
Influencia del desorden sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de Cu y Ag

Leonardo Rafael Medrano Sandonas



Lima, 2012

Influencia del desorden sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de Cu y Ag

Leonardo Rafael Medrano Sandonas

Tesis de Maestría
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Lima, Perú

presentada por
Leonardo Rafael Medrano Sandonas

Lima, 25 de diciembre de 2012

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Índice general

Símbolos frecuentemente usados	IX
Abreviaturas	XI
Resumen	XIX
Abstract	XX
1. Introducción	1
2. El nanomundo: una nueva era	3
2.1. La escala de la ciencia	3
2.2. Sistemas nanoscópicos	5
2.3. Nano-partículas mono-metálicas	7
2.3.1. Métodos de preparación	8
2.3.2. Propiedades físicas	10
3. Estructura atómica	15
3.1. Simulación de dinámica molecular	15
3.1.1. Potencial de interacción interatómico	17
3.1.2. Enfriamiento de materiales	21
3.2. Nano-partículas mágicas	22
3.3. Caracterización de las nano-partículas	23
3.3.1. Caracterización energética	24
3.3.2. Caracterización morfológica	25
3.3.3. Caracterización estructural	27
4. Teoría estadística de niveles electrónicos	31
4.1. Hamiltoniano <i>Tight-binding</i>	31
4.1.1. Número de participación	34
4.1.2. Densidad de estados electrónicos	36
4.2. Estadística de separación de niveles	37
4.2.1. Método de re-escalado	37
4.2.2. Estadísticos espectrales	38

4.3. Aplicación en sistemas actuales	42
5. Sistemas desordenados	45
5.1. Desorden en sólidos	45
5.1.1. Tipos de desorden	47
5.2. Teoría de escalamiento	49
5.3. Transición de Anderson	51
5.3.1. Límite termodinámico	52
5.3.2. Sistemas de baja dimensionalidad	53
6. Desorden crítico en nano-partículas mono-metálicas	55
6.1. Influencia del desorden químico	57
6.1.1. Razón de participación	57
6.1.2. Densidad de estados electrónicos	59
6.1.3. Distribución de separación de niveles	60
6.2. Determinación del desorden crítico	62
6.3. Resumen del capítulo	66
7. Velocidad de enfriamiento como un parámetro de desorden	69
7.1. Influencia de la velocidad de enfriamiento	70
7.1.1. Estructura atómica	70
7.1.2. Propiedades electrónicas	78
7.2. Determinación de la velocidad de enfriamiento crítica	87
7.3. Resumen del capítulo	94
8. Conclusiones y perspectivas	97
8.1. Conclusiones	97
8.2. Perspectivas	98
A. Complementos de la Teoría estadística de niveles electrónicos	101
A.1. Método de re-escalado	101
A.1.1. Optimización de parámetros	101
A.2. Distribución de separación de niveles electrónicos	103
A.2.1. Distribuciones con niveles más alejados	103
A.2.2. Distribuciones intermedias	105
B. Teoría de matrices aleatorias	109
B.1. Introducción	109
B.1.1. Colectividades gaussianas	110
B.1.2. Distribución de autovalores	110
B.2. Densidad de estados	111
B.3. Estadísticos espectrales	111
B.3.1. Correlaciones de corto alcance	111
B.3.2. Correlaciones de largo alcance	112

C. Complemento sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nano-partículas	115
C.1. Propiedades estructurales	115
C.1.1. Curvas Caloríficas	115
C.1.2. Calor específico	116
C.1.3. Abundancia de índices de pares	118
C.2. Propiedades electrónicas	120
C.2.1. Densidad de estados electrónicos	120
C.2.2. Distribución de separación de niveles electrónicos	121
D. Complementos de simulación de dinámica molecular	123
D.1. Software XMD	123
D.1.1. Potencial de interacción	124
D.1.2. Archivo de control	125
D.2. Programa CMD	127
D.3. Programa AtomEye	128
E. Programas utilizados para el cálculo de las propiedades electrónicas	131
E.1. Hamiltoniano <i>Tight-binding</i>	131
E.1.1. Número de participación	134
E.1.2. Densidad de estados electrónicos	135
E.2. Teoría estadística de niveles electrónicos	137
E.2.1. Método de re-escalado	137
E.2.2. Estadísticos espectrales	138
E.3. Scripts	143
Bibliografía	145
Agradecimientos	153

Símbolos frecuentemente usados

N	Número de partículas que conforman el sistema
k	Velocidad de enfriamiento
k_c	Velocidad de enfriamiento crítica
$E(T)$	Curva calorífica
R_N	Radio de la nano-partícula
r_{sv}	Relación superficie-volumen
$g(r)$	Función de correlación de pares
$A(\%)$	Abundancia de índice de pares
r_c	Radio de corte
t	Parámetro <i>hopping</i>
$P(E)$	Número de participación
$p(E)$	Razón de participación
λ	Parámetro de escalamiento de $P(E)$
$\eta(E)$	Densidad de estados electrónicos
Δ	Desviación cuadrática de $\eta(E)$
$N(E)$	Integral de $\eta(E)$
$P(s)$	Distribución de separación de niveles electrónicos
$I(s)$	Integral de $P(s)$
β	Parámetro de Brody
α_1	Parámetro de escalamiento de $I(s)$
$\Sigma_2(L)$	Varianza de niveles electrónicos
W	Grado de desorden químico
W_c	Grado de desorden crítico

Abreviaturas

NP	Nano-partícula
DM	Dinámica Molecular
MC	Monte Carlo
EAM	<i>Embebedded Atom Method</i>
TB	<i>Tight-binding</i>
FCC	<i>Face centered cubic</i>
TTT	Tiempo-Temperatura-Transformación
FDP	Función de distribución de pares
RP	Razón de participación
EDOS	<i>Electronic Density of states</i>
IDOS	<i>Integral Density of states</i>
RMT	<i>Random Matrix Theory</i>
NELSD	<i>Nearest electronic level spacing distribucion</i>
PE	<i>Poisson Ensemble</i>
GOE	<i>Gaussian Orthogonal Ensemble</i>
GUE	<i>Gaussian Unitary Ensemble</i>
GSE	<i>Gaussian Symplectic Ensemble</i>
MIT	<i>Metal-insulator transition</i>

Índice de figuras

2.1. (a) Ley de Moore y (b) Nanorobots.	5
2.2. Imágenes de Microscopía electrónica de barrido de sistemas nanoscópicos. . . .	6
2.3. Aplicaciones de nano-partículas de plata.	7
2.4. Densidad de estados electrónicos para <i>clusters</i> y <i>bulk</i> de cobre.	11
2.5. Variación del momento magnético promedio por átomo con la cantidad de átomos que conforman a los <i>clusters</i> de plata.	12
3.1. Diagrama de flujo para realizar una simulación de dinámica molecular.	16
3.2. Potenciales de interacción atómica <i>tight-binding</i> y <i>EAM</i>	20
3.3. Diagrama tiempo-temperatura-transformación para un <i>bulk</i> de cobre.	22
3.4. Estructura icosaédrica ideal conformada por 2869 partículas.	23
3.5. Curvas caloríficas para los procesos de calentamiento y enfriamiento.	24
3.6. Radio de una nano-partícula.	25
3.7. Función de distribución de pares.	28
3.8. Técnica de análisis de pares.	29
4.1. Representación esquemática del radio de corte.	33
4.2. Parámetro de escalamiento del número de participación.	35
4.3. Densidad de estados electrónicos para diferentes materiales.	37
4.4. Distribución de Brody.	40
4.5. Varianza de niveles electrónicos.	41
5.1. Aplicaciones de los sólidos amorfos.	46
5.2. Desorden químico.	48
5.3. Desorden estructural.	49
5.4. Función de escalamiento para los sistemas uni, bi y tri-dimensionales.	51
5.5. Transición de Anderson inducida por el desorden químico.	52
6.1. Configuraciones atómicas de nano-partículas mono-atómicas.	55
6.2. Variación de la razón de participación, $p(E)$, con el grado de desorden W/t	57
6.3. Variación del parámetro de escalamiento λ con el grado de desorden químico. . .	58
6.4. Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t . .	60
6.5. Variación de la distribución de separación de niveles más cercanos con el grado de desorden W/t	61

6.6.	Variación del parámetro de Brody con el grado de desorden W/t	63
6.7.	Variación del parámetro de escalamiento α_1 con el grado de desorden W/t	65
6.8.	Variación de la varianza de niveles con el grado de desorden W/t	66
7.1.	Configuraciones atómicas de las nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	71
7.2.	Radio promedio de las nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	72
7.3.	Curvas caloríficas de nano-partículas en los procesos de enfriamiento a diferentes velocidades.	73
7.4.	Energía potencial de las nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	74
7.5.	Variación de la función de distribución de pares para nano-partículas durante procesos de enfriamiento a diferentes velocidades.	75
7.6.	Relación superficie-volumen de nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	76
7.7.	Variación de la abundancia de los índices de pares durante el proceso de enfriamiento a diferentes velocidades.	78
7.8.	Auto-energías de nano-partículas luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	79
7.9.	Variación de la razón de participación con la velocidad de enfriamiento para nano-partículas.	80
7.10.	Parámetro de escalamiento λ de nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	81
7.11.	Variación de la densidad de estados electrónicos con la velocidad de enfriamiento para nano-partículas.	82
7.12.	Diferencia cuadrática de la densidad de estados electrónicos para nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	83
7.13.	Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con la velocidad de enfriamiento para nano-partículas.	84
7.14.	Parámetro de Brody para nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	85
7.15.	Parámetro de escalamiento α_1 para nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	86
7.16.	Varianza de niveles para nano-partículas a 300 K luego de ser enfriadas a diferentes velocidades.	87
7.17.	Método alternativo para calcular la velocidad de enfriamiento crítica.	88
7.18.	Coeficientes de ajuste de las curvas $R_N(N)$	90
7.19.	Coeficientes de ajuste de las curvas $U(N)$	91
7.20.	Coeficientes de ajuste de las curvas $r_{sv}(N)$	92
7.21.	Coeficientes de ajuste de las curvas $\Delta(N)$	93
A.1.	Variación de la <i>IDOS</i> media de nano-partículas de plata y de su función $\phi(n)$ con el orden del polinomio, n	102

A.2.	Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos y de su parámetro de brody con el grado del polinomio, n .	103
A.3.	Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos, $P_m(s)$, con el grado de desorden químico para la nano-partícula Ag_{5083} .	104
A.4.	Distribución semi-Poisson para $m = 1, 2, 3$ y 4 .	106
B.1.	Distribución de separación de niveles más cercanos para el GOE, GUE, GSE y PE.	112
C.1.	Curvas caloríficas de los procesos de enfriamiento para las nano-partículas de plata.	116
C.2.	Temperatura de cristalización y calor específico para las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.	117
C.3.	Abundancia de los índices de pares para las nano-partículas mono-metálicas de plata.	118
C.4.	Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño para las nano-partículas de cobre.	119
C.5.	Distribución de separación de niveles más cercanos para diferentes tamaños de nano-partículas de plata.	120
D.1.	Configuración atómica de la nano-partícula mono-atómica de cobre con 5083 átomos.	128
E.1.	Diagrama de flujo para armar el Hamiltoniano electrónico tipo <i>tight-binding</i> .	133
E.2.	Diagrama de flujo para el cálculo del parámetro de escalamiento del número de participación λ .	134
E.3.	Diagrama de flujo del método de re-escalado que se les aplicó a las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.	137
E.4.	Diagrama de flujo para el cálculo de la distribución de separación de niveles electrónicos, $P_m(s)$ con $m = 1, 2, 3$ y 4 .	140

Índice de cuadros

3.1. Parámetros del potencial <i>tight-binding</i> para Cu, Ag y Au. Datos tomados de la Ref. [Cleri 93].	18
3.2. Parámetros del potencial basado en el método del átomo incrustado para Cu, Ag y Au. Datos tomados de la Ref. [Johnson 89].	19
3.3. Número mágicos icosaedrales.	23
6.1. Parámetros empleados para el cálculo de la estructura electrónica.	56
6.2. Valores de diámetros y distancias a primeros vecinos.	56
6.3. Parámetro de Brody y su respectivo error para diferentes grados de desorden. . .	62
7.1. Velocidades de enfriamiento $\{k_i\}$ utilizadas.	70
D.1. Colores de la configuración atómica asignados a un número de coordinación específico.	129
D.2. Estructuras cristalina y su correspondiente número de coordinación.	129

Resumen

En el presente trabajo se estudia la influencia del desorden químico y estructural sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre con un número de átomos constituyentes especiales (números mágicos icosaedrales) que varía de 13 a 5083 átomos. Las nano-partículas son formadas mediante simulaciones de dinámica molecular usando un potencial de Johnson, basado en el método del átomo incrustado, para el cobre y un potencial *tight-binding* para la plata. Además, se estudia el efecto del desorden químico en las nano-partículas haciendo variar la energía de sitio del Hamiltoniano electrónico tipo *tight-binding* según una distribución uniforme. El desorden estructural fue producido aumentando la velocidad de enfriamiento durante el proceso de formación de la nano-partícula.

Los resultados muestran que las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre pasan de tener un carácter metálico a uno aislante a medida que aumenta el grado de desorden químico. Asimismo, de manera similar que en los sistemas tri-dimensionales, se encontró un grado de desorden crítico que evidencia la existencia de la transición de Anderson en estos sistemas. Sin embargo, la magnitud de este grado de desorden crítico es diferente del correspondiente al modelo tri-dimensional de Anderson y al de una red cuasiperiódica (modelo de Amman-Kramer), lo cual evidencia una dependencia de la estructura atómica. Por otro lado, se obtuvo que la velocidad de enfriamiento afecta considerablemente a las propiedades estructurales pero no a las electrónicas de las nano-partículas. Mediante la implementación de un método alternativo al usado de manera estándar (diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación) se determinaron las velocidades de enfriamiento críticas para las nano-partículas de plata y cobre, cuyas magnitudes son cercanas a los valores que corresponden a microestructuras de estos elementos.

Abstract

In the present work I study the influence of chemical and structural disorder on the atomic structure and electronic properties of a set of silver and copper monometallic nanoparticles, which contain an special number of atoms (icosahedral magic numbers) ranging from 13 to 5083. These nanoparticles were obtained by molecular dynamics simulations using a Johnson potential, based on the embedded atom method, for copper and a tight-binding potential for silver. Moreover, the influence of chemical disorder on the nanoparticles is studied by modifying the on-site energy of the tight-binding electronic Hamiltonian considering a box-like distribution. Structural disorder was produced by increasing the cooling rate during the preparation process of the nanoparticles.

The results indicate that silver and copper mono-metallic nanoparticles change their electronic character, from metallic to insulating, after increasing the strength of the chemical disorder. Besides, similar to three-dimensional systems, I found a critical strength of disorder that evidences the existence of the Anderson transition in these systems. However, the magnitude of this critical disorder is different from the corresponding to the three-dimensional Anderson model, and a quasiperiodic lattice (Amman-Kramer model). Thus, there is a dependence of this critical parameter on the atomic structure. On the other hand, it was found that the cooling rate strongly affects the atomic structures but not the electronic properties of the nanoparticles. In this work it has also been implemented an alternative method to the standard one (time-temperature-transformation diagram, TTT-diagram), to determine the critical cooling rate of silver and copper nanoparticles. The magnitudes of this critical parameter for these nanoparticles are close to the values corresponding to microstructures of these elements.

Capítulo 1

Introducción

El desarrollo de la nanociencia como la ciencia del siglo XXI ha permitido el estudio de un gran número de sistemas no tradicionales en la física de estado sólido. Un ejemplo de ellos son las nano-partículas (agregados finitos que contienen hasta unos pocos miles de átomos), las cuales han sido objeto de extensas investigaciones teóricas y experimentales debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas que, en algunos casos, difieren apreciablemente de aquellas correspondientes a sus contrapartes macroscópicas [Eberhardt 02, Baletto 03, Krutyakov 08, Pereiro 07, Yeshchenko 07]. Particularmente, las nano-partículas metálicas tienen un alto potencial para aplicaciones tecnológicas en diferentes campos, los cuales incluyen la electrónica, medicina y biología [Gurunathan 09, Lewis 11, Shrivastava 07].

La razón principal para que los materiales a escala nanométrica presenten propiedades inusuales es su tamaño pequeño, lo cual ocasiona que la superficie de estos sistemas juegue un papel importante a diferencia de lo que sucede en sus contrapartes sólidas. Es por este motivo que las propiedades de las nano-partículas (como por ejemplo la energía de enlace, temperatura de fusión, entre otras) dependen drásticamente de su estructura atómica [Baletto 02, Baletto 05]. Dentro de este campo, la investigación de las propiedades estructurales de nano-partículas metálicas se ha realizado de una manera muy variada, empleando para ello simulaciones de Dinámica Molecular (DM), ya que este método se encuentra entre los más efectivos para la investigación de materiales a escala atómica sobre todo porque es difícil de llevarla a cabo experimentalmente [Medrano 10a]. Por mencionar algunos de los estudios realizados con DM, se tiene - por ejemplo - estudios hechos a nano-partículas en condiciones de estabilidad (mínima energía) [Erkoc 99a, Grigoryan 06, Kabir 04, Qi 06] y estudios sobre la evolución estructural de nano-partículas durante los procesos de calentamiento y enfriamiento bajo determinadas condiciones (presión y velocidad de enfriamiento o calentamiento según sea el caso) [Celik 08, Chen 04, Hoang 08, Zhang 09a]. Específicamente, en nano-partículas de plata y cobre, últimamente se han realizado investigaciones sobre la variación de las propiedades estructurales [Liu 09, Qi 08, Liu 08b, Zhang 09b], electrónicas [Lobato 09, Medrano 10a] y estadísticas [Medrano 10a] durante el proceso de enfriamiento.

Sin embargo, a pesar de haberse desarrollado diversas investigaciones sobre las nano-partícu-

las metálicas como se indicó en el párrafo anterior, aún quedan interrogantes sobre el comportamiento de sus propiedades físicas bajo diferentes situaciones. Una de ellas y de gran importancia para el proceso de manufacturación de dispositivos electrónicos a escalas nanométricas [Medrano 09] es el estudio de la influencia del desorden (químico, estructural o ambos) sobre sus propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas. En este campo de estudio sobre sistemas desordenados se tiene que el incremento del desorden químico produce la transición de Anderson (o transición metal-aislante) [Evers 08, Kramer 93, Lee 85] en sistemas tri-dimensionales (3D) [Evangelou 96, Hofstetter 93, Leighton 98, Paalanen 83, Rieth 97], mas no, en sistemas uni (1D) y bi-dimensionales (2D) [Evangelou 09, Sörensen 91]. En el caso particular de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre, existen trabajos donde se ha encontrado que el desorden estructural ocasionado por el aumento de la velocidad de enfriamiento, k , afecta drásticamente a la estructura atómica [Liu 08b, Zhang 09b] y de manera leve a las propiedades electrónicas [Lobato 09, Medrano 10a], mientras que, en el caso del desorden químico se ha reportado que a medida que aumenta el grado del desorden, W , las nano-partículas pasan de tener un carácter metálico a uno aislante [Medrano 09, Medrano 10a]. No obstante, aún se desconoce la existencia de la transición de Anderson en estos sistemas nanoscópicos que desde un punto de vista macroscópico son considerados como sistemas cuasi-cero-dimensionales [Qi 08].

Dentro del contexto indicado líneas arriba, el objetivo principal del presente trabajo es estudiar la influencia del desorden químico y estructural sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre con un número de átomos constituyentes especiales (por ser los más estables, además de que corresponden a la familia de los números mágicos icosaedrales [Wang 05]) que varían de 13 a 5083 átomos. Las nano-partículas son formadas mediante simulación DM empleando un potencial *tight-binding* [Cleri 93] y un potencial basado en el método del átomo incrustado [Johnson 88]. Adicionalmente al objetivo general, este trabajo tiene dos objetivos específicos los cuales son: i) encontrar el grado de desorden químico crítico, W_c , para las nano-partículas, lo cual evidenciaría la existencia de la transición de Anderson en estos sistemas de manera similar a lo realizado para el modelo de Anderson tri-dimensional [Hofstetter 93, Hofstetter 94, Shklovskii 93, Zharekeshev 95] y para una red cuasiperiódica (modelo de Amman-Kramer) [Rieth 97] y, ii) verificar si la velocidad de enfriamiento es un parámetro de desorden que permita estudiar la transición de Anderson en este conjunto de nano-partículas. Para poder lograr estos objetivos se utiliza principalmente la teoría estadística de niveles electrónicos debido a que es una herramienta muy potente para el estudio de sistemas desordenados [Grossi 99, Hofstetter 93, Medrano 10a, Mirlin 00, Molina 01].

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se desarrolla brevemente una descripción del nanomundo con el fin de introducir la escala donde se va a desarrollar este estudio, mientras que en los capítulos 3 y 4 se introduce algunos conceptos básicos sobre la estructura atómica de las nano-partículas y la teoría estadística de niveles, respectivamente. En el capítulo 5 se desarrollará una teoría resumida sobre los sistemas desordenados enfocándose en la transición de Anderson. En los capítulos 6 y 7 se discutirán los resultados obtenidos al introducir el desorden químico y estructural en las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Finalmente, las conclusiones y perspectivas del presente trabajo son dadas en la capítulo 8.

Capítulo 2

El nanomundo: una nueva era

En el presente capítulo se dará una descripción panorámica del nanomundo, el cual es un nuevo mundo que está revolucionando todo lo que se conocía hasta hace unas décadas sobre la física del estado sólido, abriendo la posibilidad de seguir expandiendo el conocimiento humano trayendo como consecuencia la innovación de la ciencia y la tecnología. Además, se mostrará algunos sistemas físicos (o materiales) que existen en este mundo y que actualmente están siendo ampliamente estudiados. En particular se dará mayor énfasis a la discusión sobre las nano-partículas mono-metálicas ya que es el sistema a estudiar en este trabajo.

2.1. La escala de la ciencia

Desde hace aproximadamente 50 años se viene realizando a nivel mundial una carrera hacia la miniaturización, la cual consiste en construir aparatos electrónicos que cada vez tengan más capacidad y ocupen menos espacio. Esta carrera tuvo sus inicios con uno de los hechos más importantes para la sociedad del siglo XX, el cual fue la invención del transistor (1947) [Lindsay 10]. Este hecho hizo posible la aparición del circuito integrado y del microprocesador, que son las bases de la micro-electrónica actual. Estos dispositivos originaron una revolución en la sociedad, de manera que en la actualidad no nos imaginamos la vida cotidiana sin ordenadores, televisores, teléfonos móviles o aparatos reproductores de música o películas.

Esta carrera hacia la miniaturización ha continuado avanzando de una manera que, contra todo pronóstico, se ha seguido cumpliendo la ley de Moore (1965) [Cao 04], que fue postulada con muy pocos datos experimentales y dice lo siguiente: “La densidad de transistores en un dispositivo de estado sólido se doblará cada 18 meses”(véase la figura 2.1a). De seguir cumpliéndose esta ley al mismo ritmo como sucede actualmente, uno se podría aventurar a decir que a mediados del siglo XXI se llegaría a un límite absoluto: **un bit = un átomo**. Sin embargo, antes de alcanzar este límite nos encontraremos ante varios problemas. El primero de ellos tiene que ver con el hecho de que **a medida que se reduce el tamaño de un objeto, su superficie crece en mayor**

porcentaje respecto a su volumen¹. Una consecuencia importante de esto es que, puesto que las propiedades físicas de una superficie son muy distintas a las del volumen, las propiedades del material cambian y, además, los átomos tienen mayor probabilidad de reaccionar con otros átomos y de esa manera descomponer al material. El segundo problema es que en esta carrera sin fin hacia la miniaturización se tiene que **para tamaños del orden o inferiores a los nanómetros ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)² aparecen efectos que son diferentes a los que gobiernan la materia a escalas macroscópicas ($10^{-2} - 10^1\text{ m}$), éstos son los efectos cuánticos**. En el macromundo se tiene que las ecuaciones de Newton definen el movimiento de los cuerpos, las de Maxwell la radiación electromagnética. En particular, por ejemplo, la ley de Ohm explica la electricidad, sin embargo, cuando se trata con objetos que pertenecen al nanomundo³ estas y otras leyes “simples” dejan de ser válidas [Lindsay 10]. Por este motivo, para estudiar a los materiales en la escala de los nanómetros se tiene que usar nuevas leyes y fórmulas basadas netamente en la teoría cuántica, las cuales son verdaderamente sorprendentes ya que contradicen nuestra lógica basada en la experiencia en el mundo cotidiano. Por último, otro problema fundamental que aparece **al intentar seguir disminuyendo el tamaño de un objeto es que cada vez resulta más difícil mejorar las herramientas que permitan su completa manipulación** [Blackman 09]. Por tanto, aunque la ley de Moore se ha cumplido inexorablemente durante más de 30 años, vemos que llegado un momento aparecen una serie de limitaciones intrínsecas que son irresolubles con el tipo de planteamiento en el que se basa la tecnología actual. Este fue uno de los motivos principales para el comienzo del desarrollo de la Nanociencia cuya consecuencia más importante es el origen de una “nueva tecnología” llamada Nanotecnología, la cual permitirá asumir los desafíos planteados en la carrera hacia la miniaturización.

Durante las últimas décadas tanto la Nanociencia como la Nanotecnología han tenido un explosivo desarrollo y han ido cumpliendo algunos de los grandes desafíos en diferentes campos como la física, química, biología e ingeniería [Cao 04, Lindsay 10]. Por ejemplo, en la actualidad ya se cuenta con la tecnología necesaria para poder sintetizar una gran variedad de materiales a escala nanométrica (sistemas nanoscópicos) como son las nano-partículas, los nano-hilos, los nano-tubos de carbono y el ácido desoxirribonucleico (ADN). Sin embargo, un desafío que aún mantiene en constante investigación a la comunidad científica es el desarrollo masivo de los nanorobots⁴ con los cuales se podrá innovar tanto en la medicina como en la electrónica que actualmente se conoce (véase la figura 2.1b).

Por otro lado, algunas tecnologías que se tienen y se esperan obtener con un mayor estudio de los materiales a escalas nanométricas son: los celulares a escala nano, la creación de computadoras cuánticas, pantallas hechas con nano-tubos de carbono, entre otros [Web site 1]. Asimismo-

¹Para un sólido el número de átomos que se encuentran en su superficie es notablemente inferior a aquellos que componen su volumen.

²Para tener una idea de esta escala, dividir la sección transversal del cabello humano en 10 000 partes.

³Este es el mundo conformado por todos los objetos cuyas dimensiones o al menos una de ellas se encuentran en la escala de los nanómetros, a estos objetos también se les conoce como sistemas nanoscópicos.

⁴Son 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) [Web site 1].

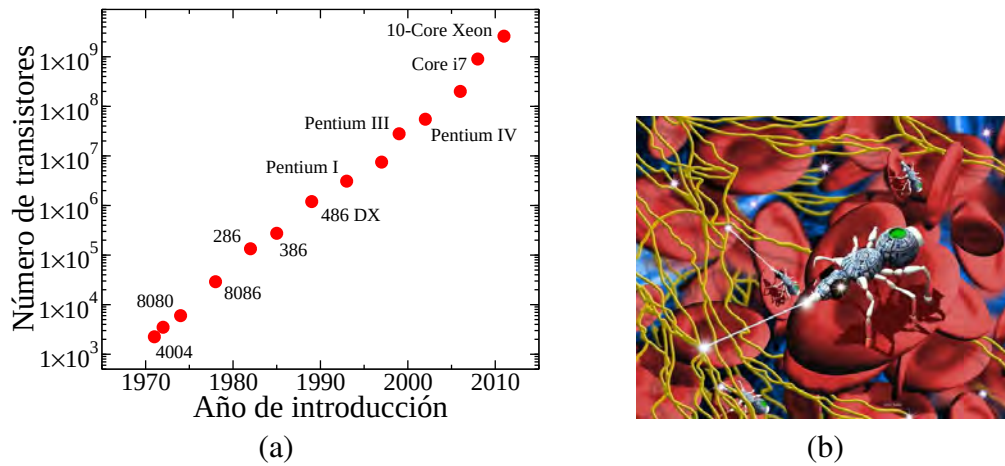


Figura 2.1: (a) Ley de Moore y (b) Nanorobots.

mo, también se están realizando aplicaciones extras con estos nanomateriales para la mejora del equipamiento militar y la construcción de edificios. Como se puede ver, el desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología está revolucionando a la sociedad y actualmente estamos entrando a un “circulo virtuoso” donde la creación de nueva tecnología proporciona herramientas nuevas a los científicos con las que se pueden estudiar nuevos conceptos y avanzar en la ciencia, que a su vez generará nueva tecnología. Algunos de los materiales que han hecho posible este desarrollo debido a sus peculiares propiedades físicas serán discutidos en la siguiente sección.

2.2. Sistemas nanoscópicos

Como se mencionó líneas arriba, los sistemas nanoscópicos son todos los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros. Lo peculiar de estos sistemas es que sus propiedades físicas pueden variar drásticamente si se altera su tamaño. Motivo por el cual presentan potenciales aplicaciones tecnológicas y han ocasionado una gran variedad de investigaciones. Algunos ejemplos de sistemas nanoscópicos son: las nano-partículas, los nano-hilos, los nano-tubos, el grafeno, el fullereno, el ADN, las películas delgadas y los materiales nano-estructurados. A continuación se describirán en más detalle algunos de ellos:

■ Nano-partículas

Las nano-partículas son agregados de átomos cuyo diámetro promedio se encuentra en el rango de los nanómetros⁵ (véase la figura 2.2a). Por este motivo, desde un punto de vista macroscópico, a las nano-partículas se les considera como sistemas cuasi-cero-dimensionales [Cao 04, Qi 08]. Ellas pueden ser de diferentes tipos; por ejemplo, homogéneas o heterogéneas, neutras o cargadas, magnéticas o no-magnéticas, entre otros [Baletto 03].

⁵Dentro de este rango de tamaño se puede contener un número de átomos que varían desde ~ 10 a 10^6 .

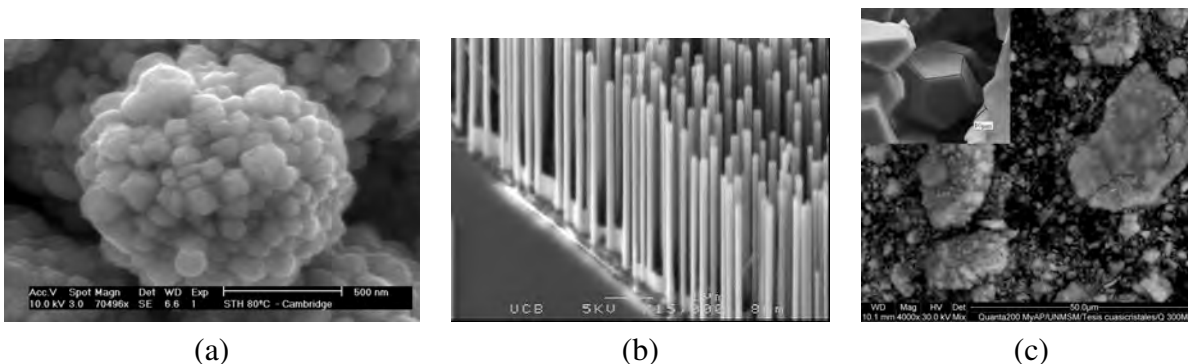


Figura 2.2: Imágenes de Microscopía electrónica de barrido. (a) Aglomerado de nano-partículas de Cu (Imágen compartida por el Dr. Aldo Guzmán de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM). (b) Nano-hilos de ZnO (Imágen tomada del trabajo publicado por Luis Cerdán en el sitio web [Web site 2]). (c) Cuasicristales nano-estructurados (Imágen compartida por el Dr. Carlos Landauro de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM).

Cabe mencionar que dentro de la gran cantidad de sistemas nanoscópicos que se están estudiando a nivel mundial, las nano-partículas ocupan un lugar muy importante, puesto que ellos son los bloques de construcción de la nanociencia [Baletto 05]. En particular, las nano-partículas pueden presentar propiedades que varían drásticamente 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 ha puesto su interés en la investigación de estos materiales, lo cual ha traído como consecuencia un aumento del número de técnicas experimentales y métodos teóricos para la preparación y estudio de las nano-partículas. Algunos de estos métodos de preparación de nano-partículas serán discutidos brevemente en la siguiente sección.

■ Nano-hilos

Estos materiales son considerados como sistemas unidimensionales ya que en una dirección pueden tener un tamaño del orden de las micras (un micrómetro = $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$); pero en las otras direcciones son del orden de los nanómetros (véase la figura 2.2b). Como su mismo nombre lo dice estos materiales tienen una forma de hilo.

Debido a la forma geométrica que presentan estos sistemas el electrón solo se puede mover libremente en una sola dirección, mientras que en las otras dos se encuentra confinado [Cao 04]. Esta característica peculiar del comportamiento del electrón ha impulsado a los nano-hilos como potenciales candidatos para la construcción de nano-transistores. Motivo por el cual vienen siendo estudiados con gran interés tanto de manera teórica [Gao 05, Gao 06] como experimental [Cao 04] por la comunidad científica.

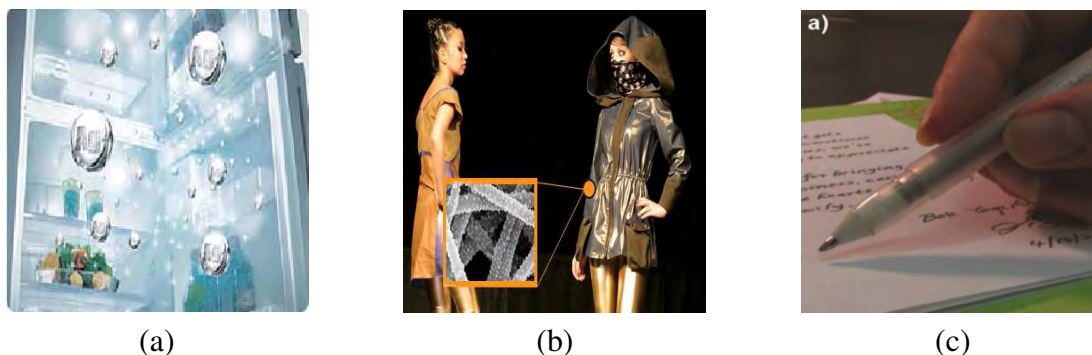


Figura 2.3: Aplicaciones de nano-partículas de plata en (a) electrodomésticos, (b) industria textil y (c) electrónica.

■ Materiales nano-estructurados

Los materiales nano-estructurados son aquellos materiales que después de su formación presentan un tamaño de grano en el orden de las micras pero luego del proceso de nano-estructuración, este tamaño se reduce al orden de los nanómetros (véase la figura 2.2c). Este proceso se desarrolla con el fin de innovar las propiedades físicas de los materiales a escala microscópica o en algunos casos dar origen a nuevas propiedades, lo cual puede traer como consecuencia potenciales aplicaciones tecnológicas.

Dentro de este gran conjunto de materiales donde se han estudiado propiedades físicas a escala nanométrica se tiene, por ejemplo, a los cuasicristales⁶ [Quispe 11] y a los materiales magnéticos blandos y duros [Rojas 09]. Este proceso de nano-estructuración puede ser llevado a cabo empleando diversas técnicas experimentales, algunas de ellas son: aleación mecánica, molienda mecánica, solidificación rápida y torsión de alta presión [Koch 07].

2.3. Nano-partículas mono-metálicas

Las nano-partículas metálicas se caracterizan principalmente por que 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 sistemas puede variar, según la composición química⁷ que presenten, de moderado (0.5 eV/at) a fuerte (3 eV/at) [Alonso 05].

Por otra parte, se tiene que en la actualidad existe un gran interés de parte de la comunidad científica por estudiar a las nano-partículas metálicas, esto se debe principalmente a que estas

⁶Los cuasicristales son materiales que no presentan simetría de traslación pero si tienen un orden a largo alcance, además, pueden presentar simetrías de rotación (5, 7, 8, 10, 12) prohibidas en cristales simples.

⁷Pueden ser compuestas por un solo tipo de elemento químico (mono-metálicas) o compuestas por varios de estos (aleaciones metálicas).

pueden ser sintetizadas con mayor facilidad y, es más, se puede tener un mayor control de sus propiedades [Feldheim 02]. Esto ha traído como consecuencia el desarrollo de diversas investigaciones tanto en la parte experimental [Lue 01, Balan 07, Siwach 08, Mahapatra 07] como en la teórica [Liu 08b, Qi 08, Liu 09, Lobato 09, Zhang 09a, Zhang 09b]. Con los cuales se han podido realizar aplicaciones tecnológicas en una gran variedad de campos, como por ejemplo: electrodomésticos (refrigeradora, véase la figura 2.3a), industria textil (véase la figura 2.3b), electrónica (véase la figura 2.3c), energía solar, medicina, tratamiento de agua, catalizadores [Gurunathan 09]. Por este y otros motivos, el presente trabajo se enfocará en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Algunos de los métodos experimentales y teóricos para obtener este tipo de materiales serán indicados a continuación.

2.3.1. Métodos de preparación

Como es bien conocido las propiedades físicas de las nano-partículas dependen drásticamente del tamaño, la forma, la composición química, los defectos, entre otros. Debido a esto, es de vital importancia el método de preparación que se use para obtener estos materiales. En los últimos años se han desarrollado una gran variedad de métodos tanto experimentales como teóricos con el objetivo principal de tener el control absoluto del proceso de formación de las nano-partículas. A continuación se indicará y detallará algunos de los métodos que son mayormente utilizados para su preparación.

Métodos experimentales

Estos métodos han sido diseñados exclusivamente para obtener nano-partículas con un tamaño y una forma específica y, de esa manera, poder controlar sus propiedades físicas para obtener las aplicaciones tecnológicas deseadas. Este es el motivo principal por el cual en los últimos años se ha puesto énfasis en la fabricación y optimización de equipos experimentales para la preparación de nano-partículas [Cao 04, Lindsay 10]. Adicionalmente a esto, también ha habido un incremento acelerado de las técnicas experimentales para obtener nanomateriales. Por mencionar algunas de las más utilizadas por la comunidad científica se tiene:

- Método Sol-Gel [Lue 01, Ma 96].
- Alambre electro-explosivo [Siwach 08].
- Método de irradiación de electrones [Mahapatra 05, Mahapatra 07]
- *Sputtering* [Koch 07].
- Método Poliol [Cao 04].
- Litografía por rayos electrónicos [Schuller 03].
- Molido por rayos iónicos enfocados [Schuller 03].

Métodos teóricos

A pesar de que en la actualidad se han desarrollado una gran cantidad de técnicas experimentales (como las mencionadas líneas arriba), aún es imposible la manipulación completa de los materiales a escala atómica. No obstante, la carrera hacia la miniaturización continúa su trayecto. Es debido a esto que es importante encontrar otras alternativas que ayuden al estudio de diversos sistemas en escala nanométrica y atómica. La solución a este problema es estudiar los sistemas nanoscópicos a través de métodos teóricos. Estas investigaciones teóricas han sufrido un incremento constante desde las últimas décadas, debido principalmente a que con estos métodos se tiene un control absoluto del proceso de formación y, por consiguiente, de las propiedades físicas de estos sistemas. Los métodos más representativos y ampliamente usados dentro de un conjunto grande son el Método de Dinámica Molecular (DM) y el Método Monte Carlo (MC). A continuación, se dará una breve descripción sobre ellos.

■ Dinámica Molecular

Dinámica molecular es un método determinista⁸ [Ercolessi 97] que se basa principalmente en la resolución de las ecuaciones de Newton para un sistema de N partículas; es decir, que el movimiento de cada átomo " i " obedece las leyes de la mecánica clásica, sobre todo de 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 átomos⁹ [Frenkel 02]. Resolviendo este sistema de ecuaciones se obtienen las posiciones y velocidades en cada instante de tiempo. Luego para poder medir cantidades observables en una simulación de dinámica molecular se tiene que expresar este observable como una función de la posición y/o del momento de las partículas del sistema.

Este método se utilizó por primera vez en un sistema de esferas duras [Allen 87] y desde entonces se han ido incrementando las áreas donde la simulación de dinámica molecular es de gran importancia. Algunas de ellas son: transiciones de fases, líquidos, defectos, fracturas, superficies, fricción, nano-partículas, biomoléculas, propiedades electrónicas y dinámica de sistemas. En particular, en las últimas décadas se han realizado estudios intensivos de nano-partículas mono-metálicas usando simulación de dinámica molecular [Liu 08a, Zhang 09a, Zhang 08]. Un caso especial de ello son las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre que han sido estudiadas en una gran variedad de situaciones; por ejemplo, en estabilidad [Erkoc 99a, Qi 06] y en procesos de enfriamiento¹⁰

⁸Dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la subsecuente evolución en el tiempo queda en principio determinada completamente [Ercolessi 97].

⁹Esta es una excelente aproximación para un amplio rango de materiales. Sólo cuando consideramos movimiento traslacional o rotacional de átomos ligeros o moléculas (He, H₂, D₂) o movimiento vibracional con una frecuencia ν tal que $h\nu > k_B T$ deberíamos preocuparnos de los efectos cuánticos [Frenkel 02].

¹⁰La descripción de los procesos de enfriamiento será revisada en el capítulo 3

[Liu 08b, Liu 09, Lobato 09, Qi 08, Zhang 09a, Zhang 09b]. Información sobre el procedimiento de una simulación de dinámica molecular y algunos datos extras serán descritos en el capítulo siguiente.

■ Método Monte Carlo

El método Monte Carlo¹¹ fue desarrollado por Von Neumann, Ulam y Metropolis y se caracteriza principalmente por ser un método estocástico¹² [Haile 92]. Justamente, esta característica es el motivo por el cual existen diversas variables de este, ya que cada una presenta un algoritmo de generación de números aleatorios diferente.

Dentro de este contexto, una simulación Monte Carlo es una en la cual la localización, orientación, y tal vez geometría, de un conjunto de partículas puede ser escogida de acuerdo a una distribución estadística. Además, una aplicación importante de este método es determinar la configuración atómica que presente el mínimo de energía para un conjunto de partículas haciendo variar las posiciones de cada una de ellas aleatoriamente. Cabe mencionar que las simulaciones utilizando el método Monte Carlo requieren menos tiempo de computadora para ejecutar cada iteración que una simulación de dinámica molecular sobre el mismo sistema. Sin embargo, las simulaciones Monte Carlo son más limitadas ya que ellas no pueden producir información dependiente del tiempo, tal como coeficientes de difusión o viscosidad. Pero a pesar de ello, este método ha sido utilizado para estudiar la estabilidad estructural y energética de *clusters*¹³ metálicos [Erkoc 99b, Hsing 09], similar a lo que se realiza con simulación DM. Para más información sobre el método Monte Carlo se puede consultar el libro de Allen y Tildesly [Allen 87].

2.3.2. Propiedades físicas

Como se ha podido observar existen diversos métodos tanto teóricos como experimentales para producir nano-partículas. No obstante, solamente con algunos de ellos se puede tener un control de las características (como por ejemplo el tamaño, la forma, la estructura, etc.) de estos sistemas nanoscópicos. Ello trae como consecuencia la manipulación de sus propiedades físicas, las cuales en algunos casos dependen drásticamente de estos factores. Algunos ejemplos de esta afirmación lo discutiremos a continuación.

■ Propiedades eléctricas

Es ampliamente conocido que los materiales metálicos nobles, como la plata, el cobre y el oro, a escala macroscópica son buenos conductores de corriente eléctrica. Sin embargo, como se discutió anteriormente, al reducir las dimensiones de estos materiales los

¹¹Llamado 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.

¹²Debido a que está basado en el uso extensivo de números aleatorios.

¹³*Cluster* es un aglomerado de átomos.

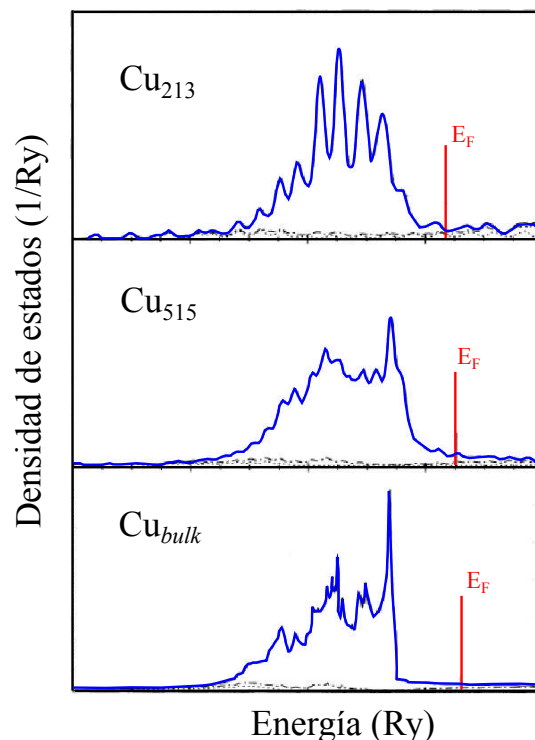


Figura 2.4: Densidad de estados electrónicos para *clusters* y el *bulk* de cobre. Figura tomada de la Ref. [Lammers 94].

efectos cuánticos comenzarán a ser relevantes y, además, se tiene que a escala nanométrica algunas leyes físicas como la Ley de Ohm tienen que ser modificadas. En otras palabras, el estudio de las propiedades electrónicas presenta complejidades que no se dan en el caso de los sistemas macroscópicos. Es por ello que para estudiar estas propiedades en los sistemas nanoscópicos se tiene que tener en cuenta los siguientes temas [Cao 04]:

- Efecto de la estructura atómica.
- Dispersión por la superficie.
- Cambio de la estructura electrónica.
- Transporte cuántico.

Un ejemplo de ello es que la reducción del tamaño de los materiales hace que estos dejen de presentar bandas de energía¹⁴. En lugar de ello presentan niveles discretos de energía (espectro discreto) donde el electrón tiene mayor probabilidad de quedar confinado [Eberhardt 02]. La cantidad física por excelencia con la cual se estudia este tipo de fenómenos es la densidad de estados electrónicos (EDOS del inglés, *electronic density of states*,), la cual se puede calcular experimentalmente mediante Espectroscopía de Fotomisión y será discutida con mayor detalle en el siguiente capítulo. Un estudio de este

¹⁴Se llama banda de energía a aquel formado por un espectro continuo.

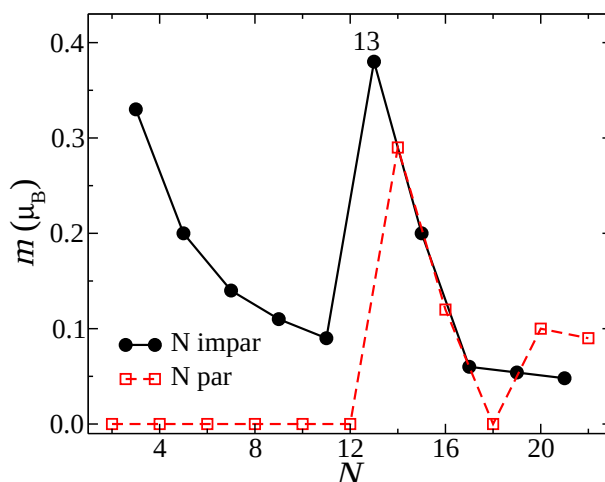


Figura 2.5: Variación del momento magnético promedio por átomo con la cantidad de átomos que conforman los *clusters* de plata. Datos tomados de la Ref. [Pereiro 07].

problema fue realizado por Lammers *et al.* [Lammers 94], donde se encontró que a medida que disminuye el tamaño del cobre *bulk* comienzan a aparecer picos discretos en la *EDOS* como se había indicado inicialmente (véase la figura 2.4).

