

Importancia del Entorno Local en las Propiedades Electrónicas de Fullerenos: Efectos de la Curvatura

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

José Luis Ricardo Chávez

Instituto de Física
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Octubre de 1996

Agradecimientos

Expreso mi reconocimiento al Dr. Jesús G. Dorantes Dávila por su excelente asesoría en la dirección de este trabajo. También por su paciencia y confianza, sin lo cual no hubiera sido posible concretarlo.

Agradezco al Dr. Humberto Terrones por su estímulo para emprender el estudio así como por la gentileza de proporcionarnos las coordenadas de todas las estructuras que estudiamos aquí. Al Dr. José Luis Morán López, por sus palabras de apoyo, sus comentarios y sugerencias que han enriquecido el tema.

Existen varias personas que me apoyaron a lo largo de mi preparación, me ofrecieron ayuda en los momentos difíciles, tuvieron confianza en mi. No daré nombres, pero ellos (ellas) saben de antemano que tienen mi agradecimiento y mi apoyo, gracias a todos.

Este trabajo fué posible gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: *Importancia del Entorno Local en las Propiedades
Electrónicas de Fullerenos: Efectos de la Curvatura.*

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: *Fís. José Luis Ricardo Chávez*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

N O M B R E	F I R M A
<u>Dr. Jesús G. Dorantes Dávila (Asesor)</u>	
<u>Dr. José Luis Morán López</u>	
<u>Dr. Pedro Villaseñor González</u>	
<u>Dr. José Luis Arauz Lara</u>	
<u>Dr. Humberto Terrones (Examinador Externo)</u> <u>Instituto de Física de la UNAM.</u>	

Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: 10 de octubre de 1996.

Dedico la presente tesis a Evelyn Marx Pérez, por el amor, confianza y apoyo que siempre me ha expresado.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio sistemático de las propiedades electrónicas y la estabilidad de algunas estructuras de carbono con diferentes curvaturas en el marco de un método de espacio real con un hamiltoniano tipo Hubbard en la aproximación no restringida de Hartree-Fock. Las propiedades electrónicas se expresan en término de la densidad de estados, la cual se obtiene a través de la función de Green utilizando el método de recursión.

Se encuentra que los efectos de curvatura introducida a través de anillos pentagonales, heptagonales y octagonales afecta la estabilidad de las estructuras a través de una disminución de la energía de cohesión y una redistribución de carga en sitios con mayor curvatura local.

En sólidos con curvatura negativa se encuentra que el empaquetamiento es un factor importante y determina en gran medida la estabilidad, las propiedades electrónicas y las propiedades mecánicas de las estructuras.

En estructuras con curvatura mixta tales como tubos de grafito y donas se observa que el parámetro más importante es el radio de la sección transversal ya que determina los efectos de hibridización $\pi - \sigma$ que mezclan los estados alrededor de la energía de Fermi. Dependiendo de la helicidad los tubos pueden ser metales o semiconductores para valores del radio entre 0.5 nm y 2.0 nm.

Indice

1	Introducción	7
2	Generalidades	9
3	Estructura Electrónica	18
3.1	El Enfoque Local para el Cálculo de las Propiedades Electrónicas	18
3.2	Hamiltoniano del Sistema	21
3.3	Aproximación No-Restringida de Hartree-Fock	23
3.4	Parámetros del Hamiltoniano	24
3.4.1	Determinación de los Parámetros de Hopping	25
3.4.2	Integrales de Coulomb	32
3.4.3	Parámetros de Overlap	33
3.4.4	Parámetros de Born-Mayer	33
3.4.5	Distancia de Enlace	34
3.5	Propiedades Electrónicas	34
3.5.1	Distribución de Carga	34
3.5.2	Clasificación de los Materiales	35
3.5.3	Estabilidad	36
4	Implementación y Resultados	38
4.1	Procedimiento	38
4.2	Resultados	40
4.2.1	Estructuras con Curvatura Negativa	40
4.3	Tubos de Grafito	45
4.3.1	Longitud del Tubo	45
4.3.2	Radio y Helicidad de los Tubos	47
4.4	Superficies con Curvatura Mixta	58

5	Conclusiones y Perspectivas	66
A	Estructura Electrónica del Atomo	69
B	Química del Carbono	73
C	Elementos de la Teoría de Superficies	78
D	Método de Recursión de Haydock	83
	D.1 Definiciones	83
	D.2 Método de Recursión	84

Capítulo 1

Introducción

Con el descubrimiento del C_{60} y los fullerenos se resaltaron propiedades del carbono que hasta entonces habían pasado desapercibidas. Esto abrió una nueva etapa en la ciencia de materiales puesto que tan solo con la introducción de “defectos” pentagonales o heptagonales en una red de grafito se pueden generar estructuras con distintas curvaturas en las cuales las propiedades físicas están íntimamente ligadas con las propiedades geométricas. Sin embargo, el carácter local de las deformaciones complica el estudio teórico de tal forma que, excepto para situaciones con alta simetría, es difícil llevar a cabo un estudio realista¹ de tales estructuras. Esto se refleja en una serie de resultados (llevados a cabo en el marco de distintos métodos) en los cuales existen diferencias apreciables (y hasta cierto punto contradicciones) como es el caso de la estabilidad del C_{20} [1].

El estudio teórico de las estructuras de grafito curvado es importante para el descubrimiento de nuevos materiales ya que el conocimiento de sus propiedades puede sugerir mejor el tipo de condiciones experimentales para su síntesis.

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio sistemático de numerosas estructuras con el objeto de determinar el efecto del entorno local en sus propiedades electrónicas y en la estabilidad. Para ello se utiliza un método autoconsistente de espacio real donde el hamiltoniano del sistema se aproxima por una expresión de tight-binding en el cual las interacciones electrónicas se parametrizan por una forma tipo Hubbard. Las propiedades electrónicas se

¹Es decir, que tome en cuenta el total de electrones de valencia y la geometría real de la estructura.

expresan en términos de la densidad local de estados, la cual se calcula con el método de recursión. A diferencia de otros procedimientos, este método posee varias características muy atractivas: es autoconsistente, toma en cuenta adecuadamente el efecto del entorno local y las correlaciones electrónicas (dentro de la aproximación de Hubbard), no demanda grandes recursos de cómputo al estudiar sistemas con muchos átomos y no se complica al tratar situaciones con alto grado de aperiodicidad.

La organización del trabajo es como sigue: en el capítulo 3 se presentan las bases teóricas del método para el cálculo de la estructura electrónica. Se discuten las ventajas de la formulación local, el hamiltoniano del sistema, la evaluación de los parámetros involucrados y la obtención de las propiedades electrónicas a partir de la densidad local de estados.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la implementación del método para el cálculo de las propiedades electrónicas y la estabilidad de los sistemas que nos interesan. Primero se hace una descripción de las estructuras, se discute la dependencia de la estabilidad en la geometría, se deducen las propiedades electrónicas y se comparan los resultados con los reportes previos de otros autores.

El capítulo 5 contiene las conclusiones y perspectivas.

Capítulo 2

Generalidades

El carbono (C) es un elemento con una gran capacidad para ligarse químicamente, destacándose por formar enlaces saturados que son muy estables. Esta capacidad le permite formar una diversidad de compuestos cuyas propiedades son ampliamente conocidas y juegan un papel importante en casi todos los aspectos de la vida en la tierra. Es el único elemento conocido en el cual existe un balance apropiado entre el peso atómico y la configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) que da lugar a características muy interesantes. Por ejemplo, sus presentaciones cristalinas (grafito y diamante) constituyen los sólidos con el mayor factor de empaquetamiento en dos y tres dimensiones, lo cual les confiere excelentes propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas. Asimismo, el carbono posee una extraordinaria habilidad para formar cúmulos en la fase gaseosa. A diferencia de otros elementos, el vapor de carbono en equilibrio con el sólido a temperaturas del orden de $3,000^\circ\text{C}$ consiste principalmente de cúmulos en el rango $\text{C}_2\text{-C}_{15}$. Esto se debe a una curiosa capacidad para alcanzar suficiente energía de cohesión teniendo una coordinación con dos o tres vecinos¹. Durante mucho tiempo esta capacidad no fué adecuadamente apreciada de tal forma que cuando se descubrió el C_{60} [2] hubo mucha curiosidad por entender cómo es que el carbono puede formar estructuras tan simétricas y estables (figura 2.1).

Si el vapor de carbono se mantiene a temperaturas del orden de 1200°C - 1400°C se forman principalmente moléculas cerradas entre las cuales domina

¹En las mismas condiciones el vapor de cualquier otro elemento es de carácter exclusivamente monoatómico ya que para obtener energías de cohesión aceptables es necesario adoptar estructuras compactas en tres dimensiones con una coordinación entre 8 y 12 vecinos.

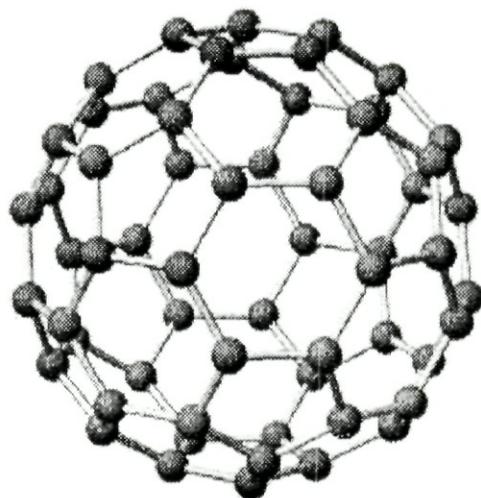


Figura 2.1: Molécula de C_{60} (Buckminsterfullerene).

la molécula de C_{60} , pero en general pueden encontrarse condiciones para obtener prácticamente cualquier estructura cerrada. Debido a su semejanza con los domos geodésicos fabricados por el arquitecto Buckminster Fuller tales estructuras se denominan “Fullerenos”.

Kroto y colaboradores [2] propusieron que la única forma de lograr la estabilidad de estos cúmulos es adoptando una configuración molecular con la simetría de un balón de fútbol soccer (figura 2.1). Todas las estructuras pueden derivarse a partir de una red de grafito en la cual la introducción de un pentágono produce una inclinación de $+60^\circ$ de tal forma que para cerrar la superficie se necesitan 12 pentágonos de acuerdo con el Teorema de Euler:

$$\dots + 2n_4 + n_5 - n_7 - 2N_8 \dots = \sum (6 - x)n_x = 12(1 - g) \quad (2.1)$$

n_x denota el número de anillos con x lados y g es el género u orden topológico de la estructura ($g = 0$ para una esfera, $g = 1$ para una estructura toroidal, etc.)

