

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Influencia de desorden sobre la distribución de
separación de niveles electrónicos de nanopartículas de
plata**

TESIS

para optar el título profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Leonardo Rafael Medrano Sandonas

ASESOR

Carlos Landauro Sáenz

Lima – Perú

2010

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Presidente del Jurado: Dr. Justo Rojas Tapia

Miembro del Jurado: Dr. Jaime Vento Flores

Índice general

Resumen	XV
Abstract	XVI
1. Introducción	1
2. Nanopartículas metálicas: Nanopartículas de plata	5
2.1. Nanociencia, nanotecnología y nanopartículas	5
2.2. Métodos de preparación de nanopartículas	7
2.2.1. Métodos experimentales	7
2.2.2. Métodos teóricos	10
2.3. Propiedades físicas	15
3. Conceptos básicos	19
3.1. Estructura atómica	19
3.1.1. La curva calorífica	19
3.1.2. Función de distribución de pares	20
3.1.3. Técnica de análisis de pares	22
3.2. Estructura electrónica	23
3.2.1. Hamiltoniano <i>tight-binding</i>	24
3.2.2. Densidad de estados electrónicos	26
3.2.3. Razón de participación	27
4. Estadística de separación de niveles	29
4.1. Introducción	29
4.2. Método de reescalado	30
4.3. Distribución de separación de niveles electrónicos	31
4.3.1. Distribución de Wigner	32
4.3.2. Distribución de Poisson	32
4.3.3. Distribuciones intermedias	32
4.3.4. Transición metal-aislante	34
4.4. Estudio de sistemas simples	34
4.4.1. Sistemas unidimensionales	34

4.4.2. Sistemas bidimensionales	40
4.5. Consideraciones finales del capítulo	45
5. Desorden estructural en nanopartículas de plata	47
5.1. Desorden estructural	47
5.2. Preparación de las muestras	48
5.3. Definición del Hamiltoniano	49
5.4. Discusión de resultados	50
5.4.1. Estructura Atómica	51
5.4.2. Estructura Electrónica	56
5.5. Conclusiones del capítulo	59
6. Desorden químico en nanopartículas de plata	61
6.1. Desorden químico	61
6.2. Preparación de las muestras	61
6.3. Definición del Hamiltoniano	62
6.4. Influencia del desorden	63
6.4.1. Razón de participación	63
6.4.2. Densidad de estados electrónicos	64
6.4.3. Distribución de separación de niveles electrónicos	66
6.5. Conclusiones del capítulo	68
7. Conclusiones y perspectivas	69
7.1. Conclusiones	69
7.2. Perspectivas	70
A. Complemento de la estructura atómica de las nanopartículas de plata	71
A.1. Configuración atómica	71
A.2. Energía total	72
A.3. Abundancia de pares vecinos	74
B. Complementos de simulación de Dinámica Molecular	77
B.1. Potencial <i>tight-binding</i>	77
B.2. Software XMD	78
B.2.1. Implementación del potencial	79
B.2.2. Archivo de control	80
B.3. Programa CMD	81
C. Teoría de matrices aleatorias	83
C.1. Introducción	83
C.2. Colectividades gaussianas	84
C.3. Distribución de autovalores	84
C.4. Densidad de estados	85
C.5. Estadísticos espectrales	85

ÍNDICE GENERAL

VII

C.5.1. Correlaciones de corto alcance	85
C.5.2. Correlaciones de largo alcance	86
Bibliografía	89
Agradecimientos	94

Índice de figuras

2.1. (a) Nanorobots. Aplicaciones de nanopartículas de plata en (b) electrodomésticos y (c) industria textil.	6
2.2. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de plata preparadas mediante la técnica de alambre electro-explosivo; dentro de ésta se muestra la imagen TEM correspondiente. Figura tomada de [Siwach 08].	9
2.3. Nanopartículas de (a) Cu con 13 átomos y (b) Ag con 2869 átomos que fueron simuladas mediante el método de dinámica molecular.	10
2.4. Diagrama de flujo para realizar una simulación de dinámica molecular.	13
2.5. Variación del momento magnético promedio por átomo con la cantidad de átomos de los <i>clusters</i> de plata. Datos tomados de [Pereiro 07].	15
2.6. Variación de la temperatura de fusión con el diámetro promedio de nanopartículas de cobre incrustadas en una matriz de silicio. Datos tomados de [Yeshchenko 07].	16
3.1. Curvas caloríficas para los procesos de fusión (color rojo) y solidificación (color azul) de un <i>bulk</i> de oro con 864 partículas.	20
3.2. Función de distribución de pares para un <i>bulk</i> de oro con 864 partículas, en estado líquido a 1600 K (color verde) y sólido a 300 K (color azul).	20
3.3. Caracterización gráfica para representar los posibles tipos de pares atómicos. Figura tomada de ref. [Honeycutt 87]	23
3.4. Pares de índices y sus respectivos diagramas. Figura tomada de ref. [Honeycutt 87]	23
3.5. Representación esquemática del rango de alcance de la interacción entre los átomos. Para sistemas (a) unidimensionales y (b) bidimensionales.	25
3.6. Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos para un (a) metal, (b) semiconductor y (c) aislante.	26
3.7. Representación esquemática de la función de onda cuando se encuentra (a) extendida y (b) localizada.	27
4.1. Ajuste de la integral de la densidad de estados electrónicos para realizar el procedimiento de reescalado.	31
4.2. Distribución de separación de niveles de Wigner, $P_W(s)$, y de Poisson, $P_P(s)$. . .	31
4.3. Distribución de Brody para $\beta = 0$ (línea discontinua, equivalente a una distribución de Poisson), $\beta = 0.25, 0.5, 0.75$ (líneas continuas, el máximo se desplaza hacia la izquierda) y $\beta = 1$ (línea de puntos, distribución de Wigner).	33

4.4.	Cadena lineal finita de átomos y su respectiva $P(s)$	35
4.5.	Cadena lineal finita sometida a condiciones de frontera periódicas (anillo de átomos) y su respectiva $P(s)$	35
4.6.	Variación de la densidad de estados electrónicos con la cantidad de átomos en la cadena lineal periódica finita.	36
4.7.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para la cadena lineal periódica finita.	37
4.8.	Variación de la razón de participación con el grado de desorden W/t_0 para la cadena lineal periódica finita.	38
4.9.	Distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos de la cadena lineal finita para los grados de desorden (a) $W/t_0 = 0.0$, (b) $W/t_0 = 0.1$, (c) $W/t_0 = 0.2$, (d) $W/t_0 = 0.4$, (e) $W/t_0 = 0.8$, (f) $W/t_0 = 1.4$, (g) $W/t_0 = 10.0$ y (h) $W/t_0 = 20.0$. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).	39
4.10.	Mallas bidimensionales (a) cuadrada y (b) hexagonal.	40
4.11.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño de la malla. Malla (a) Cuadrada y (b) Hexagonal.	41
4.12.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para las mallas (a) cuadrada y (b) hexagonal.	42
4.13.	Variación de la distribución de separaciones de niveles electrónicos más cercanos con el aumento del grado de desorden W/t_0 para las mallas (a) cuadrada y (b) hexagonal. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas azules).	43
5.1.	Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada estructuralmente.	48
5.2.	Variación de la configuración atómica para la nanopartícula Ag_{2057} en el proceso de enfriamiento a k_1 y k_{12} , respectivamente.	50
5.3.	Variación de la energía total con la temperatura en el proceso de enfriamiento de las nanopartículas de plata a (a) k_1 y (b) k_{12} , y con el tiempo de relajación a 300 K después de ser enfriadas a (c) k_1 y (d) k_{12}	51
5.4.	Variación de la función de correlación de pares en el proceso de enfriamiento a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps de la nanopartícula Ag_{2869} , y en el proceso de relajación a 300 K después de ser enfriadas a c) k_1 y d) k_{12}	52
5.5.	Abundancia de los índices de pares para las nanopartículas de plata en 300 K después de ser enfriadas a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps c) y d), respectivamente.	53
5.6.	Variación de la densidad de estados electrónicos con la temperatura de la nanopartícula Ag_{2869} en un proceso de enfriamiento a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps.	54
5.7.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño de la nanopartícula de plata luego de ser enfriadas a k_{12} y relajadas a 300 K por 1000 ps.	55

5.8.	Variación de la $P(s)$ en el proceso de enfriamiento a una velocidad de a) k_1 y b) k_{12} . Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).	56
5.9.	Variación del parámetro de Brody con la cantidad de átomos por nanopartícula N en 300 K después del enfriamiento a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps c) y d), respectivamente.	57
5.10.	Distribución de separación de niveles más cercanos para todos los tamaños de las nanopartículas de plata luego de sufrir un enfriamiento a k_{12} y su respectiva relajación a 300 K por 1000 ps. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y su respectivo ajuste con la distribución de Brody (líneas rojas).	59
6.1.	Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada químicamente.	62
6.2.	Configuraciones atómicas de las nanopartículas de plata sin desorden químico. (a) Ag_{147} , (b) Ag_{2057} y (c) Ag_{5083}	62
6.3.	Variación de la razón de participación con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{2057} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 6.0$, d) $W/t_0 = 10.0$ y e) $W/t_0 = 20.0$	63
6.4.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{2057} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 1.0$, d) $W/t_0 = 6.0$, e) $W/t_0 = 15.0$ y f) $W/t_0 = 20.0$	64
6.5.	Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{5083} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 1.0$, d) $W/t_0 = 6.0$, e) $W/t_0 = 8.0$, f) $W/t_0 = 10.0$, g) $W/t_0 = 15.0$ y h) $W/t_0 = 20.0$. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).	65
6.6.	Variación del parámetro de Brody con el grado de desorden W/t_0 para las nanopartículas a) Ag_{147} , b) Ag_{2057} y c) Ag_{5083} . Además, se muestra la superposición de las 3 curvas mencionadas anteriormente (gráfica d).	66
A.1.	Configuración atómica interna de la nanopartícula Ag_{5083} . (a) A 1600 K, (b) y (c) A 300 K después del enfriamiento a k_1 y k_{12} respectivamente, (d) y (e) después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.	73
A.2.	Variación de la curva calorífica con la velocidad de enfriamiento para las nanopartículas (a) Ag_{309} y (b) Ag_{2869}	75
A.3.	Variación de la energía en el proceso de relajación a 300 K para las nanopartículas (a) Ag_{309} y (b) Ag_{2869} , las cuales fueron enfriadas a diferentes velocidades.	75
A.4.	Variación de la abundancia de pares vecinos en el proceso enfriamiento a (a) k_1 y (b) k_{12} , y en el proceso de relajación a 300 K ((c) y (d)) para la nanopartícula Ag_{3871}	76

C.1. Distribución de separación de niveles para el GOE (color azul), GUE (color rojo)
GSE (color verde) y PE (color marrón). 86

Índice de cuadros

4.1. Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas unidimensionales, t_0 y a son tomados como la energía y longitud de referencia, respectivamente.	36
4.2. Variación del parámetro de Brody a medida que aumenta el grado de desorden en la cadena unidimensional finita.	39
4.3. Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas bidimensionales, t_0 y a son tomados como la energía y longitud de referencia, respectivamente.	40
4.4. Variación del parámetro de Brody a medida que aumenta el grado de desorden en las mallas cuadrada y hexagonal.	44
5.1. Diámetro (d) y distancia a primeros vecinos (r_c) para las nanopartículas de plata.	49
5.2. Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de las nanopartículas de plata, t_0 es tomada como la energía de referencia.	49
5.3. Valores del parámetro de Brody y su respectivo error para las nanopartículas de plata en 300 K después del enfriamiento a $k_1 =$ y $k_{12} =$, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps.	58
6.1. Parámetro de Brody y su respectivo error para las nanopartículas de plata Ag_{147} , Ag_{2057} y Ag_{5083} a diferentes grados de desorden.	67
A.1. Colores de la configuración atómica asignados a un número de coordinación específico.	72
A.2. Estructura cristalina y su correspondiente número de coordinación.	72
A.3. Velocidades de enfriamiento usadas en este estudio.	74
B.1. Parámetros del potencial TB para metales de transición fcc y para metales simples Al y Pb.	79

Resumen

En el presente trabajo se estudia la influencia del desorden estructural y químico sobre la distribución de separación de niveles electrónicos vecinos de un conjunto de nanopartículas de plata, cuyo número de átomos corresponde a los llamados números mágicos (los cuales varían de 147 hasta 5083 átomos). Este estudio se realiza con el fin de conocer como será el comportamiento electrónico de estas nanopartículas bajo la influencia de estos tipos de desordenes, ya que dependiendo de qué distribución de separación de niveles presente el sistema, se le puede asociar a este un carácter metálico, aislante o cercano a estos. Las nanopartículas de plata fueron obtenidas mediante simulación de dinámica molecular empleando un potencial *tight-binding*. El desorden estructural fue producido aplicando diferentes velocidades de enfriamiento a las nanopartículas de plata en estado líquido y el desorden químico fue provocado introduciendo una energía aleatoria en la energía de sitio del Hamiltoniano electrónico tipo *tight-binding*. Los resultados indican que, independientemente de las velocidades de enfriamiento usadas en este trabajo, las nanopartículas de plata presentan un comportamiento tipo metálico para todos los tamaños, ya que tienen una distribución de separación de niveles cercana a la distribución de Wigner. Por otro lado, se tiene que el carácter metálico de las nanopartículas de plata se va perdiendo a medida que se aumenta el grado de desorden químico, adquiriendo finalmente un carácter aislante. Es decir, la distribución tipo Wigner cambia a una de tipo Poisson, como es de esperarse para sistemas fuertemente desordenados.

Abstract

In the present work I study the influence of the structural and chemical disorder on the nearest neighbor level spacings distribution of a set of silver nanoparticles, whose number of atoms correspond to the well known magic numbers (which vary from 147 to 5083 atoms). The main goal of this work is to know how strong is the influence of disorder on the electronic behavior of these nanoparticles. Thus, we can associate the level spacing distribution to a metallic or insulating character. The silver nanoparticles were obtained by molecular dynamics simulation using a tight-binding potential. The structural disorder was produced by applying different cooling rates to the silver nanoparticles in liquid state, and the chemical disorder was introduced by adding a random energy in the site energy of the tight-binding Hamiltonian of the electrons. The results indicate, that independent of the cooling rates used in this work, silver nanoparticles have a metal-like behavior for all sizes, i. e. the level spacing distribution is close to the Wigner distribution. Furthermore, this metallic character changes after increasing the degree of chemical disorder acquiring finally an insulating character; i. e., the Wigner-like distribution changes to a Poisson-like one, as expected for strongly disordered systems.

Capítulo 1

Introducción

Durante las pasadas décadas, las nanopartículas metálicas (agregados finitos que contienen hasta unos pocos miles de átomos) han sido objeto de extensas investigaciones teóricas y experimentales debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas [Eberhardt 02, Krutyakov 08, Pereiro 07, Yeshchenko 07], las cuales, en algunos casos, difieren bastante de sus contrapartes sólidas. Estas investigaciones se han ido incrementando con el transcurso de los años debido a que estos materiales son la base para el desarrollo de la nanotecnología [Eberhardt 02, Baletto 05]. Particularmente, las nanopartículas de plata tienen un alto potencial para aplicaciones tecnológicas en diferentes campos, los cuales incluyen la electrónica, medicina y biología [Shrivastava 07, Gurunathan 09]. Estas aplicaciones se han producido en su mayoría debido a que estas nanopartículas presentan un carácter antibactericida.

La razón de que materiales a escala nanométrica presenten propiedades inusuales se debe principalmente a su tamaño pequeño, lo cual hace que la superficie de las nanopartículas juegue un papel importante a diferencia de lo que sucede con sus contrapartes sólidas. Es decir, las propiedades de las nanopartículas (como por ejemplo la energía de enlace, temperatura de fusión, entre otras) dependen drásticamente de su estructura atómica [Baletto 02]. Ya que, a parte de existir nanopartículas metálicas con un gran porcentaje de estructuras cristalinas, también existen nanopartículas con estructuras no-cristalinas: icosaedrales y decaedrales [Baletto 05]. Por tal motivo, se tiene que obtener un mejor conocimiento sobre la estructura de las nanopartículas, tanto en situaciones estables como en meta-estables. Dentro de este campo, al que se refiere el estudio de la estructura de nanopartículas metálicas bajo diferentes condiciones, se han realizado una gran variedad de investigaciones empleando simulaciones de Dinámica Molecular (DM), ya que este método se encuentra entre los más efectivos en la investigación de materiales a escala atómica, la cual es difícil de llevar a cabo experimentalmente. Por mencionar algunos de los estudios realizados con DM, se tiene - por ejemplo - estudios hechos a nanopartículas en condiciones de estabilidad (mínima energía) [Grigoryan 06, Kabir 04, Erkoc 99a, Qi 06] y estudios sobre la evolución estructural de nanopartículas durante los procesos de calentamiento y enfriamiento en determinadas condiciones (como son la presión y la velocidad de enfriamiento o calentamiento según sea el caso) [Celik 08, Chen 04, Zhang 09, Hoang 08]. Específicamente, en nanopartículas de plata se han realizado ultimamente investigaciones sobre la evolución estructural durante el

proceso de enfriamiento [Tian 08, Qi 08, Tian 09]. Además, recientemente Lobato y colaboradores, a parte de estudiar la evolución estructural, han estudiado la variación de la densidad de estados electrónicos en el proceso de enfriamiento [Lobato 09]. En estos trabajos se encontró que las propiedades estructurales de las nanopartículas dependen fuertemente de su tamaño y de la velocidad de enfriamiento a la cual ha sido expuesta. Contrariamente, las propiedades electrónicas sólo dependen del tamaño de ellas. Esta afirmación acerca de la dependencia de la estructura atómica sobre la velocidad de enfriamiento, fue también comprobada por Tian *et. al.* [Tian 08], quienes, además, encontraron una velocidad de enfriamiento crítica de ~ 10 K/ps para la formación de cristal. Por estos y otros motivos, el estudio de nanopartículas metálicas todavía es un campo muy amplio que necesita mayor investigación para dar conclusiones finales que permitan un desarrollo más consistente de la nano-tecnología.

Otro punto importante de remarcar es el hecho de que los avances en la nano-tecnología, los cuales han permitido manufacturar dispositivos electrónicos donde los electrones quedan confinados en estructura finitas, requieren de procesos muy sofisticados que no están libres de ciertas dificultades técnicas, que llevan en algunas ocasiones a desviaciones del prototipo ideal, sobre todo si se piensa en la producción en serie [Medrano 09]. Estas desviaciones van a afectar (en menor o mayor grado) las propiedades electrónicas de tales dispositivos. Entonces, el estudio de los efectos de desorden en estos sistemas puede ayudar a ahondar en la comprensión de los resultados experimentales en dispositivos electrónicos reales (con menor o mayor grado de desorden dependiendo de las limitaciones experimentales). Por ejemplo, existen reportes que indican que en sistemas con presencia de desorden se produce el fenómeno de localización de Anderson, lo cual se evidencia con la transición metal-aislante (o mayormente conocida como transición de Anderson) [Amanatidis 09, Evers 08, Evangelou 96]. Dentro del estudio de materiales desordenados existen diferentes tipos de desorden, dos de ellos son el desorden estructural y el desorden químico. Por ejemplo, se han realizado una gran variedad de trabajos donde hay evidencia de desorden estructural en nanopartículas de plata [Qi 08, Tian 08, Tian 09], el cual ha sido producido realizando un enfriamiento de la partícula en estado líquido a una velocidad dada, ya que es conocido que la estructura de la nanopartícula tiene una fuerte dependencia de ésta velocidad, como se mencionó anteriormente. Por otro lado, existen reportes [Shklovskii 93, Hofstetter 93, Zharekeshev 95] que indican que cuando uno agrega una energía aleatoria, distribuida uniformemente en un intervalo de energías de ancho W , a la energía de sitio del Hamiltoniano electrónico del sistema bajo estudio, se produce un desorden químico que puede alterar las propiedades electrónicas del sistema. Dichos autores han encontrado un parámetro de gran importancia como es el desorden crítico W_C , donde para un desorden $W < W_C$ se considera que el sistema presenta un carácter metálico y para un desorden $W > W_C$ se dice que el sistema tiende a comportarse como un aislante. Dentro del estudio de la influencia de desorden sobre las propiedades de materiales se suele emplear una propiedad estadística llamada: la distribución de separación de niveles energéticos más cercanos, $P(s)$, con la cual se puede conocer el comportamiento electrónico del sistema [Mirlin 00, Grossi 99, Higuera 06, Yi 01, Grimm 00]. Para poder utilizar ésta propiedad estadística es necesario realizar previamente el método de rescalado (del inglés, *unfolding*) al espectro de energías del sistema. De esa manera podremos comparar nuestros resultados con aquellos esperados dentro de la teoría de matrices aleatorias

(RMT, del inglés *random matrix theory*) [Molina 01].

Dentro del contexto indicado líneas arriba, en el presente trabajo se analizará cómo influye el desorden estructural y químico sobre $P(s)$ de un conjunto de nanopartículas de plata con números de átomos constituyentes especiales (por ser los más estables, además de que corresponden a los llamados números mágicos [Wang 05]) que varían de 147 a 5083 átomos. Las nanopartículas serán formadas mediante simulación DM empleando un potencial *tight-binding* de muchos cuerpos desarrollado por Cleri y Rosato [Cleri 93]. Los tipos de desorden serán introducidos haciendo variar la velocidad de enfriamiento (desorden estructural) y agregando una energía aleatoria al Hamiltoniano *tight-binding* usado aquí (desorden químico). Para el análisis estructural se utilizará la función correlación de pares (FCP) y la técnica de análisis de pares, que han sido ampliamente usadas para realizar este tipo de estudios [Chen 04, Tian 08, Honeycutt 87, Stillinger 82, Baletto 02]. Por otro lado, para el análisis de las propiedades electrónicas de las nanopartículas, se calculará la densidad de estados electrónicos, la razón de participación y la distribución de separación de niveles.

El trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se desarrolla una teoría breve sobre las nanopartículas metálicas poniendo énfasis en las nanopartículas de plata. En el capítulo 3 se discutirá las cantidades físicas que se están tomando en cuenta para estudiar la estructura atómica y electrónica de las nanopartículas. En el capítulo 4 se explicará con más detalles todo lo relacionado a la estadística de separación de niveles electrónicos, principalmente se discutirá más sobre la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos y su aplicación al estudio de sistemas unidimensionales y bidimensionales conocidos. En los capítulos 5 y 6 se discutirán los resultados obtenidos para los diferentes tipos de desorden (estructural y químico) introducidos a las nanopartículas de plata utilizadas en este trabajo. Finalmente, las conclusiones y perspectivas del trabajo son dadas en el capítulo 7.

Capítulo 2

Nanopartículas metálicas: Nanopartículas de plata

En el presente capítulo se presentará una breve descripción sobre las nanopartículas metálicas, como por ejemplo, la relación que existe entre estos materiales con la nanociencia y la nanotecnología, los métodos de obtención de nanopartículas, y además, se mostrará como afecta el tamaño y la geometría de estos materiales a algunas de sus propiedades físicas.

2.1. Nanociencia, nanotecnología y nanopartículas

Es bien conocido que en las últimas década se ha podido observar un explosivo desarrollo de un nuevo campo, ahora conocido como nanociencia. Este campo se extiende a la física, química e ingeniería abarcando un gran número de temas, los cuales varían desde temas de estudio fundamental hasta aplicaciones tecnológicas (en el último caso, la palabra nanotecnología es frecuentemente utilizada). El propósito de la nanociencia y la nanotecnología es entender, controlar, y manipular materiales de unos pocos nanómetros en tamaño (es decir, 1-100 nm). Estos materiales (o nano-materiales) son sistemas intermedios entre átomos, moléculas simples y materiales macroscópicos (conocidos como *bulk*). Dentro de las tecnologías que últimamente han tenido mayor impacto en la sociedad tenemos a los nanorobots (ver figura 2.1a), los cuales son máquinas moleculares de reparación que tienen la capacidad de actuar sobre el ADN, modificar proteínas o incluso destruir células completas (en el caso de tumores). Algunas tecnologías que se tiene y se espera obtener con un mayor estudio de los nanomateriales son: los celulares a escala nano, la creación de computadoras cuánticas, pantallas hechas con nanotubos de carbono, etc [Web site 1]. Es interesante indicar que también se están realizando aplicaciones extras con estos nanomateriales para la mejora del equipamiento militar y la construcción de edificios.

Dentro de la gran cantidad de nano-materiales que existen en el mundo, las nanopartículas ocupan un lugar muy importante, puesto que ellos son los bloques de construcción de la nanociencia [Baletto 05]. Las nanopartículas son agregados de átomos de tamaño nanométrico, que contienen un número de partículas que varían desde ~ 10 a 10^6 . Las nanopartículas no tienen tamaño,

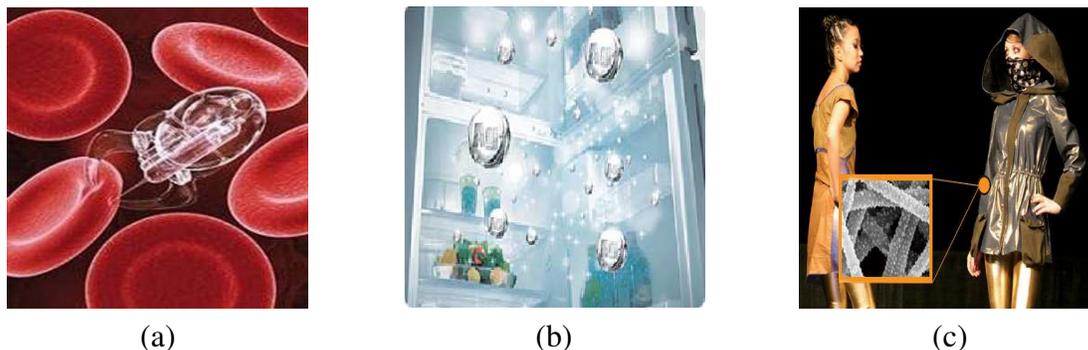


Figura 2.1: (a) Nanorobots. Aplicaciones de nanopartículas de plata en (b) electrodomésticos y (c) industria textil.

estructura y composición fija, y pueden estar unidas por una variedad de interacciones. Por ejemplo, pueden ser homogéneas, esto es, compuestos de un solo tipo de átomo, o heterogéneas, es decir, compuestos por más de un tipo de átomo. Además, también pueden ser neutros o cargadas [Baletto 03]. Debido a su pequeño tamaño, las propiedades de las nanopartículas, en general, son diferentes de su fase macroscópica correspondiente. En particular, las nanopartículas pueden presentar propiedades que varían dramáticamente con el tamaño, abriendo así la posibilidad de controlar estas propiedades manipulando precisamente su proceso de formación; esto conlleva a una gran variedad de potenciales aplicaciones tecnológicas [Eberhardt 02]. Este es el motivo principal por el cual la mayoría de científicos han puesto su interés en la investigación de estos materiales, lo que trajo como consecuencia un aumento del número de técnicas experimentales y métodos teóricos para la preparación y estudio de las nanopartículas. Algunos de estos métodos de preparación de nanopartículas serán discutidos brevemente en la siguiente sección.

Este trabajo estará enfocado en el estudio de nanopartículas metálicas¹, en particular, se estudiará nanopartículas de plata, las cuales en la actualidad están siendo usadas en una gran variedad de campos, como por ejemplo:

- **Electrodomésticos.-** Prolonga la conservación de los alimentos (refrigeradora, ver figura 2.1b) y elimina las bacterias (lavadora).
- **Industria textil.-** Ropa que repele bacterias, virus y contaminación (ver figura 2.1c)
- **Energía solar.-** Aumenta en un 12 % la energía eléctrica generada por los paneles solares.
- **Medicina.-** Impide la angiogénesis [Gurunathan 09].
- **Tratamiento de agua.-** Filtro que elimina de 98 a 100 % de contaminantes bacteriológicos.

¹Los clusters metálicos presentan fuerzas interatómicas que no son simples, debido a que el efecto de muchos cuerpos llega a ser importante en - por ejemplo- la cohesión metálica. Además es conocido que la fuerza de los enlaces en este tipo de clusters varía de moderado (0.5 eV/at) a fuerte (3 eV/at) [Alonso 05].

Por estas y otras aplicaciones no mencionadas aquí, las nanopartículas de plata han sido objeto de diversos estudios en los últimos años, tanto en la parte experimental [Lue 01, Balan 07, Siwach 08, Mahapatra 07] como en la teórica [Tian 08, Qi 08, Tian 09, Lobato 09]. Todos estos estudios se han realizado con la finalidad de tener un mayor conocimiento de este material, lo cual posiblemente conlleve a una mejora o a nuevas aplicaciones tecnológicas.

2.2. Métodos de preparación de nanopartículas

Con el transcurso de los años se han estado desarrollando una gran variedad de métodos para obtener nanopartículas metálicas. Dentro de estos métodos existen dos tipos bien definidos: por un lado están los métodos experimentales, con los cuales se busca formar nanopartículas de diferentes diámetros y que sean bien definidos², y por el otro lado, se encuentran los métodos teóricos, con los cuales podemos obtener una información más detallada sobre las nanopartículas obtenidas experimentalmente. En esta sección se desarrollarán, de una manera breve, algunos de los métodos experimentales y teóricos empleados para la obtención de nanopartículas metálicas, en particular se mostrarán los métodos que se han utilizado para la obtención de nanopartículas de plata y que además han sido publicados en algunas revistas científicas, pero es necesario recalcar que estos métodos también son efectivos para formar nanopartículas de otro material haciendo los cambios respectivos.

2.2.1. Métodos experimentales

En la actualidad existe una gran variedad de métodos experimentales para la preparación de nanopartículas metálicas. Estos métodos se han estado mejorando con el fin de optimizar este proceso y, en consecuencia, poder manipular las propiedades de las nanopartículas, lo cual nos llevará a nuevas aplicaciones tecnológicas. A continuación se mostrará algunos de los métodos ampliamente estudiados por la comunidad científica dentro de ésta línea de investigación. Estos métodos son:

Método Sol-Gel

El método Sol-Gel es una herramienta experimental utilizada en la ciencia de materiales, para el desarrollo de nuevo materiales con aplicaciones tecnológicas importantes. Este procedimiento químico consiste en transformar una solución, que contiene un ión metálico, en una gelatina o un precipitado, mediante reacciones químicas en condiciones sencillas (presión y temperatura ambiente). La ventaja principal de este método sobre los otros es que puede producir materiales con alta pureza sin un gasto elevado de energía. Otra de las ventajas de este método es que los materiales se pueden diseñar desde el principio, basándose en las características deseadas del material final. Así, es posible obtener materiales porosos o densos (no porosos), sólidos cristalinos, amorfos, brillantes u opacos, etc. Ya que se trabaja inicialmente con soluciones, el producto se puede moldear, dándole tantas formas y usos como la imaginación y las necesidades lo requieran.

²Dependiendo del método experimental que se use, estará restringido el tamaño promedio de la nanopartícula.

Empleando el método Sol-Gel se han obtenido películas, membranas (películas porosas), fibras, monolitos (sólidos), polvos, nanopartículas, etc. Por ejemplo, Lue *et. al.* [Lue 01] usaron este método para producir nanopartículas de plata. Ellos mezclaron la solución $AgNO_3$ con tetraethylorthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS), etanol y agua, y luego echaron unas pocas gotas de HNO_3 , el cual cumplía una función similar a la de un catalizador. Después la solución mezclada fue dispersada y secada. De ahí, los geles secos fueron reducidos a una temperatura de $400\text{ }^{\circ}C$ por 30 min en una atmósfera de gas de hidrógeno. Así se obtuvieron partículas de plata con un tamaño alrededor de 5-10 nm, con un perfil de distribución de tamaño en la forma de distribución lognormal. Para más detalles sobre la preparación de nanopartículas de plata mediante el método sol-gel ver la ref. [Ma 96].

Método de irradiación de electrones

Este es uno de los últimos métodos que ha sido desarrollado para formar materiales. Una de las primeras publicaciones donde se ha utilizado este método para formar nanopartículas fue desarrollada por Mahapatra *et. al.* [Mahapatra 07]. A continuación se explicará de manera breve los pasos que se siguen en ésta técnica para la obtención de nanopartículas de plata:

- Primero se tiene que disolver polvo puro de $AgNO_3 \sim 170$ mg en 100 ml de agua destilada, luego se pasa a mezclar con una solución acuosa de alcohol polivinílico (PVA).
- Expandir unas pocas gotas de la solución PVA- $AgNO_3$ sobre cinco platos de cuarzo y cuatro platos de silicio, cada uno de dimensiones $\sim 15mm \times 15mm \times 0,5mm$, formando delgadas capas de un grosor de $\sim 10\mu m$.
- Fijar una capa de plata sobre la copa de Faraday montada dentro de la cámara del sistema de irradiación de electrones³ antes de empezar con la irradiación de electrones.
- Cerrar los bordes, hacer las conexiones eléctricas y evacuar la cámara a una presión de $\sim 10^{-6}$ mbar.
- Irradiar la capa con el haz de electrones (diámetro del haz ~ 15 mm y energía 5 keV). Durante la irradiación, la corriente del haz fue considerada constante en 100 nA.
- Apagar el haz de electrones tan pronto como la capa reciba un flujo de electrones de $\sim 10^{15}$ ecm^{-2} .
- Llevar la presión de la cámara a condiciones atmosféricas y mover la capa irradiada de electrones de la cámara.

De esa manera Mahapatra *et. al.* obtuvieron nanopartículas de plata con un tamaño que varía dentro del rango de 150 a 40 nm.

³Para mayores detalles del arreglo experimental para esta técnica ver la ref. [Mahapatra 07, Mahapatra 05].