■ Propiedades magnéticas

Es bien conocido que algunos metales no presentan magnetismo. Un ejemplo de ello es la plata que en fase macroscópica es diamagnética. Sin embargo, a pesar de ello recientemente en un estudio teórico sobre *clusters* de Ag usando teoría del funcional de la densidad [Pereiro 07] se ha encontrado que los átomos de este material pueden ser magnéticos cuando son agrupados en *clusters* que contienen cierta cantidad de átomos de plata, N (véase la figura 2.5). Además, determinaron que el cluster Ag_{13} con simetría icosaedral¹⁵ tiene el más alto momento magnético por átomo, m , entre los *clusters* que se estudiaron. Un caso parecido ha sido comprobado, tanto teórica como experimentalmente, en el *cluster* de Al con 13 átomos, el cual es magnético a pesar de que en su fase *bulk* no muestra un comportamiento magnético [Eberhardt 02]. Como vemos la simetría y el número de coordinación reducido para pequeños *clusters* son factores fundamentales para este fenómeno.

■ Propiedades ópticas

La reducción de la dimensión de los materiales produce grandes efectos sobre las propiedades ópticas [Eberhardt 02]. Esta dependencia del tamaño origina dos fenómenos importantes, uno es el incremento de la separación de los niveles de energía cuando el espectro llega a ser discreto y el otro es la resonancia plasmónica superficial¹⁶. Este último fenómeno se

¹⁵Esta 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 2.2a.

¹⁶Un plasmón es la excitación coherente de todos los electrones libres dentro de la banda de conducción, formando

origina cuando el tamaño de una nano-partícula metálica es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente [Cao 04] y, además, es el que produce el efecto de coloración en las nano-partículas, el cual depende de la naturaleza, del tamaño, la morfología de la partícula y la concentración del metal [Krutyakov 08].

■ Propiedades termodinámicas

Se ha encontrado que nano-partículas de metales, gases inertes, semiconductores y cristales moleculares presentan una temperatura de fusión más baja que su correspondiente contraparte macroscópica [Eberhardt 02]. Este fenómeno se debe principalmente a que cuando se reduce el tamaño de los materiales la energía superficial se incrementa y, con ello, también aumenta la razón de la energía superficial con la energía del volumen. Uno de los modelos más conocidos para estudiar esta dependencia de las propiedades termodinámicas sobre el tamaño es el modelo de Gibbs [Cao 04]. Un estudio de la influencia del tamaño fue desarrollado por Yeshchenko *et. al.* [Yeshchenko 07]; en este estudio se encontró que las nano-partículas de cobre incrustadas en una matriz de silicio presentan una temperatura de fusión menor a la del cobre en fase macroscópica (1357.5 K).

Capítulo 3

Estructura atómica

Según lo discutido en el capítulo anterior se tiene que las propiedades físicas de las nano-partículas dependen fuertemente de su estructura atómica. Por este motivo, es de gran importancia tener una caracterización completa de la estructura atómica de estos sistemas. En la actualidad se han realizados trabajos para entender este problema empleando tanto técnicas experimentales [Monot 97, Monot 98] como teóricas [Baletto 03, Erkoc 99a, Qi 06]. En el caso de los estudios teóricos el método más usado para la obtención de nano-partículas metálicas es mediante la simulación de dinámica molecular, la cual fue descrita brevemente en la sección 2.3.1. Por esta razón, en el presente capítulo se discutirá cómo se realiza el proceso de simulación y, además, se definirán las cantidades físicas que se usarán para la caracterización de la estructura atómica de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.

3.1. Simulación de dinámica molecular

Es ampliamente conocido que el método de simulación de dinámica molecular permite estudiar las propiedades físicas de una gran variedad de sistemas a escala nanométrica y atómica [Ercolessi 97]. Sin embargo, el procedimiento de cómo se desarrollan estas simulaciones es poco conocido. Por esto, a continuación se discutirá brevemente los pasos que se realizan en una simulación DM.

1. **Introducir la información general del sistema.** Esta información incluye el número de átomos (N), el tipo de átomo, la masa (m) y el potencial de interacción entre átomos $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. 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. Más adelante se presentarán algunos de los potenciales interatómicos más usados.
2. **Especificar la configuración inicial del sistema.** Esto incluye las posiciones de los átomos 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

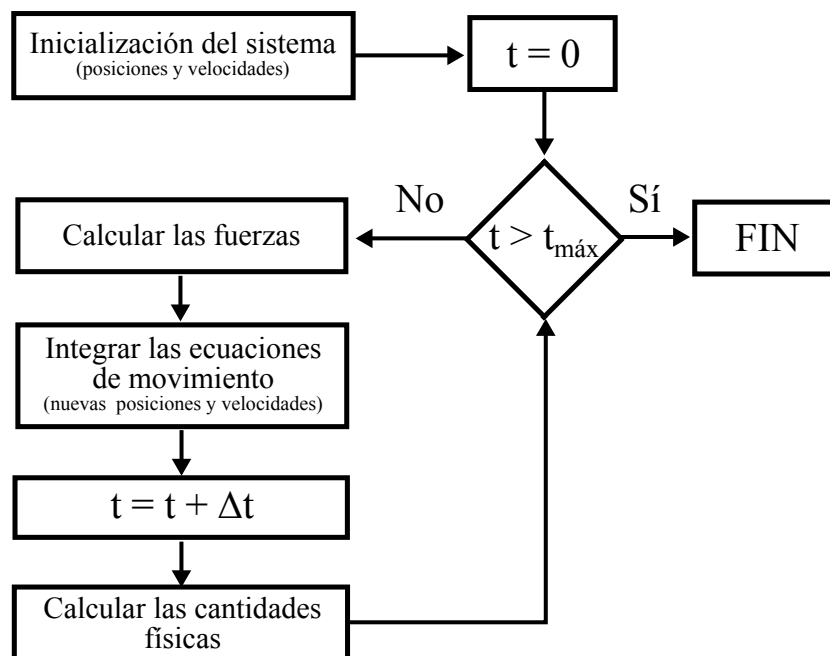


Figura 3.1: Diagrama de flujo para realizar una simulación de dinámica molecular.

dada. Es más, las velocidades pueden ser calculadas para una temperatura dada usando la distribución de Maxwell-Boltzmann.

3. **Definir un paso de tiempo Δt .** Este paso de tiempo 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 a la vez tan grande como sea posible para reducir el tiempo de la simulación. Este paso de tiempo mayormente se encuentra en los ordenes de los fentosegundos (10^{-15} s).
4. **Calcular las fuerzas aplicadas a los átomos en $t = 0$.** Las fuerzas son obtenidas mediante el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos atómicos; es decir,

$$\vec{F}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.1)$$

5. **Calcular las posiciones, fuerzas y velocidades en el tiempo $(t + \Delta t)$.** Esto se logra mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton, ec. (2.1), usando la información obtenida en los pasos previos. Los algoritmos de integración más populares para realizar simulación de 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 .** Esto es necesario si es que se desea hacer un estudio de la evolución del sistema durante el proceso de simulación.

7. **Repetir los pasos anteriores.** Esto se lleva a cabo hasta que se alcance el número de iteraciones escogido.
8. **Calcular y analizar las propiedades físicas deseadas.** Con la información almacenada se puede calcular, por ejemplo, funciones de distribución radial, coeficientes de difusión, movimientos vibracionales, entre otros.

Este procedimiento es resumido a través de un diagrama de flujo que se muestra en la figura 3.1. Actualmente se tiene una gran diversidad de *softwares* de computadora para realizar este tipo de simulaciones y, además, calcular las propiedades físicas de los sistemas a estudiar. Algunos de ellos y los que se usarán en el presente trabajo son el *software* XMD [Web site 3] (para la simulación DM) y CMD [Lobato 08] (para el estudio de la estructura atómica), los cuales serán discutidos en el apéndice D.

3.1.1. Potencial de interacción interatómico

El potencial de interacción interatómico es la pieza fundamental para desarrollar simulaciones de dinámica molecular. Con el transcurrir de los años se han ido implementando e innovando una gran variedad de estos, ello con el fin de poder comparar los resultados obtenidos mediante la simulación con los experimentos. Por ejemplo, algunos de los potenciales que se han desarrollado son el potencial basado en el método del átomo incrustado (EAM) [Johnson 89], el potencial semi-empírico basado en la aproximación del segundo momento del esquema *tight-binding* desarrollado por Cleri y Rosato [Cleri 93], potenciales de pares [Erkoc 99b], potencial de Si de Stillinger-Weber [Stillinger 85], potencial de Si-C de Tersoff [Tersoff 88], entre otros. En particular, los potenciales que han sido ampliamente usados en el estudio de nano-partículas son el potencial *EAM* y el potencial *tight-binding*, los cuales serán descritos a continuación.

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). Bajo este método la interacción ión-ión es descrita mediante la suma de un término de banda efectivo más un potencial par repulsivo de corto alcance. Dentro de este método es bien conocido que la descripción de la densidad de estados electrónicos (EDOS), 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 *EDOS* procedentes de todos los posibles caminos electrónicos cerrados de k pasos [Torres 09]. En particular, el primer momento μ_1 , relacionado al centro de la banda de energía, fija la escala de energía y puede ser establecido a cero en sistemas homogéneos (sistemas formados de un solo tipo de átomo). Por otro lado, se tiene que las energías de enlace obtenidas experimentalmente para metales de transición resultan ser proporcionales al ancho promedio de la densidad de estados que es descrito por $\sqrt{\mu_2}$. Por este

Cuadro 3.1: Parámetros del potencial *tight-binding* para Cu, Ag y Au. Datos tomados de la Ref. [Cleri 93].

	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q
Cu	0.0855	1.224	10.960	2.278
Ag	0.1028	1.178	10.928	3.139
Au	0.2061	1.790	10.229	4.036

motivo, usar la aproximación de segundo momento del esquema *tight binding* (TB-SMA¹) para el desarrollo de potenciales interatómicos como propuso Tomanek, Aligia y Balseiro es una gran idea. Además, en principio esta disponible hacer una extensión a momentos más altos [Cleri 93].

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

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right\}^{1/2}, \quad (3.2)$$

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 esta 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 expresada en la ecuación (3.2). Se asume que esta es una interacción de pares y se describe por una suma de repulsiones ión-ión tipo Born-Mayer

$$E_R^i = \sum_j A e^{-p(r_{ij}/r_0-1)}, \quad (3.3)$$

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 depende de los tipos de interacción atómica y debería estar relacionado a la compresibilidad del metal *bulk* [Cleri 93].

Sumando las ecuaciones (3.2) y (3.3), se obtiene que la energía cohesiva total del sistema es:

$$E_{tot} = \sum_i (E_B^i + E_R^i). \quad (3.4)$$

Los parámetros libres A , ξ , p , q , y r_0 del modelo *TB-SMA* son ajustados a los valores experimentales de la energía cohesiva, parámetros de red, y constantes elásticas para cada sistema homogéneo, en la apropiada estructura cristalina a una temperatura $T = 0$ K y tomando en cuenta condiciones de equilibrio² [Cleri 93]. Los parámetros del potencial *tight-binding* para el

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

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

Cuadro 3.2: Parámetros del potencial basado en el método del átomo incrustado para Cu, Ag y Au. Datos tomados de la Ref. [Johnson 89].

	f_e	$\phi_e(eV)$	α	β	γ
Cu	0.30	0.59	5.09	5.85	8.00
Ag	0.17	0.48	5.92	5.96	8.26
Au	0.23	0.65	6.37	6.67	8.20

cobre, la plata y el oro que Cleri y Rosato obtuvieron son mostrados en el cuadro 3.1. En este trabajo la sumatoria sobre j de las ecuaciones (3.2) y (3.3) son extendidas hasta los quintos vecinos para estructuras fcc y hasta novenos vecinos para la estructura hcp³. Las gráficas de las curvas del potencial *tight-binding* para la plata y el cobre son mostradas en la figura 3.2a. Por otro lado, se tiene que este potencial además de ser usado en el estudio de nano-partículas [Baletto 02, Lobato 09, Medrano 10a, Qi 06, Qi 08] también ha sido utilizado en simulaciones de nano-hilos metálicos [Qi 08].

Potencial basado en el método del átomo incrustado

A diferencia del potencial *tight-binding*, como su mismo nombre lo dice este potencial está basado en el método del átomo incrustado (EAM, del inglés *Embedded atom method*), el cual fue desarrollado inicialmente por Daw y Baskes [Daw 84]. Este método se basa en la teoría del funcional de la densidad y utiliza conceptos de la aproximación del cuasi-átomo y la aproximación del medio efectivo [Johnson 88]. Asimismo, para este tipo de potencial se tiene que la ecuación de la energía total interna del sistema E_{tot} es la suma de una función que depende del valor de la densidad electrónica ρ en el punto donde el átomo está localizado y de otra función que es una interacción entre pares que no depende explícitamente de la densidad; es decir, tiene la siguiente expresión:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (3.5)$$

donde

$$\rho_i = \sum_{(j \neq i)} f_j(r_{ij}) \quad (3.6)$$

con ρ_i como la densidad electrónica en el átomo i debido a los otros átomos, f_j es la densidad electrónica del átomo j como una función de distancias de su centro, r_{ij} es la distancia de separación entre átomos i y j , $F_i(\rho_i)$ es la energía para incrustar el átomo i en una densidad electrónica ρ_i , y ϕ_{ij} es un potencial central de dos cuerpos entre los átomos i y j . Así, la densidad

³El autor escogió esta cantidad de vecinos porque ya ha sido probado por otros investigadores que la extensión del esquema hasta esta cantidad de vecinos mejora considerablemente la calidad de los resultados.

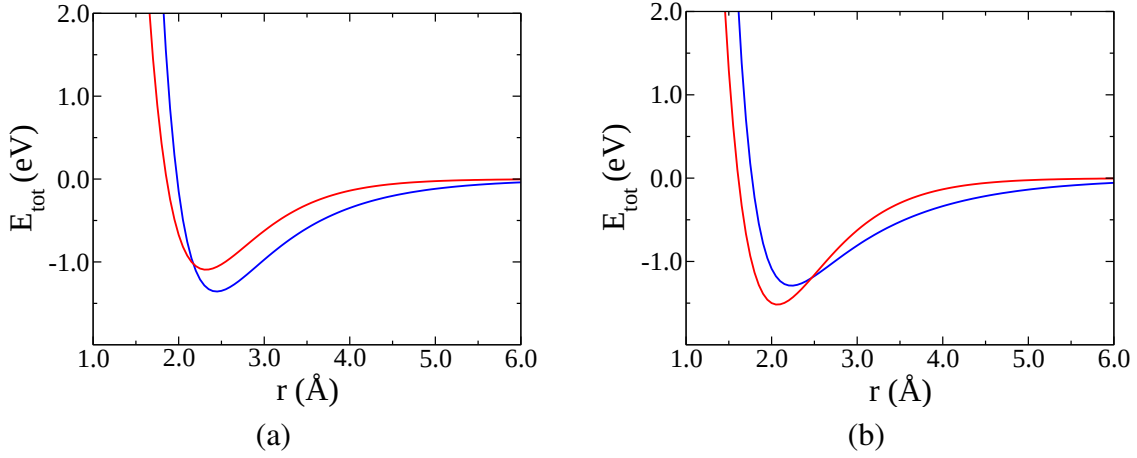


Figura 3.2: Potenciales de interacción *Tight-binding* (línea color azul) y basado en el método del átomo incrustado (línea color rojo) para (a) plata y (b) cobre.

electrónica es asumida a ser una superposición lineal de contribuciones de átomos individuales (simétricamente esféricos), mientras que, la energía de incrustación es asumida a ser independiente de la distribución electrónica [Johnson 88].

Usando este método y mediante algunos cálculos analíticos se ha encontrado que la densidad electrónica para materiales con redes cristalinas tipo fcc está dada por [Johnson 88]

$$f(r) = f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right], r \leq r_c, \quad (3.7)$$

donde r_c es el radio de corte. Además, dentro de esta aproximación se ha considerado que el potencial de dos cuerpos es como una repulsión tipo Born-Mayer y con la siguiente forma analítica

$$\phi(r) = \phi_e \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right], r \leq r_c. \quad (3.8)$$

Luego, la energía de incrustación se determina ajustando el modelo a una ecuación de estado universal en la forma de una función de Rydberg [Johnson 89], lo cual resulta en

$$F(\rho) = -E_c (1 - \ln x) x - 6\phi_e y, \quad (3.9)$$

donde $x = (\rho/\rho_e)^{\alpha/\beta}$, $y = (\rho/\rho_e)^{\gamma/\beta}$, y $\alpha = 3(\Omega B/E_c)^{1/2}$, con Ω , B y E_c como el volumen atómico, el modulo de *bulk* y la energía cohesiva del material, respectivamente. Cabe indicar que el sub-índice e en ρ_e y ϕ_e es para indicar que las cantidades se han calculado en condiciones de equilibrio. De manera similar que en el potencial *tight-binding*, los parámetros para el potencial *EAM* fueron calculados mediante el ajuste de curvas experimentales. Estos parámetros para el cobre, la plata y el oro se encuentran indicados en el cuadro 3.2. La figura 3.2b muestra este potencial para el cobre y la plata. Por otro lado, se tiene que el potencial *EAM* ha sido ampliamente usado tanto en el estudio de nano-partículas [Chen 04, Zhang 08, Zhang 09a, Zhang 09b] como de nano-hilo metálicos [Gao 05, Gao 06].

3.1.2. Enfriamiento de materiales

Es uno de los procesos físicos con mayor relevancia en el estudio de materiales amorfos [Rojas 09], dado que controlando este proceso se pueden obtener materiales con una estructura cristalina o amorfa. Técnicamente este proceso consiste en llevar a los materiales de un estado líquido a uno sólido a través de la disminución de la temperatura. Con el fin de controlar la variación de la temperatura ΔT se origina un parámetro conocido como velocidad de enfriamiento, k , el cual se define como la tasa de descenso de la temperatura por unidad de tiempo y sus unidades son K/s.

A pesar de que existen técnicas experimentales que realizan este proceso [Rojas 09], aún no se pueden alcanzar varios rangos de las velocidades de enfriamiento [Zhao 07]. Debido a esta limitación, las simulaciones por computadora han tomado un gran impulso para el estudio de estos procesos. Más aún, el estudio de estos procesos de enfriamiento a diferentes k se puede realizar en sistemas de diferentes escalas métricas como, por ejemplo, la nanométrica. En particular, en las últimas décadas se han efectuado intensas investigaciones para tratar de entender el comportamiento de las propiedades físicas de las nano-partículas durante el proceso de enfriamiento [Baletto 03, Liu 08b, Liu 09, Qi 08, Medrano 10a]. Sin embargo, aún quedan muchas interrogantes sobre estos comportamientos. Una de ellas es sobre la determinación de la velocidad de enfriamiento crítica, la cual será discutida a continuación.

Velocidad de enfriamiento crítica

La velocidad de enfriamiento crítica, k_c , es la velocidad mínima necesaria para que se inicie el proceso de cristalización dentro de un material. En la mayoría de aleaciones convencionales esta velocidad está alrededor de 10^6 K/ps, mientras que para metales puros se estima que está sobre 1 K/ps [Zhao 07]. Además, se tiene que para $k > k_c$ el material resultante resulta tener una estructura amorfa, mientras que, para $k < k_c$ se obtiene un material cristalino⁴. Este es uno de los motivos por el cual es importante la determinación de la velocidad de enfriamiento crítica.

El método estándar para determinar k_c es mediante los diagramas de Tiempo-Temperatura-Transformación o mayormente conocidos como diagramas TTT. Un ejemplo de este diagrama se muestra en la figura 3.3, el cual corresponde al sistema cobre *bulk* donde se obtuvo $k_c \sim 7$ K/ps [Zhao 07]. Sin embargo, a pesar de que se tienen diversos métodos para determinar la velocidad de enfriamiento crítica [Li 96, Zhao 07], aún no se ha encontrado con certeza la velocidad de enfriamiento crítica en nano-partículas. La mayoría de trabajos relacionados a procesos de enfriamiento en estos sistemas solamente reportan rangos de existencia de esta velocidad [Lobato 09, Qi 08, Medrano 10a]. Es por ello que, en el presente trabajo se plantea un método alternativo para determinar k_c para aplicarlo a un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre (ver capítulo 7).

⁴Debido a este control sobre la estructura del material, a la velocidad de enfriamiento se le conoce como un parámetro de desorden, que en este caso sería estructural. Este tipo de desorden será discutido con detalle en el capítulo 5

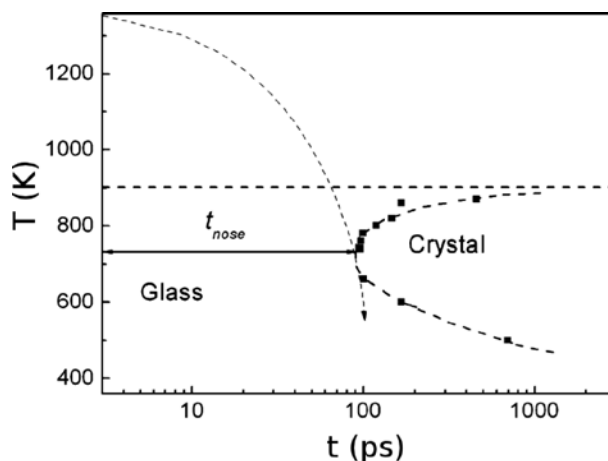


Figura 3.3: Diagrama tiempo-temperatura-transformación para un *bulk* de cobre. Figura tomada de la Ref. [Zhao 07].

3.2. Nano-partículas mágicas

Es bien sabido que las nano-partículas no poseen simetría traslacional como si la tienen los sólidos (o materiales en fase *bulk*). Sin embargo, a pesar de no presentar este tipo de simetría algunas nano-partículas poseen una “periodicidad de capas”, la cual aparece debido al crecimiento por acreción de capas de átomos que presentan estos nano-materiales [Baletto 03]. Este tipo de periodicidad se presenta solamente en nano-partículas con un determinado número de átomos, con los cuales se pueden llenar en su totalidad las capas que conforman a la nano-partícula. Cabe mencionar que las nano-partículas con capas completamente llenas son más estables que las nano-partículas que tienen estas capas incompletas o con un excedente de átomos. La cantidad de átomos que hacen posible que las capas estén llenas se denominan números mágicos [Baletto 03]. Dentro de esta familia de números se puede distinguir dos secuencias de números diferentes: una que deriva de consideraciones geométricas y otra de cálculos de estructura electrónica [Feldheim 02]. El presente trabajo se enfocará en la secuencia que se basa en la geometría de las nano-partículas con presencia de estructura tipo FCC donde se tiene tres morfologías más comunes, las cuales son:

- Poliedro FCC (Oh)
- Icosaedro (Ih)
- Decaedro (Dh)

De estos tres tipos de simetría, la que ha tenido mayor estudio tanto teórico [Baletto 02, Baletto 03, Lobato 09, Medrano 10a] como experimental [Monot 97, Monot 98] ha sido la familia de los números mágicos icosaedrales [Wang 05]. Cabe mencionar que un icosaedro está conformado por 20 tetraedros distorsionados donde todos tienen un vértice en común (véase la figura 3.4). La

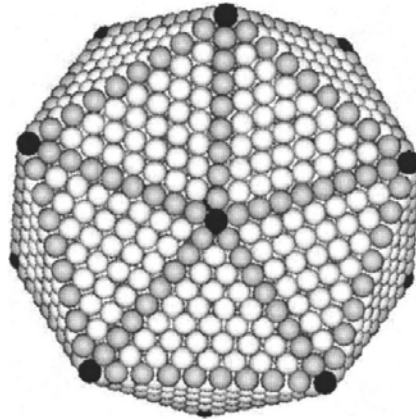


Figura 3.4: Estructura icosaédrica ideal con un número de capas igual a $z = 10$; es decir, conformado por 2869 partículas. Figura tomada de la Ref. [Wang 05].

Cuadro 3.3: Número mágicos icosaedrales.

z	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
N	13	55	147	309	561	923	1415	2057	2869	3871	5083

cantidad de átomos que forman este tipo de estructuras está dada por la siguiente regla recursiva

$$N_{Ih}(z) = \frac{10}{3}z^3 - 5z^2 + \frac{11}{3}z - 1, \quad (3.10)$$

donde z es el número de capas por las cuales están formadas las nano-partículas. Los números mágicos icosaedrales que conforman a las nano-partículas de cobre y plata que se usan en el desarrollo de este trabajo son mencionados en el cuadro 3.3. Por otro lado, se tiene que las secuencias y números mágicos aparte de ser comúnmente observados y/o utilizados en estudios de ciencias básicas también suelen aparecer en la ingeniería y en ciertas aplicaciones tecnológicas [Feldheim 02].

3.3. Caracterización de las nano-partículas

Como se ha podido observar, para estudiar las propiedades físicas de las nano-partículas se presentan varias dificultades, las cuales se inician en el proceso de su formación. Es más, lo siguiente que sigue a este proceso es la caracterización de las nano-partículas, donde ya se cuenta tanto con técnicas experimentales como teóricas [Koch 07]. Sin embargo, en el caso de las nano-partículas las técnicas teóricas llevan la ventaja ya que con ellas se pueden trabajar con más facilidad a la escala nanométrica. Por ese motivo, en la presente sección se discutirá algunas de las técnicas para caracterizar la estructura atómica de las nano-partículas y en el siguiente capítulo se describirá los métodos para estudiar sus propiedades electrónicas.

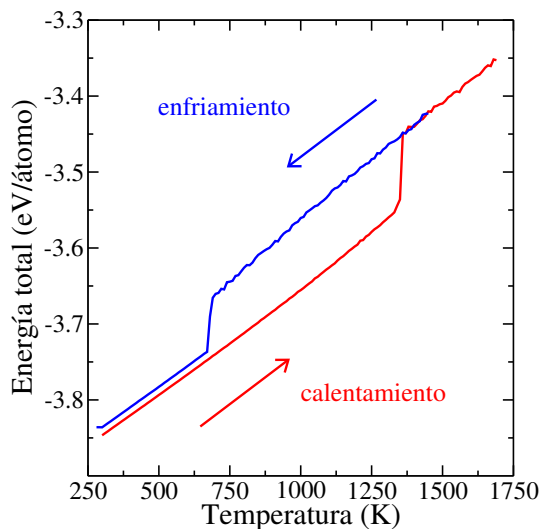


Figura 3.5: Curvas caloríficas para los procesos de calentamiento (color rojo) y enfriamiento (color azul) de un *bulk* de oro con 864 partículas.

3.3.1. Caracterización energética

Curvas caloríficas

La curva calorífica, $E(T)$, indica la dependencia de la energía total del sistema (también llamada energía interna) con la temperatura. 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 fácilmente mediante simulación son la fusión (proceso de calentamiento) y la solidificación (proceso de enfriamiento). 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 3.5 se muestra las curvas caloríficas para los procesos de calentamiento y enfriamiento de un *bulk* de oro con 864 átomos⁵ (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.

⁵A 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, lo cual corresponde a un sólido.

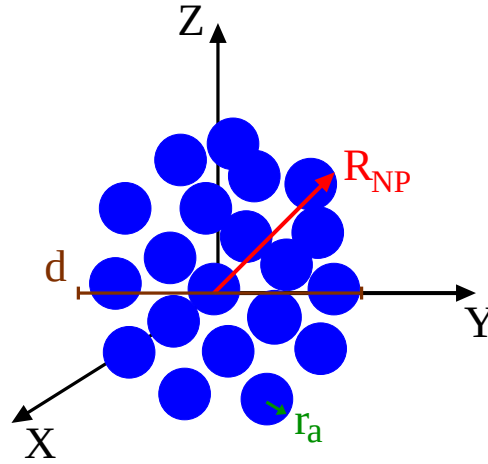


Figura 3.6: Representación esquemática para el cálculo del radio de una nano-partícula.

3.3.2. Caracterización morfológica

Análisis de la esfericidad

Debido a la diversidad de formas que pueden tomar las nano-partículas y, además, sabiendo que la simetría esférica es la más estable de todas las formas geométricas existentes se planteará el siguiente mecanismo para analizar la esfericidad de las nano-partículas estudiadas en este trabajo⁶. Para poder realizar esto se tiene que seguir los siguientes pasos:

- Plantear el origen del sistema coordenado (véase la figura 3.6).
- Calcular la distancia promedio a partir de las distancias a los centros más alejados en x, y, z ; es decir,

$$\langle l \rangle = \frac{1}{3} \sum_i d_i, \quad (3.11)$$

donde, el diámetro promedio viene dado por

$$\langle d \rangle = \langle l \rangle + 2r_a, \quad (3.12)$$

donde r_a es el radio atómico del elemento químico a estudiar. Entonces, el radio promedio de la nano-partícula estará dado por

$$R_N = \frac{\langle d \rangle}{2} = \frac{\langle l \rangle}{2} + r_a, \quad (3.13)$$

o, equivalentemente

$$R_N = r_a + \frac{1}{6} \sum_i d_i. \quad (3.14)$$

⁶Cabe mencionar que este mecanismo fue desarrollado inicialmente por Torres *et. al.* [Torres 09].

- Determinar el grado de anisotropía o la desviación de la esfericidad de la siguiente manera:

$$S_{\Delta} = \sum_i [d_i - \langle l \rangle]^2 \quad (3.15)$$

$$= \frac{2}{3} \left[\sum_i d_i^2 - \sum_{i \neq j} d_i d_j \right]; \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.16)$$

tal que si $S_{\Delta} = 0$ las 3 distancias d_i coinciden con $\langle l \rangle$, entonces las nano-partículas presentarán una esfericidad ideal. El error porcentual que indica el porcentaje de la desviación de la esfericidad ideal es:

$$S_{\Delta} \% = \frac{S_{\Delta}}{2R_N} \times 100 \% \quad (3.17)$$

Adicionalmente, se tiene que asumiendo esfericidad perfecta del elemento químico y, por consiguiente, de la nano-partícula (para estructuras compactas) el volumen del sistema es [Torres 09]:

$$V_N^* = N v_{at} \quad (3.18)$$

$$= N \left(\frac{4\pi}{3} r_a^3 \right). \quad (3.19)$$

Sin embargo, también se tiene que

$$V_N^* = \frac{4\pi}{3} (R_N^*)^3, \quad (3.20)$$

entonces igualando estas dos expresiones, se obtiene que el radio de una nano-partícula (compacta) con esfericidad ideal está dado por

$$R_N^* = r_a N^{1/3}. \quad (3.21)$$

Razón superficie-volumen

Es ampliamente conocido que las propiedades físicas de las nano-partículas dependen fuertemente de la razón superficie-volumen, r_{sv} [Baletto 02, Baletto 03]. Para calcular esta relación se tiene que definir lo que se considera como superficie del sistema. En este trabajo se usará una definición similar a la usada por Torres *et. al.* [Torres 09], la cual es:

- **Átomos del interior o bulk** (N_b), son aquellos átomos que tienen 12 primeros vecinos⁷.
- **Átomos superficiales** (N_s), son aquellos átomos cuya cantidad de primeros vecinos es diferente (menor) de 12.

Por lo tanto, la razón superficie-volumen r_{sv} estará dada por

$$r_{sv} = \frac{N_s}{N}, \quad (3.22)$$

donde N es la cantidad de átomos que conforman al sistema.

⁷Se considera el número de vecinos igual a 12 debido a que la plata y el cobre en fase macroscópica presentan una estructura cúbica de cara centrada o fcc (del inglés, face centered cubic).

3.3.3. Caracterización estructural

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

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N_m(N_m - 1) \int e^{-U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m})/T} d\vec{r}_3 \dots \vec{r}_{N_m}}{\rho^2 \int e^{-U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m})/T} d\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_m}}, \quad (3.23)$$

donde la integral en el denominador es la función de partición (con $k_B = 1$), y la integral del numerador difiere con respecto al denominador sólo en que $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ son excluidos de la integración. En el caso de sistemas espacialmente homogéneos⁸, sólo la separación relativa es significativa, lo cual nos lleva a una suma sobre pares de átomos,

$$g(\vec{r}) = \frac{2V}{N_m^2} \left\langle \sum_{i < j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}), \right\rangle \quad (3.24)$$

y si el sistema, además, es isotrópico la función puede ser promediada sobre ángulos sin perder información. El resultado (ecuación (3.24)) 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 de 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 $S(\vec{k})$ ⁹, el cual es medible experimentalmente; ésta relación se da mediante la transformada de Fourier. El resultado general, cuando no se asume isotropía, es

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int g(r) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (3.25)$$

y para líquidos isotrópicos esto se simplifica a

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int \frac{\sin kr}{kr} g(r) r^2 dr. \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) 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 la ec. (3.24), es evidente que la FDP puede ser medida usando un histograma de separaciones de pares discretizados¹⁰. Si h_n es el número de pares de átomos (i, j) para el cual

$$(n - 1)\Delta r \leq r_{i,j} \leq n\Delta r, \quad (3.27)$$

⁸Presentan las mismas propiedades en todas las partes del sistema.

⁹ $S(\vec{k})$ es una cantidad importante en la interpretación de las mediciones de dispersión de rayos X.

¹⁰Esto se debe a la función delta.

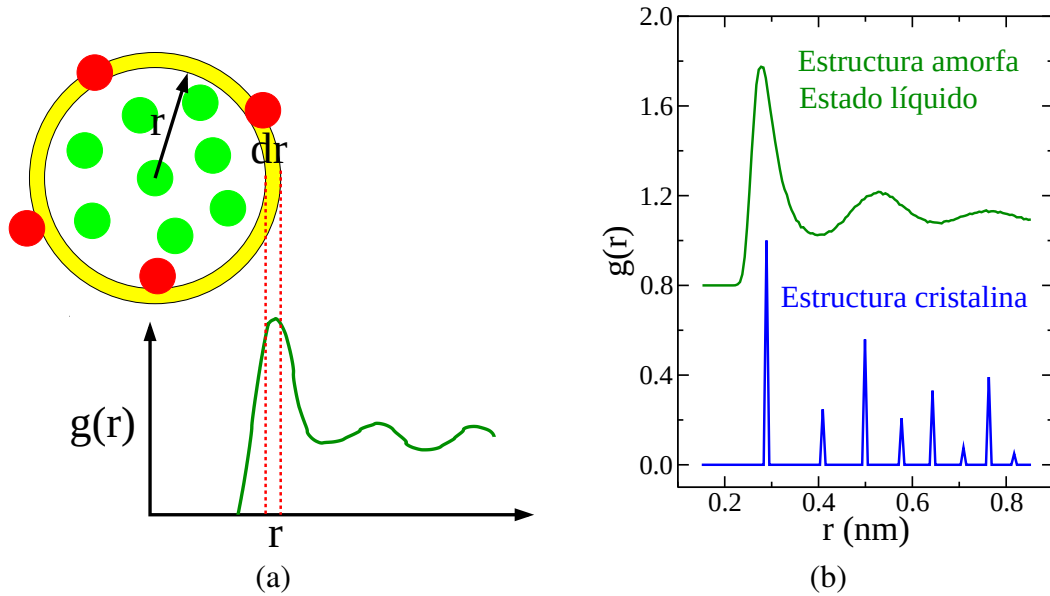


Figura 3.7: (a) Representación esquemática para realizar el cálculo de la función de distribución de pares. (b) FDP para un sistema en estado líquido o amorfo (color verde) y en estado sólido con estructura cristalina (color azul).

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

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{2\pi N_m^2 r_m^2 \Delta r}, \quad (3.28)$$

donde

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) \Delta r. \quad (3.29)$$

Si las mediciones de FDP se extienden a un rango máximo r_e , el número de histogramas es $r_e/\Delta r$. La representación esquemática para el cálculo de la función de distribución de pares se muestra en la figura 3.7a. 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 3.7b, 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 FDP correspondiente a la estructura fcc en estado sólido es la distancia de los primeros vecinos ya que para el oro esta distancia es $\sqrt{2}a_0/2 = 0.288$ nm siendo $a_0 = 0.408$ nm el parámetro de red [Ashcroft 76].

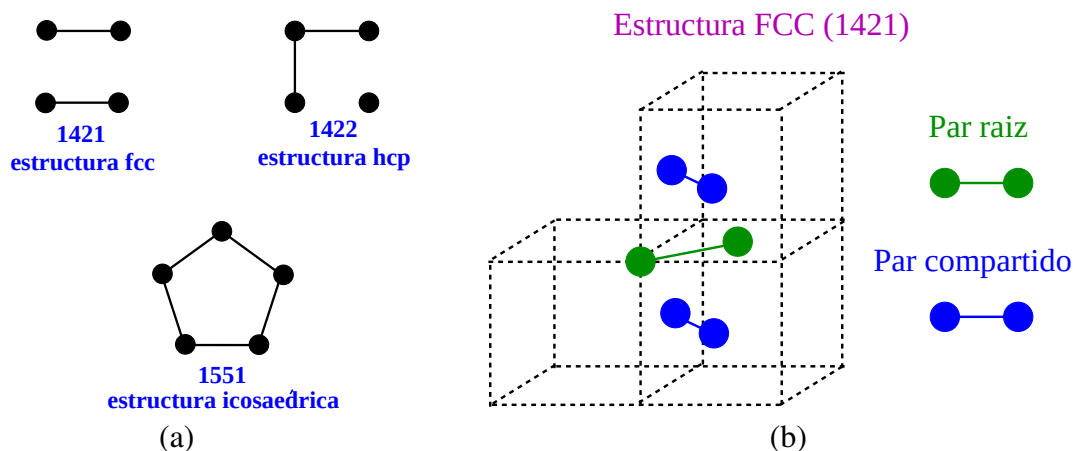


Figura 3.8: (a) Representación de los índices de pares en la nomenclatura antigua y actual. (b) Representación esquemática para el cálculo del índice 1421.

Técnica de análisis de pares

A pesar de que con las cantidades físicas descritas líneas arriba se obtiene una buena caracterización de la estructura atómica de las nano-partículas, aún queda una parte importante que no se ha cubierto. Esta es conocer qué tipo de estructura cristalina o amorfa presentan estos sistemas. Por ese motivo, con el fin de monitorear la estructura local de las nano-partículas se empleará la técnica de análisis de pares, la cual ha sido probada ser efectiva para este propósito [Baletto 02, Chen 04, Lobato 09, Medrano 10a, Zhang 09b]. 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 [Liu 08b]. Anteriormente se tenía una nomenclatura extensa y compleja para definir el tipo de estructura local [Honeycutt 87], sin embargo, con el transcurrir de los años se ha adoptado una notación de índices. Para ello se definen cuatro índices enteros (i, j, m, l) cuyos significados son los siguientes:

- **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.
- **El segundo entero j ,** representa el número de vecinos cercanos compartidos por el par raíz.
- **El tercer entero m ,** 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.

En la figura 3.8a se presenta los diagramas que se usaban en la nomenclatura antigua y los respectivos índices que corresponden en la notación actual. Además, en la figura 3.8b se tiene la representación esquemática del respectivo cálculo para el índice 1421.

Por otro lado, como ya es conocido, en las nano-partículas se da una coexistencia de estructuras locales; es decir, presentan varios índices de pares [Baletto 03]. Entonces, con el fin de realizar un mejor estudio se definirá la función $A(\%)$ que representará el porcentaje de una estructura local específica que presente la nano-partícula.

Capítulo 4

Teoría estadística de niveles electrónicos

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 E. P. Wigner para el estudio de las resonancias nucleares de núcleos complejos [Brody 81, Mirlin 00]. Sin embargo, en las últimas décadas se ha visto un gran incremento en la aplicación de esta teoría en el estudio de las propiedades electrónicas de diversos sistemas de gran interés actual que pertenecen al campo de la materia condensada. Por ejemplo, algunos de estos sistemas son los cuasicristales [Grimm 00], el grafeno [Chen 10] y el ácido desoxirribonucleico (ADN) [Saldaña 06]. Asimismo, en los últimos años se ha comenzado a usar esta teoría para entender el comportamiento electrónico de nano-partículas mono-metálicas en una gran variedad de situaciones [Medrano 09, Medrano 10a, Medrano 10b]. El presente trabajo tiene como objetivo continuar esta línea de investigación. Así, en el presente capítulo se describe el procedimiento para usar la teoría estadística de niveles en el campo de la materia condensada.

4.1. Hamiltoniano *Tight-binding*

Inicialmente se utilizó la teoría estadística de niveles nucleares para estudiar la magnitud del caos que existía en los núcleos de determinados materiales [Mirlin 00]. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizará la teoría estadística de niveles electrónicos, la cual en semejanza con esta

teoría se encarga de estudiar el comportamiento del electrón en un determinado sistema físico. Es decir, ahora en lugar de analizar los niveles nucleares se analizan los niveles electrónicos.

El primer problema para el uso de esta teoría estadística es la determinación de los niveles electrónicos (o auto-energías), ya que para obtener estos valores de energía se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger del sistema¹, que en la notación de Dirac² está dada por:

$$H_{Total}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (4.1)$$

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:

$$H_{Total} = \sum_i^{NZ} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{NZ} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_I^N \frac{\vec{P}_I^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (4.2)$$

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].

La solución de la ecuación (4.1) puede realizarse tanto de forma analítica como numérica dependiendo de la complejidad del sistema bajo estudio. Sin embargo, si se trata de estudiar un sólido la resolución analítica no es posible 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 ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$)³. Demás está decir, que efectos cuánticos de intercambio y correlación de las partículas hace el problema aún más complejo de resolver. Por este motivo, se han creado ciertas aproximaciones que permitan resolver la ecuación (4.1) sin perder información relevante del sistema. Dentro del desarrollo de este trabajo se ha utilizado la aproximación de Born-Oppenheimer⁴ y la aproximación *tight-binding*⁵ [Grosso 00, Medrano 10a, Sutton 04].

A pesar de hacer estas aproximaciones la resolución analítica es demasiado trabajosa; este fue el problema principal que dio origen a los métodos numéricos⁶, los cuales dependiendo del poder computacional con el que se cuente, pueden abarcar hasta una cierta cantidad de partículas. Uno

¹ Sólo se tomará en cuenta la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

² En la notación de Dirac la ecuación de Schrödinger es conocida como el problema de Valor Propio.

³ Este es el motivo por el cual este problema es conocido como un **problema de muchos cuerpos**.

⁴ Dentro de esta aproximación 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 [Sutton 04].

⁵ La aproximación *tight-binding* consiste en expresar la función de onda del sistema $\Psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \Psi \rangle$ en una combinación lineal de orbitales atómicos (Conocido como método LCAO, del inglés *Linear combination of atomic orbitals*) [Ashcroft 76].

⁶ Técnicas y procedimientos basados en operaciones aritméticas simples que permiten resolver una ecuación mediante una serie de evaluaciones sucesivas, todas ellas numéricas.

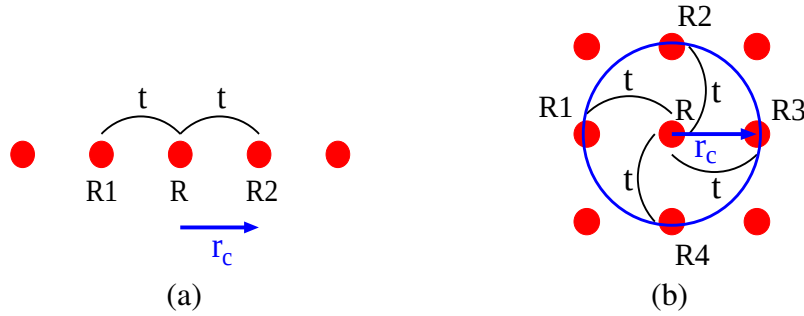


Figura 4.1: Representación esquemática del rango de alcance de la interacción entre los átomos. Para sistemas (a) unidimensionales y (b) bidimensionales.

de los métodos para resolver la ecuación de Schrödinger (o el problema de valor propio) es, por ejemplo, la diagonalización directa del Hamiltoniano del sistema. Esto se realiza empleando librerías ya desarrolladas como, por ejemplo, las librerías Lapack [Web site 4], las cuales son usadas en este trabajo para obtener los valores de energías de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.

Bajo este enfoque en el desarrollo del presente trabajo se utilizará tanto para las nano-partículas mono-metálicas de plata como de cobre un conjunto orto-normal de vectores base de tipo atómico (con un orbital “*s*” por cada sitio atómico) centradas en el sitio $\vec{R}$, $\{|\vec{R}\rangle\}$. Además, sólo se considerará que existen interacciones entre los vecinos más cercanos (primeros vecinos). Entonces el Hamiltoniano *tight-binding* estará expresado por [Torres 09]:

$$H = \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} |\vec{R}\rangle H_{R,R'} \langle \vec{R}'|, \quad (4.3)$$

donde los elementos de su representación matricial son definidos como:

$$H_{R,R'} = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{si } \vec{R} = \vec{R}' \\ t & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| \leq r_c \\ 0 & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| > r_c \end{cases} \quad (4.4)$$

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 $t > 0$.
- 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 4.1a y 4.1b, se tiene una representación esquemática del rango de interacción para un sistema unidimensional y bidimensional, respectivamente.

4.1.1. Número de participación

Adicionalmente a la obtención de los niveles de energía, E_m , luego de resolver la ecuación de Schrödinger, también se pueden obtener las auto-funciones del sistema,

$$|\Psi(E_m)\rangle = \sum_{n=1}^N c_n^m |\vec{R}_n\rangle,$$

con las cuales se pueden calcular una gran diversidad de cantidades físicas como, por ejemplo, el número de participación que se utiliza para estudiar las propiedades de localización de las auto-funciones y, además, indica la cantidad de sitios que contribuyen significativamente a un estado que corresponde a una determinada energía. Esta magnitud está definida por la siguiente expresión [Rieth 97]:

$$P(E_m) = \left(\sum_{n=1}^N |c_n^m|^4 \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

Razón de participación

La razón de participación (RP) es una cantidad física que deriva del número de participación y se define como la razón entre esta magnitud y el número total de sitios del sistema, es decir, $p = P/N$ [Rieth 98]. En el estudio de RP se producen dos casos límites:

- **Primer caso.-** Cuando todos los sitios de la red tienen igual densidad de probabilidad $|c_n^m|^2 = 1/N \forall n$, entonces $p(E_m) \rightarrow 1$, este caso corresponde a una función de onda completamente extendida.
- **Segundo caso.-** Cuando existe sólo un sitio de la red con densidad de probabilidad $|c_n^m|^2 \neq 0$, 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.

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

Parámetro de escalamiento del número de participación

M. Schreiber encontró que existe una relación de proporcionalidad entre el número de participación y el tamaño del sistema, N . Asimismo, obtuvo que solo se cumplía para los estados de sistemas bi y tri-dimensionales [Schreiber 85]. Esta relación era una ley de potencia de la siguiente forma

$$P \propto N^\lambda, \quad (4.6)$$

Lo más resaltante de esta relación es la obtención del parámetro λ , el cual describe el comportamiento electrónico del sistema independientemente del tamaño de este. Es debido a esto, que a λ se le conoce como un parámetro de escalamiento⁷. Similar a lo que sucede con la razón

⁷Más detalles sobre la teoría de escalamiento serán dados en el capítulo siguiente.

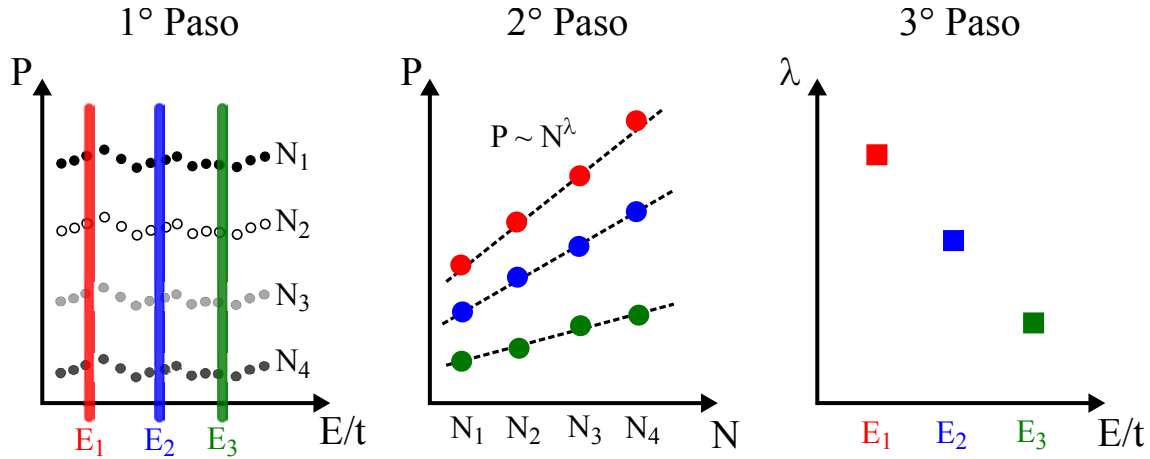


Figura 4.2: Representación esquemática de los pasos a seguir para realizar el cálculo del parámetro de escalamiento del número de participación, λ .

de participación, también se presentan dos casos extremos: cuando $\lambda = 1$ se tienen estados uniformemente extendidos sobre todo el sistema, mientras que, cuando $\lambda = 0$ todos los estados se encuentren localizados [Grimm 00]. Cabe mencionar que se han realizado amplios estudios con este parámetro en sistemas con relevancia actual como, por ejemplo, los cuasicristales [Rieth 97, Rieth 98].