La curvatura gaussiana (Apéndice C) de la superficie en los fullerenos es siempre positiva, la hibridización tipo sp^2 (ver Apéndice B) ocurre en menor proporción que en una red de grafito por lo que su estabilidad mecánica es

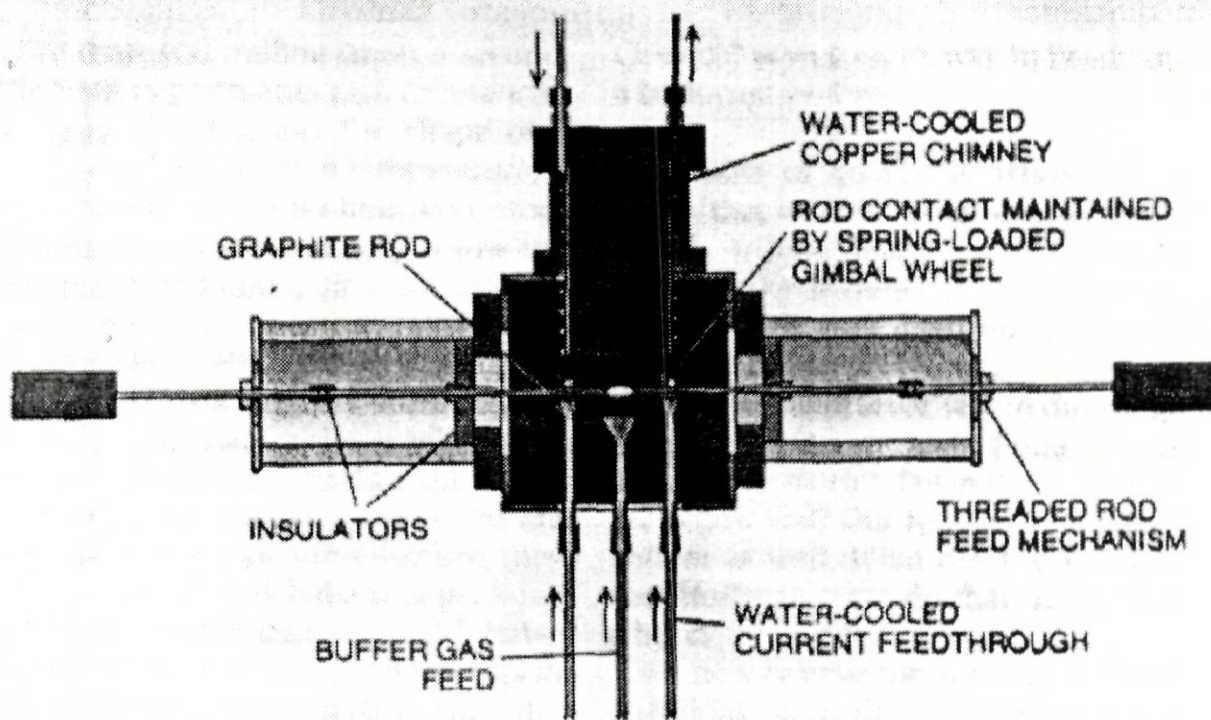


Figura 2.2: Dispositivo para la producción de cantidades macroscópicas de fullerenos.

ligeramente menor.

No obstante su estabilidad, al principio los fullerenos se consideraron exóticas moléculas cuya presencia se conocía sólo a través de los espectrómetros de masa. Pero en 1990 fué posible obtener cantidades macroscópicas mediante un procedimiento desarrollado por Krätschmer y Huffman [3]. El arreglo experimental aparece en la figura 2.2.

Al establecer el arco eléctrico en la varilla de grafito se liberan átomos de carbono que se mantienen en la cámara con helio por un tiempo prolongado. Las superficies recolectoras se cubren de una especie de hollín que se desprende manualmente y se dispersa en benceno. Al evaporar el benceno se obtienen pequeños cristales que constituyen la tercer forma de carbono puro que puede existir en la naturaleza: C_{60} sólido. Experimentos de difracción de rayos X muestran que la estructura cristalina es del tipo FCC en la cual cada sitio de red se ocupa por una molécula. Este material entra dentro de la categoría de sólidos moleculares.

Inmediatamente después de su descubrimiento, tanto la molécula como el sólido de C_{60} se convirtieron en el tema principal para las investigaciones sobre nuevos materiales. Aunque las propiedades físicas del C_{60} -FCC no parecen novedosas (es un semiconductor con gap directo de unos 1.5 eV), al ser mezclado o dopado con otros elementos puede formar compuestos que funcionan como aislantes, semiconductores, conductores y hasta superconductores [4].

El análisis de los residuos que no se disuelven en benceno ha revelado que los fullerenos son la parte más sobresaliente de toda una serie de estructuras de grafito curvado que se producen al evaporar carbono en un arco eléctrico.



Figura 2.3: Tubo de grafito.

Iijima [5] encontró que en la parte de la varilla correspondiente al polo negativo, se generan grandes cantidades de tubos gráfiticos, cerrados en sus extremos por tapas poliédricas, como el que se muestra en la figura 2.3. Las estructuras con curvatura positiva parecen dominar, pero el mismo Iijima [6] ha encontrado evidencia sobre la presencia de curvatura negativa en tubos con deformaciones cónicas. La curvatura negativa se obtiene al introducir anillos heptagonales (los cuales producen inclinaciones de -60°). La explicación de las condiciones físicas que dan lugar a los distintos tipos de curvatura constituyen un gran reto desde el punto de vista teórico y experimental. Asimismo, es necesario clarificar las condiciones de crecimiento que dan lugar a una máxima estabilidad. Resultados previos indican que las estructuras más

estables se obtienen al encapsular los fullerenos formando sistemas en capas tipo matryoshka [7] o tubos concéntricos [5].

Existe mucha expectación sobre la gran diversidad de sistemas que pueden encontrarse si se exploran detalladamente las condiciones físicas disponibles en el dispositivo de Krätschmer-Huffman [3].

Citando a Smalley [8], el carbono es único. Posee una capacidad extraordinaria para satisfacerse energéticamente consigo mismo, introduciendo la cantidad necesaria de pentágonos y hexágonos para lograr una estructura cerrada. Esto ha dado lugar para imaginar nuevas estructuras que son arquitecturas geodésicas en la escala de nanómetros. En la figura 2.4 se muestra una superficie imaginaria de este tipo.

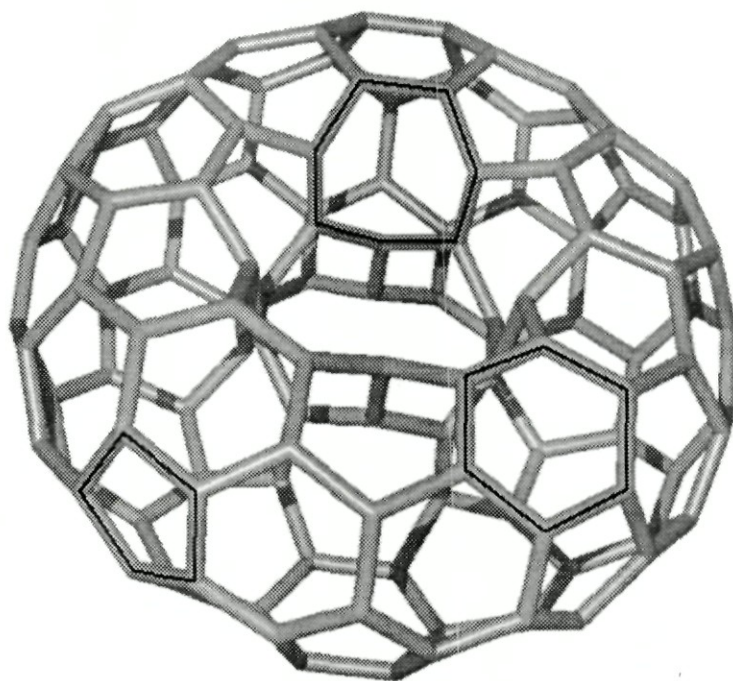


Figura 2.4: La presencia de pentágonos y heptágonos curva la hoja de grafito para generar cualquier estructura en tres dimensiones.

Desde el punto de vista teórico se han llevado a cabo modelos para investigar las razones por las cuales el carbono selecciona mecanismos para curvarse. De

especial interés es la regla del pentágono introducida por Kroto [9] y Smalley [10]. De acuerdo con ella las estructuras se forman a partir de precursores grafíticos (anillos u hojas hexagonales). La red plana es la configuración más estable pero su crecimiento se complica porque en las fronteras se generan una gran cantidad de enlaces abiertos (no saturados). Para minimizar la energía es necesario satisfacer estos enlaces, la manera más fácil es eliminarlos al introducir anillos pentagonales o heptagonales. La superficie se curva positiva o negativamente pero el cambio de energía es mucho menor que con la presencia de enlaces abiertos. Hay que evitar la presencia de pentágonos o heptágonos adyacentes (porque la superficie se curva demasiado), por lo tanto, las estructuras más simétricas son más estables.

Otros autores han propuesto mecanismo de crecimiento sin considerar precursores grafíticos (Howard [11]). Sin embargo, simulaciones numéricas mediante la técnica de Car-Parrinello [12] llevadas a cabo por Chelikowsky [13] muestran que las cuestiones energéticas que se proponen en la regla del pentágono son importantes para definir las rutas de crecimiento. Estas simulaciones son de gran valor, pero en la actualidad existen limitaciones computacionales para alcanzar velocidades de enfriamiento comparables con el experimento.

Las dificultades experimentales para la búsqueda de evidencia se ven solventadas a nivel hipotético mediante la introducción de procedimientos para decorar con átomos de carbono superficies con distintas curvaturas (Terrones [14]). Este tipo de investigaciones son importantes porque el conocimiento de la geometría hace viable el cálculo de las propiedades físicas, las cuales pueden sugerir mejor el tipo de condiciones para llevar a cabo su síntesis.

Después de los fullerenos, los tubos de grafito han sido las estructuras más estudiadas. Mediante procedimientos semiempíricos [15] se ha encontrado que su estabilidad es mayor que en los correspondientes fullerenos del mismo radio. El estrés, comparado con el grafito, es proporcional a $\frac{1}{R^2}$ (R es el radio del tubo). La rigidez a lo largo del eje es prácticamente la de una hoja de grafito, excepto para radios muy pequeños.

Puesto que todas las estructuras pueden obtenerse a partir de una red hexagonal (introduciendo adecuadamente anillos pentagonales y heptagonales) las

propiedades geométricas determinan sus propiedades físicas. En el trabajo de Hamada, Sawada y Oshiyama [16] se muestra como distintos grados de helicidad presentan propiedades electrónicas que van desde aislantes hasta buenos conductores. Para obtener mejor conductividad el tubo se puede dopar con algún material que aumente la densidad de portadores de carga (electrones o huecos). Pederson y Broughton [17] junto con Ajayan e Iijima [18] han demostrado teórica y experimentalmente que los tubos pueden llenarse por capilaridad al calentarlos en presencia de un metal. El interior actúa como un molde para fabricación de nanoalambres que están a salvo del peligro de la oxidación ya que el tubo es poco permeable a los átomos de oxígeno. Si se colocan dos tubos concéntricos el aislamiento es casi perfecto.

Además de las propiedades electrónicas, la estabilidad mecánica de los tubos de grafito puede tener aplicaciones potenciales en la fabricación de materiales muy resistentes. Según el principio de que “unidos fallaremos pero divididos triunfaremos”, Calvert [19] ha imaginado compuestos formados por nanofibras, en los cuales la energía de cualquier impacto se absorbe completamente al tratar de romper los enlaces y en los efectos de fricción al desplazar las fibras paralelamente a su eje.

Otros autores se han basado en la geometría del C_{60} para proponer estructuras con anillos de 6 y 7 átomos en las cuales existe la misma curvatura y el mismo estrés en cada punto [20, 21, 22, 23]. La topología de estos sistemas es de superficies mínimas triplemente periódicas (SMTP) [24]. Son las primeras estructuras gráficas con propiedades de bulto. Poseen simetría traslacional perfecta, tal como los sólidos convencionales, pero los átomos están coordinados sobre una superficie con curvatura gaussiana negativa (ver figura 2.5).

Terrones [14] ha encontrado que para decorar exactamente la SMTP es necesario introducir anillos con 6 y 8 átomos. La estructura resultante se etiqueta con 688 para indicar que cada átomo pertenece a un anillo hexagonal y a dos anillos octagonales. A pesar de tener menos hexágonos algunas estructuras como la D688 (ver figura 2.6), introducida por O’Keeffe [23], posee una estabilidad mayor que el C_{60} . Con sólo 24 átomos por celda unitaria es un material más ligero que el grafito, pero con una resistencia mecánica simi-

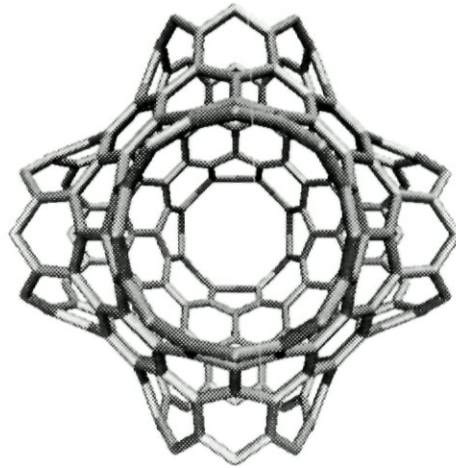


Figura 2.5: Estructura de carbono hipotética con curvatura negativa.

lar. Las propiedades electrónicas de algunas SMTP fueron calculadas por Townsend y colaboradores [25] en el marco de LDA.

