}}$  mayores con respecto a las estructuras esféricas del mismo tamaño [*i.e.* ver la tabla (5.5) para  $x_{Co} \simeq 0.75$ ]. La diferencia tiene origen en los valores altos del momento magnético orbital de los átomos de cobalto en la superficie [por ejemplo, para el cúmulo de 72 átomos  $\langle L \rangle (Co) \simeq 1.0\mu_B$ ].

También realizamos cálculos autoconsistentes de los momentos magnéticos orbital y de espín en cúmulos de  $Co_NRh_M$  cuyos tamaños y composición son relevantes para el experimento de estos cúmulos binarios [166]. Consideramos cúmulos de  $Co_NRh_M$  de  $N+M = 321$  átomos con estructura  $FCC$  esférica y de  $N+M = 489$  con estructura  $FCC$  octaedral. En este caso, para este trabajo de tesis nos enfocaremos a la composición ( $x_{Co} \sim 0.5$ ) reportada por Zitoun *et al.* [166] con el propósito de una comparación más tangible. Las propiedades magnéticas para estos tamaños se enlistan en la tabla (5.6). En negritas se resalta los valores para la concentración de  $x_{Co} \sim 0.5$ .

Los resultados nos muestran que las tendencias físicas que observamos para los cúmulos pequeños también son validas para estos tamaños, *e.g.*  $\mu_T$  decrece al disminuir la concentración de cobalto (*i.e.* para  $N+M = 489$  se obtiene  $\bar{\mu}_T = 1.86\mu_B$  para  $x_{Co} = 1.00$ ,  $\bar{\mu}_T = 1.57\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.75$   $\bar{\mu}_T = 1.07\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.48$   $\bar{\mu}_T = 0.57\mu_B$  para  $x_{Co} = 0.25$ ). De igual forma aumenta el momento magnético promedio por átomo de cobalto ( $\bar{\mu}_{N_{Co}}$ ) al disminuir la concentración de cobalto, esto nos indica que los átomos de rodio contribuyen de manera importante al momento magnético total [ $\mu_{N_{Co}}(Rh) \simeq 0.3-0.4\mu_B$ . Más aún, observe que debido al momento magnético inducido en los átomos de rodio la razón  $\frac{\langle \bar{L} \rangle}{2\langle S \rangle}(Rh) = 0.07$  con  $x_{Co} \sim 0.5$  concuerda con el observado experimentalmente [ $\frac{\langle \bar{L} \rangle}{2\langle S \rangle}(Rh)^{exp} = 0.066$  [168]]. Es importante remarcar que en el incremento de  $\bar{\mu}_{N_{Co}}$ , además de la contribución de los átomos de rodio, el aumento del momento orbital en los átomos de cobalto. De hecho,  $\langle L_{iz} \rangle_{Co} \simeq (0.3-0.4)\mu_B$  es casi tres veces mayor que el momento orbital del

Cúmulo	$x_{Co}$	$\bar{\mu}_T$	$\bar{\mu}_{N_{Co}}$	$\langle L_T \rangle$	$\frac{\langle \bar{L} \rangle}{2\langle S \rangle} (Rh)$
$N + M = 321$ [Fig. 5.28 (a)]					
$Co_{321}$	1.00	1.87	1.87	0.18	
$Rh_{79}Co_{242}(m)$	0.75	1.58	2.10	0.23	0.06
$Rh_{171}Co_{150}(m)$	<b>0.46</b>	1.03	2.19	0.17	0.07
$Rh_{165}Co_{156}$	<b>0.48</b>	1.01	2.08	0.17	0.02
$Rh_{225}Co_{96}$	0.30	0.66	2.21	0.11	0.02
$N + M = 489$ [Fig. 5.28 (c)]					
$Co_{489}$	1.00	1.86	1.86	0.17	
$Rh_{123}Co_{366}(m)$	0.75	1.57	2.09	0.23	0.12
$Rh_{255}Co_{234}(m)$	<b>0.48</b>	1.07	2.24	0.16	0.07
$Rh_{231}Co_{258}$	<b>0.52</b>	1.09	2.08	0.17	0.02
$Rh_{363}Co_{126}(m)$	0.25	0.57	2.16	0.08	0.13

Tabla 5.6: Propiedades magnéticas de cúmulos de  $Co_N Rh_M$  ( $321 \leq N + M \leq 489$  átomos). Se enumeran el momento magnético total  $\bar{\mu}$ , el momento magnético total por átomo de  $Co$   $\bar{\mu}_{N_{Co}}$ , el momento magnético orbital por átomo en la dirección fácil  $\langle L_T \rangle$  y la razón entre el momento magnético orbital y el de espín para los átomos de rodio ( $\frac{\langle \bar{L} \rangle}{2\langle S \rangle} (Rh)$ ) como función de la concentración de cobalto  $x_{Co} = \frac{N}{(N+M)}$ . Los momentos magnéticos están en magnetones de Bohr.

cobalto en el volumen<sup>5</sup>.

Los resultados de los cúmulos marcados con la letra  $m$  en la tabla (5.6) fueron obtenidos permitiendo que se mezclaran los átomos de cobalto y los de rodio. Para el caso del cúmulo  $FCC$  esférico  $N + M = 321$  la mezcla fue alternando las capas (completas) de primeros vecinos y para el  $FCC$  octaédrico  $N + M = 489$  la mezcla fue entre átomos de una misma capa. Diferentes comportamientos magnéticos se observan con respecto a estas dos formas de mezclarse. Además, las propiedades magnéticas de los cúmulos binarios  $Co_N Rh_M$  se ven afectadas ante fases mezcladas o segregadas. Observe por ejemplo la concentración  $x_{Co} \sim 0.5$  de la tabla (5.6) (resaltadas en negritas y marcadas con la letra  $m$ ).

<sup>5</sup> $L_v = 0.131\mu_B$  calculado y  $L_v = 0.147\mu_B$  experimental

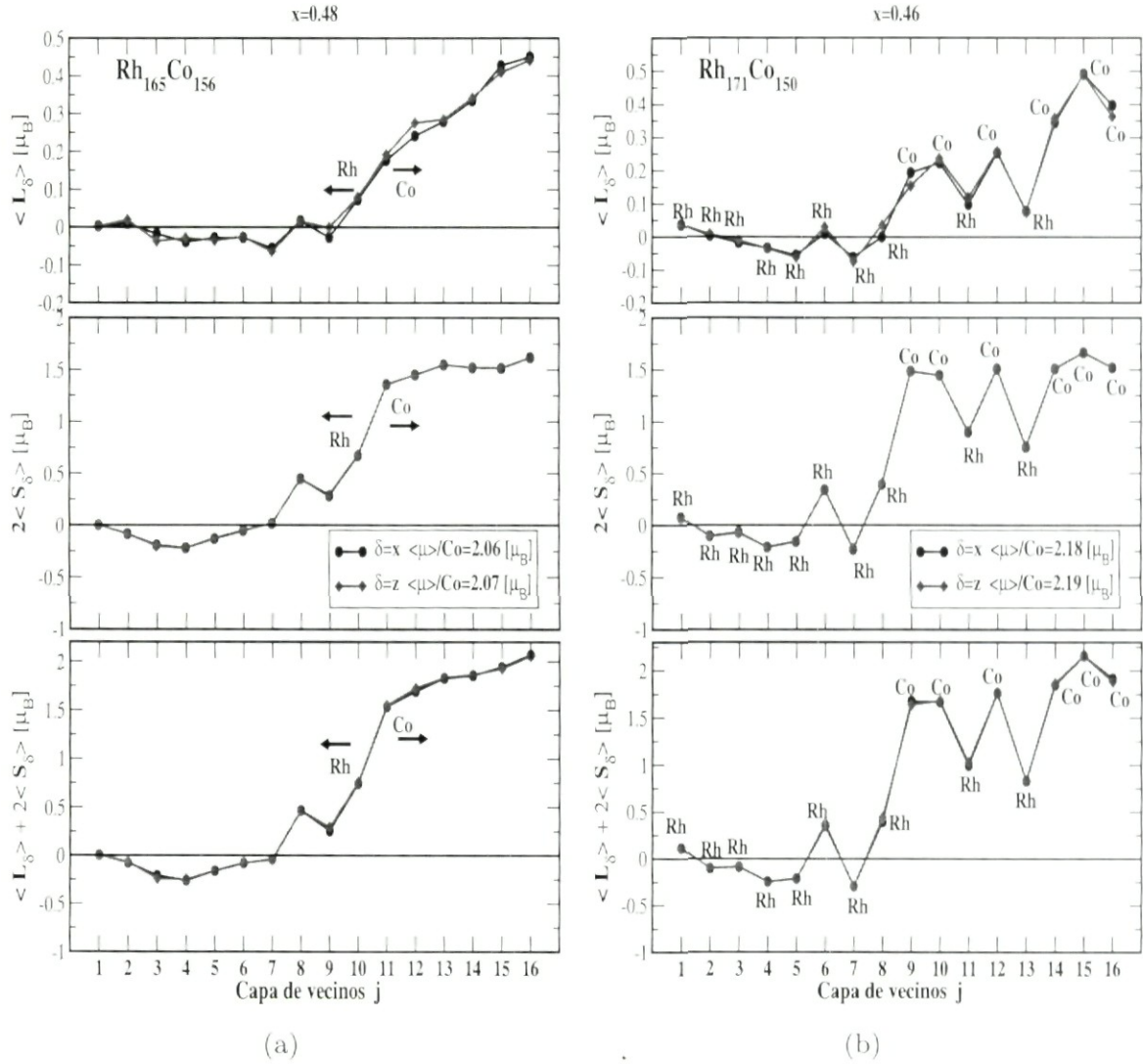


Figura 5.29: Momentos magnéticos locales: orbital  $\langle L(i) \rangle$ , espín  $\langle 2S(i) \rangle$  y total  $\langle 2S(i) \rangle + \langle L(i) \rangle$  para un cúmulo  $Co_N Rh_M FCC$  esférico de  $N + M = 321$  átomos con una concentración de  $x_{Co} \sim 0.5$ . Los resultados corresponden al promedio en cada capa de primeros vecinos  $j$  que rodea al átomo central  $j = 1$ . (a) El cúmulo está formado por un núcleo de  $Rh$  rodeado por capas de  $Co$  segregadas. (b) Corresponde a un núcleo de  $Rh$  rodeado por capas sucesivas de  $Co$  y  $Rh$  (como se indica en la Figura). Las líneas sirven de guía.

En el caso de  $N + M = 321$  en el caso segregado,  $x_{Co} = 0.48$ , se obtiene un  $\bar{\mu}_{NCo} = 2.08\mu_B$  mientras que en el caso de capas mezcladas es  $\bar{\mu}_{NCo} = 2.19\mu_B$ . Nótese además que en el momento magnético promedio total  $\bar{\mu}_T$  los cambios no son significativos. En la Figura 5.29 se grafican los momentos magnéticos orbital  $\langle L(i) \rangle$ , espín  $\langle 2S(i) \rangle$  y total  $\langle 2S(i) \rangle + \langle L(i) \rangle$  para un cúmulo  $Co_N Rh_M FCC$  esférico de  $N + M = 321$  átomos con una concentración de  $x_{Co} \sim 0.5$ .  $j = 1$  indica el átomo central y  $j > 1$  son las capas sucesivas de primeros vecinos. La Figura [5.29 (a)] corresponde al caso en que los átomos de cobalto y rodio están segregados y la Fig. [5.29 (b)] cuando capas de  $Co(Rh)$  están mezclados (como se indica).

Es notorio los particularmente grandes valores de  $\langle 2S(i) \rangle + \langle L(i) \rangle$  [en el cúmulo mezclado Fig. 5.29 (b)] en los átomos de las capas de rodio ( $j = 11$  y  $j = 13$ ) que forman la interfaz con las capas de cobalto. De hecho los átomos de rodio contribuyen con alrededor del 20% al  $\bar{\mu}_T$  ( $\mu_{Rh} = 0.2-0.5\mu_B$ ). Los momentos magnéticos orbital y de espín en las interfaces son los responsables principales de este aumento. La dependencia del momento magnético orbital  $\langle L_\delta(j) \rangle$  con el entorno local nos da más detalles del comportamiento magnético de los cúmulos. Observamos que generalmente  $\langle L_\delta(j) \rangle$  se incrementa, mostrando oscilaciones, con  $j$  al moverse del centro  $j = 1$  del cúmulo hacia la superficie. Además, note que es en la parte del momento orbital donde se distingue una anisotropía, esto nos refleja desde un punto de vista local la anisotropía de la interacción espín-órbita. Continuando con los efectos de la estructura, note el caso de los cúmulos mezclados a una concentración de  $x_{Co} \sim 0.5$  [ver Tabla (5.6)]. Para el cúmulo con estructura octaedral se obtiene un  $\bar{\mu}_{NCo}$  más grande para el esférico. Este momento magnético grande en los cúmulos octaedrales está relacionado principalmente a efectos de proximidad (recuerde el comportamiento similar para los cúmulos pequeños). En el cúmulo octaedral de  $N + M = 489$  hay 258 átomos en la superficie. Como consecuencia, para formar el cúmulo con  $x_{Co} \sim 0.5$  se puede considerar un núcleo de 231 átomos de rodio y la superficie (última capa, 258) con átomos de cobalto, teniendo así una fase segregada ( $x_{Co} = 0.52$ ). En esta situación el  $\bar{\mu}_{NCo} = 1.09\mu_B$ . Sin embargo, si uno asume el mismo núcleo de rodio y que los átomos de cobalto están en la superficie mezclados con unos pocos (24) de rodio ( $Rh_{255}Co_{231}$  con  $x_{Co} = 0.48$ ), logramos que la interacción entre los átomos de rodio y de cobalto sea más efectiva.

Las consecuencias de este hecho se ven reflejadas en el aumento de  $\bar{\mu}_{N_{Co}}$  alcanzando un valor de  $2.24\mu_B$ . Este valor es muy cercano al medido experimentalmente  $\bar{\mu}_{N_{Co}}(\text{exp}) = 2.38\mu_B$ . Recordemos además, el valor experimental de la razón entre el momento magnético orbital y el de espín para los átomos de *Rh* ( $x_{Co} \sim 0.5$ ,  $\frac{\langle \bar{L} \rangle}{2\langle \bar{S} \rangle}(\text{Rh})^{\text{exp}} = 0.066$ ), únicamente en los cúmulos mezclados se obtuvo un valor cercano a éste.