Por otro lado, se tiene que la obtención de λ no es nada trivial ya que se deben de tomar en cuenta algunos detalles para realizar un buen estudio. Es por eso que a continuación se mencionan los pasos que se deben de seguir para su respectivo cálculo, los cuales también se muestran de manera esquemática en la figura 4.2⁸.

1. Calcular el número de participación para una energía en particular E_i . En este caso, debido a la discretización de niveles y a efectos cuánticos, todos los tamaños para un mismo sistema no presentan los mismos valores de auto-energías. Es por eso, que en lugar de calcular P para una sola energía se calcula para un intervalo de energía, ΔE , alrededor de la energía seleccionada E_i ⁹. Es decir, se obtendrá un valor promedio de P para cada valor de energía, $\langle P \rangle$. Repetir este procedimiento para las energías seleccionadas en todos los tamaños del sistema que se desean estudiar, N_i .
2. Luego se tiene que realizar las gráficas $\log \langle P \rangle$ vs $\log N$ para cada energía seleccionada E_i .
3. Por último, se debe realizar un ajuste lineal a las curvas graficadas anteriormente ya que la pendiente será el valor del parámetro λ . Repetir este proceso para todas las energías seleccionadas y obtener la curva λ vs E/t .

Además de estudiar la variación del parámetro λ con las auto-energías, también se han realizado investigaciones acerca de la influencia del desorden sobre este parámetro [Rieth 97]. El

⁸Algunos detalles adicionales serán dados en el apéndice E.

⁹La magnitud de este intervalo va a depender del sistema que se este estudiando.

procedimiento para este caso es similar al explicado líneas arriba; no obstante, esta vez se debe seleccionar una sola energía y lo que va a variar es el grado de desorden¹⁰. En el presente trabajo el número de participación será promediado en un intervalo de magnitud $\Delta E = 0.2t$ alrededor de las energías seleccionadas y el valor de λ será calculado considerando tamaños de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre de $N = 923$ hasta 5083 átomos.

4.1.2. 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]

$$\eta(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \sum_{m=1}^N \delta(E - E_m) \quad (4.7)$$

donde E_m son las auto-energías obtenidas al resolver el problema del valor propio (ecuación (4.1)), y la suma se extiende sobre todos los niveles del espectro. Debido a limitaciones de carácter numérico, se hace la siguiente aproximación [Torres 09]:

$$\eta(E) = \sum_{m=1}^N \delta(E - E_m) \approx \sum_{m=1}^N \frac{1}{\gamma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_m}{\gamma}\right)^2} \quad (4.8)$$

donde γ controla el ancho de la distribución gaussiana centrada alrededor de E_m . La ecuación (4.8) es la que se utilizará en este trabajo para calcular la *EDOS* de las nano-partículas. 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 de la ubicación de la energía de Fermi¹¹, el sistema tendrá un comportamiento metálico, semiconductor o aislante. Lo mencionado anteriormente se representa esquemáticamente en las figuras 4.3a, 4.3b y 4.3c, respectivamente.

Desviación cuadrática de la *EDOS*

Como se ha podido observar la densidad de estados electrónicos es una cantidad física de gran importancia para el estudio de las propiedades electrónicas de los sólidos. Además, existen reportes donde se ha visto su potencial en sistemas de baja dimensionalidad con relevancia actual como; por ejemplo, en grafeno [Torres 09] y en nano-partículas metálicas [Lammers 94, Lobato 09, Medrano 10a]. Es por ello que siguiendo esta línea, en este trabajo se define la magnitud

$$\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} |\eta_{FCC}(E') - \eta_N(E')|^2 dE' \quad (4.9)$$

¹⁰Este término será explicado en el capítulo siguiente

¹¹La energía de Fermi es la energía que separa los niveles ocupados de los desocupados.

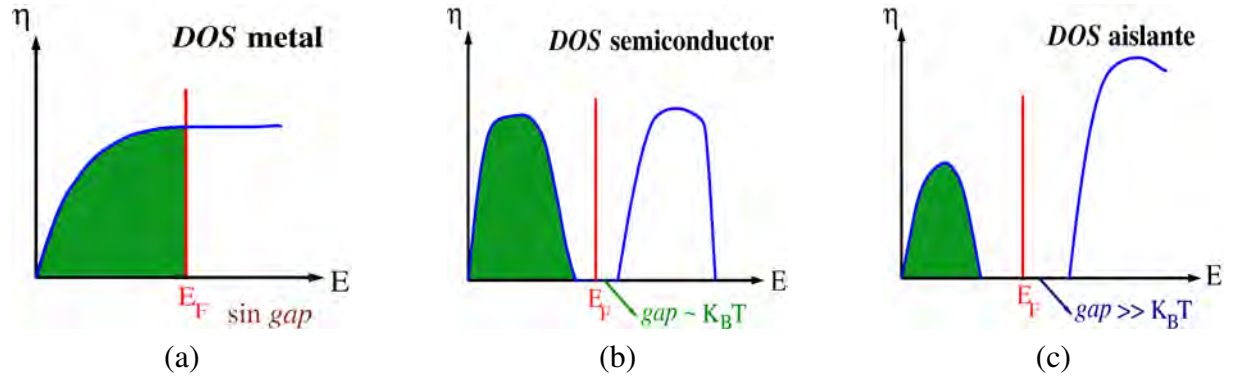


Figura 4.3: Representación esquemática de la densidad de estados electrónicos para un (a) metal, (b) semiconductor y (c) aislante.

con el fin de cuantificar la desviación de las propiedades electrónicas, específicamente de las EDOS, de las nano-partículas ($\eta_N(E')$) respecto a su contraparte macroscópica ($\eta_{FCC}(E')$ de una red FCC de 15 000 átomos), similar a lo realizado en la Ref. [Torres 09].

Integral de la EDOS

Otra cantidad física importante que se va a utilizar en el desarrollo de la teoría estadística de niveles electrónicos es la integral de la densidad de estados electrónicos (IDOS), $N(E)$, la cual contabiliza el número de niveles que hay hasta una energía E y se define como

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dE' \eta(E'). \quad (4.10)$$

4.2. Estadística de separación de niveles

Las cantidades físicas que se han mostrado hasta el momento en este capítulo son cantidades estándares que se utilizan para estudiar las propiedades electrónicas de diversos sistemas. Ahora, con la inclusión de la teoría estadística de niveles se definieron nuevas propiedades estadísticas (o conocidos también como estadísticos) que basadas en la separación de niveles electrónicos dan un mejor entendimiento del comportamiento electrónico de sistemas simples y complejos [Medrano 10a]. Sin embargo, antes de realizar el cálculo de estos estadísticos, se tiene que realizar el método de re-escalado al espectro de energías del sistema [Molina 01], el cual será explicado a continuación.

4.2.1. Método de re-escalado

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 (del inglés, Random

Matrix Theory, RMT)¹². Esta transformación es el procedimiento de re-escalado (del inglés, *unfolding procedure*) [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 (4.7)) 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 re-escalar 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 auto-energías del sistema) en una nueva secuencia adimensional ϵ_i de la manera siguiente:

$$E_i \rightarrow \epsilon_i = \bar{N}(E_i), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.11)$$

donde N es la dimensión del espectro¹³, y $\bar{N}(E_i)$ es la *IDOS* media,

$$\bar{N}(E) = \int_{-\infty}^E dx \bar{\eta}(x). \quad (4.12)$$

Esta función es una aproximación suave a la función paso $N(E)$ (ecuación (4.10)) 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 re-escaladas¹⁴.

Por tanto, el procedimiento de re-escalado, 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 re-escalado, se ajusta la integral de la densidad de estados (IDOS), $N(E)$, mediante una **expansión polinomial** similar a la realizada en la Ref. [Grossi 99]¹⁵ pero limitando la expansión polinomial al orden seis, debido a que en un estudio previo se encontró que las propiedades estadísticas no sufrían grandes alteraciones para ordenes mayores que seis [Medrano 10b]¹⁶.

4.2.2. Estadísticos espectrales

Una vez realizado el procedimiento de re-escalado al espectro de energías se procede a definir los estadísticos espectrales con el objetivo de analizar las fluctuaciones de los distintos tipos de espectros de energías, que en consecuencia, origina un análisis del comportamiento electrónico del sistema bajo estudio. Según la definición de Mehta, un estadístico espectral es un número Q

¹²Esta teoría será descrita en el apéndice B.

¹³Este término se refiere a la cantidad de niveles de energía que constituyen el espectro.

¹⁴Más detalles sobre el desarrollo de este procedimiento serán dados en el apéndice A.

¹⁵También existen reportes donde han usado *cubic splines* para ajustar la IDOS [Grimm 00, Schreiber 99b].

¹⁶Los resultados de este artículo serán presentados en el apéndice A.

tal que pueda calcularse directamente a partir del espectro de niveles y cuya media $\langle Q \rangle$ y varianza $\langle \Delta Q \rangle = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle$ sean conocidos mediante un modelo teórico [Molina 01].

Dentro de la teoría estadística de niveles existen una gran cantidad de estadísticos, de los cuales algunos de ellos son los siguientes:

- Distribución de separación de niveles electrónicos, $P(s)$.
- Parámetro de escalado de la función de probabilidad integrada, α_1 .
- Varianza de niveles, Σ_2 .
- Rigidez espectral, Δ_3 .
- Coeficiente de correlación.
- Segundo momento de la distribución de separación de niveles.

A continuación se describirá de manera resumida los tres primeros estadísticos de esta lista, ya que éstos se van a utilizar para estudiar el comportamiento electrónico de las nano-partículas en las diferentes situaciones que se plantearán.

Distribución de separación de niveles

La distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos¹⁷ (del inglés, *Nearest Electronic Level Spacing Distribution - NELSD*), $P(s)$, es el estadístico más importante que se utiliza para caracterizar las correlaciones de corto alcance y la repulsión de niveles en el espectro de energías [Pérez 04]. Dependiendo de la estructura que tenga esta distribución se podrá obtener información importante para entender el comportamiento electrónico del sistema que se está estudiando. En el estudio de este estadístico se ha encontrado dos distribuciones extremas con significado físico claro, estas son:

■ 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 hibridización 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 a $P(s)$ correspondiente al Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) de RMT¹⁸. La distribución de Wigner se muestra en la figura 4.4 (línea de puntos) y se expresa de la siguiente manera:

$$P_W(s) = \frac{\pi}{2} s \exp\left(-\frac{\pi}{4} s^2\right). \quad (4.13)$$

¹⁷En el apéndice A serán discutidas las distribuciones para vecinos más alejados.

¹⁸Véase el apéndice B.

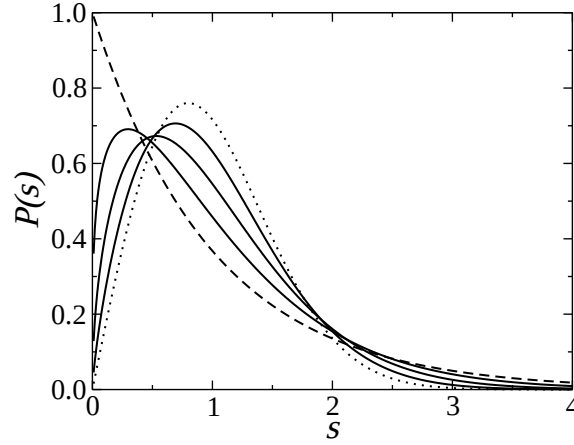


Figura 4.4: Distribución de Brody para $\beta = 0$ (línea discontinua, equivalente a la distribución de Poisson, $P_P(s)$), $\beta = 0.25, 0.5, 0.75$ (líneas continuas, el máximo se desplaza hacia la izquierda) y $\beta = 1$ (línea de puntos, equivalente a la distribución de Wigner, $P_W(s)$).

■ Distribución de Poisson

Si el sistema presenta una longitud de localización muy pequeña comparada con el tamaño del sistema, se tiene que los auto-estados 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 (véase la curva de líneas discontinuas en la figura 4.4), y está dada por la siguiente expresión

$$P_P(s) = \exp(-s). \quad (4.14)$$

Sin embargo, algunos sistemas presentan distribuciones que se encuentran entre estos límites. Por este motivo se han desarrollado numerosas distribuciones que interpolan entre los dos casos extremos mencionados líneas 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 del cruce de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson es la **distribución de Brody** [Brody 81] ¹⁹,

$$P(s, \beta) = \alpha(\beta + 1)s^\beta \exp(-\alpha s^{\beta+1}), \quad (4.15)$$

¹⁹En el apéndice A se discutirán otras distribuciones intermedias.

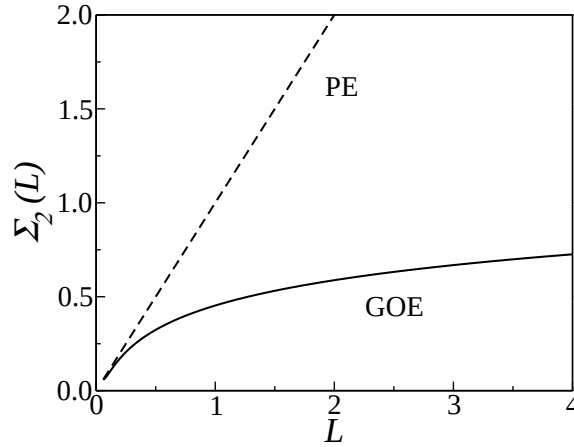


Figura 4.5: Varianza de niveles para el Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) y Ensamble de Poisson (PE).

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 (4.15) 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 4.4 se muestra la distribución de Brody para $\beta = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 . Con la ayuda de esta distribución en el presente trabajo se estudiará de manera cuantitativa el cruce de una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson, el cual en el límite termodinámico es conocido como la transición metal-aislante o transición de Anderson [Anderson 58] que será discutida con mayor profundidad en el capítulo siguiente.

Parámetro de escalamiento α_1

En las últimas décadas se han desarrollado diversos parámetros de escalamiento basados en las propiedades estadísticas de los niveles electrónicos [Hofstetter 94, Zharekeshev 95]. Esto se debe al potencial que tienen estos estadísticos en el estudio del comportamiento electrónico de sistemas físicos. Uno de estos parámetros es el parámetro de escalamiento de la integral de la distribución de separación de niveles electrónicos, α_1 [Hofstetter 94], el cual se define como

$$\alpha_1 = \frac{1}{s_0} \int_0^{s_0} I(s) ds, \quad (4.16)$$

donde $I(s)$, es la integral de $P(s)$ y el valor de s_0 es la segunda intersección de la distribución de Wigner con la distribución de Poisson, cuya magnitud es $s_0 \simeq 2.0$. Este parámetro al igual que la distribución de separación de niveles electrónicos tiene dos valores extremos, uno que se presenta para la distribución de Wigner, $\alpha_{1-W} = 0.507$, y el otro que corresponde a la distribución de Poisson, $\alpha_{1-P} = 0.569$ [Hofstetter 94].

Varianza de niveles

Como se mencionó líneas arriba $P(s)$ es un estadístico que mide las correlaciones de corto alcance, en cambio, la varianza de niveles, Σ_2 , es una cantidad estándar que se utiliza para medir las correlaciones de largo alcance. Este estadístico está dado por [Evangelou 96, Schreiber 99a]

$$\Sigma_2(L) = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2, \quad (4.17)$$

donde n es la cantidad de niveles que se encuentran en un rango de energías re-escaladas de ancho L y $\langle . \rangle$ es el promedio espectral. De manera similar que los estadísticos descritos anteriormente, la varianza de niveles también presenta dos casos extremos uno para el Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) y otro para el Ensamble de Poisson (PE) que caracterizan al régimen metálico y aislante, respectivamente. Las expresiones para estos dos ensambles son [Brody 81, Mehta 04]:

- Para GOE

$$\Sigma_2(L) = \frac{2}{\beta\pi^2} \left[\ln(\beta\pi n) + 1,5772 - \frac{\pi^2}{8} \right] + 0,11 \left(\frac{1}{\pi^2 n} \right). \quad (4.18)$$

- Para PE

$$\Sigma_2(L) = L. \quad (4.19)$$

Las gráficas para estos dos casos se muestran en la figura 4.5.

4.3. Aplicación en sistemas actuales

Pese a que en sus inicios la teoría estadística de niveles fue usada para explicar las resonancias de alta energía, con el paso de los años se ha venido aplicando a una gran cantidad 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 ramas de la física, entre las que destaca el caos cuántico. Sin embargo, en las últimas décadas esta teoría se ha aplicado al estudio de las propiedades electrónicas de sistemas complejos con gran relevancia actual, algunos de ellos son los siguientes:

- **Nano-partículas metálicas**

Debido a la importancia del estudio de las propiedades físicas de las nano-partículas se ha comenzado a desarrollar trabajos aplicando la teoría estadística de niveles, donde se ha encontrado que el parámetro de Brody tanto para las nano-partículas de plata como las de cobre depende del proceso de formación que se ha considerado [Medrano 09, Medrano 10a, Medrano 10b]. Asimismo, se tiene que con el aumento del grado de desorden químico en las nano-partículas mono-metálicas se produce un cruce de la distribución de Wigner a la distribución de Poisson [Medrano 09, Medrano 10a]. En el presente trabajo se verificarán estos resultados y, además, se añadirá el estudio de algunos estadísticos para poder cuantificar de una mejor manera el cruce entre estas dos distribuciones.

■ Cuasicristales

Como se discutió en el capítulo 2 los cuasicristales presentan peculiaridades en su estructura atómica y composición molecular, es por ello que tienen propiedades físicas exóticas lo cual conlleva a que tengan potenciales aplicaciones tecnológicas [Landauro 02, Yaro 08]. Debido a la importancia de este material actualmente se están realizando una gran cantidad de investigaciones sobre sus propiedades físicas [Quispe 11]. Por ejemplo, mediante la teoría estadística de niveles se han estudiado las propiedades electrónicas que presentan los cuasicristales bi-dimensionales (conocidos como *tilings* cuasiperiódicos) encontrándose que estos sistemas tienen una distribución de separación de niveles electrónicos cercana a la del Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) [Schreiber 99a, Schreiber 99b, Grimm 00]. Este resultado contradice a lo que se esperaba para sistemas cuasiperiódicos donde existe un carácter multifractal y su respectiva distribución corresponde a la estadística semi-Poisson²⁰ [Bogomolny 99, Grimm 00].

■ Grafeno

Durante los últimos años se ha incrementado el interés por estudiar tanto de manera teórica como experimental las mono-capas de grafito o mayormente conocidas como grafeno [Torres 09, Chen 10]. Esto se debe a que este material presenta buenas propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas, con las cuales actualmente ya se ha empezado la fabricación de algunos dispositivos electrónicos. Además, el grafeno es el elemento base para generar materiales como los nano-tubos o los fulerenos, que de manera similar al grafeno también presentan propiedades físicas inusuales. Es por eso que se necesita conocer más sobre las propiedades electrónicas del grafeno, por ello recientemente se ha implementado la teoría estadística de niveles para el estudio de estas propiedades, donde en algunos trabajos han obtenido, por ejemplo, que la distribución de separación de niveles depende del corte que tenga la malla de grafeno con la cual se ha formado el nano-tubo [Evangelou 09] y, además, que el desorden químico hace que los estados se localicen tanto en los nano-tubos como en las bi-capas de grafeno [Chen 10].

■ Ácido Desoxirribonucleico

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una macromolécula que contiene la información genética usada en el desarrollo y el funcionamiento de los organismos vivos y de algunos virus. Este material tiene aplicaciones en diversos campos como la ingeniería genética, medicina forense, bio-informática y la nanotecnología. Es por este motivo que el ADN es ampliamente estudiado. Pero, aunque ya se halla realizado una gran variedad de estudios aún quedan respuestas sin responder sobre sus propiedades. Algunas de ellas son sobre sus propiedades estadísticas las cuales ya han sido analizadas con una gran cantidad de factores [Arneodo 11]. Por tal motivo, Saldaña *et. al.* han usado otra alternativa como es la teoría estadística de niveles para estudiar la influencia del método de re-escalado so-

²⁰Esta distribución será discutida en el apéndice A.2.

bre la distribución de separación de niveles, encontrándose que si es que no se efectuase este procedimiento se obtendría información errónea de las propiedades electrónicas del ADN. Asimismo, obtuvieron que $P(s)$ para ciertos genomas es cercana a la distribución de Poisson [Saldaña 06].

Capítulo 5

Sistemas desordenados

Las cantidades físicas descritas en los capítulos 3 y 4 han sido utilizadas ampliamente para caracterizar la estructura atómica y las propiedades electrónicas de sistemas en condiciones de estabilidad. No obstante, se ha comprobado que algunas de estas cantidades son herramientas muy importantes para el estudio de sistemas fuera del equilibrio, por ejemplo, los sistemas desordenados [Medrano 10a].

El estudio de las propiedades de sistemas desordenados ha sido un tema de investigación muy activo por más de cincuenta años. Es por ello que en el presente capítulo se dará aspectos generales de la importancia de estudiar estos tipos de sistemas y, además, se explicará las consecuencias que resultan al introducir un determinado tipo de desorden en sistemas estables. En particular, se discutirá sobre la transición de Anderson y el problema de la dimensionalidad del sistema sobre este fenómeno físico.

5.1. Desorden en sólidos

Idealmente los sólidos son considerados como materiales cristalinos, los cuales presentan un orden de largo alcance, es decir, simetría de traslación. El estudio de estos materiales ha sido intensivamente desarrollado por físicos desde el comienzo de la mecánica cuántica. Debido a que dentro de los sólidos los objetos cuánticos (electrones, fonones, magnones, entre otros) son del tipo de Bloch. Como consecuencia de esto, ellos son libremente itinerantes y pueden moverse sin restricciones a través del sistema entero. Sin embargo, en la realidad no existen sólidos idealmente ordenados ya que siempre existen distorsiones del orden ideal debido a la presencia de impurezas, dislocaciones, vacancias y otros defectos. Pero si la concentración de estos defectos es pequeña, aún se pueden usar los conceptos desarrollados para sistemas traslacionalmente simétricos como un punto de inicio para el entendimiento de las propiedades de los sistemas desordenados. Mientras que, si la concentración de las distorsiones es grande, es necesario dejar la simetría traslacional y desarrollar nuevos métodos [Kramer 93, Lee 85].

Dentro de los sólidos con presencia de defectos o también llamados sólidos desordenados los

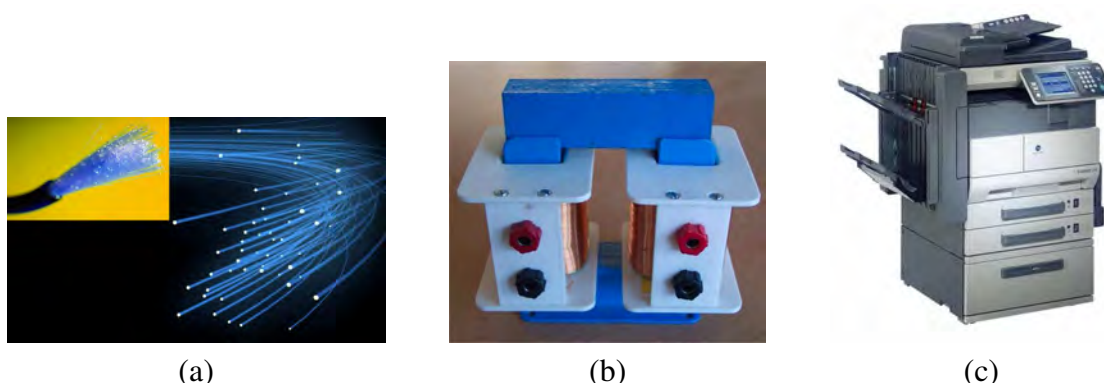


Figura 5.1: Aplicaciones de los sólidos desordenados. (a) Fibra óptica, (b) Núcleo de transformadores y (c) Fotocopiadoras.

que han sido ampliamente estudiados son los materiales amorfos y los semiconductores dopados, ya que estos presentan propiedades peculiares con las cuales se han estado desarrollando aplicaciones tecnológicas en diversos campos como, por ejemplo, en electrofotografía, celdas solares, memorias ópticas, diodos emisores de luz, baterías sólidas, entre otras [Baranovski 06]. Pero la aplicación que ha tenido mayor impacto en la sociedad y ha revolucionado la transmisión de la información es la fabricación de fibras ópticas, que son hilos muy finos de material transparente (vidrio o materiales plásticos, véase la figura 5.1a). Otras aplicaciones no mencionadas donde se utilizan los materiales desordenados son en núcleos de transformadores¹ (véase la figura 5.1b) y en máquinas fotocopiadoras² (véase la figura 5.1c).

Por otro lado, con el transcurrir de los años y debido a las aplicaciones que presentan los sólidos desordenados, se ha ido innovando los métodos experimentales para la obtención de estos materiales. En la actualidad se tienen diferentes técnicas de preparación para este tipo de materiales, incluyendo entre ellas las técnicas de enfriamiento rápido, evaporación, electro-deposición, molienda mecánica, entre otras [Rojas 09]. Además, también se ha producido un gran incremento en los trabajos teóricos sobre sistemas desordenados. Ya que como se mencionó anteriormente para poder entender las propiedades de estos materiales hay que desarrollar nuevas teorías donde se considere el tipo de desorden (véase la sección 5.1.1) que presente el sistema [Gantmhaker 05]. Cabe mencionar que el fenómeno físico con mayor impacto y, por consiguiente, ampliamente estudiado, tanto de manera experimental como teórica, dentro de los sistemas desordenados es la transición metal-aislante (o Transición de Anderson), la cual será descrita en una sección posterior.

¹Esto es debido a que su falta de simetría interna reduce las pérdidas por corrientes parásitas.

²Estas máquinas se basan en la propiedad de foto-conductividad de los vidrios calcogenoides (selenio y compuestos de selenio y arsénico). El funcionamiento consiste en que al someter este material a la luz y un campo eléctrico, en la superficie del vidrio aparece una carga eléctrica. De este modo, las regiones oscuras quedan sin carga eléctrica, mientras que las iluminadas quedan cargadas, produciéndose una imagen eléctrica del papel a copiar. Posteriormente, esta imagen se usa para fijar el pigmento sobre el papel.

No obstante, a pesar de que en la actualidad existen diversas teorías para explicar las propiedades físicas de sólidos desordenados, aún no se conoce con exactitud como influyen los diversos tipos de desorden en las propiedades de sistemas de baja dimensionalidad; en particular en sistemas a escala nanométrica como, por ejemplo, el grafeno, los nano-hilos y las nano-partículas. Esto es de vital importancia debido a que los procesos de preparación de estos nanomateriales son 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]. Por consiguiente, si se conoce el comportamiento de las propiedades físicas de estos nanomateriales desordenados, entonces, se podría pensar en utilizarlos para una nueva aplicación tecnológica dependiendo cual sea el caso. Por este motivo, el presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar la influencia de ciertos parámetros de desorden sobre las propiedades estructurales y electrónicas de un conjunto de nano-partículas de plata y cobre. A continuación, se detallarán los tipos de desorden que producen los parámetros que se han considerado en este trabajo.

5.1.1. Tipos de desorden

Como se indicó líneas arriba los sistemas desordenados tienen una gran importancia actual debido principalmente a sus diversas aplicaciones que se pueden realizar según el tipo de desorden que presenten. Es conocido que existe una gran cantidad de parámetros de desorden que pueden alterar las propiedades físicas de los materiales independientemente de la escala en que se encuentren. Sin embargo, los parámetros que han sido ampliamente estudiados por la comunidad científica son el grado del desorden químico (W) y la velocidad de enfriamiento (k), los cuales producen el desorden químico y estructural en materiales, respectivamente.

Desorden químico

En el caso ideal, se dice que un sistema presenta desorden químico 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 se produce mayormente cuando se dopa a un material con una concentración alta o cuando el material presenta varias impurezas debido al proceso de formación. Por ejemplo, en la figura 5.2a se muestra una malla bidimensional³ con orden estructural y químico, ya que sólo contiene un tipo de átomo (color negro) distribuido por toda la malla. Por el contrario, la malla mostrada en la figura 5.2b presenta átomos de diferentes colores, lo cual indica que no está conformada por un mismo elemento; es decir, este sistema presenta una variedad de impurezas, por consiguiente, la malla se encuentra desordenada químicamente.

El método más usado para estudiar la influencia del desorden químico en los sistemas físicos es agregando a la energía de sitio atómico del Hamiltoniano del sistema (véase la ecuación (4.3)) una energía aleatoria r_n . Esta energía r_n puede estar gobernada por una distribución tipo caja, gaussiana, lorentziana, entre otras [Slevin 01]. En este trabajo se ha escogido la distribución tipo

³Esta malla bidimensional corresponde a un plano de átomos de una estructura cúbica de cara centrada.

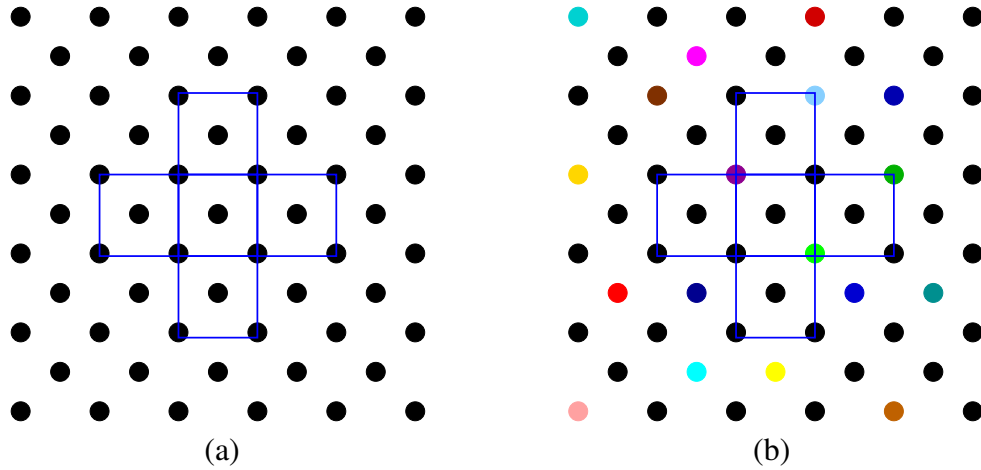


Figura 5.2: Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada químicamente.

caja la cual consiste en distribuir uniformemente la energía aleatoria dentro de un rango de energías de ancho W , el cual es el parámetro que controlará el grado de desorden químico presente en el sistema. Bajo este método la nueva energía de sitio será:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + r_n \quad r_n \in \left[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2} \right]. \quad (5.1)$$

Cabe mencionar que este tipo de desorden es el más estudiado en el campo de sistemas desordenados debido principalmente a su fuerte influencia sobre las propiedades electrónicas de una gran cantidad de sistemas físicos. Además, existen amplias evidencias sobre la inducción de la transición de Anderson en los sistemas tri-dimensionales con el incremento del parámetro de desorden W [Hofstetter 93, Rieth 97]. Esto será discutido con mayor detalle más adelante.

Desorden estructural

Otro tipo de desorden que en las últimas décadas ha ido incrementando el interés de la comunidad científica es el desorden estructural debido a que algunas propiedades físicas de ciertos materiales varían drásticamente con la presencia de este desorden [Rojas 09]. Idealmente se dice que un sistema es ordenado estructuralmente cuando presenta 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 5.3a se muestra una malla bidimensional 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, un sistema es desordenado estructuralmente cuando no presenta los tipos de simetrías mencionadas anteriormente. En la figura 5.3b se puede notar claramente que a diferencia del caso ordenado (véase figura 5.3a), en esta malla no existe una celda unitaria que permita llenar todo el espacio, en consecuencia, se dice que esta

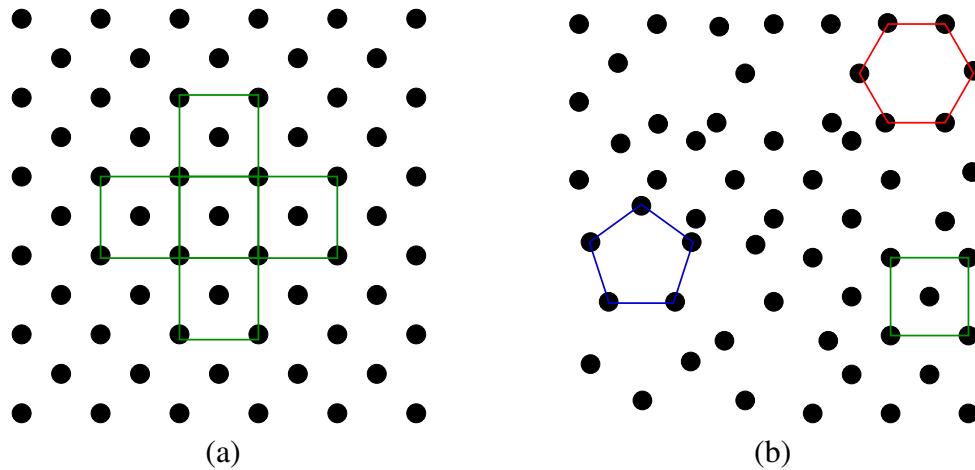


Figura 5.3: Malla bidimensional (a) ordenada y (b) desordenada estructuralmente.

malla presenta un desorden estructural⁴.

Sin embargo, estas definiciones de orden y desorden estructural tienen que ser modificadas cuando se estudia los sistemas nanoscópicos (nano-partículas, nano-hilos, sistemas nano-estructurados, entre otros), debido a la presencia de la superficie o frontera de grano [Koch 07]. En particular, en el caso de las nano-partículas este tipo de desorden ocasiona que no presenten un solo tipo de estructura. Por ese motivo, se introduce el término de porcentaje de un tipo de estructura local; es decir, una nano-partícula presenta un orden estructural cuando un tipo de estructura tiene un porcentaje significativo en comparación con las otras y, caso contrario, una nano-partícula es desordenada estructuralmente cuando todos los tipos de estructura presentes en este nanomaterial presentan porcentajes similares. Este porcentaje es calculado mediante la técnica de análisis de índices de pares, la cual ha sido discutida en la sección 3.3.3.

El parámetro que se usa mayormente para producir y controlar el desorden estructural en diferentes sistemas físicos es la velocidad de enfriamiento, k [Zhao 07, Qi 06]. No obstante, cabe mencionar que este tipo de desorden también puede ser ocasionado por las dificultades técnicas que presente el proceso de formación de los materiales a estudiar o por otros factores externos como, por ejemplo, la presión a la que es sometida la muestra bajo estudio.

5.2. Teoría de escalamiento

Debido al gran interés que existe por el estudio de las propiedades físicas de sistemas desordenados. En las últimas décadas se comenzó a desarrollar diversas teorías con el fin de poder entender mejor el comportamiento de las propiedades de estos sistemas. En particular, uno de

⁴Vale 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/deflexión que lo hagan ordenado pero sin periodicidad. Un ejemplo de estos sistemas son los cuasicristales (para mayores detalles mire Ref. [Janot 94]).

los efectos más estudiados que ocasiona el desorden en las propiedades electrónicas de estos sistemas es el fenómeno de localización de la función de onda electrónica. Este fenómeno fue descubierto por Anderson [Anderson 58]; sin embargo, Thouless fue quien empezó a realizar estudios cuantitativos sobre el proceso de localización [Thouless 74]. Estos estudios fueron las primeras ideas con las cuales se comenzó a aplicar la teoría de escalamiento en el estudio de sistemas desordenados. Actualmente, esta teoría ya se encuentra bien fundamentada en este campo de investigación y hasta se ha obtenido resultados de gran importancia, los cuales son descritos en los trabajos de Kramer *et. al.* [Kramer 93] y Lee *et. al.* [Lee 85].

El formalismo que está detrás de la teoría de escalamiento se basa principalmente en la búsqueda de funciones o parámetros que sean independientes de una variable x que, en la mayoría de los casos, se trata del tamaño del sistema, N . Dentro de esta teoría, se dice que una función $f(x)$ tiene simetría de escala⁵ siempre y cuando se cumpla que

$$f(bx) = cf(x) \quad (5.2)$$

donde b es la variable de escalamiento y c es una constante real. La solución más simple para la ecuación (5.2) es de una forma de ley de potencia; es decir:

$$f(x) = Ax^q. \quad (5.3)$$

donde A es una constante y q es denominada la función de escalamiento. Ahora, reemplazando la ec. (5.3) en la ec. (5.2) se obtiene que la constante c cumple la siguiente condición

$$c = b^q. \quad (5.4)$$

Por lo tanto, se dice que una función $f(x)$ tendrá simetría de escala cuando cumpla que

$$f(bx) = b^q f(x), \quad (5.5)$$

donde b y q no dependen de la variable x . Por otro lado, a partir de esta expresión se puede deducir que la función de escalamiento, q , tiene la siguiente forma

$$q = \frac{d \ln [f(bx)/f(x)]}{d \ln b}. \quad (5.6)$$

Esta es la función más importante dentro de la teoría de escalamiento y, en el caso particular del estudio sobre el fenómeno de localización, q está relacionada con la conductancia adimensional g , la cual depende del tamaño (N) y de la dimensión (d) del sistema [Kramer 93]. Entonces, para este caso la ec. (5.6) se reescribe como

$$q = \frac{d \ln g}{d \ln N}. \quad (5.7)$$

La demostración detallada de como se obtiene esta expresión ha sido realizada por Mackinnon

⁵Esta simetría se define de manera equivalente a como se hace con la simetría de traslación ($T(x+a) = T(x)$) o a la simetría de rotación ($R(f(\phi)) = f(\phi)$).

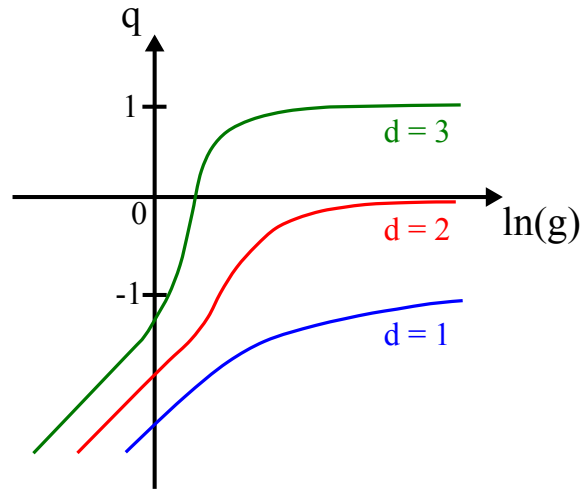


Figura 5.4: Variación de la función de escalamiento con la conductancia (sin dimensiones) para los sistemas uni, bi y tri-dimensionales.

et. al. [MacKinnon 83]. La variación de la función de escalamiento q con la conductancia adimensional y la dimensión del sistema se encuentra graficada en la figura 5.4. Como consecuencia del análisis de esta función se ha encontrado la existencia de la transición de Anderson solamente en sistemas tri-dimensionales (3D) [Lee 85], lo cual será discutido en la siguiente sección. Debido a su importancia, esta teoría no solo ha sido aplicada al estudio de sistemas desordenados sino también en otros campos como el que se indicó en el capítulo 4 (parámetro de escalamiento del número de participación).

5.3. Transición de Anderson

Esta transición tiene este nombre debido a que en 1958, P. W. Anderson propuso que una función de onda electrónica deslocalizada (electrones de valencia) puede llegar a ser localizada si se le somete a un potencial aleatorio con fuerte aleatoriedad [Anderson 58]. Debido a este comportamiento peculiar de la función de onda, a la transición de Anderson se le conoce como la transición metal-aislante⁶ ya que en la fase metálica las auto-funciones del sistema están deslocalizadas, propiciando que el sistema se comporte como un conductor, mientras que, en la fase aislante las auto-funciones se encuentran exponencialmente localizadas. Sin embargo, existe evidencia de que esta transición también ocurre cuando se aumenta el tamaño del sistema [Batsch 95].

En las últimas décadas, la transición de Anderson ha sido ampliamente estudiada tanto de manera experimental como teórica [Kramer 93, Evers 08]. Por ejemplo, experimentalmente se ha encontrado la existencia de MIT en semiconductores dopados como el silicio (Si:P) y en el germanio (Ge:Sb) [Paalanen 83] y, además, se ha reportado que esta transición ocurre en *persistent*

⁶Del inglés, *metal-insulator transition* (MIT).

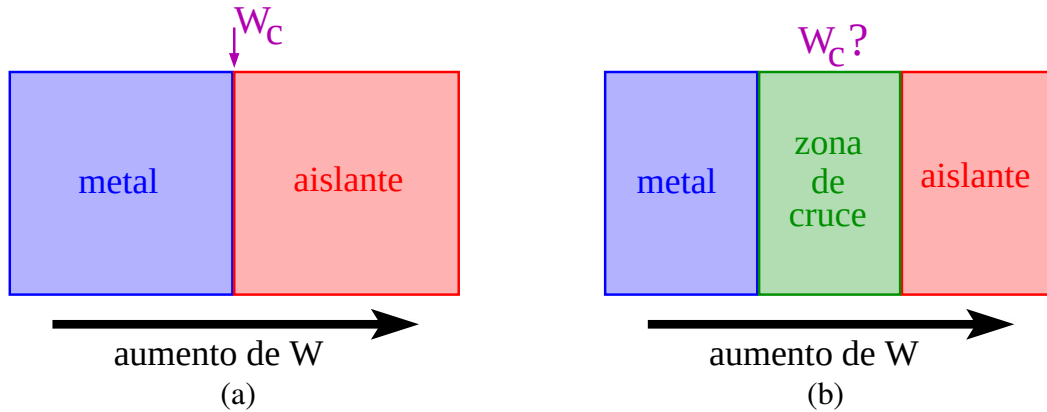


Figura 5.5: Representación esquemática de la transición de Anderson inducida por el desorden químico en el (a) límite termodinámico y (b) en sistemas de baja dimensionalidad.

photoconductors ($Al_xGa_{1-x}As : Si$ [Katsumoto 87] y $Cd_{1-x}Mn_{1-x}Te : In$ [Leighton 98]) mediante excitaciones ópticas. Mientras que en el marco teórico solamente se ha observado la existencia de la transición metal-aislante en sistemas tri-dimensionales como la red cúbica simple [Hofstetter 93] y la red cuasiperiódica del modelo de Amman-Kramer [Rieth 97]. La explicación de esta restricción de la existencia de MIT será explicada a continuación.

5.3.1. Límite termodinámico

En el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), se tiene una transición de Anderson neta, es decir, existen dos regiones bien definidas donde en una ellas el sistema tiene un comportamiento metálico y en la otra tiene un comportamiento aislante (véase figura 5.5a). El punto donde ocurre esta transición de regiones se conoce como el punto crítico y en el caso particular de la transición de Anderson, inducida por el desorden químico, se le conoce como el grado de desorden crítico, W_c . En esta parte de la transición el sistema no es ni metal ni aislante y las propiedades de transporte se consideran críticas o anómalas. Además, es ampliamente conocido que este punto crítico es independiente del tamaño del sistema [Kramer 93]; es por ello, que para el cálculo del punto crítico se utiliza la teoría de escalamiento discutida anteriormente.

Sim embargo, si se reduce la escala del sistema y se sale del límite termodinámico, la transición de Anderson no ocurre de forma directa, sino se origina una tercera región, denominada zona de cruce, donde el sistema va a estar cambiando lentamente de un carácter metálico a uno aislante a medida que aumenta el desorden (véase la figura 5.5b). La permanencia del sistema en esta zona va a depender del tamaño y de la dimensionalidad del sistema, trayendo como consecuencia que no se de la transición metal-aislante en todas las dimensiones.

Este problema de dimensionalidad de la transición de Anderson ha sido desarrollado por diversos científicos [Lee 85, Thouless 74] por medio de la resolución de la ec. (5.7). En estos trabajos se demostró que solamente la curva $q(g)$ correspondiente a los sistemas tri-dimensionales

corta el eje de la conductancia adimensional (véase la figura 5.4). Esto significa que solo en estos sistemas se presenta un punto donde g no depende del tamaño del sistema, es decir, existe un punto crítico que separa las dos regiones discutidas anteriormente [Kramer 93]. Este resultado de la existencia de la transición de Anderson en sistemas tri-dimensionales ha sido comprobado aplicando la teoría estadística de separación de niveles electrónicos (red cúbica) [Hofstetter 93, Hofstetter 94, Shklovskii 93, Zharekeshev 95] y la teoría de exponentes críticos (red cuasiperiódica - modelo de Amman-Kramer) [Rieth 97]. En estos estudios la transición ha sido inducida con el incremento del desorden químico. Además, se obtuvieron diferentes grados de desorden crítico (W_c/t) cuyos valores son 16 ± 0.5 y 21.2 ± 0.6 para la red cúbica y cuasiperiódica, respectivamente.

5.3.2. Sistemas de baja dimensionalidad

Puesto que, como se mencionó anteriormente, las curvas $q(g)$ para los sistemas uni y bi-dimensionales no interceptan al eje de la conductancia adimensional (véase la figura 5.4), entonces, se tiene que en estos sistemas no se produce la transición de Anderson. Sin embargo, en el caso particular de los sistemas 2D existe amplia discusión debido a que el cruce de las propiedades electrónicas no es de aislante a metal sino de exponencialmente localizado a muy débil-logarítmicamente localizado. No obstante, si en el Hamiltoniano de estos sistemas se considera una interacción spín-orbita, la transición de Anderson si ocurriría [Gantmhaker 05]. Cabe mencionar que actualmente ya se han realizado estudios experimentales de fenómenos de localización en estos tipos de sistemas [Evers 08, Lee 85] y, es más, también se ha estudiado la variación de las propiedades electrónicas con el desorden químico en sistemas 1D Y 2D utilizando la teoría estadística de separación de niveles discutida en el capítulo 4 [Evangelou 09, Medrano 10a, Sørensen 91].

Por otro lado, se tiene que desde un punto de vista macroscópico se puede considerar a las nano-partículas como sistemas cuasi-cero-dimensionales [Qi 08]. Además, se conoce que el desorden estructural afecta considerablemente a las propiedades estructurales pero de manera ligera a las propiedades electrónicas [Lobato 09, Medrano 10a]. Asimismo, existen estudios preliminares donde se ha observado que las nano-partículas metálicas adquieren un carácter aislante a medida que aumenta el grado de desorden químico [Medrano 09, Medrano 10a]. No obstante, aún se desconoce si la transición de Anderson se produce en este tipo de sistemas. Por este motivo, uno de los objetivos principales del presente trabajo es encontrar el grado de desorden crítico en las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre, con lo cual se comprobaría la existencia de esta transición en los sistemas cuasi-cero-dimensionales. Estos resultados serán discutidos en el siguiente capítulo.

Capítulo 6

Desorden crítico en nano-partículas mono-metálicas

En el presente capítulo se mostrará la existencia de la transición de Anderson en un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Para este fin, primero se estudiará la influencia del desorden químico sobre las propiedades electrónicas de estos sistemas y, luego, mediante el uso de la teoría de escalamiento y de algunas propiedades estadísticas se encontrará el grado de desorden crítico (véase la sección 5.3). Se demostrará que, similar a lo que sucede en sistemas tri-dimensionales [Hofstetter 93, Rieth 97], en este conjunto de nano-partículas (consideradas sistemas cuasi-cero-dimensionales) también se produce la transición metal-aislante (MIT).

Las nano-partículas que se estudiarán en esta parte del trabajo tienen como cantidad de átomos constituyentes a los números mágicos icosaedrales [Baletto 03, Wang 05] que se encuentran en el cuadro 3.3 (véase la figura 6.1). Consideramos que estas nano-partículas son el resultado de un proceso de enfriamiento del estado líquido hasta 300 K a una velocidad de 0.2 K/ps, el cual fue seguido de un proceso de relajación a esta temperatura por 1000 ps. Este proceso de formación ha sido realizado mediante simulaciones de dinámica molecular empleando el potencial *tight-binding* y el potencial basado en el método del átomo incrustado para la plata y el cobre, respectivamente (véase la sección 3.1.1).