Las versatilidad del carbono para curvarse hace posible decorar prácticamente cualquier superficie conocida. Si se descubre un procedimiento experimental para introducir selectivamente defectos pentagonales o heptagonales en una hoja de grafito, se pueden obtener materiales con distintas propiedades físicas. Las expectativas en este sentido son ambiciosas, avaladas por excitantes avances. Por ejemplo, uno de los sueños más viables consiste en la fabricación de nanoalambres para utilizarlos como cables conductores de corriente. Se espera obtener mejores conductividades que los alambres de cobre tradicionales. El problema es encontrar un mecanismo experimental para producir grandes cantidades de tubos, baratos y con longitudes en escala macroscópica. En la primavera de 1995, 10 años después de su descubrimiento del C_{60} , Richard E. Smalley anunció una manera eficiente para la síntesis de estos nanotubos [26] utilizando el mismo dispositivo con el cual se preparan fullerenos. Este y otros logros parecen indicar que la tecnología de materiales en la escala de nanómetros puede considerarse factible. Sin embargo, todavía existen muchas dificultades que superar. Es necesario diseñar microscopios y otros aparatos para manipular objetos en esta escala, la cual es unas 100 veces más pequeña que la longitud de onda de la luz visible. La solución de estos problemas constituye uno de los máximos retos para la ciencia de la

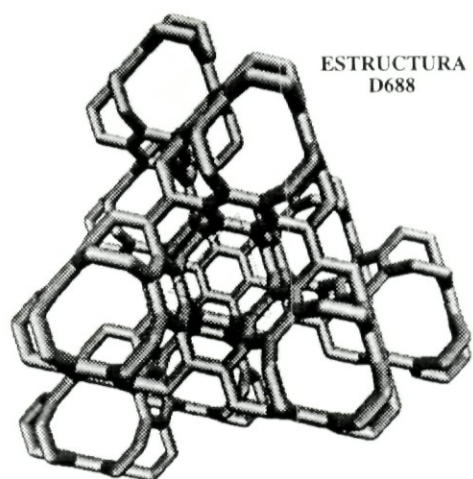


Figura 2.6: Estructura D688.

actualidad.

Capítulo 3

Estructura Electrónica

3.1 El Enfoque Local para el Cálculo de las Propiedades Electrónicas

Cuando se intenta encontrar las propiedades de un material por medio de procedimientos de primeros principios es necesario incluir en el hamiltoniano la interacción de los N átomos constituyentes. La ecuación de Schrödinger que resulta es una ecuación con muchas variables, acopladas mediante los términos de interacción, de tal manera que es prácticamente imposible encontrar una solución analítica. Por otro lado, los métodos de solución numérica son computacionalmente intensivos, sólo pueden llevarse a cabo en computadoras caras, no poseen flexibilidad para el manejo de las condiciones de frontera y demandan enormes recursos (tiempo) para tratar sistemas con muchos átomos.

Algunas veces las condiciones de simetría del sistema introducen simplificaciones adicionales. Por ejemplo, en sólidos cristalinos (de Bravais) la periodicidad de la red da lugar al teorema de Bloch:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

Esto establece una región mínima (zona de Brillouin) en la cual se obtienen los eigenvalores de energía. Sin embargo, en la actualidad los sistemas importantes son estructuras que la mayoría de las veces carecen de simetría alguna. En esta situación la solución de la ecuación de Schrödinger refleja la complejidad de las condiciones de frontera. Existe una sensible dependencia

de las eigenfunciones en términos de la geometría. No es posible encontrar un procedimiento general para incluir el efecto de perturbaciones diversas, en cualquier caso es necesario llevar a cabo complicados cálculos para encontrar la forma de las funciones de onda. Para evitar la complejidad teórica y reducir la complejidad computacional debemos buscar un formalismo en el cual podamos expresar las propiedades electrónicas en función de cantidades invariantes ante este tipo de fluctuaciones. Es por ello que introducimos la formulación desde el punto de vista local en espacio real, donde cualquier propiedad se expresa en términos de la densidad local de estados:

$$\eta(E, \mathbf{r}) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n), \quad (3.1)$$

Resulta sencillo demostrar que $\eta(E, \mathbf{r})$ está relacionada con la función de Green local $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)$ mediante la ecuación:

$$\eta(E, \mathbf{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E), \quad (3.2)$$

Esta identidad es precisamente la clave de nuestro trabajo puesto que la función de Green es una cantidad que puede calcularse por métodos indirectos sin tener que conocer explícitamente las eigenfunciones $\psi_n(\mathbf{r})$.

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

$$\begin{aligned} \eta_{i\alpha}(E) &= \sum_n \left| \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}) d^3r \right|^2 \delta(E - E_n) \\ &= \sum_n |a_{n,i\alpha}|^2 \delta(E - E_n) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Manipulando un poco la suma podemos escribir:

$$\eta_{i\alpha}(E) = \sum_n \sum_m a_{n,i\alpha} \delta_{nm} \delta(E - E_n) a_{m,i\alpha}^* \quad (3.4)$$

En la base $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ el hamiltoniano es diagonal

$$\begin{aligned}\langle \psi_n | \frac{1}{E - H} | \psi_m \rangle &= \langle \psi_n | \frac{1}{E - E_n} | \psi_m \rangle \\ &= \frac{\delta_{nm}}{E - E_n}\end{aligned}$$

Además

$$\delta(E - E_n) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{1}{E - E_n} \right), \quad (3.5)$$

Sustituyendo en (3.4)

$$\eta_{i\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \sum_m a_{n,i\alpha} \langle \psi_n | \frac{1}{E - H} | \psi_m \rangle a_{m,i\alpha}^* \quad (3.6)$$

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

$$\begin{aligned}\eta_{i\alpha}(E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_n \sum_m \langle i\alpha | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \frac{1}{E - H} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i\alpha | \frac{1}{E - H} | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i\alpha | G | i\alpha \rangle\end{aligned} \quad (3.7)$$

Este resultado indica que para conocer la densidad local de estados en el orbital α del sitio i sólo es necesario conocer el elemento de matriz de la función de Green en el estado $|i\alpha\rangle$. Para conocer las propiedades globales solamente debemos conocer la densidad de estados en cada uno de los sitios inequivalentes de la estructura, esto reduce enormemente el trabajo computacional y teórico asociado con la evaluación de la función de Green.

3.2 Hamiltoniano del Sistema

La forma tradicional de obtener la función de Green es a través del hamiltoniano mediante la fórmula:

$$G = \frac{1}{E - H} \quad (3.8)$$

Nuestra finalidad es hacer un estudio en base a la estructura electrónica a $T = 0$ simplemente, para ello nos limitaremos a la aproximación en la cual las contribuciones de energía electrónica y la energía de la red pueden separarse¹

$$H = H_e + H_c \quad (3.9)$$

H_e contiene la parte electrónica mientras que H_c toma en cuenta las interacciones core-core que sirven para calcular la estabilidad de la red.

El hamiltoniano electrónico tiene la forma:

$$H_e = H_0 + H_I + H_O \quad (3.10)$$

H_0 es el operador de un cuerpo (o hamiltoniano de partícula libre). En el formalismo de segunda cuantización (Doniach & Sondheimer [27], apéndice A) posee la expresión

$$H_0 = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^0 n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}$$

Las integrales

$$\epsilon_{i\alpha}^0 = \langle i\alpha | \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | i\alpha \rangle, \quad (3.11)$$

¹En un sistema real pueden ocurrir inestabilidades a bajas temperaturas tal como la superconductividad pero en esta aproximación no hay lugar para ello. Por otro lado, a $T = 0$ no es necesario considerar la entropía puesto que esta entra en la energía siempre en la forma TS .

son los niveles atómicos desnudos (sin interacciones electrónicas) del sitio i .

$n_{i\alpha\sigma} = c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}$ es el operador de número para fermiones, su valor esperado nos da el número de electrones con spin σ que ocupan el orbital α del sitio i .

La cantidad $c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma}$ significa que se está creando un electrón con spin σ en el orbital α del sitio i cuando se destruye otro electrón con spin σ en el orbital β del sitio j . Tales transiciones promueven la deslocalización de los electrones a través de una ganancia de energía cinética descrita por los “hoppings” o integrales de salto electrónicas:

$$t_{ij}^{\alpha\beta} = \langle i\alpha | \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | j\beta \rangle \quad (3.12)$$

El hamiltoniano de interacción a dos cuerpos H_I se aproxima por una forma tipo Hubbard [28] que sólo toma en cuenta las correlaciones electrónicas intraatómicas:

$$H_I = \sum'_{\substack{i\alpha\sigma \\ j\beta\sigma'}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{j\beta\sigma'} \quad (3.13)$$

Las integrales de Coulomb $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ describen las interacciones entre electrones con spin opuesto ($U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\uparrow}$) y spin paralelo ($U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\downarrow}$) incluyendo intercambio ($J_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} - U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow}$). El símbolo \sum' significa que se excluye el caso $i = j, \alpha = \beta, \sigma = \sigma'$.

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

$$H_c = \frac{A}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} e^{-p(R_{ij} - d_b)/d_b}, \quad (3.14)$$

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

La contribución H_O introduce el corrimiento de los niveles de energía debido a la no-ortogonalidad de la base de orbitales atómicos (efectos del entorno local). De acuerdo con Dorantes [29] en la aproximación a primer orden está dada por:

$$H_O = \sum_{i\alpha\sigma} z_i \Omega_\alpha n_{i\alpha\sigma} \quad (3.15)$$

z_i es el número de coordinación del sitio i . Ω_α es la corrección de traslape para los niveles atómicos ϵ_α .

3.3 Aproximación No-Restringida de Hartree-Fock

Aún en su forma simple, el hamiltoniano

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i\alpha\sigma} (\epsilon_{i\alpha}^0 + z_i \Omega_\alpha) n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} \\ & + \sum'_{\substack{i\alpha\sigma \\ \beta\sigma'}} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} + \frac{A}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} e^{-p(R_{ij}-d_b)/d_b}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

es difícil de resolver. Esto se debe a que la forma (3.13) para las interacciones electrónicas es todavía muy complicada puesto que implica tratar las interacciones de todos los electrones a la vez. El método de Hartree-Fock (o aproximación autoconsistente) es una aproximación de campo medio que permite reducir el problema a un conjunto de electrones estadísticamente independientes (Anderson [30], capítulo 1) que se mueven en un potencial efectivo producido por la carga de los demás electrones. En el formalismo de segunda cuantización esto implica una linealización de los términos del hamiltoniano, reemplazando los productos $c^\dagger c$ por sus valores esperados $\langle c^\dagger c \rangle$. Esta es una buena aproximación siempre y cuando las fluctuaciones $\langle c^\dagger c \rangle - c^\dagger c$ sean despreciables. Aquellos términos de la forma $\langle c \rangle$, $\langle cc \rangle$, \dots , que no conservan el número de partículas se desprecian. La expresión “no-restringida” significa que las ecuaciones para spin paralelo

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

Mediante la indentidad

$$\begin{aligned}
 n_{i\alpha\sigma}n_{i\beta\sigma'} &= n_{i\alpha\sigma} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle + \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle n_{i\beta\sigma'} + \\
 &\quad (n_{i\alpha\sigma} - \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle)(n_{i\beta\sigma'} - \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle) - \\
 &\quad \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle,
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

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

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \epsilon_{i\alpha}^{\sigma} n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha\beta\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^{\dagger} c_{j\beta\sigma} + \frac{A}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} e^{-p(R_{ij}-d_b)/d_b} - E_{dc} \tag{3.18}$$

La cantidad

$$\epsilon_{i\alpha}^{\sigma} = \epsilon_{i\alpha}^0 + \sum_{\beta\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle + z_i \Omega_{\alpha} \tag{3.19}$$

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

$$E_{dc} = \frac{1}{2} \sum_{i\alpha\sigma} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{i\beta\sigma'} \rangle \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle, \tag{3.20}$$

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

3.4 Parámetros del Hamiltoniano

La forma final (3.18) del hamiltoniano incluye el siguiente conjunto de parámetros:

- Niveles atómicos desnudos $\epsilon_{i\alpha}^0$.