Para tener un entendimiento más en detalle de la dependencia de los momento magnético con respecto al entorno analicemos la Figura 5.30. Graficamos el momento magnético total  $\langle \bar{L} \rangle + 2\langle \bar{S} \rangle$  para el cúmulo  $N + M = 489$  octaédrico comparando el caso en que: están segregados con un núcleo de rodio (línea a trazos) y de cobalto (línea continua) [Fig. 5.30 a)] además de cuando están mezclados en la superficie [ver  $j = 23$  en la Fig. 5.30 b)] con los mismos núcleos.  $j = 1$  es el átomo central,  $j = 2$  es la primer capa de primeros vecinos,  $3 \leq j \leq 7$  la segunda capa,  $8 \leq j \leq 14$  la tercer capa (subcapa) y  $15 \leq j \leq 24$  es la superficie.

Al igual que para los cúmulos pequeños, nótese la caída drástica (del orden de  $0.8 - 0.9\mu_B$ ) del momento magnético por átomo de cobalto si consideramos un núcleo ( $j \leq 14$ ) formado por átomos de cobalto en lugar de rodio. Si consideramos un núcleo de cobalto, el momento magnético total disminuye, con pequeñas oscilaciones, al moverse del centro del cúmulo ( $j = 1$ ) hasta casi cero en los átomos de rodio en la superficie ( $j \geq 15$ ). Este comportamiento de los átomos de *Rh* es de esperarse debido a su tamaño. Para cuando están mezclados en la superficie, observe que los átomos de cobalto ( $j = 23$ ) inducen un gran momento magnético en los átomos vecinos  $j = 24$  (en menor medida en los  $j = 21$ ). La situación cambia al considerar un núcleo de rodio, en este caso uno observa oscilaciones del  $\bar{\mu}_T$  al ir del centro hacia la superficie. Note el alineamiento antiferromagnético de los átomos de rodio para los átomos  $3 \leq j \leq 7$  que están en la tercer capa a partir del centro. En la subcapa ( $8 \leq j \leq 14$ ) es notoria la inducción del momento magnético en los átomos de rodio debido a la superficie de cobalto, siendo el valor inducido mayor para los átomos de rodio en la superficie rodeados de cobalto  $j = 23$ . Los efectos de proximidad que mencionamos ahora son más evidentes. Los momento magnéticos orbital y de espín en las interfaces son los responsables principales del aumento en  $\mu_{Rh}$ . Concluimos pues que para explicar los valores experimentales de las propiedades magnéticas en los cúmulos de *Co - Rh* es necesario que estos

tengan una geometría con una razón atómica superficie/volumen grande así como un núcleo de rodio.

Como comentario final de los momentos de espín y orbital de los cúmulos de  $Co_NRh_M$  mencionamos que las propiedades magnéticas de estos se ven afectadas respecto a la forma de mezclarse. Analizamos además, cúmulos  $FCC$  esféricos  $N + M = 405, 435$  con distintas formas de mezclado y siempre obtuvimos un mayor  $\bar{\mu}_{NCo}$  con el cúmulo  $FCC$  octaédral. Para asegurar la validez de la hipótesis de que átomos de rodio en la superficie aumentan el  $\bar{\mu}_{NCo}$  y que este incremento no es debido a la posición en la superficie que asignamos, en el cúmulo  $FCC$  octaédral ( $N + M = 85$ ) se realizó una asignación aleatoria de los átomos de rodio en los sitios de la superficie manteniendo la concentración de  $x_{Co} \sim 0.5$  y teniendo un núcleo de rodio. Nuestras conclusiones siguen siendo validas.

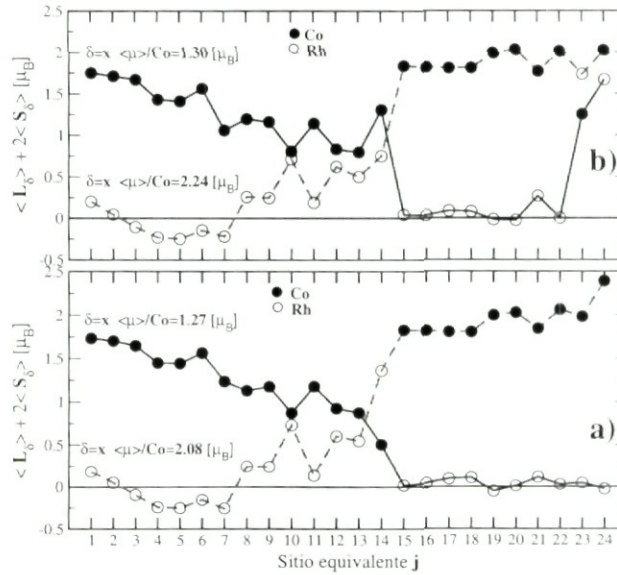


Figura 5.30: Momento magnético total de un cúmulo de 489 átomos octaédrico. Graficamos el momento magnético total  $\langle \bar{L} \rangle + 2\langle \bar{S} \rangle$  para el cúmulo  $N + M = 489$  octaédrico comparando el caso en que: están segregados con un núcleo de rodio (línea a trazos) y de cobalto (línea continua) [(a)] además de cuando están mezclados en la superficie [ver  $j = 23$  en (b)] con los mismos núcleos.  $j = 1$  es el átomo central,  $j = 2$  es la primera capa de primeros vecinos,  $3 \leq j \leq 7$  la segunda capa,  $8 \leq j \leq 14$  la tercera capa (subcapa) y  $15 \leq j \leq 24$  es la superficie. La línea es sólo como guía.



### 5.4.3 Energía de Anisotropía Magnética

La interacción entre átomos magnéticos y substratos metálicos regularmente conduce a un redistribución de la densidad de espín polarizado y cambia la estructura electrónica las cuales afectan sensiblemente las energías de espín-órbita.

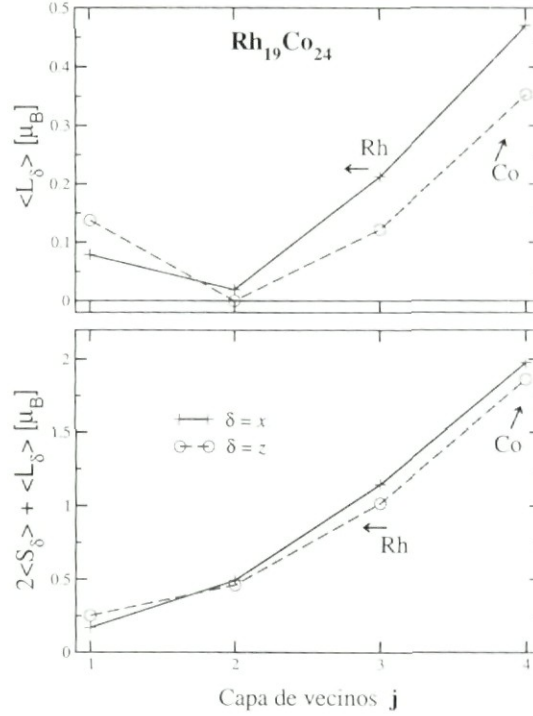


Figura 5.31: Momento magnético total  $2\langle S(j) \rangle + \langle L(j) \rangle$  y  $\langle L(j) \rangle$  de un cúmulo con simetría *FCC* formado por 43 átomos. Los resultados corresponden al promedio en cada capa de primeros vecinos  $j$  que rodea al sitio central  $j = 1$ . Corresponde a un núcleo de rodio rodeado por una capa de cobalto. La línea es sólo como guía.

Como mencionamos, la anisotropía del momento magnético orbital refleja la anisotropía de la interacción espín-órbita desde un punto de vista local. Nuestros resultados muestran cambios significativos del momento magnético orbital  $\Delta L(j) = \langle L_x \rangle(j) - \langle L_z \rangle(j)$  obteniendo los valores más grandes en la interfaz de los átomos de cobalto (ver Fig. 5.31).

Esto es consistente con el valor de la *EAM* por átomo de cobalto  $\Delta E_{Tz} =$

Cúmulo	$x_{Co}$	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$\Delta E_{xz}$	$\delta$
$Co_{43}$	1.00	0.02	0.35	0.35	-1.15	-0.43	$x$
$Co_{19}Rh_{24}$	0.44	-0.04	0.15	1.72	-1.70	0.13	$z$
$Rh_{19}Co_{24}$	0.56	-0.14	0.58	-0.12	-0.85	-0.53	$x$

Tabla 5.7: Energía de anisotropía magneto-cristalina local  $\Delta E_{xz}(j) = E_x(j) - E_z(j)$  por átomo del cúmulo  $FCC$  esférico de  $N = 43$  átomos teniendo un núcleo de  $Co_{19}$  o de  $Rh_{19}$  (en  $meV$ ). Los resultados corresponden al átomo central  $j = 1$  rodeado por capas de primeros vecinos  $j > 1$ ,  $\Delta E_{xz} = E_x - E_z$  es el promedio de la  $EAM$  para el cúmulo. La dirección  $\delta$  de más baja energía está indicada.

$E_x - E_z$  que se muestra en la Tabla (5.7). De hecho, la contribución local de las últimas capas ( $j = 3$  y  $j = 4$ ), en los cúmulos de  $Co_{19}Rh_{24}$  y  $Rh_{19}Co_{24}$ , a la energía de anisotropía magnética estabilizan (dictan) la dirección de fácil magnetización. Estos resultados indican que la interfaz de  $Co - Rh$  juega un papel importante al momento de determinar la dirección de la magnetización en el sistema. Nótese el valor particularmente grande de  $\Delta E_{xz}$  en  $Rh_{19}Co_{24}$  para  $j = 4$  en cual se ve reflejado en  $\Delta L(j)$  (ver Fig. 5.31 para  $j = 4$ ). Además, observamos una dependencia importante y compleja de  $\Delta E_{xz}$  con respecto al entorno local al manipular la interfaz. Si remplazamos el núcleo del cúmulo de  $Co$  a  $Rh$  la dirección del eje fácil cambia [ver la Tabla (5.7)]. Una vez más la contribución local  $\Delta E_{xz}$  a la energía de anisotropía magnética estabiliza la dirección de fácil magnetización. La dependencia con respecto al entorno de  $\Delta E_{xz}$  se puede ver como el resultado de dos contribuciones principales: los cambios en la estructura electrónica del cúmulo de cobalto debido a la hibridación entre  $Co - Rh$  y la  $EAM$  local de la interfaz de los átomos de rodio los cuales tiene un momento magnético pequeño (ver Fig. 5.31 para  $j \leq 3$ ).

Otro comportamiento magneto-anisotrópico interesante se espera si mezclamos átomos de elementos  $3d(Co)$  y  $4d(Rh)$  en la interfaz. Discutiremos el relevante comportamiento de la energía de anisotropía magnética para cúmulos más grandes. En la Figura 5.32 observamos una dependencia importante de la energía de anisotropía magnética con respecto a la concentración de cobalto  $x_{Co}$  en los cúmulos. Los resultados muestran que la  $EAM$  crece o decrece cerca de un 100%

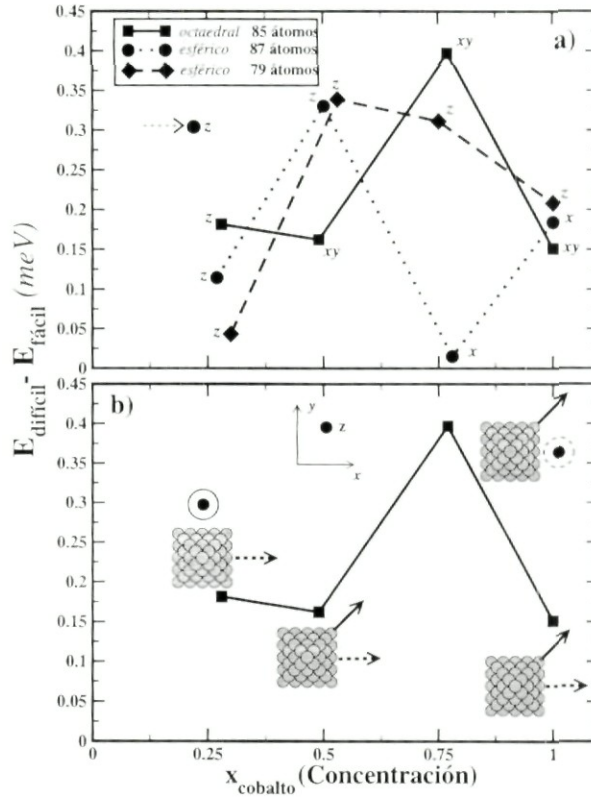


Figura 5.32: (a) Energía de anisotropía magnética en  $meV$  en cúmulos de  $Co_M Rh_N$  con 79, 85 y 87 átomos como función de la concentración de cobalto  $x_{Co}$ . La estructura correspondiente se ilustra en Fig. 5.28. (b) Ilustración de los ejes fácil y difícil de un cúmulo  $FCC$  octaédrico de 85 átomos.

si la concentración de cobalto cambia de  $x_{Co} = 1.00$  a  $x_{Co} = 0.75$  [ver Fig. 5.32 (a)]. Más aún, note que en particular la estructura  $FCC$  octaédrica presenta una energía de anisotropía magnética grande en el plano. En la Figura 5.32 [(b)] se muestra los valores de la  $EAM$  como función de la composición  $x_{Co}$  para el cúmulo octaédrico. Nótese que sólo para una concentración de  $x_{Co} = 0.25$  el eje fácil corresponde a la dirección fuera del plano. Esto nos muestra lo importante que es realizar los cálculos de la  $EAM$  en forma completamente vectorial en estructuras que no tienen simetría esférica.



## Capítulo 6

# Conclusiones y Perspectivas

El presente trabajo de tesis consistió en el estudio de las propiedades electrónicas de 2 sistemas relevantes en el campo de las nanoestructuras. Primero realizamos un estudio sistemático de las propiedades teóricas y experimentales de nanoestructuras de carbono producidas con el método de pirólisis utilizando paladio como catalizador. Además, caracterizamos las propiedades magnéticas de cúmulos binarios de  $Co_NRh_M$  con el fin de explicar su comportamiento magnético experimental reportado recientemente en la literatura.