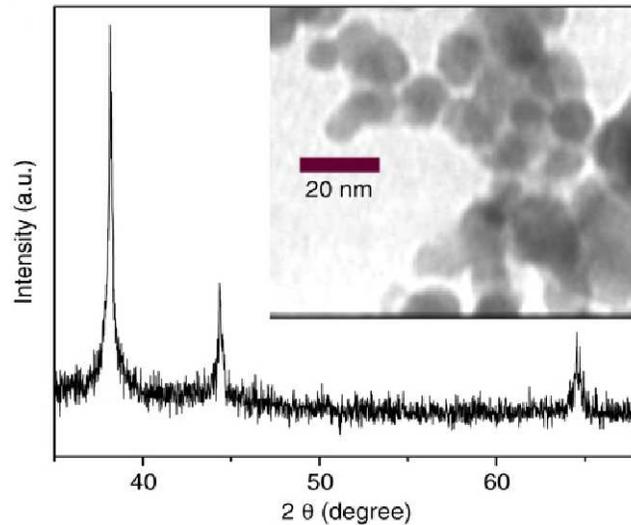


Figura 2.2: Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de plata preparadas mediante la técnica de alambre electro-explosivo; dentro de ésta se muestra la imagen TEM correspondiente. Figura tomada de [Siwach 08].

Alambre electro-explosivo (*electro-exploding wire, EEW*)

Otra nueva técnica que se ha implementando para formar nanopartículas es el alambre electro-explosivo. Esta técnica, consiste en hacer explotar un alambre delgado de plata sobre un plato delgado de plata, haciendo pasar una densidad de corriente por un período de tiempo. El proceso para la obtención de nanopartículas mediante la técnica del alambre electro-explosivo es como sigue: primero, un flujo de corriente a través del sistema plato-hilo de plata hace calentar el punto de contacto hasta que se logra la fundición. Luego, el metal de plata fundido en el punto de contacto es calentado por el continuo incremento de la densidad de corriente debido al incremento de la resistencia, con lo cual se obtiene la evaporación del metal de plata y subsecuentemente la formación del plasma. El plasma formado es contenido por el campo magnético auto-inducido. Cuando la presión de vapor del plasma sobrepasa el campo magnético auto-inducido, la explosión ocurre y productos de plasma son dispersados en el medio, lo cual conduce a la formación de nanopartículas de plata. Las nanopartículas de plata son así sintetizadas por fragmentación del metal de plata patrón en un medio de agua. Además, se tiene que las nanopartículas sintetizadas mediante esta técnica no presentan impurezas, debido a que no se ha usado elementos químicos en la síntesis de nanopartículas. P. Siwach y P. Sen utilizaron esta técnica para obtener nanopartículas de plata [Siwach 08] y obtuvieron nanopartículas de forma esférica, con un tamaño promedio de ~ 10 nm. En la figura 2.2 se muestra el patrón de difracción de rayos X que obtuvieron y dentro de ésta figura se muestra la imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM), donde se puede observar la forma esférica de las nanopartículas de plata. Además, las posiciones de los picos de difracción coinciden con los correspondientes al bulk de plata en la fase cúbica de cara centrada.

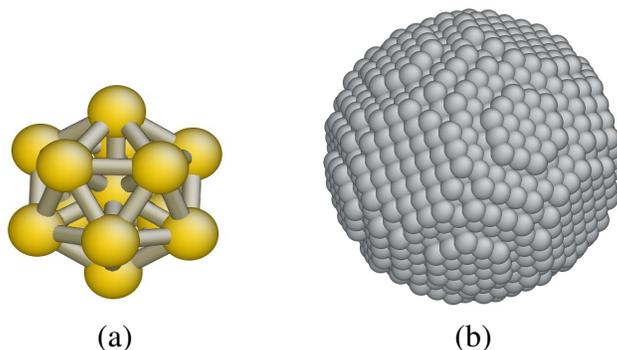


Figura 2.3: Nanopartículas de (a) Cu con 13 átomos y (b) Ag con 2869 átomos que fueron simuladas mediante el método de dinámica molecular.

2.2.2. Métodos teóricos

Como hemos podido observar, el tamaño de las nanopartículas depende del método experimental que se utilice y, además, no se ha podido llegar a realizar estudios experimentales a escala atómica. Para dar solución a este problema de escala, se desarrollaron una serie de métodos teóricos con los cuales se puede simular una gran variedad de propiedades de materiales a diferentes escalas⁴, incluyendo la escala atómica. En consecuencia, en la actualidad se tiene que el uso de técnicas de simulación por computadoras está comenzando a ser cada vez más importante en el entendimiento del comportamiento microscópico de materiales. Con la sofisticación de los métodos de simulación atómica y el incremento de poder computacional, se puede desarrollar una mejor descripción de las interacciones interatómicas en materiales cristalinos, y así se logra tener una mejor certeza de las propiedades de los materiales. Algunos de estos métodos teóricos utilizados para simulación atómica son el método Monte Carlo (MC) y Dinámica Molecular (DM), los cuales presentan enfoques radicalmente opuestos. Mientras que MC, considerado como un proceso estocástico, provee información tal como el coeficiente de difusión o el factor de correlación, DM, considerado como un proceso determinista, caracteriza el comportamiento total y físico del sistema [Soule 01]. Estos dos métodos han sido ampliamente usados en el estudio de nanopartículas, y a continuación se discutirá de forma general sobre ellos.

Dinámica Molecular

La simulación con el método de dinámica molecular (DM) es un método para calcular las propiedades de transporte y equilibrio de un sistema clásico de muchos cuerpos. En este contexto, la palabra clásico significa que el movimiento de cada átomo i en un sistema constituido por N átomos obedece las leyes de la mecánica clásica, y sobre todo la 2da. ley de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (2.1)$$

Aquí, m_i es la masa del átomo “ i ”, $\vec{a}_i = d^2\vec{r}_i/dt^2$ su aceleración, y \vec{F}_i la fuerza actuando sobre éste, debido a las interacciones con los otros átomos. Ésta es una excelente aproximación para

⁴El tamaño del sistema y la certeza de las propiedades dependerá del poder de computación con el que se cuente.

un amplio rango de materiales. Sólo cuando consideramos movimiento traslacional o rotacional de átomos ligeros o moléculas (He , H_2 , D_2) o movimiento vibracional con una frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$ deberíamos preocuparnos de los efectos cuánticos [Frenkel 02]. Como fue mencionado antes, a la simulación por dinámica molecular se le considera un método determinista ya que, dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la subsecuente evolución en el tiempo queda en principio determinada completamente [Ercolessi 97]. Para medir una cantidad observable en una simulación por dinámica molecular, primero se tiene que ser hábil de expresar este observable como una función de la posición y el momento de las partículas del sistema.

Como dato histórico, se tiene que este método fue primero utilizado para un sistema de esferas duras, por Alder y Wainwright en 1957. En este caso, las partículas se mueven a velocidad constante entre colisiones perfectamente elásticas y era posible resolver el problema dinámico sin hacer ninguna aproximación, dentro de los límites impuestos por la precisión de las máquinas. Unos años después, un afortunado intento fue desarrollado para resolver las ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas Lennard-Jones. Aquí, fue necesario hacer la aproximación paso-por-paso, puesto que las fuerzas cambian continuamente con el movimiento de las partículas. Con el pasar de los años, se desarrolló rápidamente la simulación por computadoras y se comenzó a estudiar líquidos con simulación por dinámica molecular, siendo el agua el más interesante y difícil líquido a estudiar [Allen 87]. En las últimas dos décadas, se han incrementado las áreas donde la simulación por dinámica molecular ha dado o podría dar contribuciones importantes. Algunas de ellas son: líquidos, defectos, fracturas, superficies, fricción, nanopartículas, biomoléculas, propiedades electrónicas, y dinámica de sistemas. En particular, los estudios de nanopartículas metálicas usando simulación dinámica molecular ha estado en un constante incremento [Zhang 09, Zhang 08, Liu 08]. Un caso especial son las nanopartículas de plata que han sido estudiadas en una gran variedad de situaciones; por ejemplo, en estabilidad [Qi 06, Erkoç 99a] y enfriamiento [Tian 08, Qi 08, Tian 09, Lobato 09]. En la figura 2.3a y 2.3b se muestran nanopartículas de cobre (con 13 átomos) y plata (con 2869 átomos) respectivamente, las cuales han sido simuladas mediante dinámica molecular.

Para desarrollar una simulación de dinámica molecular estándar, los pasos a seguir son los siguientes:

1. Introducir la información general del sistema, tal como el número de átomos, el tipo de átomo, masa y cómo son las interacciones atómicas. Esta última información es de vital importancia, ya que el realismo y precisión de los resultados que se obtendrán de la simulación va a depender de cómo es el potencial de interacción entre los átomos. Existen varios tipos de potencial que son usados para investigar nanopartículas metálicas, por ejemplo, el más conocido y estudiado es el potencial del método del átomo incrustado (EAM) [Johnson 89]; por mencionar otros, tenemos potenciales de pares, potencial de Si de Stillinger-Weber, potencial de Si-C de Tersoff, entre otros. En el presente trabajo se utilizó un potencial semi-empírico basado en la aproximación del segundo momento del esquema *tight-binding* desarrollado por Cleri y Rosato [Cleri 93]⁵.
2. Especificar la configuración inicial del sistema, esto incluye las posiciones de los átomos

⁵Este potencial es explicado con mayores detalles en el apéndice B.

y sus velocidades en el tiempo $t = 0$. Las posiciones iniciales son obviamente definidas dependiendo de la estructura cristalográfica del material que se está estudiando. Las velocidades iniciales son establecidas como una función de la temperatura inicial dada. Es más, usando una aproximación termodinámica estadística, las velocidades pueden ser calculadas para una temperatura dada usando la distribución de Maxwell-Boltzmann.

3. Definir un paso de tiempo Δt , el cual corresponde a la variable de integración. Este valor tiene que ser bajo comparado a las altas frecuencias de movimiento de las partículas para poder integrar con precisión las ecuaciones de movimiento, pero tan grande como sea posible para incrementar el tiempo de las corridas. Este paso de tiempo mayormente se encuentra en unidades de los femtosegundos ($10^{-15} s$).

4. Calcular las fuerzas aplicadas a los átomos en $t = 0$. Las fuerzas son obtenidas mediante los gradientes del potencial con respecto a los desplazamientos atómicos:

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2)$$

5. Calcular las posiciones, fuerzas y velocidades en el tiempo $t = t + \Delta t$. Esto se logra mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton (2.1), usando la información obtenida en los pasos previos. Los algoritmos de integración más populares para realizar simulación por dinámica molecular son el algoritmo de Verlet y el algoritmo predictor-corrector de Gear. Para más detalles sobre algoritmos de integración revisar [Allen 87].
6. Guardar las posiciones y velocidades en cada paso de tiempo Δt si es que se desea hacer un estudio de la evolución del sistema durante el proceso de simulación.
7. Repetir el proceso hasta que el número de iteraciones escogido es alcanzado.
8. Calcular y analizar las propiedades físicas deseadas que se puedan obtener con esta información, como por ejemplo, funciones de distribución radial, coeficientes de difusión, movimientos vibracionales, etc.

En la figura 2.4 se muestra el diagrama de flujo del proceso descrito anteriormente.

Método Monte Carlo

El método Monte Carlo fue desarrollado por Von Neumann, Ulam, y Metropolis en el final de la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en materiales fisionables. El método se llamó así en referencia al Casino de Montecarlo (Principado de Mónaco) por ser "la capital del juego de azar", ya que en este casino la ruleta era un generador simple de números aleatorios, y para realizar cálculos con este método es necesario el uso extensivo de números aleatorios. Este es el motivo por el cual el método Monte Carlo es conocido como un proceso estocástico, como fue mencionado anteriormente [Haile 92]. Existen muchos tipos de método Monte Carlo (MC), los cuales son construidos por un algoritmo de generación de números

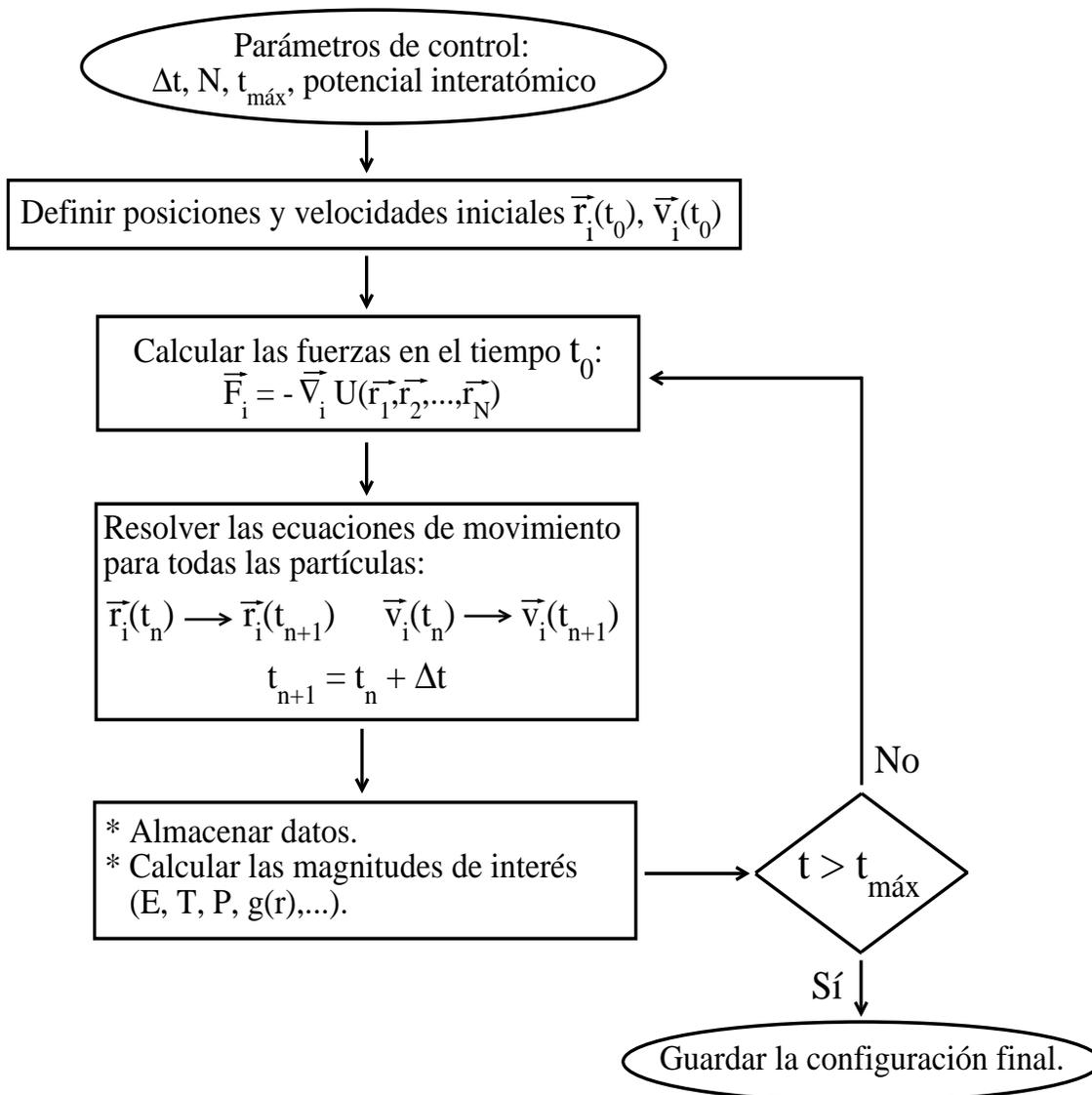


Figura 2.4: Diagrama de flujo para realizar una simulación de dinámica molecular.

aleatorios específico. En este contexto, una simulación MC es una en la cual la localización, orientación, y tal vez geometría, de un conjunto de partículas pueden ser escogidas de acuerdo a una distribución estadística. Por ejemplo, se podrían examinar todas las posibles configuraciones atómicas de un conjunto de partículas haciendo variar las posiciones de cada una de ellas aleatoriamente. Los pasos para realizar una simulación Monte Carlo son los siguientes:

1. Escoger un conjunto inicial de posiciones atómicas.
2. Calcular la energía para el sistema.
3. Escoger aleatoriamente un movimiento de prueba para el sistema. Esto podría ser moviendo todos los átomos, pero mayormente esto implica mover un átomo o molécula por razones de eficiencia.
4. Calcular la energía del sistema en la nueva configuración.
5. Decidir si aceptas la nueva configuración. Existe un criterio de aceptación basado en las energías viejas y nuevas, el cual asegura que los resultados reproduzcan una distribución de Boltzmann.
6. Iterar pasos 3 a 5 hasta que el sistema se encuentre equilibrado.
7. Continuar iterando y coleccionar datos para calcular la propiedad deseada. El valor esperado de cualquier propiedad es su valor promedio (suma dividido por el valor de iteraciones sumadas). Esto es correcto siempre y cuando el criterio de aceptación en el paso 5, aseguró que la probabilidad de una configuración de ser aceptada es igual a la probabilidad de que sea incluido en una distribución de Boltzmann.

Existen unas pocas variaciones sobre este procedimiento en los cuales se reducen el número de iteraciones requeridos para obtener la precisión de resultados. Ellos involucran cambios en los detalles de como son ejecutados los pasos 3 y 5. Para más información ver el libro de Allen y Tildesly [Allen 87]. Es necesario hacer recalcar que las simulaciones Monte Carlo requieren menos tiempo de computadora para ejecutar cada iteración que una simulación dinámica molecular sobre el mismo sistema. Sin embargo, las simulaciones Monte Carlo son mas limitadas, ya que ellas no pueden producir información dependiente del tiempo, tal como coeficientes de difusión o viscosidad. Por otro lado, se tiene que con el método Monte Carlo se ha estudiado la estabilidad estructural y energética de *cluster* metálicos [Erkoc 99b, Hsing 09], similar a lo que se realiza con simulación por Dinámica Molecular.

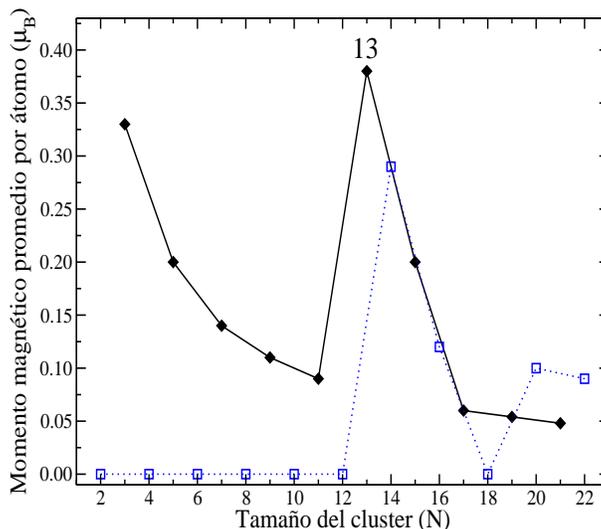


Figura 2.5: Variación del momento magnético promedio por átomo con la cantidad de átomos de los *clusters* de plata. Datos tomados de [Pereiro 07].

2.3. Propiedades físicas

En la sección anterior vimos que existen diversos métodos para obtener nanopartículas. Con estos métodos nosotros podemos manipular las características de las nanopartículas, como el tamaño, que es la que tiene más importancia ya que es bien conocido que la reducción de tamaño de materiales trae como consecuencia la modificación de sus propiedades físicas. Por tal motivo, en esta sección se mostrarán ejemplos donde se ha encontrado la dependencia de algunas propiedades físicas sobre el tamaño de la nanopartícula:

■ Propiedades eléctricas

Es bien conocido que los materiales metálicos nobles en fase *bulk* como la plata, el oro y el cobre son buenos conductores de corriente eléctrica. En estos materiales, a escala macroscópica, existen las bandas de energías⁶, las cuales hacen posible la conducción de electrones. Aquí nace la siguiente pregunta: ¿Cómo será el comportamiento electrónico de estos metales a escalas nanométricas? ¿Existirán bandas a esa escala? La mayoría de investigadores dentro de ésta área de estudio han encontrado que *clusters* metálicos presentan niveles discretos de energía, determinados por su tamaño y geometría. Pero en el límite de *clusters* muy grandes, la diferencia de energía entre los niveles discretos llega a ser despreciable y la banda discreta puede ser con toda seguridad aproximada a una banda continua, como en el *bulk* [Eberhardt 02]. Una cantidad física que ayuda a entender mejor esta situación es la densidad de estados electrónicos, la cual se puede calcular experimentalmente mediante Espectroscopía de Fotoemisión y será discutida con mayor detalle en el siguiente capítulo.

⁶Se les llama bandas de energía a un conjunto de niveles donde la separación entre los niveles energéticos se hace muy pequeña.

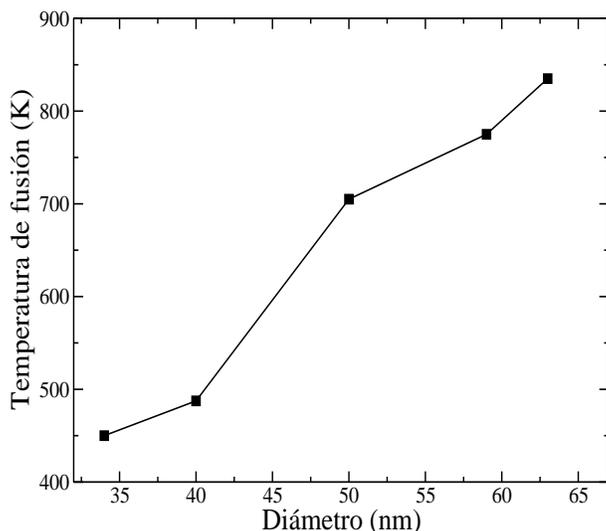


Figura 2.6: Variación de la temperatura de fusión con el diámetro promedio de nanopartículas de cobre incrustadas en una matriz de silicio. Datos tomados de [Yeshchenko 07].

■ Propiedades magnéticas

Es bien conocido que algunos metales no son magnéticos, por ejemplo la plata en fase *bulk* es diamagnética. Pero recientemente un estudio teórico de clusters de Ag usando teoría densidad funcional [Pereiro 07], ha encontrado que los átomos de este material pueden ser magnéticos cuando son agrupados en clusters (ver figura 2.5). Además, obtuvieron que el cluster Ag_{13} con simetría icosaédrica⁷ tiene el más alto momento magnético por átomo entre los clusters que se estudiaron. Un caso parecido ha sido comprobado, tanto teóricamente como experimentalmente, en el cluster de Al con 13 átomos, el cual es magnético a pesar de que el *bulk* de aluminio no muestra un comportamiento magnético [Eberhardt 02]. Como vemos la simetría del cluster y el número de coordinación reducido para pequeños clusters son factores fundamentales para este fenómeno.

■ Propiedades ópticas

Metales como el oro ó la plata, cuando su tamaño es muy pequeño, presentan peculiaridades. Por ejemplo, en una nano-partícula de Au los electrones pueden moverse libremente debido a que están deslocalizados [Eberhardt 02], pero bajo ciertas condiciones se pueden producir oscilaciones colectivas de estos. Estas oscilaciones colectivas de electrones se denominan plasmón y su existencia da lugar al efecto de coloración en las nano-partículas. Este color dependerá de la naturaleza del metal, del tamaño, morfología de la partícula y de su concentración [Krutyakov 08].

■ Propiedades termodinámicas

El fenómeno más conocido en ésta área de investigación es la disminución de la temperatu-

⁷Esta simetría es prohibida por la cristalografía clásica ya que con una estructura de este tipo no se puede teselar todo el espacio. La configuración atómica de este cluster es similar a la que se muestra en la figura 2.3a.

ra de fusión con la disminución del tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo, Yeshchenko *et. al.* [Yeshchenko 07] encontraron este fenómeno en nanopartículas de cobre incrustadas en una matriz de silicio. Los valores que ellos obtuvieron se muestran en la figura 2.6, donde se observa claramente que las nanopartículas presentan una temperatura de fusión menor a la del *bulk* cobre, la cual es de 1357.5 K.

Capítulo 3

Conceptos básicos

En el capítulo anterior se dio a conocer por qué es importante estudiar las nanopartículas metálicas y cómo se puede manipular sus características para obtener las propiedades deseadas. En particular, se discutió sobre las nanopartículas de plata, las cuales serán estudiadas teóricamente en el presente trabajo. Con el fin de lograr este objetivo, el presente capítulo estará enfocado en dar a conocer brevemente algunas de las “herramientas” que se utilizan en la actualidad, y que se usarán en este estudio, para conocer la estructura atómica y electrónica de las nanopartículas.

3.1. Estructura atómica

Como se mostró en el capítulo 2 las diferentes propiedades físicas de las nanopartículas metálicas dependen considerablemente de su estructura y tamaño, esto se debe a que las nanopartículas no presentan una estructura atómica bien definida como si la tienen sus correspondientes contrapartes macroscópicas. Además, en el estudio de nanopartículas se ha encontrado que la estructura atómica varía conforme aumenta el tamaño [Reinhard 97]. Este es el motivo principal por el cual se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones que tratan de tener un mayor conocimiento de la estructura atómica de nanopartículas; en el caso particular de las investigaciones teóricas se han utilizado “herramientas” como - por ejemplo - la curva calorífica, la técnica de análisis de pares y la función de distribución de pares¹, las cuales serán detalladas a continuación.

3.1.1. La curva calorífica

La curva calorífica es la dependencia de la energía total del sistema (también llamada energía interna) con la temperatura, $E(T)$. Esta función es una herramienta importante para tener conocimiento de cuando ocurren las transiciones de fase, lo cual implica un salto de $E(T)$, si la transición es de primer orden, o en la derivada de $E(T)$ si corresponde a una transición de orden mayor [Ercolessi 97]. Las transiciones más comunes de primer orden que se pueden observar

¹En algunos textos esta función es conocida como la Función de Distribución Radial.

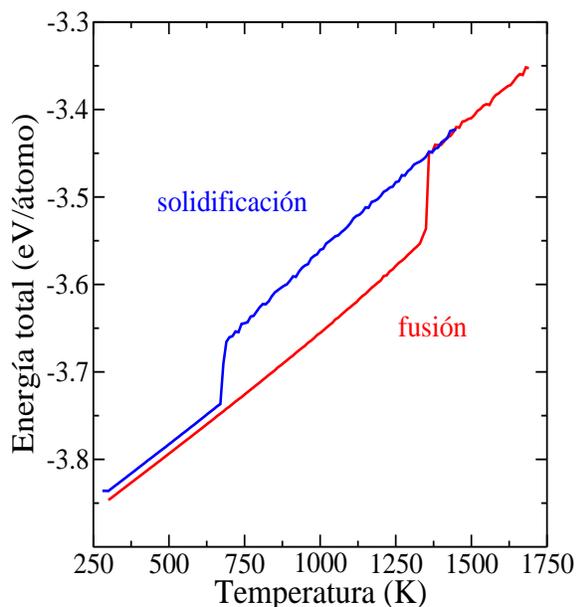


Figura 3.1: Curvas caloríficas para los procesos de fusión (color rojo) y solidificación (color azul) de un *bulk* de oro con 864 partículas.

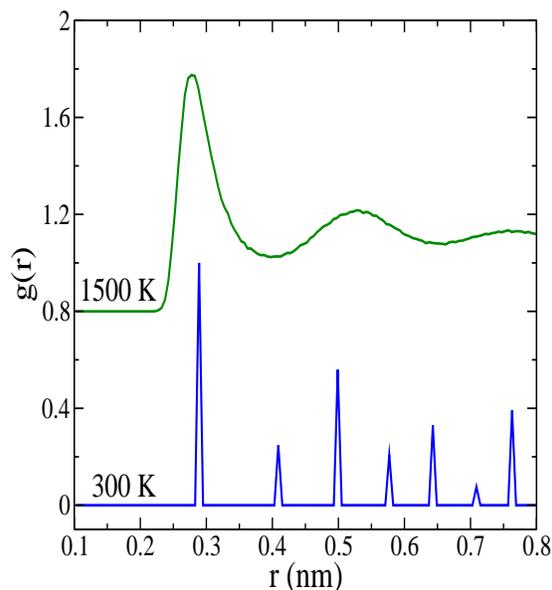


Figura 3.2: Función de distribución de pares para un *bulk* de oro con 864 partículas, en estado líquido a 1600 K (color verde) y sólido a 300 K (color azul).

fácilmente mediante simulación son la fusión y la solidificación. En el caso particular de la fusión, el salto que se observa en la curva calorífica corresponde al calor latente de fusión. Esto usualmente ocurre a una temperatura un poco más alta que la temperatura de fusión del modelo, debido a que se necesita esperar la aparición de una semilla de la fase líquida por fluctuaciones espontáneas. Sólo cuando la semilla líquida contiene unos pocos átomos, la fase líquida puede comenzar a crecer a expensas de la fase sólida. Un proceso similar es llevado a cabo en la solidificación de un material. Por ejemplo, en la figura 3.1 se muestra las curvas caloríficas para la fusión y solidificación de un *bulk* de oro con 864 átomos² (simulado por dinámica molecular), en esta figura se puede observar claramente que la temperatura de fusión y cristalización no coinciden como sí sucede en su contraparte macroscópica.

3.1.2. Función de distribución de pares

La Función de Distribución de Pares (FDP) fue originalmente utilizada en el estudio de sistemas en estado líquido, los cuales están caracterizados por la ausencia de cualquier estructura permanente. Sin embargo, en estos sistemas existen correlaciones estructurales bien definidas que pueden ser medidas experimentalmente para proveer detalles importantes acerca de su orga-

²A este sistema con poca cantidad de átomos se le llama *bulk* ya que en el proceso de simulación ha estado sometido a condiciones de fronteras periódicas.

nización molecular promedio. La expresión de la función distribución de pares general es:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N_m(N_m - 1) \int e^{-U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m})/T} d\vec{r}_3 \dots \vec{r}_{N_m}}{\rho^2 \int e^{-U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m})/T} d\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m}}, \quad (3.1)$$

donde la integral en el denominador es la función partición (con $k_B = 1$), y la integral del numerador difiere con respecto al numerador sólo en que \vec{r}_1 y \vec{r}_2 son excluidos de la integración. En el caso de sistemas espacialmente homogéneos³, sólo la separación relativa es significativa, lo cual nos lleva a una suma sobre pares de átomos,

$$g(\vec{r}) = \frac{2V}{N_m^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}), \right\rangle \quad (3.2)$$

y si el sistema, además, es isotrópico la función puede ser promediada sobre ángulos sin perder información. El resultado (ecuación (3.2)) es la función de distribución de pares $g(r)$ (FDP), una función que describe la organización local esféricamente promediada alrededor de cualquier átomo dado; $g(r)$ juega un rol central en la física del estado líquido y en todas las funciones que dependen sobre la separación de pares, así como la energía potencial y presión, las cuales pueden ser expresadas en términos de integrales donde interviene $g(r)$ [Rapaport 95]. Además, se tiene que la función de distribución de pares está relacionada al factor de estructura $S(\vec{k})$ ⁴, el cual es medible experimentalmente; ésta relación se da mediante la transformada de Fourier. El resultado general, cuando no se asume isotropía, es

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int g(r) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (3.3)$$

y para líquidos isotrópicos esto se simplifica a

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr. \quad (3.4)$$

La ecuación (3.4) nos da como resultado una importante unión entre los cálculos teóricos y los datos experimentales. Por otro lado, tenemos que de la definición de $g(r)$ en ec. (3.2), es evidente que la FDP puede ser medida usando un histograma de separaciones de pares discretizados⁵. Si h_n es el número de pares de átomos (i, j) para el cual

$$(n - 1)\Delta r \leq r_{i,j} \leq n\Delta r, \quad (3.5)$$

entonces, asumiendo que Δr es suficientemente pequeño, tenemos el siguiente resultado

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{2\pi N_m^2 r_m^2 \Delta r}, \quad (3.6)$$

³Presentan las mismas propiedades en todas las partes del sistema.

⁴ $S(\vec{k})$ es una cantidad importante en la interpretación de las mediciones de dispersión de rayos X.

⁵Esto se debe a la función delta.

donde

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) \Delta r. \quad (3.7)$$

Si las mediciones de FDP se extiende a un rango máximo r_e , el número de histogramas es $r_e/\Delta r$. Utilizando esta función para el estudio estructural de materiales, se encontró que la FDP correspondiente a estructuras cristalinas exhibe picos agudos, los cuales dependen del tipo de estructura. Por otro lado, también es conocido que en la FDP de estructuras amorfas, estos picos agudos desaparecen, excepto el primero de ellos. La presencia de este pico, el cual es similar al de las estructuras cristalinas, es debido al orden local que presentan las estructuras amorfas [Qi 08]. Un ejemplo de lo mencionado anteriormente se muestra en la figura 3.2, donde se tiene la FDP para una estructura cristalina tipo fcc, conteniendo 864 partículas en estado líquido a 1500 K (color verde) y sólido a 300 K (color azul). En esta figura se puede observar que la posición del primer pico de la FDP correspondiente a la estructura fcc en estado sólido, es la distancia de los primeros vecinos, ya que para el oro esta distancia es $\sqrt{2}a_0/2 = 0,288 \text{ nm}$ siendo $a_0 = 0,408 \text{ nm}$ el parámetro de red [Ashcroft 76].