- Integrales de Coulomb $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$.
- Parámetros de hopping $t_{ij}^{\alpha\beta}$.
- Parámetros de overlap Ω_{α} .
- Parámetros de Born-Mayer A, p .
- Distancia de enlace d .

Para asegurar una mejor calidad los parámetros se evalúan de tal forma que reproduzcan resultados experimentales o cálculos confiables de primeros principios. A continuación se describe en forma detallada como se lleva a cabo esto.

3.4.1 Determinación de los Parámetros de Hopping

Las integrales de salto $t_{ij}^{\alpha\beta}$ hasta terceros vecinos se ajustan a cálculos de primeros principios de la estructura de bandas del diamante reportados por Papaconstantopoulos [31].

En el método de LCAO para sólidos, de acuerdo con Slater & Koster [32], las eigenfunciones del hamiltoniano se expresan en términos de funciones de Bloch:

$$|\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \sum_n \alpha_n |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle, \quad (3.21)$$

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

$$|\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} |\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle, \quad (3.22)$$

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

$$H_{nm} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (3.23)$$

La suma sobre \mathbf{R}_i puede eliminarse puesto que implica sumar N cantidades iguales, por lo tanto:

$$H_{nm} = \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \langle \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle. \quad (3.24)$$

El tamaño de $[H_{nm}]$ depende del número de átomos por celda primitiva y el número de orbitales por átomo. Para la estructura del carbono-diamante con dos átomos por celda y cuatro orbitales por átomo la matriz es de 8x8. Estos elementos de matriz se evalúan tomando contribuciones hasta terceros vecinos. Para encontrar los eigenvalores de energía necesario resolver la ecuación secular:

$$|H_{mn}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})I| = 0 \quad (3.25)$$

Para cada valor de \mathbf{k} se obtienen 8 eigenvalores, los cuales se grafican en distintas direcciones de la zona de Brillouin. Esta representación constituye la estructura de bandas del sistema. En la figura 3.1 se muestran los resultados para el carbono diamante.

Las cantidades $\langle \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle$ que aparecen en (3.24) son integrales de tres centros dado que se expresan como el producto de una función atómica $|\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\rangle$ centrada en el sitio \mathbf{R}_i , una función $|\varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\rangle$ localizada en el sitio \mathbf{R}_j , y una función de potencial (incluida en el hamiltoniano) localizada posiblemente en un tercer átomo. Trabajar con estas integrales es prácticamente imposible debido a la dificultad para evaluarlas directamente. Para un cálculo realista es necesario tomar contribuciones hasta terceros o cuartos vecinos, la cantidad de integrales que hay que evaluar es enorme y además se encuentran combinadas en formas muy complicadas dependiendo de la geometría del sistema.

Slater & Koster [32] sugieren que LCAO no debe utilizarse como un método

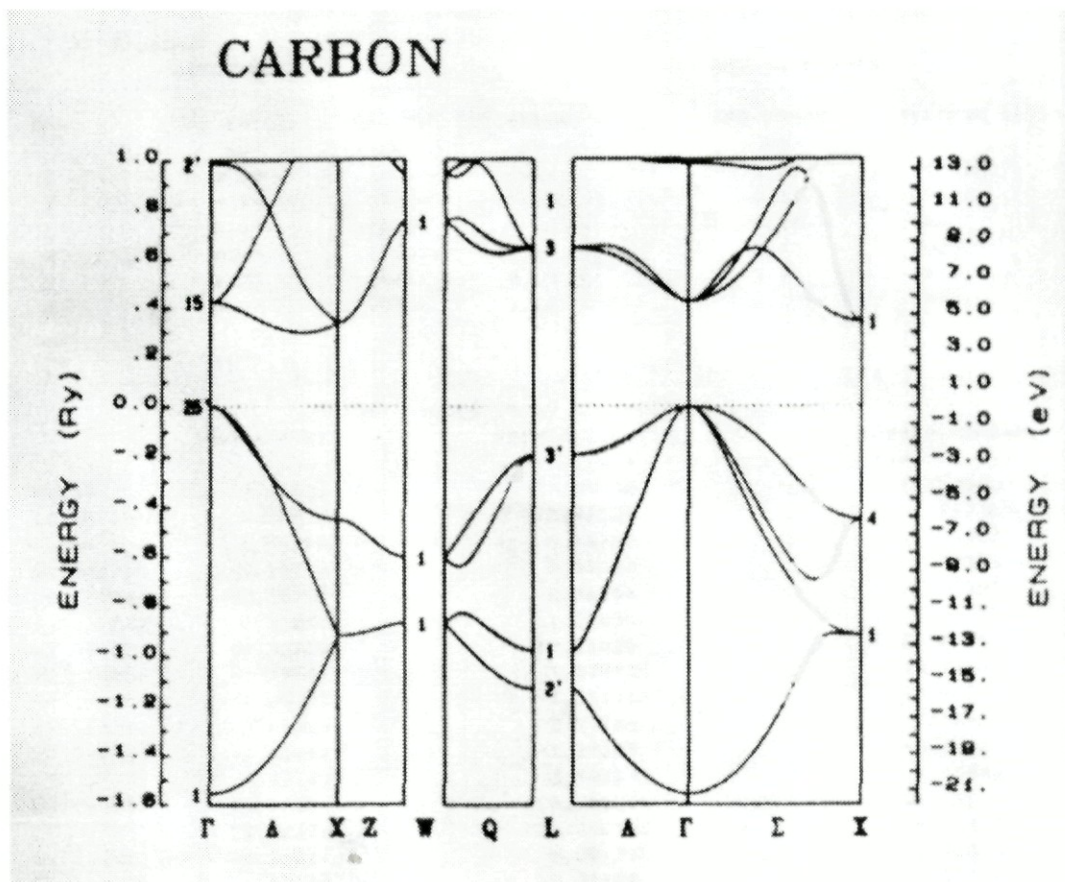


Figura 3.1: Estructura de bandas para el carbono diamante (Papaconstantopoulos [31]).

primario para cálculos exactos (debido a la dificultad para evaluar las integrales) sino como un método de interpolación. Las integrales $\langle \varphi_n | H | \varphi_m \rangle$ se toman como parámetros cuyos valores se escogen de tal manera que ajusten cálculos más confiables de la energía (evaluados con procedimientos de primeros principios) en ciertos puntos de simetría de la zona de Brillouin.

Las propiedades de simetría de la zona de Brillouin reduce el número de parámetros independientes necesarios para ajustar los valores de la energía. Una aproximación adicional consiste en reducir las integrales de tres centros a integrales de dos centros. Para ello se supone que el potencial es la suma de potenciales esféricos localizados en los átomos en los cuales los orbitales $|\varphi_n\rangle$ están centrados. En nuestro caso debido a que las interacciones electrónicas son intraatómicas las integrales de hopping son las únicas integrales interatómicas que hay que evaluar. Por naturaleza son integrales a dos centros. O sea:

$$\langle \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \rangle = t_{ij}^{nm}$$

De acuerdo con el teorema de adición de los armónicos esféricos, el hopping (3.12) entre dos orbitales φ_n, φ_m se puede expresar como una combinación lineal de hoppings entre funciones orientadas en forma paralela y perpendicular al vector que une los átomos. Como una ilustración, considerando electrones s, p , tenemos los siguientes casos:

a) Hopping de un orbital s con otro orbital s (figura 3.2).

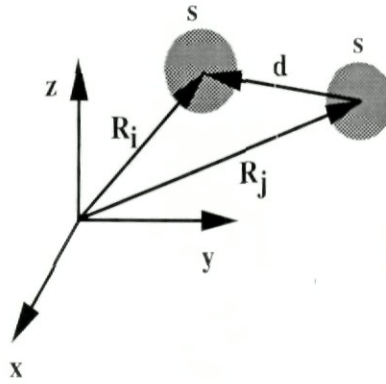


Figura 3.2: Hopping entre dos orbitales s .

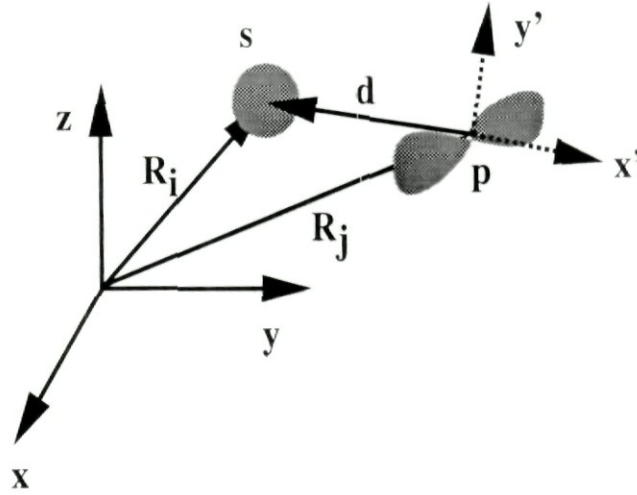
Dado que los orbitales s poseen simetría esférica, la integral $(ss\sigma) = \langle s | H | s \rangle$ no depende de las direcciones.

b) Hopping de un orbital s con un orbital p (figura 3.3).

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

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

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


 Figura 3.3: Hopping entre un orbital s y un orbital p .

c) Hopping de un orbital p con otro orbital p (figura 3.4).

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

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

Donde

$$(pp\sigma) = \langle p_{i\parallel} | H | p_{j\parallel} \rangle$$

$$(pp\pi) = \langle p_{i\perp} | H | p_{j\perp} \rangle$$

En general para cualquier geometría las integrales están dadas en el artículo de Slater & Koster [32]. Usando la notación $E_{a,b} = \langle a | H | b \rangle$, para electrones s, p tenemos:

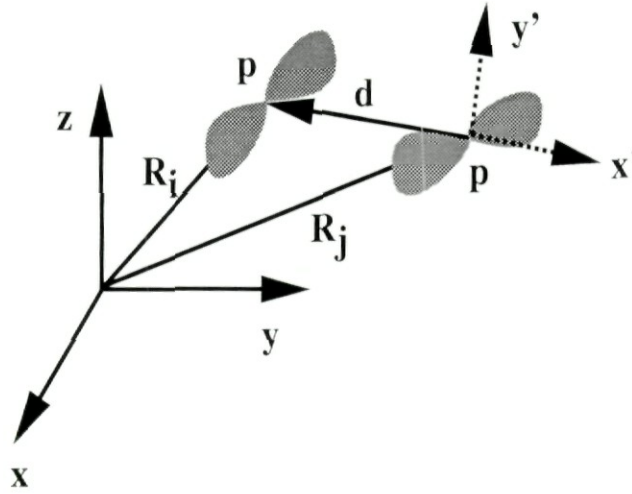
$$E_{s,s} = (ss\sigma) \quad (3.26)$$

$$E_{s,p_x} = l(sp\sigma) \quad (3.27)$$

$$E_{p_x,p_x} = l^2(pp\sigma) + (1 - l^2)(pp\pi) \quad (3.28)$$

$$E_{p_x,p_y} = lm(pp\sigma) - lm(pp\pi) \quad (3.29)$$

$$E_{p_x,p_z} = ln(pp\sigma) - ln(pp\pi), \quad (3.30)$$


 Figura 3.4: Hopping entre dos orbitales p .

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

Para primeros vecinos en la estructura cristalina del diamante:

$$E_{s,s}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = (ss\sigma)_1 \quad (3.31)$$

$$E_{s,p_x}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}(sp\sigma)_1 \quad (3.32)$$

$$E_{p_x,p_x}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{3}[(pp\sigma)_1 + 2(pp\pi)_1] \quad (3.33)$$

$$E_{p_x,p_y}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{3}[(pp\sigma)_1 - (pp\pi)_1] \quad (3.34)$$

Las expresiones para segundos y terceros vecinos están reportadas en Papaconstantopoulos [31].