### 6.1 Conclusiones

Utilizando la técnica de pirólisis, en una atmósfera de Argón sobre compuestos orgánicos de paladio, caracterizamos la morfología de las nanoestructuras de carbono generadas tomando como variable la temperatura del experimento (en el rango de 550-1050°C). Los compuestos orgánicos utilizados fueron: acetilacetato de paladio ( $[CH_3COCH = C(O-)-CH_3]_2Pd$ , Aldrich 99%), acetato de paladio ( $[CH_3CO_2]_2Pd$ , Aldrich 98%) o dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio ( $C_8H_{12}Cl_2Pd$ , Aldrich 99%). El primer objetivo fue verificar que, con estos compuestos, el paladio catalizara nanoestructuras de carbono y no simplemente recubrirlo, además de encontrar las temperaturas idóneas del experimento para generar nanoestructuras. Encontramos que el paladio favorece principalmente el crecimiento de nanofibras de carbono en cuyas puntas hay partículas metálicas de paladio, observamos que la cantidad de estas fibras aumenta a temperaturas por arriba de los 850°C aunque empiezan a formarse desde temperaturas alrededor de 650°C. Todas las fibras están formadas por una sucesión de conos grafíticos, apilados con partículas cónicas en la punta de las fibras. En estas fibras, la forma de las

hojas de grafito está impuesta por las partículas de paladio, esto nos demuestra que el paladio cataliza las estructuras de carbono. La variedad de ángulos observados en la puntas de los conos de nuestro estudio puede ser explicado mediante un modelo de cono abierto. El modelo de cono abierto es menos rígido, a priori, no impone ninguna regla para satisfacer los enlaces abiertos, esto permite una gran variedad de helicidades y simetrías en la punta de los conos. Los conos abiertos pueden cerrarse o permanecer abiertos dependiendo de las condiciones a las que se vean expuestas las nanofibras. En nuestras micrografías se pueden observar tanto puntas abiertas como cerradas, sin embargo, en el otro extremo (el más ancho) permanece abierto. La interacción entre los conos es mediante fuerzas de van der Waals (separados una distancia promedio de  $\sim 3.45\text{\AA}$ ) la cual los mantiene unidos. Además de las nanofibras, otras formas morfológicas de las estructuras de carbono con paladio fueron encontradas a lo largo del tubo de cuarzo. Destacamos la formación de estructuras de paladio encapsulado en carbono, en forma de renacuajo (“tadpole”) y hojuelas de paladio encapsulado en las que se aprecian pequeñas fibras que salen de éstas. Aun cuando entre las motivaciones iniciales se encontraba la posibilidad de encontrar un comportamiento magnético en el paladio, esto no sucedió. Creemos que existen diversas razones para que el paladio siga teniendo un comportamiento paramagnético; entre otras, las partículas en las puntas no son demasiado pequeñas además de que junto a éstas están presentes cúmulos de mucho mayor tamaño, prevaleciendo el comportamiento de estas últimas.

Las micrografías obtenidas con el *HRTEM* de fibras expuestas a un tratamiento térmico, nos revelan la coalescencia entre conos de carbono adyacentes de las nanofibras. Una mejor definición en la estructura interna de los conos da cuenta más fácilmente de la morfología de conos apilados. Además, las partículas de paladio en la punta de las fibras fueron removidas. Debido al calentamiento térmico, los bordes que estaban abiertos en las superficies externas de las nanofibras, así como los presentes en las puntas (donde estaba la partícula de paladio), fueron cerrados a través de uniones entre conos adyacentes. Creemos que el proceso de coalescencia ocurre mediante un mecanismo que involucra el satisfacer los enlaces sueltos mediante una morfología de cerrar dientes de sierra (como cuando se cierra una cremallera) además de la formación de anillos pentagonales y heptagonales para unir los conos.

Teóricamente, realizamos un estudio sistemático de las propiedades electrónicas de algunas estructuras cónicas de carbono, abiertas y cerradas, con diferentes simetrías. Utilizando un método de espacio real con un Hamiltoniano tipo Hubbard en la aproximación de Hartree-Fock restringida, las propiedades electrónicas se expresan en términos de la densidad de estados, la cual se obtiene a través de la función de Green utilizando el método de recursión. Con un número de parámetros pequeño, este método nos permite analizar un gran número de estructuras de manera relativamente rápida, imponiendo todos los sitios de las estructuras como inequivalentes, nos permite tomar en cuenta todas las simetrías y asimetrías presentes. Se encontró que las estructuras cónicas consideradas presentan un comportamiento metálico o semi-metálico, además de inducir una concentración de carga mayor en el extremo angosto respecto al más ancho, este comportamiento refleja el “efecto punta” de la electrostática. La simetría de los bordes abiertos afecta de manera significativa los estados ocupados en el nivel de Fermi, favoreciendo una mayor ocupación los sitios con simetría (local) “arm-chair”. También, la distribución electrónica en los sitios (local) “zig-zag” se ve afectada al cambiar la helicidad del cono, no así los “arm-chair”. En todos los conos abiertos, los electrones  $s$  contribuyen significativamente en la ocupación del nivel de Fermi. Cuando los conos están cerrados, observamos una redistribución de la carga con respecto a la curvatura local, teniendo una concentración mayor los anillos con curvatura positiva. La forma de la punta (distribución de los anillos con curvatura positiva, negativa o ambas) en los conos, así como los efectos del tamaño, juegan un papel importante en las propiedades electrónicas. En un mismo cono, si preservamos el número de pentágonos (es decir la curvatura local) aislados entre sí, el número de estado en el nivel de Fermi cambia. Para tener una mayor ocupación de estados en el nivel de Fermi es necesario que los pentágonos estén separados por un doble enlace entre hexágonos. Si los pentágonos en la punta no se encuentran aislados, son metálicos aunque en menor grado. En los casos en que en la punta del cono se encuentran pentágonos y heptágonos, estos siguen siendo metálicos.

En el caso de dos conos coalescidos, encontramos que debido a la interacción de los electrones  $\pi$  del carbono se induce una concentración de carga mayor en la punta del cono externo con respecto al interno. La presencia de pentágonos en la base del cono afecta de manera significativa a la estructura electrónica de la punta. Sin

embargo la base del cono también tiene un carácter metálico.

Además, teóricamente investigamos en forma sistemática las propiedades magnéticas de nanopartículas de  $Co - Rh$ . Cantidades como el momento magnético orbital, momento magnético por átomo de cobalto y la energía de anisotropía magnética fueron calculadas utilizando el mismo método de espacio real ahora expresando el Hamiltoniano de Hubbard para los electrones  $d$ . Las interacciones de traslape, Coulomb y de espín-orbita se tomaron en cuenta al mismo nivel electrónico (no perturbativo) y se resuelve de manera autoconsistente en la aproximación de Hartree-Fock no restringida. Distintos modelos de crecimiento ( $Co_N Rh_M$ ) fueron analizados con el fin de interpretar los resultados experimentales sobre el comportamiento magnético de estos cúmulos binarios. Nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los valores experimentales. Además, mostramos que para explicar estos valores, el arreglo químico más favorable de los cúmulos es un núcleo de rodio además de un mezclado de cobalto-rodio en las interfaces preferentemente en cúmulos que tengan una razón superficie/volumen grande. Más aún, en los cúmulos mixtos, la magnetización por átomo de cobalto es remarcablemente mayor que para el caso de cobalto puro  $Co_N$ . Este comportamiento es debido principalmente a los momentos magnéticos locales de espín y orbital inducidos en los átomos de rodio de la interfaz. La contribución de estos al momento magnético total y por átomo de cobalto [ $\mu_{Rh} = (0.2-0.5)\mu_B$ ] es importante. Para el  $Rh$  y el  $Co$ , el momento magnético orbital ( $\langle L \rangle$ ) contribuye con alrededor de 20% al momento magnético total  $M_z = \langle 2S_z \rangle + \langle L_z \rangle$ . Los resultados para la razón  $\frac{\langle L \rangle}{2\langle S \rangle}(Rh)$  están en excelente acuerdo con el experimento.

Desde un punto de vista local, analizamos la anisotropía de  $\langle L \rangle$  y la energía de anisotropía magnética  $EAM$  asociada. Nuestros resultados muestran cambios significativos del momento magnético orbital  $\Delta L(j) = \langle L_x \rangle(j) - \langle L_z \rangle(j)$  obteniendo los valores más grandes en la interfaz de los átomos de cobalto. Además, juega un papel importante al momento de determinar la dirección de la magnetización en el sistema. Observamos una dependencia importante de la energía de anisotropía magnética con respecto a la concentración de cobalto  $x_{Co}$  en los cúmulos. Los resultados muestran que la  $EAM$  crece o decrece cerca de un 100% si la concentración de cobalto cambia en apenas 25%.



## 6.2 Perspectivas

Al igual que los nanotubos, estas nanofibras poseen características favorables para ser consideradas en dispositivos de emisión de electrones. Por ejemplo, su carácter unidimensional, el pequeño radio de curvatura en sus puntas, sus propiedades mecánicas y estabilidad química, su comportamiento electrónico tipo metal etc. Además, estas fibras podrían ser separadas en conos más pequeños, *i.e.* por medio de un molino planetario. Las estructuras también muestran compartimientos entre los conos el cual podría ser útil en el almacenamiento de gases. Más aún, el paladio ha demostrado ser muy útil en el almacenamiento de moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ); entonces, las partículas metálicas que se encuentran en la punta de la fibras podría aumentar la absorción de estas moléculas. La técnica de pirolizar compuestos de paladio puede ser usada en la industria de catálisis para generar cúmulos de paladio con determinada forma y morfología, los cuales podrían ser muy ventajosos para esta industria.

Otros elementos de la serie  $4d$  como el rodio ( $d^8$ ) y el rutenio( $d^7$ ), que también son muy polarizables, son candidatos ideales para comparar las estructuras que podrían generar con las de las nanofibras cónicas del paladio. Al igual que con el paladio, su capa de electrones  $d$  abierta permite diferentes configuraciones electrónicas que junto con las de espín, afectan de manera significativa al momento de formar cúmulos entre ellos y con el carbono. Además, se podrían incluir dos tipos de precursores en un mismo experimento; esto es, combinar por ejemplo catalizadores como el hierro, níquel o cobalto (de la serie  $3d$ ) con rutenio, rodio o paladio ya que como mencionamos, estos últimos son muy polarizables y podríamos tener los efectos magnéticos inducidos. La idea sería poder encapsular los metales catalizadores ( $Fe - Rh, Fe - Ru, Fe - Pd, Co - Rh$ , etc.) en la misma estructura. El trabajo detrás no es sencillo, habría que encontrar la combinación más favorable para generar las nanoestructuras de carbono o generar los cúmulos (nanoestructuras) de la aleación escogida para después, a partir de éstas, producir (o encapsular en) las nanoestructuras de carbono. En una prueba sencilla realizada con hierro (ferroceno) y paladio (acetilacetonato) en la misma proporción, a una temperatura en que ambos generan nanoestructuras, encontramos que cada precursor generaba

su morfología característica: nanotubos alineados parcialmente llenos (hierro) y las nanofibras con partículas en las puntas (paladio).

Por otro lado, en el estudio teórico de los nanoconos de carbono, un análisis de la conductividad de estos, sería de mucha utilidad para comparar con los experimentos. Al momento, experimentalmente la *DOS* sólo puede ser medida a través de *STM*, no así la conductividad térmica o la conductividad eléctrica (curvas de corriente contra voltaje). El comportamiento físico de la conductividad térmica se puede inferir a través de la fórmula de Green-Kubo, donde los parámetros importantes son la distancia de primeros vecinos y el número de estados en el nivel de Fermi. Por otro lado, la forma más aceptada de calcular la conductividad eléctrica es a través de la aproximación de Fowler-Nordheim. En este caso es necesario calcular el potencial de ionización y un factor geométrico de la estructura dada. Como se ve, ésta última es más complicada por los factores, con los que hay que tener cuidado al momento de evaluar el potencial de ionización.

Hemos observado que mezclando metales de transición  $3d$  con un elemento  $4d$  ofrece la posibilidad de diseñar nuevos materiales magnéticos con propósitos tecnológicos específicos. La bien conocida sensibilidad del magnetismo de los metales de transición hacia los entornos locales específicos nos permiten vislumbrar una gran variedad de comportamientos interesantes. Por ejemplo, sería deseable estudiar otros cúmulos binarios como  $Co - Pd$  o  $Co - Pt$  ya que el comportamiento magnético de estos cúmulos es intrínsecamente distinto a los  $Co - Rh$ . En estos casos, los átomos de paladio o platino en el interior del cúmulo podrían jugar un papel importante. De hecho, en contraste con el núcleo de rodio, los momentos inducidos en los átomos de paladio se alinean ferromagnéticamente. Por otro lado, también sería interesante utilizar los cúmulos de  $Co - Rh$  como precursores en nanoestructuras de carbono. En este caso sería explorar la posibilidad de encapsular cúmulos magnéticos de  $Co - Rh$  en nanotubos de carbono. Desde el punto de vista de la metodología teórica para calcular las propiedades magnéticas, sería interesante introducir una mayor flexibilidad en los cálculos autoconsistentes permitiendo polarizaciones de espín no colineales. Esto debido a que las interacciones espín-órbita rompen la conservación de  $S_z$  además de que se ha demostrado que la dirección de la magnetización dada por la mínima energía local es usualmente diferente para distintos átomos.

# Parte IV

## Apéndices

# Apéndice A

## Métodos Experimentales usados para la Caracterización

### A.1 Introducción

Existe una amplia gama de métodos (opciones) para la caracterización de materiales en la escala de *nanómetros* ( $10^{-9}m$ ), así, de cada una se puede sustraer diferente información. Con estas herramientas de caracterización se pueden obtener sus propiedades mecánicas, estructurales, electrónicas, etc. Si bien las principales técnicas utilizadas para la caracterización de nanoestructuras de carbono no les son exclusivas y fueron desarrolladas con anterioridad al auge de la nanotecnología a base de carbono, si han sido parte crucial para el entendimiento de las propiedades y control de crecimiento de este tipo de materiales. Por ejemplo, con el microscopio de fuerza atómica (*AFM* por sus siglas en inglés) ha sido posible la medición del módulo de Young de los nanotubos de carbono siendo del orden de  $1.28 TPa$  [47]. Con esta misma técnica, pero en modo diferente de operación, en *STM*, es posible dar cuenta de los diferentes tipos de helicidad en los nanotubos [45,46].