3.1.3. Técnica de análisis de pares

La curva calorífica $E(T)$ y la FDP $g(r)$ sólo proveen la información estadística sobre la estructura de un sistema. Para monitorear la estructura local en el sistema, se tiene que emplear una técnica de análisis de pares. Esta técnica fue usada por primera vez por Blaisten-Farojas, pero fue generalizada por Honeycutt y Andersen [Honeycutt 87], desde entonces ha sido ampliamente utilizada para analizar las estructuras de líquidos, amorfos, y cristales [Tian 08]. En esta técnica, los pares de átomos son clasificados por (i) si son o no vecinos cercanos ⁶, (ii) el número de vecinos cercanos que ellos tienen en común, y (iii) la cantidad de vecinos cercanos entre los vecinos compartidos. Para poder realizar un mejor estudio con esta técnica, primero se propuso una caracterización gráfica para representar los posibles tipos de pares de átomos. En un diagrama particular (ver figura 3.3), los círculos blancos representan los átomos en el par de interés (“par raíz”), mientras que los círculos negros representan los vecinos más cercanos que estos átomos tienen en común. Los átomos que son vecinos cercanos el uno del otro, determinados por la distancia de corte especificada, son conectados por líneas (“enlaces”). Nótese que dos círculos blancos aparecen en todos los diagramas de este tipo y que, por definición, cada círculo blanco está enlazado a cada círculo negro. En algunos diagramas se eliminan los círculos blancos del diagrama ya que su presencia es entendida. Debido a que ésta caracterización no es suficiente para poder distinguir todos los tipos de estructuras, se planteó nombrar a los digramas de dos formas: tipo I, si los átomos que conforman el par raíz están conectados directamente por un enlace, o tipo II, si no lo estan. Pero como esta nomenclatura es muy extensa se planteó una nomenclatura más compacta que caracteriza cada diagrama por una secuencia de cuatro índices enteros (i, j, k, l), que significan lo siguiente:

- **El primer entero** i , indica el tipo de diagrama y puede tomar el valor de 1 ó 2, dependiendo de si los átomos que comprenden el par raíz son vecinos cercanos o no lo son.

⁶Dos átomos son llamados vecinos cercanos si su separación está dentro de una distancia de corte especificada.

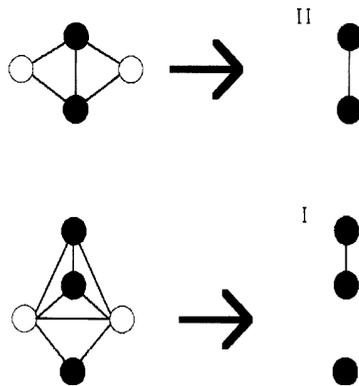


Figura 3.3: Caracterización gráfica para representar los posibles tipos de pares atómicos. Figura tomada de ref. [Honeycutt 87]

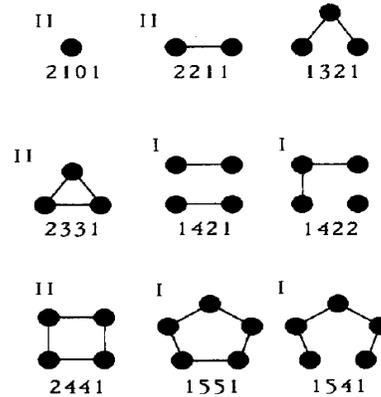


Figura 3.4: Pares de índices y sus respectivos diagramas. Figura tomada de ref. [Honeycutt 87]

- **El segundo entero j** , representa el número de vecinos cercanos compartidos por el par raíz.
- **El tercer entero k** , representa el número de enlaces entre los vecinos compartidos.
- **El cuarto entero l** , es usado para distinguir los pares cuyos tres índices primeros son idénticos.

Siguiendo esta nomenclatura se tiene que el par 1551 caracteriza a una estructura local tipo icosaédrica, la cual se presenta con mayor abundancia en sistemas líquidos y amorfos, mientras que los pares 1421 y 1422 representan las estructuras locales tipo fcc y hcp, respectivamente. Además, las estructuras icosaédrica y fcc con defectos están caracterizadas por los índices 1541 y 1431, respectivamente. Estos y otros índices de pares, con sus respectivos diagramas, son mostrados en la figura 3.4.

3.2. Estructura electrónica

El cálculo de la estructura electrónica de los sólidos ha sido un campo de investigación fértil desde los primeros días de la teoría cuántica, no sólo porque la estructura electrónica es una área de investigación importante, sino porque constituye, además, una información esencial para poder comprender las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y de transporte de los materiales. Durante el transcurso de los años, en el campo de la estructura electrónica ha habido grandes avances en teorías fundamentales y métodos computacionales. Por este motivo, en la actualidad es factible determinar una gran variedad de propiedades de los materiales directamente al desarrollar las ecuaciones fundamentales para los electrones y, además, se puede proveer nuevas visiones en problemas vitales de la física, química, y ciencia de materiales. Esta es una de las principales razones por la cual en las últimas décadas los cálculos de estructura electrónica están llegando a

ser herramientas importantes, usadas tanto por experimentalistas como por teóricos para entender las características esenciales de los materiales reales. Pero para obtener la información sobre las propiedades físicas de los materiales, se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger del sistema ⁷, que en la notación de Dirac⁸ está dada por:

$$H_{Total}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.8)$$

donde $|\Psi\rangle$ es el vector de estado correspondiente a los iones y electrones, y H_{Total} es el Hamiltoniano total del sistema, el cual contiene toda la información relevante de éste, y se expresa así:

$$H_{Total} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_I \frac{\vec{P}_I^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (3.9)$$

donde los dos primeros términos son la energía cinética de los electrones y el potencial de interacción entre electrones; el tercero y cuarto término son la energía cinética de los iones y el potencial de interacción entre ellos; y el último y más importante término es el potencial de interacción entre los electrones y los iones, el cual permite la formación del sólido [Grosso 00]. Al resolver la ecuación⁹ (3.8) obtendremos las autoenergías y las autofunciones del sistema, que nos servirán para calcular una gran variedad de cantidades físicas como por ejemplo la densidad de estados electrónicos, la razón de participación, la distribución de separación de niveles electrónicos, y la conductancia, etc. Estas cantidades serán de gran utilidad para entender cual será el comportamiento del electrón dentro del sistema. Sin embargo, intentar resolver esta ecuación analíticamente es muy complicado (casi imposible) ya que en H_{Total} intervienen $N(Z+1)$ partículas interactuantes (N iones y NZ electrones), donde N es del orden del número de Avogadro para los materiales reales ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$)¹⁰. Por tal motivo se han creado ciertas aproximaciones que permitan resolver la ecuación (3.8) sin perder información importante del sistema. Dentro del desarrollo de este trabajo se utilizaron la aproximación de Born-Oppenheimer y la aproximación *tight-binding*, las cuales serán discutidas brevemente en la siguiente sección. Pero aún haciendo estas aproximaciones la resolución analítica es demasiado trabajosa; este fue el problema principal que dio origen a los métodos numéricos¹¹, los cuales dependiendo del poder computacional con el que se cuente, pueden abarcar hasta una cierta cantidad de partículas. Por ejemplo, la resolución de la ecuación de Schrödinger en este trabajo se realizó mediante la diagonalización directa del Hamiltoniano del sistema utilizando la librería Lapack [Web site 3].

3.2.1. Hamiltoniano *tight-binding*

Como se mencionó anteriormente, la resolución de la ecuación de Schrödinger para el sólido (ecuación (3.8)) es imposible si es que no se realizan ciertas aproximaciones y se utilizan algu-

⁷Sólo se tomará en cuenta la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

⁸En la notación de Dirac la ecuación de Schrödinger es conocida como el problema de Valor Propio.

⁹La resolución de esta ecuación puede realizarse tanto de forma analítica como numérica dependiendo de la complejidad del sistema bajo estudio.

¹⁰Este es el motivo por el cual este problema es conocido como un **problema de muchos cuerpos**.

¹¹Técnicas y procedimientos basados en operaciones aritméticas simples que nos permiten resolver una ecuación mediante una serie de evaluaciones sucesivas, todas ellas numéricas.

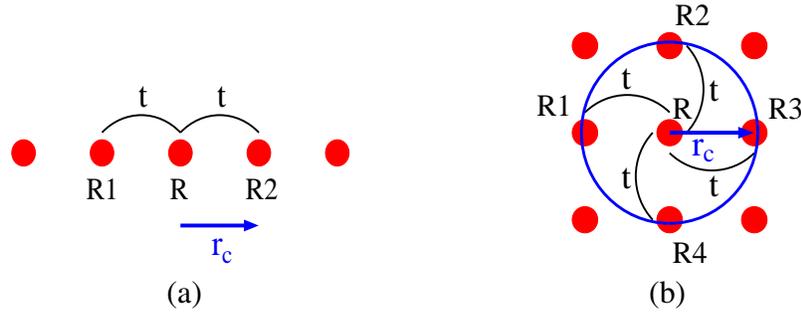


Figura 3.5: Representación esquemática del rango de alcance de la interacción entre los átomos. Para sistemas (a) unidimensionales y (b) bidimensionales.

nos métodos numéricos. Una de estas aproximaciones es la aproximación de Born-Oppenheimer [Sutton 04], donde se considera que la masa del electrón es demasiado pequeña comparada con la del ión y que la velocidad del electrón es mucho mayor que la velocidad del ión. Considerando esta aproximación se obtiene que el Hamiltoniano total del sólido (ecuación (3.9)) se puede dividir en dos: uno atómico y otro electrónico. Donde el Hamiltoniano electrónico, el cual se usará para todos los sistemas que se estudiarán aquí, va a depender paramétricamente de las posiciones de los iones¹². Después de realizar esta operación se utiliza la aproximación *tight-binding*, la cual consiste en expresar la función de onda del sistema $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle$ en una combinación lineal de orbitales atómicos¹³ [Ashcroft 76].

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un conjunto orto-normal de vectores base de tipo atómico centradas en el sitio \vec{R} , $\{|\vec{R}\rangle\}$. Además, sólo se consideró que existen interacciones entre los vecinos más cercanos (primeros vecinos). La representación de Hamiltoniano *tight-binding* está dado por [Lobato 09]:

$$H = \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} |\vec{R}\rangle H_{R,R'} \langle \vec{R}'| \quad (3.10)$$

y los elementos de la representación matricial del Hamiltoniano son definidos como:

$$H_{R,R'} = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{si } \vec{R} = \vec{R}' \\ t & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| \leq r_c \\ 0 & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| > r_c \end{cases} \quad (3.11)$$

con:

- ε_0 , energía de sitio atómico.
- t , parámetro *hopping* que representa la interacción entre el electrón y un átomo vecino; por esta razón t es negativo. Sin embargo, su valor (independiente del signo) nos da una medida del grado de acoplamiento entre los átomos. Justamente esta característica es la que nos interesa incluir en nuestro modelo, por esta razón de aquí en adelante se considerará $t > 0$.

¹²Estas posiciones se pueden obtener por diferentes métodos, por ejemplo, Dinámica Molecular o Monte Carlo.

¹³Conocido como método LCAO, del inglés *Linear combination of atomic orbitals*.

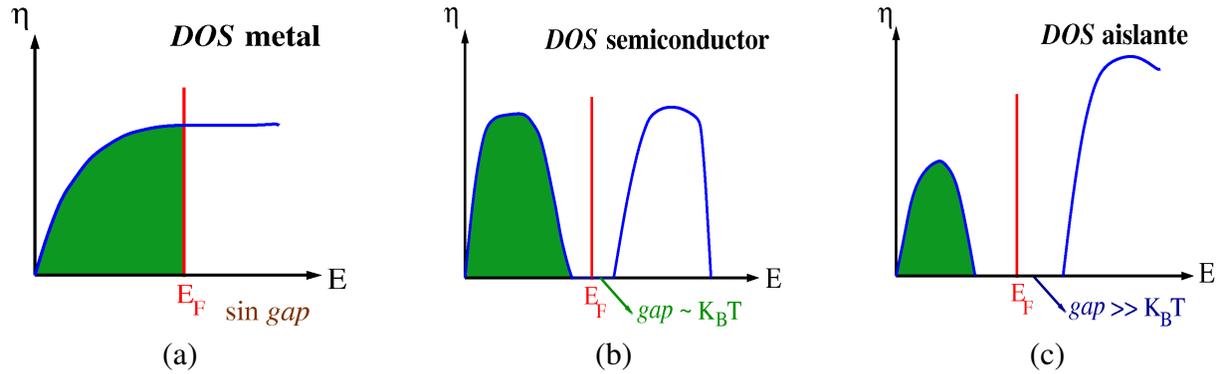


Figura 3.6: Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos para un (a) metal, (b) semiconductor y (c) aislante.

- r_c , distancia promedio que contiene a los primeros átomos vecinos con respecto a un átomo arbitrario, dicha distancia nos indicará el rango de interacción del electrón con los átomos vecinos. Por ejemplo en la figura 3.5a y 3.5b, se tiene una representación esquemática del rango de interacción para un sistema unidimensional y bidimensional, respectivamente.

3.2.2. Densidad de estados electrónicos

La manera más sencilla de incluir toda la información del espectro de energías de un sistema cuántico en una sola magnitud física es mediante la densidad de estados electrónicos (en inglés *electronic density of states*, EDOS), que contabiliza el número de estados accesibles ($N(E)$) por intervalo de energía ΔE . Para un espectro discreto, la densidad de estados se puede escribir como [Yaro 08]

$$\eta(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \sum_{m=1}^N \delta(E - E_m) \quad (3.12)$$

donde E_m son las autoenergías obtenidas al resolver el problema del valor propio (ecuación (3.8)), y la suma se extiende sobre todos los niveles del espectro. Debido a limitaciones de carácter numérico, se hace la siguiente aproximación [Torres 09]:

$$\eta(E) = \sum_{m=1}^N \delta(E - E_m) \approx \sum_{m=1}^N \frac{1}{\gamma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_m}{\gamma}\right)^2} \quad (3.13)$$

donde γ controla el ancho de la distribución de Gauss centrada alrededor de E_m . La ecuación (3.13) es la que se utilizará en este trabajo para calcular la EDOS de los sistemas a estudiar. La densidad de estados presenta dos situaciones extremas: una es cuando la densidad de estados es continua y la otra es cuando presenta regiones de energías prohibidas conocidas como *gaps*. Dependiendo de la magnitud del *gap* y la ubicación de la energía de Fermi¹⁴, el sistema tendrá un

¹⁴La energía de Fermi es la energía que separa los niveles ocupados de los desocupados.

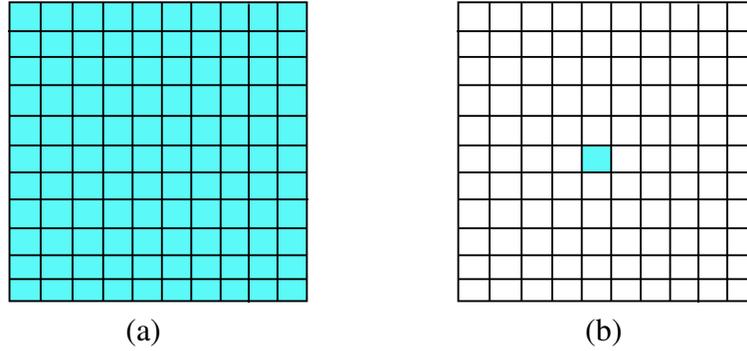


Figura 3.7: Representación esquemática de la función de onda cuando se encuentra (a) extendida y (b) localizada.

comportamiento metálico, semiconductor o aislante. Lo mencionado anteriormente se representa esquemáticamente en las figuras 3.6a, 3.6b y 3.6c, respectivamente.

Por otro lado, a partir de la ecuación (3.12) se define la integral de la densidad de estados electrónicos (*Integrated Density of States, IDOS*), que contabiliza el número de niveles que hay hasta una energía E , esto es:

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dx \eta(x) \quad (3.14)$$

3.2.3. Razón de participación

La razón de participación (RP) nos indica cómo es la distribución espacial de la función de onda y se define por la expresión:

$$P(E_m) = \frac{1}{N} \left(\sum_{n=1}^N |\varphi_n(E_m)|^4 \right)^{-1} \quad (3.15)$$

donde $\varphi_n(E_m)$ son autofunciones normalizadas que se obtuvieron al solucionar el problema del valor propio. Existen dos casos límites de esta cantidad física:

- **Primer caso.-** Cuando todos los sitios de la red tienen igual densidad de probabilidad $|\varphi_n(E_m)|^2 = 1/N \forall n$, entonces $P(E_m) \rightarrow 1$, este caso corresponde a un función de onda completamente extendida (ver figura 3.7a).
- **Segundo caso.-** Cuando existe sólo un sitio de la red con densidad de probabilidad $|\varphi_n(E_m)|^2 \neq 0$, tenemos entonces que $P(E_m)$ tiende a $1/N$ y cuando $N \rightarrow \infty$ tenemos que $P(E_m) \rightarrow 0$. En tal caso se dice que la función de onda está completamente localizada (ver figura 3.7b).

Para valores intermedios de razón de participación se tiene que la función de onda se distribuye en forma compleja dentro del material.

Capítulo 4

Estadística de separación de niveles

4.1. Introducción

Según los principios básicos de la mecánica cuántica el espectro de energía de una partícula en un volumen limitado es discreto. Los valores precisos de la energía dependen de las condiciones de frontera y las interacciones en el sistema. En muchos casos estas cantidades pueden ser calculadas con cierta precisión. Sin embargo, frecuentemente las interacciones son tan complicadas que desarrollar estos cálculos llega a ser imposible. Por otro lado, la complejidad de las interacciones puede conducir a la idea de una descripción estadística, en la cual la información acerca de los niveles por separado es despreciada y sólo se estudian cantidades promediadas. Una teoría estadística de niveles no describe la secuencia detallada de los niveles de energía en cualquier sistema dado, sino lo que se espera describir es la apariencia general y el grado de irregularidad de la estructura de niveles que está ocurriendo en un sistema complejo. lo cual es tan complicado para ser entendido y/o estudiado en detalle.

La idea de una descripción estadística de los niveles de energía fue propuesta primero por Wigner, para el estudio de niveles nucleares altamente excitados en un núcleo complejo. Desde entonces se ha evidenciado como una herramienta importante para estudiar muchos sistemas complejos [Mirlin 00]. En esta teoría estadística de niveles existen propiedades estadísticas (o conocidos también como estadísticos) basadas en la separación de niveles electrónicos de sistemas simples o complejos, los cuales son:

- Distribución de separación de niveles de energía, $P(s)$.
- Función de probabilidad integrada, $I(s)$.
- Rigidez espectral, Δ_3 .
- Coeficiente de correlación.
- Segundo momento de la distribución de separación.

Pero antes de realizar el cálculo de estos estadísticos, se tiene que realizar el método de reescalado al espectro de energías del sistema, el cual será explicado a continuación.

4.2. Método de reescalado

Para realizar cualquier tipo de análisis estadístico del espectro de energías de un sistema cuántico es necesario realizar una transformación del espectro para poder comparar nuestros resultados con aquellos esperados dentro de la Teoría de Matrices Aleatorias (RMT). Esta transformación se denomina reescalado (del inglés, *unfolding*) [Molina 01]. Sin ella es imposible una comparación directa entre sistemas que tienen energías y comportamientos muy diferentes.

La idea principal de este método consiste en descomponer la densidad de estados (ecuación (3.12)) en una parte media $\bar{\eta}(E)$ y una parte fluctuante $\tilde{\eta}(E)$. Esta densidad media es una propiedad específica de cada sistema cuántico y debe ser sustraída para comparar resultados de sistema distintos. Para realizar esto, se necesita reescalar el espectro de tal manera que la densidad media sea la unidad, es decir; $\bar{\eta}(E) = 1$. La forma más sencilla y eficaz de eliminar la contribución de $\bar{\eta}(E)$ en el espectro es transformando la secuencia de niveles E_i (estas son las autoenergías del sistema) en una nueva secuencia adimensional ϵ_i de la manera siguiente:

donde N es la dimensión del espectro¹, y $\bar{N}(E_i)$ es la densidad media integrada,

$$\bar{N}(E) = \int_{\infty}^E dx \bar{\eta}(x) \quad (4.1)$$

Esta función es una aproximación suave a la función paso $N(E)$ (ecuación 3.14) que da el número verdadero de niveles hasta una energía E . Después, la separación de niveles de energía más cercanos estará definida por $s_i = \epsilon_{i+1} - \epsilon_i$, donde ϵ_i vendrían a denominarse las energías reescaladas.

El procedimiento de reescalado requiere entonces el conocimiento de la función $\bar{\eta}(E)$ y esta es la principal dificultad. En el caso de las matrices aleatorias sí se conoce una expresión para la densidad media (ver Apéndice C), pero en la mayoría de los casos esto no es así, y la densidad media debe determinarse únicamente a partir de la información que proporciona el espectro. En esta situación existen diversos métodos para realizar el reescalado, y están agrupados en los llamados métodos locales y globales. Los métodos locales son aquellos en los que se determina la densidad media en forma local en un entorno de cada nivel. En algunos casos estos métodos pueden llevarnos a conclusiones equivocadas en el análisis del espectro, por tanto, es más conveniente utilizar otros tipos de métodos. En los métodos globales se calcula la densidad media utilizando el espectro completo. Lo que se hace habitualmente es intentar ajustar la densidad acumulada a una función suave. En algunos casos se conoce una forma funcional que depende de un cierto número de parámetros y que se obtiene a partir de conocimientos teóricos del sistema. En otros casos no se dispone de esta información y lo que suele hacerse es ajustar la densidad utilizando un conjunto de funciones ortonormales como, por ejemplo, los polinomios de Chebyshev. En esta situación hay que tener mucho cuidado con el número de parámetros libres que se manejan, ya que si se utilizan demasiados parámetros en el ajuste puede que la densidad media obtenida esté incluyendo parte de las fluctuaciones. En la figura 4.1 se muestra gráficamente el

¹Este término se refiere a la cantidad de niveles de energía que constituyen el espectro.

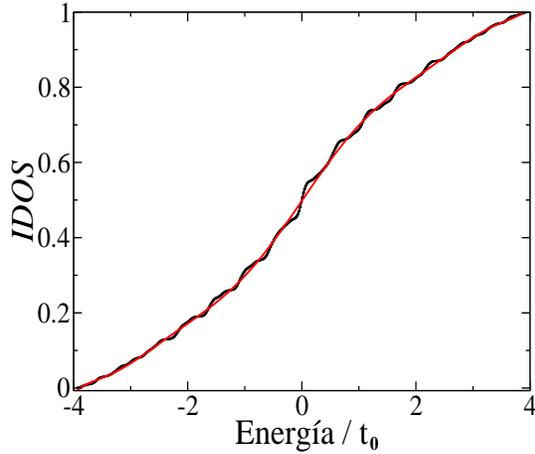


Figura 4.1: Ajuste de la integral de la densidad de estados electrónicos para realizar el procedimiento de reescalado.

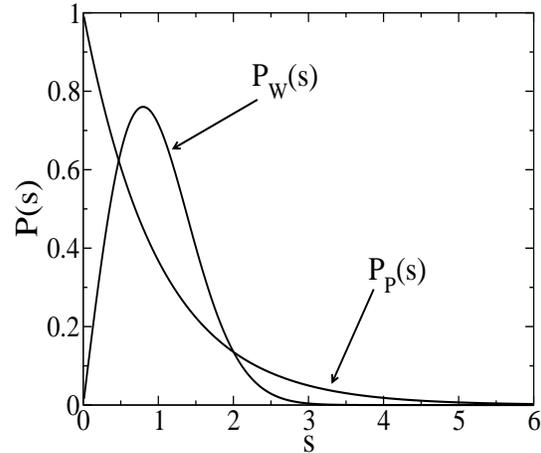


Figura 4.2: Distribución de separación de niveles de Wigner, $P_W(s)$, y de Poisson, $P_P(s)$.

procedimiento de reescalado.

Por tanto, el procedimiento de reescalado, a no ser que se conozca la expresión exacta de la densidad media, es una tarea nada trivial y debe realizarse con sumo cuidado si se quiere conseguir un análisis correcto del espectro de energías. En este trabajo, para realizar el método de reescalado, se ajustará la integral de la densidad de estados (IDOS), $N(E)$, mediante una **expansión polinomial** similar a la realizada en la ref. [Grossi 99]².

4.3. Distribución de separación de niveles electrónicos

Luego de aplicar el método de reescalado al espectro de energías ya se está en la posibilidad de realizar un buen estudio estadístico de los niveles de energía. Para lograr este propósito en el presente trabajo se va a calcular la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, el cual es el estadístico más importante que se utiliza para caracterizar las correlaciones de corto alcance en el espectro y la repulsión de niveles [Pérez 04]. Dependiendo de la estructura que tenga esta distribución se podrá obtener información importante para entender el comportamiento del sistema que se está estudiando. Por ejemplo, si en un espectro de energías existe repulsión de niveles, la probabilidad de que existan espaciamientos nulos (o lo que es lo mismo, la probabilidad de que dos niveles de energía tengan el mismo valor) es cero; en cambio, si no existe repulsión, los niveles están descorrelacionados y la probabilidad de que ellos tengan el mismo valor es diferente de cero, es decir, hay una cierta probabilidad de que existan espaciamientos nulos. En el estudio de este estadístico se ha encontrado dos distribuciones extremas con significado físico claro, estas son las distribuciones de Wigner y Poisson, pero también se conoce que algunos sistemas presentan distribuciones que se encuentran entre estos límites. Por otro

²También existen reportes donde han usado *cubic splines* para ajustar la IDOS [Grimm 00, Schreiber 99].

lado, se tiene que la transición entre estas dos distribuciones ha sido ampliamente estudiada por la comunidad científica. Todo esto será discutido con mayor detalle en las siguientes secciones.

4.3.1. Distribución de Wigner

La distribución de Wigner se presenta mayormente en sistemas débilmente desordenados (régimen metálico) donde el término de interacción en el Hamiltoniano es el dominante y produce hibridación de estados, y por consiguiente originará repulsión entre niveles de energía adyacentes [Grimm 00]. Además, se tiene que en estos sistemas su longitud de localización es más grande que su tamaño, lo cual corresponde a estados electrónicos con un considerable solapamiento mutuo [Batsch 95]. Por otro lado, se tiene que esta distribución es una buena aproximación al $P(s)$, correspondiente al Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) de RMT. La distribución de Wigner se muestra en la figura 4.2 (curva de color rojo) y se expresa de la siguiente manera:

$$P_W(s) = \frac{\pi}{2} s \exp\left(-\frac{\pi}{4} s^2\right). \quad (4.2)$$

4.3.2. Distribución de Poisson

Si el sistema presenta una longitud de localización muy pequeña comparada con el tamaño del sistema, se tiene que los autoestados del sistema son exponencialmente localizados puesto que el solapamiento entre las funciones de onda es muy pequeño [Batsch 95]. Esta situación se presenta cuando existe un fuerte desorden en el espectro de energía (régimen aislante), donde no existe interacción entre los niveles [Grimm 00]. Esto se produce debido a que para grandes grados de desorden los elementos de la diagonal del Hamiltoniano serán dominantes y el espectro estará esencialmente dado por las energías de sitio aleatorias. Esto refleja el hecho que para un gran desorden las interferencias cuánticas conducen - por ejemplo - a la supresión del proceso difusivo del electrón [Hofstetter 93]. La distribución que corresponde a sistemas con estas características es una de tipo Poisson (ver figura 4.2, curva de color azul), y está dada por la siguiente ecuación:

$$P_P(s) = \exp(-s). \quad (4.3)$$

4.3.3. Distribuciones intermedias

Para estadísticas intermedias se han desarrollado numerosas distribuciones que interpolan entre los dos casos extremos mencionados arriba. Aunque ninguna es completamente satisfactoria teóricamente, sirven para evaluar cuantitativamente el grado de caos de un sistema cuántico. La distribución más importante y más utilizada para la caracterización de la transición de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson habituales, es la distribución de separación de niveles de Brody [Brody 81],

$$P(s, \beta) = \alpha(\beta + 1) s^\beta \exp(-\alpha s^{\beta+1}), \quad (4.4)$$

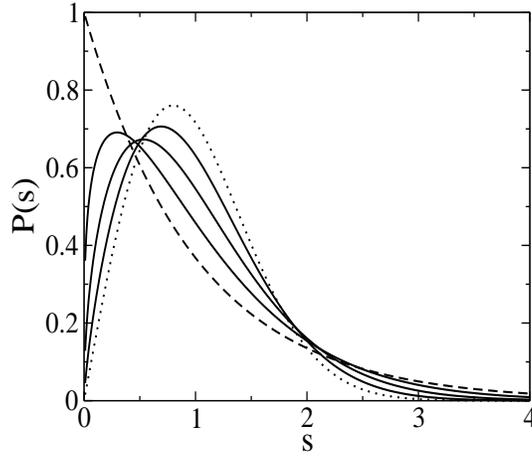


Figura 4.3: Distribución de Brody para $\beta = 0$ (línea discontinua, equivalente a una distribución de Poisson), $\beta = 0.25, 0.5, 0.75$ (líneas continuas, el máximo se desplaza hacia la izquierda) y $\beta = 1$ (línea de puntos, distribución de Wigner).

con $\alpha = \left(\Gamma \frac{\beta + 2}{\beta + 1} \right)^{\beta+1}$ y Γ la conocida función Gamma. Además, se tiene que el parámetro β de la ecuación (4.4) está relacionado con la repulsión energética entre los niveles [Meyer 97]. Como se mencionó anteriormente esta distribución interpola entre los dos casos extremos: la distribución de Poisson, con $\beta = 0$, y la distribución de Wigner, con $\beta = 1$. Por otro lado, se tiene que la $P(s)$ exacta para el GOE presenta un $\beta = 0,957$ [Brody 81]. En la figura 4.3 se muestra la distribución de Brody para $\beta = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1.

Otra distribución que se ha desarrollado para estudiar estadísticas intermedias es la distribución de Izrailev [Izrailev 88], que interpola también entre $P_P(s)$ y $P_W(s)$, pero incluyendo más tipos de simetrías³ que dan lugar a repulsiones más intensas. Esta distribución se expresa de la siguiente manera

$$P(s, \beta_{ef}) = A_{\beta_{ef}} s^{\beta_{ef}} \exp \left(-\frac{\pi^2 \beta_{ef}}{16} s^2 - \left[B_{\beta_{ef}} - \frac{\pi \beta_{ef}}{4} \right] s \right) \quad (4.5)$$

En esta expresión, β_{ef} puede variar entre $\beta_{ef} = 0$, que corresponde a la distribución de Poisson, y $\beta_{ef} = \infty$, que da lugar a una repulsión infinita, esto es, a un espectro equiespaciado. Además, los valores $\beta_{ef} = 1, 2, 4$ corresponden a la distribución para el GOE, GUE y GSE⁴, respectivamente. Las dos constantes de la ecuación (4.5), $A_{\beta_{ef}}$ y $B_{\beta_{ef}}$ se determinan por las relaciones de normalización: $\int_0^\infty ds P(s, \beta_{ef}) = 1$ y $\int_0^\infty ds s P(s, \beta_{ef}) = 1$.

³Estas simetrías se refieren a las colectividades gaussianas discutidas en el Apéndice C.

⁴Para mayor detalle de estas colectividades ver Apéndice C.

4.3.4. Transición metal-aislante

Bajo el enfoque de la teoría estadística de niveles de energía, la transición metal-aislante (o transición de Anderson⁵) se produce cuando la distribución de separación de niveles electrónicos cruza de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson. El estudio de esta transición fue una de las razones principales que motivó el surgimiento de las estadísticas intermedias discutidas anteriormente. Por otro lado, existe amplia evidencia que cuando se introduce desorden al sistema se produce una transición metal-aislante [Amanatidis 09, Evangelou 96] como lo predijo Anderson, pero esta transición también ha sido encontrada cuando se aumenta el tamaño del sistema [Batsch 95]. Para una discusión más detallada sobre la transición de Anderson revisar [Evers 08].

4.4. Estudio de sistemas simples

En esta sección estudiaremos cómo influye el desorden químico⁶ en las propiedades electrónicas de sistemas unidimensionales y bi dimensionales ampliamente estudiados, como son el caso de la cadena unidimensional finita e infinita [Yaro 08], y las mallas cuadrada y hexagonal [Torres 09]. El desorden químico en estos sistemas será producido colocando una energía aleatoria r_n a la energía de sitio atómico del Hamiltoniano *tight-binding* definido en la sección 3.2.1. Esta energía r_n será distribuida uniformemente dentro de un rango de energía de ancho $2W$ (siendo W la intensidad del desorden), tal que la nueva energía de sitio será:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + r_n \quad , \quad r_n \in [-W, W] . \quad (4.6)$$

4.4.1. Sistemas unidimensionales

Una forma de afrontar el problema de describir un sistema físico complejo es mediante los modelos unidimensionales, los cuales deben presentar las características esenciales del sistema en estudio. Nuestros modelos unidimensionales son la cadena lineal periódica⁷ finita (ver figura 4.4) e infinita de átomos (ver figura 4.5), este último modelo se obtiene sometiendo a condiciones de frontera periódicas a la cadena lineal finita y es conocido como el anillo de átomos. De aquí en adelante cada uno de estos átomos va a estar asociado con un estado $|\vec{R}\rangle = |i\rangle$ de tal manera que el conjunto de estos estados va a formar una base ortonormal que se utilizará para expresar el Hamiltoniano *tight-binding* como se indicó en la sección 3.2.1. Los parámetros que se utilizaron para el cálculo de las cantidades físicas se muestran en el cuadro 4.1, donde Δs es el intervalo de separaciones donde se cuenta cuantas s existen, y apartir de esto se forma $P(s)$, este intervalo es adimensional debido a que s resulta ser adimensional luego de aplicar el método de reescalado (ver sección 4.2).

⁵Se le dió este nombre debido a que Anderson fue el primero en mostrar que en ciertos campos aleatorios, la localización de la función de onda del electrón puede ocurrir si la componente aleatoria es lo suficientemente grande [Anderson 58].

⁶Mayor explicación sobre el desorden químico será dada en el capítulo 6.

⁷Los átomos están equiespaciados en una distancia $a = 1$.

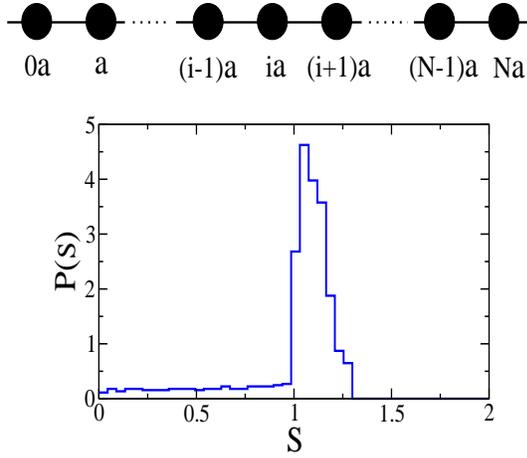


Figura 4.4: Cadena lineal finita de átomos y su respectiva $P(s)$.