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

$$(ss\sigma), (sp\sigma), (pp\sigma), (pp\pi), \quad (3.35)$$

una gran simplificación. La dificultad introducida por la geometría se ha

eliminado. Asimismo se ha reducido la cantidad de integrales por evaluar. Otra gran ventaja del conjunto (3.35) es que son cantidades completamente transferibles puesto que sólo llevan información del tipo de electrones y la distancia de enlace d . Para distintos sistemas únicamente hay que especificar las leyes de escalamiento. Si se toman en cuenta electrones s, p el escalamiento con la distancia va como $\left(\frac{d}{d_0}\right)^{-2}$ para pequeñas desviaciones de la distancia d alrededor de la distancia d_0 en la cual fueron calculadas (Harrison [33], sección 2D).

Para determinar los valores del conjunto (3.35) se utiliza un procedimiento de interpolación. Existen procedimientos de primeros principios (método de ondas planas ortogonalizadas, método celular, etc.) que proveen resultados exactos para la energía en ciertos puntos de simetría de la zona de Brillouin (por ejemplo, el punto Γ) pero se complican demasiado en otras regiones. De manera independiente los eigenvalores de energía poseen una expresión en términos de las integrales (3.35). Si estas integrales se toman como parámetros sus valores pueden ajustarse de tal manera que reproduzcan adecuadamente la información que se tiene. Papaconstantopoulos [31] utiliza valores de energía en los siguientes puntos (ver figura 3.1):

$$E(\Gamma_1), E(\Gamma_{2'}), E(\Gamma_{15}), E(\Gamma_{25'}), E(X_3), E(X_4)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (3.25), tomando contribuciones hasta segundos vecinos e invirtiendo analíticamente la matriz con ayuda de algunas simplificaciones [31], se encuentra:

$$\begin{aligned} E_{s,s}(0, 0, 0) &= \frac{1}{2} [E(\Gamma_1) + E(\Gamma_{2'})] \\ E_{p_x,p_x}(0, 0, 0) &= \frac{1}{4} [E(\Gamma_{15}) + E(\Gamma_{25'}) + E(X_3) + E(X_4)] \\ E_{s,s}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{8} [E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{2'})] \\ E_{p_x,p_x}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{8} [E(\Gamma_{15}) - E(\Gamma_{25'})] \\ E_{p_x,p_y}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{8} [E(X_3) - E(X_4)] \end{aligned}$$

$$E_{p_x, p_x}(0, 1, 1) = \frac{1}{16} [E(\Gamma_{15}) + E(\Gamma_{25'}) - E(X_3) - E(X_4)]$$

A continuación se introducen los parámetros para las interacciones a terceros vecinos y se utiliza un programa de mínimos cuadrados para ajustar los coeficientes restantes.

La idea de parametrizar las interacciones tiene la ventaja de que los parámetros calculados pueden transferirse libremente a sistemas con el mismo tipo de electrones. Conociendo la geometría del sistema fácilmente pueden evaluarse los elementos de matriz (3.24) y por consiguiente la estructura de bandas. En este sentido puede afirmarse que las propiedades electrónicas están íntimamente ligadas con las propiedades geométricas.

3.4.2 Integrales de Coulomb

Los parámetros de interacción Coulombiana (U_{ss}, U_{sp}, U_{pp}) se suponen iguales y el valor de U_{pp} se calcula ajustando al potencial de ionización del átomo en la siguiente forma:

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

$$E = n_s \epsilon_{s0} + n_p \epsilon_{p0} + \frac{1}{2} (U_{ss} n_s^2 + 2U_{sp} n_s n_p + U_{pp} n_p^2) \quad (3.36)$$

Sea E^- la energía del átomo ionizado (con un electrón menos)

$$E^- = n_s \epsilon_{s0} + (n_p - 1) \epsilon_{p0} + \frac{1}{2} [U_{ss} n_s^2 + 2U_{sp} n_s (n_p - 1) + U_{pp} (n_p - 1)^2] \quad (3.37)$$

La diferencia se asocia con el potencial de ionización experimental:

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

Tenemos dos incógnitas (ϵ_{p0} y U_{pp}). Para despejar U_{pp} utilizamos resultados provistos por cálculos independientes como los de Hartree-Fock llevados a cabo por Clementi & Roetti [34]. De sus tablas encontramos los *niveles vestidos* atómicos:

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

Despejando el valor de U_{pp} se tiene:

$$U_{pp} = 2(PI + \epsilon_{sa}) \quad (3.38)$$

3.4.3 Parámetros de Overlap

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

3.4.4 Parámetros de Born-Mayer

Los parámetros A, p que aparecen en el potencial de Born-Mayer (3.14) se determinan mediante las condiciones siguientes:

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

$$\left. \frac{\partial E_{coh}}{\partial d} \right|_{d=d_b} = 0 \quad (3.39)$$

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

$$B = -\frac{\sqrt{3}}{24d_b} \left. \frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial d^2} \right|_{d=d_b} \quad (3.40)$$

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

3.4.5 Distancia de Enlace

Nos interesa presentar las variaciones de la energía de cohesión (3.45) como función del parámetro de enlace d , cuyo valor es de 1.42 Å para el grafito.

3.5 Propiedades Electrónicas

3.5.1 Distribución de Carga

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

$$\nu_{i\alpha} = \langle n_{i\alpha}^{\uparrow} \rangle + \langle n_{i\alpha}^{\downarrow} \rangle, \quad (3.41)$$

se determina autoconsistentemente mediante la condición

$$\langle n_{i\alpha}^{\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_f} \eta_{i\alpha}^{\sigma}(E) dE, \quad (3.42)$$

E_f es la energía de Fermi. $\eta_{i\alpha}^{\sigma}(E)$ es la densidad local de estados electrónicos (ecuación 3.7), la cual se obtiene a partir de la función de Green utilizando el método de recursión (ver apéndice D).

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

$$N = \sum_{i\alpha\sigma} \int_{-\infty}^{E_f} \eta_{i\alpha}^{\sigma}(E) dE. \quad (3.43)$$

En sistemas donde no todos los sitios son equivalentes el número local de electrones depende del sitio. Como consecuencia se obtiene transferencia de

carga de un sitio a otro². Los niveles atómicos se fijan imponiendo la condición de neutralidad global:

$$N = \sum_{i\alpha} \nu_{i\alpha}. \quad (3.44)$$

La posibilidad de transferencia de carga entre sitios inequivalentes constituye un criterio sencillo para deducir las propiedades catalíticas de las estructuras analizando la distribución local de carga. Sitios con exceso de carga serán más susceptibles ante la presencia de átomos reactivos como el oxígeno (O) y Flúor (F); en cambio el hidrógeno podrá adherirse mejor en sitios donde falten electrones. Asimismo este criterio permite especular sobre la preferencia de ciertas direcciones de crecimiento de las estructuras, lo cual puede utilizarse para explicar la presencia de formas curiosas como toroides y serpentinadas.

3.5.2 Clasificación de los Materiales

El comportamiento de la densidad local de estados $\eta_{i\alpha}^g(E)$ alrededor de la energía de Fermi permite deducir las propiedades electrónicas de los materiales a $T = 0$. Debido a la naturaleza misma de esta cantidad solamente es posible identificar dos tipos de comportamientos:

a) Metales.

Este comportamiento ocurre cuando existe un número finito de estados en la energía de Fermi.

b) Aislantes.

En este caso la densidad de estados posee gaps (brechas) alrededor de la energía de Fermi.

La clasificación adicional de los materiales en semimetales y semiconductores sucede a temperatura finita; sin embargo, dependiendo del ancho del gap o del número de estados en la energía de Fermi podemos especular sobre este tipo de comportamientos a partir de la densidad local de estados a $T = 0$.

²He aquí la necesidad de un método autoconsistente

3.5.3 Estabilidad

La posible existencia de un material en la naturaleza puede inferirse en primera instancia a partir de la energía de amarre de la estructura en comparación con la energía de los átomos por separado. Este es el origen de una cantidad llamada energía de cohesión, la cual es un balance entre la atracción debida a la formación de enlaces químicos y la repulsión entre los cores atómicos.

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

$$E_{coh}(N) = E_b(1) - E_b(N) - E_c(N), \quad (3.45)$$

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

$$E_b(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{E_f} E \eta_i(E) dE, \quad (3.46)$$

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

En la aproximación de respuesta lineal podemos proponer la siguiente expansión de la energía mecánica de una estructura:

$$E(d, \theta) = E(d_0, \theta_0) + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} \right)_{d=d_0} (d - d_0)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=\theta_0} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.47)$$

d y θ son los parámetros que caracterizan la red. $E(d_0, \theta_0)$ es la energía de cohesión. Las cantidades $C_1 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial d^2} \right)_{d=d_0}$, $C_2 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \right)_{\theta=\theta_0}$ son las constantes de resorte que describen la respuesta de la estructura ante pequeñas deformaciones.

Hasta el momento a temperatura ambiente el carbono solamente forma tres tipos de estructuras cristalinas:

- Grafito y diamante, que existen libres en la naturaleza y poseen la máxima energía de cohesión que se conoce (7.36 eV).

- C_{60} -FCC que se forma en un proceso cinéticamente controlado y posee una energía de cohesión experimental de 6.9 eV.

Para otras estructuras curvadas las desviaciones con respecto a la energía de cohesión del grafito indican la estabilidad relativa.

Si graficamos la energía de cohesión para distintos valores de la distancia de enlace podemos tomar la aproximación cuadrática y obtener una “estimación” del valor de la constante asociada con las deformaciones en la distancia.

Capítulo 4

Implementación y Resultados

4.1 Procedimiento

A continuación se listan los pasos más relevantes en la implementación del método autoconsistente para el cálculo de las propiedades electrónicas de las estructuras de interés.

- Geometría.

Todas las estructuras que se estudian fueron generadas mediante un proceso de decoración (Terrones [24]) en el cual por medio de transformaciones matemáticas se deforma suavemente una hoja de grafito hasta obtener la geometría deseada. En la figura (4.1) se presenta un ejemplo sencillo sobre este tipo de transformaciones. Durante el proceso de doblamiento se preserva la distancia de enlace (1.42 \AA), pero ya no es la distancia de mínima energía puesto que los ángulos entre enlaces han disminuído. Para encontrar la distancia óptima se relaja la estructura utilizando un potencial interatómico empírico (Tersoff [22]).

- Se encuentra la matriz del hamiltoniano (3.18) en la base de orbitales atómicos.

- Las energías en el sitio (3.19) se toman de las tablas de Papaconstantopoulos [31].
- Se calculan los valores de las integrales de salto a partir de la geometría de la estructura (ecuaciones 3.26-3.30). Los parámetros de Slater-Koster se toman de las tablas de Papaconstantopoulos [31].

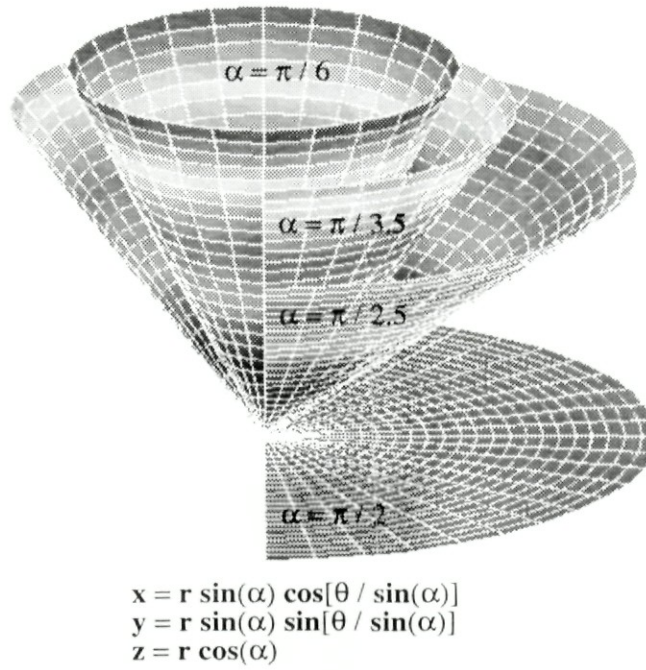


Figura 4.1: Pasos intermedios en el mapeo de un semiplano ($\alpha = \frac{\pi}{2}$) sobre un cono ($\alpha = \frac{\pi}{6}$).