El uso de los microscopios electrónicos (en la modalidad de Transmisión y de Barrido), son una manera rápida, aunque costosa, de caracterizar estructuralmente las nanoestructuras de carbono. Micrografías de nanoestructuras tipo cebolla, nanoconos, nanotubos etc. así lo demuestran. Los microscopios electrónicos combinados con técnicas como *EDS* (*Energy Dispersive Spectroscopy*), *EELS* (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), nos pueden proveer de información como: la morfología estructural, cuales son, cantidad y tipos de enlace de los elementos presentes en la muestra.

En el presente trabajo principalmente se hizo uso de los microscopios elec-

trónicos para caracterizar las muestras. A continuación se expone una breve descripción de cada uno.

## A.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (*TEM* por sus siglas en inglés) examina estructuras del tamaño de micras y nanómetros. El mecanismo de funcionamiento, en su nivel más elemental de descripción, es el hacer pasar un haz de electrones a través de la muestra. Los *TEM* toman ventaja del hecho de que la longitud de onda de un haz de electrones<sup>1</sup> es mucho menor que el de un haz de luz, pudiendo así alcanzar resoluciones del orden de  $0.2\text{ nm}$  al contrario de los microscopios ópticos cuya resolución es del orden  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ . En el *TEM*, los electrones son liberados de un filamento (usualmente de *tungsteno*,  $\text{LaB}_6$ ) a  $2400\text{-}2500^\circ\text{C}$  y son acelerados por una diferencia de potencial de *e.g.*  $50\text{-}400\text{ keV}$ , dependiendo del modelo del microscopio. Los electrones pasan a través de un cilindro (llamado cilindro de *Wehnelt*) hacia un sistema de lentes condensadoras. A diferencia de los microscopios ópticos, el sistema de lentes condensadoras están formadas por bobinas. El cilindro de *Wehnelt* consiste en una coraza metálica en forma de cilindro el cual está “aterizado” (*self-biased*) con respecto al haz de electrones (modo mediante el cual la corriente fluye a lo largo de la columna del microscopio). Con este sistema de lentes electrostáticas se puede:

- Reducir el área del filamento del cual los electrones son arrancados y convergerlos hacia el paso de la segunda lente (disminuyendo la imagen virtual que se pueda formar en frente del filamento). La imagen virtual de la fuente de electrones es enfocada en el plano de la muestra por el sistema condensador del microscopio.
- Cambiar la estabilidad del paso de la corriente a través de la lente o lentes condensadora. Esto es usado para variar la intensidad del haz de electrones en el plano de la muestra. De este modo es posible alterar el brillo de la imagen proyectada en la pantalla fosforescente del microscopio.

---

<sup>1</sup>Gracias al principio de D’Broglie (dualidad onda-partícula)

La dispersión elástica de los electrones con la muestra es responsable de la imagen que se forma como una sombra de la muestra sobre una pantalla fosforescente. Para poder asegurar el paso de los electrones a través de la muestra, ésta debe ser muy delgada. Generalmente la muestra debe de ser del orden de  $100\text{ nm}$  de espesor, esto depende del voltaje al cual los electrones sean acelerados.

La preparación de las muestras para su observación en el *TEM* no es fácil y requiere de cierta experiencia, sin embargo, muestras como pequeños cúmulos, polvos nanocristalinos o nanoestructuras de carbono pueden ser analizados directamente mediante su deposición sobre una regilla de cobre recubierta con una película de carbono.

La información que se puede obtener es:

- **Morfología:** El tamaño, la forma y el arreglo presentes en la muestra.
- **Información Cristalográfica:** El arreglo atómico de la muestra, así como el grado de orden.
- **Información de los elementos presentes (si está equipado):** Los elementos y compuestos que conforman la muestra y sus razones relativas.

### A.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) provee información acerca de las propiedades asociadas a la superficie como puede ser la topografía de la muestra. El *SEM* sería el análogo a un microscopio óptico en modo de luz reflejada. Al igual que el *TEM*, la muestra es iluminada con un haz de electrones, pero en lugar de obtener la información de los electrones transmitidos, ésta es extraída de los electrones dispersados o “reflejados”. Para el *SEM*, la muestra no necesariamente tiene que ser delgada y el poder de resolución depende, también, del voltaje al cual son acelerados los electrones.

Supongamos una partícula cargada que se mueve rápidamente e incide sobre la muestra, ésta colisionará con los electrones y núcleos atómicos. Si la partícula es más pesada que un electrón (por ejemplo, un protón), las colisiones con los electrones y con los núcleos tendrán consecuencias distintas. Los electrones (más ligeros)

pueden tomar cantidades apreciables de energía de la partícula incidente sin causarle deflecciones significativas, mientras los núcleos (más masivos) absorberán muy poca energía pero por su mayor carga causará la dispersión de la partícula incidente. Entonces, la pérdida de energía de la partícula incidente ocurre principalmente en las colisiones con los electrones. La deflexión (dispersión) de la partícula con respecto a su trayectoria original resulta, por otro lado, debido a la colisión elástica con los núcleos atómicos. La dispersión está confinada a un número pequeño de ángulos [174], así que la partícula pesada mantiene una trayectoria más o menos rectilínea. Para electrones incidentes los dos fenómenos ocurren.

La imagen en el *SEM*, puede ser generada por los electrones retrodispersados ("backscattering") o por los electrones secundarios. La naturaleza física [174] de éstas son las siguientes:

- i*) **Electrones retrodispersados:** Los electrones del haz son dispersados por los núcleos (más masivos y cargados positivamente) en forma elástica cambiando sólo su dirección. Escencialmente es un tipo de dispersión de Rutherford. La información que se puede obtener de este tipo de electrones es la topografía de la superficie y el número atómico de los elementos de muestra.
- ii*) **Electrones secundarios:** Electrones son arrancados de la muestra a través de la interacción Coulombiana entre el haz de electrones y los electrones más débilmente ligados. Este tipo de interacción es inelástica ya que los electrones del haz son frenados transfiriendo esta energía para arrancar los electrones de la muestra. La información que se puede obtener es meramente topográfica.

El haz de electrones se enfoca sobre la muestra y se hace un barrido sobre ésta hasta que es escaneada por completo. Para cada uno de los casos mencionado, existe un detector que realiza el conteo mandando la información a la electrónica. Con información de este barrido, de manera simultánea, se forma la imagen sobre una pantalla (monitor); Este proceso es similar a como se forma la imagen en un televisor. Si la muestra tiene un comportamiento tipo aislante, es necesario recubrirla con un material conductor. Los más comúnmente usados son: *Au, Au/Pd* o *C*.

## Apéndice B

# Método de recursión

La aplicación del método de recursión, debido a Haydock, resulta muy apropiada especialmente cuando la física se describe en términos de un conjunto base local  $\Psi_{i\alpha\sigma}$ . Este método permite calcular cualquier cantidad física que, como la densidad local de estados electrónicos en la ecuación 4.25, pueda ser expresada en términos de los elementos diagonales del operador función de Green:

$$\hat{G}_{\chi\chi}(\varepsilon) = \langle \chi | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | \chi \rangle, \quad (\text{B.1})$$

en donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del sistema y  $\chi$  se define en términos de las  $\Psi_{i\alpha\sigma}$ . La densidad local de estados electrónicos  $\eta_{i\alpha}$  se calcula en relación con el conjunto de orbitales atómicos  $\Psi_{i\alpha\sigma}$ . El método de recursión [124] comienza con la construcción de una nueva base ortonormal  $u_n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . El primero de estos elementos,  $u_0$ , se elige arbitrariamente igual a  $\Psi_{i\alpha\sigma}$ , el orbital particular para el cual se quiere calcular la densidad local de estados electrónicos. Una vez que se ha elegido  $u_0$ , se define  $u_1$ , como sigue:

$$b_1 u_1 = \hat{H} u_0 - a_0 u_0. \quad (\text{B.2})$$

Y la totalidad del conjunto  $u_n$ , mediante la siguiente relación de recurrencia:

$$b_{n+1} u_{n+1} = \hat{H} u_n - a_n u_n - b_n u_{n-1}. \quad (\text{B.3})$$

Los coeficientes numéricos  $a_n$  y  $b_n$  sirven para ortogonalizar  $u_{n+1}$  en relación con los vectores precedentes  $u_n$  y  $u_{n-1}$ , respectivamente.  $b_{n+1}$  normaliza  $u_{n+1}$  a la unidad. Obsérvese que, aparte de la otogonalización, la nueva base  $u_n$ , está definida por la aplicación sucesiva de  $\hat{H}$ .

De acuerdo con Heine [124], la interpretación física del procedimiento arriba descrito es la siguiente: supóngase, por simplicidad, que el Hamiltoniano  $\hat{H}$  involucra solamente saltos entre primeros vecinos. Entonces, dado que  $u_0 = \Psi_{i\alpha\sigma}$



representa el estado inicial del sistema (por ejemplo, puede describir un electrón en un átomo de carbono), la primera operación con  $\hat{H}$  crea un estado  $u_1$  localizado en la primera capa de vecinos de  $u_0$ . Una vez alcanzado  $u_1$ , el sistema puede regresar a  $u_0$  o bien saltar a  $u_2$ , que representa los segundos vecinos más próximos al átomo original. El sistema (el electrón) debe pasar por  $u_1$  en su camino a  $u_2$ , y así sucesivamente. Esto quiere decir que el comportamiento del sistema, inicialmente en  $u_0$ , está influenciado más fuertemente por  $u_1$  y menos fuertemente por cada estado en sucesión creciente. A medida que  $n$  se incrementa,  $u_n$  representa una parte más distante del entorno del estado inicial. Los parámetros en la relación de recurrencia especifican el efecto del entorno sobre el movimiento del electrón. Así, el método de recursión es la expresión matemática del concepto físico de entorno local.

La información necesaria para calcular la densidad local de estados electrónicos se halla contenida completamente en el conjunto de coeficientes  $a_n$  y  $b_n$ . Para determinar los  $a_n$  se multiplica B.3 desde la izquierda por  $u_n$  :

$$a_n = \langle u_n | \hat{H} | u_n \rangle . \quad (\text{B.4})$$

En tanto que, para determinar los  $b_n$ , se multiplica aquella misma ecuación por  $u_{n-1}$ :

$$b_n = \langle u_{n-1} | \hat{H} | u_n \rangle . \quad (\text{B.5})$$

Estas fórmulas se aplican solamente cuando se trabaja con un conjunto completo de orbitales ortogonales  $\Psi_{i\alpha\sigma}$  y deben modificarse para el caso más general de conjuntos base no ortogonales.

En la nueva base  $u_n$ , el Hamiltoniano  $\hat{H}$  toma una forma particularmente simple. A partir de las Ecs. B.1 y B.2, se tienen los siguientes elementos de matriz:

$$\langle u_n | \hat{H} | u_n \rangle = a_n, \quad (\text{B.6})$$

$$\langle u_{n-1} | \hat{H} | u_n \rangle = \langle u_n | \hat{H} | u_{n-1} \rangle = b_n, \quad (\text{B.7})$$

$$\langle u_n | \hat{H} | u_m \rangle = 0, \text{ si } |m - n| > 1. \quad (\text{B.8})$$

En consecuencia,  $\hat{H}$  tiene la siguiente forma tridiagonal:

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

donde los elementos de matriz situados fuera de la diagonal principal y de las dos diagonales contiguas a ella, son cero. Ahora es fácil calcular:

$$\hat{G}_{i\alpha,i\alpha}(\varepsilon) = \langle i\alpha | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | i\alpha \rangle, \quad (\text{B.10})$$

a partir de la matriz:

$$[\varepsilon - H] = \begin{pmatrix} \varepsilon - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \dots \\ -b_1 & \varepsilon - a_1 & -b_2 & 0 & \dots \\ 0 & -b_2 & \varepsilon - a_2 & -b_3 & \dots \\ 0 & 0 & -b_3 & \varepsilon - a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Nótese que no necesitamos conocer toda la matriz inversa al mismo tiempo, sino únicamente el elemento de matriz dado por B.10. Por ejemplo, para conocer  $\hat{G}_{0,0}$  lo expresamos de la siguiente manera

$$\hat{G}_{0,0}(\varepsilon) = \langle u_0 | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | u_0 \rangle, \quad (\text{B.12})$$

Ahora, cualquier elemento de  $[\varepsilon - \hat{H}]$  está dado en la forma usual como “cofactor dividido por determinante”, es decir:

$$\langle u_0 | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | u_0 \rangle = \frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{\frac{D_0}{D_1}}, \quad (\text{B.13})$$

en donde  $D_0$  es el determinante completo de  $[\varepsilon - \hat{H}]$ , y  $D_1$  es el determinante de la matriz que se obtiene al remover de  $[\varepsilon - \hat{H}]$  simultáneamente su primera fila y su primera columna. Ahora es posible escribir:

$$D_0 = (\varepsilon - a_0)D_1 - b_1^2 D_2, \quad (\text{B.14})$$

en donde  $D_2$  es el determinante de la matriz que se obtiene al eliminar de  $[\varepsilon - \hat{H}]$  simultáneamente sus primeras dos filas y columnas. Así que la ecuación B.12, toma la siguiente forma:

$$\langle u_0 | (\varepsilon - \hat{H})^{-1} | u_0 \rangle = \frac{1}{\varepsilon - a_0 - \left( \frac{b_1^2}{D_2} \right)}. \quad (\text{B.15})$$

Una relación análoga se cumple para  $D_n$ ,  $D_{n+1}$  y  $D_{n+2}$  para toda  $n$ , así que se tiene:

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = \varepsilon - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{D_{n+2}}. \quad (\text{B.16})$$

La siguiente fracción continua para los elementos diagonales del operador función de Green se sigue, por iteración, inmediatamente de B.16:

$$G_{0,0}(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - a_0 - \frac{b_1^2}{\varepsilon - a_1 - \frac{b_2^2}{\varepsilon - a_2 - \frac{b_3^2}{\varepsilon - a_3 - \dots}}}}. \quad (\text{B.17})$$

Mediante la iteración de B.16 hasta un orden  $N$  de la fracción continua B.17 puede evaluarse rápidamente para encontrar la densidad local de estados. El número  $N$  se conoce como nivel recursión. Para un problema específico  $N$  debe ser tan grande como sea necesario para asegurar que los resultados sean autoconsistentes.