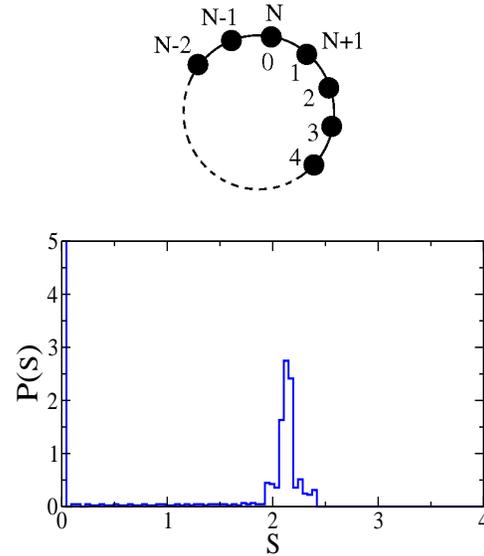


Figura 4.5: Cadena lineal finita sometida a condiciones de frontera periódicas (anillo de átomos) y su respectiva $P(s)$.

Antes de empezar a analizar las propiedades de estos sistemas tenemos que encontrar una cantidad de átomos representativa. Este tamaño del sistema se presenta cuando la densidad de estados no presenta fuertes distorsiones ocasionadas por el efecto de borde, el cual es producido por los átomos en los extremos de la cadena. La cantidad de átomos en la que ya no es muy notoria la presencia de este efecto es $N = 1000$ átomos, dado que para sistemas con mayor cantidad de átomos no se encontró ninguna diferencia significativa en la DOS (ver figura 4.6).

Cadena periódica

Se sabe que la principal característica de los cristales es su simetría de traslación, entonces estos materiales pueden ser modelados por barreras equidistantes de potencial constante. Para ello, asignamos a la energía de sitio atómico ε_n en nuestros modelos unidimensionales (cadena lineal finita e infinita) un valor constante (ver cuadro 4.1):

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0, \quad \forall n = 1, 2, \dots, N \quad (4.7)$$

Esta situación inicial se puede considerar como el caso correspondiente a $W/t = 0.0$, es decir, el sistema no presenta desorden. En este trabajo se mostrará solo resultados obtenidos para la cadena unidimensional finita, ya que si se observa las figuras 4.4 y 4.5, se puede notar que sus distribuciones de separación de niveles electrónicos más cercanos serían iguales si no fuese por la alta degeneración que existe en la $P(s)$ correspondiente a la cadena unidimensional infinita⁸.

⁸La alta degeneración se nota cuando $P(0)$ presenta una alta magnitud en comparación con las demás separaciones.

Cuadro 4.1: Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas unidimensionales, t_0 y a son tomados como la energía y longitud de referencia, respectivamente.

Parámetro	Valor
Energía de sitio (ε_0/t_0)	2.0
Hopping (t_0)	1.0 eV
Separación entre átomos (a)	1Å
Distancia entre 1ros vecinos (r_c/a)	1.0
Ancho de la Gaussiana (γ/t_0)	0.01
Energía Mínima (E_{min}/t_0)	-10.0
Energía Máxima (E_{max}/t_0)	15.0
Paso de Energía ($\Delta E/t_0$)	0.01
Grado del polinomio	noveno
Paso de Separación de Niveles (Δs)	0.0448

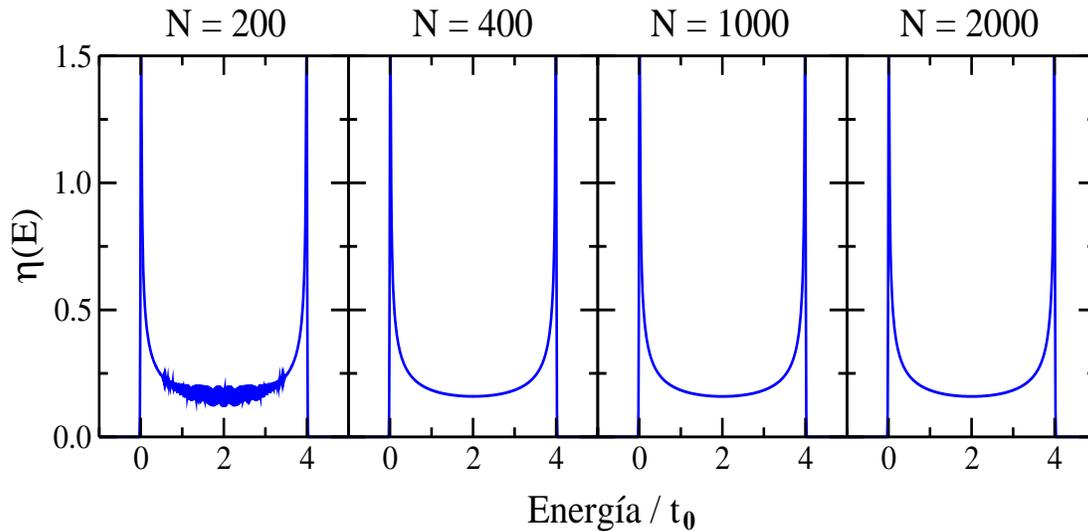


Figura 4.6: Variación de la densidad de estados electrónicos con la cantidad de átomos en la cadena lineal periódica finita.

Esta degeneración es una consecuencia de la simetría que presenta este sistema.

Para este grado de desorden ($W/t_0 = 0.0$), se obtuvo una densidad de estados electrónicos que no presenta *gaps* (ver figura 4.7), esto nos dice que este sistema presenta una gran disponibilidad de estados accesibles para los electrones de conducción. Además, el valor de la razón de participación (ver figura 4.8) es cercano a 1, indicando que los estados están aceptablemente extendidos. Según estos resultados obtenidos de DOS y PR, se puede afirmar que este modelo presenta al-

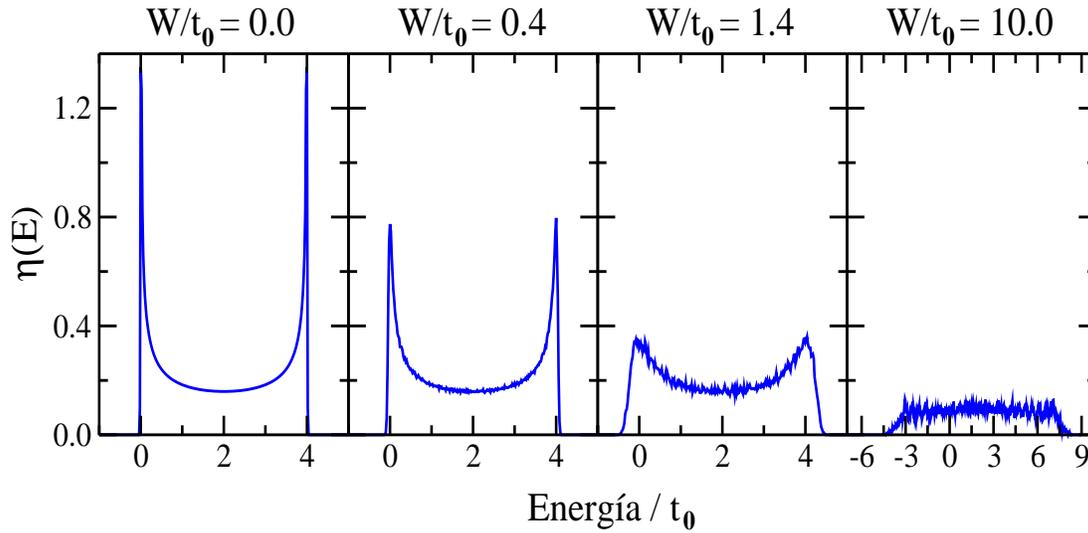


Figura 4.7: Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para la cadena lineal periódica finita.

gunas características importantes de los metales, como son el gran número de electrones que participan en el transporte electrónico y el carácter extendido de los electrones de conducción. Ahora, enfocándonos en el análisis de la distribución de separación de niveles electrónicos, se tiene que la $P(s)$ para la cadena unidimensional finita con $W/t_0 = 0.0$ presenta un máximo de probabilidad mayor pero muy cercano a la separación media. Esto se debe a que gran parte de las energías reescaladas se encuentran casi equiespaciadas, especialmente las que corresponden a las autoenergías del centro del espectro, ya que a medida que se aumenta el tamaño del sistema las autoenergías se van repeliendo, pero esta repulsión de niveles causa que las autoenergías se acumulen más en los extremos de la banda, haciendo que la separación media sea más influenciada por estas que por las que se encuentran en el centro de la banda, por tal motivo es que en la $P(s)$ correspondiente se tiene una mayor probabilidad de separación mayor que la separación media. Para este caso no se puede realizar un buen ajuste con la distribución de Brody ya que el parámetro de Brody β obtenido no tiene un significado físico y además el χ^2 ⁹ del ajuste realizado es muy grande (ver cuadro 4.2). Por otro lado, la distribución de separación de niveles electrónicos obtenida para este caso es un poco semejante a la correspondiente $P(s)$ del caso del electrón libre unidimensional, donde sólo existe probabilidad para la separación media¹⁰ [Sørensen 91].

Introduciendo grados de desorden a la cadena unidimensional periódica finita, se produce una repulsión entre los niveles de energía, lo cual origina un incremento en el rango de energías del sistema y genera la aparición de estados en nuevas zonas de energía, ocasionando una disminución en la magnitud de la densidad de estados (ver figura 4.7), lo cual es una característica

⁹El chi-cuadrado (χ^2) es un parámetro estadístico que nos dice cuan bueno es el ajuste realizado a una curva.

¹⁰Este caso también sucede en el oscilador armónico unidimensional, donde las autoenergías se encuentran equiespaciadas.

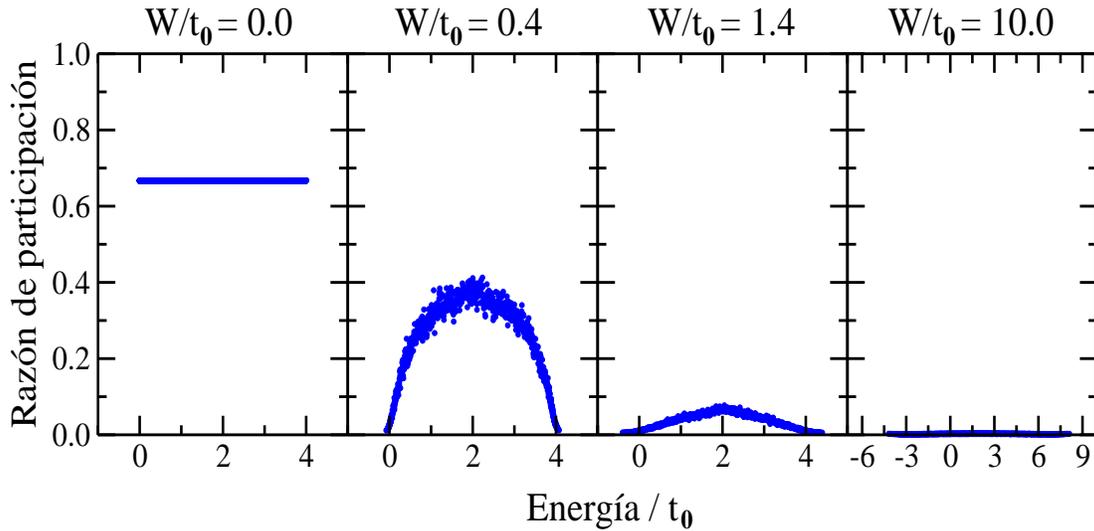


Figura 4.8: Variación de la razón de participación con el grado de desorden W/t_0 para la cadena lineal periódica finita.

principal de los sistemas desordenados. Además, el valor de la razón de participación se aproxima más rápido a cero en los extremos (ver figura 4.8), esto nos dice que las funciones de onda correspondiente a estas energías son muy sensible al desorden y tienden a localizarse con mayor rapidez. Pero para $W/t_0 > 10.0$ se tiene una razón de participación igual a cero, esto nos dice que el sistema no es apto para la conducción de electrones debido a que su función de onda se encuentra completamente localizada en una región de la red. Por otro lado, se tiene que el comportamiento de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos es el que se esperaba, ya que para sistemas débilmente desordenados se obtiene una distribución muy cercana a una tipo Wigner y para sistemas fuertemente desordenados se obtiene una distribución tipo Poisson (ver figura 4.9). Esta afirmación se comprueba analizando la tendencia del parámetro de Brody para los diferentes grados de desorden (ver cuadro 4.2). Como se puede observar en este cuadro para grados de desorden W/t_0 menores que 0.2 se tiene distribuciones que no se pueden ajustar muy bien con la distribución de Brody (ver figura 4.9), pero para $0.2 < W/t_0 < 0.4$ se tiene una distribución cercana a una tipo Wigner y para $W/t_0 > 10.0$ el sistema presenta distribuciones tipo Poisson. Un proceso similar ocurrió en el modelo unidimensional estudiado por Sørensen [Sørensen 91]. Este resultado fortalece el resultado que se obtuvo con la razón de participación, ya que la distribución de Poisson se da en sistemas donde la función de onda se encuentra exponencialmente localizada (régimen aislante). Estos resultados indican una alta resistividad eléctrica de la red, la cual es una característica muy frecuente en materiales amorfos no-metálicos. Sin embargo, vale la pena indicar que ello no es suficiente para que se produzca la transición metal-aislante como lo indican las teorías de escala para el caso 1D (mire ref. [Mirlin 00]).

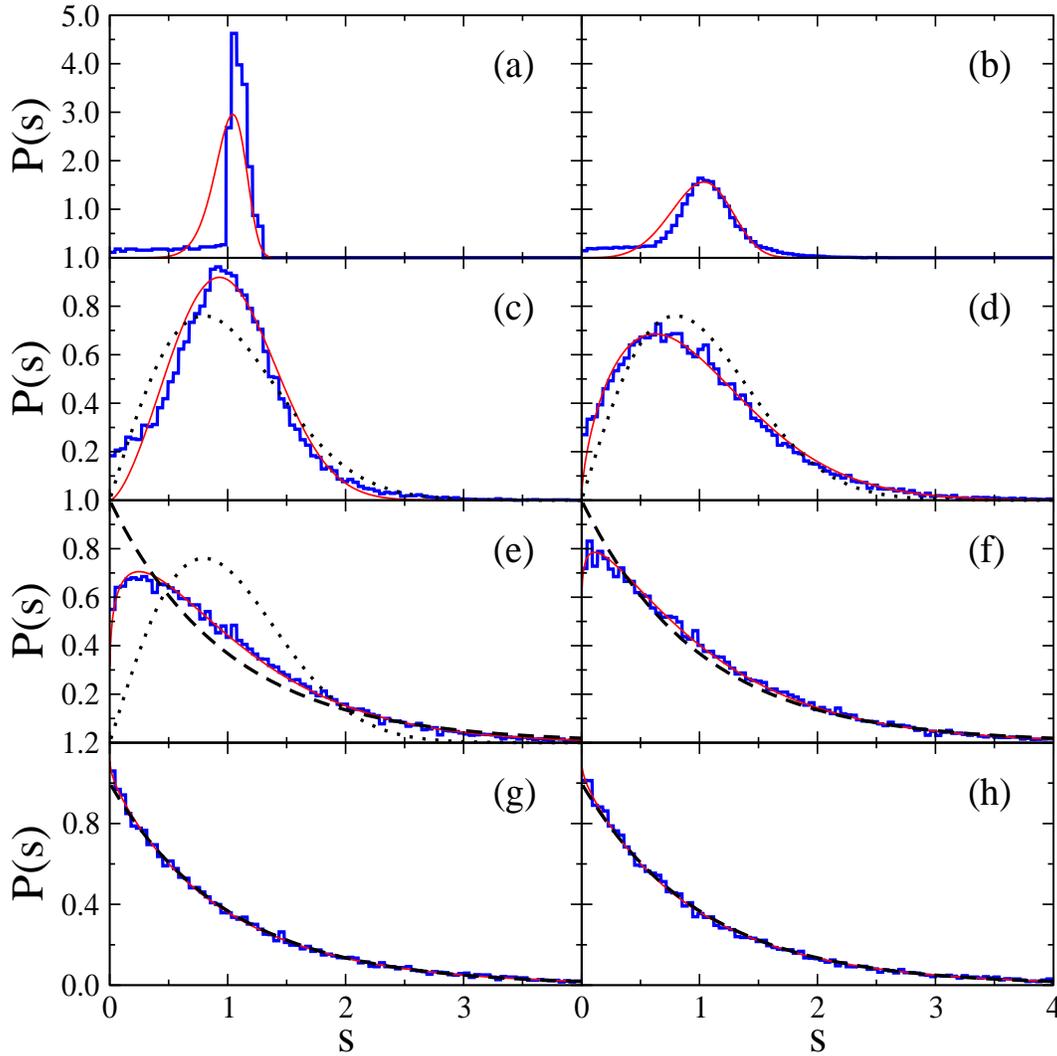


Figura 4.9: Distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos de la cadena lineal finita para los grados de desorden (a) $W/t_0 = 0.0$, (b) $W/t_0 = 0.1$, (c) $W/t_0 = 0.2$, (d) $W/t_0 = 0.4$, (e) $W/t_0 = 0.8$, (f) $W/t_0 = 1.4$, (g) $W/t_0 = 10.0$ y (h) $W/t_0 = 20.0$. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).

Cuadro 4.2: Variación del parámetro de Brody a medida que aumenta el grado de desorden en la cadena unidimensional finita.

	W/t_0							
	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.4	10.0	20.0
β	7.439	3.523	1.578	0.624	0.208	0.094	-0.019	-0.017
χ^2	387.221	21.393	5.237	1.242	0.625	0.470	0.301	0.350

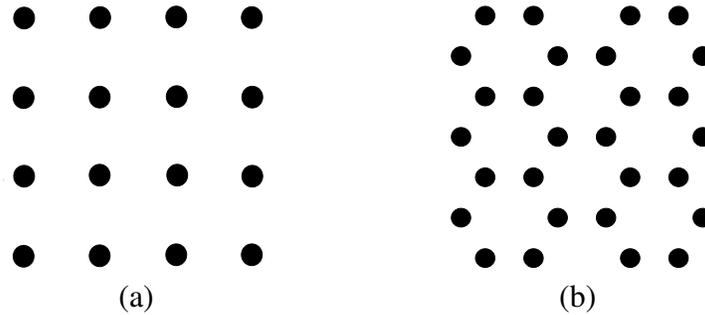


Figura 4.10: Mallas bidimensionales (a) cuadrada y (b) hexagonal.

Cuadro 4.3: Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas bidimensionales, t_0 y a son tomados como la energía y longitud de referencia, respectivamente.

Parámetro	Valor
Energía de sitio (ε_0/t_0)	0.0
Hopping (t_0)	1.0 eV
Separación entre átomos (a)	1Å
Distancia entre 1ros vecinos (r_c/a)	1.0
Ancho de la Gaussiana (γ/t_0)	0.06
Energía Mínima (E_{min}/t_0)	-10.0
Energía Máxima (E_{max}/t_0)	10.0
Paso de Energía ($\Delta E/t_0$)	0.02
Grado del polinomio	noveno
Paso de Separación de Niveles (Δs)	0.0448

4.4.2. Sistemas bidimensionales

Con los modelos unidimensionales que se mostraron en la sección anterior se alcanzó el objetivo de entender de una manera no complicada cómo afecta el desorden químico en las propiedades electrónicas de los materiales cristalinos; en esta parte del trabajo pretendemos estudiar la influencia de este tipo de desorden en algunas mallas (como son la cuadrada y hexagonal) que están siendo muy estudiadas en la actualidad por la comunidad científica. Los cálculos que se mostrarán en esta sección fueron realizados con los parámetros que se muestran en el cuadro 4.3.

Malla cuadrada

En la sección 4.4.1 se realizó el estudio de una cadena lineal periódica finita. Ahora imaginemos que a esta cadena la expandimos periódicamente (el mismo período que tiene la cadena) en una dirección perpendicular de tal manera que logremos formar una malla cuadrada (ver figura 4.10a).

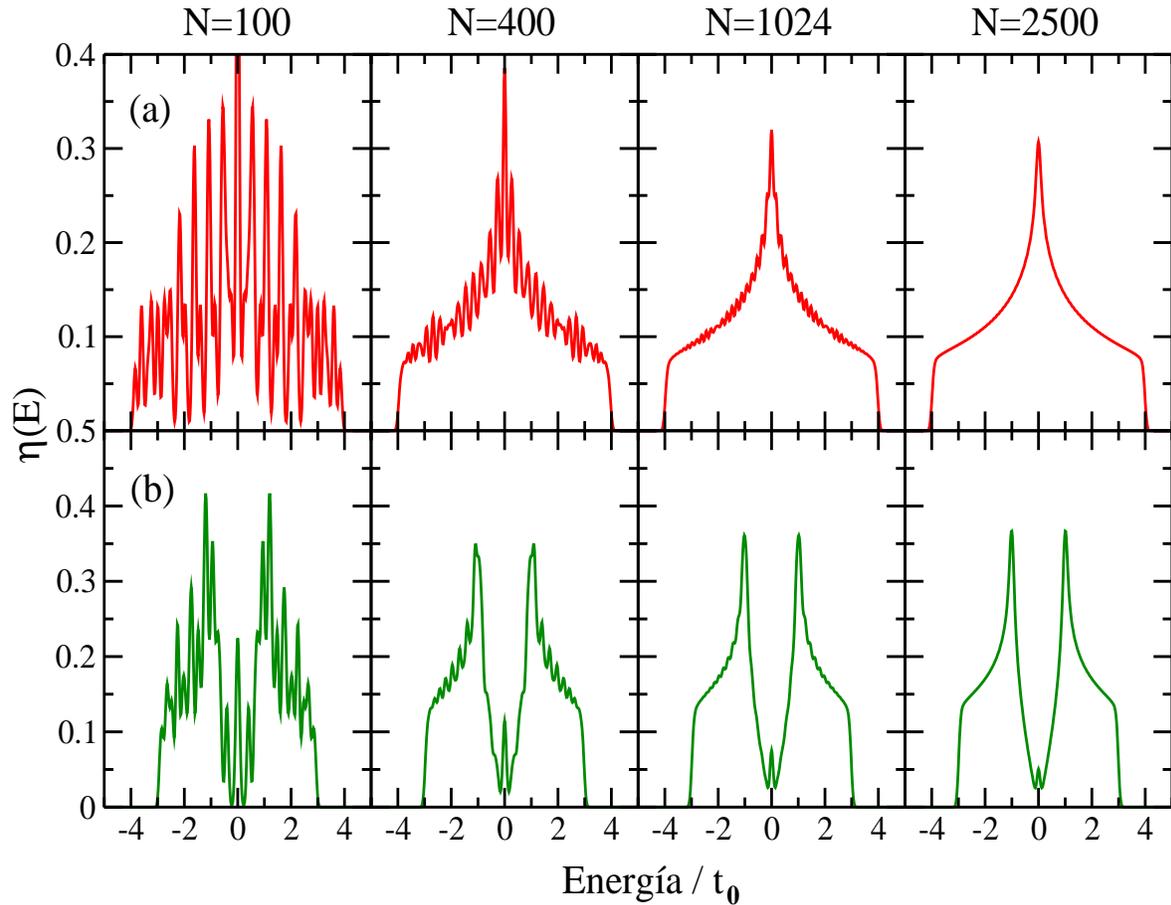


Figura 4.11: Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño de la malla. Malla (a) Cuadrada y (b) Hexagonal.

Como se puede observar en la figura 4.11a, antes de comenzar a estudiar las propiedades electrónicas de la malla cuadrada se tiene que encontrar una cantidad de átomos necesaria para que el sistema presente las características de una malla cuadrada infinita. Para lograr esto la densidad de estados no tiene que presentar fuertes distorsiones ocasionadas por el efecto de borde. Ello se obtuvo para $N = 2500$ átomos (caso similar a lo que se hizo en la cadena lineal periódica). Una característica importante de esta malla es la ausencia de *gaps*, lo que nos indica que este sistema presenta una gran cantidad de estados accesibles para la conducción. Es necesario recordar que estos cálculos son para una malla finita, ya que en el caso ideal de una malla cuadrada infinita en el centro de la DOS existe una singularidad [Sutton 04]. Además, para ésta cantidad de átomos se obtuvo una distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos que presenta una mayor abundancia de separaciones pequeñas próximas a cero (ver figura 4.13a para $W/t_0 = 0.0$), que es ocasionado por la degeneración de las autoenergías producida por la alta simetría de la malla cuadrada, similar al caso del anillo de átomos (cadena lineal infinita) en los modelos unidimensionales. Esta degeneración es el motivo por el cual no se puede hacer un buen ajuste con la distribución de Brody, y produce un χ^2 de 1050.9 y un $\beta = -0.569$ como se muestra

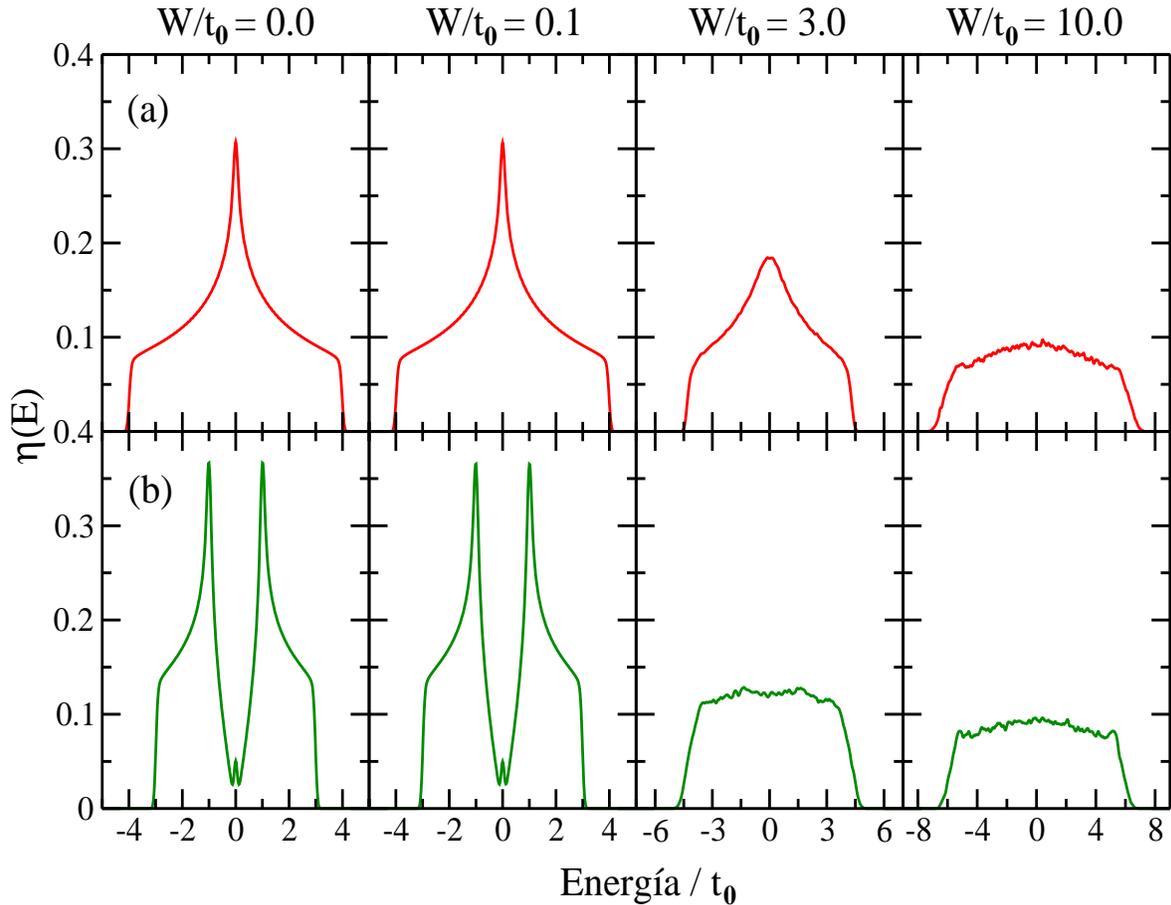


Figura 4.12: Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para las mallas (a) cuadrada y (b) hexagonal.

en el cuadro 4.4. Con la cantidad de átomos establecida se realizó los cálculos de la densidad de estados electrónicos $\eta(E)$ y de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos $P(s)$ para diferentes grados de desorden.

En la figura 4.12a se observa que a medida que el desorden aumenta en el sistema, la densidad de estados disminuye en cantidad y el rango de energías permitidas aumenta, caso similar a la cadena periódica. Para un cierto grado de desorden ($W/t_0 = 10.0$) se tiene una EDOS casi constante, entonces con esto se puede intuir que la $P(s)$ correspondiente a este grado de desorden sería una distribución cercana a una tipo Poisson. Esto se comprueba observando la figura 4.13a, donde a medida que aumenta el grado de desorden en la malla cuadrada la degeneración de las autoenergías va desapareciendo y para $W/t_0 \sim 2.5$ se tiene una distribución tipo Wigner que mantiene las propiedades metálicas, mientras que para grados de desorden mayores, la $P(s)$ cruza a una distribución tipo Poisson (similar a lo que obtuvo Sørensen [Sørensen 91]), como es esperado para sistemas fuertemente desordenados. Por ejemplo, para $W/t_0 = 10.0$ se tiene una distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con un parámetro de Brody igual

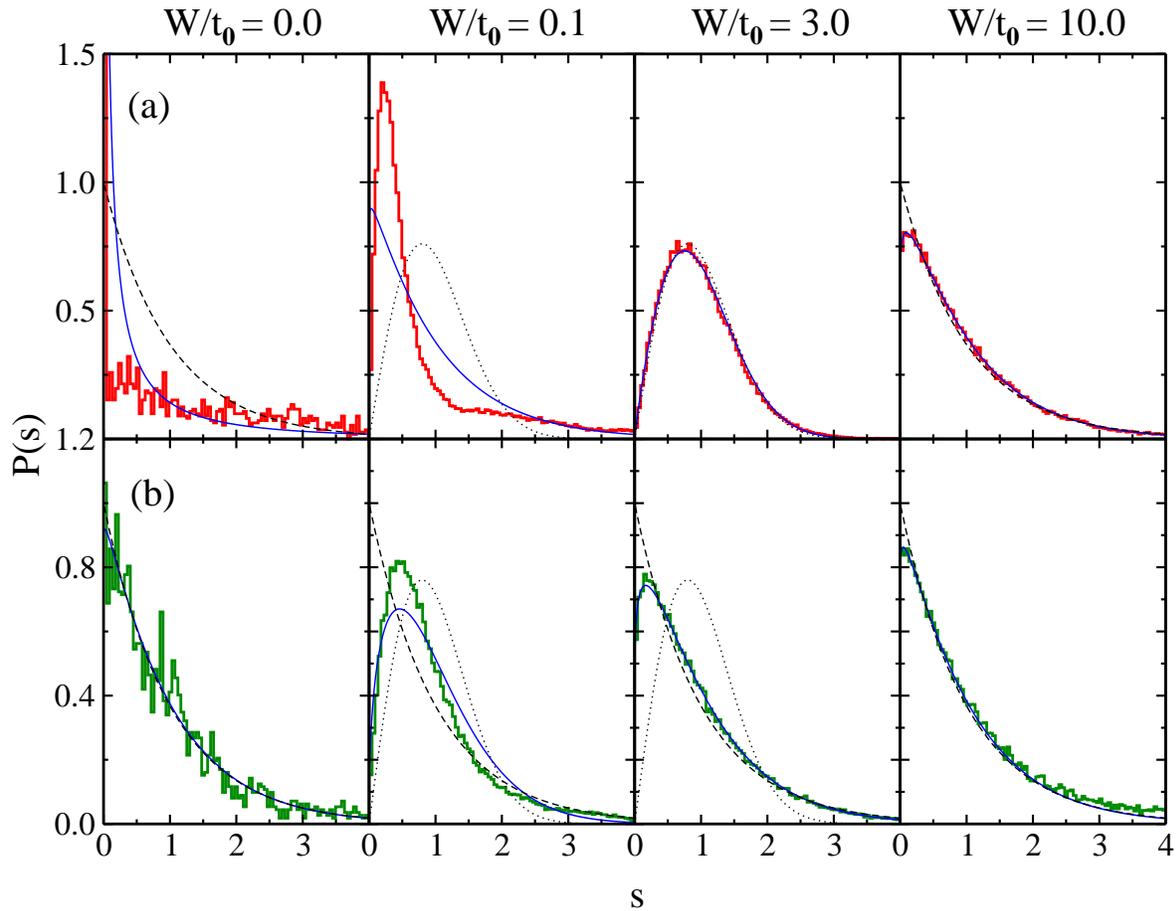


Figura 4.13: Variación de la distribución de separaciones de niveles electrónicos más cercanos con el aumento del grado de desorden W/t_0 para las mallas (a) cuadrada y (b) hexagonal. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas azules).

a $\beta = 0.079$ y un $\chi^2 = 0.206$ indicando que esta distribución es cercana a una tipo Poisson y que la distribución obtenida ajusta bien con la distribución de Brody correspondiente a este valor de β (ver cuadro 4.4 y figura 4.13a). Con esto corroboramos el resultado obtenido con la densidad de estados electrónicos para este grado de desorden.

Malla hexagonal

La malla con mayor estudio en la actualidad (debido a que ésta es la estructura del grafeno) es la malla hexagonal o a veces conocida como 'panal de abejas' (ver figura 4.10b). Similar al procedimiento realizado para la malla cuadrada, primero se encontró una cantidad de átomos representativa. Para este caso en particular se encontró que en mallas hexagonales con una cantidad de átomos alrededor de los 2300, el efecto de borde en la densidad de estados es despreciable (ver figura 4.11b) debido a que la malla hexagonal tiene mayor simetría que la malla cuadrada,

Cuadro 4.4: Variación del parámetro de Brody a medida que aumenta el grado de desorden en las mallas cuadrada y hexagonal.