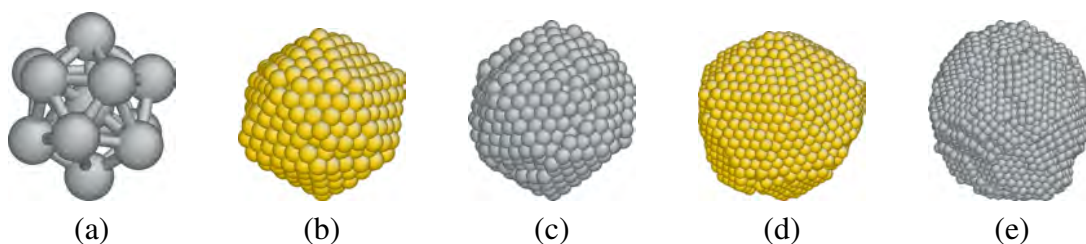


Figura 6.1: Configuraciones atómicas de nano-partículas mono-atómicas. (a) Ag_{13} , (b) Cu_{561} , (c) Ag_{923} , (d) Cu_{2057} y (e) Ag_{5083} .

Cuadro 6.1: Parámetros empleados para el cálculo de la estructura electrónica de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre, t es tomada como la energía de referencia.

Parámetro	Valor
Hopping (t)	1.0 eV
Energía de sitio (ε_0/t)	0.0
Distancia entre 1ros vecinos (r_c)	(véase el cuadro 6.2)
Ancho de la Gaussiana (γ/t)	0.15
Energía Mínima (E_{min}/t)	-15.0
Energía Máxima (E_{max}/t)	16.0
Paso de Energía ($\Delta E/t$)	0.02
Grado del polinomio	sexto
Paso de Separación de Niveles (Δs)	0.045
Paso de longitud de niveles (ΔL)	0.1

Cuadro 6.2: Diámetro (d) y distancia a primeros vecinos (r_c) para las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.

N	NPs de Ag		NPs de Cu	
	$d/\text{\AA}$	$r_c/\text{\AA}$	$d/\text{\AA}$	$r_c/\text{\AA}$
13	7.24	3.12	5.65	2.63
55	12.32	3.16	11.08	2.74
147	16.78	3.12	14.76	2.80
309	21.67	3.16	19.78	2.78
561	26.57	3.15	23.43	2.77
923	31.36	3.15	27.83	2.78
1415	36.20	3.17	32.15	2.81
2057	41.03	3.18	38.93	2.81
2869	45.90	3.19	41.18	2.82
3871	50.74	3.20	45.02	2.80
5083	55.49	3.20	49.60	2.81

Por otro lado, el desorden químico será introducido en el conjunto de nano-partículas de la forma explicada en la sección 5.1. Además, para realizar el cálculo de las cantidades físicas discutidas en el capítulo 4 se considerarán los valores que se muestran en los cuadros 6.1 y 6.2. Cabe mencionar que todo los resultados que se mostrarán a continuación son el promedio sobre 30 configuraciones aleatorias.

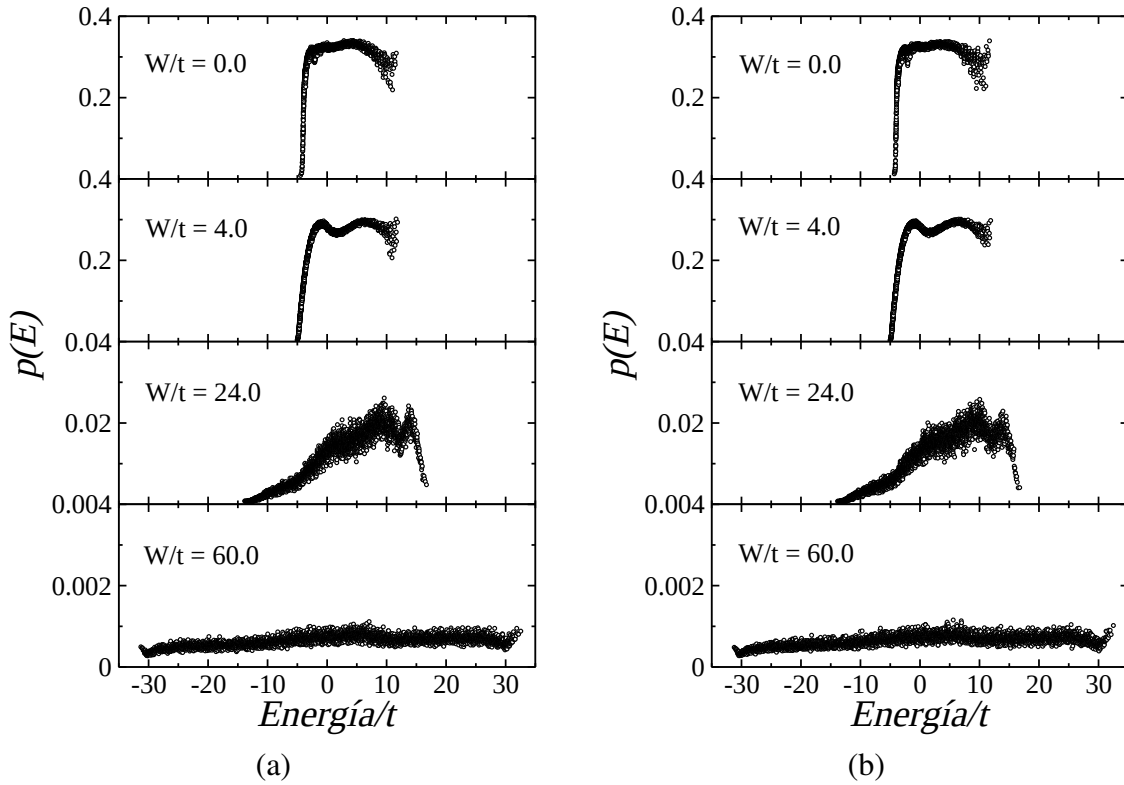


Figura 6.2: Variación de la razón de participación con el grado de desorden W/t para las nanopartículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} .

6.1. Influencia del desorden químico

Para esta parte del trabajo se tomará en cuenta solamente a las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre conformadas por 5083 átomos (Ag_{5083} y Cu_{5083}). Esto se debe principalmente a que las nano-partículas comienzan a presentar un comportamiento electrónico similar a la de su fase *bulk* a partir de los 2000 átomos [Torres 09]; es decir, se puede considerar a la nano-partícula con 5083 átomos como representativa de todo el conjunto de nano-partículas.

6.1.1. Razón de participación

Las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre en ausencia de desorden ($W/t = 0.0$) presentan una razón de participación con un comportamiento complejo, donde se tiene que la función de onda electrónica correspondiente a auto-energías que se encuentran en el extremo izquierdo del espectro de energías está muy cerca a ser localizada completamente ($p(E)$ cerca a cero). Mientras que, para las otras auto-energías $p(E)$ tiende a ser constante y mayor que cero, lo cual indica que la función de onda presenta un carácter extendido (véase las figuras 6.2a y 6.2b).

Este comportamiento aún se mantiene para grados de desórdenes pequeños como por ejemp-

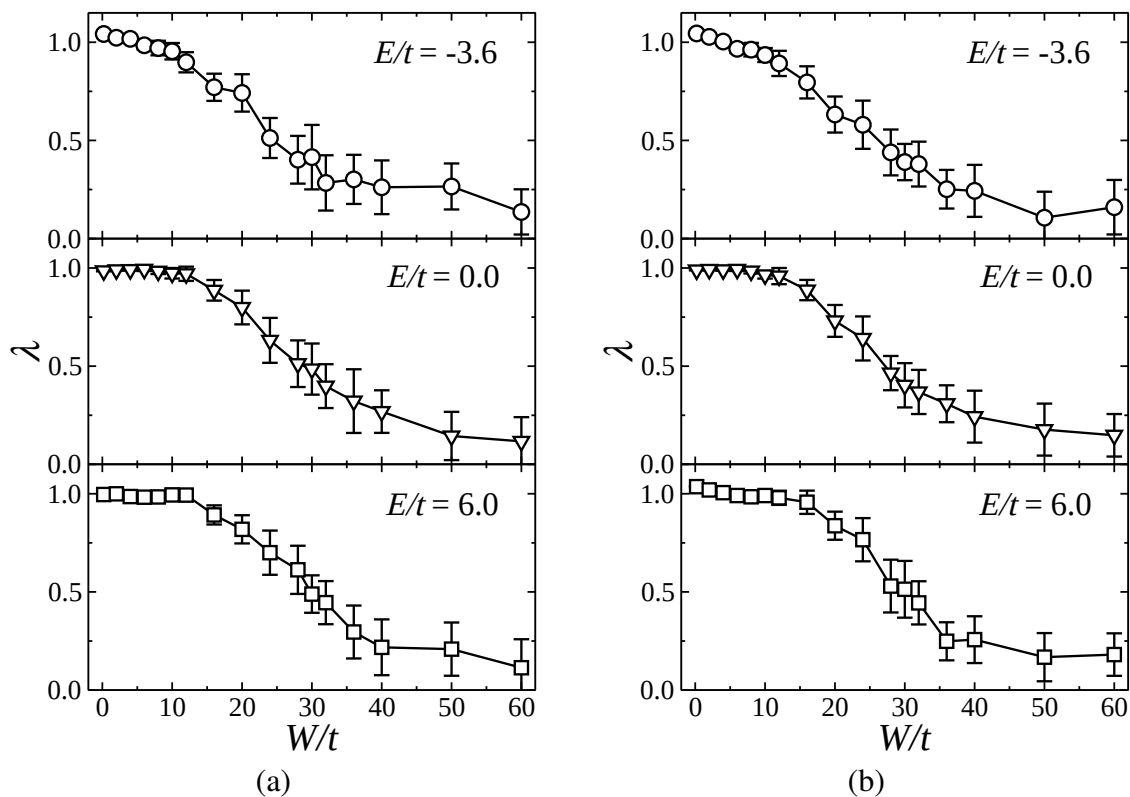


Figura 6.3: Variación del parámetro de escalamiento λ con el grado de desorden para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre (se presentan tres auto-energías E/t específicas).

lo $W/t = 4.0$, pero si la intensidad de desorden llega a ser considerable ($W/t > 12.0$) la razón de participación decae en su magnitud considerablemente y el rango de auto-energías se ensancha, lo cual evidencia que los auto-estados se están localizando y, en consecuencia, se tiene que la conducción electrónica en las nano-partículas disminuye [Medrano 10a]. Cabe mencionarse que este efecto se produce con mayor rapidez en los extremos del espectro de energías. Por otro lado, si se continúa con el incremento del desorden químico en las nano-partículas es de esperarse que la función de onda se localice completamente. Sin embargo, debido al tamaño pequeño y finito [Sörensen 91] que presentan estos sistemas se obtiene que para grandes grados de desorden $W/t > 40.0$ la razón de participación es pequeña pero todavía apreciable. En las figuras 6.2a y 6.2b se muestra este efecto para $W/t = 60.0$. Este estudio sobre la localización de la función de onda a través de la razón de participación ya había sido observado en nano-partículas de plata [Medrano 10a] pero no en nano-partículas de cobre, más aún, también se tiene reportes sobre este fenómeno en una cadena unidimensional [Yaro 08, Medrano 10a] y en capas de grafeno [Evangelou 09, Chen 10].

Para complementar el análisis realizado con la razón de participación se realizó el cálculo de la variación del parámetro de escalamiento λ con el grado de desorden químico W/t para las

nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre (véase la figura 6.3)¹. Este cálculo se ha realizado para tres energías diferentes, las cuales son $E/t = -3.6, 0.0$ y 6.0 . Los resultados indican que independientemente del elemento químico y de la energía seleccionada existen tres regiones donde las nano-partículas adquieren diferentes comportamientos electrónicos. La primera región ($W/t < 12.0$) es donde las nano-partículas presentan auto-funciones completamente extendidas que permiten la conducción ya que tienen un λ igual o muy cercano a 1. La segunda región ($12.0 < W/t < 40.0$) donde las auto-funciones adquieren gradualmente un carácter localizado a medida que aumenta el grado de desorden, lo cual se evidencia con la disminución del valor de λ . Por último, la tercera región ($W/t > 40.0$), donde las nano-partículas de plata y cobre presentan un $\lambda \approx 0.12$ lo que indica que sus correspondientes auto-funciones se han localizado pero no de manera completa, es decir, la conducción eléctrica en estos sistemas estará fuertemente restringida casi similar a lo que sucede en un material aislante².

Estos resultados también han sido observados en la red cuasiperiódica de Amman-Kramer [Rieth 97]. En ese estudio Rieth y Schreiber obtuvieron que las auto-funciones mantenían su carácter extendido hasta $W/t = 12.0$ y que a partir de ese grado de desorden el valor de λ comenzaba a disminuir de manera similar a lo que sucede en las nano-partículas. Sin embargo, contrario a lo obtenido en las nano-partículas, en la red cuasiperiódica si se logra alcanzar una localización completa ya que el parámetro de escalamiento λ es igual a cero a partir de $W/t = 35.0$. Además, este estudio de localización de la función de onda mediante el parámetro λ también ha sido realizado para sistemas bi y tri-dimensionales [Schreiber 85].

6.1.2. Densidad de estados electrónicos

Adicionalmente al incremento del rango de auto-energías observado en el análisis de la razón de participación, el aumento del grado de desorden químico también produce una disminución en la magnitud de la densidad de estados electrónicos (*EDOS*) [Evangelou 09, Medrano 10a]. Por ejemplo, para el caso de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre inicialmente a $W/t = 0.0$ se tiene que *EDOS* es semejante a la esperada para un red tipo FCC [Medrano 10a] y, más aún, esta semejanza se mantiene hasta grados de desorden pequeños $W/t < 12.0$ (véase la figura 6.4) indicando que el comportamiento electrónico sigue siendo de carácter metálico. Sin embargo, si se continua con el aumento de W/t la densidad de estados comienza a variar drásticamente. Así, para grados de desorden mayores que $40.0t$ la *EDOS* llega a tener una magnitud baja y constante³, lo cual es una característica principal de los sistemas fuertemente desordenados [Evangelou 09]. Es decir, para estos grados de desorden las nano-partículas presentarán un

¹Este cálculo como se mencionó en la sección 4.1.1 se realizó para nano-partículas que contienen desde 923 hasta 5083 átomos.

²En estos resultados se puede observar que a medida que aumenta el desorden químico la barra de error del parámetro λ también aumenta (véase la figura 6.3), esto es consecuencia de que a medida que se aumenta el grado de desorden existe una mayor repulsión de los niveles electrónicos y, por consiguiente, las auto-energías que estaban dentro de un rango de energías donde se calculaba el parámetro de escalamiento λ ya no estarán ocasionado que el valor de λ se calcule con una menor cantidad de energías y de esa manera no se desarrolló una buena estadística.

³Las pequeñas variaciones son asociadas al factor estadístico, ya que, como fue mencionado anteriormente solo se están promediando 30 configuraciones aleatorias.

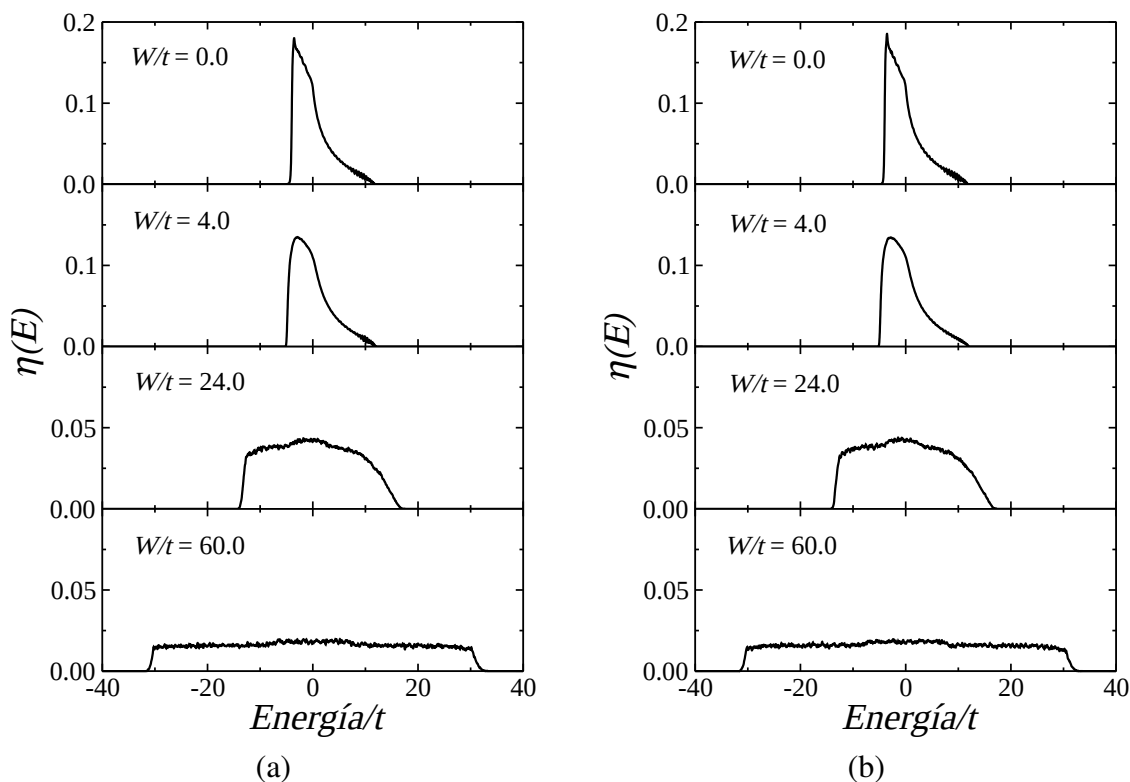


Figura 6.4: Variación de la densidad de estados electrónicos con el grado de desorden W/t para las nano-partículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} .

carácter aislante.

Este fenómeno de densidad de estados constante es debido a que las auto-energías se han distribuido de manera equidistante una de otra a consecuencia del aumento de la repulsión de niveles producida por el incremento de la intensidad del desorden. Por otro lado, se tiene que este análisis fortalece el estudio realizado con la razón de participación y el parámetro de escalamiento λ , donde se obtuvo que las nano-partículas con altos grados de desorden presentaban una conducción eléctrica fuertemente restringida. Además, se tiene que este comportamiento de las auto-energías y de la *EDOS* también ha sido observado en el estudio de capas de grafeno desordenadas [Evangelou 09, Chen 10].

6.1.3. Distribución de separación de niveles

Las tres regiones encontradas en los análisis anteriores donde las nano-partículas presentan diferentes comportamientos electrónicos también se observan en el estudio de la distribución de separación de niveles electrónicos. Con esta propiedad estadística se obtiene que nano-partículas en grados de desorden menores que 12.0, independientemente del elemento químico, presentan una $P(s)$ cercana a la distribución de Wigner, $P_W(s)$, y, además, se tiene que esta distribución

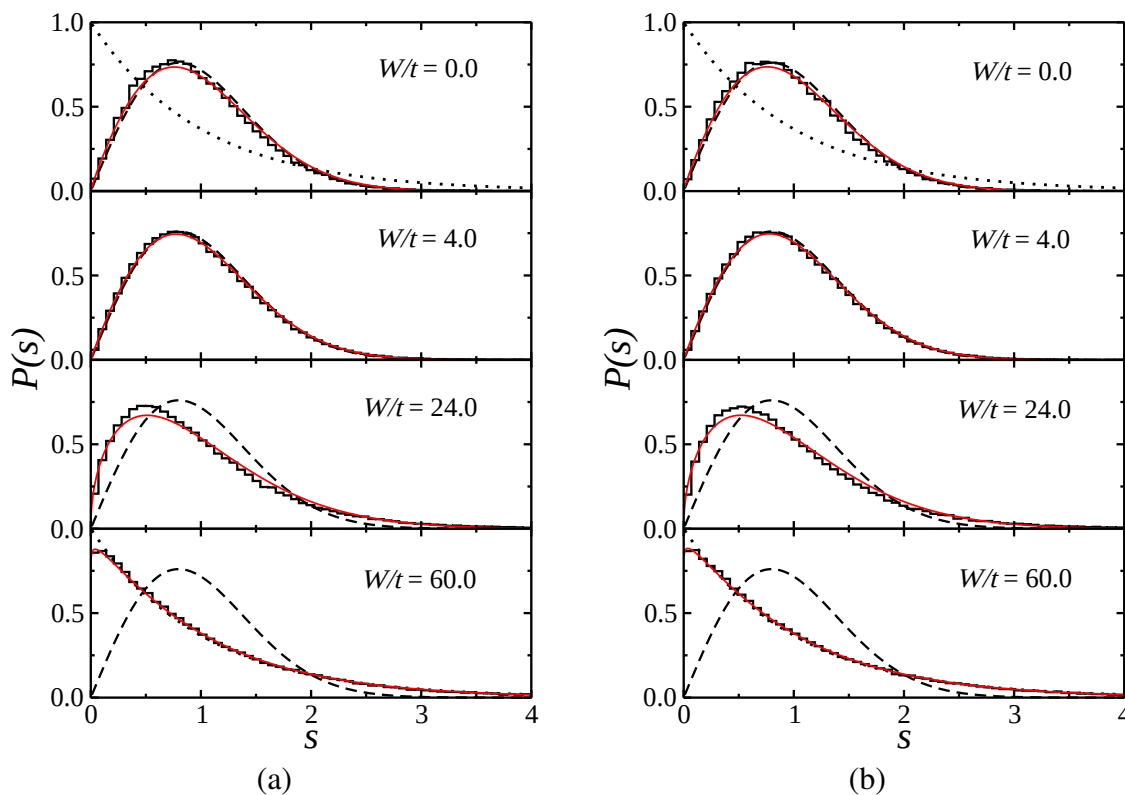


Figura 6.5: Variación de la distribución de separación de niveles más cercanos con el grado de desorden W/t para las nano-partículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} . Además, se muestran la distribución de Wigner (líneas cortadas), la distribución de Poisson (líneas punteadas) y el ajuste respectivo realizado con la distribución de Brody (líneas rojas).

cruza a una distribución tipo Poisson, $P_P(s)$, a medida que se aumenta W/t (véase la figura 6.5), lo cual es característico de sistemas fuertemente desordenados [Grimm 00]. Es decir, las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre pasan de tener un carácter metálico a uno aislante con el aumento del desorden químico, lo cual es similar a lo que se obtuvo con las cantidades físicas estudiadas anteriormente. Este estudio estadístico del fenómeno de localización ha sido estudiado tanto en nano-partículas [Medrano 09, Medrano 10a] como en capas de grafeno [Chen 10, Evangelou 09] y en una red cúbica simple [Hofstetter 93, Shklovskii 93, Zharekeshev 95].

No obstante, para poder realizar una mejor interpretación de los resultados de $P(s)$ se tiene que cuantificar cuan cerca se está de una distribución de Wigner o de Poisson. Con esta finalidad se utiliza una distribución intermedia como es la distribución de Brody⁴, $P_\beta(s)$, la cual ha sido definida en la sección 4.2.2. Los ajustes respectivos con esta distribución son las curvas de color rojo que se muestran en la figura 6.5. Los valores de β obtenidos tanto para las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre (véase el cuadro 6.3 para las nano-partículas con 5083 áto-

⁴Este estudio cuantitativo también se puede realizar con otras distribuciones intermedias (véase el Apéndice A), un ejemplo es el trabajo realizado por Hofstetter *et. al.* [Hofstetter 93].

Cuadro 6.3: Parámetro de Brody y su respectivo error para diferentes grados de desorden de las nano-partículas de plata y cobre.

W/t	β					
	Ag ₉₂₃	Cu ₉₂₃	Ag ₂₀₅₇	Cu ₂₀₅₇	Ag ₅₀₈₃	Cu ₅₀₈₃
0.0	0.88(5)	0.85(3)	0.91(3)	0.89(4)	0.89(2)	0.90(2)
0.2	0.89(3)	0.88(2)	0.89(2)	0.90(2)	0.90(1)	0.94(1)
2.0	0.91(3)	0.87(4)	0.91(2)	0.92(2)	0.93(2)	0.94(1)
4.0	0.92(3)	0.92(4)	0.95(2)	0.93(2)	0.94(1)	0.94(2)
6.0	0.90(4)	0.92(4)	0.94(2)	0.93(2)	0.93(2)	0.93(1)
8.0	0.91(3)	0.90(3)	0.92(2)	0.92(2)	0.93(1)	0.93(1)
12.0	0.84(3)	0.87(3)	0.85(2)	0.86(3)	0.87(2)	0.87(1)
16.0	0.73(3)	0.74(3)	0.76(2)	0.77(2)	0.78(1)	0.78(1)
24.0	0.45(3)	0.48(3)	0.47(1)	0.47(1)	0.48(1)	0.48(1)
26.0	0.41(3)	0.41(3)	0.41(1)	0.41(1)	0.41(1)	0.41(1)
30.0	0.30(2)	0.31(2)	0.30(2)	0.30(1)	0.28(1)	0.28(1)
40.0	0.17(2)	0.18(2)	0.15(2)	0.14(1)	0.12(1)	0.11(1)
60.0	0.09(2)	0.08(2)	0.06(1)	0.06(1)	0.04(1)	0.03(1)

mos) confirman lo que se había encontrado anteriormente: la existencia de las tres regiones bien definidas que representan tres comportamientos electrónicos diferentes para las nano-partículas. Entonces, estos análisis indican que estos sistemas presentan un porcentaje límite de dopaje, con el cual aún pueden seguir manteniendo su carácter metálico y otro porcentaje donde las nano-partículas alcanzan un carácter aislante. Un proceso semejante ha sido realizado experimentalmente en semiconductores dopados [Paalanen 83].

6.2. Determinación del desorden crítico

Como se ha podido observar en las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre no se evidencia una transición de Anderson neta, si no más bien se nota un cruce (o mayormente conocido como *crossover*) gradual entre el comportamiento metálico y el aislante. Esto se debe principalmente a la dimensionalidad baja que presentan este tipo de sistemas como se discutió en la sección 5.3. Es por ello, que para poder determinar la existencia de esta transición en las nano-partículas se usarán conceptos de la teoría de escalamiento para encontrar el grado de desorden crítico W_c/t similar a lo realizado por Hofstetter *et. al.* [Hofstetter 93, Hofstetter 94] y Rieth *et. al.* [Rieth 97] para una red cúbica y una red cuasiperiódica (modelo de Amman-Kramer), respectivamente.

Este estudio con la teoría de escalamiento se aplicará en nano-partículas conformadas por 923, 2057 y 5083 átomos debido a que son los tamaños representativos de las regiones donde se difer-

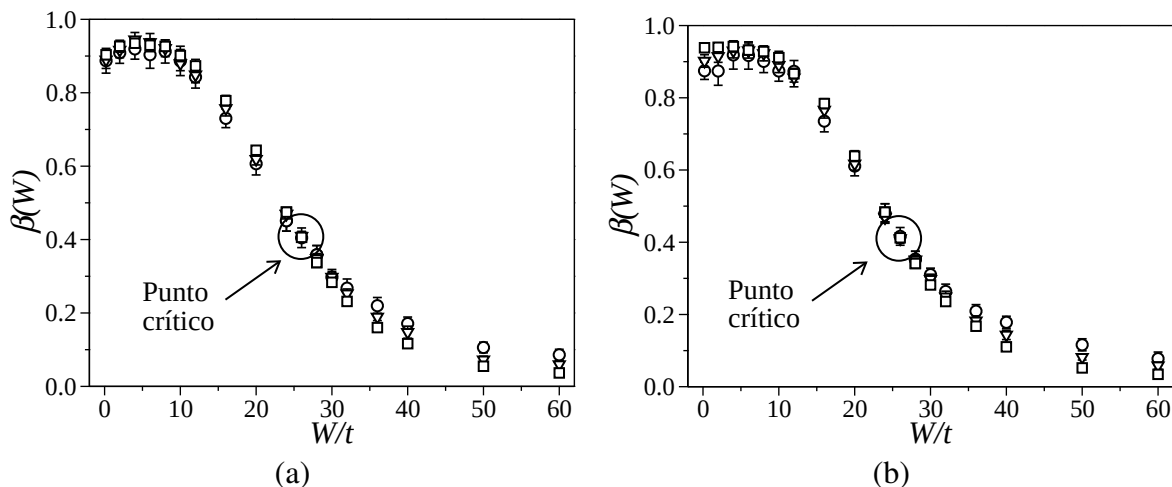


Figura 6.6: Variación del parámetro de Brody con el grado de desorden W/t para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre con 923- $\circ$, 2057- ∇ y 5083- $\square$ átomos.

encian las propiedades físicas con el tamaño y, además, de que en estos tamaños se puede realizar una buena estadística de los niveles electrónicos lo que trae como consecuencia resultados ciertos para las tres cantidades estadísticas que se discutirán en esta sección.

Parámetro de Brody

En la figura 6.6 claramente se puede observar que independientemente del tamaño y del elemento químico de la nano-partícula a medida que aumenta el grado de desorden se forman las tres regiones discutidas en la sección anterior. Así, en la primera región ($W/t < 12.0$) se tiene un valor del parámetro de Brody que se aproxima a 0.95, el cual es cercano al correspondiente valor de la distribución de Wigner ($\beta = 1.0$) y, más aún, este valor es el que se espera para un sistema que pertenece al Ensamble Gaussiano Ortogonal (GOE) [Brody 81]⁵. En la segunda región se tiene que la magnitud de este parámetro decae hasta alcanzar valores donde se consideran distribuciones muy cercanas a la distribución de Poisson, cuyo rango es $-0.1 < \beta < 0.1$ [Meyer 97]. Por último, en la tercera región que corresponde a $W/t > 40.0$ se tiene que las nano-partículas tanto de plata como de cobre tienen parámetros de Brody muy cercanos a cero, lo cual se presenta para sistemas que pertenecen al Ensamble de Poisson (EP), es decir, para sistemas con carácter aislante. Además, cabe mencionar que β no es exactamente cero para estos grados de desorden como si sucede en una red cúbica [Hofstetter 93] debido al efecto de tamaño pequeño y finito que presentan las nano-partículas.

Sin embargo, a pesar de que los tres tamaños de nano-partículas seleccionados presentan el mismo comportamiento con el aumento del grado de desorden químico, la curva $\beta(W)$ comienza a tomar la forma de una **función paso** a medida que se incrementa el tamaño del sistema (N),

⁵Si se analiza con más rigurosidad la magnitud de este parámetro para todos los casos se tiene que β alcanza un valor máximo de ≈ 0.94 para un grado de desorden $W/t = 4.0$ (véase el cuadro 6.3).

lo cual es esperado en el límite termodinámico [Hofstetter 93] como se discutió en la sección 5.3. Esto evidencia la existencia de un parámetro crítico de desorden (W_c/t) en este conjunto de nano-partículas que separe los dos tipos de carácter extremos encontrados, el metálico y el aislante.

Como se explicó anteriormente, debido a los efectos de la dimensionalidad de las nano-partículas, para la determinación de este valor crítico se utiliza la idea de que este parámetro crítico permanecerá invariante al aumento del tamaño del sistema. Basándonos en este concepto se tiene que el punto invariante sería la intersección de las curvas $\beta(W)$ para los diferentes tamaños, este intercepto de curvas se dio tanto para las nano-partículas de plata como de cobre en $W/t = 26.0$. Es decir, este conjunto de nano-partículas presenta un grado de desorden crítico lo cual evidencia la existencia de la transición de Anderson en los sistemas cuasi-cero-dimensionales como son consideradas las nano-partículas. Sin embargo, este valor es diferente al encontrado en sistemas tri-dimensionales como la red cúbica [Hofstetter 93, Hofstetter 94, Shklovskii 93, Zharekeshev 95, Zharekeshev 97] o la red cuasiperiódica de Amman-Kramer [Rieth 97] cuyos valores de W_c/t son 16.5 ± 0.5 y 21.2 ± 0.6 , respectivamente. Esto da a entender que existe una dependencia del valor del grado de desorden crítico con la estructura atómica del sistema bajo estudio ya que las nano-partículas estudiadas en esta parte del trabajo presentan en mayor porcentaje una estructura cristalina tipo fcc⁶.

Parámetro de escalamiento α_1

Con el estudio del parámetro de Brody se encontró la existencia de la transición de Anderson (o transición metal-aislante) en las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Entonces, con el análisis de la influencia del desorden químico y del tamaño del sistema sobre el parámetro de escalamiento de la integral de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos α_1 se tendría que fortalecer este resultado similar a lo realizado por Hofstetter *et. al.* [Hofstetter 94] para el modelo tri-dimensional de Anderson.

De manera similar a lo sucedido con el parámetro de Brody, en las curvas $\alpha_1(W)$ también se presentan las tres regiones para los diferentes tamaños de las nano-partículas e independientemente del elemento químico (véase la figura 6.7). En la primera región se tienen valores de este parámetro cercanos al esperado para sistemas con carácter metálico $\alpha_{1-W} = 0.507$, mientras que en la segunda región se observa un cruce hacia el valor que corresponde a una distribución tipo Poisson $\alpha_{1-P} = 0.569$, indicando que las nano-partículas adquieren un carácter aislante. Por último, en la tercera región de sistemas fuertemente desordenados ($W/t > 40.0$) se tiene que el valor de este parámetro está muy cerca al valor de α_{1-P} , es más, caso similar a lo que se encontró en el análisis de las curvas $\beta(W)$ la magnitud de α_1 tiende a acercarse más a este valor extremo cuando se incrementa el tamaño de las nano-partículas.

Por otro lado, en el análisis de estas curvas se encontró que el valor donde el parámetro α_1

⁶Estos resultados serán mostrados en el siguiente capítulo.

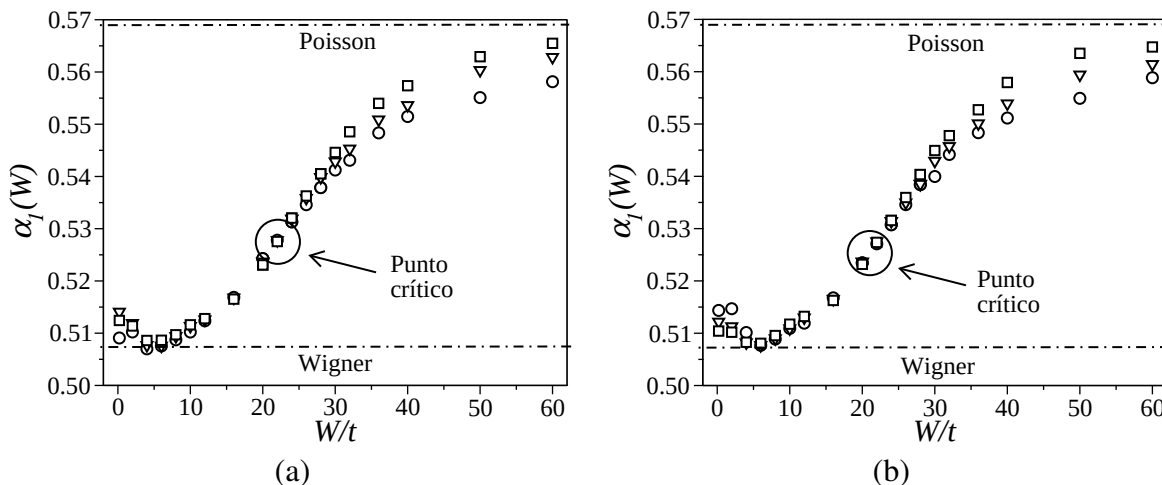


Figura 6.7: Variación del parámetro de escalamiento α_1 con el grado de desorden W/t para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre con 923- $\circ$, 2057- ∇ y 5083- $\square$ átomos.

permanece invariante al aumento del tamaño del sistema, es decir, el valor del desorden crítico (W_c/t) es 22.0 y 21.0 para las nano-partículas de plata y de cobre, respectivamente (véase las figuras 6.7a y 6.7b). Por lo tanto, con este parámetro también se ha comprobado la existencia de la transición de Anderson en este conjunto de nano-partículas. Sin embargo, a pesar de notar que estos valores de grado de desorden crítico sean diferentes a los que se encontró con el parámetro de Brody, aún se encuentran dentro del rango de error esperado.

Varianza de niveles

Con los dos parámetros estadísticos discutidos líneas arriba se ha encontrado que en los sistemas cuasi-cero-dimensionales, como son consideradas las nano-partículas mono-metálicas, existe la transición de Anderson lo cual años atrás no estaba previsto por ninguna teoría sobre sistemas desordenados.

Ahora, se tratará de fortalecer este resultado mediante el estudio de la influencia del desorden sobre la varianza de niveles electrónicos, Σ_2 , similar a lo que realizó Hofstetter *et al.* con la rigidez espectral $\Delta_3(L)$ [Hofstetter 93]. En la figura 6.8 se puede observar las curvas de $\Sigma_2(L, W)$ correspondientes a los diferentes tamaños de las nano-partículas mono-metálicas de plata (véase la figura 6.8a) y de cobre (véase la figura 6.8b) para diferentes grados de desorden. Claramente se pueden observar las tres regiones discutidas anteriormente con los otros estadísticos. Para grados de desorden débiles ($W/t < 12.0$), la varianza de niveles permanece cercana a la esperada para el GOE, pero a medida que aumenta W/t esta tiende a tener un comportamiento semejante a la que corresponde al ensamble de Poisson, indicando que las nano-partículas están adquiriendo un carácter aislante. Además, caso similar a lo que sucedía con el parámetro de Brody y el parámetro α_1 se tiene que a medida que aumenta el tamaño de la nano-partícula la cantidad estadística en estudio tiende a acercarse más a los comportamientos extremos. Sin embargo, en el caso de la

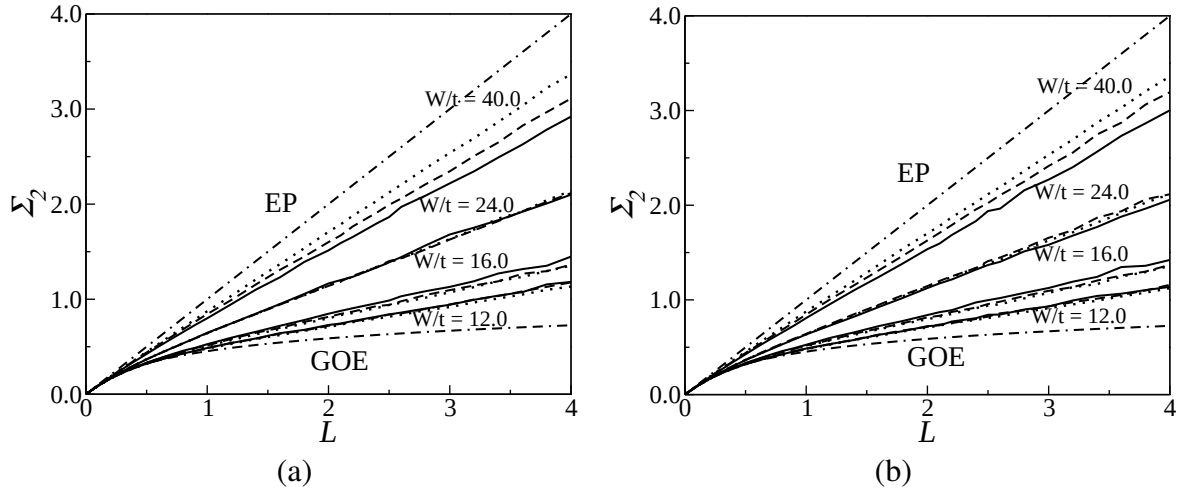


Figura 6.8: Variación de la varianza de niveles con el grado de desorden W/t para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre con 923 (líneas continuas), 2057 (líneas cortadas) y 5083 (líneas punteadas) átomos.

varianza de niveles, adicionalmente al efecto del desorden químico, este suceso es también consecuencia de la aleatoriedad en el proceso de formación de los niveles de energías ya que este factor influye en el cálculo de $\Sigma_2(L)$.

Por otro lado, se tiene que para el caso de este estadístico el grado de desorden crítico será el grado en el cual la varianza de niveles no dependa del tamaño de la nano-partícula ni de la longitud del espectro de energías (L). Esto se produce cuando las curvas $\Sigma_2(L, w)$, que corresponden a cada N , se sobrelapan entre sí. Para el caso de las nano-partículas de plata, este suceso se presenta para $W_c/t = 24.0$ y para las nano-partículas de cobre en $W_c/t = 20.0$ (véase las figuras 6.8a y 6.8b, respectivamente). Entonces, del análisis conjunto de estas magnitudes se confirma la existencia de la transición de Anderson en las nano-partículas mono-metálicas.

6.3. Resumen del capítulo

El análisis conjunto de varias cantidades físicas han permitido obtener los siguientes resultados:

- Con el incremento del grado de desorden químico las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre pasan de presentar una distribución tipo Wigner a una tipo Poisson. Es decir, las nano-partículas adquieren un carácter aislante con el aumento de W/t .
- Debido a la dimensionalidad baja que presentan las nano-partículas se encontraron tres regiones donde presentan diferentes comportamientos electrónicos: La primera ($W/t < 12.0$), donde poseen un carácter metálico, la segunda ($12.0 < W/t < 40.0$), donde se realiza el cruce de los dos comportamientos extremos y, por último, la tercera ($W/t > 40.0$),

donde las nano-partículas presentan un carácter aislante ya que se encuentran fuertemente desordenadas.

- Con el estudio de las propiedades estadísticas se encontraron los siguientes valores para el grado desorden crítico:

Propiedad estadística	W_c/t - Ag	W_c/t - Cu
Parámetro de Brody	26.0	26.0
Parámetro de escalamiento α_1	22.0	21.0
Varianza de niveles	24.0	20.0
Valor promedio	24.0 ± 3.5	22.3 ± 5.6

Con ello se demuestra la existencia de la transición de Anderson en el conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre estudiados en esta parte del trabajo.

Capítulo 7

Velocidad de enfriamiento como un parámetro de desorden

En el capítulo anterior se encontró que con el aumento del grado de desorden químico, W/t , se produce la transición metal-aislante en las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 5 existen otros parámetros de desorden que alteran las propiedades físicas del sistema, uno de ellos es la velocidad de enfriamiento, k [Baletto 02, Kirchhoff 01, Lobato 09, Qi 08, Zhao 07]. Por este motivo, en el presente capítulo se estudiará si este parámetro puede inducir esta transición en las nano-partículas. Adicionalmente a esto, se determinará la velocidad de enfriamiento crítica, k_c , mediante un método alternativo al tradicional y desarrollado para el presente estudio.

Para este trabajo se emplearán un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre que inicialmente se encuentran en estado líquido¹ (véase la figura 7.1). La cantidad de átomos por las cuales están conformadas estas nano-partículas son los números mágicos icosaedrales [Baletto 03, Wang 05] que se encuentran dados en el cuadro 3.3. Además, en esta parte del trabajo se utilizarán 13 velocidades de enfriamiento diferentes que varían de 0.2 a 50 K/ps. El conjunto completo de velocidades $\{k_i\}$ se muestra en el cuadro 7.1. Los procesos de enfriamiento serán realizados mediante simulaciones de dinámica molecular empleando el potencial *tight-binding* y el potencial basado en el método del átomo incrustado para la plata y el cobre, respectivamente (véase la sección 3.1.1). Cabe mencionar que para realizar el cálculo de las cantidades físicas discutidas en el capítulo 4 se considerarán los valores que se muestran en los cuadros 6.1 y 6.2.

¹Se usarán 13 configuraciones diferentes para cada tamaño de nano-partícula con el fin de obtener promedios estadísticos de las cantidades físicas a calcular para que los resultados tengan mayor veracidad. Cada configuración fue guardada después de 640 ps, manteniendo a las nano-partículas en estado líquido. Cabe mencionar que la temperatura para que las nano-partículas se encuentren en este estado varía según el tamaño.

Cuadro 7.1: Velocidades de enfriamiento $\{k_i\}$ que se usarán en el presente trabajo.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
k_i (K/ps)	0.2	0.5	0.8	1.0	2.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0	20.0	50.0

7.1. Influencia de la velocidad de enfriamiento

Esta sección ha sido dividida en dos partes: en la primera parte se estudia la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la estructura atómica del conjunto de nano-partículas descrito líneas arriba, mientras que, en la segunda parte se analiza las consecuencias que ocasiona la alteración de la estructura atómica sobre las propiedades electrónicas debido a k , ya que, como se vió en la sección 4.1, el Hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de la posición donde están ubicados los iones.

7.1.1. Estructura atómica

En la figura 7.1 se tiene que para velocidades de enfriamiento lentas ($k < 5.0$ K/ps) el conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre presentan facetas que son una característica de los sistemas ordenados y cristalizados [Chen 04]. Caso contrario sucede con las nano-partículas obtenidas en procesos de enfriamientos con $k > 9.0$ K/ps. La razón principal para esto es que en una velocidad de enfriamiento baja los átomos que forman a las nano-partículas tienen el tiempo suficiente para moverse a la posición de equilibrio y así formar una estructura cristalina, mientras que la velocidad de enfriamiento rápida restringe la difusión atómica y suprime el proceso de cristalización [Medrano 10a]. Además, en esta figura también se tiene que las facetas se presentan a una velocidad de enfriamiento mayor para las nano-partículas de cobre en comparación con las nano-partículas de plata, lo cual indica que estos sistemas presentan una velocidad de enfriamiento crítica (k_c) de mayor magnitud. No obstante, a pesar de que los átomos que conforman a este conjunto de nano-partículas se reordenan a medida que se disminuye la velocidad de enfriamiento, se tiene que el radio promedio de estos sistemas se mantiene casi invariante (véase la figura 7.2), es decir, la aparición de las facetas no altera el tamaño promedio de las nano-partículas.

Por otro lado, tanto en las nano-partículas de plata como las de cobre se puede observar que después del proceso de enfriamiento a una velocidad de 1 K/ps algunos tamaños de nano-partículas adquieren configuraciones atómicas con una forma externa tipo icosaedrales (véase la figura 7.1). Este fenómeno se debe a que la cantidad de átomos por los cuales están formadas las nano-partículas corresponden a la secuencia de números mágicos icosaedrales [Balletto 03], es decir, si estos sistemas alcanzan un mínimo de energía tienen que presentar este tipo de morfología. Sin embargo, para esta velocidad de enfriamiento este fenómeno solamente se presenta en las nano-partículas de menor tamaño ($N < 923$), ya que para las nano-partículas con $N > 1415$ se

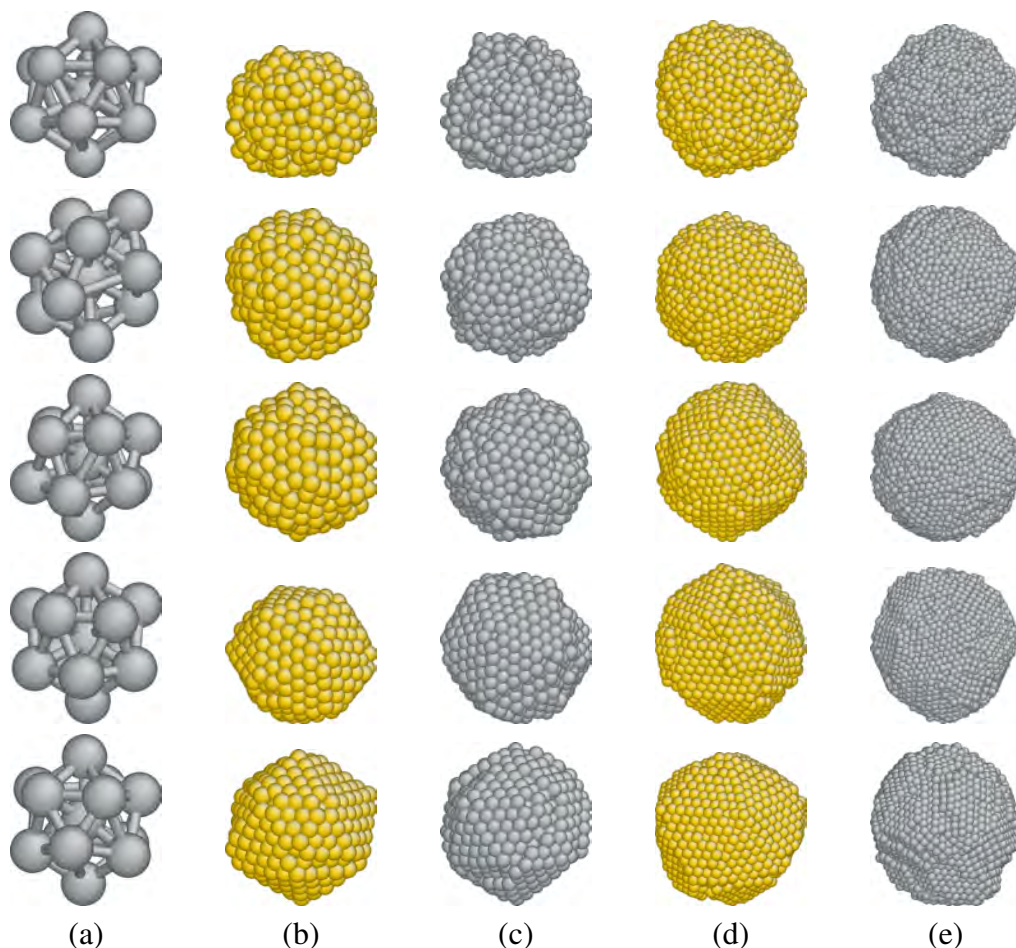


Figura 7.1: Configuraciones atómicas de las nano-partículas (a) Ag_{13} , (b) Cu_{561} , (c) Ag_{923} , (d) Cu_{2057} y (e) Ag_{5083} en estado líquido (primera fila de arriba) y a 300 K después del proceso de enfriamiento a 50 K/ps, 8 K/ps, 1 K/ps y 0.2 K/ps (de la segunda hasta la quinta fila empezando de arriba), respectivamente.

ha encontrado una tendencia hacia la forma esférica. Esto es de esperarse ya que a pesar de que el icosaedro es una estructura con alta simetría, la esfera es la forma geométrica con mayor simetría que existe; entonces, debido a que los sistemas siempre buscan llegar a su mínimo de energía las nano-partículas tenderán a tener una forma icosaedral o esférica según sea el mínimo de energía que alcance el sistema. Este cambio de morfología en nano-partículas de plata y cobre también ha sido comprobado experimentalmente por Monot *et. al.* [Monot 97, Monot 98]. Además, ellos han encontrado que este fenómeno depende fuertemente de las condiciones de preparación de estos materiales.