## Apéndice C

# Teoría Funcional de la Densidad

### C.1 Introducción

Como se veía en el capítulo (4), el resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos es una tarea difícil, y existen diferentes métodos para ello, por ejemplo: Si las integrales involucradas al obtener el espectro electrónico son calculadas exactamente, se dice que se utilizan métodos *ab-initio*. Sin embargo, en los casos en que las integrales son ajustadas a valores experimentales (o de otra fuente) se les llama métodos *semi-empíricos*.

El objetivo de este apéndice, es dar una breve descripción de la filosofía de la teoría funcional de la densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés), aplicada al estudio de la estructura electrónica de moléculas, aún cuando sus posibles aplicaciones no se restringen a ésta. Una buena, y muy recomendable, revisión acerca de este tema puede ser encontrada en [175].

La teoría de la funcional de la densidad nos permite remplazar la complicada función de onda de  $N$ -electrones  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  asociada a la ecuación secular (Ecuación de Schrödinger) por una idea mucho más sencilla en donde existe una relación funcional entre la energía y la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  con un esquema de cálculo asociado. Es necesario señalar que esta teoría relaciona la función de onda de  $N$ -electrones del estado base con la densidad electrónica del estado fundamental. En consecuencia, sólo podemos conocer de manera correcta diversas propiedades del estado base.

## C.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Si escribimos el Hamiltoniano  $\hat{H}$  de un sistema electrónico (como se discutió en la sección (4.2)), la energía del estado base y la función de onda correspondiente están determinadas por la minimización de la funcional de la energía  $E[\Psi]$ . Para un sistema compuesto de  $N$ -electrones, el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  da forma a las interacciones<sup>1</sup> consideradas en el Hamiltoniano, por ejemplo: Si en  $v(\mathbf{r})$  se especifica el marco nuclear para una molécula, éste, junto con el número de electrones determinan todas las propiedades electrónicas; entonces  $N$  y  $v(\mathbf{r})$  determinan todas las propiedades del estado base. En lugar de  $N$  y  $v(\mathbf{r})$ , el primer teorema Hohenberg-Kohn [176] justifica el uso de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como variable básica:

El potencial externo  $v(\mathbf{r})$  es determinado, salvo una constante aditiva, por la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ .

Como la densidad electrónica<sup>2</sup>  $\rho$  determina el número de electrones  $N$ , entonces  $\rho(\mathbf{r})$  también determina la función de onda del estado base y todas las demás propiedades electrónicas del sistema. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn [176] provee el principio variacional en la energía. Dice:

Para una función de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y que  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ,

$$E_0 \leq E_\nu[\tilde{\rho}],$$

donde  $E_0$  es la energía del estado base y  $E_\nu[\tilde{\rho}]$  es la energía funcional

$$\begin{aligned} E_\nu[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho]. \end{aligned} \tag{C.1}$$

Con

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética,  $V_{ne}[\rho]$  es la interacción electrón-núcleo,  $V_{ee}[\rho]$  es la interacción electrón-electrón. En esta última contribución a la energía está la

<sup>1</sup>Nota:  $v(\mathbf{r})$  no está restringido a sólo potenciales Coulombianos

<sup>2</sup>ver por ejemplo, la ecuación (4.27)

interacción Coulombiana entre los electrones ( $J[\rho]$ ) mas la llamada *Energía de intercambio y correlación*. El incluir el término de las correlaciones electrónicas en la energía es uno de los grandes logros de la teoría *DFT*. En las siguientes secciones, se discutirá un poco más acerca de la forma y origen de éste.

Para encontrar la energía del estado base, necesitamos determinar, a través del principio variacional, la densidad de que minimice (C.1) bajo la constricción  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . Entonces con esta constricción, la ecuación para el multiplicador de Lagrange asociado  $\mu$  (potencial químico) está dado por:

$$\mu = \frac{\delta E_\nu}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{C.2})$$

Cuando decimos que todas las propiedades del estado base son función de la densidad electrónica, necesitamos entender que estas densidades son definidas como densidades  $v$ -representables. Una densidad  $\rho$  es  $v$ -representable si es la densidad asociada con la función de onda antisimétrica del estado base de un Hamiltoniano con un potencial externo  $v(\mathbf{r})$  (no necesariamente del tipo Coulombico).

En el primer teorema de Hohenberg-Kohn se asume que existe un mapeo, uno a uno, entre las funciones de onda antisimétricas del estado base y las densidades electrónicas  $v$ -representables del los sistemas. Es a través de este mapeo único que una densidad  $v$ -representable determina las propiedades del estado base.

Este mapeo no siempre es posible, un ejemplo de ello son los sistemas cuyo estado base está degenerado. En estos casos el principio variacional no se cumple, es imposible el mapeo único y como consecuencia los teoremas de Hohenberg y Kohn no son aplicables. Este inconveniente se supera bajo la condición de que la densidad electrónica sea obtenida con **alguna** función de onda antisimétrica, es decir que sea  $N$ -representable

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \text{y} \quad \int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}}|^2 d\mathbf{r} < \infty;$$

Es obvio que para un sistema de  $N$ -electrones existe un número infinito de funciones de onda antisimétricas (no necesariamente las del estado base) y es probable que muchas de ellas den la misma densidad electrónica. Esto es porque nuestro espacio prueba de las funciones de onda es todo el espacio de Hilbert de los  $N$ -electrones. Sin embargo, las funciones de onda que nos interesan son las que minimizan

el valor esperado del operador de energía cinética mas el operador de la interacción electrón-electrón (ver pag. 57 de [175]). En términos prácticos, en cada uno de los  $N$  subespacios que componen el espacio de Hilbert para los  $N$ -electrones (cada subespacio está formado por un conjunto de orbitales que son suaves, continuos y ortonormales) se puede obtener una densidad electrónica ( $\rho$ ) que minimice la energía. Entonces la minimización total será dentro del espacio de las  $\rho$ s mínimas obtenidas de cada subespacio del espacio de Hilbert.

Otra de las ideas claves de la *DFT*, es deducir las ecuaciones de Kohn-Sham (*KS*). Para obtener éstas, uno supone la energía cinética de un sistema de referencia no-interactuante<sup>3</sup>  $T_s[\rho]$  (sin la interacciones electrónicas) cuya densidad electrónica del estado base es exactamente  $\rho$ . La función de onda del estado base para este sistema estará dada por un determinante de *Slater* (obteniendo así  $N$  ecuaciones para un electrón). Si suponemos que el sistema de referencia se mueve en un potencial externo efectivo  $v_{ef}$  (llamado *potencial efectivo de Kohn-Sham*), el multiplicador de Lagrange asociado (C.2) estará dado por:

$$\mu = v_{ef}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{C.3})$$

donde

$$\begin{aligned} v_{ef} &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

con el *potencial de intercambio y correlación*

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{C.5})$$

Así pues, dado un  $v_{ef}(\mathbf{r})$  uno puede obtener una densidad  $\rho(\mathbf{r})$  que satisface (C.3) simplemente resolviendo las  $N$  ecuaciones para un electrón

$$[T_s[\rho] + v_{ef}(\mathbf{r})] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{C.6})$$

---

<sup>3</sup>la diferencia entre la energía cinética del sistema de referencia y el real es presumiblemente muy pequeña

fijando

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2, \quad (\text{C.7})$$

la sumatoria en  $s$  se refiere a la ocupación del espín. Aquí,  $v_{ef}$  depende de  $\rho(\mathbf{r})$  a través de (C.5); entonces, (C.4), (C.6) y (C.7) deben ser resueltas de forma autoconsistente. Uno empieza proponiendo una  $\rho(\mathbf{r})$  de prueba, construye  $v_{ef}(\mathbf{r})$  con (C.4), y entonces se encuentra una nueva  $\rho(\mathbf{r})$  con (C.6) y (C.7). La energía total puede ser calculada directamente a través de (C.1) y su restricción.

Aún cuando el objetivo de este apéndice no es dar una descripción detallada de la teoría *DFT*, y lo expuesto sólo es una breve descripción, en las siguientes dos secciones daremos dos ejemplos de aproximaciones utilizadas en la *DFT*.

### C.3 Gas Homogéneo y la Corrección de Dirac

En el modelo de Thomas-Fermi, el cual constituye una aproximación directa, uno construye de forma explícita una forma aproximada para  $T[\rho]$  y  $V_{ee}[\rho]$ ; esto produce una gran simplicidad ya que las ecuaciones para conocer el estado base de un sistema involucra sólo la densidad electrónica.

En 1920 Thomas y Fermi realizaron consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de los electrones en un átomo. La suposición dice:

**Módulo de Thomas-Fermi** Los electrones están uniformemente distribuidos en el espacio fase de *seis-dimensiones*  $(x_1, x_2, x_3, p_1, p_2, p_3)$  para el movimiento de un electrón a razón de dos por cada  $h^3$  de volumen, existe un campo potencial efectivo que está auto-determinado por la carga del núcleo y por su distribución de electrones.

La fórmula de Thomas-Fermi para la densidad electrónica puede ser obtenida de forma sencilla a través de estas suposiciones [177]. Si dividimos el espacio fase en celdas de tamaño  $l$  y volumen  $\Delta V = l^3$ , cada una de las cuales tiene un número fijo de electrones  $\Delta N$  (éste puede variar de celda a celda), y asumiendo que en cada celda los electrones se comportan como partícula fermiónicas independientes a temperatura igual  $T = 0 K$ , donde cada celda es independiente de las otras.



Los niveles energéticos de una partícula confinada en un pozo potencial infinito y tri-dimensional, están dados por:

$$\begin{aligned}\varepsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{h^2}{8ml^2}R^2\end{aligned}\quad (\text{C.8})$$

donde  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ , y la segunda igualdad define la cantidad  $R$ . Para números cuánticos grandes, esto es, para grandes valores de  $R$ , el número de niveles de energía distintos con energía menor que  $\varepsilon$  puede ser aproximada por el volumen de un octante de la esfera de Fermi de radio  $R$  en el espacio  $(n_x, n_y, n_z)$ .

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{C.9})$$

El número de niveles de energía entre  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + \delta\varepsilon$  es (haciendo un desarrollo en series de Taylor):

$$\begin{aligned}g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon^2)),\end{aligned}\quad (\text{C.10})$$

donde la función  $g(\varepsilon)$  es denominada *densidad de estados con energía  $\varepsilon$* . Para calcular la energía total para una celda con  $\Delta N$  electrones necesitamos introducir la probabilidad de que un estado con energía  $\varepsilon$  esté ocupado ( $f(\varepsilon)$ ), esto es, introducir la función de distribución de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (\text{C.11})$$

la cual a  $T = OK$  se reduce a una función escalón:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_f \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_f \end{cases},$$

donde  $\varepsilon_f$  es la energía de Fermi. Si ahora sumamos todas las contribuciones de los diferentes estados de energía en esta celda:

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 4\pi \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_f^{\frac{5}{2}},\end{aligned}\quad (\text{C.12})$$

donde el factor 2 fue incluido por el hecho de que cada nivel energético está doblemente ocupado por electrones con espín opuesto. La energía de Fermi está relacionada con el número de electrones  $\Delta N$  en la celda a través de:

$$\begin{aligned}\Delta N &= 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_f^{\frac{3}{2}}.\end{aligned}\quad (\text{C.13})$$

Substituyendo  $\varepsilon_f$  en (C.12) con (C.13), obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_f \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{\frac{5}{3}},\end{aligned}\quad (\text{C.14})$$

obteniendo así una relación entre la energía cinética y la densidad electrónica  $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$  para cada celda en el espacio. Es necesario ahora sumar sobre todas las demás celdas para encontrar la energía cinética total (en unidades atómicas)

$$T[\rho] = C \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}. \quad (\text{C.15})$$

Esta ecuación expresa la energía cinética de un gas homogéneo de electrones no-interactuantes en términos únicamente de la densidad electrónica. Si a ésta le añadimos (despreciando los términos de intercambio-correlación) las energías electrostáticas clásicas de la interacción atractiva entre nucleo-electrón y repulsiva electrón-electrón, obtenemos la energía de un átomo sólo en términos de la densidad electrónica:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = C \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{C.16})$$

el  $\frac{1}{2}$  en el último término previene el doble conteo. Ésta es la funcional de la energía de la teoría de Thomas-Fermi para átomos. Para encontrar la energía del estado base de un átomo, (C.16) debe ser resuelta con ayuda del cálculo variacional bajo la restricción,

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{C.17})$$

donde  $N$  es el número total de electrones en el átomo. Es decir, debemos encontrar la densidad electrónica que minimice (C.16) dado un número de electrones  $N$ .

Si bien, la forma funcional de la energía de Thomas-Fermi es simple e involucra tratar con la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  como variable básica en lugar de la función de onda, las contribuciones a la energía que se consideran son meramente clásicas y sólo es para la energía del estado base de un átomo. Mejoras a esta teoría se han hecho a través de los años y son enfocadas, principalmente hacia el tratamiento de sistemas ligados o más complejos, como lo son las moléculas y sólidos. Para este tipos de sistemas es necesario añadir a la interacción electrón-electrón  $V_{ee}$  el término de intercambio no local (debido a Dirac),

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C' \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad C' = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (\text{C.18})$$

entonces la ecuación para la energía del estado base estaría dada por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = C \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{\mathbf{r}_1} \int_{\mathbf{r}_2} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C' \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{C.19})$$

La expresión (C.19) es conocida en la literatura como Teoría de Thomas-Fermi y Dirac. Si la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  (C.5) la expresamos como  $E_{xc} = E_x + E_c$ , podremos definir una forma funcional para cada término. Un ejemplo de la aproximación de la densidad local (*LDA* por sus siglas en inglés) es tomar la parte de intercambio  $E_x$  como la funcional propuesta en la corrección de Dirac ( $\rho^{\frac{4}{3}}$ ), además de tomar para la parte de correlación  $E_c$  la funcional de correlación propuesta por Vosko, Wilk y Nusair [178] de la forma:

$$E_c = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (\text{C.20})$$

$$x = r_s^{\frac{1}{2}}, \quad X(x) = x^2 + bx + c, \quad Q = (4c - b^2)^{\frac{1}{2}}, \\ A = 0.0621814, \quad x_0 = -0.409286, \quad b = 13.0720, \quad c = 42.7198.$$

## C.4 Correcciones de Gradiente

En la ecuación del modelo de Thomas-Fermi y Dirac (C.19), aun cuando se incluyen términos no-locales para el potencial de interacción electrón-electrón ( $V_{ee}$ ), la parte de la energía cinética es aún la correspondiente a un gas homogéneo de electrones. Sin embargo, efectos de inhomogeneidad están presentes y juegan un papel importante en la mayoría de los sistemas de interés, *e.g.* moléculas y sólidos.