W/t_0	Malla cuadrada		Malla hexagonal	
	β	χ^2	β	χ^2
0.0	-0.569	1050.860	0.020	6.8733
0.1	0.028	55.040	0.412	6.409
3.0	0.880	0.376	0.140	0.277
10.0	0.079	0.206	0.044	1.424

pero para fines comparativos entre estas dos mallas se realizó los cálculos con la misma cantidad de átomos $N = 2500$. La característica principal que presenta la *EDOS* para la malla hexagonal es la existencia de estados en el nivel de la energía de Fermi (en este caso corresponde a $E_F/t_0 = 0$). Como se puede observar en la figura 4.11b, la magnitud de este pico se hace menor en comparación a los otros picos a medida que se aumenta las dimensiones de la malla (también aumenta la cantidad de átomos). Entonces, en un caso límite es de esperarse que el pico no existirá, o posiblemente suceda un proceso cíclico como se reportó en la ref. [Torres 09], es decir, el pico disminuye y aumenta en su magnitud a medida que las dimensiones de la malla se incrementen. Por otro lado, se ha reportado que la existencia de este pico se debe al corte que se le haga a una malla hexagonal infinita [Torres 09], pero como ese estudio escapa del objetivo del presente trabajo, aquí solo nos centraremos en una malla hexagonal con un corte cuadrado. Para esta malla se obtuvo una distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, semejante a una distribución tipo Poisson con un $\beta = 0.02$ (ver figura 4.13b para $W/t_0 = 0.0$) y un $\chi^2 = 6.87$, asociándole al sistema un comportamiento aislante. El valor alto del χ^2 se debe a las fluctuaciones que presenta $P(s)$, las cuales se originan debido a que el sistema tiene pocos niveles de energía. El comportamiento aislante del sistema se va perdiendo cuando se introduce el desorden químico, ya que para grados pequeños de desorden ($W/t_0 \sim 1.0$) se tiene que el sistema adquiere un comportamiento metálico similar a lo que sucedió en la malla cuadrada, ya que su $P(s)$ es cercana a una distribución tipo Wigner. Pero si se observa los valores del parámetro de Brody para los diferentes grados de desorden en el cuadro 4.4, se tiene que la malla hexagonal adquiere el comportamiento metálico más rápido que la malla cuadrada. Esto es debido a que la malla cuadrada presentaba una alta degeneración de autoenergías. Pero, similarmente al estudio realizado en la malla cuadrada, se obtuvo que para un grado de desorden $W/t_0 = 10.0$, la $P(s)$ correspondiente tiene un parámetro de Brody cercano a cero ($\beta = 0.044$), es decir presenta una distribución cercana a una tipo Poisson. Para este β se obtiene un $\chi^2 = 1.42$, este valor difiere en gran magnitud al obtenido para la malla cuadrada en $W/t_0 = 10.0$ (ver cuadro 4.4), ya que la distribución de Brody correspondiente a $\beta = 0.044$ no coincide con la $P(s)$ que se obtuvo para la malla hexagonal en este grado de desorden a partir de $s > 2$, caso contrario ocurrió en la malla cuadrada como se indicó líneas arriba. Con esta $P(s)$ cercana a una distribución tipo Poisson se obtendría una densidad de estados electrónicos casi constante como se muestra en la figura 4.12b

para $W/t_0 = 10.0$. Un resultado similar fue reportado por Amanatidis *et. al.* en un estudio que realizó sobre grafeno desordenado [Amanatidis 09]. Además, en esta figura se puede observar que el pico en el centro de la *EDOS*, va desapareciendo con el aumento del desorden. Lo cual evidencia que cuando el grado de desorden aumenta, la repulsión entre los niveles de energía es mayor hasta llegar a un punto donde los niveles no se encuentran correlacionados.

4.5. Consideraciones finales del capítulo

Como se pudo apreciar en este capítulo, una teoría estadística de niveles de energía nos ayuda a comprender el comportamiento electrónico del sistema. De manera equivalente a las cantidades físicas calculadas tradicionalmente, como son la densidad de estados electrónicos y la razón de participación. Pero en este capítulo sólo se ha mostrado una parte del potencial de ésta teoría, ya que se ha desarrollado un único estadístico como es la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$. Aún así, con solo ésta cantidad estadística se ha podido obtener valiosa información de los sistemas estudiados. Por tal motivo, en los capítulos siguientes, se aplicará esta teoría estadística para estudiar un sistema más complejo, como son las nanopartículas de plata.

Sin embargo, hay que tener siempre presente que para el cálculo de cualquier estadístico ($P(s)$, $I(s)$, Δ_3 , etc.), el principal problema que se tiene será cómo ejecutar un buen método de reescalado al espectro de energías, ya que el resultado que se obtendrá depende considerablemente de este proceso, como se mencionó anteriormente. Por eso, hay que tener mucho cuidado en la decisión que se tome para el desarrollo de este método.

Capítulo 5

Desorden estructural en nanopartículas de plata

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio de las nanopartículas trae como consecuencia una gran variedad de potenciales aplicaciones tecnológicas. Pero, para llegar a desarrollar estas aplicaciones se tiene que tener un control del proceso de formación de estos materiales. Durante el control de este proceso, no se está libre de fallas que conllevan a la formación de defectos en las nanopartículas. Por tal motivo, este capítulo estará enfocado en estudiar cómo afectan los defectos estructurales (vacancias, dislocaciones, límites de fase, etc.) a las propiedades electrónicas de las nanopartículas de plata; en particular, se discutirá los efectos del desorden estructural.

5.1. Desorden estructural

Se dice que un sistema es ordenado estructuralmente cuando existe una celda unitaria de tal manera que realizando rotaciones y traslaciones se pueda llenar todo el espacio. Esta situación se da mayormente en los sólidos cristalinos, los cuales presentan simetría de traslación y rotación. Por ejemplo, en la figura 5.1a se muestra una malla bidimensional¹ con una celda unitaria de dos átomos (cuadrado de color verde), la cual tiene un orden estructural ya que presenta tanto la simetría de rotación como la de traslación. Por otro lado, se tiene que un sistema es desordenado estructuralmente cuando no presenta los tipos de simetrías mencionadas anteriormente. Por ejemplo, en la figura 5.1b se puede notar claramente que no existe una celda unitaria que permita llenar todo el espacio, por tal motivo se dice que esta malla presenta un desorden estructural². Estas definiciones de orden y desorden estructural presentan una variación cuando se estudia nanopartículas, debido a la presencia de la superficie, ya que a causa de esta una nanopartícula no puede tener un solo tipo de estructura. En el estudio de estos materiales, se introduce el término

¹Esta malla bidimensional corresponde a un plano de átomos de una estructura cúbica de cara centrada.

²Vale la pena recalcar que para que un material sea ordenado no es necesario la periodicidad (o simetría de traslación). Un sistema puede tener simetría de rotación y reglas de inflexión/deflacción que lo hagan ordenado pero sin periodicidad. Un ejemplo de estos sistemas son los cuasicristales (para mayores detalles mire ref. [Janot 94]).

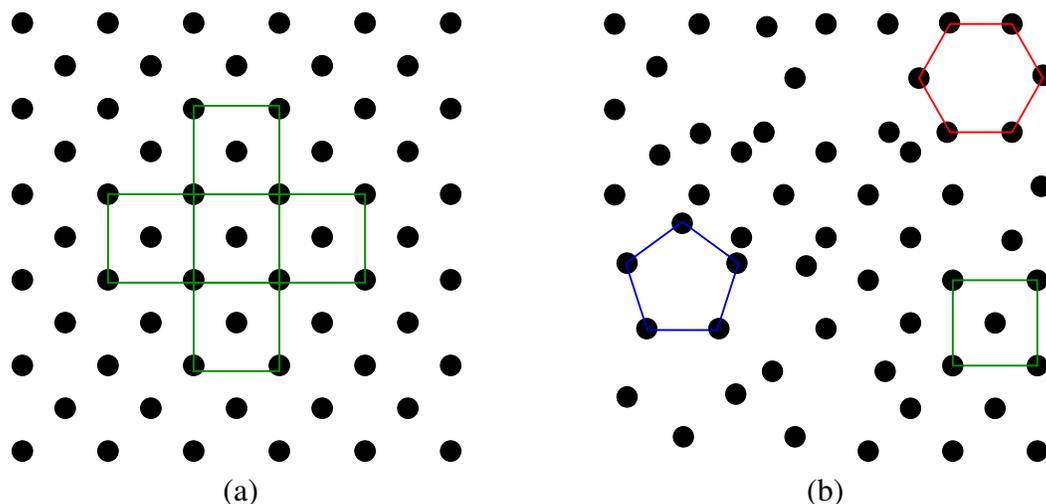


Figura 5.1: Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada estructuralmente.

de porcentaje de un tipo de estructura; es decir, una nanopartícula es ordenada estructuralmente cuando un tipo de estructura presenta un mayor porcentaje en comparación con las otras, y caso contrario, una nanopartícula es desordenada estructuralmente cuando todos los tipos de estructura presentes en este material presentan porcentajes similares.

5.2. Preparación de las muestras

El conjunto de nanopartículas de plata con número de átomos contituyentes iguales a $N = 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871, 5083$, fueron preparadas mediante simulación de dinámica molecular, empleando el potencial de muchos cuerpos desarrollado por Cleri y Rosato [Cleri 93] sobre la base de la aproximación del segundo momento en el esquema *tight-binding*³. Estas cantidades de átomos fueron escogidas debido a que corresponden a una familia de números mágicos icosaedrales, los cuales son los más estables [Wang 05, Baletto 03]. Para que las nanopartículas presenten un desorden estructural lo primero que se realizó fue llevarlas a una temperatura más alta que su temperatura de fusión⁴ y mantenerlas ahí por 400 *ps*. Luego se guardó 11 configuraciones atómicas cada picosegundo. Después, a las nanopartículas obtenidas se les realizó procesos de enfriamiento a diferentes velocidades. Estas velocidades variaron de 50 a 0.8929 *K/ps*. En total se probaron con 12 velocidades pero en ésta parte del trabajo sólo se mostrarán los resultados obtenidos para las velocidades extremas⁵, ya que en estos casos se evidencian cambios significativos en las diversas cantidades que se analizaron. A partir de aquí nos referiremos a $k_1 = 50$ *K/ps* y $k_{12} = 0.8929$ *K/ps*. La idea de hacer este estudio con las velocidades extremas surgió debido a que existe amplia evidencia de que cuando se realiza un enfriamiento a velocidades altas se obtiene materiales con estructura similar a las de una fase

³Para mayores detalles del Potencial *tight-binding* ver Apéndice B.

⁴Las temperaturas a las que fueron llevadas eran diferente para ciertas nanopartículas.

⁵En el apéndice A se muestran algunos resultados sobre las otras velocidades de enfriamiento.

Cuadro 5.1: Diámetro (d) y distancia a primeros vecinos (r_c) para las nanopartículas de plata.

N	$d/\text{Å}$	$r_c/\text{Å}$
147	16.78	3.12
309	21.67	3.16
561	26.57	3.15
923	31.36	3.15
1415	36.20	3.17
2057	41.03	3.18
2869	45.90	3.19
3871	50.74	3.20
5083	55.49	3.20

Cuadro 5.2: Parámetros empleados para realizar el cálculo de la estructura electrónica de las nanopartículas de plata, t_0 es tomada como la energía de referencia.

Parámetro	Valor
Energía de sitio (ε_0/t_0)	0.0
Hopping (t_0)	1.0 eV
Distancia entre 1ros vecinos (r_c)	ver cuadro 5.1
Ancho de la Gaussiana (γ/t_0)	0.15
Energía Mínima (E_{min}/t_0)	-15.0
Energía Máxima (E_{max}/t_0)	16.0
Paso de Energía ($\Delta E/t_0$)	0.02
Grado del polinomio	noveno
Paso de Separación de Niveles (Δs)	0.0448

amorfa; y a velocidades bajas se obtiene materiales con un mayor porcentaje de orden estructural [Qi 08, Tian 08, Tian 09].

5.3. Definición del Hamiltoniano

Para realizar el cálculo de las cantidades físicas como la densidad de estados electrónicos ($EDOS$) y la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos ($P(s)$) de las nanopartículas de plata, primero se necesita obtener las autoenergías de estas, como se mencionó anteriormente. Para lograr este objetivo se realizó la diagonalización directa⁶ del Hamiltoniano *tight-binding* descrito en la sección 3.2.1. En este caso el Hamiltoniano electrónico para las

⁶Esto se llevó a cabo usando las subrutinas LAPACK [Web site 3].

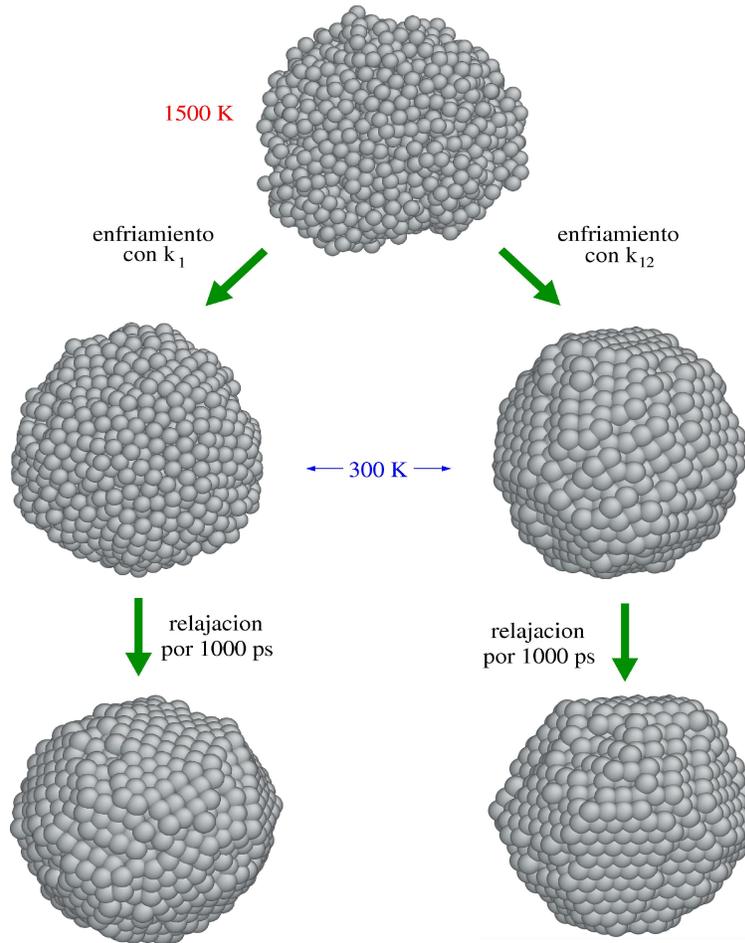


Figura 5.2: Variación de la configuración atómica para la nanopartícula Ag_{2057} en el proceso de enfriamiento a k_1 y k_{12} , respectivamente.

nanopartículas de plata va a estar escrito en la base local (ortonormal) de orbitales atómicos $|\underline{R}\rangle = |\underline{R}_s\rangle$ con un solo orbital s por sitio atómico. Esta simplificación es posible debido a que la plata (con número atómico 47) presenta una configuración electrónica ⁷ de $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ ($[\text{Kr}]$ representa la configuración del Kriptón), donde el orbital d se encuentra lleno y se tiene un solo electrón de valencia en el orbital s . Además, los efectos de muchos cuerpos ya fueron considerados en el potencial de interacción para la simulación de dinámica molecular.

5.4. Discusión de resultados

Esta sección se divide en dos partes: en la primera parte se discutirán los resultados obtenidos para la estructura atómica de las nanopartículas de plata y en la segunda parte se estudiará la

⁷La configuración que se esperaría es $[\text{Kr}]4d^95s^2$, pero la configuración obtenida es energéticamente más favorable.

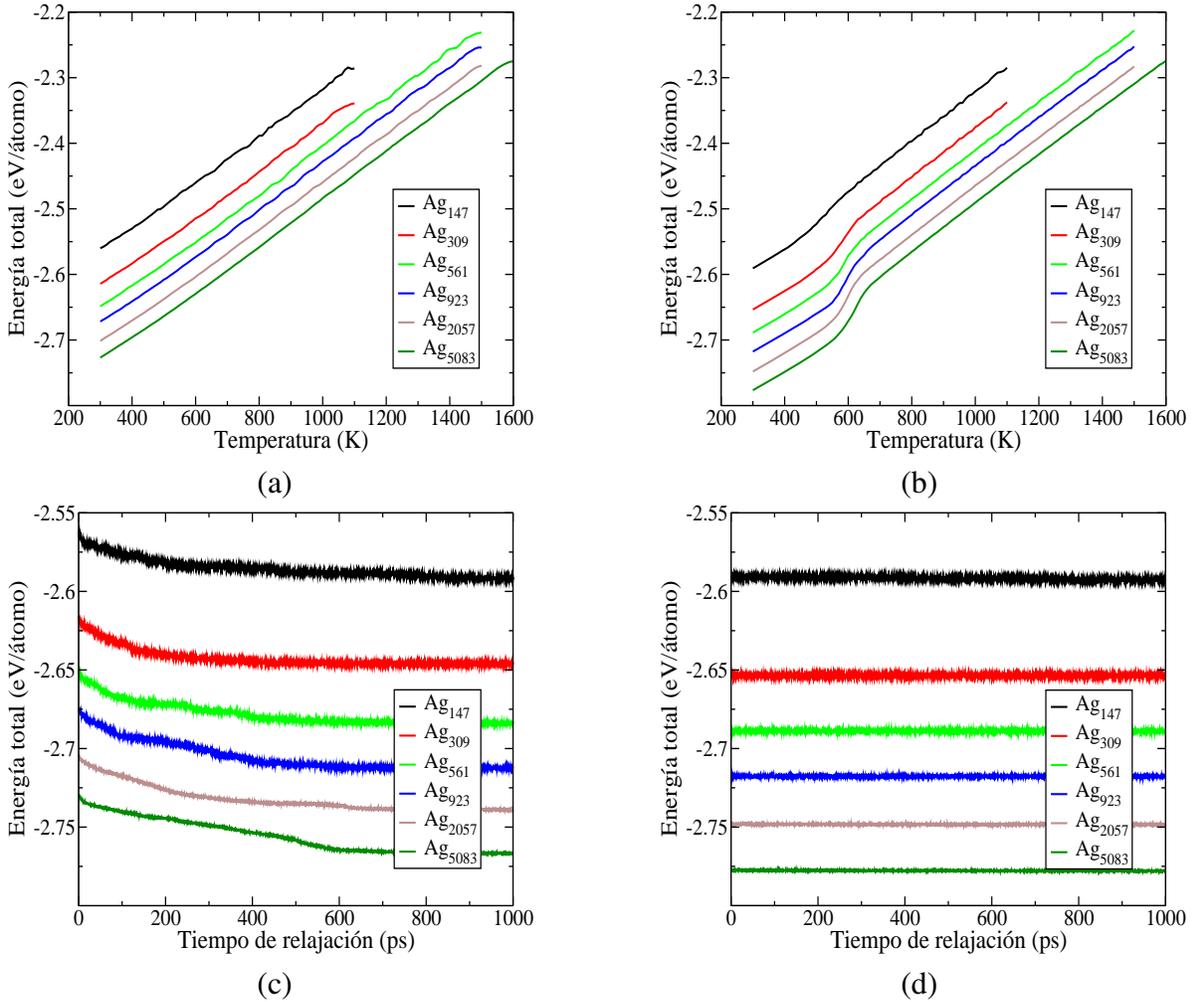


Figura 5.3: Variación de la energía total con la temperatura en el proceso de enfriamiento de las nanopartículas de plata a (a) k_1 y (b) k_{12} , y con el tiempo de relajación a 300 K después de ser enfriadas a (c) k_1 y (d) k_{12} .

estructura electrónica de estas nanopartículas, la cual a su vez depende de la estructura atómica⁸. Todos los resultados que se mostrarán en esta sección, tanto en la parte atómica como en la electrónica, son el promedio de las 11 configuraciones que se usaron en la simulación dinámica molecular descrita líneas arriba.

5.4.1. Estructura Atómica

Como se mencionó anteriormente, cuando se realiza un proceso de enfriamiento a una velocidad alta (del orden de 10 K/ps), la estructura final del material se asemeja a la de un amorfo (estructura desordenada). Esto se debe a que los átomos no tienen el tiempo suficiente para al-

⁸Hay que recordar que para calcular la estructura electrónica se necesitan las posiciones de los iones.

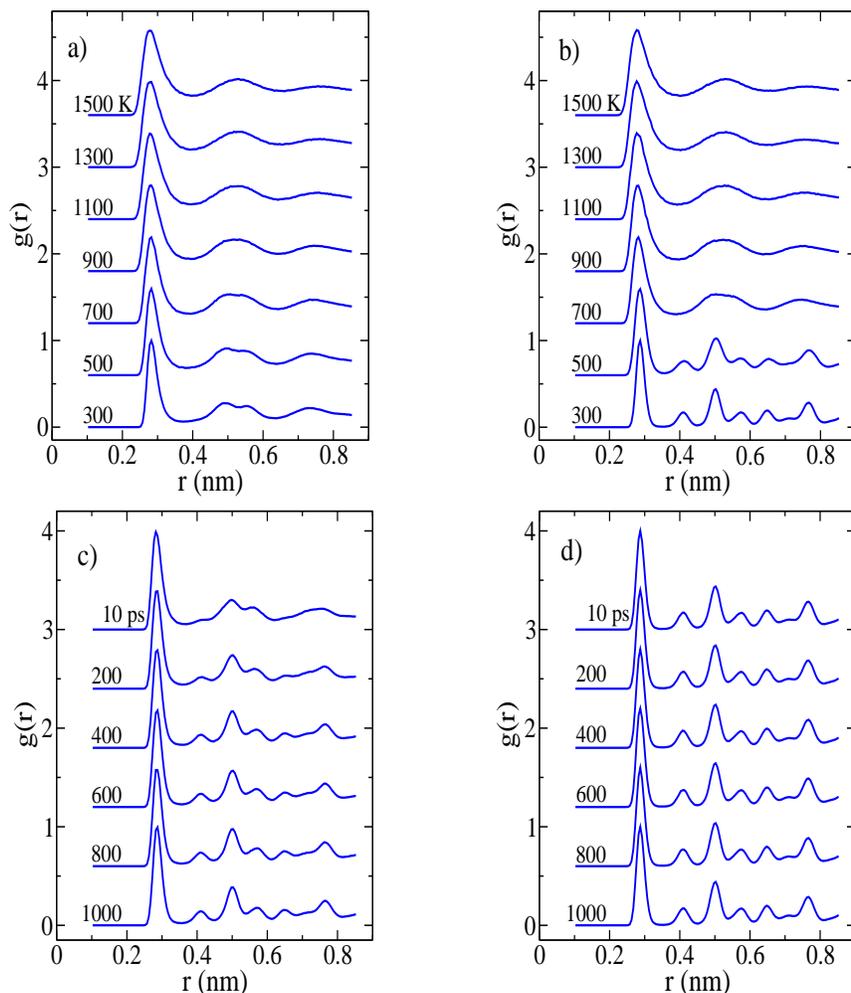


Figura 5.4: Variación de la función de correlación de pares en el proceso de enfriamiento a a) k_1 50 K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps de la nanopartícula Ag_{2869} , y en el proceso de relajación a 300 K después de ser enfriadas a c) k_1 y d) k_{12} .

canzar su situación de mínima energía y así llegar a su estructura más estable [Chen 04]. Por ejemplo, la configuración atómica de la nanopartícula Ag_{2057} , después del proceso de enfriamiento a $k_1 = 50$ K/ps (a 300 K), se mantiene casi igual a su correspondiente en el estado líquido (ver figura 5.2). Lo opuesto sucede con la nanopartícula enfriada a $k_{12} = 0.8929$ K/ps, cuya configuración atómica presenta facetas, las cuales son una característica principal de nanopartículas en su configuración más estable. Sin embargo, después del proceso de relajación a 300 K las dos configuraciones presentan facetas; es decir, ambas han logrado alcanzar su configuración más estable. No obstante, estudiar sólo la configuración atómica en esta forma no es lo más adecuado para tener un buen conocimiento de la estructura de las nanopartículas. Información complementaria puede obtenerse de las curvas caloríficas. En efecto, realizando un enfriamiento a k_1 las curvas caloríficas para todas las nanopartículas no presentaban cambios significativos

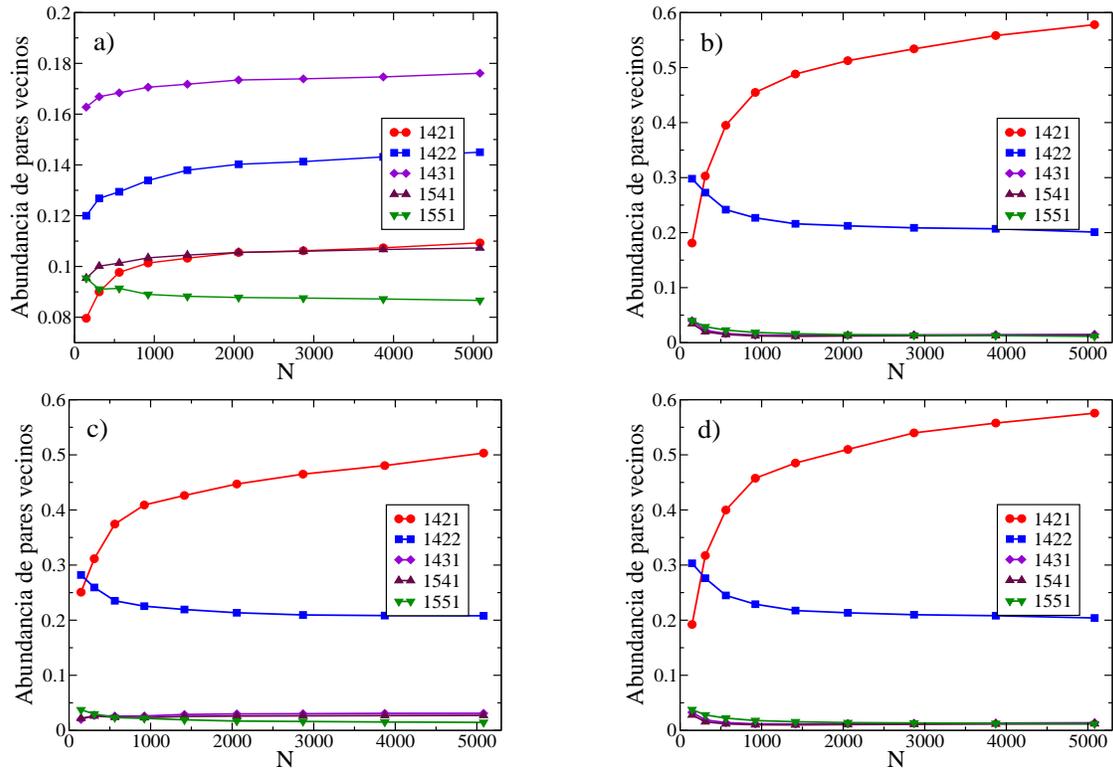


Figura 5.5: Abundancia de los índices de pares para las nanopartículas de plata en 300 K después de ser enfriadas a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps c) y d), respectivamente.

que evidencien una transición de fase (ver figura 5.3a), que para este caso sería la solidificación. Todo lo contrario ocurre cuando se realiza el enfriamiento a k_{12} (ver 5.3b), donde se obtiene una caída abrupta en las curvas caloríficas al disminuir la temperatura, debido a que está ocurriendo la transición de la fase líquida a sólida. Además, se observa que la temperatura de solidificación aumenta cuando el tamaño del sistema crece. Este fenómeno ha sido verificado en nanopartículas, tanto en estudios teóricos [Tian 09] como experimentales [Yeshchenko 07]. Otra situación interesante que sucede en estas curvas es que a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta la energía total disminuye, esto se debe principalmente a que la nanopartícula es más estable cuando el tamaño aumenta. También, el salto de energía que evidencia la solidificación se hace más pronunciado cuando aumenta el tamaño de la nanopartícula, esto es debido a que los efectos termodinámicos se hacen más notorios cuando la nanopartícula se acerca a su contraparte macroscópica, ya que para las nanopartículas más pequeñas lo que influye mayormente son los efectos de la superficie [Qi 08]. Por otro lado, se obtuvo que las nanopartículas de plata, después del enfriamiento a k_1 , no estaban en su estado de mínima energía (a 300 K), ya que con el paso del tiempo de relajación la energía presenta caídas en su valor que se estabiliza recién después de 600 ps; es decir, la nanopartícula alcanzó su configuración atómica más estable (ver figura 5.3c). Caso contrario sucede con las nanopartículas que fueron enfriadas a k_{12} , ya que sus energías no

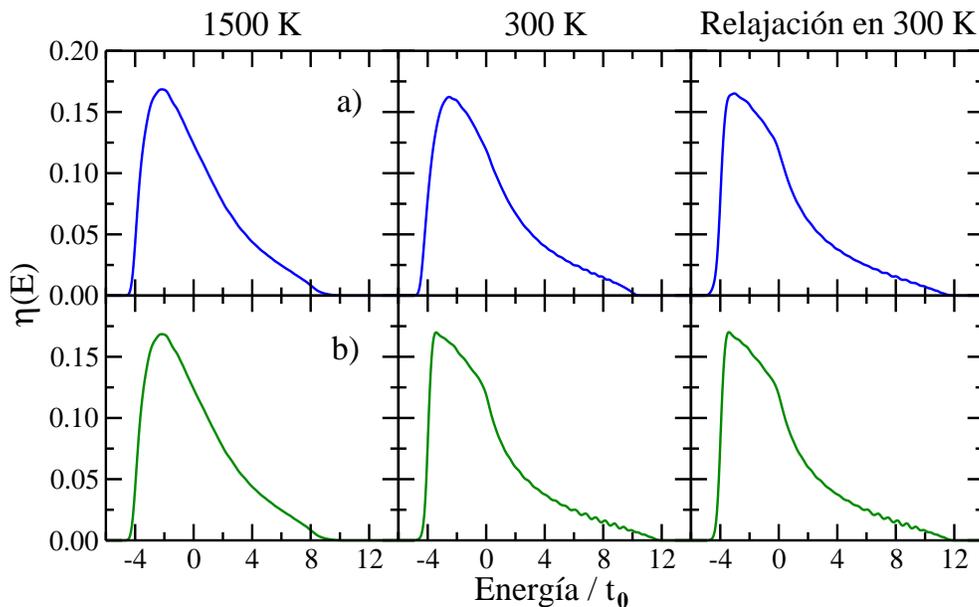


Figura 5.6: Variación de la densidad de estados electrónicos con la temperatura de la nanopartícula Ag_{2869} en un proceso de enfriamiento a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps.

presentan ninguna disminución significativa en su valor (5.3d).

Todo lo explicado con las curvas caloríficas y el proceso de relajación, se ve reflejado en la figura 5.4, donde se tiene la variación de la función distribución de pares, $g(r)$, para la nanopartícula Ag_{2869} en todos los procesos mencionados anteriormente. Por ejemplo, con las figuras 5.4a y 5.4b se puede concluir que en el proceso de enfriamiento con k_{12} se da la cristalización de la nanopartícula, ya que existen picos agudos en su respectiva $g(r)$ a 300 K; lo contrario ocurre en la $g(r)$ a 300 K correspondiente al proceso de enfriamiento con k_1 , donde existen picos anchos característicos de materiales en estado líquido o amorfos [Tian 08]. Además, la transformación de fase líquida a sólida ocurre entre los 500 K y 700 K (~ 640 K). Por otro lado, en la figura 5.4c, la cual corresponde al proceso de relajación a 300 K después de un enfriamiento a k_1 , se puede observar que a medida que el tiempo de relajación aumenta, $g(r)$ va tomando la forma correspondiente a una estructura cristalina. Luego de 1000 ps de relajación se obtiene una $g(r)$ con picos bien agudos indicando la presencia de un orden a corto y largo alcance como en los cristales, pero siempre teniendo en cuenta que las nanopartículas son sistemas finitos. Por último, en el proceso de relajación después de un enfriamiento a k_{12} no se observó cambios significativos en la $g(r)$ (ver figura 5.4d), lo que indica que la nanopartícula estaba en la situación de mínima energía, lo cual es consistente con las curvas caloríficas.

De lo mencionado líneas arriba se tiene que después de haber enfriado las nanopartículas de plata con una velocidad k_1 , todas ellas independiente del tamaño, presentaban una estructura desordenada característica en materiales amorfos. Esto se puede entender mejor observando la figura 5.5a, donde tenemos la abundancia de pares vecinos para el conjunto de nanopartículas a

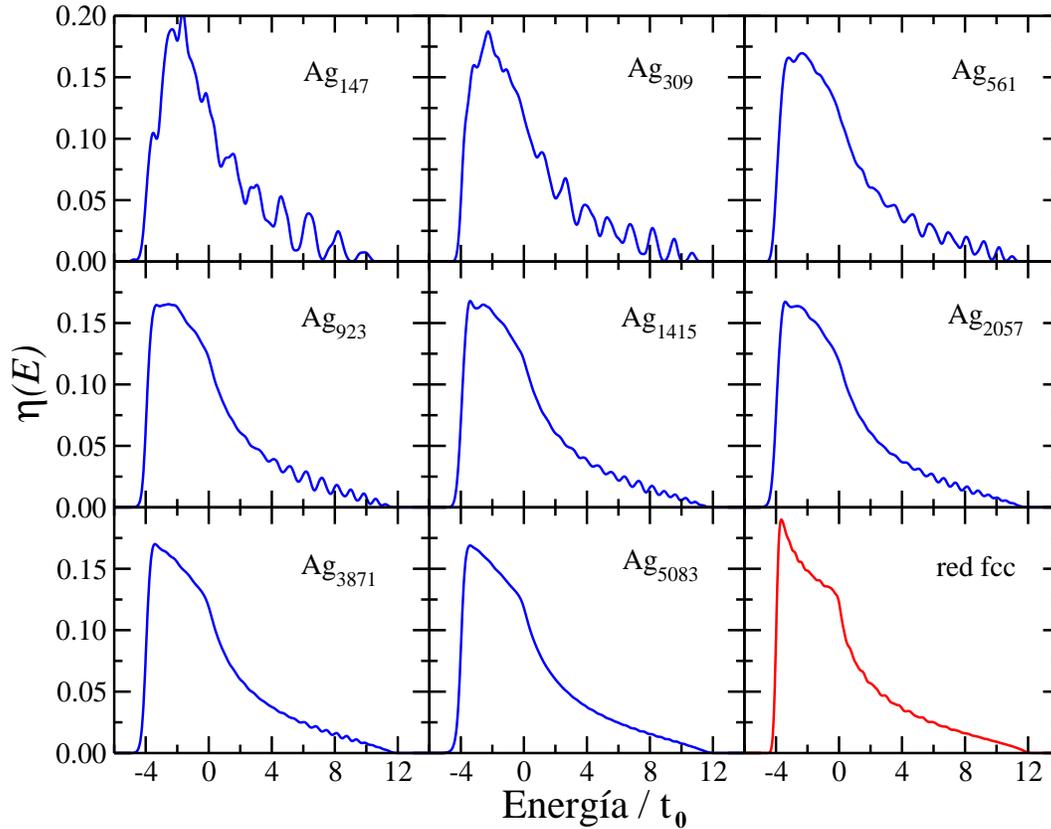


Figura 5.7: Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño de la nanopartícula de plata luego de ser enfriadas a k_{12} y relajadas a 300 K por 1000 ps.