Sin embargo, aunque las nano-partículas adquieran una simetría esférica cuando incrementan su tamaño, independientemente de la velocidad de enfriamiento, estas presentan una desviación notoria de la esfericidad ideal discutida en la sección 3.3.2 (véase la figura 7.2), lo cual no sucede

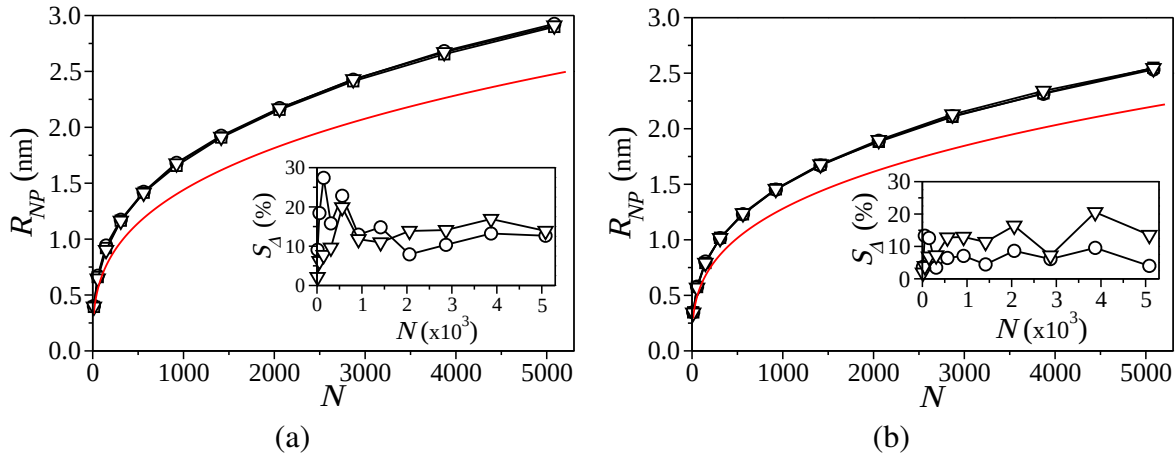


Figura 7.2: Radio promedio de las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ , 8.0- $\square$ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, se muestran las curvas para una situación de esfericidad ideal (líneas de color rojo). Asimismo, dentro de estas figuras se encuentran las desviaciones porcentuales con respecto a la esfericidad de estos sistemas.

en un conjunto de nano-partículas de cobre estudiado por Torres *et. al.* [Torres 09]. Esto se debe principalmente a la presencia de una gran cantidad de facetas en la parte externa de estos sistemas. Es más, se tiene que debido a la simetría icosaédrica externa que presentan las nano-partículas pequeñas ($N < 561$) sus valores de radios promedios son más cercanos al valor correspondiente de una esfericidad ideal. Este efecto de la simetría también se puede observar en la desviación de la esfericidad de la nano-partícula (véase las imágenes insertadas dentro de las figuras 7.2a y 7.2b), donde tanto las nano-partículas pequeñas de plata como de cobre, obtenidas después del proceso de enfriamiento a una velocidad de 0.1 K/ps, presentan una desviación entre 2 % y 10 %, mientras que las de mayor tamaño presentan valores porcentuales de mayor magnitud. Además, existen ligeras diferencias entre los valores de la desviación para cada elemento químico, las cuales son ocasionadas principalmente por el potencial de interacción que se utiliza para cada elemento (véase la sección 3.1.1), ya que esto afecta al ordenamiento atómico de las nano-partículas. Adicionalmente a esto, se tiene que esta desviación es el promedio sobre 13 configuraciones atómicas diferentes; entonces, es de esperarse de que no todas tengan la misma configuración atómica final después del proceso de enfriamiento y, en consecuencia, se altere la magnitud de S_{Δ} ya que es más sensible a la morfología externa a comparación del radio promedio (véase la sección 3.3.2).

Puesto que el ordenamiento atómico depende de la energía que presente el sistema; y considerando la discusión realizada líneas arriba, es de esperarse que el comportamiento de las curvas caloríficas, $E(T)$, varíe juntamente con la velocidad de enfriamiento. Esto se puede observar claramente en la figura 7.3, donde se tiene que para velocidades lentas ($k < 4$ K/ps), a medida que disminuye la temperatura, se produce una disminución pronunciada en la energía total del sistema, la cual evidencia que, tanto en las nano-partículas de plata como de cobre, ha ocurri-

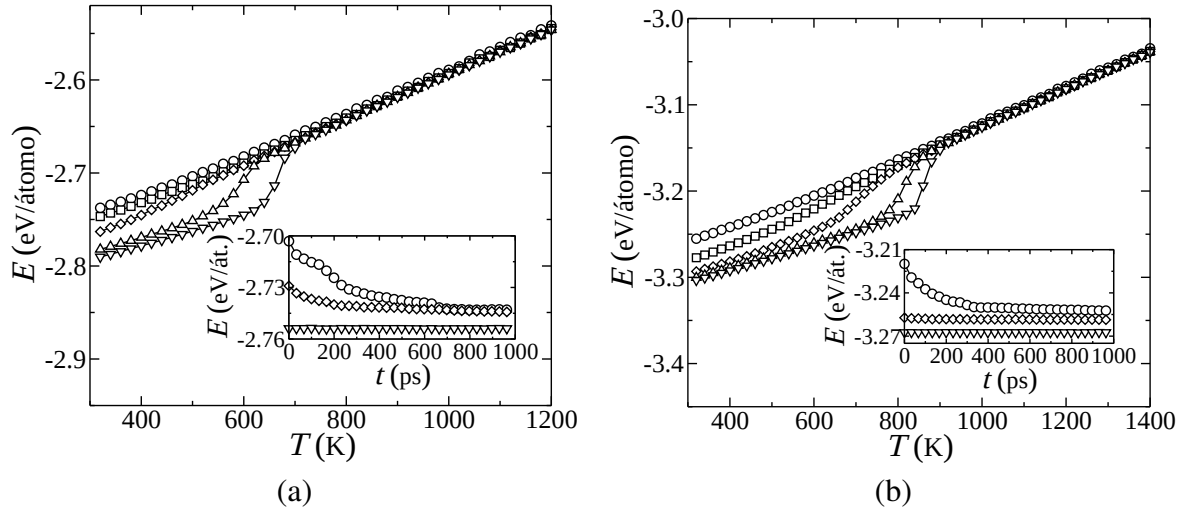


Figura 7.3: Curvas caloríficas para las nano-partículas (a) Ag_{2057} y (b) Cu_{2057} en los procesos de enfriamiento a las velocidades de 50.0- $\circ$, 10.0- $\square$, 4.0- $\diamond$, 1.0- ∇ y 0.2- $\triangle$ K/ps. Además, dentro de estas figuras se encuentran los respectivos procesos de relajación a 300 K por 1000 ps.

do el fenómeno de cristalización². La causa de este fenómeno es que para estas velocidades los átomos que conforman las nano-partículas tienen el tiempo suficiente para ordenarse y buscar una situación de mínima energía a cada temperatura [Chen 04]. Resultados similares han sido reportados por Qi *et. al.* [Qi 08] y por Zhang *et. al.* [Zhang 09b] para nano-partículas de estos mismos elementos químicos.

Por el contrario, en el rango de velocidades de enfriamiento altas ($k > 9$ K/ps) se tiene que las curvas caloríficas presentan un comportamiento lineal con la temperatura (véase la figura 7.3), lo cual indica que no ha ocurrido el fenómeno de cristalización; es decir, los átomos no han tenido el tiempo necesario para ordenarse y buscar configuraciones estables. Es por este motivo que en la figura 7.1 se tiene que las configuraciones atómicas de las nano-partículas a 300 K obtenidas a una velocidad de 50 K/ps se asemejan a las correspondientes en estado líquido. Sin embargo, este efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la magnitud de la energía total y del ordenamiento atómico en las nano-partículas disminuye cuando se realiza un proceso de relajación a temperatura constante por cierto tiempo. Un ejemplo de ello se muestra en las figuras insertadas dentro de la figura 7.3. Estos sucesos aparte de haber sido encontrados en nano-partículas de plata [Medrano 10a, Qi 08] y cobre [Zhang 09b] también se han producido en nano-partículas de oro [Chen 04] y en aleaciones binarias Ag-Cu [Zhang 04].

Por otra parte, en las figuras 7.3a y 7.3b se tiene que el proceso de cristalización comienza a

²Esta variación se debe principalmente al calor latente de fusión y es por esto que este proceso es considerado una transición de primer orden. Además, la temperatura donde sucede esta transición depende del elemento químico y del tamaño de la nano-partícula (ver apéndice C).

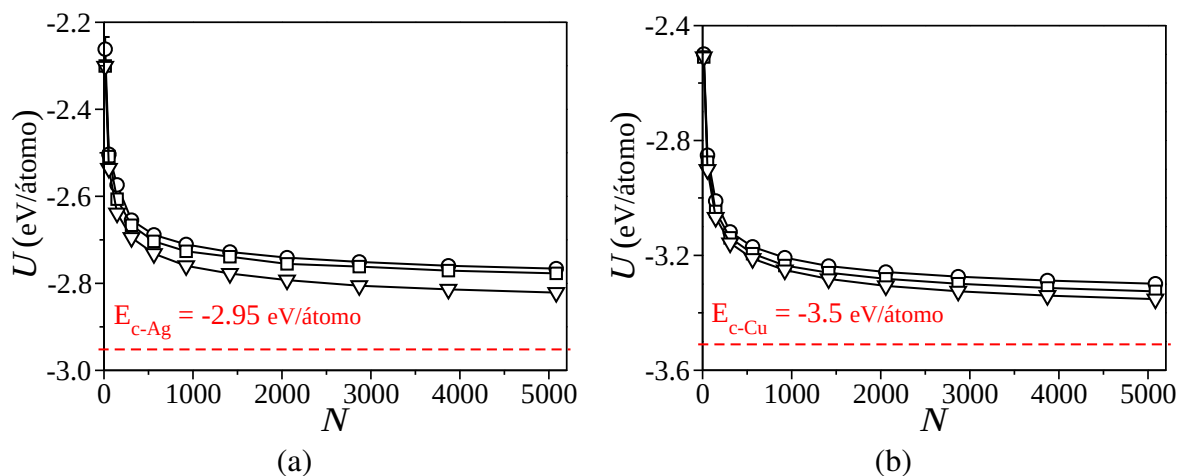


Figura 7.4: Energía potencial de las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ , 8.0- $\square$ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, se muestran los valores de la energía cohesiva para cada elemento químico.

una velocidad mayor en las nano-partículas de cobre en comparación con las de plata, es decir, estas nano-partículas presentan una velocidad de enfriamiento crítica mayor³. No obstante, con el estudio de las curvas caloríficas no se encontró un valor exacto para k_c sino más bien se ha obtenido un rango donde existe esta velocidad tanto para las nano-partículas de plata como de cobre. Este rango es de 5-10 K/ps, el cual está en acuerdo con lo esperado para materiales metálicos puros [Zhao 07].

Esta diferencia de velocidades críticas también se observa en las curvas $U(N)$ (véase la figura 7.4), donde se tiene que para las nano-partículas de plata la curva correspondiente a la velocidad de 8 K/ps está más cerca a la obtenida para 50 K/ps a diferencia de lo que sucede con las nano-partículas de cobre donde esta curva se encuentra en una región intermedia entre las dos velocidades extremas, lo cual indica que en estos sistemas ya se dio comienzo al proceso de cristalización. Asimismo, en la figura 7.4 se observa que la energía potencial disminuye considerablemente a medida que aumenta N en la región de nano-partículas pequeñas ($N < 1000$) similar a lo obtenido por Erkoc *et. al* para *clusters* de plata [Erkoc 99a] y cobre [Erkoc 99b] con $N < 200$, mientras que, a partir de nano-partículas conformadas por 2000 átomos (aproximadamente 4.4 nm y 3.7 nm para las nano-partículas de plata y cobre, respectivamente) esta cantidad física tiende a converger a un valor determinado independientemente del elemento químico y de la velocidad de enfriamiento. Esta región de convergencia ha sido reportado en otras propiedades físicas tanto para las nano-partículas de plata [Medrano 10a] como de cobre [Torres 08]. En condiciones termodinámicas óptimas (con N al infinito y en la situación de mínima energía global) es esperado que este valor de convergencia sea la energía cohesiva, E_c , del

³Esto se evidencia con el análisis de la curva $E(T)$ para la velocidad de 4 K/ps (curva con $\diamond$ en la figura 7.3) donde la nano-partícula de cobre tiene una disminución de energía más pronunciada que la curva que corresponde a la nano-partícula de plata.

sistema macroscópico

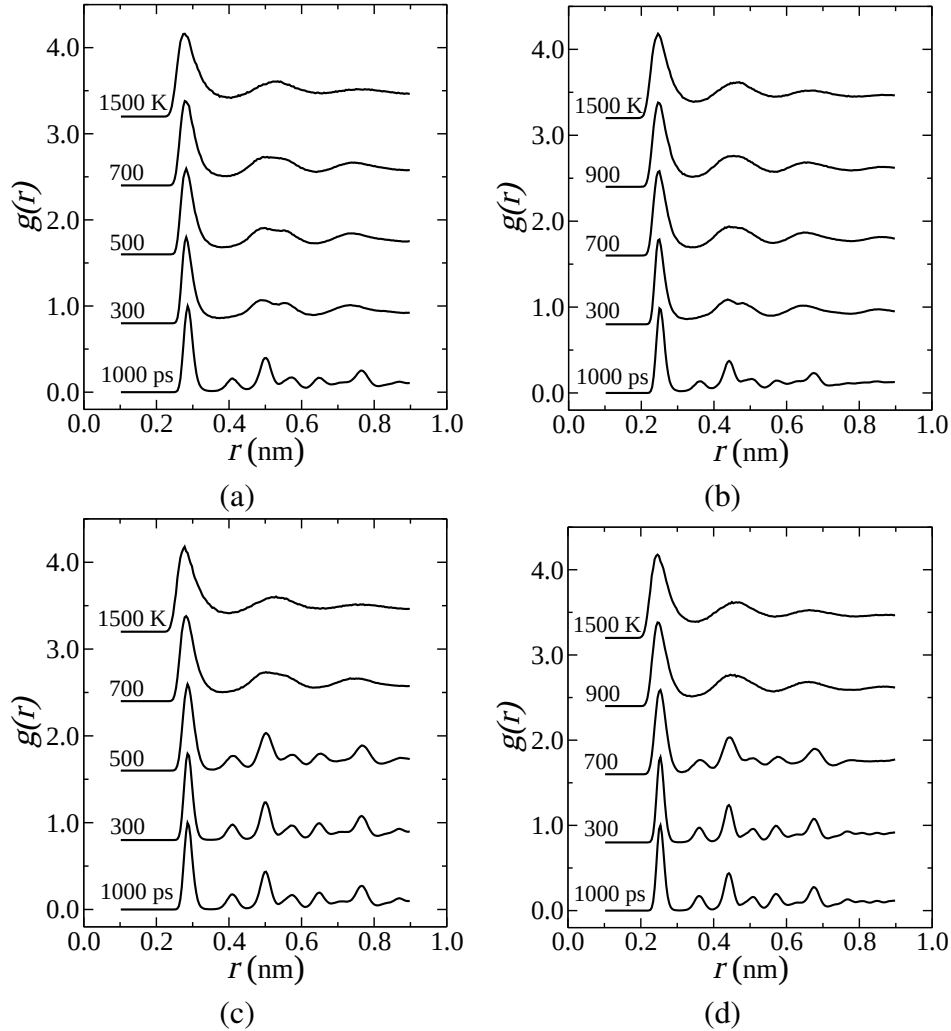


Figura 7.5: Variación de la función de distribución de pares para las nano-partículas de (a,c) plata y (b,d) cobre durante el proceso de enfriamiento a las velocidades de 0.2 K/ps (c,d) y 50.0 K/ps (a,b) y su respectiva relajación a 300 K por 1000 ps.

correspondiente. Es por este motivo, que en las figuras 7.4a y 7.4b se tiene que los valores de la energía potencial para la velocidad de enfriamiento de 0.2 K/ps son los que se acercan más a esta energía límite. Tendencias similares han sido obtenidas en un estudio teórico para nano-partícula de Mo y W [Qi 03].

Del mismo modo que la energía total, se tiene que el parámetro de desorden k influye sobre la función de distribución de pares de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre (véase la figura 7.5). Esto era de esperarse ya que la energía está ampliamente relacionada con el ordenamiento atómico como se pudo observar en los resultados mostrados anteriormente. En la figura

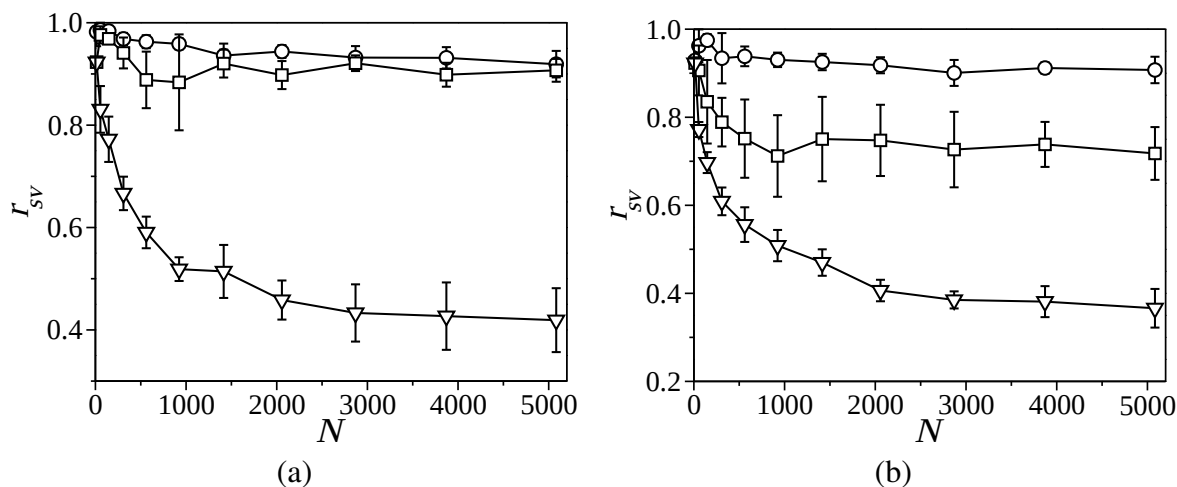


Figura 7.6: Relación superficie-volumen de las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ , 8.0- $\square$ y 50.0- $\circ$ K/ps.

7.5 se tiene que, independientemente del elemento químico por el cual está conformada la nano-partícula, la $g(r)$ no presenta los picos agudos característicos de materiales cristalinos después del proceso de enfriamiento a una velocidad de 50 K/ps (o mayores del rango donde existe k_c), es decir, a esta velocidad se ha obtenido nano-partículas con una estructura atómica desordenada a largo alcance como en los materiales amorfos [Zhao 07, Chen 05]. Sin embargo, estos picos aparecen cuando a estos sistemas se les somete a un proceso de relajación a 300 K por 1000 ps, lo cual está en acuerdo con lo discutido para el caso de la energía total (véase las imágenes insertadas en la figura 7.3). Esto también ha sido reportado por Qi *et. al.* para nano-partículas de plata [Qi 08]. Mientras que después del proceso de enfriamiento a una velocidad de 0.2 K/ps (o menores del rango donde existe k_c) se obtienen funciones de distribución de pares con abundante presencia de picos agudos que comienzan a aparecer a una temperatura menor que la correspondiente al proceso de solidificación para cada elemento químico⁴ (véase las figuras 7.5c y 7.5d). Es más, la posición de estos picos corresponde a los de la $g(r)$ para una estructura cristalina tipo fcc perfecta [Liu 08b], lo cual es esperado debido a que los sólidos de plata y cobre presentan este tipo de estructura [Ashcroft 76]. Además, similar a lo que sucedió con la energía total la $g(r)$ no varía en el proceso de relajación discutido líneas arriba. La influencia de la velocidad de enfriamiento sobre esta función ha sido observada en otros sistemas como nano-partículas de oro [Chen 04, Chen 05] y nano-hilos de oro [Gao 05] y plata [Gao 06].

Estos efectos de la velocidad de enfriamiento sobre el ordenamiento de los átomos que conforman a las nano-partículas traen como consecuencia la variación de la relación superficie-volumen. Para velocidades rápidas ($k > 10$ K/ps), se tiene que independientemente del tamaño y del elemento químico de la nano-partícula los átomos superficiales tienen mayor predominancia, lo cual ocasiona que r_{s-v} sea cercano a 1.0 (véase la figura 7.6). Mientras que para velocidades

⁴Véase el apéndice C.

lentas ($k < 4$ K/ps), estos sistemas presentan dos regiones con características totalmente diferentes: la primera región ($N < 2000$), donde la superficie juega un rol importante⁵ y, la segunda región ($N > 2000$), donde los átomos del interior son los que presentan mayor abundancia; esto se debe a que estas nano-partículas presentan un ordenamiento atómico del tipo de la estructura fcc, la cual presenta 12 átomos como primeros vecinos, como se discutió con la función de distribución de pares. La existencia de estas regiones también ha sido encontrada por Torres *et. al.* en otro conjunto de nano-partículas de cobre [Torres 09]. Adicionalmente a esto, en la figura 7.6 se obtuvo que la velocidad de enfriamiento crítica depende del elemento químico y es mayor para el caso de las nano-partículas de cobre. Este resultado es similar al encontrado con los estudios de la configuración atómica y de la energía potencial discutidos anteriormente.

Para poder conocer exactamente como influye la velocidad de enfriamiento en el ordenamiento atómico de las nano-partículas se estudia la abundancia de índices de pares vecinos. Por ejemplo, para la velocidad de 50 K/ps se tiene que la abundancia de los índices 1421, 1422 y 1551 para las nano-partículas Ag₂₀₅₇ y Cu₂₀₅₇ presentan un comportamiento lineal con la temperatura (véase la figura 7.7) y, es más, al final del proceso de enfriamiento los sistemas no presentan una estructura local que predomine, lo cual indica que las nano-partículas se encuentran estructuralmente desordenadas; es decir, presentan una estructura atómica similar a los materiales amorfos. Este efecto también ha sido reportado por Medrano *et. al.* [Medrano 10a] y Chen *et. al.* [Chen 04] para nano-partículas de plata y oro, respectivamente. Sin embargo, cuando se realiza el proceso de relajación a 300 K por 1000 ps se tiene que la estructura tipo fcc aumenta su abundancia hasta llegar a predominar, con un 60 % sobre las otras estructuras, como era de esperarse ya que este proceso hace disminuir la energía y cristaliza a los sistemas (véase las imágenes insertadas en la figura 7.3) y, además, las correspondientes contrapartes macroscópicas de estos elementos presentan este tipo de red.

Por otro lado, para el caso de la velocidad 0.2 K/ps, de manera similar que en las curvas caloríficas, las curvas $A(T)$ para los índices 1421, 1422 y 1551 muestran que ocurre el fenómeno de solidificación de las nano-partículas de plata y cobre. Esto se evidencia con el salto abrupto en la abundancia de los índices (véase la figura 7.7), en particular del índice 1421, el cual después de esta transición presenta un alto porcentaje de abundancia (64 %) en comparación con los otros índices. Más aún, este porcentaje es casi igual al obtenido después del proceso de relajación en el caso de la velocidad de 50 K/ps. Adicionalmente, se tiene que, similar a los caso de la energía total y de la función de distribución de pares, la abundancia de los índices no se ve alterada por el proceso de relajación en este caso. Esta predominancia a velocidades lentas del índice que corresponde a la estructura tipo fcc también ha sido encontrado en otros sistemas tales como micro-estructuras de plata [Liu 08b] y cobre [Zhao 07], nano-partículas de plata [Lobato 09] y oro [Chen 05] y nano-hilos de cobre [Gao 06]. Asimismo, se ha reportado que $A(\%)$ depende fuertemente del método usado para realizar el proceso de enfriamiento, un ejemplo de ello fue realizado por Zhang *et. al.* [Zhang 10] para la nano-partícula Cu₅₅₅.

⁵Estudios de nano-partículas pequeñas han sido de relevancia actual en lo últimos años [Balan 07, Baletto 03, Koch 07, Lindsay 10].

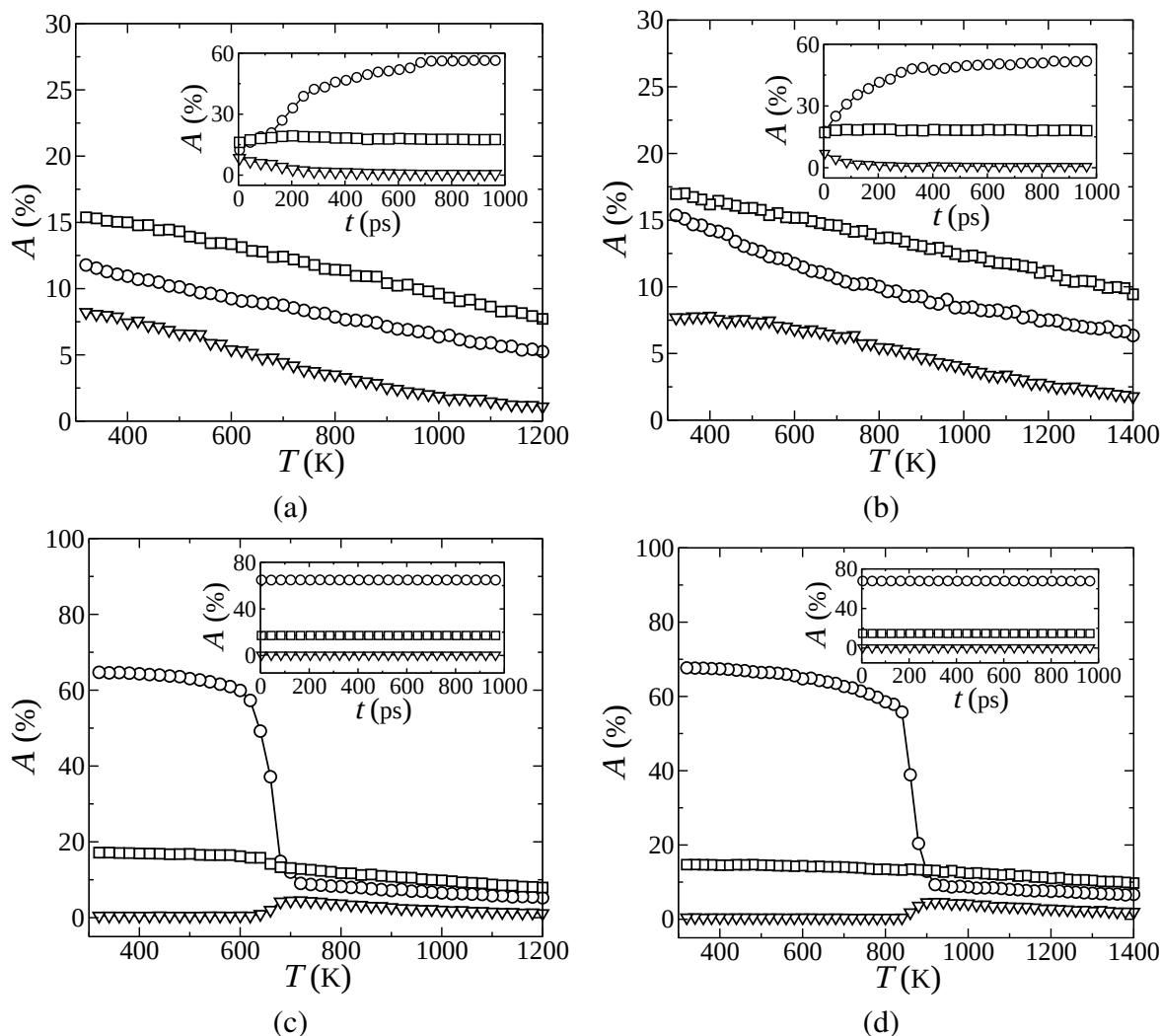


Figura 7.7: Variación de la abundancia de los índices de pares (1421-○, 1422-□ y 1551-▽) para las nano-partículas de (a,c) plata y (b,d) cobre durante el proceso de enfriamiento a las velocidades de 0.2 K/ps (c,d) y 50.0 K/ps (a,b). Además, dentro de estas figuras se muestra la variación de la abundancia de estos índices en el proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

7.1.2. Propiedades electrónicas

Como se ha podido observar en los resultados mostrados anteriormente, la velocidad de enfriamiento altera drásticamente a la estructura atómica de las nano-partículas de plata y cobre. Entonces, es de esperarse que este parámetro de desorden influya de alguna manera a las propiedades electrónicas de estos sistemas ya que como se describió en la sección 4.1 el Hamiltoniano electrónico depende paramétricamente de las posiciones de los átomos. Bajo este preámbulo a continuación se discutirán las cantidades físicas discutidas en el capítulo 4.

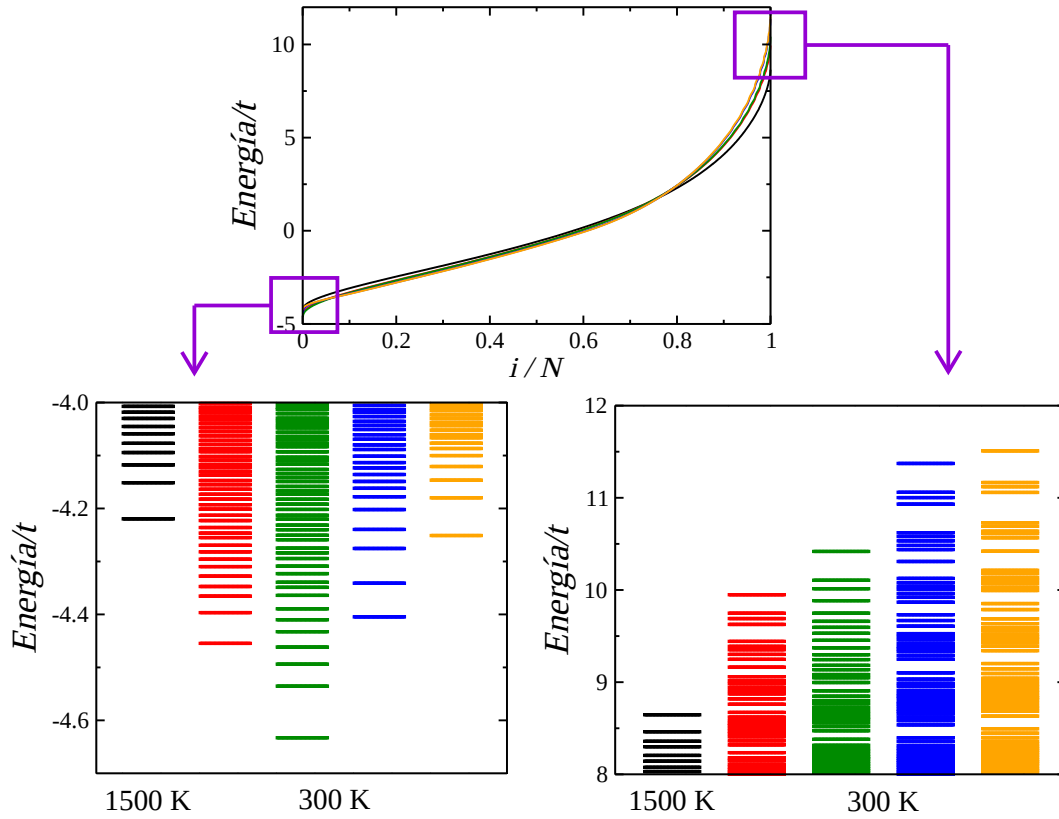


Figura 7.8: Auto-energías de la nano-partícula Ag_{2057} a 300 K luego de ser enfriada a las velocidades de 0.2 (color naranja), 1.0 (color azul), 8.0 (color verde) y 50.0 (color rojo) K/ps. Además, se muestran las auto-energías para el caso donde la nano-partícula se encuentra en estado líquido (1500 K, color negro).

En la figura 7.8 se tiene que la velocidad de enfriamiento produce un reordenamiento de las auto-energías correspondientes a la nano-partícula Ag_{2057} a 300 K, similar a lo que sucede con la estructura atómica interna de este sistema (véase la figura 7.7). Como consecuencia de esto se tiene que el rango de energías permitidas de las nano-partículas varía para cada velocidad. Es más, esta variación se presenta en mayor grado para energías mayores que $8.0t$ (véase las ampliaciones de los extremos del rango de auto-energías). Cabe mencionar que este efecto ha sido notado en los diversos tamaños de nano-partículas tanto de plata como de cobre estudiados en el presente trabajo. Además, también ha sido reportado en otro conjunto de nano-partículas de plata (véase la Ref. [Medrano 10a]).

Esta influencia de k sobre las auto-energías de las nano-partículas de plata y cobre trae como consecuencia la variación de ciertas cantidades físicas como, por ejemplo, la razón de participación (véase la figura 7.9). En esta cantidad se tiene que adicionalmente a la variación del rango de las energías permitidas existe una alteración leve en su magnitud, lo cual conlleva a diferentes comportamientos de los estados electrónicos. A pesar de esto, las nano-partículas mantienen su

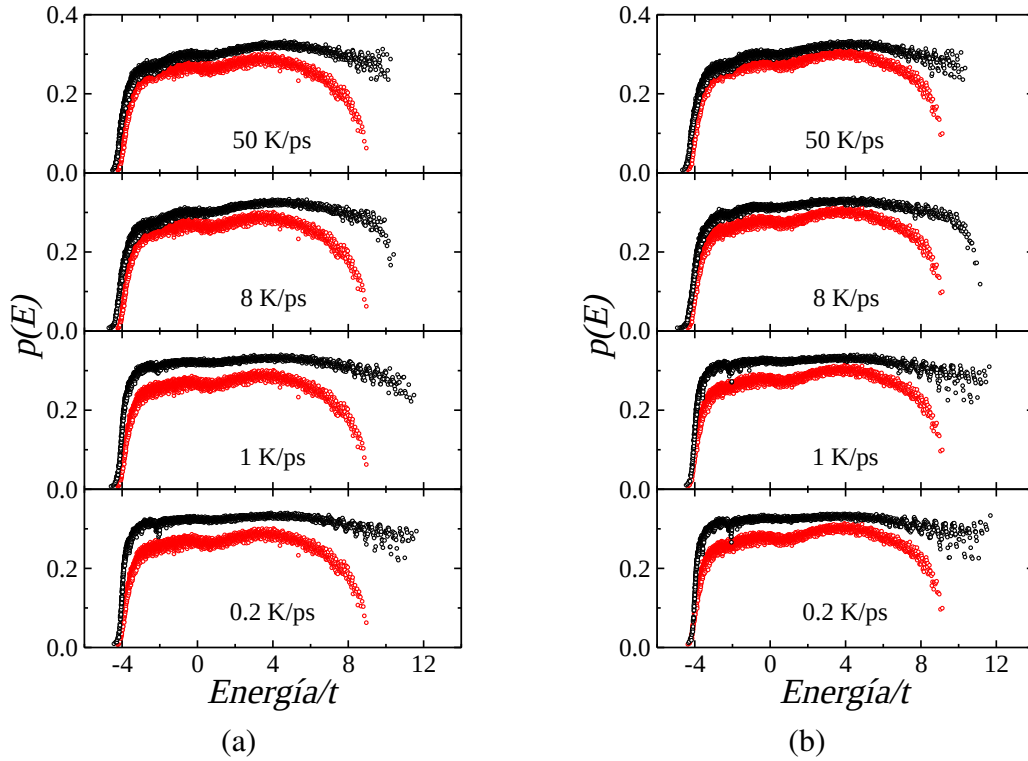


Figura 7.9: Variación de la razón de participación con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas (a) Ag_{2057} y (b) Cu_{2057} a 300 K. Además, se muestran la respectivas $p(E)$ para las nano-partículas en estado líquido (color rojo).

comportamiento electrónico complejo, análogo al de los modelos bi-dimensionales de los cuasi-cristales [Rieth 98], con una coexistencia de estados extendidos y estados cerca a la localización completa (extremo donde se encuentran las energías negativas) [Medrano 10a]. Sin embargo, si se compara las razones de participación de las nano-partículas a 300 K con las correspondientes a las del estado líquido (véase la curva con puntos rojos en la figura 7.9), se puede observar que de manera similar al caso de las auto-energías la mayor influencia de la velocidad de enfriamiento se encuentra en el extremo donde están ubicadas las energías positivas ya que en ese lugar las nano-partículas líquidas presentan estados con una alta preferencia a localizarse debido a que presentan un fuerte desorden estructural como se discutió anteriormente.

Por otro lado, se tiene que el rango de energías en el cual la razón de participación es casi constante aumenta a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye y, para la velocidad de 0.2 K/ps llega a estar en el rango de $\sim [-3.0, 7.0]t$ (véase la figura 7.9). No obstante, mediante el estudio realizado con el valor de λ se encontró que, a pesar de la invariancia de RP, no todas las funciones de onda correspondientes a las energías dentro de este rango presentan comportamientos similares ya que los valores de este parámetro de escalamiento varían en magnitud y, además, presentan diferentes barras de errores (véase la figura 7.10). Es por ello que el rango donde los estados presentan el mismo comportamiento, extendido debido a que $\lambda = 1.0$

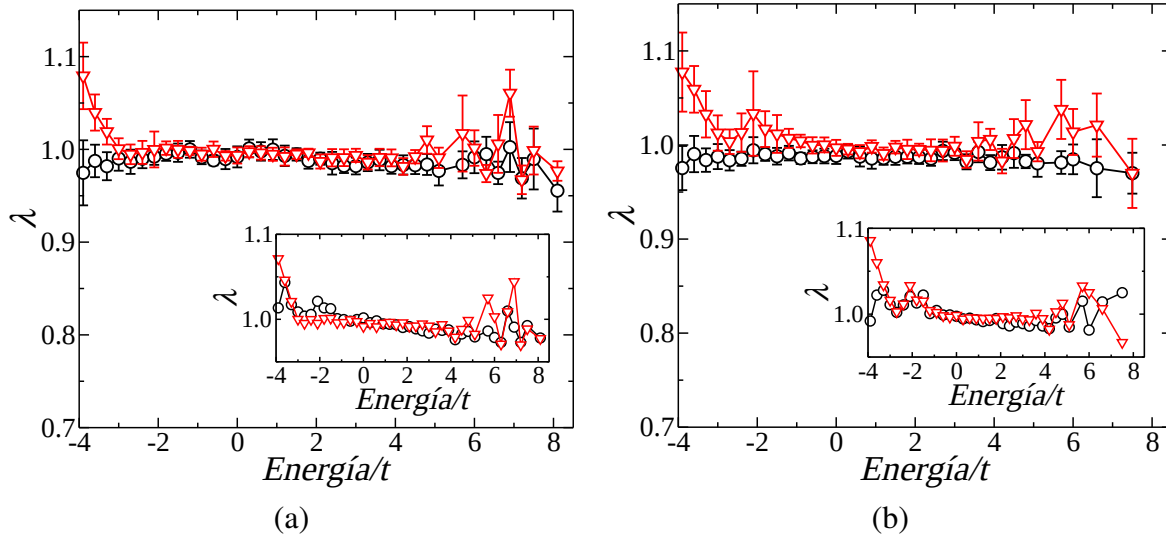


Figura 7.10: Parámetro de escalamiento λ de las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ , y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, dentro de estas figuras se muestran los respectivos valores de λ para las nano-partículas obtenidas después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

[Rieth 98], independientemente del tamaño del sistema y de la velocidad de enfriamiento, se reduce a $\sim [-3.0, 7.0]t$ tanto para las nano-partículas de plata como de cobre⁶. Este comportamiento de la razón de participación sigue manteniéndose aún después de los respectivos procesos de relajación a 300 K por 1000 ps (véase las imágenes insertadas en la figura 7.10). A causa de este carácter extendido de los estados es que las nano-partículas mono-metálicas permiten la conducción eléctrica, de manera similar que sus contrapartes macroscópicas.

Otra consecuencia importante de la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre las auto-energías de las nano-partículas de plata y cobre es la variación de la densidad de estados electrónicos. En la figura 7.11 claramente se pueden distinguir dos casos extremos; el primero, es cuando se realizan procesos de enfriamiento a velocidades lentas ($k < 5$ K/ps) donde como resultado de ello se obtiene que las nano-partículas presentan una *EDOS* semejante a la que corresponde a una red cúbica centrada en las caras (fcc) cuya característica principal es el pico pronunciado cerca a la energía $-3.6t$. Esto era de esperarse ya que cuando se disminuye la velocidad de enfriamiento la estructura tipo fcc es la que comienza a predominar en este conjunto de nano-partículas (véase la sección 7.1.1). El segundo caso extremo es para velocidades altas ($k > 10$ K/ps) donde la densidad de estados de estos sistemas se asemeja a la correspondiente en estado líquido, la cual, a causa de la temperatura, es un lomo continuo con una intensidad máxi-

⁶Una excepción a esto se presenta en los alrededores de la energía $-2.0t$ para las nano-partículas de cobre donde se observa un ligero aumento del valor promedio de λ . Esto se debe al comportamiento anómalo que presenta la razón de participación correspondiente a estas energías en las nano-partículas (véase la figura 7.9b).

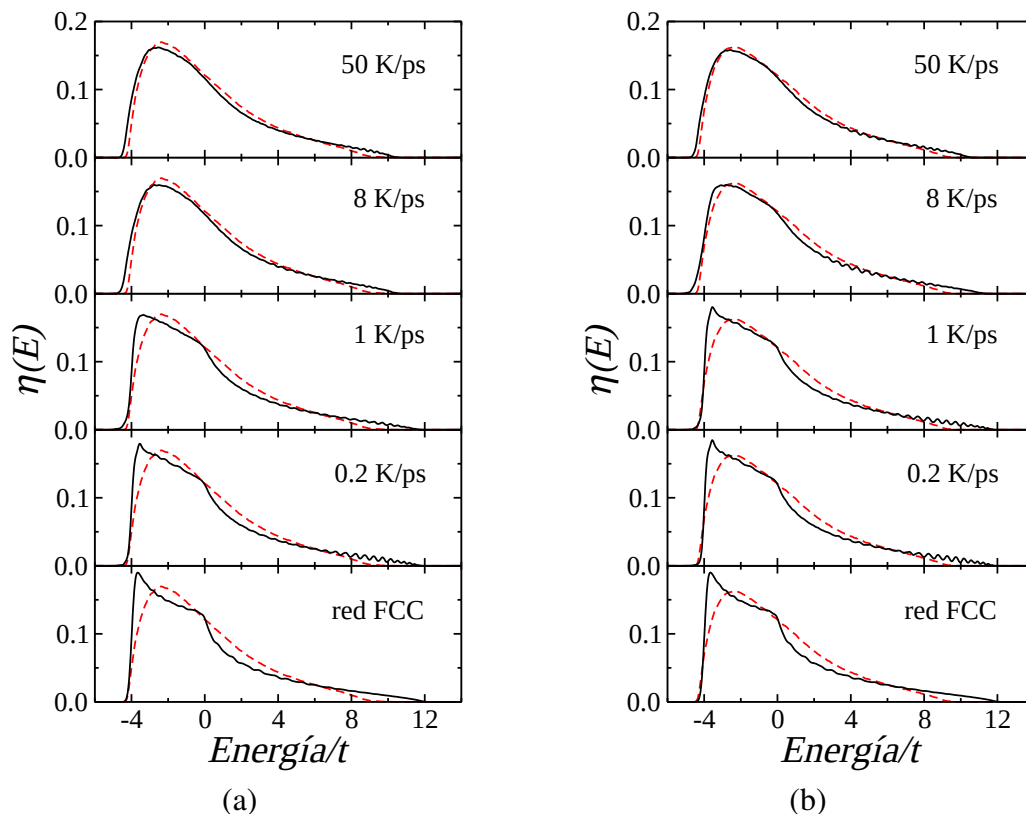


Figura 7.11: Variación de la densidad de estados electrónicos con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} a 300 K. Además, se muestran las respectivas *EDOS* para una estructura fcc de 15000 átomos y para las nano-partículas en estado líquido (líneas cortadas de color rojo).

ma en aproximadamente $E/t = -3.0$ ⁷. Estos casos extremos también han sido observados por Medrano *et. al.* [Medrano 10a] y Lobato *et. al.* [Lobato 09] en nano-partículas de plata. Es más, en el último trabajo mencionado se reporta que para el caso de la nano-partícula Ag_{2869} a 300 K, obtenida a una velocidad 1.56 K/ps, adicionalmente a lo que se ha encontrado en este trabajo se tiene que la densidad de estados parcial que corresponde a los átomos del interior (o átomos *bulk*) contribuye en mayor proporción a la densidad de estados total del sistema. Sin embargo, este no es el caso para las nano-partícula pequeñas, $N < 1000$, donde los átomos superficiales influyen considerablemente en esta cantidad física ya que se presentan en mayor cantidad (véase la figura 7.6).

Estas dependencias del tamaño de la nano-partícula y de la velocidad de enfriamiento sobre la densidad de estados se pueden observar de una manera más clara en la figura 7.12 donde se tiene que independientemente de k las *EDOS* de las nano-partículas pequeñas presentan una alta

⁷Este efecto de la temperatura sobre la densidad de estados electrónicos también ha sido encontrado en un estudio realizado sobre oro macroscópico [Kirchhoff 01].