Una forma en la cual se han implementado mejoras para esta teoría es a través de correcciones a la densidad electrónica en términos de gradientes de ésta. Por ejemplo, la corrección de *Weizsacker* [179] consiste en agregar

$$T_W[\rho] = \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

a la energía cinética de Thomas-Fermi. La forma funcional de la energía cinética total sería:

$$T_{TF\lambda W}[\rho] = T_{TF}[\rho] + \lambda T_W[\rho]$$

donde el parámetro  $\lambda$  es 1 en el trabajo original de Weizsacker, pero fue mostrado posteriormente, a partir de la aproximación de expansión en gradientes, que  $\lambda = 1/9$  era un mejor valor. En el mismo tenor, la idea de agregar términos con derivadas en la densidad electrónica fue usada también en 1988 por Becke [180] para incluir las diferencias en la ocupación electrónica que existen en moléculas pequeñas. Entonces el potencial de intercambio electrón-electrón (sin escribir el término para el caso homogéneo) se lee,

$$V_{ee} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \gamma \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})x^2}{1 + 6\gamma x \sinh^{-1}(x)} d\mathbf{r} \quad x = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})}.$$

De manera similar se ha definido funcionales para la energía de correlación considerando correcciones de gradiente. Por citar un ejemplo, Lee, Yang y Parr [181] definieron de la siguiente forma la funcional de energía de correlación

$$E_c^{LYP} = \int \varepsilon_c[\rho, \hat{\rho}, \sigma, \hat{\sigma}, \tau, \hat{\tau}, v, \hat{v}] d\mathbf{r}, \quad (\text{C.21})$$

donde la densidad se define en términos de las densidades de espín  $\alpha$  y  $\beta$  de la siguiente forma:

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta, \quad \hat{\rho} = \rho_\alpha - \rho_\beta$$

y se introducen los gradientes de densidad a través de la siguientes relaciones;

$$\sigma = \nabla\rho \cdot \nabla\rho, \quad \hat{\sigma} = \nabla\rho \cdot \nabla\hat{\rho}, \quad v = \nabla^2\rho, \quad \hat{v} = \nabla^2\hat{\rho}$$

Por último  $\varepsilon_c$  se determina:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c = & - \alpha \frac{(\rho^2 - \hat{\rho}^2)}{(1 + d\rho^{-\frac{1}{3}})\rho} \\ & - ab\omega(\rho) \left\{ \frac{1}{4}(\rho^2 - \hat{\rho}^2) \left[ \frac{5}{3}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \left( (\rho + \hat{\rho})^{\frac{8}{3}} + (\rho - \hat{\rho})^{\frac{8}{3}} \right) \right. \right. \\ & + \left. \left( \frac{18}{47} - \frac{7}{18}\delta(\rho) \right) \sigma - \left( \frac{5}{4} - \frac{1}{36}\delta(\rho) \right) (\sigma + \hat{\sigma}) \right. \\ & + \left. \left. \left( \frac{36}{11} - \frac{1}{36}\delta(\rho) \right) \left( \sigma + \hat{\sigma} + \frac{2\hat{\rho}\hat{\sigma}}{\rho} \right) \right] \right. \\ & \left. - \frac{1}{3}\rho^2(\sigma - \hat{\sigma}) - 18(\rho^2 + \hat{\rho}^2)(\sigma + \hat{\sigma}) + \frac{1}{2}\rho\hat{\rho}\hat{\sigma} \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

donde

$$\begin{aligned} \delta(\rho) &= c\rho^{-\frac{1}{3}} + \frac{d\rho^{-\frac{1}{3}}}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \\ \omega(\rho) &= \frac{\exp(-c\rho^{-\frac{1}{3}})}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}}\rho^{-\frac{11}{3}}. \end{aligned}$$

$\alpha, b, c, d$ , son constantes. En general, la manera de proceder consiste en mezclar funcionales de intercambio con funcionales de correlación, dependiendo del sistema a estudiar, para obtener una mejor descripción de éste.

## Apéndice D

# Tabla de Observaciones en Microscopio Electrónico de Transmisión

En este apéndice se transcribe las notas tomadas durante el análisis de las muestras en el microscopio electrónico de Transmisión.

### D.1 Tabla de observación con el acetil-acetonato de paladio

Nombre del precursor	Temp. ( $^{\circ}C$ )	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del <i>TEM</i>
Pd Acetilacetona- to	1050- 1050	15		Ambos hornos	Partículas encapsuladas, ninguna forma especial, sólo una partícula metálica rodeada de filamentos

Tabla D.1: Tabla de caracterización de las notas tomadas durante las sesiones en el microscopio electrónico de transmisión. Esta tabla corresponde al precursor acetil-acetonato de paladio.

## Continuación

Nombre del precursor	Temp. ( $^{\circ}C$ )	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Pd Acetilacetona- to	950-950	15		Ambos hornos	Partículas encapsuladas, hojuelas, filamentos muy largos con partículas metálicas en las puntas, están entrelazados, filamentos parcialmente llenos con forma de "renacuajo", nanofibras con partícula en la punta, morfología tipo rama de árbol.
Pd Acetilacetona- to	850-850	15		Ambos hornos	Partículas encapsuladas, pequeñas partículas en las puntas, no muy gráficas, paredes gruesas en los tubos. Hojuelas

## Continuación

Nombre del precursor	Temp. (°C)	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Pd Acetilacetona- to	750-750	15		Ambos hornos	Nanotubos y nanofibras con partículas en la punta (más grandes que las "cotton-balls"), no muy grafíticas, hojuelas. Casi todas las partículas se cayeron
Pd Acetilacetona- to	650-650	15		Ambos hornos	Nanotubos enmarañados con partículas en las puntas, algunos de ellos están abiertos, no muy grafíticos (tipo rama de árbol), nanofibras. Ocasionalmente, fibras con partículas a la mitad de ellas.
Pd Acetilacetona- to	1000- 850	15		2 horno	No se generó muestra suficiente para su observación en el microscopio.



## Continuación

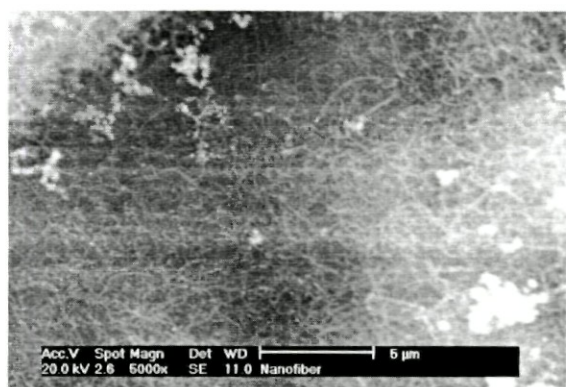
Nombre del precursor	Temp. (°C)	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Pd Acetilacetona- to	1000- 750	15		2 horno (dust)	fibras de gran tamaño con partículas en las puntas, hojuelas.
Pd Acetilacetona- to	1000- 650	15		2 horno (dust)	Muy pocas hojuelas
Pd Acetilacetona- to	1000(un solo horno)	15		1 horno	Nanotubos muy largos con partículas en las puntas (pareciera que las partículas son más pequeñas que en las otras). Hojuelas reodeadas por pequeñas fibras.
Pd Acetilacetona- to	850-650	15		2 horno	Fibras, partículas encapsuladas
Pd Acetilacetona- to	850-550	15		2 horno	Hay gran cantidad de nanofibras enmarañadas (parecidas a bolas de algodón). El grado de grafitización no es muy bueno, partículas metálicas en las puntas.

## Continuación

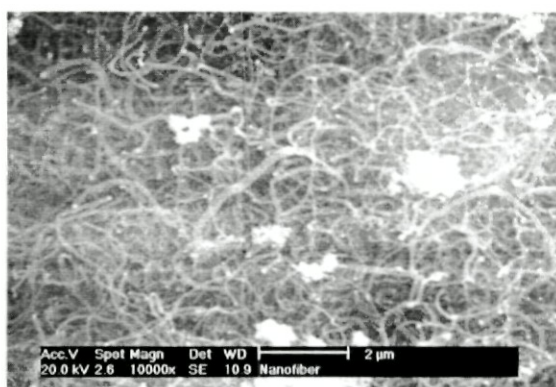
Nombre del precursor	Temp. ( $^{\circ}C$ )	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Pd Acetilacetona- to	850-450	15		2 horno	Enmarañados nanofibras, alguna de ellas estaban abiertas (con forma cónica). Algunas fibras estaban dobladas en forma helicoidal, una partícula en medio de una gran fibra. La grafitización de las fibras es relativamente más alta
Pd Acetilacetona- to	550-850	15		2 horno	No hubo alguna estructura en especial en el segundo horno. Hojuelas extrañas (áreas grandes de estructuras tipo nanotubo aglomerados) formadas por estructuras defectuosas tipo nanotubos con partículas metálicas en las puntas.

## Continuación

Pd Acetilacetona- to	850-550	15		1 horno	Nanotubos (algunos con partículas en las puntas), fibras, hojuelas y areas grandes que parecen estar formadas por paladio.
Pd Acetilacetona- to	850-550	15		<b>76 cm</b> <b>Hg,</b> 2 horno	Fibras con partículas metálicas elongadas en la puntas. Muy pocas.



(a) 850-550



(b) 850-550

Figura D.1: Ejemplos de las estructuras que fueron encontradas con la pirólisis de acetilacetonato de paladio. Entre corchetes se indica la temperatura del experimento. Las micrografías fueron tomadas con el SEM

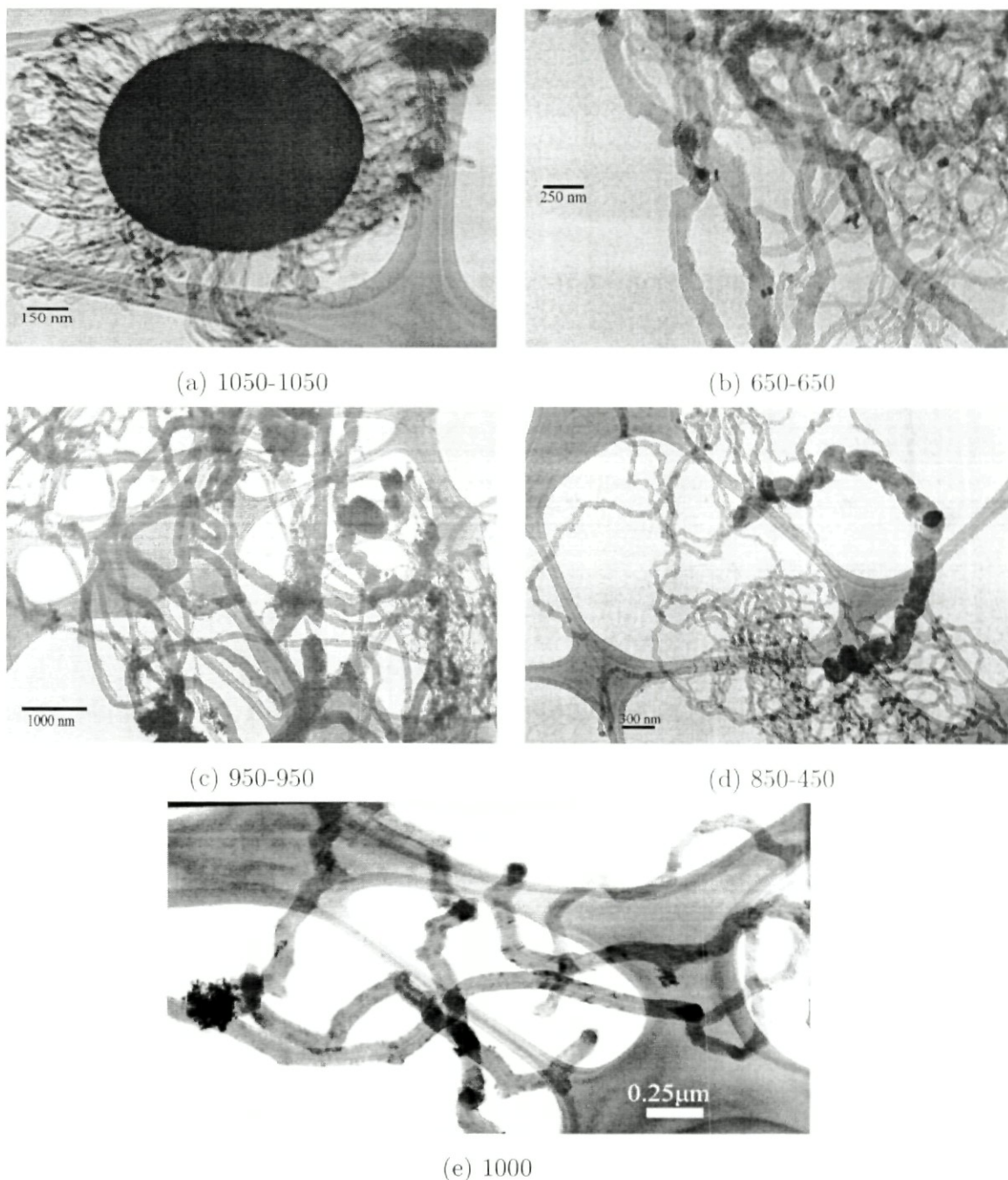


Figura D.2: Ejemplos de las estructuras que fueron encontradas con la pirólisis de acetilacetato de paladio. Entre corchetes se indica la temperatura del experimento. Las micrografías fueron tomadas con el TEM

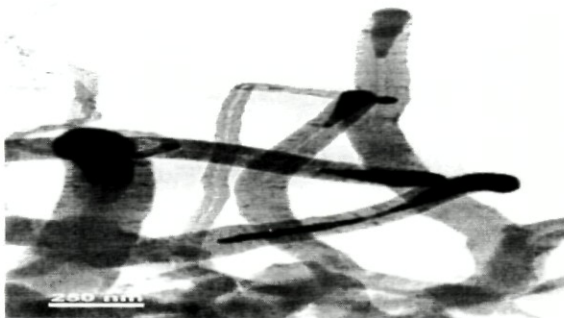
## D.2 Tabla de observación con el acetato de paladio

Nombre del precursor	Temp. ( $^{\circ}C$ )	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
† Pd Acetato	1050-1050	15		2 horno (hebras)	Gran cantidad de partículas en las puntas de los nanotubos o fibras. La mayoría están elongadas. En una o dos ocasiones los nanotubos o fibras están parcialmente llenos.
Pd Acetato	1050-850	15	0.122	pequeñas fibras (hebras) 2 horno	La morfología es similar a las llamadas "bolas de algodón", pero la partícula en la punta es un poco más elongada. Como la que se forma con el acetato de paladio no con el acetilacetato de paladio.
Pd Acetato	1050-1050	15	0.244	2 horno (hebras)	Mismo que †

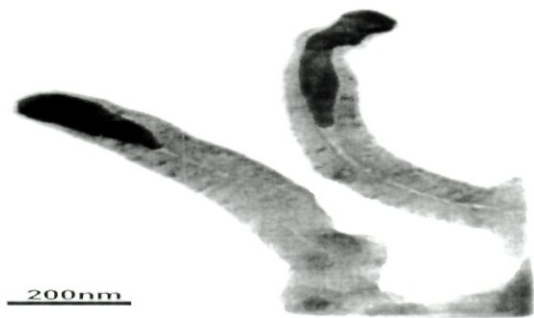
Tabla D.2: Tabla de caracterización de las notas tomadas durante las sesiones en el microscopio electrónico de transmisión. Esta tabla corresponde al precursor acetato de paladio.