- La densidad local de estados para cada sitio y orbital (3.7) se calcula a partir de la función de Green con ayuda del método de recursión (Apéndice D).
- Se obtienen autoconsistentemente las propiedades electrónicas (número de electrones, energía de Fermi, energía de banda, etc.)
- Parámetros utilizados en los cálculos (energía en eV).

U_{ss}	U_{sp}	U_{pp}	Ω_s	Ω_p	ABM	PBM
1.00000	1.00000	1.00000	0.69681	0.69681	2.60954	4.79097

$(ss\sigma)_1$	$(sp\sigma)_1$	$(pp\sigma)_1$	$(pp\pi)_1$
-4.43338	3.78614	5.65984	-1.82861
$(ss\sigma)_2$	$(sp\sigma)_2$	$(pp\sigma)_2$	$(pp\pi)_2$
0.13579	-0.01536	0.62602	-0.24384
$(ss\sigma)_3$	$(sp\sigma)_3$	$(pp\sigma)_3$	$(pp\pi)_3$
-0.01124	0.16336	-0.06670	0.06517

4.2 Resultados

4.2.1 Estructuras con Curvatura Negativa

En la figura (4.2) se muestran partes representativas de las SMTP D688, G688 y P688. El interés en estudiar este tipo específico de superficies, no obstante su alta simetría, es que son relativamente ligeras (24 átomos por celda unitaria, excepto la superficie G688 que tiene 48) y están menos curvadas que los fullerenos. Ante todo se destaca la superficie D688 puesto que posee la geometría más simple, su celda unitaria es la más pequeña (6 Å), sus hexágonos se encuentran siempre en los vértices de un tetrahedro y sus ángulos de enlace están muy cercanos a 120° . Debido a que son sólidos periódicos en 3 dimensiones, todos los sitios son equivalentes.

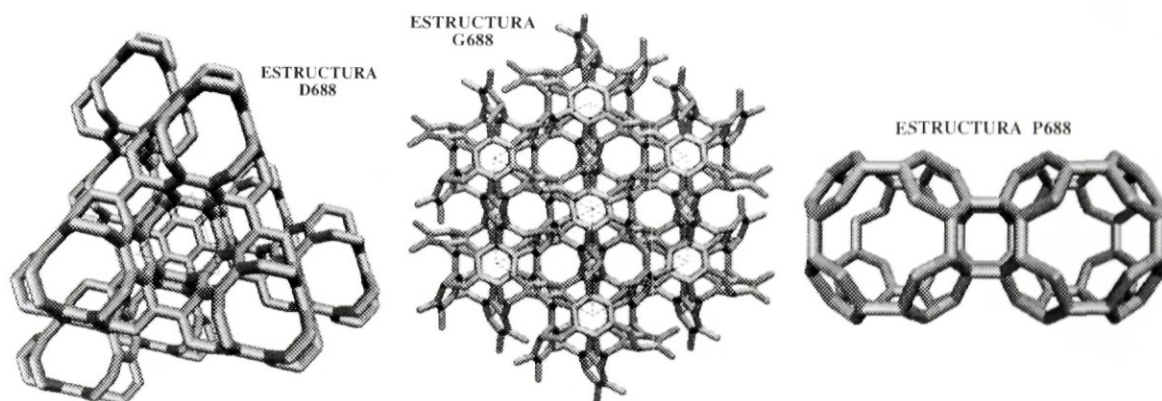


Figura 4.2: Estructuras con curvatura negativa.

En la figura (4.3) se muestra la energía de cohesión de las estructuras D688, G688 y P688, así como los valores para el C_{60} -FCC y el grafito.

La estructura D688 es más estable que el C_{60} -FCC a la distancia de enlace de 1.4 Å, su energía de cohesión relativa al grafito es de 0.325 eV. Las otras estructuras son estables a la distancia 1.42 Å pero sus energías de cohesión relativas son de 0.5 eV (P688) y 0.527 eV (G688). La energía de la estructura G688 relativa a la estructura D688 es de 0.202 eV. Esto significa que

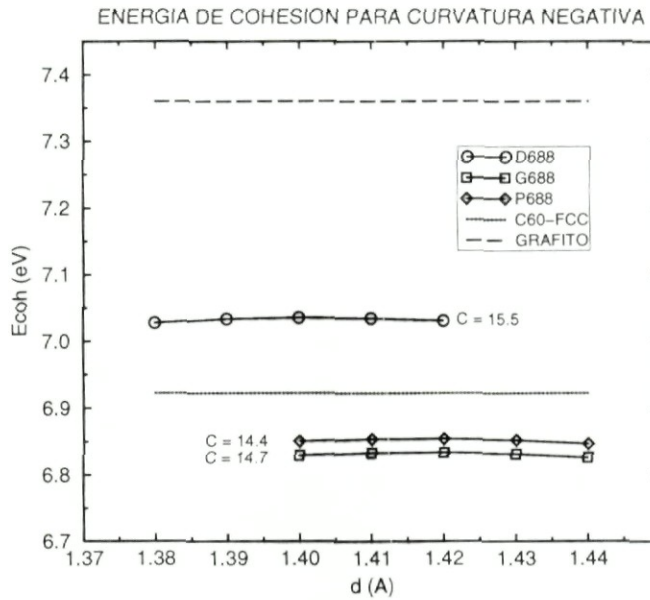


Figura 4.3: Estabilidad de las estructuras con curvatura negativa.

la estructura D688 tiene más posibilidad de existir. El hecho de tener la geometría más simple también influye en su estabilidad mecánica ya que la constante radial de resorte es también mayor.

En el estudio de dinámica molecular llevado a cabo por O’Keeffe [23] se reporta que la estructura D688 es más estable que el C_{60} -FCC con una energía de cohesión relativa al grafito de 0.23 eV. La distancia de enlace es de 1.396 Å lo cual coincide cualitativamente con nuestros resultados. O’Keeffe también encontró que la estructura P688 es más estable a la distancia de 1.469 Å con una energía relativa al grafito de 0.488 eV, lo cual de nuevo está en acuerdo cualitativo con nuestros resultados.

Debido a que en estas estructuras todos los sitios son equivalentes, no es posible identificar propiedades catalíticas. Sin embargo, es conveniente comparar las distribuciones de carga con el objeto de analizar el tipo de hibridización preferida por los orbitales atómicos. En la tabla (4.1) se muestra la ocupación de los orbitales.

Es notorio el tipo de hibridización (tipo sp^2) que ocurre en el grafito, donde

	D688	G688	P688	Grafito
$\nu(s)$	1.19088	1.21340	1.21931	1.18405
$\nu(p)$	2.80912	2.78660	2.78069	2.81595
$\nu(p_1)$	0.93612	0.94220	0.91473	0.90823
$\nu(p_2)$	0.93649	0.94436	0.91486	0.90822
$\nu(p_3)$	0.93651	0.90004	0.95110	0.99950

Tabla 4.1: Ocupación de los orbitales atómicos en las estructuras con curvatura negativa.

los orbitales π , que son perpendiculares al plano de la red hexagonal, no se mezclan con la hibridización σ del resto. Por otro lado, en la hibridización σ característica del diamante (sp^3) los orbitales p se ocupan de igual forma debido a la simetría tetrahedral.

En la estructura D688 puede distinguirse claramente una hibridización tipo diamante en la cual la ocupación de los orbitales p es máxima. Esta ocupación fortalece el traslape σ por lo que los enlaces en esta estructura deben ser muy fuertes. Esto explica porqué la estructura tiene mayor cohesión y porqué tiene mayor resistencia mecánica. Además, en base al empaquetamiento de la estructura es de esperar que sus propiedades electrónicas se parezcan al diamante.

En la estructura P688 se nota una tendencia a la hibridización sp^2 , aunque en menor proporción que en el grafito debido posiblemente a la transferencia de carga hacia los orbitales s . Sin embargo, recordemos que es un sólido, pero su distribución de carga todavía se asemeja mucho a una red hexagonal con los orbitales π bien destacados. Por esta razón esperamos un comportamiento electrónico característico de un semimetal.

En la estructura G688 se aprecia una tendencia a la hibridización tipo sp^3 aunque hay una ligera transferencia de carga a los electrones s . Sus propiedades electrónicas deben parecerse mucho a las propiedades de la estructura D688 aunque debido a la falta de homogeneidad en la distribución de carga se compromete la estabilidad.

En la figura (4.4) se muestra la densidad de estados para la estructura D688. Como habíamos previsto, el comportamiento electrónico es de un semicon-

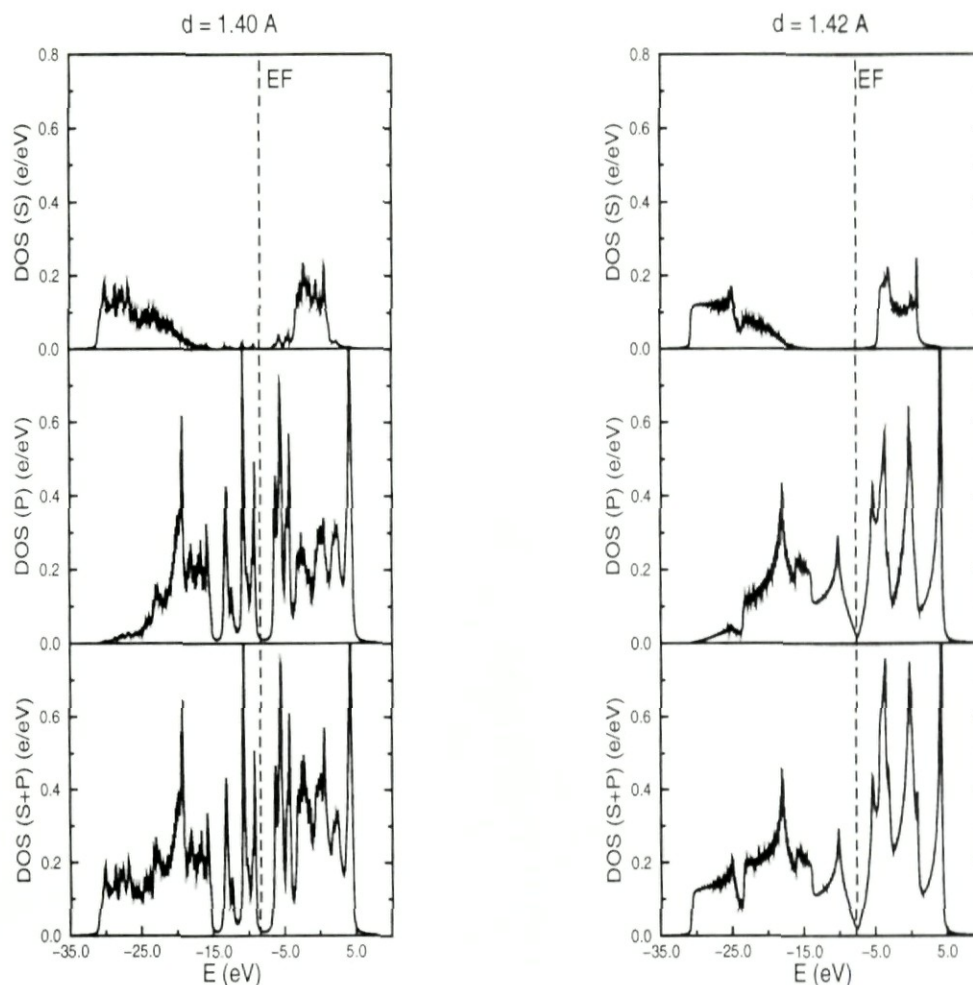


Figura 4.4: Densidad local de estados para la estructura D688. En comparación se muestra la densidad local de estados para una hoja de grafito.

ductor con gap de unos 2 eV. Alrededor de la energía de Fermi la naturaleza de los estados es principalmente de carácter p . Al comparar con la densidad de estados del grafito no se observan similitudes excepto en los estados s y en el ancho de la banda de estados ocupados.