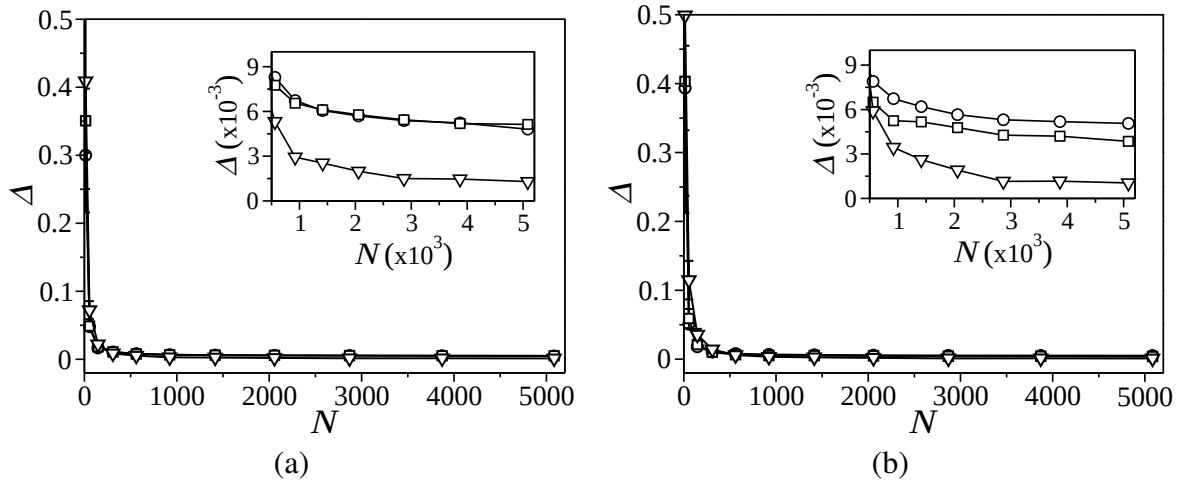


Figura 7.12: Diferencia cuadrática de la densidad de estados electrónicos para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ , 8.0- $\square$ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, se muestra una ampliación de la región donde ocurre la convergencia de este parámetro.

desviación con respecto a la densidad de estados de una red fcc, la cual se debe principalmente de dos factores: i) a la poca cantidad de niveles de energías y ii) a la coexistencia de diversas estructuras locales sin predominancia de una en particular (véase el apéndice C) [Lobato 09]. Lo contrario sucede en el rango de nano-partículas grandes ($N > 2000$) donde la desviación es muy cercana a cero, lo cual se debe principalmente a la existencia de una mayor cantidad de niveles de energías y, es más, se tiene que la curva $\Delta(N)$ para la velocidad lenta se acerca más a cero a diferencia de las otras. Esto es debido a que nano-partículas de plata y cobre de estos tamaños y bajo estas condiciones de enfriamiento presentan mayor abundancia de la estructura fcc como se puede ver en la figura 7.7. Entonces, se tiene que existe un tamaño a partir del cual las nano-partículas presentan un comportamiento electrónico similar al de su contraparte macroscópica (red fcc) cuyo valor independientemente del elemento químico y de k corresponde a las nano-partículas conformadas por 2000 átomos, que es, aproximadamente 3 y 4 nm para las nano-partículas de cobre y plata, respectivamente. Este “umbral” también fue encontrado por Torres *et. al.* [Torres 09] en otro conjunto de nano-partículas de cobre. Además, cabe mencionar que similar a lo que sucede con la energía potencial (véase la figura 7.4) y la relación superficie-volumen (véase la figura 7.6), se tiene que la curva $\Delta(N)$ perteneciente a las nano-partículas de cobre obtenidas a una velocidad de 8 K/ps esta más cerca a la curva que corresponde a la velocidad de 0.2 K/ps en comparación de lo que sucede con las nano-partículas de plata (véase las imágenes insertadas en la figura 7.12), lo cual indica que el proceso de cristalización empezó a una velocidad mayor para estas nano-partículas; es decir, presentan una velocidad de enfriamiento crítica mayor.

Por otro lado, en la figura 7.13 se puede observar que independientemente del elemento químico las distribuciones de separación de niveles electrónicos más cercanos de las nano-partículas

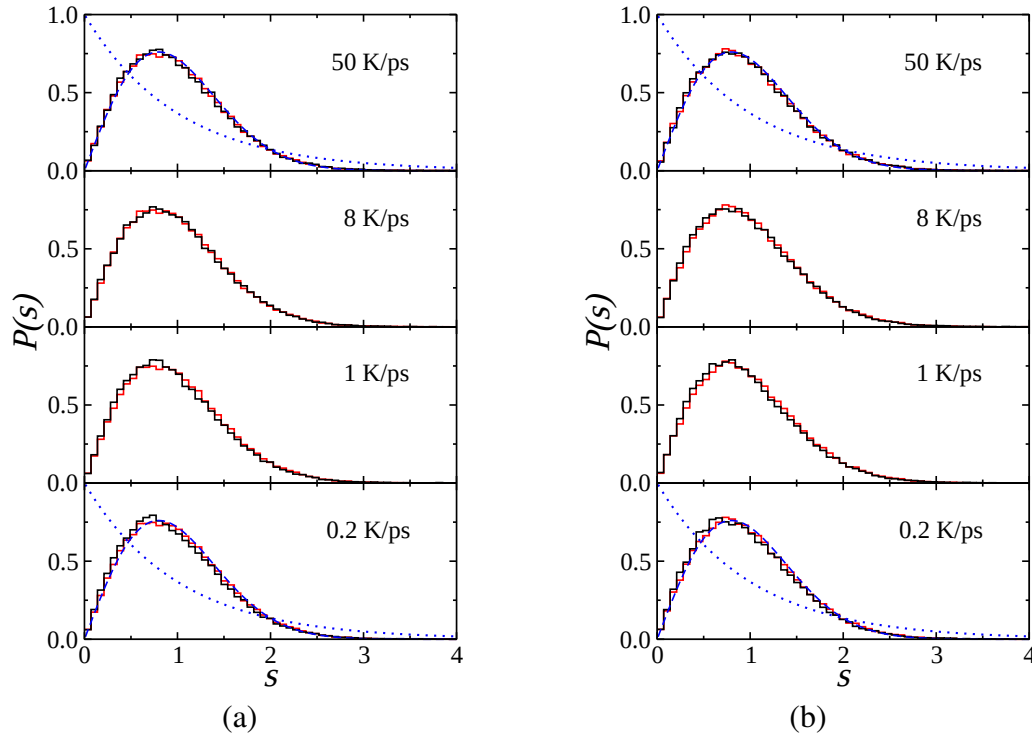


Figura 7.13: Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} a 300 K. Además, se muestran la distribución de Wigner (líneas cortadas), la distribución de Poisson (líneas punteadas) y la distribución de las nano-partículas en estado líquido (histogramas de color rojo).

obtenidas, con una velocidad menor del rango donde se encuentra k_c , están desviadas ligeramente de la distribución de Wigner (línea cortada de color azul en la figura 7.13), mientras que para velocidades mayores de este rango son casi iguales a esta distribución. Es decir, el desorden estructural hace que aumente el carácter metálico en las nano-partículas de plata y cobre, caso contrario de lo que sucedió en el caso del desorden químico donde se observó un cruce al carácter aislante a medida que aumentaba este tipo de desorden (véase la figura 6.5). Este fenómeno, el cual ha sido encontrado en otro conjunto de nano-partículas de plata [Medrano 10a], puede ser ocasionado debido a que en este trabajo solamente se está usando una aproximación a primeros vecinos en el cálculo de las propiedades electrónicas y como los materiales amorfos presentan un orden local entonces es de esperarse que las nano-partículas se encuentren débilmente desordenadas y, por consiguiente, presenten una $P(s)$ más cercana a una distribución de Wigner [Grimm 00]. Este comportamiento también se presenta en las nano-partículas en estado líquido, las cuales presentan una estructura atómica y un comportamiento electrónico semejante a las nano-partículas obtenidas con velocidades altas, como se discutió en el estudio de las funciones de correlación de pares (véase la figura 7.5) y de la densidad de estados electrónicos (véase la figura 7.11).

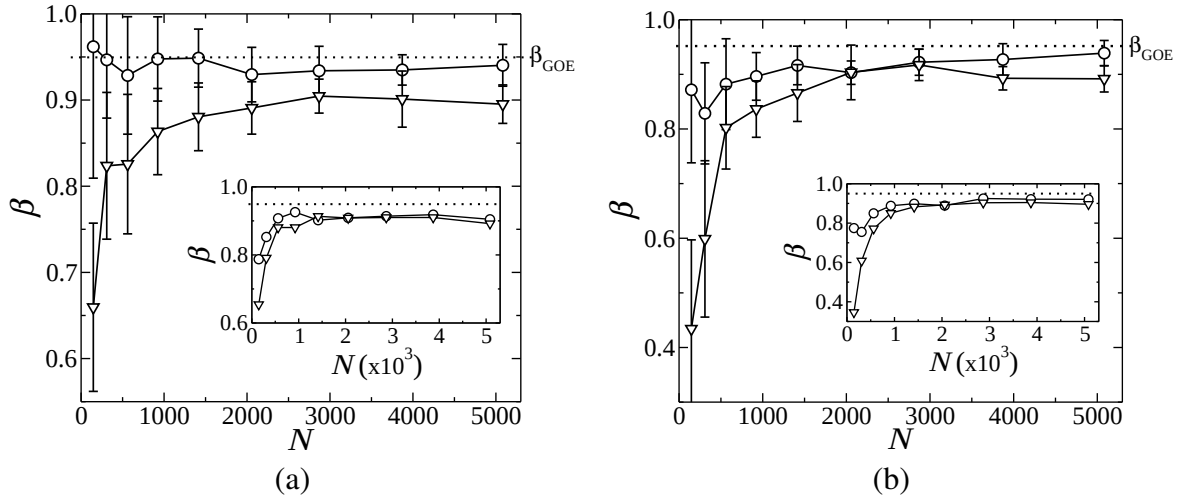


Figura 7.14: Parámetro de Brody para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, dentro de las figuras se muestran los respectivos valores de β para las nano-partículas obtenidas después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

Este análisis realizado específicamente para nano-partículas que contienen 5083 átomos se ha ampliado a todo el conjunto de nano-partículas mediante el estudio del parámetro de Brody (véase la figura 7.14). En las curvas $\beta(N)$ se observa, independientemente de la velocidad de enfriamiento, que este estudio estadístico solo se puede realizar para nano-partículas con $N > 900$ debido a que para tamaños menores la barra de error que presentan sus respectivos β es demasiado grande. Es por ello, que no se puede dar certeza del resultado obtenido para estos casos. Este efecto tiene principalmente dos causas: la primera es por la alta inestabilidad de la estructura atómica que origina una aleatoriedad en la distribución de las auto-energías para cada muestra analizada y, la segunda, es por la poca cantidad de niveles electrónicos que no permite realizar una buena estadística. Lo contrario sucede con las nano-partículas de mayor tamaño ($N > 900$).

Justamente, en este rango donde tiene validez un estudio estadístico se encontró que tanto las nano-partículas mono-metálicas de plata y de cobre, obtenidas en el proceso de enfriamiento a una velocidad de 50 K/ps, presentan parámetros de Brody que están dentro del rango donde se considera a las distribuciones cercanas a una tipo Wigner ($0.5 < \beta < 1.2$) [Meyer 97], es más, estos son más cercanos al esperado para sistemas que pertenecen al Ensamble Gaussiano Ortogonal ($\beta_{GOE} = 0.95$) [Molina 01]. Mientras que para las nano-partículas obtenidas a la velocidad de 0.2 K/ps se tiene que sus parámetros respectivos se desvían ligeramente de este comportamiento (véase la figura 7.14), comprobando lo que se discutió con $P(s)$. No obstante, de manera similar a lo que se obtuvo con el parámetro de escalamiento λ (véase la figura 7.10), en los dos casos se obtienen que las nano-partículas consideradas ($N > 900$) presentan un carácter metálico como sus contrapartes respectivas. Este resultado contradice a lo obtenido en el modelo bidimensional de Anderson estudiado por Batsch *et. al.* donde obtuvieron que a medida que

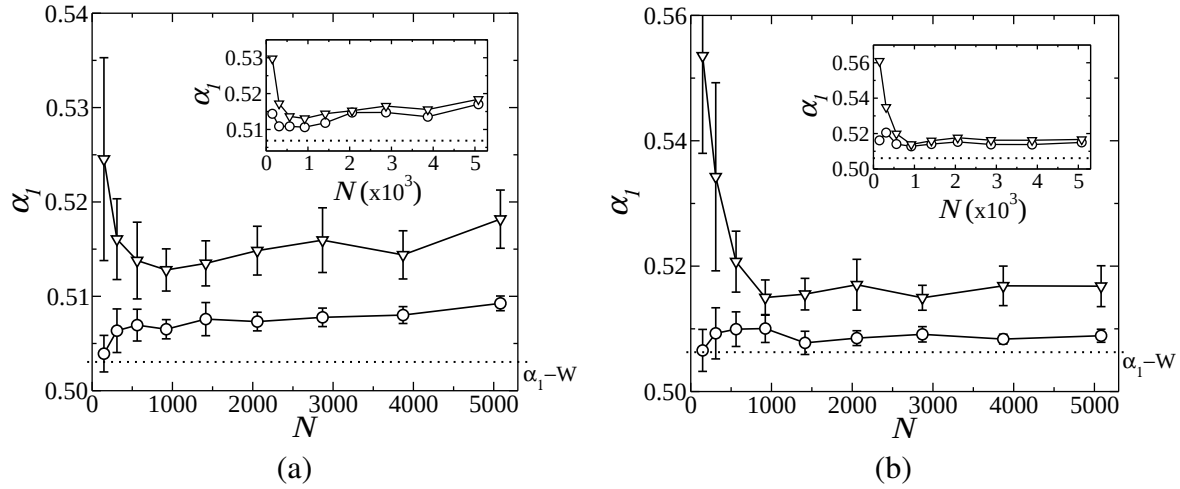


Figura 7.15: Parámetro de escalamiento α_1 para la nano-partícula de (a) plata y (b) cobre a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, dentro de las figuras se muestran los respectivos valores de α_1 para las nano-partículas obtenidas después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

aumenta el tamaño del sistema la distribución de separación de niveles electrónicos se acerca a una tipo Poisson [Batsch 95]. Adicionalmente, se tiene que si a estos sistemas se les somete al proceso de relajación descrito anteriormente, la curva $\beta(N)$ para la velocidad más alta adquiere el comportamiento de la curva correspondiente a 0.2 K/ps (véase las imágenes insertadas dentro de la figura 7.14), como es de esperarse ya que este proceso hace que las nano-partículas, para un tamaño específico, presenten estructuras atómicas casi iguales sin importar la velocidad con las cuales han sido enfriadas (véase la figura 7.7) [Medrano 10a].

En el caso del parámetro α_1 , que está relacionado con la integral de la distribución de separación de niveles electrónicos, también se tienen nano-partículas cuyos tamaños no permiten realizar el estudio de este estadístico (debido a las razones que se explicaron anteriormente), $N < 900$, de manera similar al parámetro de Brody. Las nano-partículas de plata y cobre obtenidas a una velocidad de enfriamiento de 0.2 K/ps (con mayor abundancia de estructura fcc) presentan un valor de este parámetro cercano al correspondiente a una distribución de Wigner ($\alpha_{1-W} = 0.507$) [Hofstetter 94], el cual a medida que aumenta la velocidad; es decir, se incrementa el desorden estructural, tiende a acercarse más a este valor extremo (véase la figura 7.15). En consecuencia, las nano-partículas adquieren un mayor carácter metálico haciendo más fácil la conducción electrónica. Además, cuando a estos sistemas se les somete al proceso de relajación a 300 K, la curva $\alpha_1(N)$ para la velocidad de 50 K/ps es caso igual a la curva que corresponde a la velocidad de 0.2 K/ps donde todas las nano-partícula consideradas en este estudio estadístico presentan un valor de $\alpha_1 = 0.517$ (véase las imágenes insertadas dentro de la figura 7.15), cuya magnitud es cercana al valor obtenido para una red cúbica simple pero lejana del correspondiente valor para una distribución de Poisson ($\alpha_1 = 0.569$) [Hofstetter 94].

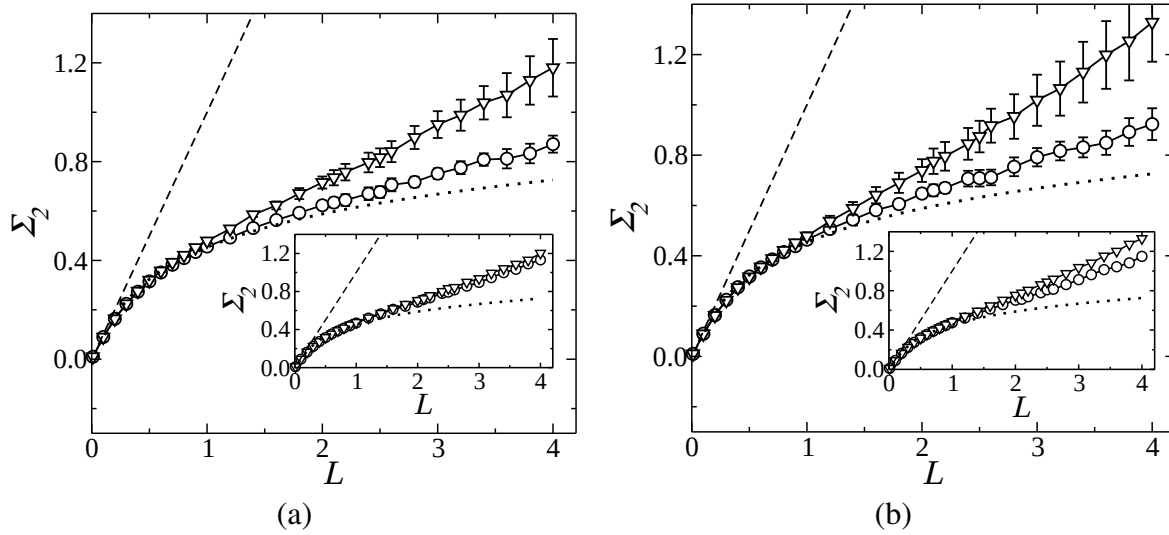


Figura 7.16: Varianza de niveles para las nano-partículas (a) Ag_{5083} y (b) Cu_{5083} a 300 K luego de ser enfriadas a las velocidades de 0.2- ∇ y 50.0- $\circ$ K/ps. Además, se muestran las curvas $\Sigma_2(L)$ para el Ensamble de Poisson (líneas cortadas) y Ensamble Gaussiano Ortogonal (líneas punteadas). Asimismo, dentro de las figuras se encuentran $\Sigma_2(L)$ para las nano-partículas obtenidas después del proceso de relajación a 300 K por 1000 ps.

Estos comportamientos electrónicos obtenidos en el estudio de los parámetros estadísticos β y α_1 , también son observados en la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la varianza de niveles electrónicos, Σ_2 (véase la figura 7.16). Adicionalmente a esto se obtiene que para $L < 0.5$, independientemente del elemento químico y de la velocidad de enfriamiento, la magnitud de este estadístico es casi igual. Es decir, existe un orden local de los niveles de energías que no se ve afectado por el desorden estructural, lo cual se debe principalmente a la aproximación de primeros vecinos que se está usando en el presente trabajo (véase la sección 4.1). Un resultado similar ha sido encontrado en el estudio de la varianza de niveles por sectores del espectro de energías de un modelo bidimensional del cuasicristal [Schreiber 99a].

7.2. Determinación de la velocidad de enfriamiento crítica

En el estudio de la influencia del desorden estructural sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de las nano-partículas mono-metálica de plata y cobre, presentado en la sección anterior, se determinó que las velocidades de enfriamiento críticas para estos sistemas están ubicadas dentro del rango [5.0;10.0] K/ps. Es más, también se verificó que esta velocidad crítica es mayor para el caso de las nano-partículas de cobre. Sin embargo, no se pudo encontrar sus magnitudes exactas.

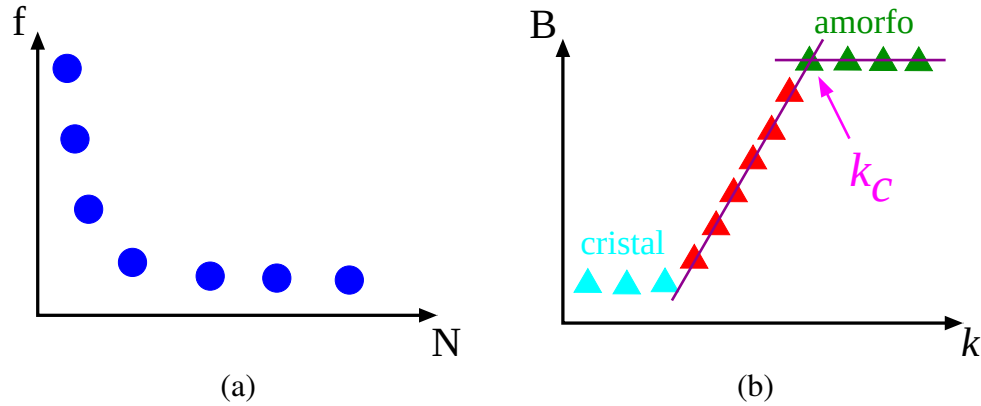


Figura 7.17: Representación esquemática de los pasos a seguir para aplicar el método alternativo. (a) Variación de la cantidad física f con el número de átomos que conforman al sistema a una temperatura y velocidad k_i específica. (b) Ploteo log-normal de la variación de los coeficientes de ajuste B con la velocidad de enfriamiento.

Como se mencionó en la sección 3.1.2, el método estándar para determinar k_c es mediante los diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT). Estos diagramas han sido obtenidos para diversos sistemas macroscópicos (fase *bulk*) [Li 96, Zhao 07], más no para sistemas cuasi-cero-dimensionales como son consideradas las nano-partículas. En el desarrollo del presente trabajo se realizaron varias pruebas para realizar los diagramas TTT en este conjunto de nano-partículas, pero al final de los procesos no se obtuvieron buenos resultados. Por ello, se desarrolló un método alternativo para la determinación de k_c donde interviene el cálculo de la variación de ciertas cantidades físicas con el tamaño (estas han sido discutidas en el presente capítulo) y el ajuste de estas curvas a determinadas funciones. A continuación se muestra el procedimiento para el desarrollo de este método alternativo:

1. Calcular la variación de una cantidad física, f , con el número de átomos, N , que conforman la nano-partícula para una determinada velocidad de enfriamiento, k_i , y temperatura⁸ (véase la figura 7.17a).
2. Ajustar la curva $f_i(N)$ con algunas de las siguientes funciones de ley de potencia⁹:

$$f_i = A * N^B \quad (7.1)$$

o

$$f_i = f_{i,0} + A' * N^{B'}, \quad (7.2)$$

siendo A , B , $f_{i,0}$, A' y B' los coeficientes de ajuste (números reales).

⁸En el presente trabajo solo se consideró la temperatura de 300 K.

⁹Se escogió estos tipos de funciones debido a que esta forma funcional cumple con la simetría de escala, como se discutió en la sección 5.2.

3. Realizar el paso 1 y 2 para todas las velocidades de enfriamiento $\{k_i\}$ consideradas en el estudio. Es importante utilizar velocidades que hagan variar al sistema de poseer una estructura completamente amorfa a una cristalina. Esto se hace con el fin de observar el efecto de la velocidad de enfriamiento.
4. Una vez realizado el ajuste con una de las funciones de ley de potencia, se procede a graficar la variación de los coeficientes de ajuste con la velocidad de enfriamiento. Esta gráfica debe de estar en un ploteo log-normal para determinar tres regiones bien marcadas: la primera corresponde a las nano-partículas con estructura completamente amorfa o desordenada, la segunda, es la zona de transición donde un sistema con estructura amorfa pasa a tener una estructura cristalina y la última región pertenece a los sistemas con una estructura netamente cristalina (véase la figura 7.17b).
5. Luego se tiene que encontrar el punto de intersección entre las dos primeras regiones ya que justamente ese punto corresponde a la velocidad de enfriamiento crítica¹⁰, k_c (véase la figura 7.17b).
6. Repetir los pasos 1 al 5 para todas las cantidades físicas consideradas en el estudio.

En el presente trabajo se aplicará este método alternativo a cuatro cantidades físicas (radio de la nano-partícula, energía potencial, relación superficie-volumen y diferencia cuadrática de la EDOS), las cuales ya han sido discutidas en la sección anterior. Por este motivo, se dará más énfasis al estudio de la influencia de k sobre los coeficientes de ajuste.

Radio de la nano-partícula

La variación de las curvas $R_N(N)$ con la velocidad de enfriamiento tanto para las nano-partículas de plata como de cobre fue discutida en la sección 7.1.1 (véase la figura 7.2), obteniéndose principalmente que estas nano-partículas presentan una tendencia semejante al caso de la esfericidad ideal (revisar sec. 3.3.2) salvo algunas diferencias. Es por esto que para realizar el ajuste de estas curvas se usará la siguiente función de ley de potencia

$$R_N = A_1 * N^{B_1}$$

donde A_1 y B_1 están relacionados con el radio atómico del material y la forma geométrica de la configuración atómica, respectivamente (véase la ecuación 3.21) [Torres 09].

Con los resultados de estos coeficientes de ajuste no se puede diferenciar las tres regiones que se explicaron anteriormente debido al alto error en los valores (véase la figura 7.18). Es decir, esta cantidad física no es útil para determinar k_c . A pesar de esto, se tiene que cuando disminuye la velocidad de enfriamiento el radio atómico promedio (coeficiente A_1) de los elementos que conforman las nano-partículas tiende a disminuir y, para la velocidad de 0.2 K/ps, se obtienen los siguientes valores: 1.69 Å y 1.48 Å para los átomos de plata y cobre, respectivamente. Estos valores son mayores a los correspondientes para sus contrapartes macroscópicas (1.44 Å y 1.28 Å),

¹⁰Esta deducción es por la definición de la velocidad de enfriamiento crítica (véase la sección 3.1.2).

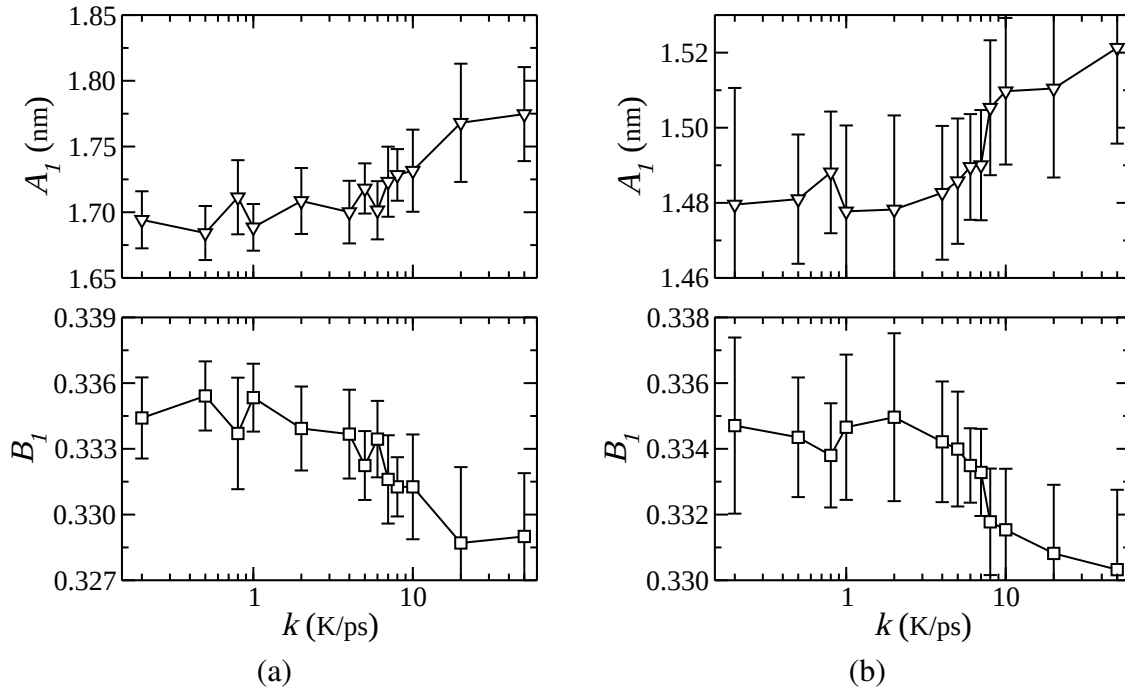


Figura 7.18: Variación de los coeficientes de ajuste de las curvas $R_N(N)$ con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre.

lo cual indica que estas nano-partículas han sufrido una inflación en su configuración estructural. Un caso contrario a este fue reportado por Torres *et. al.* [Torres 09]. Ellos encontraron que las nano-partículas de cobre, obtenidas mediante un proceso diferente, estaban comprimidas debido a que presentaban un radio atómico igual a 1.215 Å.

Adicionalmente, en la figura 7.18 se tiene que independientemente de la velocidad de enfriamiento y del elemento químico las nano-partículas mono-metálicas presentan un coeficiente B_1 cercano a $1/3 \sim 0,333$, el cual corresponde a una geometría esférica ideal. Es más, los valores promedios para las nano-partículas de plata y cobre con mayor porcentaje de estructura cristalina son 0.335 y 0.334, respectivamente. Estos valores son más cercanos al caso de esfericidad ideal que el obtenido en el trabajo de nano-partículas de cobre mencionado líneas arriba, cuyo valor fue 0.3444 [Torres 09]. Esta diferencia de resultados, como era de esperarse, es a causa del método de preparación utilizado para obtener las nano-partículas¹¹.

¹¹En la sección 2.3.1 se discutió que las propiedades estructurales de las nano-partículas dependen del mecanismo por el cual han sido obtenidas.

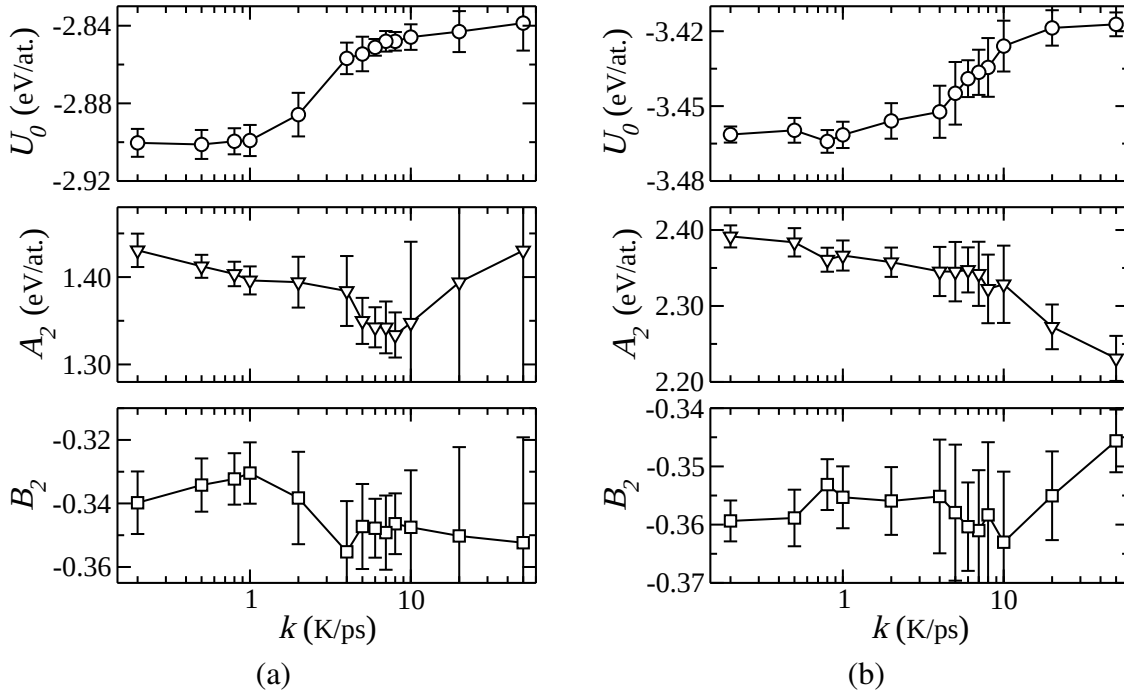


Figura 7.19: Variación de los coeficientes de ajuste de las curvas $U(N)$ con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre.

Energía potencial

En el caso de esta cantidad física se plantea que la función que representa mejor el comportamiento de $U(N)$ para las diferentes velocidades de enfriamiento es la ecuación 7.2¹², que toma la siguiente forma:

$$U = U_0 + A_2 * N^{B_2} \quad (7.3)$$

donde U_0 es el valor de la asíntota horizontal (cuya magnitud representaría el negativo de la energía cohesiva para las nano-partículas mono-metálicas), A_2 y B_2 son coeficientes que están relacionados con la simetría externa de la nano-partícula. Este tipo de función también ha sido utilizada para el estudio de la energía potencial de nano-partículas metálicas de Mo y W [Qi 03].

A diferencia del análisis hecho sobre el radio de las nano-partículas, al menos en un coeficiente de ajuste de las curvas de energías potencial, el cual es U_0 , se observan las tres regiones para determinar la velocidad de enfriamiento crítica mediante el método alternativo discutido anteriormente (véase la figura 7.19). Por consiguiente, al realizar la intersección de la primera y segunda región se encuentra que las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre tienen k_c iguales a 6.15 K/ps y 9.1 K/ps, respectivamente. La magnitud de estos valores está dentro del rango de las velocidades críticas para metales puros [Zhao 07] y del rango que se planteó en el

¹²Esto se debe a que la energía potencial presenta un valor al cual converge a medida que aumenta el tamaño de la nano-partícula (véase la figura 7.4).

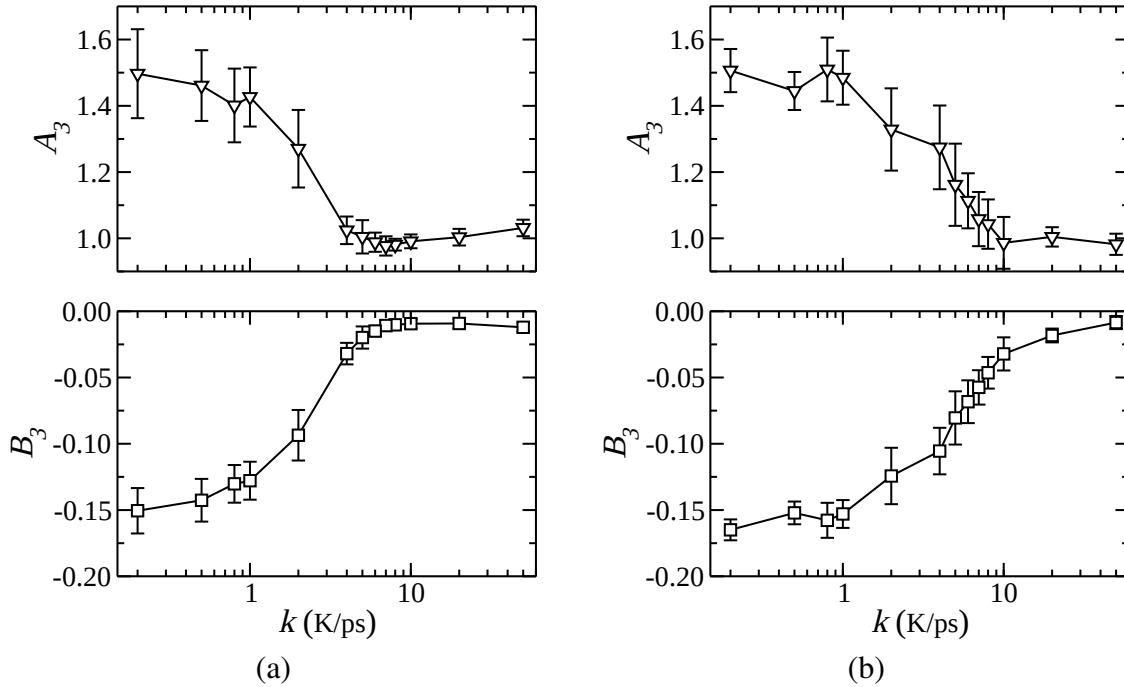


Figura 7.20: Variación de los coeficientes de ajuste de las curvas $r_{sv}(N)$ con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre.

estudio realizado en la sección anterior. Asimismo, se tiene que estos valores difieren ligeramente de los obtenidos por Zhao *et. al.* [Zhao 07] y por Liu *et. al.* [Liu 08b] para micro-estructuras de cobre (7 K/ps) y plata (5 K/ps), correspondientemente. Lo cual indica que esta variación es una consecuencia del efecto de tamaño finito de las nano-partículas.

Por otro lado, en la tercera región del coeficiente U_0 ($k < 1.0$ K/ps) se tiene que el conjunto de nano-partículas de plata y cobre toman los siguientes valores: -2.90 y -3.46 eV/átomo, respectivamente (véase la figura 7.19). Es decir, las nano-partículas obtenidas a estas velocidades tienden a presentar, a medida que aumentan su tamaño, una energía cohesiva semejante al negativo de su contraparte macroscópica (véase la figura 7.4). Esto era de esperarse ya que a mayor tamaño y a menor velocidad de enfriamiento las nano-partículas presentan mayor estructura tipo fcc. Es más, basándonos en el modelo planteado por Qi *et. al.* [Qi 03] y en la discusión sobre la esfericidad ideal realizada en la sección 3.3.2 se tiene que las nano-partículas de cobre se alejan más de la situación ideal ($B_2 = 1/3 \sim 0.33\bar{3}$) en comparación de las nano-partículas de plata, ya que presentan un valor de B_2 igual a -0.36 (véase la figura 7.19).

Relación superficie-volumen

En la figura 7.6 se puede observar que la velocidad de enfriamiento y el tamaño de la nano-partícula influyen drásticamente en la magnitud de la relación superficie-volumen y, es más, para algunos casos las curvas $r_{sv}(N)$ presentan un comportamiento tipo ley de potencia. Es por ello

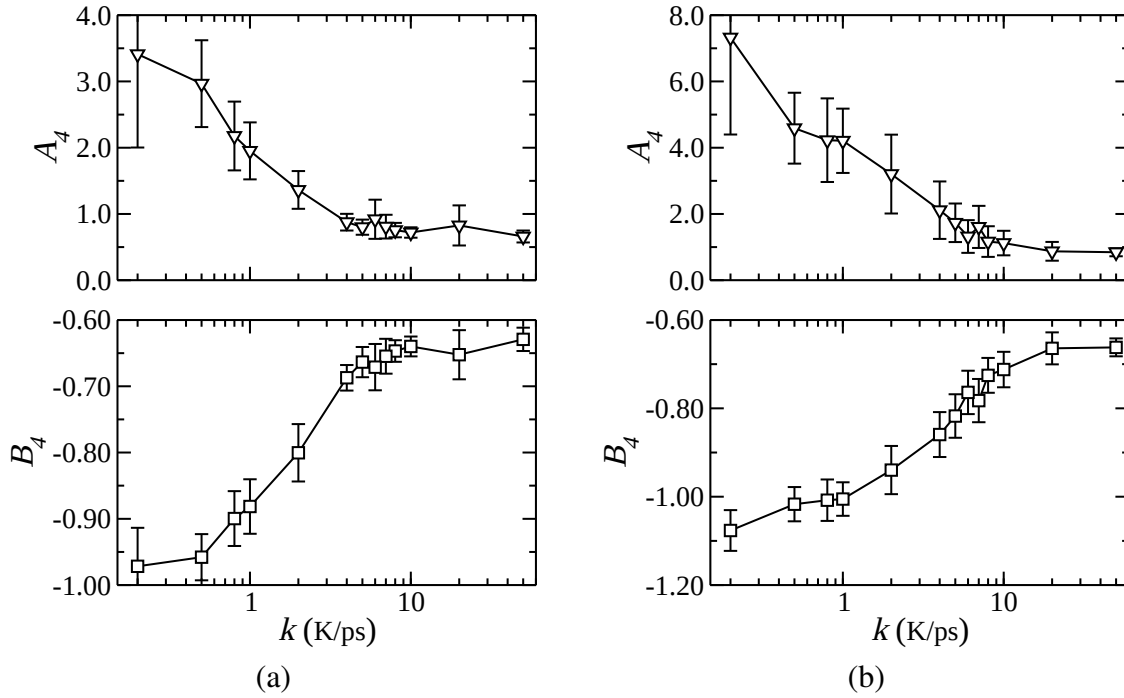


Figura 7.21: Variación de los coeficientes de ajuste de las curvas $\Delta(N)$ con la velocidad de enfriamiento para las nano-partículas de (a) plata y (b) cobre.

que se decidió hacer el ajuste de estas curvas con la siguiente función

$$r_{sv} = A_3 * N^{B_3},$$

siendo A_3 y B_3 las variables de ajuste (números reales).

Los resultados de los ajustes realizados muestran que en la variación de los dos coeficientes se pueden observar las tres regiones necesarias para el cálculo de k_c , sin embargo, estas son más notorias en el caso del exponente B_3 (véase la figura 7.20). Luego, al realizar la intersección de las dos primeras regiones se encuentra que los valores de las velocidades de enfriamiento críticas para las nano-partículas de plata y cobre son 5.33 K/ps y 8.75 K/ps, respectivamente. Estos valores son ligeramente menores de los obtenidos en el estudio de la energías potencial y, en consecuencia, son más cercanos a los correspondientes valores de la fase microscópica de estos elementos [Liu 08b, Zhao 07]. Este hecho indica que algunas cantidades físicas son influenciadas en mayor proporción por la velocidad de enfriamiento, lo cual altera de manera indirecta al valor exacto de k_c .

Por otra parte, se tiene que para velocidades altas los coeficientes A_3 y B_3 son cercanos a cero y a uno, es decir, en estos casos la superficie tiene una mayor influencia sobre las propiedades físicas (revisar sección 7.1). Mientras que todo lo contrario sucede con las nano-partículas obtenidas con velocidades lentas y de mayor tamaño ($N > 2000$).

Diferencia cuadrática de la *EDOS*

Al aplicar este método alternativo a una cantidad física que se utilizó para estudiar las propiedades electrónicas de las nano-partículas mono-metálicas (véase la sección 7.1.2). El comportamiento de las curvas $\Delta(N)$ es similar al caso de la relación superficie-volumen (véase la figura 7.12), entonces, para realizar el ajuste de estas curvas se usa la siguiente función

$$\Delta = A_4 * N^{B_4}$$

siendo A_4 y B_4 las variables de ajuste (números reales).

Si se observan los resultados de estos ajustes (véase la figura 7.21), se tiene que en los dos coeficientes existen las tres regiones mencionadas anteriormente. No obstante, de manera similar que r_{sv} solo se analiza la variación del exponente B_4 , el cual es más sensible que el coeficiente A_4 al cambio producido por k . La intersección de las dos primeras regiones para este coeficiente dan como resultado la velocidad de enfriamiento crítica de las nano-partículas de plata y cobre; es decir, 5.44 K/ps y 8.51 K/ps, respectivamente. Estos valores son cercanos a los obtenidos con las otras cantidades físicas y, además, son comparables con los valores reportados por Liu *et al.* [Liu 08b] y Zhao *et al.* [Zhao 07] para micro-estructuras de plata y cobre, respectivamente. Asimismo, la magnitud de los coeficientes indica que cuando se disminuye la velocidad de enfriamiento y aumenta el tamaño de la nano-partículas la caída del valor de Δ cada vez es más rápida, tal y como se puede observar en la figura 7.12.

7.3. Resumen del capítulo

Los resultados más resaltantes de este capítulo son:

- En la región de nano-partículas grandes ($N > 2000$) se tiene que la estructura atómica de estos sistemas varía significante con la velocidad de enfriamiento, obteniéndose nano-partículas con estructura tipo fcc predominante para velocidades lentas ($k < 1.0$ K/ps), y con estructura tipo amorfa para velocidades rápidas ($k > 10.0$ K/ps). Mientras que en la región de nano-partículas pequeñas ($N > 600$), independientemente de la velocidad de enfriamiento, existe una coexistencia de estructuras tanto cristalinas como amorfas.
- Las cantidades físicas usadas para estudiar las propiedades electrónicas de las nano-partículas de plata y cobre muestran que las nano-partículas con $N > 900$ obtenidas a velocidades lentas presentan un carácter metálico, el cual se incrementa a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento. Por otro lado, para el caso de las nano-partícula con $N < 900$ se tiene que sus propiedades electrónicas difieren considerablemente de su contraparte macroscópica.

- Mediante el uso del método alternativo, planteado en este trabajo, para el cálculo de la velocidad de enfriamiento crítica se encontraron los siguientes resultados:

Cantidad física	k_c -Ag (K/ps)	k_c -Cu (K/ps)
Energía potencial	6.15	9.1
Relación superficie-volumen	5.33	8.75
Densidad de estados electrónicos	5.44	8.51
Valor promedio	5.6 ± 0.8	8.8 ± 0.5

Estos valores promedios son ligeramente diferentes a los reportados por Liu *et. al.* [Liu 08b] y Zhao *et. al.* [Zhao 07] para micro-estructuras de plata (5 K/ps) y cobre (7 K/ps), respectivamente.

Capítulo 8

Conclusiones y perspectivas

8.1. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la influencia de dos tipos de desorden (químico y estructural) sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre con un número de átomos constituyentes especiales (números mágicos icosaedrales) que varían de 13 a 5083 átomos. El resultado principal de este trabajo es la existencia de la transición de Anderson (o transición metal-aislante), inducida por el desorden químico, en los sistemas cuasi-cero-dimensionales, como son consideradas las nano-partículas.

Este resultado fue producto de la aplicación de la teoría estadística de niveles para el estudio del comportamiento de las propiedades electrónicas de estos sistemas en diferentes situaciones. Las tres propiedades estadísticas (la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, el parámetro de escalamiento α_1 y la varianza de niveles Σ_2) que se analizaron muestran que para grados de desorden débiles, $W/t < 12.0$, las nano-partículas, independientemente del elemento químico, presentan un carácter metálico (Ensamble Gaussiano Ortogonal), el cual se pierde a medida que aumenta W/t , hasta obtener un carácter aislante (Ensamble de Poisson) para grados de desorden grandes ($W/t > 40.0$), como es de esperarse en sistemas débil- y fuertemente desordenados, respectivamente.

Por otro lado, cuando se introduce conceptos de la teoría de escalamiento al estudio de estos estadísticos se logra determinar el grado de desorden crítico, W_c , para las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre, cuyos valores promedios (en unidades de t) son 22.0 ± 3.46 y 22.3 ± 5.57 , respectivamente. Por consiguiente, con estos resultados se comprueba que la transición metal-aislante no sólo se produce en sistemas tri-dimensionales sino también en sistemas cuasi-cero-dimensionales como se mencionó anteriormente. Es más, mediante un análisis comparativo con trabajos donde reportan otros valores de W_c para diferentes sistemas tri-dimensionales (red cúbica simple y red cuasiperiódica de Amman-Kramer) se encuentra que este parámetro crítico depende de la estructura atómica del sistema bajo estudio.

Por el contrario, mediante el uso de la velocidad de enfriamiento como un parámetro de desorden estructural, se obtiene que el aumento de la velocidad afecta considerablemente la morfología, energía y el orden estructural de las nano-partículas mono-metálicas produciendo una transición cristal-amorfo (teniendo en cuenta el tamaño finito de estos sistemas). Mientras que, a pesar de que las propiedades electrónicas dependen del ordenamiento estructural de los átomos dentro de las nano-partículas, éstas solo fueron influenciadas ligeramente por este parámetro. En consecuencia, la intensidad de este desorden no es tan fuerte como para producir una transición metal-aislante. Sin embargo, el desorden estructural hace que las nano-partículas con estructura amorfa tengan un carácter metálico mayor que las nano-partículas con estructura cristalina. Esto es de esperarse ya que los sistemas débilmente desordenados se acercan más a un comportamiento tipo distribución de Wigner (GOE).

Adicionalmente a esto, se ha implementado un método alternativo (original) al usado de manera estándar (diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación) para el cálculo de la velocidad de enfriamiento crítica, k_c , el cual se aplicó al conjunto de nano-partículas mono-metálicas estudiadas en el presente trabajo. Como se mostró en el capítulo 7, este método está basado en el comportamiento de los coeficientes de ajuste de las curvas de variación de una cantidad física con el tamaño del sistema, para cada velocidad de enfriamiento. Los resultados indican que las velocidades críticas que se obtienen para las nano-partículas de plata y cobre son 5.64 ± 0.77 K/ps y 8.79 ± 0.51 K/ps, respectivamente, las cuales son valores cercanos a los reportados en la literatura para micro-estructuras de estos mismos elementos químicos. A primera instancia se puede decir que esta diferencia se debe al efecto del tamaño de las nano-partículas, sin embargo, aún queda por comprobar esta suposición.