300 K después de haberse realizado el enfriamiento a esta velocidad. En esta figura observamos que todos los índices de pares presentan poca abundancia ($< 18\%$), por lo tanto no hay un tipo de estructura que predomine, esto se debe a que la velocidad de enfriamiento es muy alta y los átomos no tienen el suficiente tiempo para reagruparse y alcanzar la configuración de mínima energía [Qi 08]. Lo contrario se observa en la figura 5.5b donde se muestra la abundancia de pares vecinos a 300 K después del enfriamiento a k_{12} . En esta figura podemos observar claramente dos situaciones: la primera es que las nanopartículas de plata presentan una mayor abundancia de estructuras cristalinas tipo fcc (1421) y hcp (1422), lo cual además ha sido reportado para velocidades de la misma magnitud por Tian *et al.* [Tian 08]; la segunda situación es que a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula la estructura fcc se va haciendo más abundante, lo cual es de esperarse ya que la plata sólida (ó *bulk* de plata) presenta este tipo de estructura. Esta transición estructural se produce alrededor de los 2000 átomos (~ 4 nm de diámetro), la misma cantidad de átomos fue reportado por Torres *et al.* para nanopartículas de cobre en su estado más estable [Torres 09]. Las figuras 5.5c y 5.5d muestran la abundancia de índices de pares para las nanopartículas de plata después de haber sido relajadas en 300 K por 1000 ps. Se puede observar claramente que independiente de la velocidad con la cual se realizó el proceso de enfriamiento, las nanopartículas presentan una mayor abundancia de la estructura cristalina fcc (índice 1421).

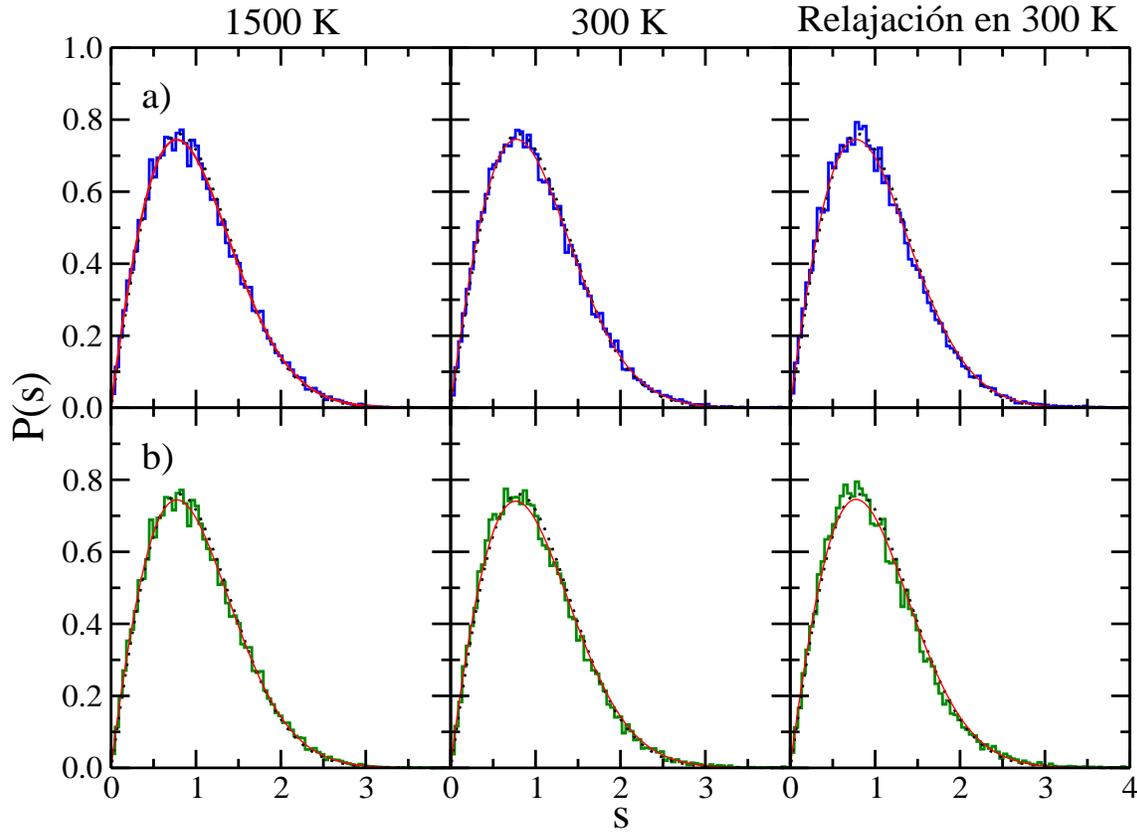


Figura 5.8: Variación de la $P(s)$ en el proceso de enfriamiento a una velocidad de a) k_1 y b) k_{12} . Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).

5.4.2. Estructura Electrónica

Como se ha podido observar, la velocidad de enfriamiento afecta drásticamente a la estructura atómica de las nanopartículas de plata. Sin embargo, ello no es tan drástico en la estructura electrónica de estos materiales. Por ejemplo, se encontró que la densidad de estados electrónicos (*EDOS*) independientemente de la velocidad de enfriamiento usada no sufre cambios significativos con la disminución de la temperatura (ver figura 5.6 para el caso particular de la nanopartícula Ag_{2869}), como fue reportado por Lobato *et. al.* [Lobato 09] para nanopartículas de plata. La única particularidad se da cuando se realiza el enfriamiento a k_{12} , en este caso la *EDOS* a temperatura ambiente es más cercana a la *EDOS* de una estructura tipo fcc (mostrada en figura 5.7, curva de color rojo), especialmente por el pico principal a $\sim -3t_0$, el cual no es observado en el caso de k_1 (ver figura 5.6a). Esta aparición de picos en la *EDOS* cuando se disminuye la temperatura también fue reportada por Kirchhoff *et. al.* para el oro [Kirchhoff 01]. Otro detalle que resaltar es que la *EDOS* correspondiente a la configuración atómica después del enfriamiento a k_{12} no sufre ningún cambio después del relajamiento a 300 K por 1000 ps. Lo contrario sucede para el caso con k_1 (ver figura 5.6b), donde después de la relajación presenta una densidad de estados

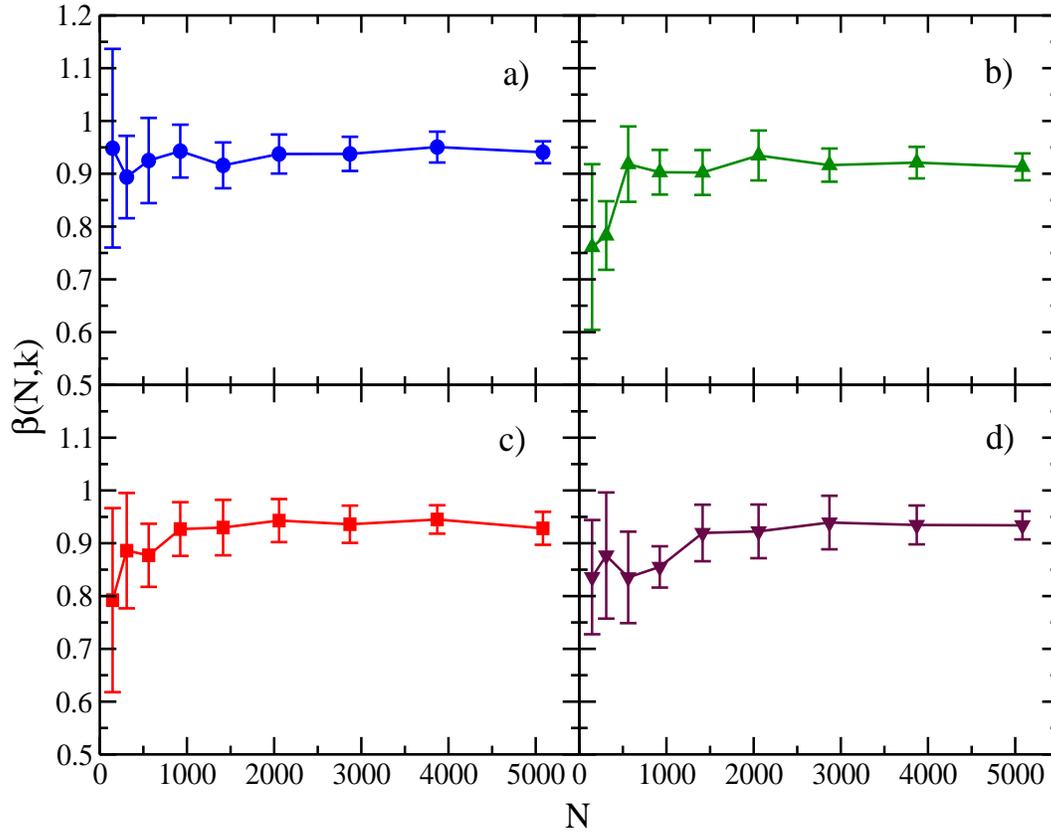


Figura 5.9: Variación del parámetro de Brody con la cantidad de átomos por nanopartícula N en 300 K después del enfriamiento a a) $k_1 = 50$ K/ps y b) $k_{12} = 0.8929$ K/ps, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps c) y d), respectivamente.

electrónicos cercana a la correspondiente de una estructura tipo fcc. Esto se debe a que la estructura atómica de las nanopartículas no sufrió cambios cuando se realizó el proceso de relajación a las nanopartículas obtenidas después del enfriamiento a k_{12} . Esta situación ocurrió para todo el conjunto de nanopartículas estudiadas aquí. Además, en un estudio hecho al conjunto de *EDOS* correspondientes a las nanopartículas después de un enfriamiento a k_{12} y su respectiva relajación a 300 K, se obtuvo que estas empiezan a tener las características de la *EDOS* correspondiente a un estructura tipo fcc a partir de los 2000 átomos (ver figura 5.7).

Debido a que la densidad de estados electrónicos no presenta cambios significativos en el proceso de enfriamiento y relajación, entonces es de esperarse que la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$, no sufra cambios fuertes, ya que como fue mencionado en el capítulo 4 esta cantidad depende de la *EDOS* promedio. Esta afirmación se puede corroborar observando la figura 5.8, donde a primera vista se concluiría que las $P(s)$ (correspondientes a la nanopartícula de plata Ag_{2869}) no han sufrido ningún cambio después del enfriamiento a la velocidad de k_1 (figura 5.8a) y k_{12} (figura 5.8b); tampoco después de la relajación por 1000 ps, ya que todas se asemejan a una distribución tipo Wigner (gráfica de líneas punteadas en la figura 5.8), la cual presentan los materiales metálicos [Grimm 00]. Pero en un análisis cuantitativo rea-

Cuadro 5.3: Valores del parámetro de Brody y su respectivo error para las nanopartículas de plata en 300 K después del enfriamiento a $k_1 = \gamma$ y $k_{12} = \gamma$, y después de sus respectivas relajaciones a 300 K por 1000 ps.

N	Enfriamiento a k_1		Enfriamiento a k_{12}	
	A 300 K	Después de la relajación	A 300 K	Después de la relajación
				β
147	0.948 ± 0.188	0.792 ± 0.174	0.761 ± 0.157	0.836 ± 0.108
309	0.894 ± 0.078	0.886 ± 0.109	0.783 ± 0.065	0.877 ± 0.119
561	0.925 ± 0.081	0.877 ± 0.060	0.918 ± 0.071	0.835 ± 0.087
923	0.943 ± 0.050	0.927 ± 0.051	0.903 ± 0.042	0.855 ± 0.039
1415	0.916 ± 0.043	0.930 ± 0.053	0.902 ± 0.043	0.919 ± 0.053
2057	0.937 ± 0.037	0.943 ± 0.041	0.935 ± 0.047	0.923 ± 0.051
2869	0.938 ± 0.032	0.936 ± 0.035	0.916 ± 0.032	0.939 ± 0.051
3871	0.951 ± 0.029	0.945 ± 0.027	0.921 ± 0.030	0.935 ± 0.037
5083	0.941 ± 0.021	0.928 ± 0.031	0.913 ± 0.026	0.934 ± 0.027

lizado mediante el estudio de la variación del parámetro de Brody se obtiene que existen ligeras variaciones. Por ejemplo, si se observa la figura 5.9 la cual muestra los parámetros de Brody con su respectivo error (error por configuración inicial) en función de la cantidad de átomos que conforman las nanopartículas de plata en 4 diferentes situaciones: a 300 K después del enfriamiento con k_1 (figura 5.9a) y k_{12} (figura 5.9b), y después de la relajación en 300 K por 1000 ps para cada velocidad (figura 5.9c y figura 5.9d respectivamente), se puede obtener dos regiones importantes de estudio. La primera corresponde a las nanopartículas con $N < 1200$, donde el parámetro de Brody promedio es influenciado por la velocidad de enfriamiento y por el proceso de relajación. Esto se debe a que estas nanopartículas todavía son influenciadas por la superficie; además, la presencia de una barra de error grande nos dice que son muy inestables a cualquier cambio y que no se puede hacer una buena estadística debido a que se tiene pocos niveles de energía. La segunda región es para las nanopartículas con $N > 1200$, donde independientemente del proceso realizado, el parámetro de Brody promedio no presenta una variación fuerte en su magnitud, y la barra de error correspondiente es menor que el de las nanopartículas con menor tamaño. Ello es consistente con lo reportado anteriormente de que a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula el efecto de la superficie es menos notorio en sus propiedades [Qi 06]. En el cuadro 5.3 se indican los valores del parámetro de Brody para cada nanopartícula. Del análisis de dicho cuadro se nota que las nanopartículas de plata, independientemente del proceso de enfriamiento y del tamaño, presentan una distribución de separación de niveles cercana a una tipo Wigner, ya que estos valores se encuentran dentro del rango propuesto por Meyer *et. al.* para considerar una distribución cercana a una tipo Wigner [Meyer 97]. Esto quiere decir que las nanopartículas de plata presentan un carácter metálico, como lo presenta su contraparte macroscópica. Pero hay

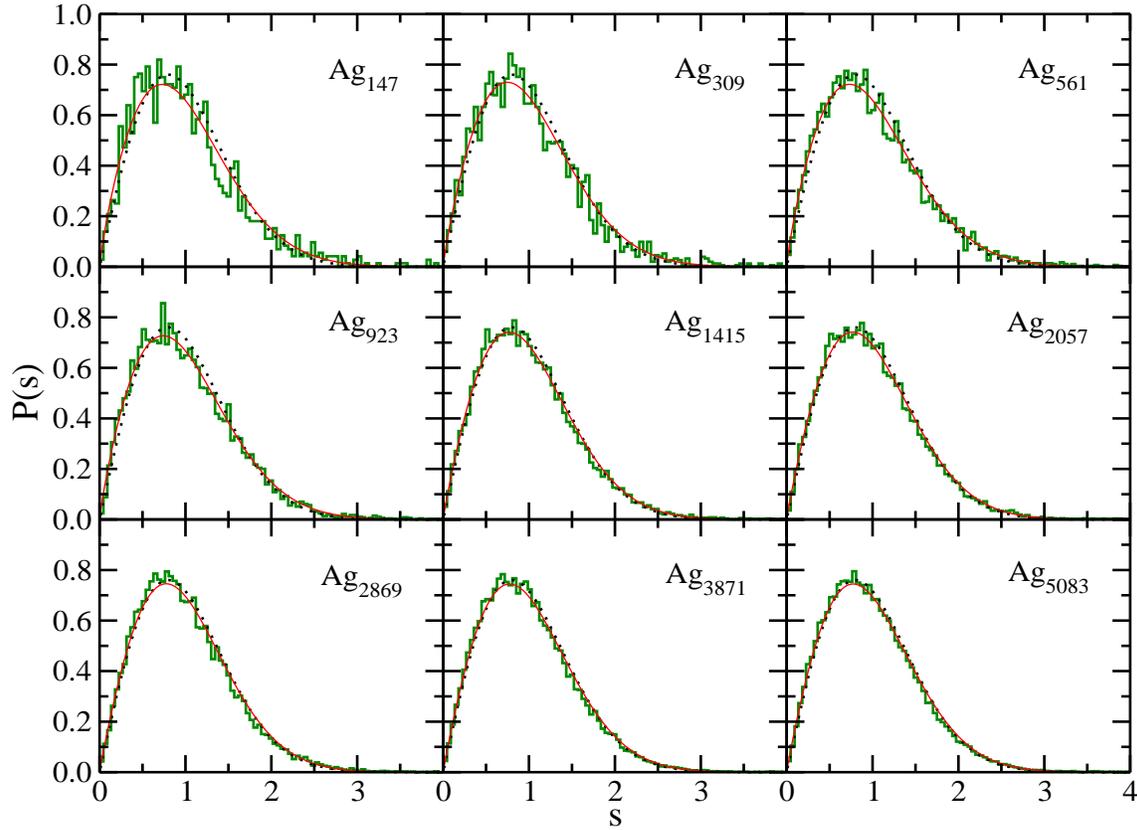


Figura 5.10: Distribución de separación de niveles más cercanos para todos los tamaños de las nanopartículas de plata luego de sufrir un enfriamiento a k_{12} y su respectiva relajación a 300 K por 1000 ps. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y su respectivo ajuste con la distribución de Brody (líneas rojas).

que remarcar que este carácter metálico de las nanopartículas tiene mayor presencia para nanopartículas con más de 2000 átomos, ya que para ello $\beta \sim 0,95$ el cual es el parámetro de Brody exacto para el GOE [Brody 81]. Este resultado contradice al obtenido por Batsch *et. al.* para el modelo bidimensional de Anderson [Batsch 95], ya que a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula la distribución de separación de niveles de energía más cercanos no cruza a una distribución tipo Poisson (ver figura 5.10). Cabe mencionar que la $P(s)$ para las nanopartículas en su fase líquida presentan un β alrededor de 0.95; este valor se debe al desorden estructural que se presenta en ese estado. Pero este desorden no es tan fuerte como para que la $P(s)$ presente una distribución tipo Poisson, como es esperado para sistemas fuertemente desordenados.

5.5. Conclusiones del capítulo

En lo que respecta al estudio de la influencia del desorden estructural sobre las nanopartículas de plata se puede concluir lo siguiente:

- La estructura atómica varía significativamente con la velocidad de enfriamiento, obteniendo nanopartículas de plata con estructuras tipo amorfa después de un enfriamiento a una velocidad alta ($k_1 = 50$ K/ps), y con estructura fcc predominante después de un enfriamiento a una velocidad baja ($k_{12} = 0.8929$ K/ps).
- La densidad de estados electrónicos no presenta fuertes variaciones con la velocidad de enfriamiento y la temperatura. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula la *EDOS* se va asemejando a una estructura tipo fcc.
- La distribución de separación de niveles más cercanos es independiente de la velocidad de enfriamiento y del tamaño de las nanopartículas y cercana a una distribución tipo Wigner, lo cual es esperado para sistemas en el régimen metálico.

Capítulo 6

Desorden químico en nanopartículas de plata

En el capítulo anterior se llegó a la conclusión de que el desorden estructural no influye drásticamente sobre las propiedades electrónicas de las nanopartículas de plata. En este capítulo se estudiará cómo influye el desorden químico en la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, con el fin de poder conocer el comportamiento electrónico de las nanopartículas de plata en esta situación particular.

6.1. Desorden químico

Se dice que un material es químicamente desordenado cuando, pese a tener una estructura ordenada, los tipos de átomos constituyentes están distribuidos aleatoriamente en los puntos de la red. Este tipo de desorden es producido mayormente cuando se dopa a un material con una concentración alta o cuando el material presenta varias impurezas. Por ejemplo, en la figura 6.1a se tiene una malla bidimensional ordenada estructural y químicamente, ya que sólo contiene un tipo de átomo (color negro) en toda la malla. Al contrario, la malla de la figura 6.1b presenta átomos de diferentes colores, indicando que no son el mismo elemento; es decir, este sistema presenta una variedad de impurezas, por lo tanto la malla es desordenada químicamente.

6.2. Preparación de las muestras

Para esta parte del trabajo se utilizaron las nanopartículas de plata con $N = 147, 2057$ y 5083 átomos, las cuales fueron obtenidas después del proceso de enfriamiento con una velocidad de $k_{12} = 0.8929 \text{ K/ps}$ y su respectiva relajación a 300 K por 1000 ps . Debido a que estas presentan una menor energía total que las obtenidas por los otros procesos estudiados en el capítulo anterior. Además, ellas tienen un alto porcentaje de estructura tipo fcc (ver sección 5.4.1). Las configuraciones atómica de estas nanopartículas se muestran en la figura 6.2.

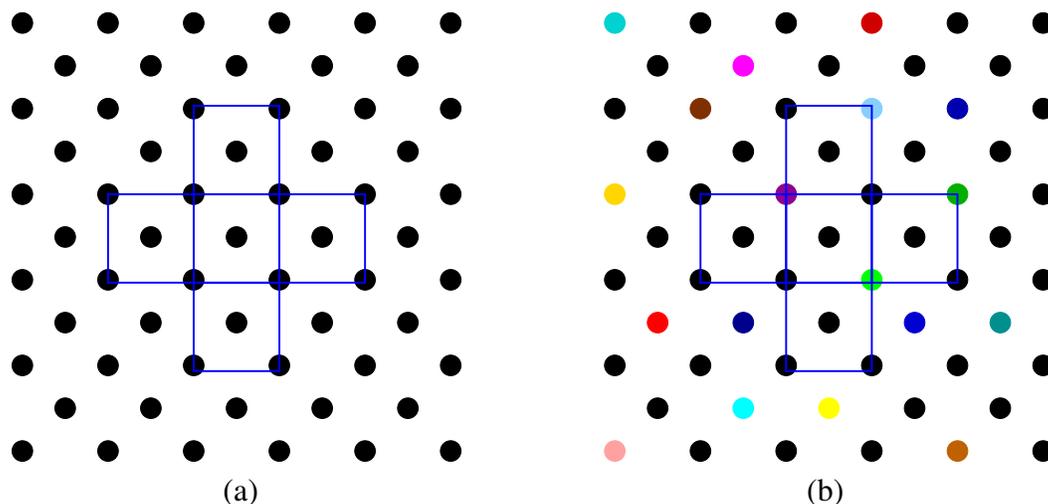


Figura 6.1: Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada químicamente.

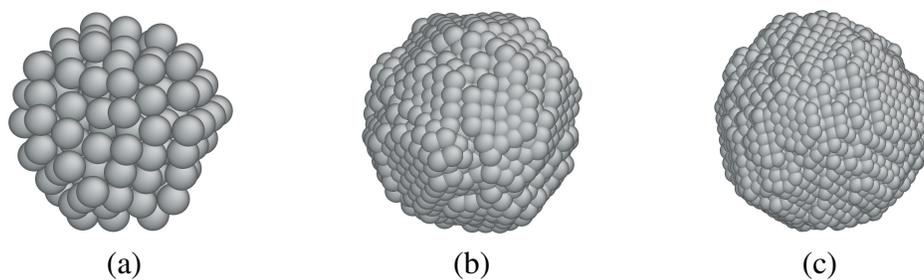


Figura 6.2: Configuraciones atómicas de las nanopartículas de plata sin desorden químico. (a) Ag_{147} , (b) Ag_{2057} y (c) Ag_{5083} .

6.3. Definición del Hamiltoniano

El Hamiltoniano que se usará para estudiar la influencia del desorden químico en la estructura electrónica de las nanopartículas de plata es similar al que se describió en la sección 5.3. La única diferencia es que para estudiar este tipo de desorden se le tiene que agregar a la energía de sitio atómico una energía aleatoria r_n . Esta energía r_n será distribuida uniformemente dentro de un rango de energías de ancho $2W$ (siendo W la intensidad del desorden), tal que la nueva energía de sitio será:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + r_n \quad r_n \in [-W, W]. \quad (6.1)$$

Todos los resultados que se mostrarán a continuación son el promedio realizado sobre 30 configuraciones de desorden correspondientes a la misma intensidad W .

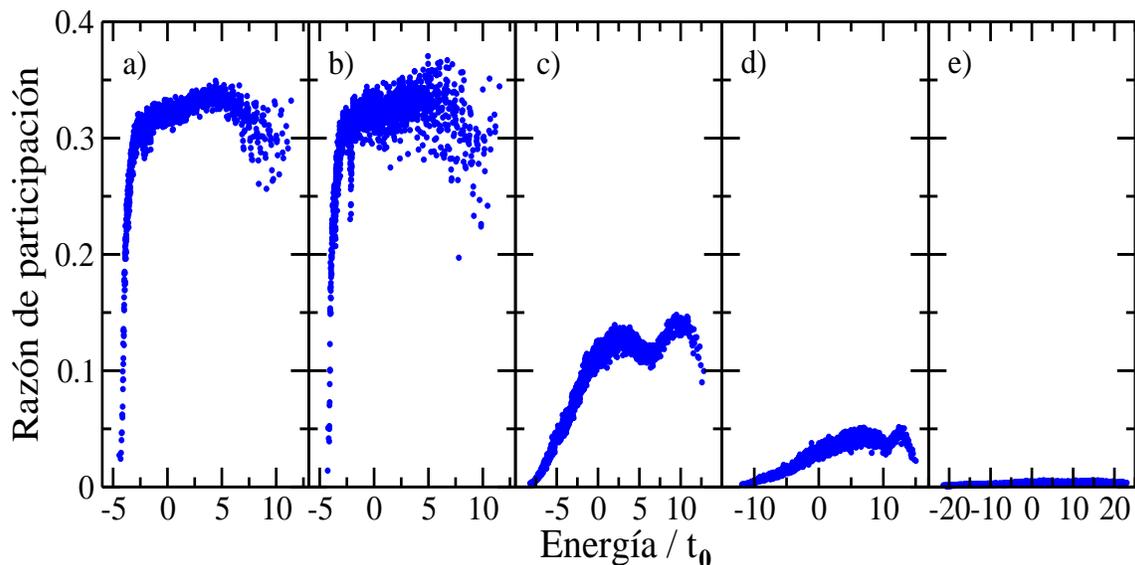


Figura 6.3: Variación de la razón de participación con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{2057} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 6.0$, d) $W/t_0 = 10.0$ y e) $W/t_0 = 20.0$.

6.4. Influencia del desorden

Para poder conocer cómo influye el desorden químico en el comportamiento electrónico de las nanopartículas de plata nos concentramos en el estudio de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$. Complementariamente también se estudió la variación de la densidad de estados electrónicos y la razón de participación a medida que se incrementa el grado de desorden W/t_0 en la energía de sitio del Hamiltoniano *tight-binding* definido anteriormente.

6.4.1. Razón de participación

La razón de participación (RP), como se mencionó anteriormente, es una cantidad que nos dice cuán localizados o extendidos están los autoestados del sistema (ver sección 3.2.3). En el caso particular de la nanopartícula de plata Ag_{2057} sin desorden químico ($W/t_0 = 0.0$), se tiene una razón de participación compleja (ver figura 6.3a), ya que los estados pertenecientes a las autoenergías de un extremo de la banda se encuentran más localizados (RP cercana a cero) que los otros. Pero a medida que se aumenta el grado de desorden W/t_0 (ver figura 6.3), la RP va disminuyendo en su valor y el rango de autoenergías se incrementa, lo cual indica que todos los estados se están localizando (la conducción electrónica en esta nanopartícula es cada vez menor) y que existe una repulsión entre los niveles de energía; similar resultado fue reportado por Amanatidis *et. al.* para grafeno desordenado [Amanatidis 09] y por Yaro *et. al.* para una cadena unidimensional desordenada [Yaro 08]. Cabe mencionar que para un grado desorden $W/t_0 = 0.1$, la razón de participación no sufrió una alteración fuerte (ver figura 6.3b); es decir, que para

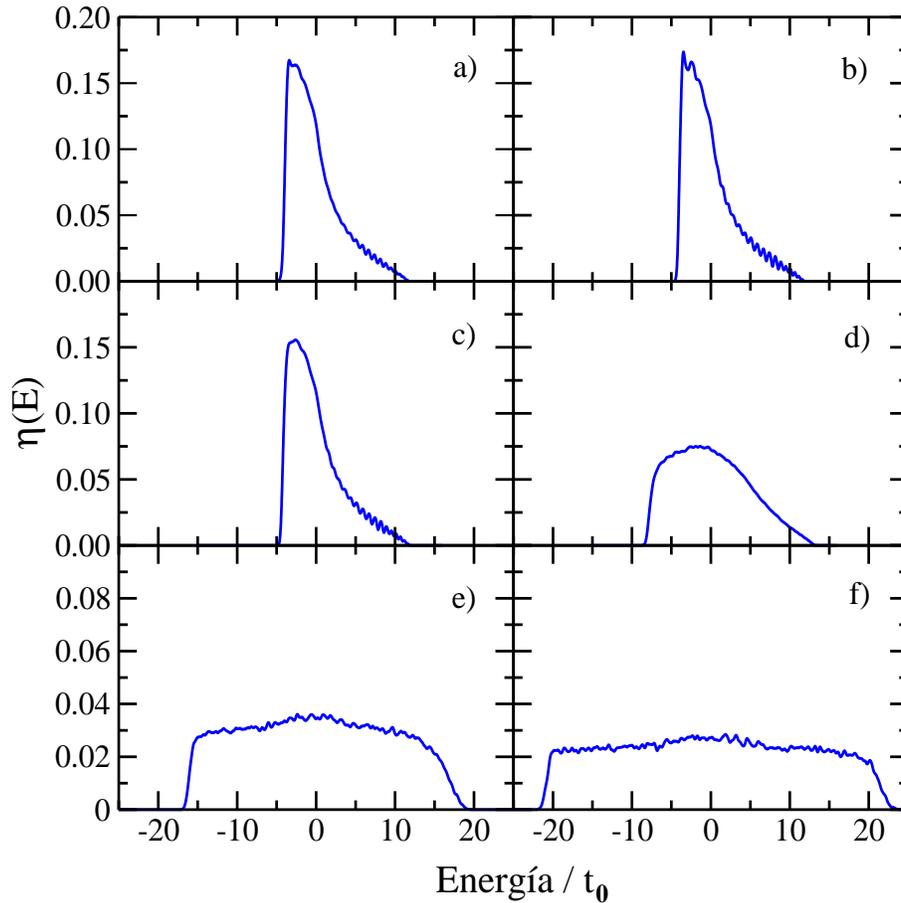


Figura 6.4: Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{2057} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 1.0$, d) $W/t_0 = 6.0$, e) $W/t_0 = 15.0$ y f) $W/t_0 = 20.0$.

desordenes débiles se sigue manteniendo las propiedades de las partículas sin desorden, como es de esperarse.