En la figura (4.5) se muestra la densidad local de estados para las estructuras G688 y P688. De nuevo se satisfacen las especulaciones que hicimos al analizar la distribución de carga. La estructura G688 posee un comportamiento electrónico similar a la estructura D688 aunque no llega a tener un gap bien pronunciado y hasta cierto punto puede considerarse un semimetal. En cambio la estructura P688 es un metal bien definido. Se observa un ligero desplazamiento de los estados s hacia la energía de Fermi aunque no llegan

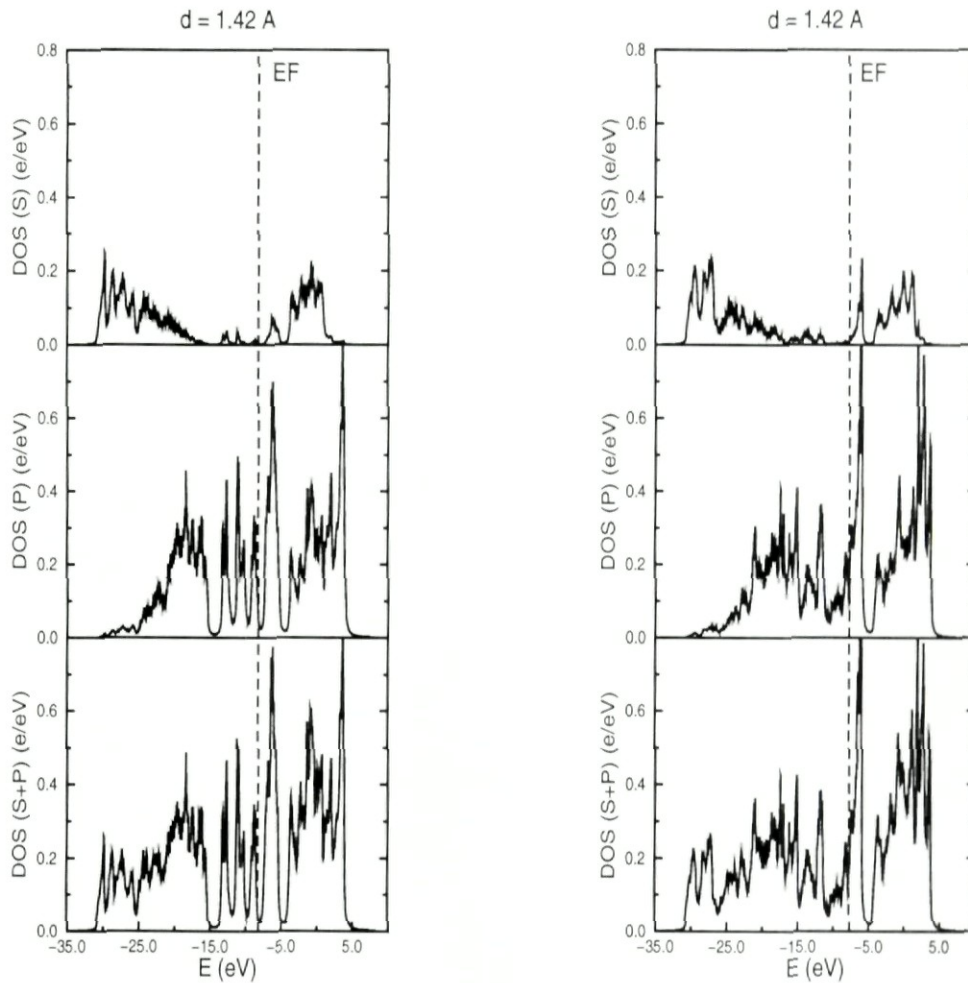


Figura 4.5: Densidad local de estados para la estructuras G688 y P688.

a contribuir significativamente a las propiedades electrónicas. La forma de la densidad de estados para la estructura P688 se identifica pobremente con una densidad de estados tipo grafito pero desplazada hacia la derecha. El ancho de banda de los estados ocupados es similar (alrededor de 23 eV).

Cálculos realizados con otros métodos autoconsistentes como el de LDA llevado a cabo por Huang y colaboradores [35] muestran que la estructura D688 es un aislante con gap directo de 3.39 eV, la discrepancia con nuestros resultados se debe a que LDA sobreestima siempre el ancho de los gaps puesto que es una teoría para el estado base mientras que los gaps siempre están asociados con excitaciones. De igual forma el ancho de banda reportado por Huang y colaboradores es de 18.61 eV en contraste con los 23 eV de nuestro cálculo.

En este sentido vale la pena notar que las estructuras de Huang y colaboradores fueron relajadas mediante otro potencial [21], como las distancias de equilibrio son distintas los parámetros de hopping $t_{ij}^{\alpha\beta}$ serán distintos, lo cual afecta directamente el ancho de banda. En el mismo reporte se utilizó una versión sin relajar de la estructura G688 que mostró propiedades metálicas, pero los autores determinan que al relajar esta estructura posiblemente la distancia de enlace disminuya y se vuelva semiconductor. La estructura P688 muestra también propiedades metálicas aunque en menor proporción de lo que sucede en nuestro trabajo.

En conclusión, el comportamiento de las propiedades de la estructura D688 se parece mucho más a un sólido convencional que las demás estructuras.

4.3 Tubos de Grafito

Desde el punto de vista tecnológico las estructuras tubulares son muy prometedoras ya que de acuerdo a cálculos previos sus propiedades dependen sensiblemente de los parámetros geométricos que los caracterizan (radio, longitud y helicidad de los anillos grafiticos). Nuestro interés se centra en estudiar la dependencia de la estabilidad y las propiedades electrónicas en términos de estos parámetros.

4.3.1 Longitud del Tubo

En la figura (4.6) se muestran tubos con distintas longitudes cerrados en los extremos por tapas polihédricas. El radio es de alrededor de 3.4 Å. La longitud del tubo más corto es de cerca de 8 Å mientras que el tubo más largo poseen una longitud de 2.5 nm. La curvatura gaussiana no es uniforme a lo largo del tubo, debido a ello existen varios tipos de sitios inequivalentes. En la figura (4.6) se muestran 4 tipos de sitios, calculados considerando variaciones hasta segundos vecinos.

En la figura (4.7) se grafica la energía de cohesión para estas cápsulas. Al aumentar la longitud aumenta la estabilidad debido a la presencia de mayor

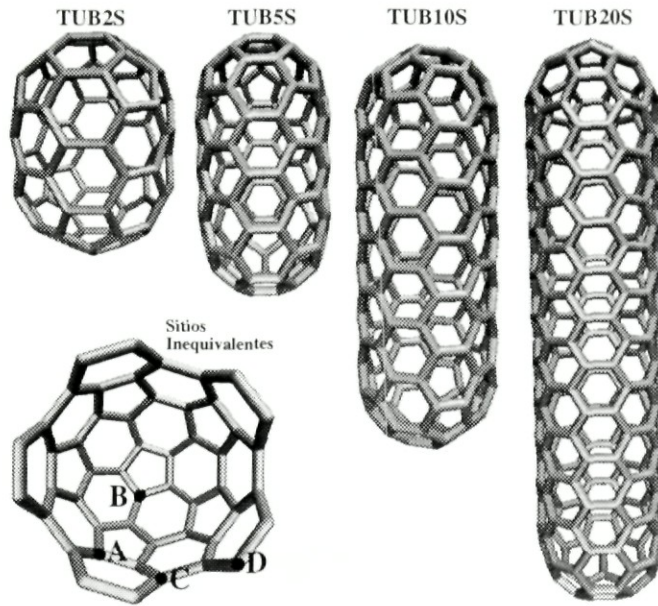


Figura 4.6: Geometría de las cápsulas de grafito.

i	$\nu_s(i)$	$\nu_p(i)$	$\nu(i)$
A	1.1981	2.8483	4.0464
B	1.1942	2.8258	4.0200
C	1.1769	2.8068	3.9837
D	1.1780	2.8142	3.9922

Tabla 4.2: Carga total en los distintos tipos de sitios inequivalentes de la cápsula de mayor longitud.

número de hexágonos en la sección cilíndrica del tubo. La distancia de enlace que maximiza la energía de cohesión es 1.4 Å.

En la tabla (4.2) se lista la carga total para cada uno de los sitios inequivalentes que se señalan en la figura (4.6).

La parte donde se une la tapa con la sección cilíndrica del tubo (sitios tipo A) posee el mayor exceso de carga. En general los sitios donde se encuentran los pentágonos poseen exceso de carga. Esto explica el hecho experimental de que los tubos se abren por oxidación empezando por las tapas [36]. La parte cilíndrica (sitios tipo D) es neutra.

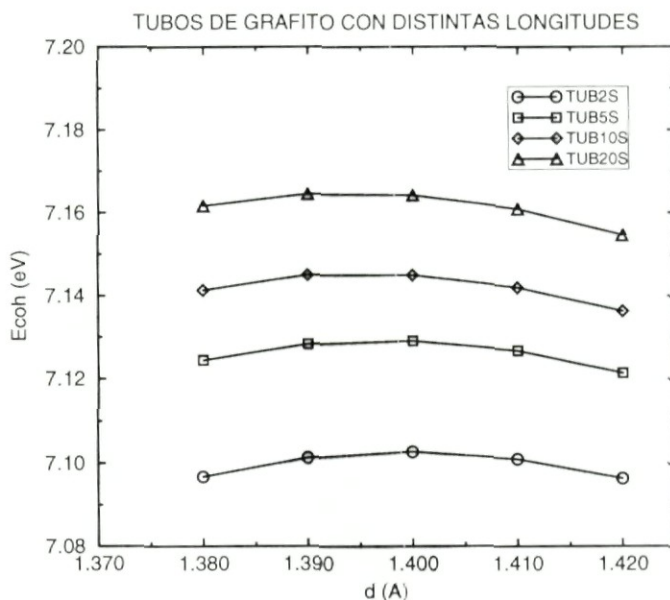


Figura 4.7: Estabilidad de las cápsulas.

En la figura (4.8) se muestra el comportamiento de la densidad local de estados por átomo para cada una de las cápsulas. Claramente se nota como al aumentar la longitud (tub20s) la densidad local de estados se parece más al grafito (figura 4.4). No se distingue muy bien pero al parecer la tendencia es a mostrar propiedades metálicas.

4.3.2 Radio y Helicidad de los Tubos

Los tubos de grafito con distintos radios y helicidades pueden obtenerse geoméricamente al escoger dos puntos en una red hexagonal y doblarla consigo misma hasta hacerlos coincidir, tal como se muestra en la figura (4.9).

El radio tiene efecto sobre la curvatura del tubo mientras que la helicidad es fuente de quiralidad¹, propiedad que nunca antes se había observado en estructuras inorgánicas.

Algunas de las estructuras que estudiaremos se muestran en la figura (4.10).

¹Inequivalencia entre un objeto y su reflexión especular.