8.2. Perspectivas

A continuación se discutirán algunas ideas que han surgido durante del desarrollo del presente trabajo, las cuales pueden ser utilizadas como base para trabajos futuros.

Puesto que en el modelo tri-dimensional de Anderson se encontró que el grado de desorden crítico W_c depende del tipo de distribución del desorden químico (por ejemplo, uniforme, gaussiana o lorentziana) [Slevin 01], entonces, es de esperarse que en el caso de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre ocurra un hecho similar. En este sentido, con el fin de fortalecer y tener un mejor entendimiento sobre la idea de una transición metal-aislante en este conjunto de nano-partículas es necesario realizar los cálculos presentados en el capítulo 6 con distribuciones de desorden que no se han usado. Adicionalmente, para complementar estos estudios se pueden calcular otros estadísticos como: la rigidez espectral [Molina 01] y su parámetro de escalamiento [Hofstetter 94], los momentos de $P(s)$ [Kantelhardt 99] y algunos parámetros extras relacionados con $I(s)$ [Zharekeshev 95].

Asimismo, como se discutió en el capítulo 2, en los últimos años, aparte de las nano-partículas metálicas existen otros sistemas (por ejemplo, los nano-hilos, el ADN y el grafeno) que

están siendo extensivamente estudiados. Esto se debe principalmente a sus propiedades físicas inusuales con las cuales se pueden desarrollar nuevas potenciales aplicaciones tecnológicas [Cao 04]. Es por ello que surge la necesidad de investigar el comportamiento de sus propiedades electrónicas en diferentes situaciones (por ejemplo, bajo la influencia del desorden químico o estructural) utilizando la teoría estadística de niveles electrónicos como herramienta principal para lograr este objetivo. En este campo de investigación ya se han realizado trabajos de sistemas tales como el ADN [Saldaña 06] y mallas de grafeno [Chen 10, Evangelou 09]; no obstante, aún quedan diversas interrogantes por resolver.

Por otro lado, un estudio de la influencia del tamaño de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre sobre la velocidad de enfriamiento crítica obtenida con el método alternativo planteado en el capítulo 7 es necesario para poder comprender la diferencia de los resultados obtenidos con los reportados para sistemas microscópicos [Liu 08b, Zhao 07]. Es más, con el fin de comprobar la eficacia de este método alternativo, éste debería ser aplicado a los respectivos sistemas macroscópicos de estos elementos químicos. Además, este método debe de ampliar su rango de aplicación a, por ejemplo, aleaciones binarias y ternarias a diferentes escalas, semejante a lo realizado con los métodos tradicionales [Li 96, Zhao 07].

Apéndice A

Complementos de la Teoría estadística de niveles electrónicos

En el capítulo 4 se discutió los fundamentos de la teoría estadística de niveles electrónicos y, además, se mostró la importancia que tiene esta teoría en el estudio del comportamiento electrónico en sistemas de relevancia actual. Sin embargo, no se describió ciertos detalles sobre el cálculo de los estadísticos espectrales. Es por ello que en este apéndice se dará información adicional sobre el método de re-escalado y la distribución de separación de niveles electrónicos.

A.1. Método de re-escalado

Como se explicó en la sección 4.2, el método de re-escalado es necesario para realizar cualquier estudio empleando los estadísticos espectrales. En la presente tesis este método fue aplicado a las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre mediante el ajuste de la integral de la densidad de estados electrónicos a través de una expansión polinomial de orden seis. A continuación se explicará el motivo por el cual se escogió un polinomio de este orden.

A.1.1. Optimización de parámetros

Grossi y colaboradores [Grossi 99] encontraron que para aplicar el método de re-escalado a una reacción elemental es suficiente una expansión polinomial de orden tres ya que para ordenes mayores los resultados no mostraban cambios significativos. Por este motivo se decidió hacer un estudio similar al conjunto de nano-partículas estudiados en el presente trabajo. Para este fin se define la función $\phi(n)$ como

$$\phi(n) = \int_0^\infty [I_{AgN}(E) - \bar{I}_n(E)]^2 dE. \quad (\text{A.1})$$

donde $I_{AgN}(E)$ es la densidad de estados integrada para la nano-partícula de plata con N átomos e $\bar{I}_n(E)$ es la *IDOS* media obtenida para el polinomio de orden n utilizado en el método de re-escalado. En la figura A.1a se muestran las *IDOS* medias obtenidas para polinomios con

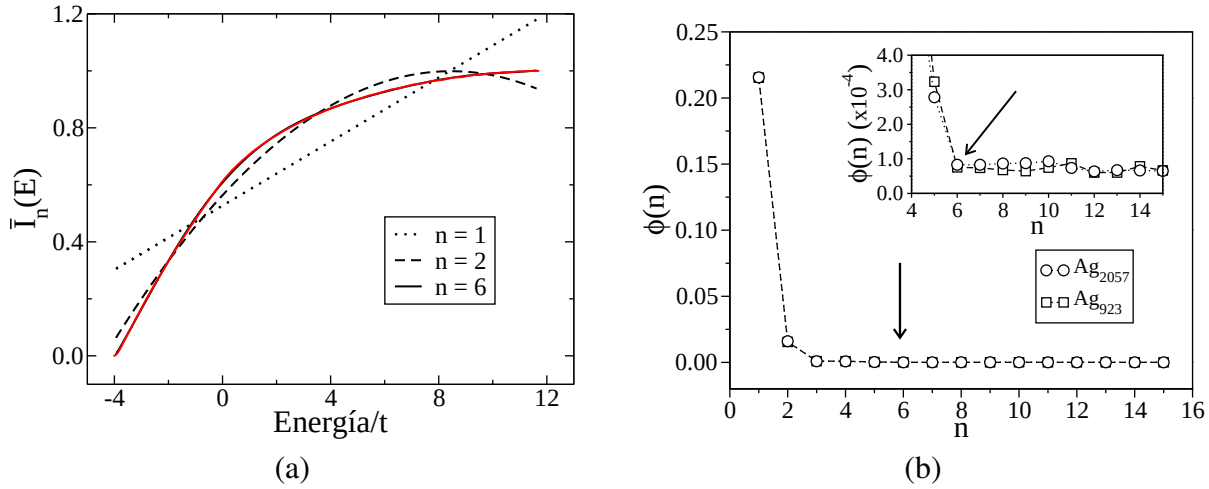


Figura A.1: (a) *IDOS* media de la nano-partícula Ag_{2057} para los ordenes $n = 1, 2$ y 6 . *IDOS* de la nano-partícula Ag_{2057} (línea de color rojo). (b) Variación de la función $\phi(n)$ con el orden del polinomio, n , usado para realizar el método de re-escalado en las nano-partículas Ag_{923} y Ag_{2057} .

$n \leq 6$. Como se puede observar en esta figura, para grados menores que seis la *IDOS* media no presenta el mismo comportamiento que el correspondiente a la nano-partícula Ag_{2057} (línea de color rojo en la figura A.1a). Sin embargo, la *IDOS* media para $n = 6$ es prácticamente igual a $I_{\text{Ag}_{2057}}(E)$. Además, si se continua aumentando el grado del polinomio es de esperarse que no se noten cambios drásticos a simple vista. Por este motivo al realizar el análisis con la función $\phi_n(E)$ se observa que esta función no presenta grandes cambios en su magnitud para grados de polinomios mayores que seis (véase la fig. A.1b).

Luego del análisis indicado líneas arriba, procedemos a estudiar la influencia del grado del polinomio sobre la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P(s)$. Así, se encuentra que si se considera polinomios de grados pequeños ($n < 4$) se obtienen conclusiones erróneas sobre las propiedades electrónicas de las nano-partículas, ya que a medida que aumenta n , $P(s)$ cambia drásticamente hasta llegar a ser cercana a una distribución tipo Wigner (véase la fig. A.2a), lo cual es esperado para sistemas en el régimen metálico [Grimm 00]. Esto es una evidencia clara de que el método de re-escalado influye considerablemente en el estudio de las propiedades electrónicas de las nano-partículas mono-metálicas de plata (y de cobre). Ello ha sido también comprobado para otros sistemas [Molina 01, Gómez 02]. No obstante, un estudio gráfico de $P(s)$, no nos otorga mucha información. Por este motivo, se procedió a realizar los respectivos ajustes de $P(s)$ con la distribución de Brody, con el fin de poder estudiar la influencia de n sobre el parámetro de Brody (β) de las nano-partículas Ag_{923} y Ag_{2057} . Los resultados son mostrados en la figura A.2b, donde se observa claramente que a medida que n aumenta, el parámetro de Brody cambia del correspondiente a una distribución cercana a una tipo Poisson a una distribución tipo Wigner, esto sucede independientemente del tamaño o elemento químico de la nano-partícula. Además, se puede observar que para $n \geq 6$, el parámetro de Brody no presenta

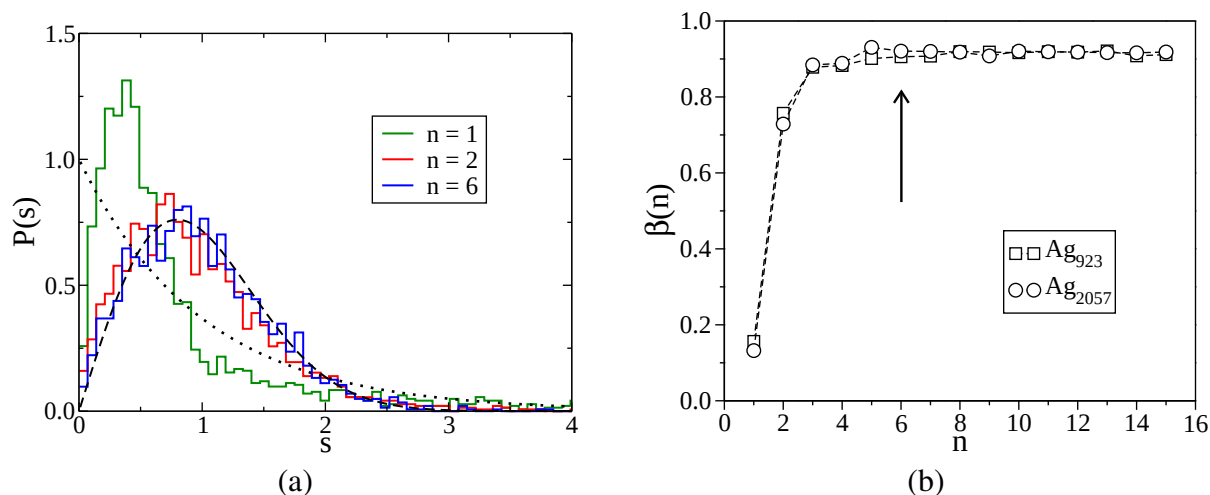


Figura A.2: (a) Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos con el grado del polinomio, n , para la nano-partícula Ag_{2057} . Además, como referencia, se muestra la distribución de Wigner (líneas cortadas) y la de Poisson (líneas punteadas). (b) Variación del parámetro de Brody con el grado de polinomio, n , para las nano-partículas Ag_{923} y Ag_{2057} .

grandes alteraciones en su magnitud. Este resultado está en acuerdo con el obtenido en el análisis de la función $\phi(n)$. Por tal motivo, se escoge a $n = 6$ como el grado del polinomio adecuado para realizar un método de re-escalado en este conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Este grado es diferente al obtenido por Grossi *et. al.* [Grossi 99] para una reacción elemental lo cual indica que el valor adecuado de n para realizar el método de re-escalado depende del sistema que se está estudiando. Los valores de β que se obtienen para las nano-partículas Ag_{923} y Ag_{2057} con $n = 6$ son 0.91 y 0.92, respectivamente. Estos resultados nos dicen que las nano-partículas de plata tienen una distribución de separación de niveles electrónicos muy cercana a la distribución de Wigner donde $\beta = 1$ [Molina 01], lo cual podría esperarse ya que es bien sabido que la plata es un material metálico (mayores detalles sobre esto véase en el capítulo 7).

A.2. Distribución de separación de niveles electrónicos

A.2.1. Distribuciones con niveles más alejados

En el desarrollo de la tesis solo se ha empleado la distribución de separación de niveles más cercanos para estudiar las propiedades electrónicas de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Sin embargo, si se quiere conocer las correlaciones de largo alcance que existen entre los niveles electrónicos se tiene que estudiar las distribuciones de vecinos correspondientes a las separaciones entre los niveles más alejados (en unidades de $\langle s \rangle_1$), $P_m(s)$ [Bogomolny 99, Grimm 00, Piéchon 95]; es decir, para $s_i = e_{i+m} - e_i$ con $m = 2, 3$ y 4.

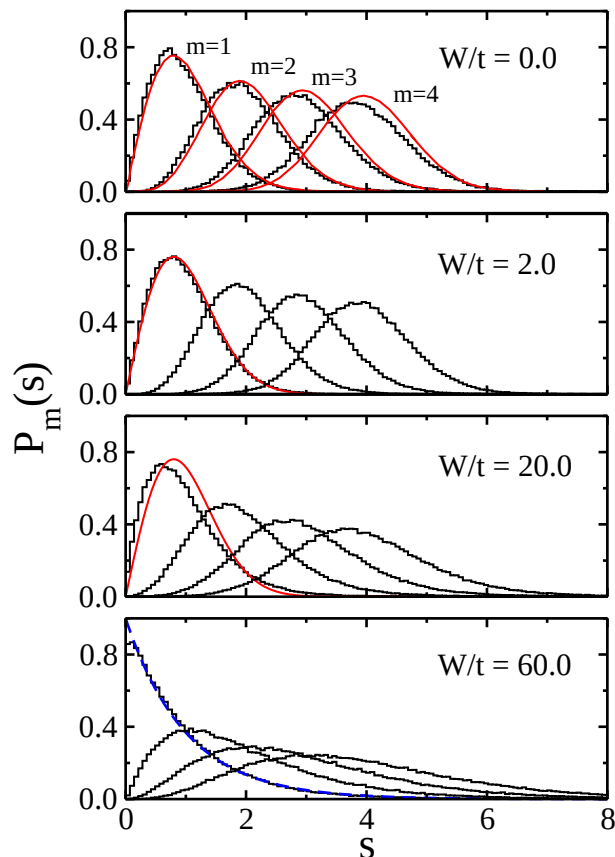


Figura A.3: Variación de la distribución de separación de niveles electrónicos, $P_m(s)$ (para $m = 1, 2, 3$ y 4), con el grado de desorden químico para la nano-partícula Ag_{5083} . Además, se muestran las predicciones del GOE hechas para estos casos [Grimm 00] (líneas delgadas de color rojo) y la distribución de Poisson (líneas cortadas de color azul).

Este estudio fue aplicado a todo el conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre pero solo se mostrarán los resultados obtenidos para la nano-partícula Ag_{5083} , la cual es el producto de un proceso de enfriamiento a una velocidad de $k = 0.2$ K/ps. Esta nano-partícula, en ausencia de desorden ($W/t = 0.0$), presenta una distribución de separación de niveles electrónicos más cercanos, $P_1(s)$, semejante a la distribución de Wigner (véase la figura A.3), lo cual indica que este sistema presenta un carácter metálico; como era de esperarse ya que su contraparte macroscópica es un buen conductor de corriente eléctrica. Además, mediante un análisis con la distribución de Brody se obtuvo que el parámetro β es igual a 0.89 ± 0.02 . Este valor es cercano al correspondiente para un sistema que pertenece al GOE ($\beta = 0.95$) [Molina 01]. Asimismo, este valor de β también fue encontrado para otros tamaños de nano-partículas de plata obtenidas mediante el mismo proceso de formación (véase el capítulo 7).

De manera similar a $P_1(s)$, las distribuciones de niveles más separados; es decir, $P_2(s)$, $P_3(s)$ y $P_4(s)$ también cumplen las predicciones hechas en estos casos particulares para sistemas dentro del GOE (véase la figura A.3 para $W/t = 0.0$). Sin embargo, sus comportamientos son diferentes a los esperados dentro de la estadística semi-Poisson (véase la siguiente sección) para sistemas con autovalores con carácter multifractal [Bogomolny 99]. Este mismo fenómeno ha sido observado en un trabajo realizado por Grimm y colaboradores para un modelo bi-dimensional de cuasicristales [Grimm 00].

Por otro lado, cuando se agrega desorden químico a la nano-partícula Ag_{5083} se tiene que la distribución $P_1(s)$ permanece cercana a $P_1^W(s)$ para grados de desorden débiles ($W/t < 12.0$), mientras que, cuando se encuentra fuertemente desordenada ($W/t = 60.0$) cambia a una distribución tipo Poisson, $P_1^P(s)$ (véase la figura A.3), lo cual es esperado dentro de la teoría de sistemas desordenados [Hofstetter 93]. Este cruce de distribuciones, mayormente conocido como *crossover* también ha sido observado en otro conjunto de nano-partículas de cobre y plata de diferentes tamaños [Medrano 09, Medrano 10a] y en el modelo tri-dimensional de Anderson [Hofstetter 93, Zharekeshev 97]. Adicionalmente a esto, en la figura A.3 se puede notar que las distribuciones de niveles electrónicos más separados también se ven influenciadas con el aumento del grado del desorden, lo cual provoca que se ensanchen y disminuya su intensidad. Más aún, similar a $P_1(s)$, para $W/t < 12.0$ estas distribuciones mantienen el comportamiento predicho por el GOE [Grimm 00]. Entonces, como se ha podido observar el desorden químico no solo afecta a las correlaciones de corto alcance ($P_1(s)$) sino también a las de largo alcance ($P_m(s)$ para $m \geq 2$).

A.2.2. Distribuciones intermedias

En el desarrollo del trabajo se ha utilizado la distribución de Brody para cuantificar la influencia del desorden químico y estructural sobre las propiedades electrónicas de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Sin embargo, existen otras distribuciones intermedias que interpolan entre $P_P(s)$ y $P_W(s)$ con las cuales se pueden realizar un estudio similar o más completo. Además, estas distribuciones también cumplen con las condiciones de normalización; es decir,

$$\int_0^\infty ds P(s, \beta_{ef}) = 1 \quad (\text{A.2})$$

y

$$\int_0^\infty ds s P(s, \beta_{ef}) = 1 \quad (\text{A.3})$$

A continuación se describen las distribuciones intermedias más estudiadas.

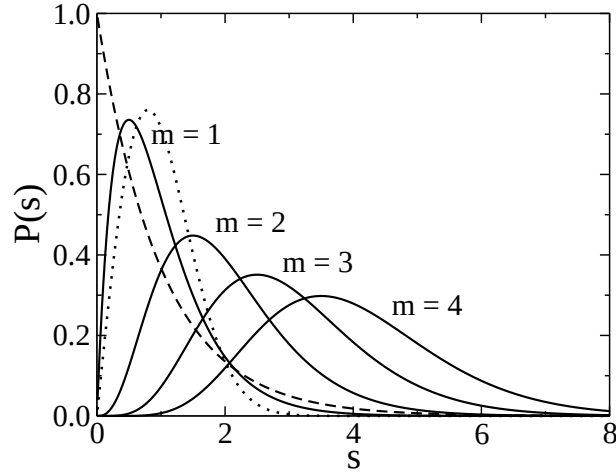


Figura A.4: Distribución semi-Poisson para $m = 1, 2, 3$ y 4 . Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y la de Poisson (líneas cortadas).

Distribución de Izrailev

A diferencia de la distribución de Brody, Izrailev plantea una distribución que incluye más tipos de simetrías¹ que dan lugar a repulsiones más intensas. Esta distribución se expresa de la siguiente manera [Izrailev 88, Sörensen 91]

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

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 Ensamble Gaussiano Ortogonal, Ensamble Gaussiano Unitario y Ensamble Gaussiano Simplético, respectivamente. Las dos constantes de la ecuación (A.4), $A_{\beta_{ef}}$ y $B_{\beta_{ef}}$ se determinan por las condiciones de normalización.

Formula fenomenológica

Esta distribución ha sido utilizada por Hofstetter *et. al.* [Hofstetter 93] para el estudio de la transición metal-aislante en el modelo de Anderson tri-dimensional y tiene la siguiente forma

$$P_{phe}(s) = A s^{\beta} (1 + C \beta s)^{f(\beta)} \exp \left[-\frac{\pi}{16} \beta s^2 - \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{\beta}{2} s \right) \right] \quad (\text{A.5})$$

con $f(\beta) = \frac{2^{\beta}}{\beta} \left(1 - \frac{\beta}{2} \right) - 0.16874$. A y C son las constantes de normalización.

¹Estas simetrías se refieren a las colectividades gaussianas discutidas en el Apéndice B.

Distribución semi-Poisson

La distribución semi-Poisson es la esperada para sistemas con carácter multi-fractálico. Esta distribución ha sido usada en diversos estudios [Schreiber 99b, Bogomolny 99] y tiene una expresión general donde considera tanto a los niveles electrónicos más cercanos como a los más alejados; es decir,

$$P_m(s) = \frac{(\beta + 1)^{m(\beta+1)}}{\Gamma[m(\beta + 1)]} s^{m(\beta+1)-1} \exp [-(\beta + 1)s], \quad (\text{A.6})$$

donde Γ es la función gamma conocida. Para la distribución de separación de los niveles más cercanos se tiene que $\beta = 1$ y $m = 1$,

$$P_1(s) = 4s \exp(-2s). \quad (\text{A.7})$$

Las distribuciones para $m = 1, 2, 3$ y 4 son mostradas en la figura A.4.

Distribución de Aranov

Esta distribución surgió para describir la transición metal-aislante [Hofstetter 95, Kowarabayasgi 96] y está dada por

$$P_A = c_1 s \exp(-c_2 s^{1+\gamma}), \quad (\text{A.8})$$

con $0 < \gamma < 1$ y c_1, c_2 son las constante de normalización.

Apéndice B

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.

B.1. Introducción

Con la teoría estadística de niveles de energía se dio origen a la Teoría de Matrices Aleatorias (del inglés, *Random Matrix Theory*, RMT). El objetivo inicial de RMT era de sistematizar el estudio de los espectros de los núcleos complejos y la idea fundamental era 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. Se utilizan matrices ya que las resonancias nucleares representan las energías de los auto-estados del Hamiltoniano que representa al sistema. Estas matrices son aleatorias, ya que al tratarse de sistemas tan complejos, donde desconocemos cómo interactúan las partículas, de alguna manera la forma del Hamiltoniano no es importante. Finalmente, y en analogía con la física estadística, representaremos “todas las interacciones posibles” a través de una colectividad de matrices aleatorias. Pero, a diferencia de la física estadística, que considera colectividades de sistemas para un solo Hamiltoniano (que es conocido), en esta teoría se considera colectividades de Hamiltonianos para un sistema. Además, 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 [Molina 01].

Estas restricciones dan origen a 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.

B.1.1. 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. Dentro de esta colectividad se consideran principalmente tres tipos de Hamiltonianos o clases de universalidad, las cuales son:

★ **Ensamble Gaussiano Unitario, *Gaussian Unitary Ensemble (GUE)***

A este ensamble pertenecen los Hamiltonianos sin simetría bajo inversión temporal que pueden ser representados por matrices hermíticas y que son invariantes bajo transformaciones unitarias.

★ **Ensamble Gaussiano Ortogonal, *Gaussian Orthogonal Ensemble (GOE)***

Este ensamble esta conformado por Hamiltonianos con simetría bajo inversión temporal y simetría bajo rotaciones. Estos Hamiltonianos pueden ser representados por matrices reales y simétricas, que son invariantes bajo transformaciones ortogonales. Además, estas matrices pueden representar también Hamiltonianos con simetría bajo inversión temporal y sin simetría bajo rotaciones, siempre que el espín sea entero.

★ **Ensamble Gaussiano Simpléctico, *Gaussian Symplectic Ensemble (GSE)***

En este ensamble se encuentran los Hamiltonianos con simetría bajo inversión temporal, sin simetría bajo rotaciones y espín semi-entero. Además, las matrices por las cuales están formados estos Hamiltonianos son matrices cuaterniónicas reales, las cuales son invariantes bajo transformaciones simplécticas.

B.1.2. Distribución de autovalores

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

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

donde N es la dimensión del sistema y α es el índice de la clase de universalidad. En cuanto al valor de α se tiene $\alpha = 1, 2, 4$ para el GOE, GUE y GSE; respectivamente, y $\alpha = 0$ para

la colectividad de Poisson. El factor $|E_n - E_m|^\alpha$ produce la repulsión entre niveles, que es más fuerte según el valor de α .

B.2. Densidad de estados

La densidad de estados de un sistema cuántico está definida por la ecuación (4.7). 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 descrita en 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 dedujo la densidad media de estados para las colectividades gaussianas y obtuvo lo que se llama la ley del semicírculo de Wigner [Muñoz 08]:

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

B.3. 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.

B.3.1. 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:

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

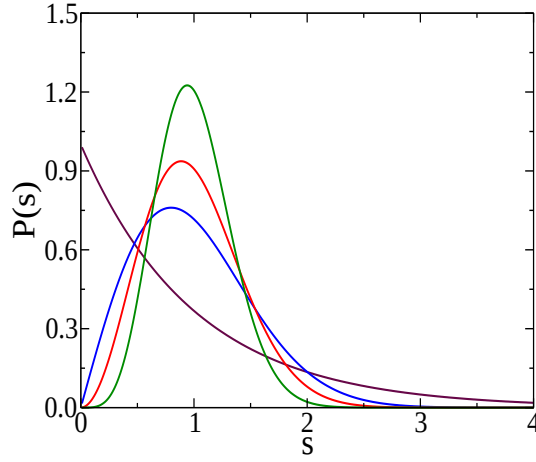


Figura B.1: Distribución de separación de niveles más cercanos para el GOE (color azul), GUE (color rojo), GSE (color verde) y PE (color marrón).

- Para el GUE:

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

- Para el GSE:

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

En la figura B.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. Aquí, se puede observar la existencia de repulsión en los casos del GOE, GUE y GSE ($P(0) = 0$) más no 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 la ecuación B.1 el comportamiento de estas para s pequeño es proporcional a 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 $\alpha = 0$ [Brody 81, Molina 01].

B.3.2. 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. (4.10), 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

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

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 lo 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 se le confiera algún tipo de estructura al espectro.

Entonces, valores pequeños de Δ_3 , para un valor dado de L , 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

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

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

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

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

Apéndice C

Complemento sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nano-partículas

En los capítulos 6 y 7 del presente trabajo se han presentado estudios de la influencia de dos tipos de desorden (químico y estructural) sobre las propiedades estructurales y electrónicas de un conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Es por ello que este apéndice está destinado a complementar este estudio considerando la influencia del tamaño de las nano-partículas sobre estas propiedades físicas, debido a que como fue discutido en el capítulo 2, se ha comprobado tanto experimental como teóricamente que este factor influye drásticamente en las propiedades de los materiales que se encuentran en la escala de los nanómetros.

C.1. Propiedades estructurales

C.1.1. Curvas Caloríficas

En la figura C.1a se muestra que las curvas caloríficas de las nano-partículas de plata durante el proceso de enfriamiento a una velocidad de 50 K/ps no presentan cambios significativos que evidencien una transición de fase, que para este caso sería la solidificación. Sin embargo, todo lo contrario ocurre cuando se realiza el enfriamiento a una velocidad de 0.2 K/ps (véase la figura C.1b), donde se obtiene una caída abrupta de energía en las curvas caloríficas al disminuir la temperatura, lo cual se debe a la existencia de una transición de la fase líquida a sólida. Asimismo, se observa que la temperatura de solidificación o cristalización aumenta junto al tamaño del sistema hasta converger para nano-partículas con $N > 2000$. Este fenómeno ha sido verificado en estos sistemas tanto en estudios teóricos [Liu 09] como experimentales [Yeshchenko 07]. Otra situación interesante que sucede en estas curvas es que a medida que el tamaño de la nano-partícula aumenta, la energía total por átomo disminuye. Esto se debe principalmente a que la nano-partícula es más estable cuando el tamaño aumenta, tal como se discutió en el capítulo 7. Es más, el salto de energía que evidencia la solidificación se hace más pronunciado cuando au-

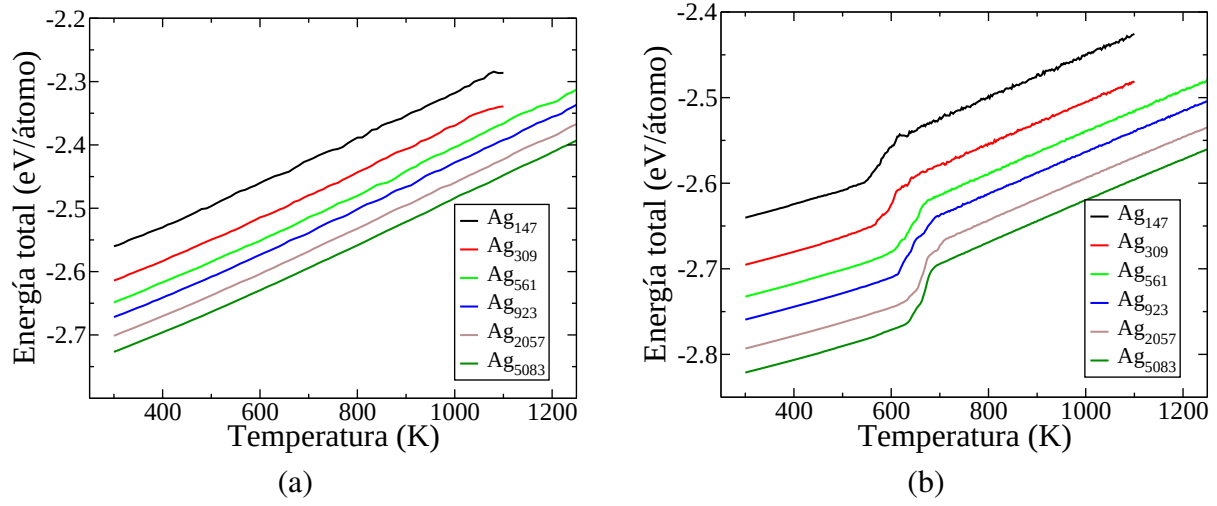


Figura C.1: Curvas caloríficas de los procesos de enfriamiento a (a) 50 K/ps y (b) 0.2 K/ps para las nano-partículas de plata.

menta el tamaño de la nano-partícula, lo cual se debe a que los efectos termodinámicos se hacen más notorios cuando la nano-partícula adquiere características similares a la de su contraparte macroscópica, ya que para las nano-partículas más pequeñas lo que influye mayormente son los efectos de la superficie [Qi 08]. Cabe mencionar que estos resultados han sido encontrados tanto para las nano-partículas mono-metálicas de plata como de cobre.

C.1.2. Calor específico

Con las curvas caloríficas se ha podido observar que la temperatura de cristalización, T_C , aumenta a medida que la cantidad de átomos que conforman las nano-partículas se incrementa. Sin embargo, para poder determinar de manera exacta esta temperatura se tiene que realizar el cálculo del calor específico, C_v , ya que un salto abrupto de energía va a evidenciar un incremento considerable en esta cantidad física (véase la figura C.2).

Para determinar la expresión analítica del calor específico se tiene que tener en cuenta que el valor de la energía media en un ensamble canónico puede ser calculado por

$$\bar{E} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (\text{C.1})$$

donde la suma es sobre todos los estados accesibles r del sistema, independiente de su energía. Además, el numerador puede ser fácilmente reemplazado en términos de la suma que aparece en el denominador. Así

$$\sum_r e^{-\beta E_r} E_r = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta E_r}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z, \quad (\text{C.2})$$

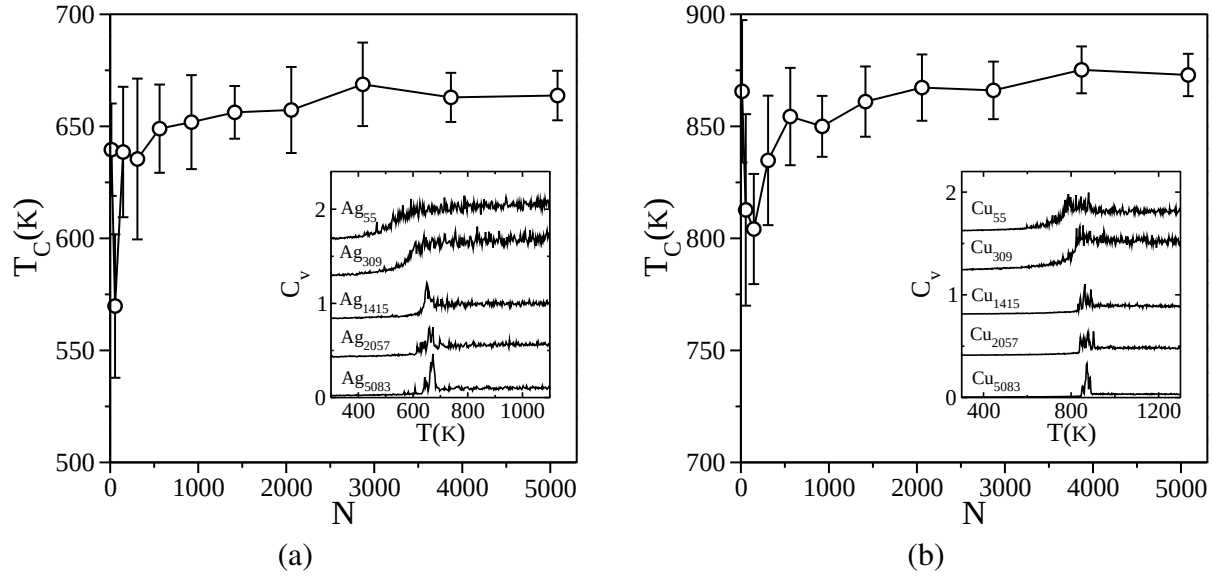


Figura C.2: Temperatura de cristalización para diferentes tamaños de nano-partículas mono-metálicas de (a) plata y (b) cobre obtenidas después del proceso de enfriamiento a 0.2 K/ps. Además, dentro de cada figura se muestran la curvas correspondientes a la variación de la capacidad calorífica con la temperatura.

con

$$Z = e^{-\beta E_r}. \quad (\text{C.3})$$

Entonces, el valor medio de la energía se puede reescribir como

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}. \quad (\text{C.4})$$

Además, de la relación estadística general, la varianza de la energía es

$$\text{var}(E) = \overline{(E - \overline{E})^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2, \quad (\text{C.5})$$

donde se conoce que

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}, \quad (\text{C.6})$$

término que puede ser escrito como una función de la energía media $\overline{E}$; es decir,

$$\overline{E^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + \overline{E}^2. \quad (\text{C.7})$$

Entonces, la varianza de la energía es

$$\text{var}(E) = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_V \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V, \quad (\text{C.8})$$

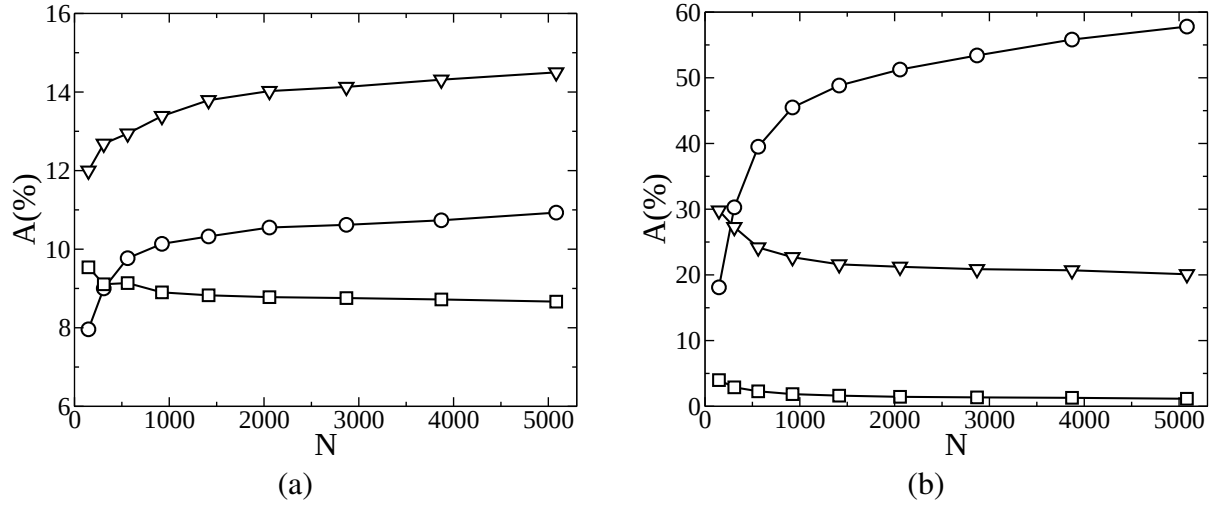


Figura C.3: Abundancia de los índices de pares para las nano-partículas mono-metálicas de plata a 300 K después de ser enfriadas a (a) 50 K/ps y (b) 0.8 K/ps, respectivamente. Índices 1421-○, 1422-▽ y 1551-□.

siendo $\beta = 1/kT$. Así, se tiene que la varianza de la energía es una función de la capacidad calorífica. Como se sabe, la energía del sistema es la suma de la energía cinética y la energía potencial y como estas son independientes se tiene que

$$var(E) = var(E_K) + var(E_P) = kT^2 C_V \quad (C.9)$$

Por lo tanto,

$$C_V = \frac{var(E)}{kT^2}. \quad (C.10)$$

Esta ecuación ha sido utilizada para realizar el cálculo del calor específico de todo el conjunto de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Los resultados se muestran en las imágenes insertadas dentro de la figura C.2. Además, como se puede observar en esta figura los valores de la temperatura de cristalización tienden a converger en cierto tamaño como se había discutido en la sección anterior.

C.1.3. Abundancia de índices de pares

De lo mencionado en el capítulo 7 se sabe que después de que las nano-partículas han sido enfriadas a una velocidad de 50 K/ps, independientemente del tamaño, presentan una estructura desordenada característica de los materiales amorfos. Esto se puede entender mejor, por ejemplo, si se observa la figura C.3a, donde se tiene la abundancia de índices de pares para el conjunto de nano-partículas de plata (a 300 K) obtenidas de un proceso de enfriamiento a 50 K/ps. En esta figura se observa que todos los índices de pares presentan poca abundancia ($< 18\%$); es decir, no hay un tipo de estructura local que predomine. Esto se debe a que la velocidad de enfriamiento es rápida y no permite a los átomos reagruparse y alcanzar la configuración de mínima energía

[Qi 08]. Lo contrario ocurre cuando se realiza el proceso de enfriamiento a la velocidad de 0.8 K/ps

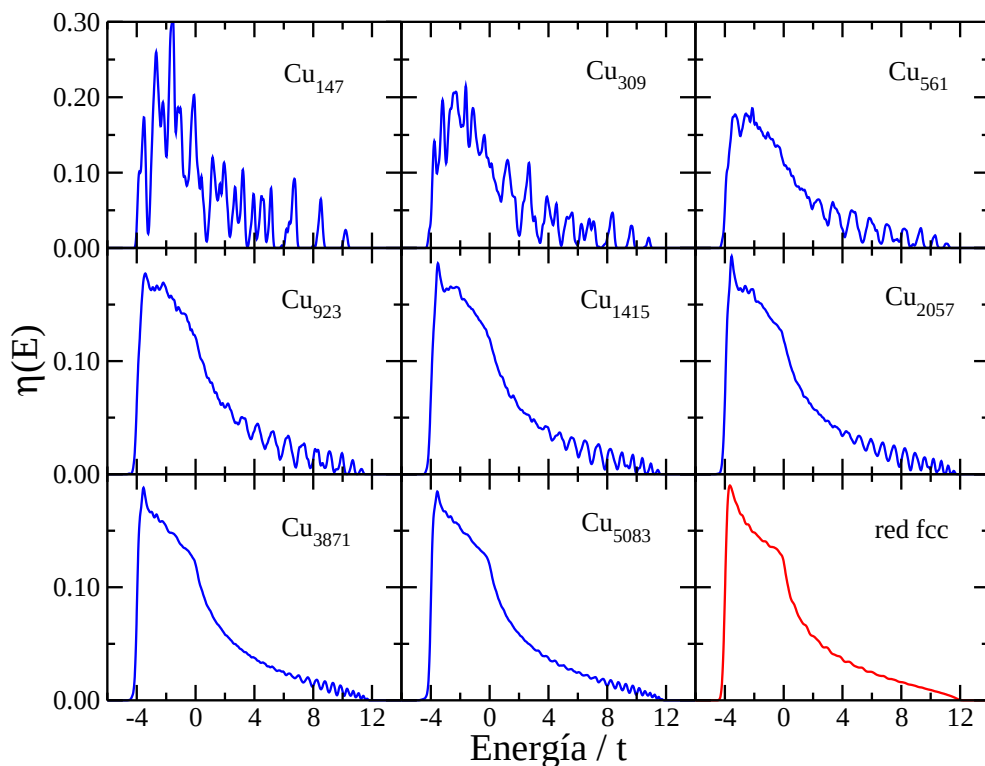


Figura C.4: Variación de la densidad de estados electrónicos con el tamaño para las nano-partículas de cobre a 300 K luego de ser enfriadas a 0.2 K/ps. Además, se muestra la densidad de estados de una red cristalina tipo fcc (color rojo) que contiene aproximadamente 15000 átomos.

(véase la figura C.3b). En este caso se ha encontrado dos situaciones: la primera es que las nano-partículas de plata presentan una mayor abundancia de estructuras cristalinas locales tipo fcc (1421) y hcp (1422), lo cual además ha sido reportado para velocidades de la misma magnitud por Tian *et. al.* [Liu 08b] y; la segunda situación es que a medida que aumenta el tamaño de la nano-partícula la estructura tipo fcc es más abundante, lo cual es de esperarse ya que la plata (o cobre) en fase *bulk* presenta este tipo de estructura. Además, en la figura C.3b se tiene que el índice 1421 disminuye su velocidad de crecimiento en ~ 2000 átomos (~ 4 nm de diámetro para la plata), este límite también ha sido reportado por J. Torres en un conjunto de nano-partículas de cobre en su estado más estable [Torres 09].

C.2. Propiedades electrónicas

C.2.1. Densidad de estados electrónicos

En el capítulo 7 se encontró que tanto las nano-partículas mono-metálicas de plata como de cobre con más de 2000 átomos presentan una densidad de estados electrónicos semejante a la de

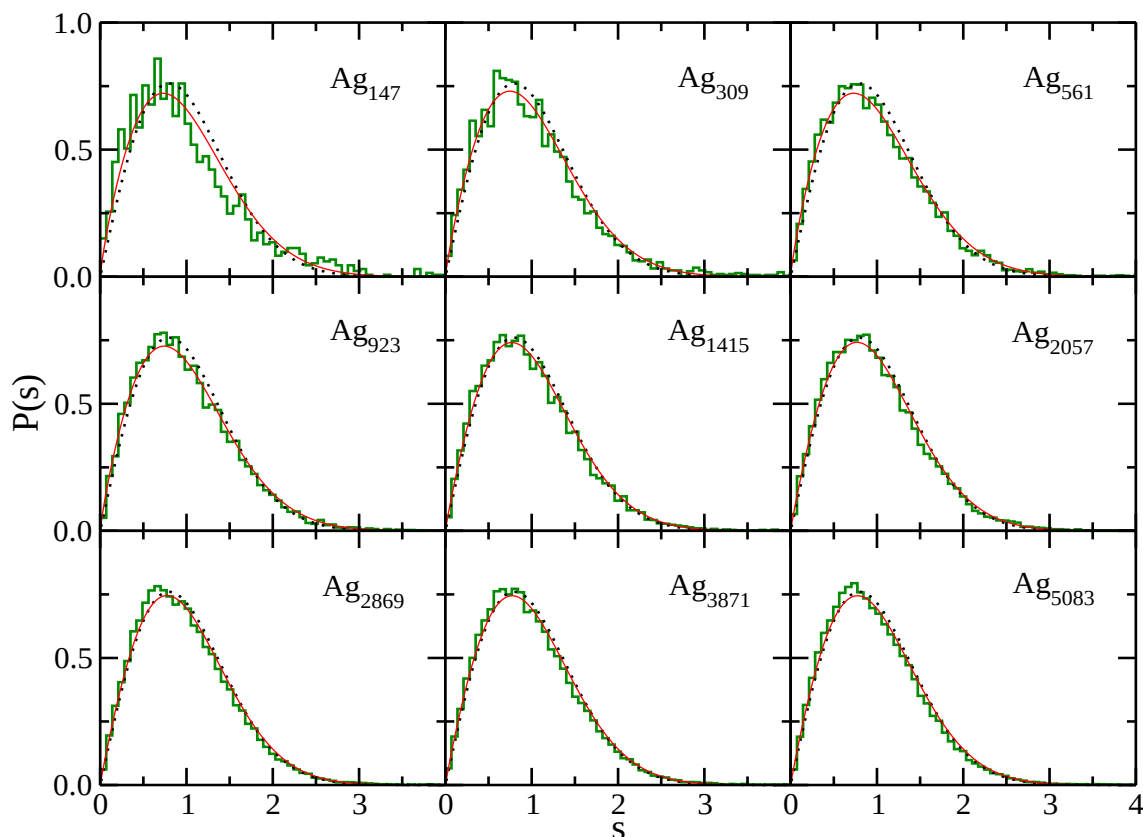


Figura C.5: Distribución de separación de niveles más cercanos para diferentes tamaños de nano-partículas de plata a 300 K luego de sufrir un proceso de enfriamiento a 0.2 K/ps. Además, se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas) y su respectivo ajuste con la distribución de Brody (líneas rojas).

su contraparte macroscópica (véase la figura 7.12). Sin embargo, no se pudo observar muy bien la causa de este resultado. Es por ello que en la figura C.4 se muestran las *EDOS* correspondientes a las nano-partículas de plata (a 300 K) obtenidas a una velocidad de enfriamiento de 0.2 K/ps. En esta figura se tiene que las densidades de estados correspondientes a las nano-partículas con $N < 2000$, a pesar de que presentan el perfil de la *EDOS* de una estructura fcc, aún presentan ligeras desviaciones, las cuales son menos notorias para las nano-partículas con $N > 2000$. Es más, debido a la influencia de la superficie se tiene que las nano-partículas más pequeñas ($N < 600$) presentan fuertes fluctuaciones en sus respectivas densidades de estados.

C.2.2. Distribución de separación de niveles electrónicos

Similarmente al caso de la densidad de estados electrónicos, a pesar de que todas las distribuciones de separación de niveles electrónicos más cercanos ($P(s)$), independientemente del tamaño de la nano-partícula, son casi iguales a la correspondiente de una distribución tipo Wigner (véase la figura C.5) existen leves diferencias que fueron observadas al realizar el estudio con el parámetro de Brody, lo cual fue discutido en el capítulo 7 (véase la figura 7.14). Cabe resaltar que las distribuciones que se muestran en la figura C.5 son un promedio de 13 configuraciones, es por ello que algunos efectos del tamaño no son observables a simple vista.

122 C. Complemento sobre las propiedades estructurales y electrónicas de nano-partículas

Apéndice D

Complementos de simulación de dinámica molecular

En el presente apéndice se describe el manejo del software XMD, el cual se utilizó para realizar las simulaciones de dinámica molecular de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. Asimismo, se explica el funcionamiento de programas que sirven para caracterizar la estructura atómica de diversos sistemas.

D.1. Software XMD

XMD es un software desarrollado, en el lenguaje de programación C, por John Rifkin para realizar simulaciones de dinámica molecular clásica [Web site 3] y está diseñado exclusivamente para el estudio de materiales metálicos y cerámicos. Además, utiliza el algoritmo de Gear (hasta el quinto orden para determinar las derivadas respecto al tiempo de las posiciones de las partículas) para integrar las ecuaciones de movimiento.

Este programa es de libre acceso y el proceso de instalación no es tan complicado. Los pasos que se deben de seguir son los siguientes:

```
cd xmd-2.5.38/  
./configure  
make
```

Una vez compilado el programa, se debe crear el ejecutable *xmd* en la carpeta *./src/*. Luego se tiene que realizar los siguientes pasos como administrador (super-usuario) del sistema

```
cd ./src/  
cp xmd /usr/local/bin/
```

Después de efectuar estos pasos, se podrá usar el software XMD desde cualquier lugar del sistema.