Nombre del precursor	Temp. (°C)	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Pd Acetato	1050-1050	15	0.122	2 horno (hebras)	Mismo que †
Pd Acetato	850-850	15		2 horno (hebras)	Fibras grandes.
Pd Acetato *	1050-1050	15	—	<b>67 cm Hg</b>	Todo se quedo en el primer horno. Una estructura tubular cubierta con metal. De una partícula crecieron dos fibras.

\* Este experimento se realizó con un flujo de argón de  $15 \frac{cm^3}{min}$ , debido a un movimiento de la muestra en la dirección contrario al flujo normal.



(a) 1050-1050



(b) 1050-1050



(c) 1050-1050

Figura D.3: Ejemplos de las estructuras que fueron encontradas con la pirólisis de acetato de paladio. Entre corchetes se indica la temperatura del experimento. Las micrografías fueron tomadas con el TEM

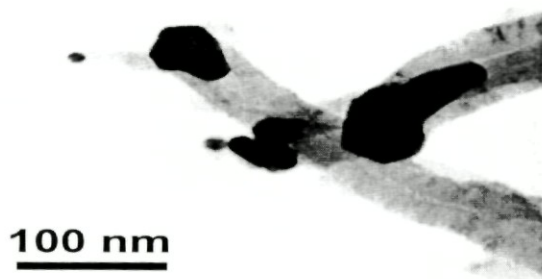
### D.3 Tabla de observación con el Dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio

Nombre del precursor	Temp. ( $^{\circ}C$ )	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del <i>TEM</i>
Dicloro paladio	1050-1050	15		2 horno	Muy poca muestra en el 2 horno. Fibras grandes con partículas metálicas en las puntas. No hubo fibras monstruo, grandes aglomeraciones de partículas encapsuladas.
Dicloro paladio	1050-1050	15		1 horno	Fibras grandes, tubos de varios tamaños, no muy grafiticos con partículas en las puntas. La forma de las partículas es elongada.
Dicloro paladio	1050-850	15		1 horno	Casi toda la muestra quedo en el primer horno. Fibras con partículas en las puntas.

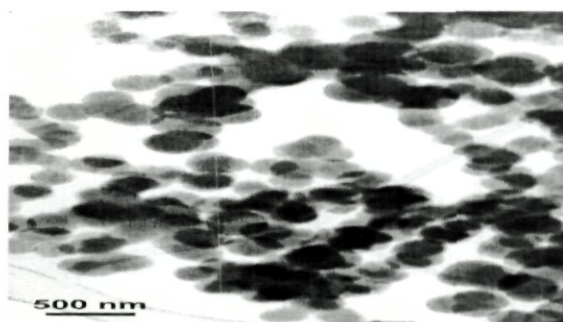
Tabla D.3: Tabla de caracterización de las notas tomadas durante las sesiones en el microscopio electrónico de transmisión. Esta tabla corresponde al precursor Dicloruro(1,5-ciclooctadieno) de paladio

## Continuación

Nombre del precursor	Temp. (°C)	Anneal (min)	Peso (grms)	Colectado	Comentarios del TEM
Dicloro paladio	850-850	15		1 horno	Casi toda la muestra quedo en el primer horno. Fibras con partículas en las puntas. Fibras monstruo, carbono amorfo, estructuras tipo cebolla.
Dicloro..Pd / Ferroceno	1050-1050	15		77 cm Hg1.2 hornos mezclados	Grandes aglomeraciones de partículas encapsuladas. Algunos nanotubos individuales o fibras parcialmente llenos.



(a) 850-850



(b) 850-850

Figura D.4: Ejemplos de las estructuras que fueron encontradas con la pirólisis de dicloruro de paladio. Entre corchetes se indica la temperatura del experimento. Las micrografías fueron tomadas con el TEM



# Bibliografía

- [1] Richard P. Feynman, *J. Microelectromechanical Sys.* **1**, 60 (1992).  
Transcripción de la plática dictada por Richard P. Feynman en el Instituto Tecnológico de California con motivo de la reunión anual de la “*American Physical Society*” en 1959.
- [2] <http://www.foresight.org/FI/Drexler.html>.
- [3] Kroto H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [4] Iijima S., *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov and Walt A. de Heer, *Science* **279**, 787 (2002). y las referencias en este artículo.
- [6] El nombre comercial del producto es **FIBRIL™**, distribuido por la compañía *Hyperion Catalysis International Inc.*. <http://www.fibrils.com>
- [7] B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu and O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 153 (1999).
- [8] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, and J.M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129 (1999).  
N.S. Lee, D.S. Chung, I.T. Han, J.H. Kang, Y.S. Choi, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, W.K. Yi, M.J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, J.H. You, S.H. Jo, C.G. Lee and J.M. Kim, *Diamond Relat. Mat.* **10**, 265 (2001).
- [9] Yahachi Saito and Sashiro Uemura, *Carbon* **38**, 169 (2000).
- [10] R. Rosen, W. Simendinger, C. Debbault H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner and O. Zhou *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1678 (2000).

- [11] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi, and F. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2578 (2001).
- [12] Philip G. Collins, Michael S. Arnold, and Phaedon Avouris, *Science* **292**, 706 (2001).
- [13] Ming Zheng, Anand Jagota, Michael S. Strano, Adelina P. Santos, Paul Barone, S. Grace Chou, Bruce A. Diner, Mildred S. Dresselhaus, Robert S. Mclean, G. Bibiana Onoa, Georgii G. Samsonidze, Ellen D. Semke, Monica Usrey, and Dennis J. Walls, *Science* **302**, 1545 (2003).  
Kinneret Keren, Rotem S. Berman, Evgeny Buchstab, Uri Sivan, and Erez Braun, *Science* **302**, 1380 (2003).
- [14] Michael S. Strano, Christopher A. Dyke, Monica L. Usrey, Paul W. Barone, Mathew J. Allen, Hongwei Shan, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, James M. Tour, and Richard E. Smalley, *Science* **301**, 1519 (2003)
- [15] Thomas Rueckes, Kyounggha Kim, Ernesto Joselevich, Greg Y. Tseng, Chin-Li Cheung, and Charles M. Lieber, *Science* **289**, 94 (2000).
- [16] Shankar Ghosh, A. K. Sood, and N. Kumar, *Science* **299**, 1042 (2003). Published online 16 January 2003; 10.1126/science.1079080.
- [17] **Working Group on Magnetism and Magnetic Materials**, Chair: David Awschalom, University of California, Santa Barbara Workshop on Scientific Directions at Advance Light Source, Julio (1998). Puede ser accesado a través de internet en la página <http://www.als.lbl.gov/als/workshops/scidirecthtml/4Magnetic/magnetic.html>
- [18] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* **44**, 1 (2001). T. Koide et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 257201 (2001). J. T. Lau et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 057201 (2002).
- [19] P. Gambardella et al., *Nature (London)* **416**, 301 (2002).
- [20] A. Fert, L. Piraux, *J.M.M.M* **200**, 338-358 (1999). A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, U. Ebels and I. Huynen, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6704 (2001).

- [21] A. Hultgren, M. Tanase, C.S. Chen, G.J. Meyer, D.H. Reich, *J. Appl. Phys.*, **93**, 7554 (2003).
- [22] E. Mirowski, J. Moreland, S.E. Russek, M. Donahue, *App. Phys. Lett.*, **84**, 1786 (2004).
- [23] J.R. Miranda, O. Baffa, R. Brandt de Oliveira and N.M. Matsuda, *Med. Phys.* **19**, 445 (1992)
- [24] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 223 (2004). David D. Awschalom, Michael E. Flatt and Nitin Samarth, *Scientific American*, June 2002.
- [25] **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Academic Press, 1996.
- [26] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Carbon* **33**, 883 (1995).
- [27] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, and G.E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **130**, 203 (1986).
- [28] D.J. Klein, T.G. Schmalz, G.E. Hite, and W.A. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1301 (1986).
- [29] *Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics*, M. Terrones *et al.* , en **Topics in Current Chemistry**, Vol. 199, Springer-Verlag, (1999).
- [30] **Carbon Nanotubes and Related Structures**, Peter Harris, Cambridge University Press, 1999.
- [31] **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dressehaus, World Scientific Publishing Company, Incorporated, 1998.
- [32] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [33] R. Saito *et al.* , *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992); J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).

- [34] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
- [35] J.W.G. Wildöer *et al.*, *Nature (London)* **391**, 59 (1998); T.W.Odom *et al.*, *Nature (London)* **391**, 62 (1998).
- [36] Kratschmer W., L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [37] Taylor R., J.P. Hare, A.K. Abdulsada and H.W. Kroto, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, **20**, 1423 (1990).
- [38] Ugarte D., *Nature* **359**, 707 (1992).
- [39] Iijima S., *Journal of Crystal Growth* **50**, 675 (1980).
- [40] Liu J., Dai H., Hafner J.H., Colbert D.T., Samlley R.E., Tans S.J., Dekker C., *Nature* **780**, 385 (1997).
- [41] M. Tomita, Y. Saito and T. Hayashi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**, L280 (1993).
- [42] Iijima S., T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature* **356**, 776 (1992).
- [43] M.Ge and K.Sattler, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 192 (1994).
- [44] A. Krishnan, E.Dujardin, M.M. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum and T.W. Ebbesen, *Nature* **388**, 451 (1997).
- [45] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A. G. Rinzler, R.E.Smalley & C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [46] T. W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [47] Wong, E. W., Sheehan P.E., and C.M. Lieber, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [48] Y. Saito in **Carbon nanotubes: Preparation and Properties**, ed. T.W. Ebbesen, C.R.C. Press, Boca Raton pag. 249, (1997).
- [49] Y. Saito, *Carbon* **33**, 979 (1995).

- [50] Y. Saito, T. Yoshikawa, M Okuda, M. Ohkohchi, Y. Ando, A. Kasuya and Y. Nishina, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 72 (1993).
- [51] Y. Saito, T. Yoshikawa, M Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Kasuya and Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1849 (1993).
- [52] Y. Saito in **Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials**, Vol. 1, ed. K.M. Kadish and R.S. Ruoff, Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, pag. 1419 (1994).
- [53] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **80**, 3062 (1996).
- [54] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, *J. Appl. Phys.* **80**, 2097 (1996).
- [55] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J.C. Withers and R Loutfy, *Nature* **362**, 503 (1993).
- [56] J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang and J.C. Withers, *J. Appl. Phys.* **80**, 103 (1996).
- [57] C. Guerret-Piécourt, Y. Le Bouar, A. Loiseau and H. Pascard, *Nature* **372**, 761 (1994).
- [58] J.H. Scott and S.A. Majetich, *Phys. Rev. B* **52**, 12546 (1995).
- [59] S.A. Majetich, J.O. Artman, M.E. McHenry, N.T. Nuhfer and S.W. Staley, *Phys. Rev. B* **48**, 16845 (1993).
- [60] P. Villaseñor-González, J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **55**, 15084 (1997).
- [61] R. Galicia, *Rev. Mex. Fis.* **32**, 51 (1985).
- [62] B.V. Reddy, S.N. Khanna, B.I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3323 (1993).
- [63] A.J. Cox, J.G. Louderback, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 923; A.J. Cox, J. G. Louderback, S.E. Apsel and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **49**, 12295 (1994).

- [64] Y. Volokitin, J. Sinzig, L.J. de Jongh, G. Schmid, M.N. Vargaftik and I.I. Moiseev, *Nature* **384**, 621(1996).
- [65] T. Taniyama, E. Ohta and T. Sato, *Europhys. Lett.* **38**, 195 (1997).
- [66] D.A. van Leeuwen, J.M. van Ruitenbeek, G. Schmid and L.J. de Jongh, *Phys. Lett. A* **170**, 325 (1992).
- [67] D. Mendoza, F. Morales, R. Escudero and J. Walter, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, L317,(1999).
- [68] L. Vitos and B. Johansson, K. Kollár, *Phys. Rev. B* **62**, 11957 (2000).
- [69] V.L. Moruzzi and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* **39**, 471 (1989).
- [70] KeeYung Lee, *Phys. Rev. B* **58**, 2391 (1998).
- [71] S. Bouarab, C. Demangeat, A. Mokrani and H. Dreyssé, *Phys. Lett. A* **151**, 103 (1990).
- [72] R. Félix, J. Dorantes-Dávila and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **67**, 094430 (2003).
- [73] **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**, capítulo 7. pag. 442, Gabor A. Somorjai, John Wiley & Sons, Inc. (1994).
- [74] **Graphite Fibers and Filaments**, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg, en *Springer Series in Materials Science*, Vol. 5, 382 (1988).
- [75] M.Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1841 (1993).
- [76] M.Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto and A. Sarkar, *Carbon* **33**, 873 (1995).
- [77] M. Terrones, N. Grobert, J.P. Zhang, H. Terrones, J. Olivares, W.K. Hsu, J.P. Hare, A.K. Cheetham, Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., *Chem. Phys. Lett.* **285**, 299 (1998).