6.4.2. Densidad de estados electrónicos

Continuando con el estudio de la influencia del desorden químico sobre el comportamiento electrónico de las nanopartículas de plata, ahora analizamos como influye éste sobre la densidad de estados electrónicos (*EDOS*). En el capítulo anterior se encontró que para nanopartículas mayores a 2000 átomos, las *EDOS* son bastante similares a las de sus correspondientes contrapartes sólidas (ver figura 5.7). Por tal motivo, en esta sección solo se analizará la manera en que influye el desorden en la *EDOS* de la nanopartícula Ag_{2057} , como un caso representativo de todo el conjunto de nanopartículas. Para grados de desorden débiles ($W/t_0 < 10.0$) no se encontró fuertes alteraciones en la *EDOS* (ver figura 6.4). Pero para altos grados de desorden ($W/t_0 > 10.0$), el rango de las autoenergías comienza a ensancharse (similar a lo ocurrido en la razón de partici-

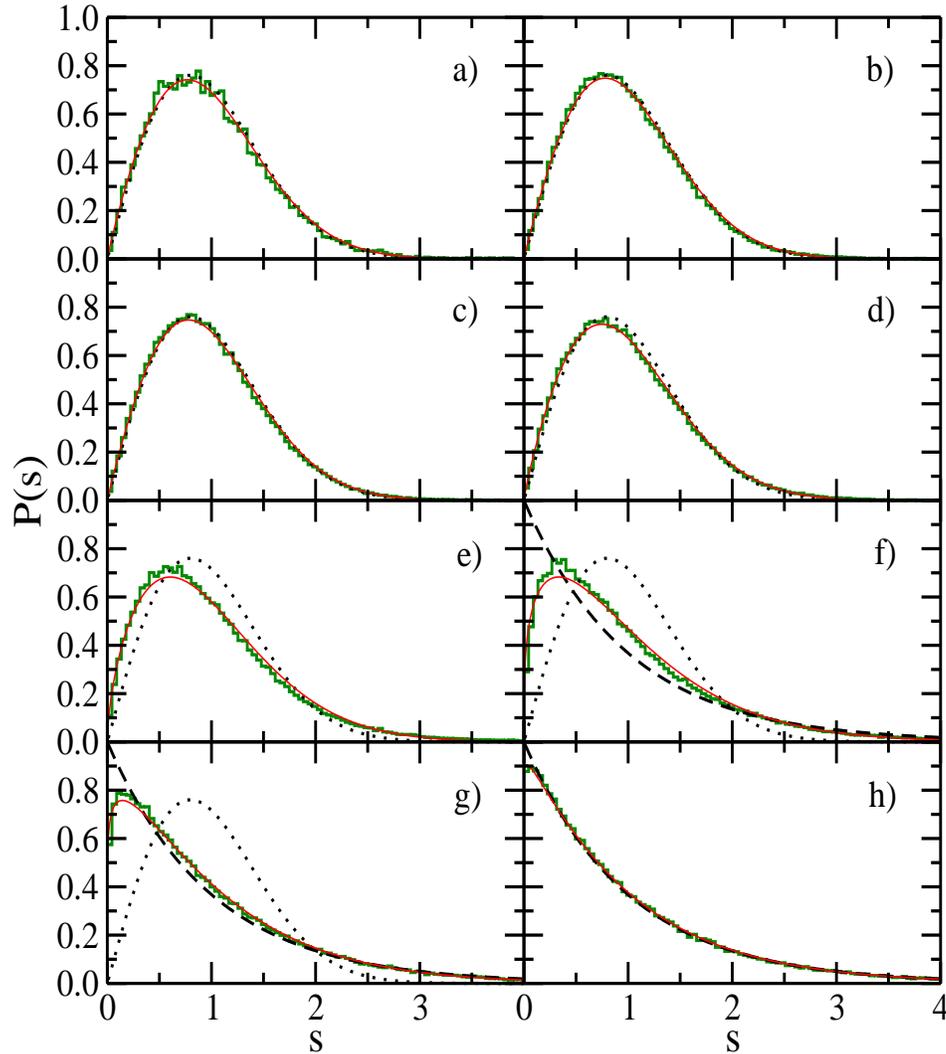


Figura 6.5: Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con el grado de desorden W/t_0 para la nanopartícula Ag_{5083} . a) $W/t_0 = 0.0$, b) $W/t_0 = 0.1$, c) $W/t_0 = 1.0$, d) $W/t_0 = 6.0$, e) $W/t_0 = 8.0$, f) $W/t_0 = 10.0$, g) $W/t_0 = 15.0$ y h) $W/t_0 = 20.0$. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas), la distribución de Poisson (líneas cortadas) y el ajuste respectivo con la distribución de Brody (líneas rojas).

pación) y la densidad de estados electrónicos promedio disminuye en su valor para todo el rango de energías.

En consecuencia, se espera que la conductividad disminuya [Behera 07]. Además, se tiene que para un fuerte desorden ($W/t_0 = 20.0$), la *EDOS* es casi constante sólo con pequeñas variaciones las cuales son asociadas al factor estadístico (ver figura 6.4f) ya que, como fue mencionado anteriormente, esta cantidad es un promedio de solo 30 configuraciones aleatorias. Vale mencionar además que *EDOS* casi constante es característico de sistemas fuertemente desordenados

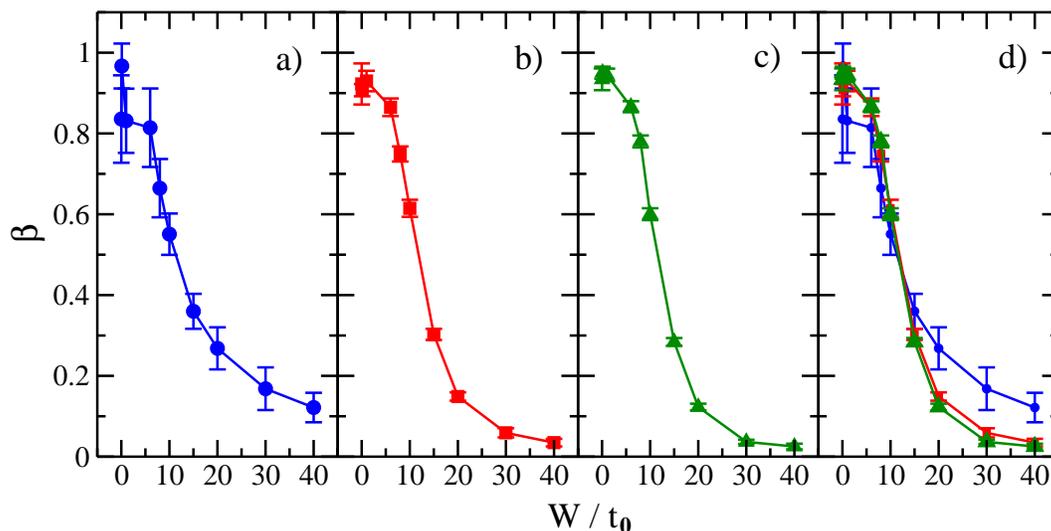


Figura 6.6: Variación del parámetro de Brody con el grado de desorden W/t_0 para las nanopartículas a) Ag_{147} , b) Ag_{2057} y c) Ag_{5083} . Además, se muestra la superposición de las 3 curvas mencionadas anteriormente (gráfica d).

y ha sido encontrado en nanopartículas de cobre en su estado de mínima energía [Medrano 09] y en grafeno desordenado [Amanatidis 09]; como se notó en los sistemas uni-bidimensionales estudiados en el capítulo 4 (ver figuras 4.7 y 4.12).

6.4.3. Distribución de separación de niveles electrónicos

De lo mencionado líneas arriba se tiene que para grandes grados de desorden la función de onda tiende a localizarse y la densidad de estados electrónicos disminuye en su cantidad ampliándose el rango de autoenergías, con esto se podría esperar que las nanopartículas tengan un comportamiento tipo aislante cuando W/t_0 sea suficientemente grande. Esto se puede comprobar con la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos. En el capítulo anterior se encontró que todas las nanopartículas, independiente del tamaño y del proceso de formación, presentaban una $P(s)$ cercana a la distribución de Wigner (ver figura 5.9). Pero cuando a las nanopartículas se les introduce desorden químico, se tiene que $P(s)$ tiende de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson, como es de esperarse para sistemas desordenados [Grimm 00]. Por ejemplo, en la figura 6.5 se tiene la $P(s)$ de la nanopartícula Ag_{5083} y su respectivo ajuste con la distribución de Brody (líneas rojas) para diferentes grados de desorden. Aquí se puede observar que para grados de desorden débiles ($W/t_0 \sim 1.0$) la distribución de separación de niveles se ha acercado más a una distribución tipo Wigner (líneas punteadas), pero a medida que sigue aumentando W/t_0 la $P(s)$ cruza a una distribución tipo Poisson (líneas cortadas, ver figura 6.5h), como fue reportado por Shklovskii *et. al.* para sistemas tridimensionales [Shklovskii 93] y por Medrano *et. al.* para sistemas cero-dimensional¹ [Medrano 09]. Para realizar un mejor

¹Las nanopartículas son consideradas sistemas cero-dimensional.

Cuadro 6.1: Parámetro de Brody y su respectivo error para las nanopartículas de plata Ag_{147} , Ag_{2057} y Ag_{5083} a diferentes grados de desorden.

	Ag_{147}	Ag_{2057}	Ag_{5083}
W/t_0	β		
0.0	0.836 ± 0.108	0.923 ± 0.051	0.934 ± 0.027
0.1	0.967 ± 0.056	0.907 ± 0.015	0.950 ± 0.015
1.0	0.831 ± 0.079	0.930 ± 0.025	0.945 ± 0.016
6.0	0.814 ± 0.097	0.865 ± 0.022	0.866 ± 0.014
8.0	0.665 ± 0.072	0.749 ± 0.019	0.780 ± 0.015
10.0	0.551 ± 0.051	0.615 ± 0.021	0.600 ± 0.015
15.0	0.360 ± 0.043	0.303 ± 0.014	0.284 ± 0.010
20.0	0.268 ± 0.052	0.149 ± 0.010	0.123 ± 0.008
30.0	0.168 ± 0.053	0.059 ± 0.011	0.037 ± 0.005
40.0	0.122 ± 0.037	0.035 ± 0.009	0.025 ± 0.007

estudio de este cambio de distribuciones, se tiene que realizar un análisis cuantitativo, esto se puede hacer mediante el estudio del parámetro de Brody, similar a lo realizado por Hofstetter *et. al.* [Hofstetter 93]. Este análisis se realizó a nanopartículas de tres diferentes tamaños (Ag_{147} , Ag_{2057} y Ag_{5083}), ver figura 6.6. A primera vista, en la figura 6.6 se puede observar que para grandes W/t_0 el parámetro β tiende hacia cero como es de esperarse, ya que ello nos dice que las nanopartículas están adquiriendo un carácter aislante a medida que W/t_0 aumenta. Además, se puede notar que para desordenes débiles se obtiene distribuciones cercanas a la de Wigner ($\beta = 1$) o a la de GOE ($\beta = 0,95$); es decir, para estos grados de desorden las nanopartículas de plata mantienen su carácter metálico (son buenos conductores de corriente). Pero en esta región de desordenes pequeños, ocurre que el parámetro de Brody promedio para las tres nanopartículas alcanza su máximo, el cual para la nanopartícula Ag_{147} se produce en $W/t_0 = 0.1$ y para las otras dos en $W/t_0 = 1.0$ (ver cuadro 6.1). Aparte de este resultado importante obtenido en la región de pequeños grados de desorden, se tiene la existencia de una región intermedia donde se está produciendo lentamente el cruce (o mayormente conocido como *crossover*) de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson, el cual es ampliamente conocido como la transición metal-aislante o el fenómeno de localización de Anderson (ver sección 4.3.4). Este fenómeno ha sido ampliamente observado en sistemas bi- y tridimensionales [Batsch 95, Zharekeshev 97], pero existen pocas referencias que reporten este fenómeno en nanopartículas metálicas [Medrano 09]. Por ejemplo, Yi *et. al.* han encontrado una posible transición metal-aislante en *jellium* clusters a medida que aumenta las interacciones dentro del Hamiltoniano del sistema [Yi 01]. Como se mencionó anteriormente dentro del estudio de la transición metal-aislante se ha reportado que el desorden crítico es $W_C/t_0 \sim 16.5$ [Shklovskii 93, Hofstetter 93, Zharekeshev 95]. Sin embargo, en este trabajo debido a que netamente no se produce una transición no se puede calcular este valor crítico. Ya que este tipo de transiciones mayormente se da en sistemas bi- y tridimensionales.

Aunque no se produzca esta transición, sí se pudo observar que a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta, la gráfica β vs W/t_0 se va asemejando a una función escalón, lo cual es esperado en el límite termodinámico [Hofstetter 93]. Este efecto se debe exclusivamente al tamaño pequeño y finito de las nanopartículas [Sörensen 91] ya que si se observa la figura 6.6d, se tiene que las nanopartículas con mayor tamaño tienden más rápido a una distribución tipo Poisson ($\beta = 0.0$), que las de menor tamaño, a medida que el grado de desorden aumenta. Esto se puede comprobar con los valores del parámetro de Brody indicados en el cuadro 6.1.

6.5. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se llegaron a las siguientes conclusiones:

- A medida que aumenta el grado de desorden, las nanopartículas de plata van adquiriendo un carácter aislante, ya que la razón de participación y la densidad de estados electrónicos disminuyen en su magnitud.
- Cuando se introduce grados de desorden pequeños, la distribución de separación de niveles se acerca más a una distribución tipo Wigner y para grados de desordenes grandes tiende a una distribución tipo Poisson, como es de esperarse para sistemas débil y fuertemente desordenados, respectivamente.
- La rapidez con la cual se produce el cruce de la distribución tipo Wigner a Poisson con el incremento del desorden depende claramente del tamaño de la nanopartícula.
- La distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, es una buena herramienta para estudiar el cruce de un sistema con carácter metálico a uno con carácter aislante, ya que mediante el parámetro de Brody se puede realizar un estudio cuantitativo de este cruce.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se estudió la influencia de desorden químico y estructural sobre las propiedades electrónicas de las nanopartículas de plata mediante el análisis de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$. Del resultado de dicho estudio se llegaron a las siguientes conclusiones:

- La teoría estadística de separación de niveles de energía es una herramienta que permite estudiar el comportamiento electrónico del sistema de manera equivalente a los estudios realizados empleando cantidades físicas calculadas tradicionalmente, como son la densidad de estados electrónicos y la razón de participación.
- El desorden estructural afecta considerablemente a la estructura atómica de las nanopartículas de plata pero no a su estructura electrónica.
- Nanopartículas de plata que contienen 2000 ó más átomos (~ 4 nm), tienen propiedades electrónicas bastante similares a las de su contraparte macroscópica.
- El desorden estructural y el tamaño de las nanopartículas no influyen apreciablemente la distribución de separación de niveles, ya que siempre presenta una distribución cercana a la de Wigner; es decir, conserva las propiedades metálicas de la plata *bulk*.
- Cuando el desorden químico aumenta en las nanopartículas de plata estas van adquiriendo un carácter aislante, el cual se nota más rápido en las nanopartículas de mayor tamaño.
- Para desordenes débiles, la distribución de separación de niveles se acerca más a una distribución tipo Wigner y para desordenes grandes tiende a una distribución tipo Poisson, como es de esperarse para sistemas débil y fuertemente desordenados.
- El análisis realizado con el parámetro de Brody permite un estudio cuantitativo de la transición de las distribuciones de tipo Wigner a Poisson.

7.2. Perspectivas

Por otro lado, durante el desarrollo del trabajo surgieron una gran variedad de ideas para trabajos futuros, con el fin de complementar y ampliar lo estudiado en el presente trabajo. Algunas de estas perspectivas son:

- Estudiar la influencia del desorden químico sobre la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos de nanopartículas de plata en su estado de mínima energía.
- Realizar un estudio similar al desarrollado en el presente trabajo para las nanopartículas de cobre y oro para determinar comportamientos generales en sistemas metálicos.
- Realizar el cálculo de otras propiedades estadísticas como la rigidez espectral, el coeficiente de correlación, la varianza, etc. para las nanopartículas de plata, cobre y oro con desorden estructural y químico, y en su situación de mínima energía.

Apéndice A

Complemento de la estructura atómica de las nanopartículas de plata

En el presente apéndice se da a conocer algunos resultados adicionales de la estructura atómica de las nanopartículas que no se mostraron en el capítulo 5.

A.1. Configuración atómica

La configuración atómica de una nanopartícula nos da un panorama general de en qué estado se encuentra la nanopartícula, por ejemplo, si la configuración presenta facetas entonces se puede intuir que tiene un buen porcentaje de estructuras cristalinas en su estructura, pero en el caso de que no presentara estas facetas entonces la nanopartícula se encuentra desordenada estructuralmente; es decir, se encontraría en un estado líquido o tendría una estructura tipo amorfo. Mediante el uso del software AtomEye [Web site 4] podemos obtener una mayor información de las configuraciones atómicas, por ejemplo, se puede conocer cual es el número de coordinación de todos los átomos dentro de la nanopartículas ya que este programa le asigna un color a cada átomo con un número de coordinación específico (ver cuadro A.1). De esta manera se podría saber si se ha formado una estructura cristalina o no ya que en la cristalografía clásica son conocidos los números de coordinación de las estructuras cristalinas (ver cuadro A.2).

Basándonos en estos colores, se realizó un estudio de cómo influía la velocidad de enfriamiento en la configuración atómica de la nanopartícula Ag_{5083} (ver figura A.1). En este estudio se obtuvo que después del enfriamiento a k_1 , a 300 K existían átomos de diversos colores; es decir, no había una estructura local que predomine, lo cual da a entender que la nanopartícula tiene una estructura tipo amorfo. Al contrario, cuando se realizó el enfriamiento con k_{12} , a 300 K se obtuvo una gran porcentaje de átomos con número de coordinación 12 (ver figura A.1 (c)), evidenciando la formación de estructuras cristalinas. Pero después de realizar el proceso de relajación en 300 K por 1000 ps, las nanopartículas obtenidas por los dos diferentes procesos tenían un porcentaje alto de átomos de color amarillo (ver figuras A.1 (d) y A.1 (e)), lo que dio a conocer la existencia de estructuras cristalinas tipo fcc o hcp.

Cuadro A.1: Colores de la configuración atómica asignados a un número de coordinación específico.

Color	Número de coordinación
rojo	5
marrón	6
purpura	7
verde	10
violeta	11
amarillo	12
azul	13
rosado	14

Cuadro A.2: Estructura cristalina y su correspondiente número de coordinación.

Tipo de estructura	Número de coordinación
Cúbica simple (sc)	6
Cúbica de cuerpo centrado (bcc)	8
Cúbica de cara centrada (fcc)	12
Hexagonal Compacta (hc)	12

A.2. Energía total

En el capítulo 5 solo se dio a conocer el comportamiento de la curva calorífica de las nanopartículas de plata a las velocidades de enfriamiento k_1 y k_{12} . Pero como se mencionó en ese capítulo, el estudio que se realizó fue más amplio ya que en realidad se estudió cómo variaba la curva calorífica para 12 velocidades de enfriamiento diferentes, las cuales se encuentra en el cuadro A.3. Dentro de este estudio se obtuvo que la velocidad de enfriamiento crítica¹ estaba entre 8.3 - 3.1 K/ps. Esta velocidad es cercana a la encontrada por Tian *et. al.* en su estudio realizado sobre la dependencia de la velocidad de enfriamiento de microestructuras de plata [Tian 08]. La velocidad crítica se evidencia cuando la curva calorífica comienza a tener el salto característico de una transición de fase líquida a sólida. Esto se puede observar en la figura A.2, donde se tiene las curvas caloríficas para las nanopartículas Ag_{309} (ver figura A.2 (a)) y Ag_{2869} (ver figura A.2 (b)) en el proceso de enfriamiento a diferentes velocidades. En estas figuras se tiene que el salto empieza a evidenciarse entre las curvas de color rojo y azul, las cuales corresponden a las velocidades k_2 y k_4 , respectivamente.

¹La velocidad de enfriamiento crítica es la velocidad límite del proceso de amorfización o solidificación; es decir, para velocidades mayores se forma una estructura amorfa, y para velocidades menores se obtienen estructuras cristalinas.

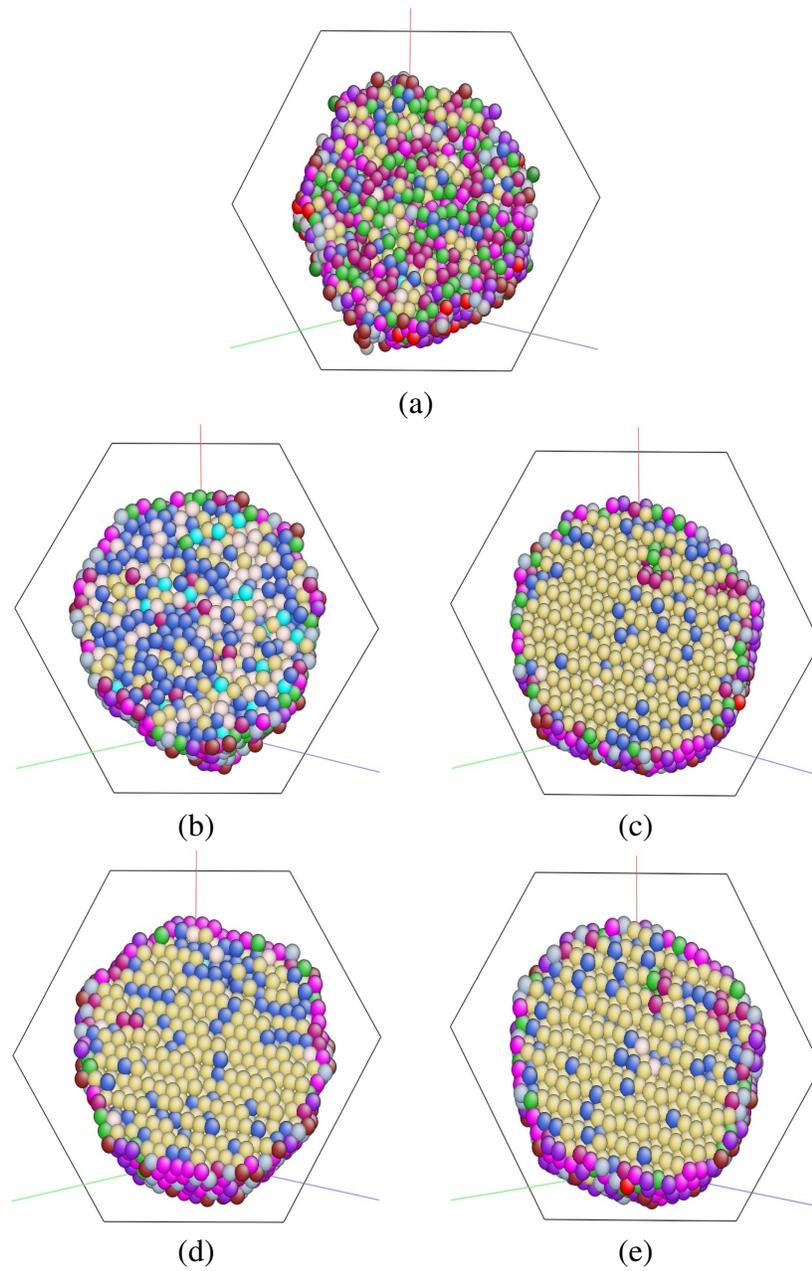


Figura A.1: Configuración atómica interna de la nanopartícula Ag_{5083} . (a) A 1600 K, (b) y (c) A 300 K después del enfriamiento a k_1 y k_{12} respectivamente, (d) y (e) después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

Cuadro A.3: Velocidades de enfriamiento usadas en este estudio.

Simbología	valor (K/ps)
k_1	50
k_2	8.3333
k_3	4.5454
k_4	3.1250
k_5	2.3810
k_6	1.9231
k_7	1.6129
k_8	1.3889
k_9	1.2195
k_{10}	1.0870
k_{11}	0.9804
k_{12}	0.8929

Por otro lado, en el proceso de relajación a 300 K por 1000 ps realizado a estas nanopartículas después del enfriamiento a las velocidades mostradas en la figura A.2, se obtuvo que a medida que la velocidad disminuía en su valor, las caídas en la energía eran de menor magnitud (ver figura A.3); es decir, cuando se realizan procesos de enfriamiento a velocidades bajas la estructura de las nanopartículas es más estable que cuando se efectúan enfriamientos a velocidades altas, ya que se tiene más tiempo para que los átomos puedan alcanzar su posición de equilibrio [Chen 04]. Este proceso de alcanzar la situación de mínima energía depende del tamaño de la nanopartícula, ya que si se observa detenidamente las figuras A.3 (a) y A.3 (b), se podrá notar que la nanopartícula Ag_{2869} demora más en obtener su energía mínima que la nanopartícula Ag_{309} . Esto se debe principalmente al efecto de superficie, el cual es relevante en nanopartículas pequeñas [Qi 08].

A.3. Abundancia de pares vecinos

Un análisis de abundancia de pares vecinos es una herramienta muy útil para conocer el tipo de estructura que presenta un material, en nuestro caso particular, para las nanopartículas. Una parte de este análisis ya fue mostrado en el capítulo 5, pero para complementar ese estudio en esta sección se mostrará la variación de la abundancia de pares vecinos con la temperatura en el enfriamiento a k_1 y k_{12} , y en el proceso de relajación a 300 K por 1000 ps para la nanopartícula Ag_{3871} (ver figura A.4). En este estudio se obtuvo que a medida que la temperatura disminuye en el enfriamiento a k_1 no se observa ningún cambio drástico (ver figura A.4), es decir, no ocurre una transición de fase [Lobato 09]. Sin embargo, cuando se realiza el enfriamiento a k_{12} se produce la transición de fase líquida a sólida, esto se evidencia con el salto de gran magnitud de la abundancia de los índices de pares. Como era de esperarse, el índice correspondiente a la es-

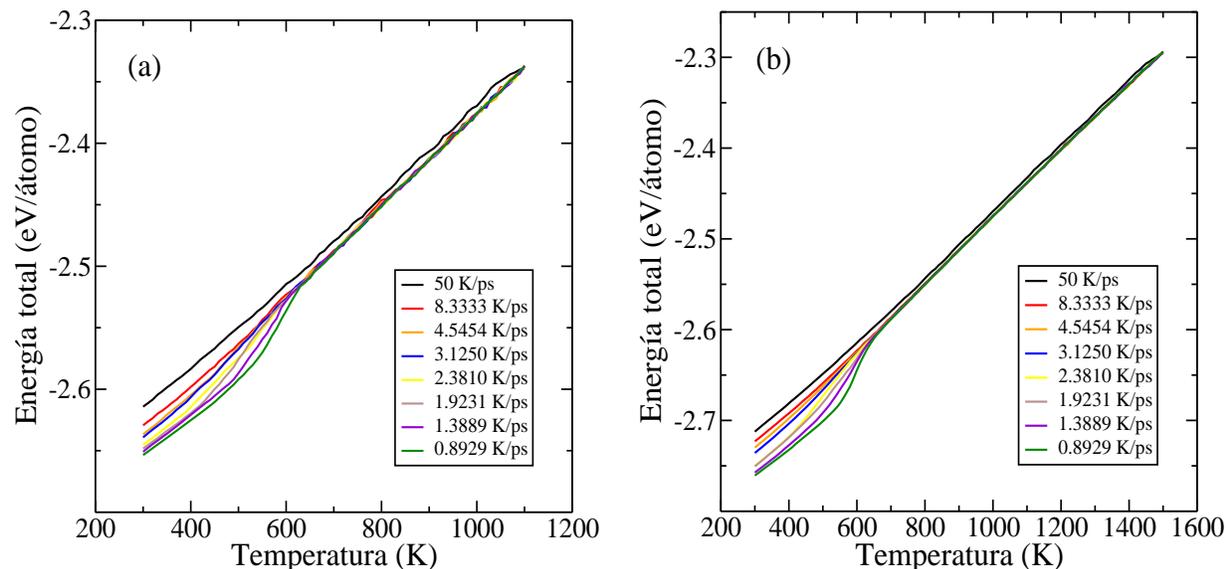


Figura A.2: Variación de la curva calorífica con la velocidad de enfriamiento para las nanopartículas (a) Ag_{309} y (b) Ag_{2869} .

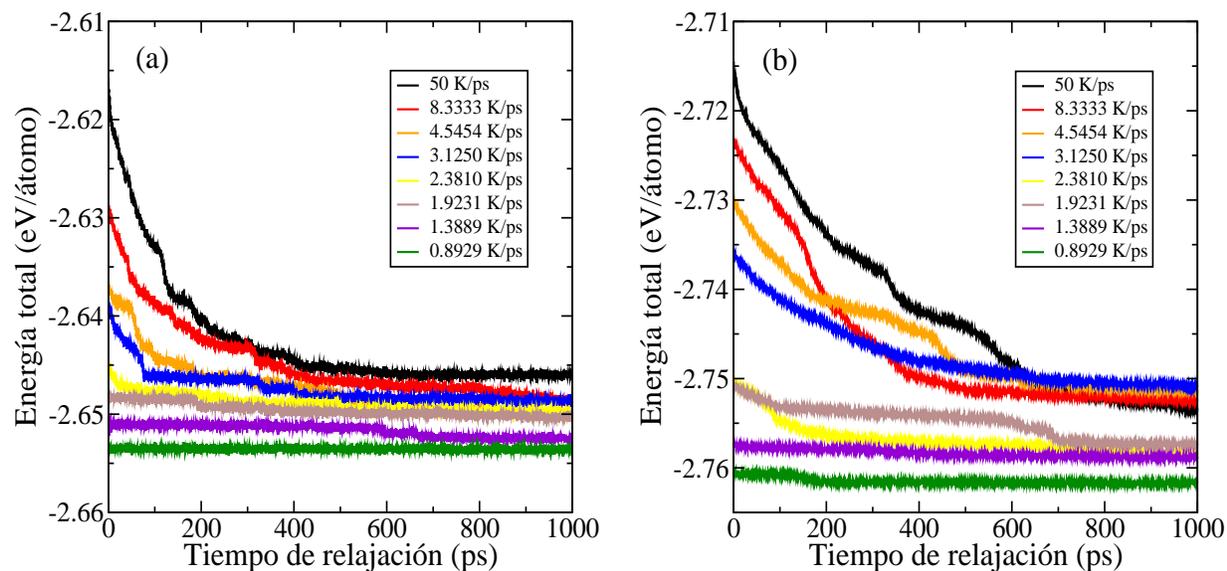


Figura A.3: Variación de la energía en el proceso de relajación a 300 K para las nanopartículas (a) Ag_{309} y (b) Ag_{2869} , las cuales fueron enfriadas a diferentes velocidades.

estructura tipo fcc (índice 1421) fue el que aumentó considerablemente en su magnitud (ver figura A.4 (b)), ya que como el enfriamiento es a una velocidad baja entonces se va a producir la cristalización, y este tipo de estructura es la que tiene la plata en fase *bulk*. Además, esta transición de fase ocurre a una temperatura de ~ 620 K, lo cual está dentro del rango encontrado con el análisis de la curva calorífica y la función de distribución radial. Por otro lado, cuando se realiza

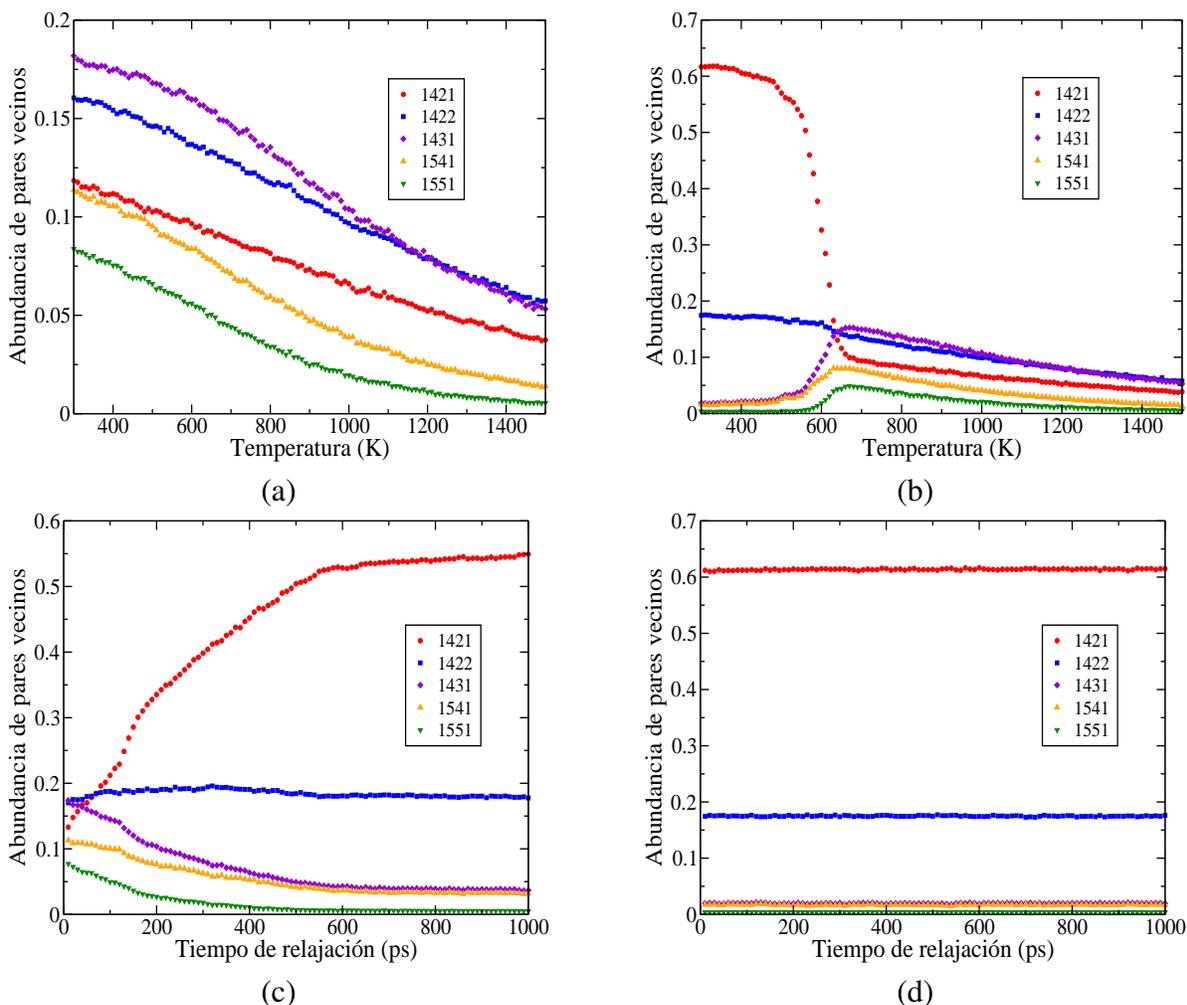


Figura A.4: Variación de la abundancia de pares vecinos en el proceso enfriamiento a (a) k_1 y (b) k_{12} , y en el proceso de relajación a 300 K ((c) y (d)) para la nanopartícula Ag_{3871} .

el proceso de relajación a 300 K se obtiene que en la nanopartícula obtenida con k_1 , el índice 1421 comienza a aumentar en su porcentaje (ver figura A.4 (c)) y los índices que corresponden a defectos o estructuras amorfas disminuyen (índices 1551, 1541, 1531.). Esto se debe a que la energía de la nanopartícula comienza a disminuir en este proceso como se nota en la figura A.3(b) para la nanopartícula Ag_{2869} . Esta disminución en la energía provoca la estabilidad de la estructura atómica de las nanopartículas. No obstante, en la nanopartícula obtenida con el enfriamiento a k_{12} no se produce ningún cambio significativo en la abundancia de sus pares vecinos durante la relajación (ver figura A.4 (d)); es decir, esta nanopartícula ya estaba en su situación de mínima energía antes de empezar este proceso, como era de esperarse ya que el enfriamiento se realizó a una velocidad baja.