Cuando uno descarga el software XMD de internet, este viene sólo con algunos tipos de potenciales de interacción para ciertos elementos; como por ejemplo, Potencial EAM para Au, Cu, NbAl, NiAl, RuAl y Fe. Sin embargo, a continuación se mostrará que este software tiene la opción de realizar estudios de dinámica molecular con el potencial que uno desee.

D.1.1. Potencial de interacción

Como se indicó en la sección 3.1.1 el factor principal que da la veracidad o certeza de los resultados de una simulación de dinámica molecular es el potencial de interacción interatómico. En el caso específico del software XMD existen dos mecanismos para incorporar el potencial en una simulación¹: leyendo el potencial de un archivo externo en el cual se encuentra tabulado o implementándolo mediante ecuaciones dentro del archivo control.

Lectura del potencial

Los potenciales de interacción que vienen junto al software XMD ya se encuentran tabulados en un formato específico. Un ejemplo de ellos es el potencial EAM para el oro (*au.txt*) cuya estructura es la siguiente

```
* Johnson's potential for Au *
* cutoff = 5.700 A          *

# DTIME determined for fcc Au, 200K (P. Chantrenne)
calc DTIME=1.28e-14
calc MASS=196.97
calc A0=4.08

potential set eam 1
eunit eV

POTENTIAL PAIR 1 1 3000 1 5.7000
1.529143e+02 1.520779e+02 1.512460e+02
1.504188e+02 1.495960e+02 1.487778e+02
1.479640e+02 1.471547e+02 1.463498e+02
1.455493e+02 1.447532e+02 1.439615e+02
1.431741e+02 1.423909e+02 1.416121e+02
```

Para poder emplear este potencial en la simulación de dinámica molecular se tiene que colocar

```
read au.txt
```

en la primera fila del archivo control; es decir, antes de definir las condiciones iniciales de la simulación (el archivo control será descrito en la siguiente sección).

¹Esto se realizó con ayuda del laboratorio de simulación de nanomateriales (UNMSM) dirigido por el Prof. Justo Rojas.

Implementación del potencial

En el presente trabajo se tuvo que implementar el potencial *tight-binding* para la plata debido a que no existe la forma tabulada de todos los potenciales para los diferentes elementos químicos que existen. Para realizar ésto, al inicio del archivo control se tiene que colocar las ecuaciones (3.2) y (3.3), y sus correspondientes valores de los parámetros para la plata (véase el cuadro 3.1) 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
  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)
```

D.1.2. Archivo de control

Para poder realizar una simulación de dinámica molecular empleando el software XMD se tiene que armar un archivo control el cual va a tener la extensión **.xm*. Este archivo va a presentar la siguiente estructura:

Condiciones iniciales

Estas son las condiciones iniciales para realizar la simulación de un proceso de enfriamiento de una nano-partícula mono-atómica de plata.

```
# Generamos una caja de dimensiones dadas
box 80 80 80
# Lectura de las posiciones atómicas
read posiciones.txt
# Seleccionamos todas las partículas
select all
# Escalamiento al parametro de red de la Ag
scale 1
# Definimos unidades de la energia
```

```
eunit eV
# Masa de la Ag en unidades atómicas
select type 1
mass 107.8683
typename 1 Ag
# Paso de tiempo de integración
dtime 2e-15
# Sin condiciones de frontera periódica
surface on x y z
# Elimina archivos existentes
erase ag.e
erase ag.cor
# Define la temperatura inicial
calc T = 1500
# Inicializa el tiempo en cero
step 0
# Guarda la variación de la energía cada 10 pasos
esave 10 ag.e
```

Proceso de simulación

En esta simulación se va a enfriar la nano-partícula desde 1500 K hasta 300 K.

```
# Define la variación de la temperatura
calc dT=10
# Repite 121 veces
repeat 121
# Estabiliza la temperatura en T
  write T
  clamp T
# Define la cantidad de pasos en cada T
  cmd 2000
# Guarda todo el proceso de simulación (+)
  write cor +ag.cor
# Disminuye la temperatura cada repetición
  calc T = T - dT
end
```

La velocidad de enfriamiento o calentamiento está dada por la siguiente expresión

$$k = \frac{dT}{cmd * dtime}. \quad (D.1)$$

Escritura final de datos

Aparte de guardar todos los datos del proceso de simulación en el archivo *ag.cor* se pueden guardar solo las configuraciones finales de la simulación escribiendo lo siguiente

```
# Guardar la configuración atómica final para visualizar
write pdb cf.pdb
write xyz cf.xyz
# Guardar las posiciones y velocidades finales
write file rv300 posvel
write file r300 particle
```

Comandos macros

Los comandos macros facilitan la ejecución de procesos de simulación ya que mediante el uso de estos comandos uno puede emplear *scripts*² y de esa manera desarrollar diferentes simulaciones que mantengan algunas condiciones en común.

La manera de implementar un comando macro, por ejemplo, para la lectura del archivo donde se encuentra las posiciones atómicas es la siguiente

```
# Lectura de las posiciones atómicas
read $1
```

donde \$1 significa que cuando se ejecute el archivo control (*mainfile.xml*) se tiene que poner el archivo de posiciones al costado de este; es decir,

```
xmd mainfile.xml posiciones.txt
```

Este mecanismo permite variar el archivo donde se encuentran las posiciones atómicas sin necesidad de hacer cambios en el archivo *mainfile.xml*.

D.2. Programa CMD

Para realizar el análisis de la estructura atómica de las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre obtenidos en los diferentes procesos de simulación realizados se utilizó el programa CMD³ desarrollado por el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) y cuyo manual se encuentra descrito en la Ref. [Lobato 08]. Principalmente, este programa nos permite realizar los cálculos de las siguiente cantidades físicas

- Curvas caloríficas
- Función de distribución de pares

²Un ejemplo de ellos será dado en el apéndice E.

³Este programa fue proporcionado por uno de los autores, Dr. Justo Rojas Tapia.

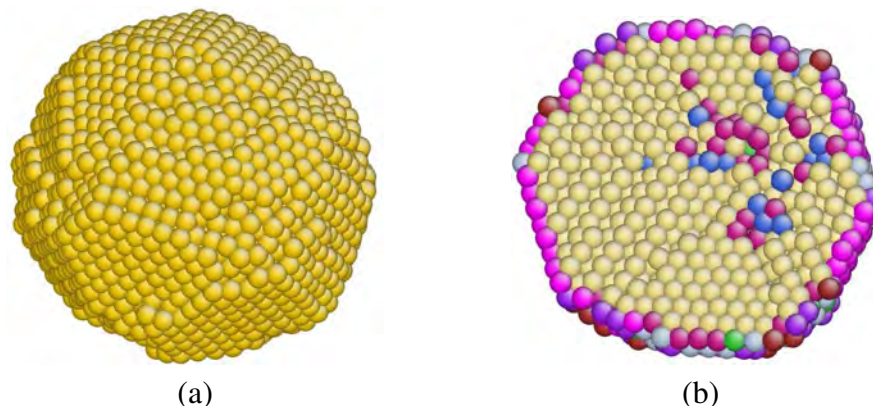


Figura D.1: Configuración atómica de la nano-partícula mono-atómica de cobre con 5083 átomos (a) en vista normal y (b) con el diferenciador de números de coordinación activado.

- Técnica de análisis de pares
- Radio de la nano-partícula

Además, CMD también permite convertir los archivos en diferentes formatos.

D.3. Programa AtomEye

Este programa es de libre acceso y se utiliza para estudiar las configuraciones atómicas de diversos materiales [Web site 5]. El tipo de archivo que reconoce este programa son de extensión **.pdb*.

Visualización

El mecanismo para visualizar las configuraciones es el siguiente

```
atomeye configuracion.pdb
```

Un ejemplo de esto se muestra en la figura D.1a, donde se tiene la configuración atómica de una nano-partícula mono-atómica de cobre con 5083 átomos. Asimismo, en la figura D.1b se muestra la parte interna de esta nano-partícula donde los átomos de diferentes colores significa que cada uno de ellos tiene diferente número de coordinación (cantidad de primeros vecinos). La lista detallada de lo que significa cada color que se obtiene en el visualizador está dada en el cuadro D.1 y el número de coordinación de las estructuras cristalinas más conocidas se encuentran descritas en el cuadro D.2.

Cuadro D.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 D.2: Estructuras 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

Comandos extras

Para realizar una mejor visualización de la configuración atómica de diferentes materiales empleando el programa AtomEye se tienen los siguientes comandos

Tecla	Función
Tab	Visualización frontal
Re-pág	Agranda el tamaño de los átomos
Av-pág	Disminuye el tamaño de los átomos
K	Número de coordinación
B	Dibuja los enlaces atómicos
I	Dibuja los ejes coordenados
J	Exporta imagen en formato JPG
Shift+1,2,..	Cortes en diferentes orientaciones
Q	Cerrar ventana

Un ejemplo de un corte realizado con el comando *Shift+1* y además utilizando la tecla *K* se muestra en la figura D.1b.

Apéndice E

Programas utilizados para el cálculo de las propiedades electrónicas

En el desarrollo de la presente tesis se ha realizado una gran cantidad de cálculos tanto de la estructura atómica como de las propiedades electrónicas de nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre. En particular, en el estudio del comportamiento electrónico que presentan estos sistemas nanoscópicos se ha implementado cierta cantidad de programas. Es por ello que en este apéndice se mostrará la manera de como realizar estos programas y en algunos casos se añadirá parte del código fuente.

E.1. Hamiltoniano *Tight-binding*

Como se indicó en la sección 4.1, en el presente trabajo se ha utilizado un Hamiltoniano electrónico tipo *tight-binding* y, además, solo se ha considerado interacción entre primeros vecinos cuya distancia promedio está dada por el radio de corte r_c . El diagrama de flujo que se utilizó para armar el Hamiltoniano se muestra en la figura E.1. Asimismo, se tiene que el código fuente del cálculo de las auto-energías del sistema empleando librerías LAPACK [Web site 4] es el siguiente:

```
program diagonalizacion
real*8, dimension(:, :), allocatable:: m, work, x
real*8, dimension(:), allocatable:: E, d
real*8:: pi, num, r, paso, a, e0
integer w, n, INFO, t, orden, i, j, k, p
character(10) JOBZ, UPLO
character(len=200) input1, input2, input3, comen

! Lectura de datos ingresados mediante el terminal
if (iargc()>0) then
    call getarg(1, input1)
    call getarg(2, input2)
```

```

        call getarg(3, input3)
        read(input2, *) r
        read(input3, *) n
end if

! Definiendo dimensiones de los arreglos
        allocate (m(n,n))
        allocate (work(n,n))
        allocate (E(n))
        allocate (d(n))
        allocate (x(n,7))

! Valores
        pi=4.d0*datan(1.d0)
        t=1.d0 ! Parámetro hopping
        e0=0.d0 ! Energía de sitio
        a=1.0d0
        paso=a/n

! Lectura del archivo de posiciones atómicas
open(unit=10,file=input1)
        read(10,*)comen
        do i=1,n
                read(10,*)x(i,1:7)
        enddo

! Construcción del Hamiltoniano tight-binding m(i,j)
        do i=1,n
                do j=1,n
                        if(i.ne.j)then
                                d(i)=dsqrt((x(i,2)-x(j,2))**2 + (x(i,3)-x(j,3))**2
.
                                + (x(i,4)-x(j,4))**2)
                                if(d(i) .le. r)then
                                        m(i,j)=t
                                else
                                        m(i,j)=0.d0
                                endif
                        else
                                m(i,j)=e0
                        endif
                enddo
        enddo
enddo

```

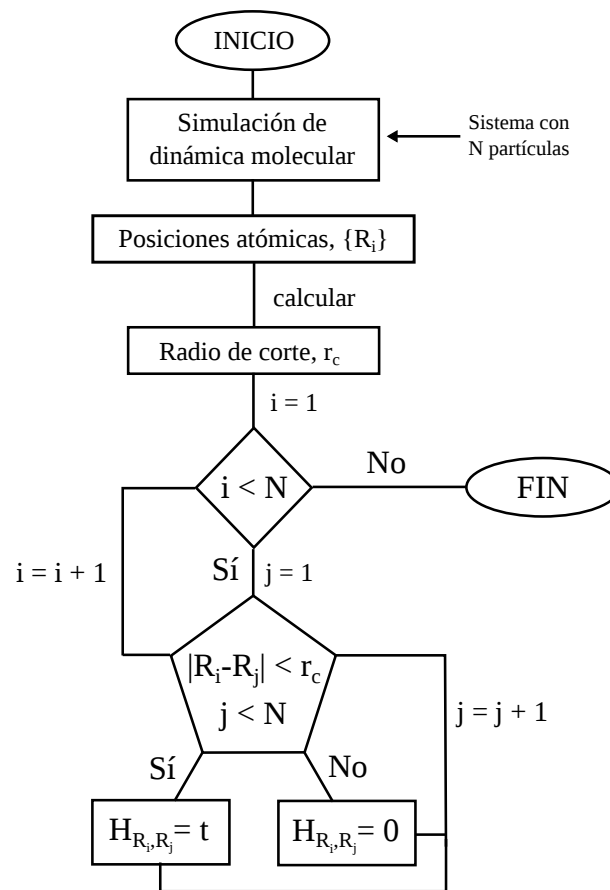


Figura E.1: Diagrama de flujo para armar el Hamiltoniano electrónico tipo *tight-binding*.

```

! Diagonalización del Hamiltoniano usando LAPACK
orden=n
      call dsyev('V','U',orden,m,orden,E,work,orden*3,INFO)
      write(*,*) INFO

! Guardando las auto-energías E(i)
      open(unit=44,file="en.dat")
      do w=1,n
        write(44,*)w*paso,E(w)
      enddo
      deallocate(m)
      deallocate(work)
      deallocate(E)
      deallocate(d)
      deallocate(x)
end

```

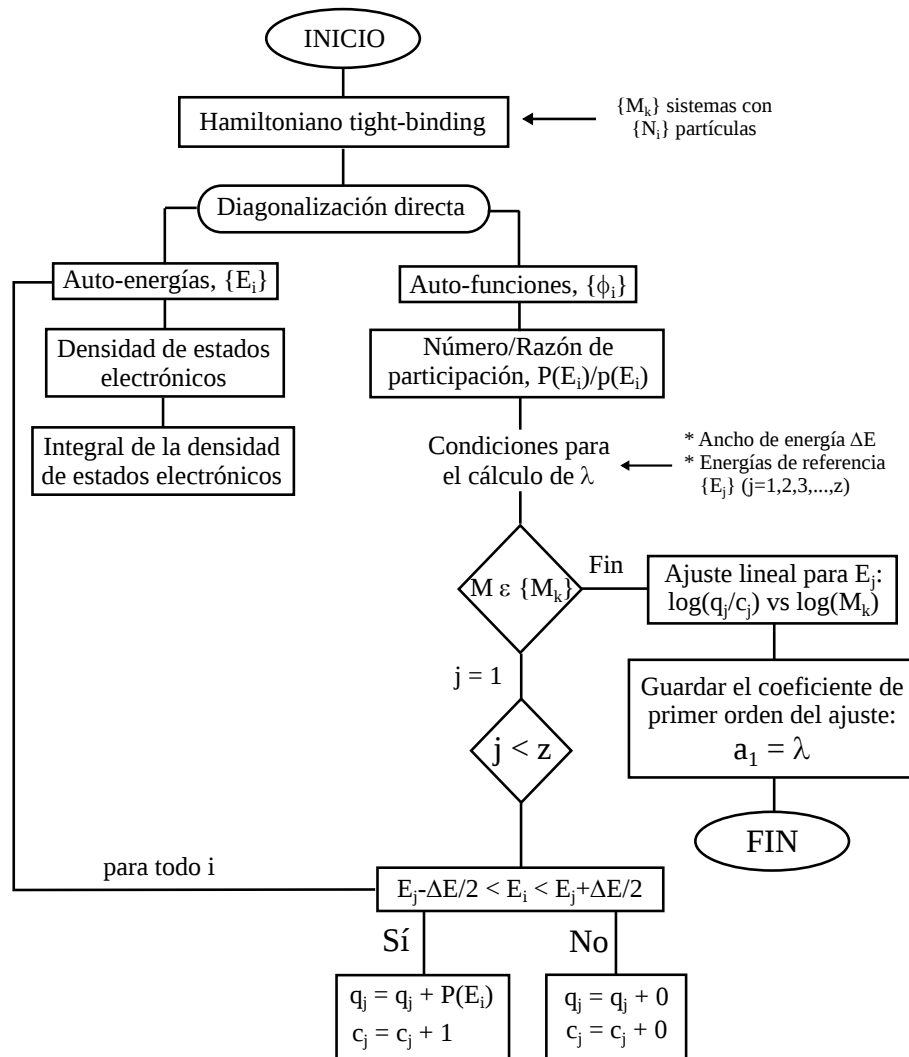


Figura E.2: Diagrama de flujo para el cálculo del parámetro de escalamiento del número de participación λ .

E.1.1. Número de participación

Empleando las auto-funciones obtenidas en el proceso de diagonalización se procede a calcular el número de participación y su parámetro de escalamiento λ , cantidades físicas que fueron discutidas en la sección 4.1.1. El diagrama de flujo que corresponde a este cálculo se muestra en la figura E.2. El código fuente para el calculo del número de participación es

```

! Calculando el número de participación
open(unit=23,file="np.dat")
do k=1,n
  num=0.d0
  do j=1,n

```



```

        num=num+m(j,k)**4
    end do
    num=1/(num)
    write(23,*)E(k),num
end do

```

E.1.2. Densidad de estados electrónicos

Para realizar el cálculo de la densidad de estados electrónicos solo se necesita las autoenergías obtenidas de la diagonalización del Hamiltoniano (como se discutió en la sección 4.1.2). El código fuente para realizar el cálculo de esta cantidad física es el siguiente

```

program densidadestados
real*8, allocatable:: h(:),E(:),en(:),l(:),z(:)
double precision:: pi,einicial,paso,efinal,an
integer:: w,n,i,j,k,g
character(len=200) input1,input2,input3,input4,input5,input6

! Lectura de datos ingresados mediante el terminal
if (iargc()>0) then
    call getarg(1, input1)
    call getarg(2, input2)
    call getarg(3, input3)
    call getarg(4, input4)
    call getarg(5, input5)
    call getarg(6, input6)
    read(input2,*) n
    read(input3,*) inicial
    read(input4,*) efinal
    read(input5,*) paso
    read(input6,*) an
end if

! Definiendo las dimensiones de los arreglos
allocate (h(n))
allocate (E(n))

g=dabs(efinal-einicial)/paso

allocate (en(g+1))
allocate (l(g))
allocate (z(g+1))

```

```

pi=4.d0*datan(1.d0)

! Lectura del archivo con las auto-energías E(i)
  open(unit=12,file=input1)
  do i=1,n
    read(12,*) h(i),E(i)
  end do

! Calculando la densidad de estados electrónicos l(i)
en(1)=einicial
l(1)=0.d0
  do i=1,g
    en(i+1)=en(i)+paso
    do j=1,n
      l(i)=l(i)+(1.d0/(an*dsqrt(2*pi)))*dexp(-(en(i)-E(j))
- **2)/(2.d0*(an**2)))
    enddo
  enddo

! Calculando la integral de la densidad de estados z(i)
  do i=1,g
    en(i+1)=en(i)+paso
    z(i+1) = z(i)+(en(i+1)-en(i))*(l(i))
  end do

! Guardando los datos obtenidos (normalizados)
  open(unit=13,file="dos.dat")
  open(unit=14,file="idos.dat")
  do i=1,g
    write(13,*)en(i),l(i)/z(g)
    write(14,*)en(i),z(i)/z(g)
  end do

  deallocate(h)
  deallocate(E)
  deallocate(en)
  deallocate(l)
  deallocate(z)

end

```

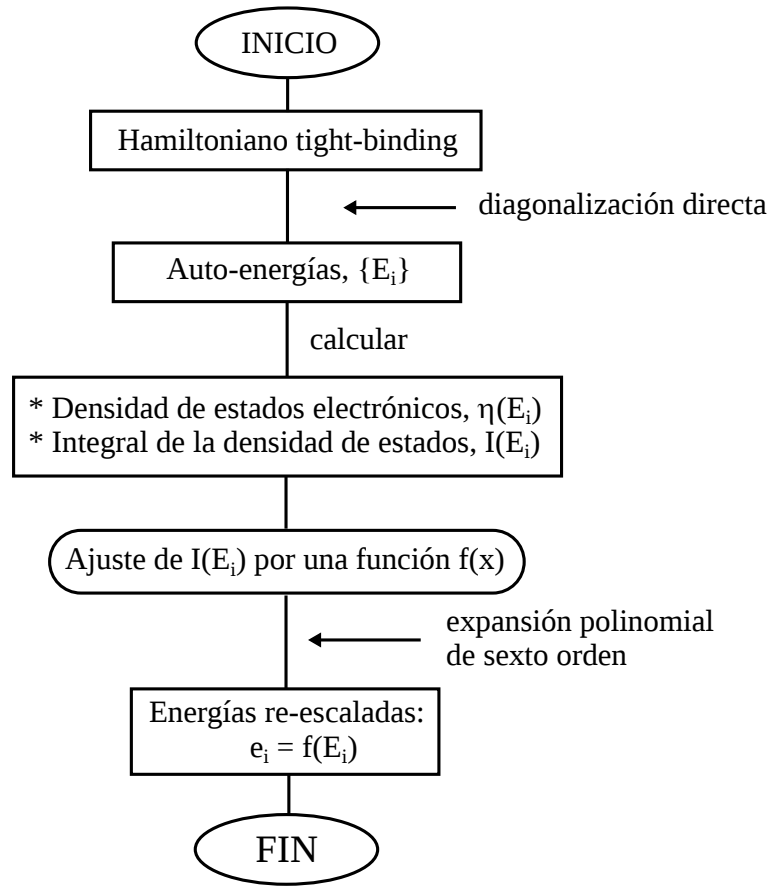


Figura E.3: Diagrama de flujo del método de re-escalado que se les aplicó a las nano-partículas mono-metálicas de plata y cobre.

E.2. Teoría estadística de niveles electrónicos

E.2.1. Método de re-escalado

Para realizar el método de re-escalado se necesita conocer la función $\bar{\eta}(E)$, principal dificultad en este cálculo. En el caso de las matrices aleatorias, se conoce una expresión para la densidad media [Molina 01], 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 re-escalado, 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 el presente trabajo se ha aplicado este método ajustando la integral de la densidad de estados a una expansión polinomial tal como se explica en el diagrama de flujo que se muestra en la figura E.3.

E.2.2. Estadísticos espectrales

Obtenidas las energías re-escaladas recién se puede realizar el cálculo de los estadísticos espectrales. A continuación se mostrará el código fuente para obtener la distribución de separación de niveles electrónicos ($P(s)$) y la varianza de niveles (Σ_2).

Distribución de separación de niveles electrónicos

El diagrama de flujo para el cálculo de este estadístico se muestra en la figura E.4.

```

program distribucioncercanos
implicit none
real*8, allocatable :: e(:, :), intp(:), s(:), w(:), s2(:), p1(:), t(:)
integer, allocatable :: c(:)
double precision :: h, z, inc, m, v, p, sp, spn
integer :: i, r, j, q, n
character(len=200) input1, input2, input3

! Lectura de datos ingresados mediante el terminal
if(iargc()>0)then
    call getarg(1, input1)
    call getarg(2, input2)
    call getarg(3, input3)
    read(input1, *) q
    read(input2, *) m
end if

! Definiendo las dimensiones de los arreglos
    allocate (e(q, 2))
    allocate (s(q-1))
    allocate (w(q-1))
    allocate (s2(q-1))

```

```

! Lectura de las energías re-escaladas e(i,2)
open(unit=10,file=input3,action='read')
do i = 1,q
    read(10,*)e(i,1:2)
end do

! Calculando las separaciones de e(i,2), s
open(unit=11,file='sepa.dat',action='write')
do j = 1, q-1
    s(j)=dabs(e(j+1,2) - e(j,2))
    write(11,*) j,s(j)
end do

! Calculando la suma de las separaciones
do i=1,q-1
    sp= sp + s(i)
end do

! Definiendo las nuevas separaciones s'
open(unit=12,file='sepa2.dat',action='write')
do i=1,q-1
    w(i)=(i*1.d0)/q
    spn=sp/(q-1)
    s2(i)=s(i)/spn
    write(12,*)w(i),s2(i)
end do

! Definiendo la dimensión de los arreglos relacionados a P(s')
n=10.0/m
allocate (c(n))
allocate (p1(n))
allocate (intp(n+1))
allocate (t(20)) !numero de veces que se divide m

! Realizando el conteo de las separaciones por intervalo  $Ds' = m$ 
do j=1,n
    do i=1,q-1
        if(s2(i) .ge. (m*j-m) .and. s2(i) .le. m*j)then
            c(j) = c(j) + 1
        endif
    end do
    p = p + c(j)
end do

```

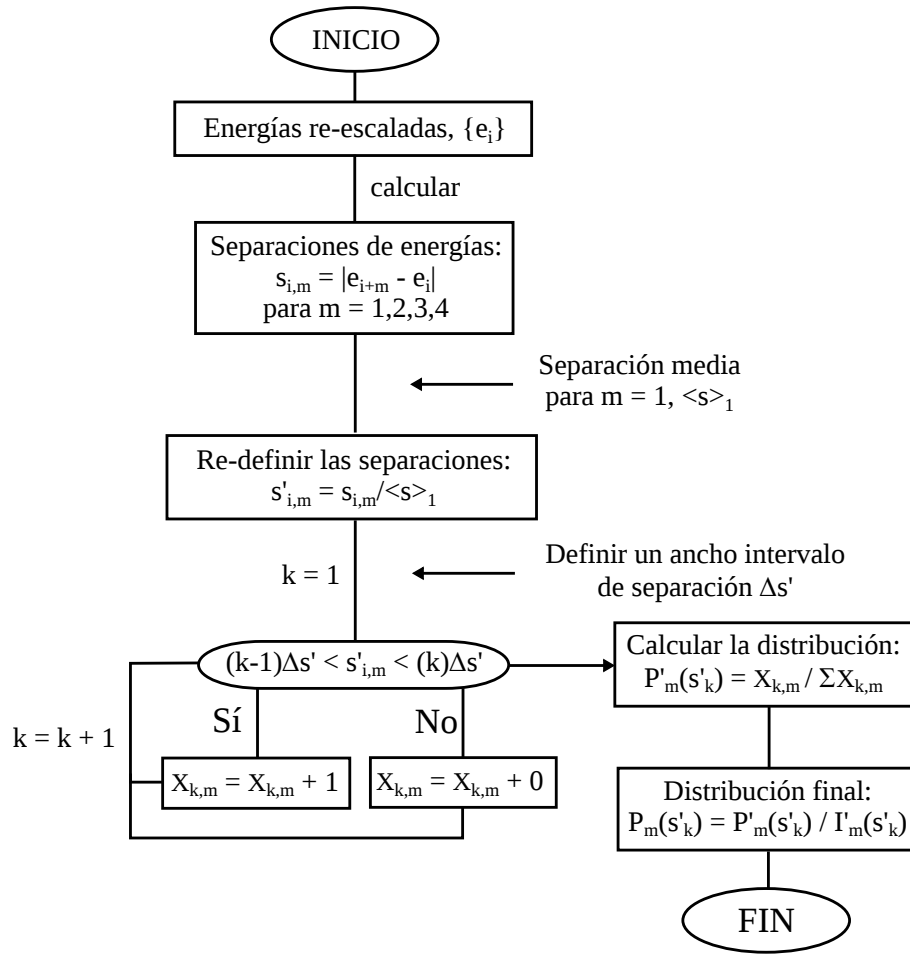


Figura E.4: Diagrama de flujo para el cálculo de la distribución de separación de niveles electrónicos, $P_m(s)$ con $m = 1,2,3$ y 4.

```

! Calculando la distribución y su integral
do i=1,n
  p1(i)=c(i)/p
  intp(i+1)= intp(i) + p1(i)*m
end do

! Calculando y guardando P(s) y I(s) normalizadas
open(unit=13,file='prob.dat',action='write')
open(unit=14,file='iprob.dat',action='write')
do i=1,n
  do j=1,20
    z=m/20.0
    h=z*j
    t(j)=(h+m*(i-1))
  
```

```

        write(13,*)t(j),p1(i)/intp(n+1)
        write(14,*)t(j),intp(i+1)/intp(n+1)
    end do
end do

    deallocate(e)
    deallocate(s)
    deallocate(w)
    deallocate(s2)
    deallocate(c)
    deallocate(p1)
    deallocate(intp)
    deallocate(t)

end program

```

Varianza de niveles

Según lo discutido en la sección 4.2 la varianza de niveles se calcula de la siguiente forma

```

program varianzaniveles
implicit none
real*8, dimension(:), allocatable::x,y
integer, dimension(:), allocatable:: n
real*8::L,ecom,ecom2,naver,n2aver,varianza
integer::nl,con,con2,i,j,ndata
character(len=200)::input1,input2,input3

! Lectura de datos ingresados mediante el terminal
    if (iargc())>0 then
        call getarg(1, input1)
        call getarg(2, input2)
        call getarg(3, input3)
        read(input1,*) ndata
        read(input3,*) L
    end if

! Definiendo las dimensiones de los arreglos
    allocate (x(ndata))
    allocate (y(ndata))

! Lectura de energías re-escaladas

```

```

open(unit=12,file=input2,action='read')
  do i=1,ndata
    read(12,*) x(i),y(i)
  end do

! Definiendo las dimensiones de los arreglos
nl=dabs(y(ndata)-y(1))/L

  allocate(n(nl*2))

! Conteo de los niveles en cada longitud del espectro L
do j=1,nl*2
  con=0
  do i=1,ndata
if((y(i).ge.(y(1)+(j-1)*L*0.5)).and.(y(i).le.(y(1)+(j+1)*L*0.5)))then
  con = con + 1
end if
  end do
  n(j)=con
end do

! Sacando promedios
ecom=0.d0
ecom2=0.d0
con2=0

  do i=1,nl*2
    ecom = ecom + n(i)
    ecom2 = ecom2 + n(i)**2.d0
    con2 = con2 + 1
  end do

naver = ecom/(nl*2)
n2aver = ecom2/(nl*2)

! Calculando la varianza de niveles
varianza = n2aver - naver**2.d0

! Imprimir varianza para cada L
print*,L,varianza

deallocate(x)
deallocate(y)

```



```
deallocate(n)
```

```
end program
```

E.3. Scripts

Como se mencionó en el apéndice B (véase la sección D.1.2) los *scripts* sirven para trabajar varios procesos a la vez. Por ejemplo, a continuación se muestra un script diseñado para realizar el proceso de diagonalización de una gran cantidad de muestras (*muestra*) de diferentes tamaños (*p*), obtenidas en procesos de enfriamiento a diversas velocidades (*velo*), con ciertas intensidades de desorden químico (*W*).

```
#!/bin/bash

# Lectura del archivos sizes donde se encuentran los tamaños
tama=$(cat sizes)
for p in $tama; do

# Crear carpetas para guardar datos
mkdir ./ag$p/

# Condicional para estudiar todas las muestras
muestra=0
while [ $muestra -le 10 ]; do
    mkdir ./ag$p/m$muestra/

# Condicional para estudiar todas las velocidades
velo=1
while [ $velo -le 12 ]; do

# Lectura de los radios de corte para cada caso
rc=$(cat ../posiciones/ag$p/rc$velo.dat)
for r in $rc; do
    echo "Procesando ./ag$p/m$muestra/r$velo/"
    mkdir ./ag$p/m$muestra/r$velo/

# Lectura de los grados de desorden químico
desorden=$(cat grados)
for W in $desorden; do
    mkdir ./ag$p/m$muestra/r$velo/$W/
    echo "Procesando ./ag$p/m$muestra/r$velo/$W/"
```

```
# Generar las semillas ($1 = número de semillas por terminal)
./genera $1 > lista
semillas=$(cat lista)
cuenta=0
for seed in $semillas; do
    let cuenta=cuenta+1
    mkdir ./ag$p/m$muestra/r$velo/$W/$cuenta/
    echo "Procesando ./ag$p/m$muestra/r$velo/$W/$cuenta/"

# Proceso de diagonalización para cada caso
    ./diago ../posiciones/ag$p/rv0 $r $p $seed $W

# Mover los archivos de salida a una carpeta determinada
    mv en.dat np.dat ./ag$p/m$muestra/r$velo/$W/$cuenta/
done
done
let velo=velo+1
done
done

# Variar la muestra a analizar
let muestra=muestra+1
done
done

echo "Proceso general finalizado"
```

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).
- [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).
- [Arneodo 11] A. Arneodo, C. Vaillant, B. Audit, F. Argoul, Y. Carafa, C. Thermes, *Phys. Rep.*, **498**, 45-188, (2011).
- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft and N. D. Mernin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, (1976).
- [Balan 07] L. Balan, J. P. Malval, R. Schneider, D. Burget, *Materials Chem. and Phys.*, **104**, 417-421, (2007).
- [Baletto 02] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 82-87, (2002).
- [Baletto 03] F. Baletto, *Energetics, thermodynamics and growth kinetics of nanoclusters*, PhD Thesis in Physics, Università degli Studi di Genova, Genova, Italia, (2003).
- [Baletto 05] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 371-423, (2005).
- [Baranovski 06] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*, Wiley editorial, Universität Marburg de Philipps, Alemania, (2006).
- [Batsch 95] M. Batsch, I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, *Solid State Commun.*, **95**, 6, 353-356, (1995).
- [Blackman 09] J. Blackman, *Metallic nanoparticles*, Elsevier, (2009).

- [Bogomolny 99] E. B. Bogomolny, U. Gerdner, C. Schmit, Phys. Rev. E, **59**, 2, R1315-R1318, (1999).
- [Bose 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, Rev. Mod. Phys., **53**, 385-480, (1981).
- [Cao 04] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications*, Universidad de Washington, Imperial College Press, EEUU, (2004).
- [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).
- [Chen 05] Y. Chen, J. Zhang, L. Wang, Materials Letters, **59**, 676-681, (2005).
- [Chen 10] T. Ouyang, Y. Chen, Y. Xie, K. Yang, J. Zhong, Solid State Commun., **150**, 2366-2369, (2010).
- [Cleri 93] F. Cleri, V. Rosato, Phys. Rev. B, **48**, 22-33, (1993).
- [Daw 84] M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. B, **29**, 6443, (1984).
- [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, Phys. Rev. A, **60**, 4, 3053-3057, (1999).
- [Evangelou 96] S. N. Evangelou, D. E. Katsanos, Journal of Statistical Physics, **85**, 516, 525-550, (1996).
- [Evangelou 09] I. Amanatidis, S. N. Evangelou, Phys. Rev. B, **79**, 205420, (2009).
- [Evers 08] F. Evers, A. Mirlin, Rev. Mod. Phys., **80**, 4, 1355-1417, (2008).
- [Feldheim 02] D. L. Feldheim, C. A. Foss, *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, EEUU, (2002).

- [Frenkel 02] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: From Algorithms to Applications*, University of Amsterdam, Academic Press, (2002).
- [Gantmhaker 05] V. F. Gantmhaker, *Electrons and disorder in solids*, Ed. Oxford University Press, Instituto de Física del Estado Sólido, Rusia, (2005).
- [Gao 05] G. Zhou, Q. Gao, *Solid State Commun.*, **136**, 32-35, (2005).
- [Gao 06] G. Zhou, Q. Gao, *Solid State Commun.*, **138**, 399-403, (2006).
- [Gómez 02] J. M. G. Gómez, R. A. Molina, A. Relaño, J. Retamosa, *Phys. Rev. E*, **66**, 036209, (2002).
- [Grigoryan 06] V. G. Grigoryan, D. Alamanova, M. Springborg, *Phys. Rev. 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).
- [Hoang 08] V. Hoang, T. Odagaki, M. Engel, *Applied Surface Science*, **254**, 7531-7534, (2008).
- [Hofstetter 93] E. Hofstetter, M. Schreiber, *Phys. Rev. B*, **48**, 23, 16979-16985, (1993).
- [Hofstetter 94] E. Hofstetter, M. Schreiber, *Phys. Rev. B*, **49**, 20, 14726-14729, (1994).
- [Hofstetter 95] I. Varga, E. Hofstetter, M. Schreiber, J. Pipek, *Phys. Rev. B*, **52**, 11, 7783-7786, (1995).
- [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, *Phys. Rev. B*, **79**, 245401, (2009).
- [Izrailev 86] F. M. Izrailev, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 6, 541-544, (1986).
- [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 88] R. A. Johnson, Phys. Rev. B, **37**, 8, 3924-3931, (1988).
- [Johnson 89] R. A. Johnson, Phys. Rev. B, **39**, 17, 12554-1259, (1989).
- [Kawarabayasgi 96] T. Kawarabayasgi, T. Ohtsuki, K. Slevin, Y. Ono, **77**, 17, (1996).
- [Kabir 04] M. Kabir, A. Mookerjee, A. K. Bhattacharya, Phys. Rev. A, **69**, 043203, (2004).
- [Kantelhardt 99] J. Kantelhardt, A. Bunde, L. Schweitzer, Physica A, **266**, 76-80, (1999).
- [Katsumoto 87] S. Katsumoto, F. Komori, N. Sano, S. Kobayashi, J. Phys. Soc. Japan, **56**, 2259, (1987).
- [Kirchhoff 01] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos, F. S. Khan, Phys. Rev. B, **63**, 195101, (2001).
- [Koch 07] C. C. Koch, *Nanostructured materials: Processing, properties y applications*, Sec. Ed., William Andrew Publishing, New York, EEUU, (2007).
- [Kramer 93] B. Kramer, A. MacKinnon, Rep. Prog. Phys., **56**, 1469-1564, (1993).
- [Krutyakov 08] Y. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Y. Olenin, and G. V. Lisichkin, Russ. Chem. Rev., **77**, 233-257, (2008).
- [Lammers 94] U. Lammers, G. Borstel, Phys. Rev. B, **49**, 24, 17360-17378, (1994).
- [Landauro 02] C. V. Landauro, *Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals*, Tesis de Doctorado, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Alemania, (2002).
- [Lee 85] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys., **57**, 2, 287-337, (1985).
- [Leighton 98] C. Leighton, I. Terry, P. Becla, Europhys. Lett., **42**, 1, 67-72, (1998).
- [Lewis 11] A. Russo, B. Y. Ahn, J. J. Adams, E. B. Duoss, J. T. Bernhard, J. A. Lewis, Adv. Mater., **23**, 3426-3430, (2011).
- [Li 96] H. H. Hng, Y. Li, S. C. Ng, C. K. Ong, Journal of Non-Crystalline Solids, **208**, 127-138, (1996).
- [Lindsay 10] S. M. Lindsay, *Introduction to nanoscience*, Oxford university press, Universidad del estado de Arizona, Arizona, EEUU, (2010).
- [Liu 08a] 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).

- [Liu 08b] 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).
- [Liu 09] Z. A. Tian, R. S. Liu, P. Peng, Z. Y. Hou, H. R. Liu, C. X. Zheng, K. J. Dong, A. B. Yu, *Phys. Lett. A*, **373**, 1667-1671, (2009).
- [Lobato 08] I. Lobato, J. Rojas, *Rev. Inv. Fís.*, **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).
- [MacKinnon 83] A. MacKinnon, B. Kramer, *Z. Phys. B - Condens. Matter*, **53**, 1-13, (1983).
- [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. Anglès 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, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, **12**, 78-83, (2009).
- [Medrano 10a] L. R. Medrano, *Influencia de desorden sobre la distribución de separación de niveles electrónicos de nanopartículas de plata*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, (2010).
- [Medrano 10b] L. R. Medrano, C. V. Landauro, J. Rojas, *Rev. Inv. Fís.*, **13**, 2, 1-8, (2010).
- [Mehta 04] M. L. Mehta, *Random Matrices*, ELSEVIER, San Diego, Estados Unidos, (2004).
- [Mirlin 00] D. Mirlin, *Physics Reports*, **326**, 259-382, (2000).
- [Molina 01] R. A. Molina, *Caos cuántico en sistemas Hamiltonianos de muchos cuerpos*, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, (2001).
- [Monot 97] D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B*, **55**, 12, 1459-1462, (1997).

- [Monot 98] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot, Phys. Rev. B, **58**, 8, 4917-4926, (1998).
- [Muñoz 08] L. M. Muñoz, *Caos cuántico en sistemas esquemáticos de partículas idénticas*, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, (2008).
- [Paalanen 83] M. A. Paalanen, G. A. Thomas, Helv. Phys. Acta, **56**, 27, (1983).
- [Pereiro 07] M. Pereiro, D. Baldomir, and J. E. Arias, Phys. Rev. A, **75**, 063204, (2007).
- [Pérez 04] A. R. Pérez, *Caracterización del caos cuántico mediante series temporales*, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, (2004).
- [Piéchon 95] F. Piéchon, A. Jagannathan, Phys. Rev. B, **51**, 1, 179-184, (1995).
- [Qi 03] W. H. Qi, M. P. Wang, G. Y. Xu, Chem. Phys. Lett., **372**, 632-634, (2003).
- [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).
- [Quispe 11] J. Quispe, C. Rojas-Ayala, C. V. Landauro, M. A. de Souza, F. Pelegrini, M. Taquire, V. A. Peña Rodríguez, E. M. Baggio-Saitovitch, Hyperfine Interactions, **203**, 1-8, (2011).
- [Rapaport 95] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, London, (1995).
- [Rieth 97] T. Rieth, M. Schreiber, Z. Phys. B, **104**, 99-102, (1997).
- [Rieth 98] T. Rieth, M. Schreiber, J. Phys.: Condens. Matter, **10**, 783-800, (1998).
- [Rojas 09] Ch. Rojas, *Estudio de la microestructura, estructura local y orden de corto alcance en polvos nanoestructurados $(Fe_xCo_{1-x})_{75}Si_{15}B_{10}$ obtenidos por Mecano-Síntesis*, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, (2009).
- [Saldaña 06] M. F. Higareda, H. H. Saldaña, R. A. Sánchez, Physica A, **372**, 368-373, (2006).
- [Schreiber 85] M. Schreiber, J. Phys. C: Solid State Phys., **18**, 2493-2505, (1985).
- [Schreiber 99a] M. Schreiber, U. Grimm, R. A. Römer, J. X. Zhong, Physica A, **266**, 477-480, (1999).

- [Schreiber 99b] M. Schreiber, U. Grimm, R. A. Römer, J. X. Zhong, *Comp. Phys. Communi.*, **121-122**, 499-501, (1999).
- [Schuller 03] J. J. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **256**, 449-501, (2003).
- [Shklovskii 93] B. I. Shklovskii, B. Shapiro, *Phys. Rev. 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).
- [Slevin 01] K. Slevin, T. Ohtsuki, *Phys. Rev. B*, **63**, 045108, (2001).
- [Sörensen 91] M. P. Sörensen, T. Schneider, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **82**, 115-119, (1991).
- [Soule 01] B. J. Soulé de Bas, *Simulation of bulk and grain boundary diffusion in B2 NiAl*, 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).
- [Stillinger 85] T. A. Weber, F. H. Stillinger, *Phys. Rev. B*, **31**, 4, 1954-1963, (1985).
- [Sutton 04] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials, Department of materials*, Oxford University, (2004).
- [Tersoff 88] T. Tersoff, *Phys. Rev. B*, **39**, 8, 5566-5568, (1988).
- [Thouless 74] D. J. Thouless, *Phys. Rep.*, **13**, 93, (1974).
- [Torres 08] J. J. Torres, C. V. Landauro, J. Rojas, *Rev. Inv. Fís.*, **11**, 2, 53-57, (2008).
- [Torres 09] J. Torres, *Implementación del método de recursión para el estudio de la densidad de estados electrónicos de sistemas complejos*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, (2009).
- [Wang 05] Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago, *Journal of Chemical Physics*, **122**, 214722, (2005).
- [Web site 1] <http://nanotecnologiaexamen.blogspot.es/i2009-07/>
- [Web site 2] <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/2007/02/09/nanolaseres-de-nanohilos/>
- [Web site 3] J. Rifkin, XMD, <http://xmd.sourceforge.net/>.

- [Web site 4] Linear Algebra Package (LAPACK), URL: <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [Web site 5] <http://mt.seas.upenn.edu/Archive/Graphics/A/>.
- [Yaro 08] M. Yaro, *Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, (2008).
- [Yeshchenko 07] O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, and A. M. Dmytruk, Phys. Rev. B, **75**, 085434, (2007).
- [Yi 01] L. Yi, P. Sheng, Physica B, **296**, 98-106, (2001).
- [Zhang 04] L. Qi, H. F. Zhang, Z. Q. Hu, Intermetallics, **12**, 1191-1195, (2004).
- [Zhang 08] L. Zhang, C. B. Zhang, Y. Qi, Phys. Lett. A, **372**, 2871-2880, (2008).
- [Zhang 09a] L. Zhang, H. Sun, Chinese Journal of Chem. Phys., **22**, 1, 69-74, (2009).
- [Zhang 09b] L. Zhang, S. Xu, C. Zhang, Y. Qi, Comp. Mater. Science, **47**, 162-167, (2009).
- [Zhang 10] S. N. Xu, L. Zhang, Y. Qi, C. B. Zhang, Physica B, **405**, 632-637, (2010).
- [Zhao 07] J. Liu, J. Z. Zhao, Z. Q. Hu, Mater. Sci. Engin. A, **452-453**, 103-109, (2007).
- [Zharekeshev 95] I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, Phys. Rev. B, **51**, 23, 17239-17242, (1995).
- [Zharekeshev 97] I. Kh. Zharekeshev, B. Kramer, Phys. Rev. Lett., **79**, 4, 717-720, (1997).

Agradecimientos

En primer lugar quisiera dar un agradecimiento muy especial a mi asesor de tesis y amigo el Dr. Carlos Landauro Sáenz por brindarme su apoyo y confianza durante el tiempo que nos conocemos y, además, por la dedicación especial 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 una gran variedad de sistemas. Gracias Profe!!... 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. Muchísimas gracias FAMILIA!!...

Por otro lado, quisiera agradecer al Dr. Rafael Molina 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 he podido desarrollar varios trabajos en diferentes campos de investigación (algunos de ellos los presento en esta tesis). También expreso mi agradecimiento al Dr. Justo Rojas Tapia por haberme introducido al gran mundo de la Dinámica Molecular durante el desarrollo del curso de Transformación de Fases. Sin esos conocimientos no hubiese sido posible desarrollar este trabajo.

Deseo expresar un eterno agradecimiento a los integrantes del Grupo de Investigación en Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con los cuales he vivido grandes momentos y, además, me han servido de ejemplo para poder desarrollarme tanto de manera profesional como personal. Describir todos los momentos sería como escribir varias tesis (de diferentes tópicos) y si nombro a todos capaz se me olvide uno por eso prefiero no hacerlo. Pero no puedo dejar de mencionar a mi gran amiga Mirtha Pillaca, con quien siempre he podido contar incondicionalmente, a mi gran amigo Juan Torres, quien me brindó muchos conocimientos físicos y sobre programación, y al Maxo (Maximiliano Moreno), a quien estuve incomodando en muchas oportunidades para que me enviara diversos artículos para el desarrollo de mis trabajos. 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. Además, quisiera agradecer a mis “patas” Daniel Hurtado y Jhon Yana con quienes he pasado gratos momentos conversando sobre una gran variedad de temas. Asimismo, agradezco a mis grandes amigos(as) de la promoción 2004 del colegio “Gran Amauta 3037”, por darme su amistad y apoyo emocional cuando más los necesitaba y sobre todo por esas conversaciones que siempre me hacen pasar un momento muy placentero. Gracias a

todos!!...

Igualmente quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por el apoyo financiero otorgado, mediante su programa de Becas de Post-grado en Universidades Peruanas 2010, con el cual he podido realizar de manera eficiente mis estudios de post-grado y la presente tesis de maestría y, además, me ha permitido participar en eventos científicos nacionales e internacionales. Todo es posible!!..

Por último, agradezco al CSI-UNMSM (programa de Fondo de Promoción de Trabajo de Tesis de Pregado 2010, Proyecto Nro. 101301017), 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.