- [78] N. Grobert, M. Terrones, S. Trasobares, K. Kordatos, H. Terrones, J. Olivares, J.P. Zhang, Ph. Redlich, W.K. Hsu, C.L. Reeves, D.J. Wallis, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, A.J. Pidduck, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Appl. Phys. A.* **70**, 175 (2000).
- [79] C.N.R. Rao, R. Sen, B.C. Satishkumar and A. Govindaraj, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **15**, 1525 (1998).
- [80] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 47 (1998).
- [81] T.E. Müller, D.G. Reid, W.K. Hsu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Carbon* **35**, 951 (1997).
- [82] Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, *Carbon* **37**, 903 (1999).
- [83] K. Hernandi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, A.A. Lucas, *Carbon* **34**, 1249 (1996).
- [84] S. Cui, C.Z. Lu, Y.L. Qiao, L. Cui, *Carbon* **37**, 2070 (1999).
- [85] R. Sen, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 276 (1997).
- [86] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 602 (1998).
- [87] H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282 (1998).
- [88] A.M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz, M. Martinez, *Carbon* **36**, 681 (1998).
- [89] M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran, M. Rühle, H.W. Kroto, D.R.M. Walton *Chem. Phys. Lett.* **338**, 101 (2001).
- [90] Kamalakaran R., Terrones M., Seeger T., Kohler-Redlich Ph., Rühle M., Kim Y.A., Hayashi T., Endo M., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3385 (2000).
- [91] Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J.P., Terrones H., Kordatos K., Hsu W.K., Hare J.P., Townsend P.D., Prassides K., Cheetham A.K., Kroto H.W. and Walton D.R.M., *Nature* **388**, 52 (1997).

- [92] B.C. Satishkumar, P. John Thomas, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2530 (2000).
- [93] Grobert N., Terrones M., Redlich Ph., Terrones H., Escudero R., Morales F., Hsu W.K., Zhu Y.Q., Hare J.P., Rühle M., Kroto H.W., Walton D.R.M., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3366 (1999).
- [94] Endo M., Kim Y.A., Hayashi T., Fukai Y., Oshida K., Terrones M., Yanagisawa T., Higaki S., Dresselhaus M.S., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1267 (2002).
- [95] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 158 (1999).
- [96] Manashi Nath, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, C.P. Vinod, C.N.R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 333 (2000).
- [97] Terrones M., Terrones H., Grobert N., Hsu W.K., Zhu Y.Q., Hare J.P., Kroto H.W., Walton D.R.M., Kohler-Redlich Ph., Rühle M., Zhang J.P. and Cheetham A.K., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).
- [98] Terrones M., Benito A.M., Manteca-Diego C., Hsu W.K., Osman O.I., Hare J.P., Reid D.G., Terrones H., Cheetham A.K., Prassides K., Kroto H.W. and Walton D.R.M., *Chem. Phys. Lett.* **257**, 576 (1996).
- [99] Hsu W.K., Hare J.P., Terrones M., Kroto H.W., Walton D.R.M., Harris P.J.F., *Nature* **377**, 687 (1995).
- [100] Hsu W.K., Terrones M., Hare J.P., Terrones H., Kroto H.W. and Walton D.R.M., *Chem. Phys. Lett.* **262**, 161 (1996).
- [101] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, M.A. Minke, S. Wang, T. Yadav and J.C. Withers *Chem. Phys. Lett.* **217**, 191 (1994).
- [102] Y. Saito and K. Nishikubo, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 243 (1996).
- [103] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M.M. Mofokeng, G.N. Subbanna and C.N.R. Rao, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys* **29**, 4925 (1996).



- [104] R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen and M.L.H. Green J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1355 (1995).
- [105] A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath and C.N.R. Rao, Chem. Matter **12**, 202 (2000).
- [106] H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu and Y. Achiba, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 616 (1998).
- [107] V. Brotons, B. Coq, J.M. Planeix, J. Mol. Catalysis A: Chem. **116**, 397 (1997).
- [108] C.J. Lee, J. Park, J.M. Kin, Y. Huh, J.Y. Lee and K.S. No, Chem. Phys. Lett. **327**, 277 (2000).
- [109] Y. Saito, T. Yoshikawa, J. Cryst. Growth **134**, 154 (1993).
- [110] M. Andersson, P. Henning, K. Jansson and M. Nygren, J. Mater. Res. **15**, 1822 (2000).
- [111] L. Kępiński, Catalysis Today **50**, 237 (1999).
- [112] *Chemistry and Physics of Carbon*, Baker R.T.K., Harris P.S., pag. 83, Marcel Dekker, New-York. (1978); Baker R.T.K., Braber M.A., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J., J. Catal **26**, 51 (1972); Baker R.T.K., Chludzinski J.J. Jr., J. Catal **64**, 464 (1980); Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.J., J. Catal **30**, 86 (1973); Baker R.T.K., Waite R.J., J. Catal **37**, 101 (1975).
- [113] Baird T. Fryer J.R., Carbon **12**, 591 (1974).
- [114] Oberlin A, Endo M., Koyama T., J. Cryst Growth **32**, 335 (1976).
- [115] Hubbard J., Proc. Roy. Soc. **A276 – A238**, (1963).
- [116] J. Dorantes-Dávila, A. Vega, and G.M. Pastor, Phys. Rev. B **47**, 12995-12998 (1993); J. Dorantes-Dávila, G.M. Pastor, Phys. Rev. B **51**, 16627-16634 (1995). Ver tambien Ref. [121].

- [117] Tesis de Maestría del Fis. Raúl Enrique Felix Medina, *Instituto de Física*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí 1993.
- [118] Anderson P.W., **Concepts in Solids**; W.A. Benjamin Publishing Company Inc. (1976).
- [119] D.A. Papaconstantopoulos, **Handbook of the Band Structure of Elemental Solids**; Plenum, New York (1986)
- [120] Slater J.C. and Koster G.F., *Phys. Rev.* **94**, 1498-1524 (1954).
- [121] W.A.Harrison, **Electronic Structure and Properties of Solids**; Freeman, San Francisco, (1980).
- [122] Clementi and Roetti, *Atoms Data and Nuclear Data Tables*, 1974
- [123] E.N. Economou, **Green's Functions in Quantum Physics** Springer Verlag, 1983. Segunda edición corregida y actualizada.
- [124] R.Haydock, **Solid State Physics** (Academic, London, 1980), Vol. 35, p.215
- [125] G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, S. Pick, and H. Dreyssé, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 326 (1995).
- [126] R. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila and G.M. Pastor, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226402 (2003).
- [127] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vols. I and II, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., (1960).
- [128] G. M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K. H. Bennemann, *Physica B* **149**, 22 (1988); *Phys. Rev. B* **40**, 7642 (1989); J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé, and G. M. Pastor, *Phys. Rev. B* **46**, 10432 (1992).
- [129] J. Dorantes-Dávila, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4450 (1996).
- [130] J. Dorantes-Dávila, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 208 (1998).
- [131] J.L. Rodríguez-López, J. Dorantes-Dávila, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **57**, 1040 (1998).

- [132] R. Félix-Medina, J. Dorantes-Dávila and G.M. Pastor, Phys. Rev. B **67**, 094430 (2003); New J. Phys. **4**, 100 (2002).
- [133] M. Brooks, Physica B **130**, 6 (1985).
- [134] I. V. Solovyev, A. I. Liechtenstein, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **80** 5758 (1998).
- [135] O. Hjortstam, J. Trygg, J.M. Wills, B. Johansson, and O. Ericksson, Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1996).
- [136] O. Ericksson *et al.*, Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990); P. Söderlind *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 12911 (1992).
- [137] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P.H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune, Science **300**, 1130 (2003).
- [138] V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov, S.G. Zybtssev. Carbon **38** 1217 (2000).
- [139] M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani and M. Onchi, J. Chem. Phys. **90**, 5114 (1989).
- [140] U. Heiz, S. Abbet, H. Häkkinen and U. Landman, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **648**, P9.1.1 (2001).
- [141] T. Itaka, F. Pichierri, T. Ebisuzaki, M. Kawai and D. M. Bird. RIKEN Review **40**, 38 (2001).
- [142] Tesis de Maestría del Fis. José Luis Ricardo Chavez,  
*Instituto de Física*, Universidad Autónoma de San Luis Potosí 1996.
- [143] W.A. Heer, A. Châtelain and D. Ugarte, Science **270**, 1179 (1995). **72**, 2912 (1998).
- [144] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert and R. Smalley, Science **269**, 1550 (1995).

- [145] Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Uchida, T. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya and Y. Nishina, *Nature* **389**, 554 (1997). Y. Saito, K. Hamaguchi, K. Hata, K. Tohji, A. Kasuya, Y. Nishina, K. Uchida, T. Tasaka, F. Ikazaki and M. Yumura, *Ultramicroscopy* **73**, 1 (1998).
- [146] J.M. Bonard, K.A. Dean, B. F. Coll and C. Klinke, *Phys. Rev. Lett.* 197602 (2002).
- [147] J.M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W.A. de Heer, J.P. Salvetat, L. Forró, *Ultramicroscopy* **73**, 7 (1998).
- [148] L.R. Baylor, V.I. Merkulov, E.D. Ellis, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, A.V. Melechko, M.L. Simpson and J.H. Whealton, *J. Appl. Phys.* **91**, 4602 (2002).
- [149] Y. Saito, R. Mizushima, S. Kondo, M. Maida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4168 (2000).
- [150] H. Terrones, T. Hayashi, M. Muñoz-Navia, M. Terrones, Y.A. Kim, N. Grobert, R. Kalamakaran, J. Dorantes-Dávila, R. Escudero, M.S. Dresselhaus, and M. Endo, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 241 (2001).  
H. Terrones, M. Muñoz-Navia, M. Terrones, T. Hayashi, Y.A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Dávila, R. Escudero, M.S. Dresselhaus, M. Endo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, [263]/39-[274]/50 (2002).
- [151] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996).
- [152] K. Tada and W. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **88** 127601 (2002).
- [153] G. Zhou, W. Duan and B. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **87** 095504 (2001).
- [154] Stone A.J. and Wales D.J., *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [155] V. Crespi, L.X. Benedict, M.L. Cohen and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **53**, 13303 (1996).
- [156] Paul E. Lammert and Vincent H. Crespi, *Phys. Rev. B* **69**, 035406 (2004).
- [157] M. Terrones, H. Terrones, *Full. Sci. Tech.* **4**, 517 (1996).

- [158] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, and P. M. Ajayan *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1716 (2000).
- [159] J.L. Ricardo-Chávez, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, H. Terrones *Phys. Rev. B* **56**, 12143 (1997).
- [160] F. López-Urías, M. Terrones and H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 683-680 (2003).
- [161] B.W. Smith, M. Monthoux, D.E. Luzzi *Nature* **396**, 323 (1998). B.W Smith and D.E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **321** 169 (2000). S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka and S. Ijima, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
- [162] M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.C. Charlier, and P. M. Ajayan *Science* **288**, 1226 (2000). M. Terrones *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **89** 075505 (2002).
- [163] Jean-Christophe Charlier, and Gian-Marco Rignanese, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5970 (2001)
- [164] *Gaussian 98, Revision A.9*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, **Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.**
- [165] Ver por ejemplo, **Quantum Mechanics Vol. 1**, Cohen-Tannoudji C., Bernard Diu and, F. Laloë, John Wiley & Sons, (1977).

- [166] D. Zitoun, M. Respaud, M.-C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, and B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 037203.
- [167] D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, M.-C. Fromen, P. Lecante, and M. J. Casanove, *New J. Phys.* **4** 77.1-77.11 (2002).
- [168] Discusión privada con el grupo que sintetiza las nanopartículas magnéticas de  $Co_NRh_M$ . Próxima publicación teórico-experimental en conjunto.
- [169] J.B. Mann, *Atomic Structure Calculations*. Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA-3690 (1967).
- [170] N.E. Christensen, O. Gunnarsson, O. Jepsen and O.K. Andersen, *J. de Phys. (Paris)* **49** (1988) C8-17; O.K. Andersen, O. Jepsen and D. Glözel, *Highlights of Condensed Matter Theory*, Eds. F. Bassani, F. Fumi and M.P. Tosi (North Holland, Amsterdam) (1985) p. 59.
- [171] P. Bruno, *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, Ferienkurse des Forschungszentrums Jülich (KFA Jülich, 1993), ISBN 3-89336-110-3, Ch. 24 and references therein.
- [172] M. C. Fromen, P. Lecante, M.J. Casanove, P. Bayle Guillemaud, D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud and E. Benfield, *Phys. Rev. B* **69**, 235416 (2004).
- [173] Agradecemos al Dr. Juan Martín Montejano Carrizales del Instituto de Física de la UASLP por facilitarnos las coordenadas de las estructuras politetraedricas.
- [174] **Classical Electrodynamics**, John David Jackson, tercera edición, John Wiley & Sons, Inc. (1999).
- [175] **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**, Robert G. Parr and Weitao Yang, Oxford University Press,(1989).
- [176] Hohenberg P., and Kohn W., *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [177] Ver por ejemplo, **Statical Mechanics**, Donald McQuarrie, New-York Harper& Row, (1976).

- [178] Vosko S.H., L. Wilk and M. Nusair, Canadian Journal of Physics **58**, 1200 (1980).
- [179] Weizsacker,C.F, Z. Physik **96**, 431 (1935).
- [180] A.Beck, Phys. Rev. A. **38**, 3098 (1988);
- [181] C. Lee,W. Yang, and R.G. Parr, Phys. Rev. B. **36**, 785 (1988).