Apéndice B

Complementos de simulación de Dinámica Molecular

En este apéndice se ampliará la información respecto al procedimiento utilizado para realizar las simulaciones de dinámica molecular (MD) de las nanopartículas de plata. Por ejemplo, se discutirá la teoría del potencial de muchos cuerpos que se utilizó. Además, se hará una breve descripción de cómo implementar este potencial en el software XMD el cual sirve para realizar las simulaciones MD y también se tratará sobre los comandos que se utilizan en este software.

B.1. Potencial *tight-binding*

Un esquema relativamente simple para relacionar la estructura atómica y electrónica, sin recurrir al tratamiento complejo de cálculos a primeros principios, es el método *tight binding* (TB), en el cual la interacción ión-ión es descrita mediante la suma de un término de banda efectivo más un potencial par repulsivo de corto alcance. La aproximación de segundo momento del esquema *tight binding* (TB-SMA¹) como propuso Tomanek, Aligia, y Balseiro está basada sobre un pequeño conjunto de parámetros ajustables y, al menos en principio, es disponible para la extensión a aproximaciones de orden más alto a través de la extensión a momentos más altos de la densidad de estados electrónicos (EDOS) [Cleri 93].

Es bien conocido que las propiedades cohesivas de los metales de transición y sus aleaciones se origina en la banda *d* de la densidad de estados. La descripción de la densidad de estados electrónicos en términos de sus momentos es una herramienta natural para relacionar la estructura electrónica a la topología de la red puesto que los momentos son obtenidos del cálculo de productos de elementos de matriz del Hamiltoniano electrónico asociado con caminos cerrados de longitud definida. Cada momento μ_k puede entonces ser interpretado como la contribución a la DOS procedentes de todos los posibles caminos electrónicos cerrados de *k* pasos. En particular, el primer momento μ_1 , relacionado al centro de la banda de energía, fija la escala de energía y puede ser establecida a cero en sistemas homogéneos (sistemas formados de un solo tipo de

¹Del inglés, *second-moment approximation of the tight-binding scheme*.

átomo). Por otro lado, se tiene que las energías de enlace obtenidas experimentalmente para metales de transición resultan ser aproximadamente proporcional al ancho promedio de la DOS, el cual es descrito por $\sqrt{\mu_2}$.

Debido a que las integrales de *hopping* son funciones que dependen solamente de la distancia radial entre los átomos i y j , la energía de banda, proporcional a la raíz cuadrada de μ_2 , puede ser escrita para un átomo i como

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right\}^{1/2}, \quad (\text{B.1})$$

donde r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j , r_0 es la distancia de primeros vecinos en la red, ξ es una integral de *hopping* efectiva, y q describe la dependencia de ésta integral sobre la distancia interatómica relativa. Con el fin de poder asegurar la estabilidad del cristal, es necesario agregar un término de interacción repulsivo al lado de la contribución de enlace E_B mostrada en la ec. (B.1). Se asume que esta interacción es de pares y se describe por una suma de repulsiones ión-ión tipo Born-Mayer

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p(r_{ij}/r_0-1)} \quad (\text{B.2})$$

originada por el aumento, en energía cinética, de los electrones de conducción limitados en la región de aproximación de dos iones. Así, el parámetro p , aún depende de los tipos de interacción atómica, y debería estar relacionado a la compresibilidad del metal *bulk* [Cleri 93].

Sumando las ecuaciones (B.1) y (B.2), se obtiene que la energía cohesiva total del sistema es:

$$E_C = \sum_i (E_B^i + E_R^i) \quad (\text{B.3})$$

En el trabajo de Cleri y Rosato [Cleri 93], los parámetros libres A , ξ , p , q , y r_0 del esquema SMA son ajustados a los valores experimentales de la energía cohesiva, parámetros de red, y constantes elásticas independientes para cada sistema homogéneo, en la apropiada estructura cristalina a una temperatura $T = 0$ K, y tomando en cuenta condiciones de equilibrio². En este trabajo, la sumatoria sobre j de las ecuaciones (B.1) y (B.2) son extendidas hasta los quintos vecinos para estructuras fcc y hasta novenos vecinos para la estructura hcp³. Los parámetros del potencial TB que ellos obtuvieron para los metales de transición con estructura fcc y metales simples como Al y Pb son mostrados en el cuadro B.1.

B.2. Software XMD

Para el desarrollo de la simulación de dinámica molecular, se utilizó el software conocido como XMD [Web site 2], el cual es de libre acceso. Este programa fue escrito en el lenguaje

²Por está razón se conoce a este potencial como un potencial semi-empírico.

³El autor escogió esta cantidad de vecinos porque ya ha sido probado por otros investigadores que las extensiones del esquema para incluir una suficiente cantidad de vecinos interactuando mejora considerablemente la calidad de los resultados.

Cuadro B.1: Parámetros del potencial TB para metales de transición fcc y para metales simples Al y Pb.

	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q
Ni	0.0376	1.070	16.999	1.189
Cu	0.0855	1.224	10.960	2.278
Rh	0.0629	1.660	18.450	1.867
Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139
Ir	0.1156	2.289	16.980	2.691
Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004
Au	0.2061	1.790	10.229	4.036
Al	0.1221	1.316	8.612	2.516
Pb	0.0980	0.914	9.576	3.648

de programación C por John Rifkin y está diseñado para la simulación de metales y cerámicos. Este software utiliza el algoritmo de Gear para integrar las ecuaciones de movimiento. Además, este algoritmo usa hasta el quinto orden para determinar las derivadas respecto al tiempo de las posiciones de las partículas.

Cuando uno descarga el software XMD de internet, este programa viene sólo con algunos tipos de potenciales para algunos elementos, como por ejemplo: Potencial EAM para Au, Cu, NbAl, NiAl, RuAl y Fe. Pero este software permite la opción de realizar estudios de dinámica molecular con el potencial que uno desee, vea la siguiente sección.

B.2.1. Implementación del potencial

Para desarrollar esta tesis se tuvo que implementar el Potencial *tight-binding* para la plata en el software XMD⁴. Lo que se tiene que hacer para lograr esto es colocar las ecuaciones (B.1) y (B.2), y sus correspondientes valores de parámetros para la plata (ver cuadro B.1) de la siguiente manera:

```
#Parameters for Ag
  eunit eV
  potential set eam 1
    calc A=0.1028
    calc Y=1.178
    calc p=10.928
  calc q=3.139
```

⁴Esto se realizó con ayuda del laboratorio de simulación de nanomateriales (UNMSM) dirigido por el Prof. Justo Rojas.

```

    calc a0=4.085
    calc r0=a0*sqrt(2.0)/2
    potential formula pair 1 1 5000 1.0 5.8
        2*A*exp(-p*(r/r0-1.0))
    potential formula dens 1 5000 1.0 5.8
        Y*Y*exp(-2*q*(r/r0-1.0))
    potential formula embed 1 50000 1e-8 2000
        -sqrt(r)

```

B.2.2. Archivo de control

Para generar una simulación de dinámica molecular el archivo estándar que se usa tiene la siguiente estructura:

```

# Generamos una caja de dimensiones dadas
box 80 80 80
# aqui es necesario dar la ruta donde estan el archivo
# con las posiciones
read ./init/1415/T1500/rc11
# Seleccionamos las particulas
select all
# Escalamiento al parametro de red del Ag
scale 1
# Definimos unidades de la energia
eunit eV
# Masa del Ag en unidades atomicas
select type 1
mass 107.8683
typename 1 Ag
# Paso de tiempo de integracion
dttime 2e-15
#sin Condiciones de frontera periodica
surface on x y z
erase ag.e
erase ag.cor
# Temperatura inicial del cual se hace el enfriamiento
calc T = 1500
# inicializamos el tiempo
step 0
# guardar la variacion de la energia
esave 10 ag.e
# El enfriamiento de 1500 a 300 con DT=10
# requiere 121 repeticiones

```

```
repeat 121
  write T
  clamp T
  cmd 2000
  write cor +ag.cor
  calc T = T - 10
end
# comando para guardar la configuracion atomica final
write pdb cf.pdb
# comandos para guardar las posiciones y velocidades finales
write file rv300 posvel
write file r300 particle
```

B.3. Programa CMD

Para realizar el procesamiento de datos obtenidos en la simulación con el método de dinámica molecular se utilizó el programa CMD desarrollado por el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) [Lobato 08].

Apéndice C

Teoría de matrices aleatorias

En el capítulo 4 de esta tesis se introdujo la Teoría de Matrices Aleatorias (RMT) como modelo para la descripción de las fluctuaciones del espectro de energía de los sistemas cuánticos caóticos. En este apéndice incluimos algunos detalles que se obviaron en los capítulos anteriores para facilitar su lectura.

C.1. Introducción

Esta teoría nace a finales de los años cincuenta y principio de los sesenta de la mano del físico húngaro E. P. Wigner. Durante este período, época de la guerra fría, era importante entender con claridad los procesos de fusión y esto pasaba por entender bien las resonancias de ^{238}Th y ^{238}U . El estudio analítico de estas resonancias era imposible ya que un núcleo fisionable era un problema de muchos cuerpos. Por esto y dado el desconocimiento de los detalles nucleares, Wigner desarrolló una teoría estadística sobre los niveles de energía, llamada Teoría de Matrices Aleatorias. La idea fundamental de esta teoría es la siguiente: no nos interesan las propiedades de un espectro nuclear (un solo sistema), si somos capaces de calcular propiedades que caractericen a un conjunto de espectros nucleares (muchos sistemas distintos). Por ello la RMT renuncia al conocimiento del propio sistema, calculando por ejemplo propiedades como la media sobre todos los sistemas permitidos.

Justificación breve de esta teoría: El estudio de los niveles energéticos a través de una teoría estadística viene motivado por la gran complejidad tanto del núcleo atómico como de la interacción nuclear. Utilizamos matrices ya que estas resonancias representan las energías de los autoestados del Hamiltoniano que representa el sistema. Estas matrices son aleatorias, ya que al tratarse de sistemas tan complejos, de alguna manera la forma del Hamiltoniano no es importante, ya que desconocemos cómo interactúan las partículas. Finalmente, y en analogía con la física estadística, representaremos “todas las interacciones posibles” a través de una colectividad de matrices aleatorias. No todas las matrices aleatorias son válidas; al representar un Hamiltoniano, han de adecuarse a la simetría del sistema, y al suponer aleatoriedad en la interacción exigimos también distribución de máxima incertidumbre a los elementos de matriz.

Dadas estas restricciones encontramos distintos tipos de colectividades de matrices aleatorias: Colectividades gaussianas, Circulares, Ginibre, etc. Las que tienen un significado físico más representativo son las colectividades gaussianas. Esto se debe a la gran cantidad de simetrías que poseen. Ellas son hermíticas, como debe ser todo observable cuántico.

Pese a que en sus inicios la RMT fue usada para explicar las resonancias de alta energía, con el paso de los años se ha ido aplicando a multitud de ramas de la ciencia, llegando a considerarse una disciplina en sí misma [Molina 01]. Ejemplos de dichas aplicaciones son, por ejemplo, la teoría de sólidos desordenados, gravitación cuántica en 2d, *lattice QCD*, y otras muchas ramas de la física, entre las que destaca el caos cuántico.

C.2. Colectividades gaussianas

Dyson [Dyson 62] demostró que existen tres clases de universalidad para las matrices aleatorias dentro de la ecuación de Schrödinger estándar. Para clasificar un sistema dentro de una de ellas necesitamos conocer sus propiedades fundamentales de simetría. En este trabajo solo se ha discutido sobre el ensamble gaussiano ortogonal (GOE), el cual corresponde a Hamiltonianos con simetría bajo inversión temporal y simetría bajo rotaciones y se pueden representar por matrices reales invariantes bajo el grupo de transformaciones ortogonales. Este tipo de matrices también pueden representar sistemas con simetría bajo inversión temporal y espín entero, aunque la invariancia bajo rotaciones no se cumpla. Como las descripciones de los ensambles gaussianos unitario y simpléctico (GUE y GSE, respectivamente) escapan de este trabajo no se darán detalles, pero para mayor información de estas clases de universalidad se recomienda revisar las referencias [Molina 01, Muñoz 08].

C.3. Distribución de autovalores

La distribución de autovalores es una función muy útil, debido a que nos permite una comparación directa con los datos experimentales, ya que en estos experimentos se puede acceder al espectro de energías. La expresión para todas las colectividades se puede incluir en una única fórmula

$$P(E_1, \dots, E_N) = cte \prod_{n>m}^{1,N} |E_n - E_m|^\alpha \exp\left(-A \sum_n E_n^2\right), \quad (\text{C.1})$$

donde N es la dimensión del sistema y α es el índice de la clase de universalidad. Donde se tiene $\alpha = 1, 2, 4$ para el GOE, GUE y GSE, y $\alpha = 0$ para la colectividad de Poisson. El factor $|E_n - E_m|^\alpha$ produce la repulsión entre niveles, más fuerte según el valor de α .

C.4. Densidad de estados

La densidad de estados de un sistema cuántico está definida por la ecuación (3.12). En el caso de las colectividades gaussianas no estamos interesados en la densidad de estados de una sola matriz sino en el promedio sobre toda la colectividad. Es decir, si generamos un conjunto de matrices pertenecientes a una colectividad obtendremos a partir de ellas un conjunto de espectros distintos cuyos niveles de energías seguirán la distribución de probabilidad de la sección anterior para la colectividad correspondiente. Por tanto, el conjunto de densidades de estados, que obtendremos a partir de los espectros, serán también distintos pero la media de todas ellas será característica de la colectividad.

Wigner derivó la densidad media de estados para las colectividades gaussianas y obtuvo lo que se llama la ley del semicírculo de Wigner [Muñoz 08]:

$$\langle \eta_\alpha(E) \rangle = \begin{cases} \frac{2A}{\pi\alpha} \sqrt{\frac{\alpha N}{A} - E^2} & |E| < \sqrt{\frac{\beta N}{A}} \\ 0 & |E| > \sqrt{\frac{\beta N}{A}} \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

C.5. Estadísticos espectrales

Con el objetivo de analizar las fluctuaciones de los distintos tipos de espectros, tanto de matrices aleatorias como cualesquiera otros obtenidos experimental o numéricamente, se definen los estadísticos espectrales. Según la definición de Mehta [Peréz 04], un estadístico se define como un número Q que puede calcularse a partir de una secuencia finita de números (en este caso, de una secuencia finita de niveles, que es la información que se dispone en un experimento o en un cálculo teórico) y para el cual su media $\langle Q \rangle$ y su varianza $V_Q = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle$ son conocidas a partir de un modelo teórico.

C.5.1. Correlaciones de corto alcance

Distribución de separación de niveles

La $P(s)$ correspondiente a las colectividades gaussianas puede calcularse a partir de las distribuciones de autovalores correspondientes, pero dicho cálculo es muy complicado. En lugar de considerar matrices de dimensión arbitraria, Wigner lo realizó para matrices de dimensión 2×2 y obtuvo las expresiones siguientes:

- Para el GOE:

$$P(s) = \frac{\pi}{2} s \exp\left(-\frac{\pi}{4} s^2\right), \quad (\text{C.3})$$

- Para el GUE:

$$P(s) = \frac{32}{\pi^2} s^2 \exp\left(-\frac{4}{\pi} s^2\right), \quad (\text{C.4})$$

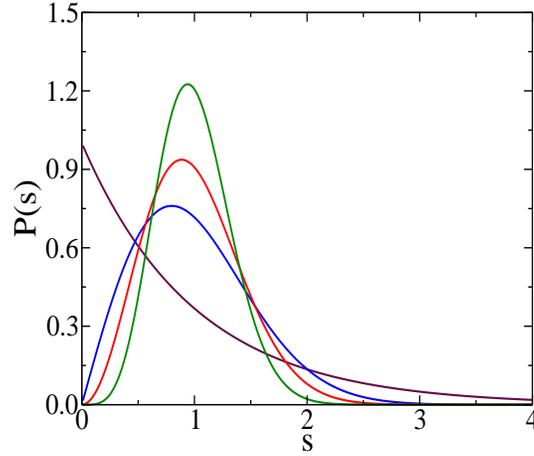


Figura C.1: Distribución de separación de niveles para el GOE (color azul), GUE (color rojo) GSE (color verde) y PE (color marrón).

- Para el GSE:

$$P(s) = \frac{2^{18}}{3^6 \pi^3} s^4 \exp\left(-\frac{64}{9\pi} s^2\right), \quad (\text{C.5})$$

que resultan ser muy buenas aproximaciones para matrices de dimensión arbitraria. En ellas observamos que sí existe repulsión ($P(0) = 0$). En la figura C.1 se representan las curvas de las distribuciones de separación de niveles de las tres colectividades gaussianas, GOE, GUE, GSE, y la correspondiente a la ley de Poisson. En ella podemos observar como existe repulsión en los casos del GOE, GUE y GSE ($P(0) = 0$) y no hay repulsión en el caso Poisson. Además, para valores pequeños de s la curva que crece más despacio es la del GSE, la siguiente sería la GUE y la que crece más rápido es la GOE, ya que según las ecuaciones anteriores el comportamiento de éstas para s pequeño es s^α , donde α se denomina *exponente de repulsión* y se dice que GOE presenta repulsión lineal ($\alpha = 1$), GUE repulsión cuadrática ($\alpha = 2$) y GSE repulsión cuártica ($\alpha = 4$). A α se le llama también *índice de universalidad*, puesto que distingue las tres clases de universalidad. En el caso de niveles descorrelacionados su valor es $\alpha = 0$.

C.5.2. Correlaciones de largo alcance

Rigidez espectral

La rigidez espectral es el estadístico más utilizado para medir las correlaciones de largo alcance. Se define a partir de la densidad acumulada de estados, ec. (3.14), y teniendo en cuenta que en un espectro reescalado el espaciamiento medio entre niveles es 1, como se explicó en la sección 4.2. Si hacemos un ajuste de la densidad de estados acumulada a una recta en un intervalo de longitud L , $[\varepsilon - L/2, \varepsilon + L/2]$, el valor de χ^2 obtenida en el ajuste es la rigidez espectral y se escribe como

$$\Delta_3(L) = \min_{a,b} \int_{\varepsilon-L/2}^{\varepsilon+L/2} dx (N(x) - a - bx)^2. \quad (\text{C.6})$$

Como se ha anticipado en la notación, ello depende solo de la distancia L entre los dos niveles entre los cuales se quiere estudiar la correlación y es independiente de la posición concreta de los mismos en el espectro.

Por tanto, según su definición, la rigidez espectral mide cuánto se desvía el espectro estudiado de un espectro uniforme (equiespaciado). Cuanto más uniforme es el espectro, más se parece la densidad acumulada a una recta y, por tanto, menor es el χ^2 obtenido en el ajuste. Por lo tanto, un valor pequeño de Δ_3 nos indica que el espectro es bastante uniforme, con una cierta estructura rígida, de ahí su nombre. Esta estructura aparece debido a las correlaciones; es decir, a la repulsión de niveles. En el caso de los espectros de niveles descorrelacionados, que se comportan como variables aleatorias independientes, no es de esperar que haya una organización de los niveles para que le confiera algún tipo de estructura al espectro.

Entonces, valores pequeños de Δ_3 para un valor de L dado indican que existe repulsión entre pares de niveles separados una distancia L . Por lo tanto, con este estadístico se pueden medir correlaciones entre niveles que están alejados, a diferencia de $P(s)$, que mide correlaciones únicamente entre primeros vecinos.

En el caso de espectros de niveles descorrelacionados, cuyos sistemas están regidos por la estadística de Poisson, se obtiene

$$\Delta_3 = \frac{L}{15}. \quad (\text{C.7})$$

En el caso de las colectividades gaussianas, que corresponden a los sistemas caóticos, se tiene que

$$\Delta_3(L) = \frac{1}{\alpha\pi^2} \log(L) + b_\alpha + O(L^{-1}) \quad L \gg 1, \quad \beta = 1, 2, 4, \quad (\text{C.8})$$

donde α es el índice de universalidad y b_α depende también de la clase de universalidad.

Varianza

Una forma habitual de medir las correlaciones a largo alcance es la que se describe a continuación. Sea un espectro cualquiera ε_i . Considérese el número de niveles que hay en una ventana de longitud L centrada en una energía ε

$$n(\varepsilon, L) = \int_{\varepsilon-L/2}^{\varepsilon+L/2} dx \rho(x); \quad (\text{C.9})$$

el proceso de reescalado garantiza que

$$\langle n(\varepsilon, L) \rangle = L, \quad (\text{C.10})$$

ya que la densidad de niveles media está normalizada a la unidad (ver sección 4.2). Una manera estándar de medir las correlaciones a largo alcance es mediante la varianza de $n(E, L)$, definida según

$$\Sigma^2(L) = \langle (n(\varepsilon, L) - L)^2 \rangle. \quad (\text{C.11})$$

En un sistema integrable, el estadístico $\Sigma^2(L)$ es trivial debido a que la secuencia de separaciones es equivalente a una secuencia de variables aleatorias independientes

$$\Sigma^2(L) = L. \quad (\text{C.12})$$

En los sistemas caóticos, por el contrario, se tiene que [Pérez 04]

$$\Sigma^2(L) = \frac{2}{\alpha\pi^2} \log(L) + a_\alpha + O(L^{-1}) \quad L \gg 1 \quad (\text{C.13})$$

donde a_α depende de la simetría general del Hamiltoniano.

Bibliografía

- [Allen 87] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, Oxford, (1987).
- [Alonso 05] J. A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, Universidad de Valladolid, Imperial College Press, (2005).
- [Amanatidis 09] I. Amanatidis, S. N. Evangelou, *Phys. Rev. B*, **79**, 205420, (2009).
- [Amano 09] C. Amano, H. Niina, Y. Mikami, *Journal of Molecular Structure*, **904**, 64-68, (2009).
- [Anderson 58] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**, 1492, (1958).
- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, (1976).
- [Balan 07] L. Balan, J. P. Malval, R. Schneider, D. Burget, *Materials Che. and Phys.*, **104**, 417-421, (2007).
- [Baletto 02] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Chemical Physics Letters*, **354**, 82-87, (2002).
- [Baletto 03] F. Baletto, PhD Thesis in Physics, Università degli Studi di Genova, Genova, Italia, (2003).
- [Baletto 05] F. Baletto, R. Ferrando, *Review of Modern Physics*, **77**, 371-423, (2005).
- [Batsch 95] M. Batsch, I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, *Solid State Commun.*, **95**, 6, 353-356, (1995).
- [Behera 07] S. N. Behera, S. Gayen, G. V. Ravi Prasad, S. M. Bose, *Physica B*, **390**, 124-133, (2007).
- [Brody 81] T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey, S. S. M. Wong, *Review of Modern Physics*, **53**, 385-480, (1981).
- [Celik 08] F. A. Celik, S. Kazanc, A. K. Yildiz, S. Ozgen, *Intermetallics*, **16**, 793-800, (2008).

- [Chen 04] Y. Chen, X. Bian, J. Zhang, Y. Zhang, L. Wang, *Mod. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **12**, 373-379, (2004).
- [Cleri 93] F. Cleri, V. Rosato, *Physics Review B*, **48**, 22-33, (1993).
- [Dyson 62] F. J. Dyson, *J. Math. Phys.*, **3**, 140, (1962).
- [Eberhardt 02] W. Eberhardt, *Surface Science*, **500**, 242-270, (2002).
- [Ercolessi 97] F. Ercolessi, *A molecular dynamics primer*, Trieste, Italy, (1997).
- [Erkoc 99a] S. Erkoç, T. Yilmaz, *Physica E*, **5**, 1-6, (1999).
- [Erkoc 99b] S. Erkoç, R. Shaltaf, *Physical Review A*, **60**, 4, 3053-3057, (1999).
- [Evangelou 96] S. N. Evangelou, D. E. Katsanos, *Journal of Statistical Physics*, **85**, 516, 525-550, (1996).
- [Evers 08] F. Evers, A. Mirlin, *Review of Modern Physics*, **80**, 4, 1355-1417, (2008).
- [Frenkel 02] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From Algorithms to Applications*, University of Amsterdam, Academic Press, (2002).
- [Grigoryan 06] V. G. Grigoryan, D. Alamanova, M. Springborg, *Physical Review B*, **73**, 115415, (2006).
- [Grimm 00] U. Grimm, R. A. Römer, M. Schreiber, J. X. Zhong, *Mater. Sci. Eng. A*, **294-296**, 564-567, (2000).
- [Grossi 99] G. Grossi, L. Peroncelli, N. Rahman, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 639-646, (1999).
- [Grosso 00] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, (2000).
- [Gurunathan 09] S. Gurunathan, K. Lee, K. Kalishwaralal, S. Sheikpranbabu, R. Vaidyanathan, S. H. Eom, *Biomateriales*, **30**, 6341-6350, (2009).
- [Haile 92] J. M. Haile, *Dynamics simulation: elementary methods*, Clemson university, California del sur, (1992).
- [Higareda 06] M. F. Higareda, H. H. Saldaña, R. A. Sánchez, *Physica A*, **372**, 368-373, (2006).
- [Hoang 08] V. Hoang, T. Odagaki, M. Engel, *Applied Surface Science*, **254**, 7531-7534, (2008).
- [Hofstetter 93] E. Hofstetter, M. Schreiber, *Physical Review B*, **48**, 23, 16979-16985, (1993).
- [Honeycutt 87] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4950-4963, (1987).

- [Hsing 09] C. R. Hsing, C. M. Wei, N. D. Drummond, R. J. Needs, *Physical Review B*, **79**, 245401, (2009).
- [Izrailev 88] F. M. Izrailev, *Phys. Lett. A*, **134**, 13, (1988).
- [Janot 94] C. Janot, *Quasicrystals - A primer*, Sec. Ed., Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [Johnson 89] R. A. Johnson, *Physical Review B*, **39**, 12554-1259, (1989).
- [Kabir 04] M. Kabir, A. Mookerjee, A. K. Bhattacharya, *Physical Review A*, **69**, 043203, (2004).
- [Kirchhoff 01] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, F. S. Khan, *Physical Review B*, **63**, 195101, (2001).
- [Krutyakov 08] Y. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Y. Olenin, and G. V. Lisichkin, *Russian Chemical Reviews*, **77**, 233-257, (2008).
- [Liu 08] X. J. Liu, G. L. Chen, H. Y. Hou, X. Hui, K. F. Yao, Z. P. Lu, C. T. Liu, *Acta Materialia*, **56**, 2760-2769, (2008).
- [Lobato 08] I. Lobato, J. Rojas, *Revista de Investigación de Física*, **11**, 1, 43-48, (2008).
- [Lobato 09] I. Lobato, J. Rojas, C. V. Landauro, J. Torres, *J.Phys.:Condens.Matter*, **21**, 055301, (2009).
- [Lue 01] J. T. Lue, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 1599-1612, (2001).
- [Ma 96] S. K. Ma, J. T. Lue, *Solid State Commun.*, **97**, 979-983, (1996).
- [Mahapatra 05] S. K. Mahapatra, S. D. Dhole, V. N. Bhoraskar, *Nucl. Instrum. Methods A*, **536**, 222, (2005).
- [Mahapatra 07] S. K. Mahapatra, K. A. Bogle, S. D. Dhole, V. N. Bhoraskar, *Nanotechnology*, **18**, 135602, 1-5, (2007).
- [Meyer 97] H. Meyer, J. C. Anglés d' Auriac, *Phys. Rev. E*, **55**, 5, 5380-5392, (1997).
- [Medrano 09] L. Medrano, C. Landauro, J. Rojas, J. Torres, A. Guzmán, S. Reátegui, J. Arroyo, *Revista Peruana de Química y Ingeniería Química*, **12**, 78-83, (2009).
- [Mirlin 00] D. Mirlin, *Physics Reports*, **326**, 259-382, (2000).
- [Molina 01] R. A. Molina, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense, Madrid, España, (2001).
- [Muñoz 08] L. M. Muñoz, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense, Madrid, España, (2008).

- [Pereiro 07] M. Pereiro, D. Baldomir, and J. E. Arias, *Physical Review A*, **75**, 063204, (2007).
- [Pérez 04] A. R. Pérez, Tesis de Doctorado, Universidad Complutense, Madrid, España, (2004).
- [Qi 06] W. H. Qi, *Acta Metall. Sin.*, **19**, 3, 209-214, (2006).
- [Qi 08] W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, F. X. Liu, Z. M. Yin, *Computational Materials Science*, **42**, 517-524, (2008).
- [Rapaport 95] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, London, (1995).
- [Reinhard 97] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Physical Review B*, **55**, 12, 1459-1462, (1997).
- [Schreiber 99] M. Schreiber, U. Grimm, R. A. Römer, J. X. Zhong, *Comp. Phys. Communi.*, **121-122**, 499-501, (1999).
- [Shklovskii 93] B. I. Shklovskii, B. Shapiro, *Physical Review B*, **47**, 17, 11487-11490, (1993).
- [Shrivastava 07] S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash, *Nanotechnology*, **18**, 225103, 1-9, (2007).
- [Siwach 08] O. P. Siwach, P. Sen, *Solid State Commun.*, **148**, 221-225, (2008).
- [Sörensen 91] M. P. Sörensen, T. Schneider, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **82**, 115-119, (1991).
- [Soule 01] B. J. Soulé de Bas, Tesis de maestría, Instituto Politécnico de Virginia, Virginia, Estados Unidos, (2001).
- [Stillinger 82] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. B*, **48**, 22, 978-989, (1982).
- [Sutton 04] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials, Department of materials*, Oxford University, (2004).
- [Tian 08] Z. A. Tian, R. S. Liu, H. R. Liu, C. X. Zheng, Z. Y. Hou, P. Peng, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 3705-3712, (2008).
- [Tian 09] Z. A. Tian, R. S. Liu, P. Peng, Z. Y. Hou, H. R. Liu, C. X. Zheng, K. J. Dong, A. B. Yu, *Physics Letters A*, **373**, 1667-1671, (2009).
- [Torres 09] J. Torres, Tesis de Licenciatura, UNMSM, Lima, Perú, (2009).
- [Wang 05] Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 214722, (2005).

- [Web site 1] <http://nanotecnologiaexamen.blogspot.es/i2009-07/>
- [Web site 2] J. Rifkin, XMD, <http://xmd.sourceforge.net/>.
- [Web site 3] Linear Algebra Package (LAPACK), URL: <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [Web site 4] <http://mt.seas.upenn.edu/Archive/Graphics/A/>.
- [Yaro 08] M. Yaro, Tesis de Licenciatura, UNMSM, Lima, Perú, (2008).
- [Yeshchenko 07] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, and A. M. Dmytruk, *Physical Review B*, **75**, 085434, (2007).
- [Yi 01] L. Yi, P. Sheng, *Physica B*, **296**, 98-106, (2001).
- [Zhang 08] L. Zhang, C. B. Zhang, Y. Qi, *Physics Letters A*, **372**, 2871-2880, (2008).
- [Zhang 09] L. Zhang, S. Xu, C. Zhang, Y. Qi, *Comp. Materials Science*, **47**, 162-167, (2009).
- [Zharekeshev 95] I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, *Physical Review B*, **51**, 23, 17239-17242, (1995).
- [Zharekeshev 97] I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, *Physical Review Letters*, **79**, 4, 717-720, (1997).

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer de manera muy especial a mi asesor de tesis el Dr. Carlos Landauro Sáenz por brindarme su apoyo y confianza durante el tiempo que nos conocemos y en especial por la dedicación que le dio al desarrollo de este trabajo. También quisiera agradecerle por todos los conocimientos otorgados sobre diversos temas y por las aclaraciones de algunas dudas, que me han ayudado a entender mejor la física de algunos sistemas. De la misma forma quisiera agradecer a mis padres Johnny y Ana, y a mis hermanos, por la comprensión y el apoyo incondicional que me otorgaron durante los años que he estado desarrollando esta carrera.

Un agradecimiento especial al Dr. Rafael Molina Fernández del Instituto de Estructura de la Materia de la Universidad Complutense de Madrid (España), ya que gracias a sus consejos que me dio desde que lo conocí en el XVIII Simposio Nacional de Física se ha podido innovar en gran parte este trabajo. También expreso mi agradecimiento al profesor Justo Rojas Tapia por haberme introducido al mundo de la Dinámica Molecular durante el desarrollo del curso de Transformación de Fases. Sin esos conocimientos no hubiese sido posible desarrollar este trabajo.

Asimismo, deseo expresar un eterno agradecimiento a los integrantes del Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC), con los cuales he vivido grandes momentos. Describir todos estos momentos sería escribir otra tesis y si nombro a todos capaz se me olvide uno por eso prefiero no hacerlo. Pero no puedo dejar de mencionar a mi gran amigo Juan Torres, quien me brindó muchos conocimientos físicos y sobre programación, y al Maxo, a quien estuve incomodando en muchas oportunidades, por no decir todos los días, para que me enviara diversos artículos para el desarrollo de mi trabajo. También quisiera agradecer al profesor Chachi Rojas Ayala por haberme invitado a formar parte de esta gran familia como es el GIMC cuando llevaba el curso de Física Matemática II. Por otro lado, agradezco a mis amigos(as) de la promoción 2004 del colegio “Gran Amauta 3037”, por darme su amistad y apoyo emocional cuando más los necesitaba.

Por último, agradezco al CSI-UNMSM por el apoyo económico brindado bajo su programa de Fondo de Promoción de Trabajo de Tesis de Pregado 2010 (Proyecto Nro. 101301017). También, agradezco al VRI-UNMSM (Proyectos CON-CON 2009 Nro. 091301101, CON-CON 2010 Nro. 101301041) y al VRA-UNMSM (Proyecto de Iniciación Científica 2008) ya que la participación en estos proyectos fue de gran ayuda para desarrollar este trabajo.