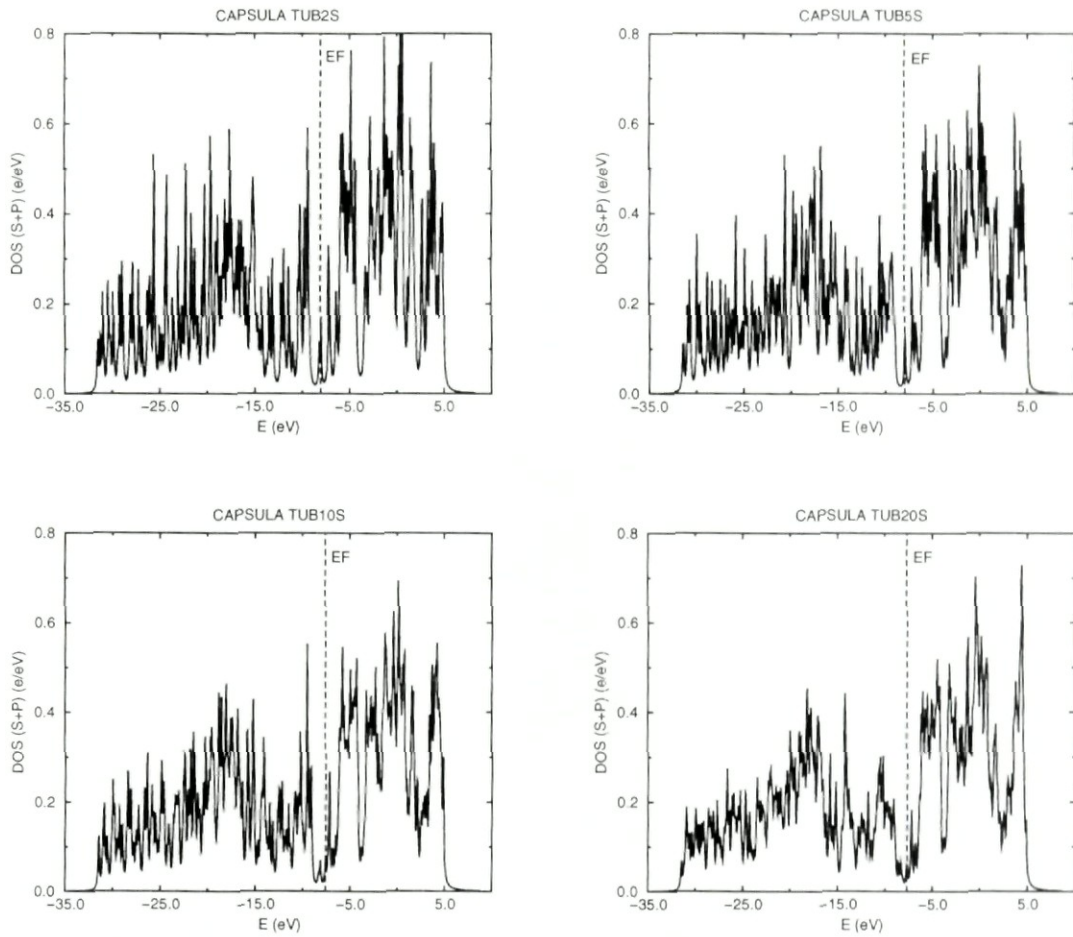


Figura 4.8: Densidad local de estados por átomo para las cápsulas.

Las helicidades se miden en términos del número de anillos gráficos que se han desplazado con respecto a un patrón (TUBEH0). El diámetro de los tubos mayores es alrededor de 2 nm. La curvatura gaussiana es cero en cualquier punto de tal manera que todos los sitios son equivalentes.

En la figura (4.11) se grafica la energía de cohesión de estos tubos. Las diferencias de energía relativas al grafito son muy pequeñas por lo que la dependencia en la helicidad no se resalta. Las ligeras discrepancias que se notan al parecer se deben a que los radios no son iguales. En este sentido no podemos especular mucho debido a la imposibilidad de tener radios iguales por la limitación que impone la geometría.

La distribución de carga en los orbitales atómicos se ve en la tabla (4.3).

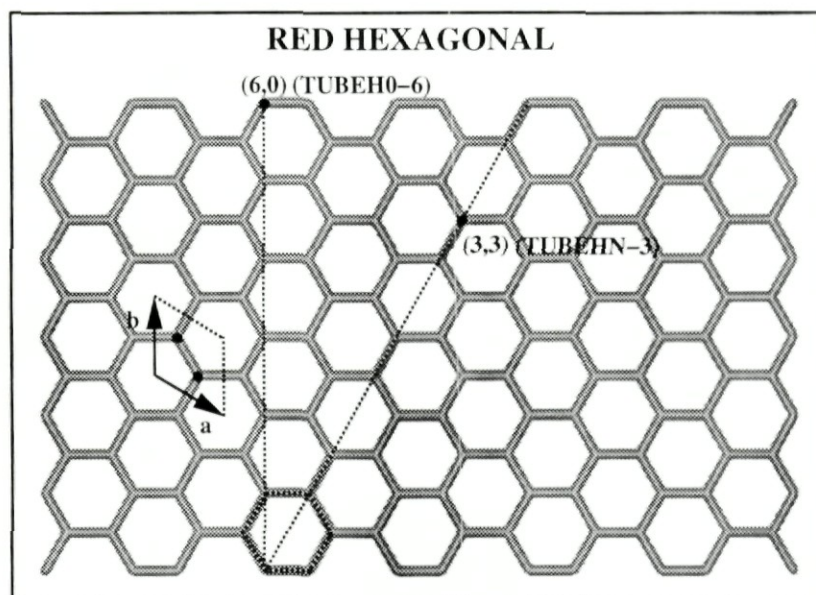


Figura 4.9: Al doblar una red hexagonal se obtienen tubos de grafito con distintos radios y helicidades.

	TUBEH0)	TUBEHN	TUBEH7	Grafito
$\nu(s)$	1.17549	1.17531	1.17525	1.18405
$\nu(p)$	2.82451	2.82469	2.82475	2.81595
$\nu(p_1)$	0.99335	0.91591	0.90740	0.90823
$\nu(p_2)$	0.91800	0.99565	0.99850	0.90822
$\nu(p_3)$	0.91316	0.91313	0.91885	0.99950

Tabla 4.3: Ocupación de los orbitales atómicos en los tubos con radios similares pero distintas helicidades.

El tipo de hibridización en todos los casos es del tipo sp^2 con la ocupación casi saturada de los orbitales π . Resulta sorprendente encontrar que para un radio tan pequeño el sistema se comporta prácticamente como una hoja de grafito. Solamente se observan pequeñas diferencias en la ocupación debido a la helicidad, por ejemplo, la hibridización sp^2 parece más prominente en TUBEH7 aunque difiere un poco del grafito en la ocupación de los orbitales s .

La densidad de estados para estos tubos aparece en las figuras (4.12) y (4.13).

Excepto por unas oscilaciones cerca de -16.0 eV la densidad de estados para todos los casos es muy similar al grafito. El origen de las oscilaciones tal vez

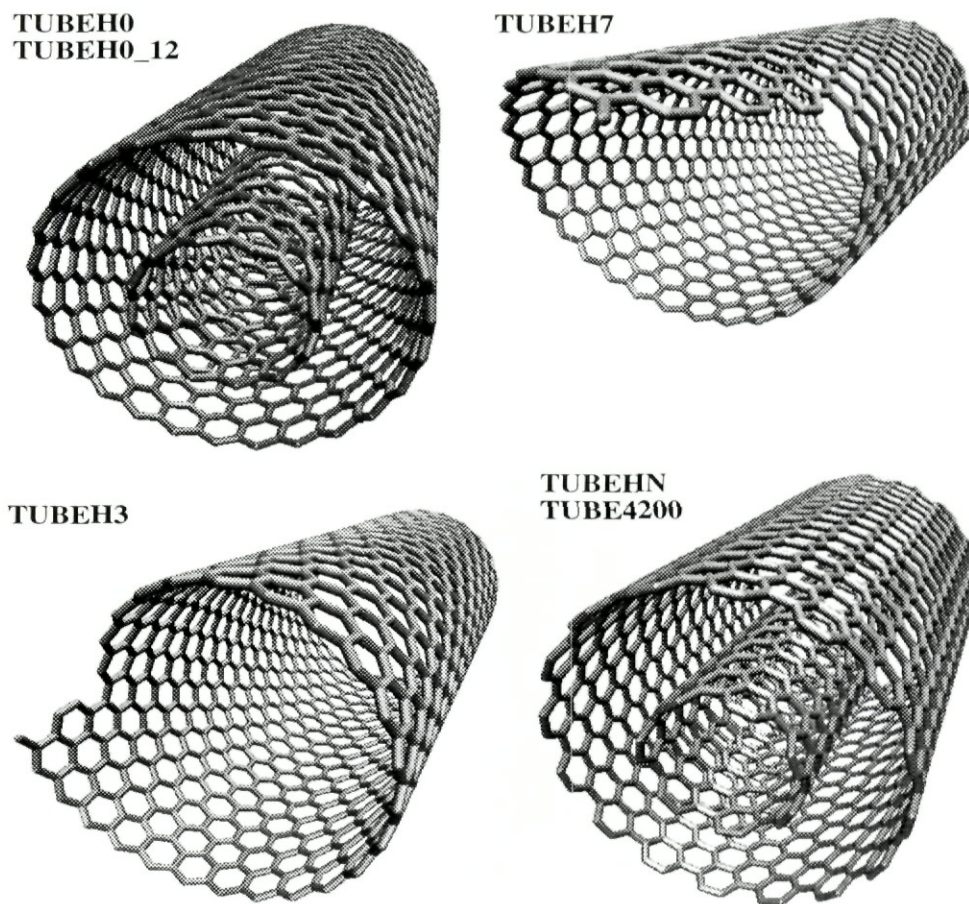


Figura 4.10: Tubos de grafito con distintos radios y helicidades.

se explique en términos de las diferencias de orden traslacional con respecto a una hoja hexagonal real.

Resulta interesante investigar que sucede cuando se disminuye el radio de los tubos. En base a la intuición podemos deducir que al disminuir el radio (es decir, al aumentar la curvatura) los lóbulos interiores al tubo que son parte de los orbitales π se traslapan mucho más entre sí y con los orbitales σ de los enlaces direccionales. Esta rehibridización $\pi - \sigma$ mezcla los estados alrededor de la energía de Fermi por lo cual las propiedades electrónicas de la estructura deben cambiar y la energía de cohesión disminuye apreciablemente. Sin embargo, no puede ocurrir una rehibridización σ (tipo diamante) que domine porque la estructura se desintegra debido a la proliferación de enlaces no saturados. Cual es la forma en la que los orbitales deben arreglarse para lograr una máxima cohesión? Con el objeto de explorar esta situación utili-

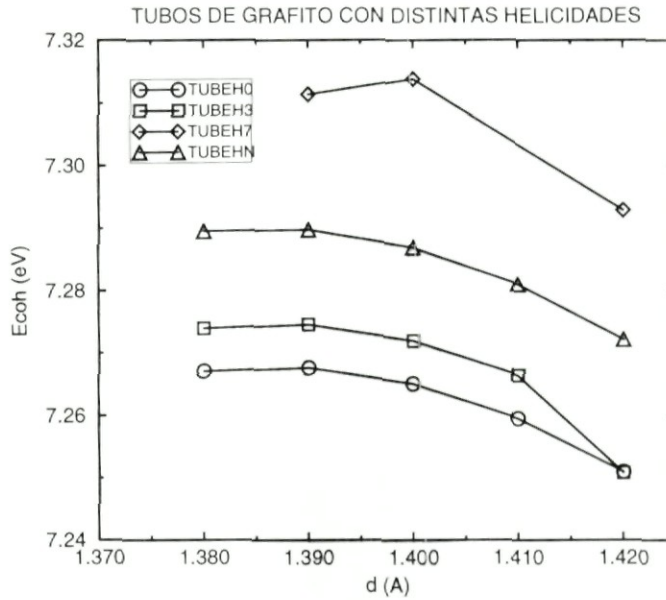


Figura 4.11: Energía de cohesión para tubos helicoidales.

zaremos versiones de menor radio de las estructuras no quirales TUBEH0 y TUBEHN. Tales estructuras se etiquetan como TUBEH0- X , donde X es el número de dientes de sierra que acomodan en la circunferencia del tubo. Bajo el mismo criterio consideramos las estructuras TUBEHN- X . Específicamente estudiaremos los siguientes casos:

Estructura	Radio aproximado (Å)
TUBEH0-6	2.35
TUBEH0-8	3.13
TUBEH0-9	3.52
TUBEH0-10	3.91
TUBEH0-12	4.70
TUBEH0-13	5.10
TUBEHN-3	2.03
TUBEHN-5	3.39

Una cuestión importante que puede interferir con los cálculos es que las estructuras no están relajadas, es decir, la distancia de enlace es 1.42 Å. En la

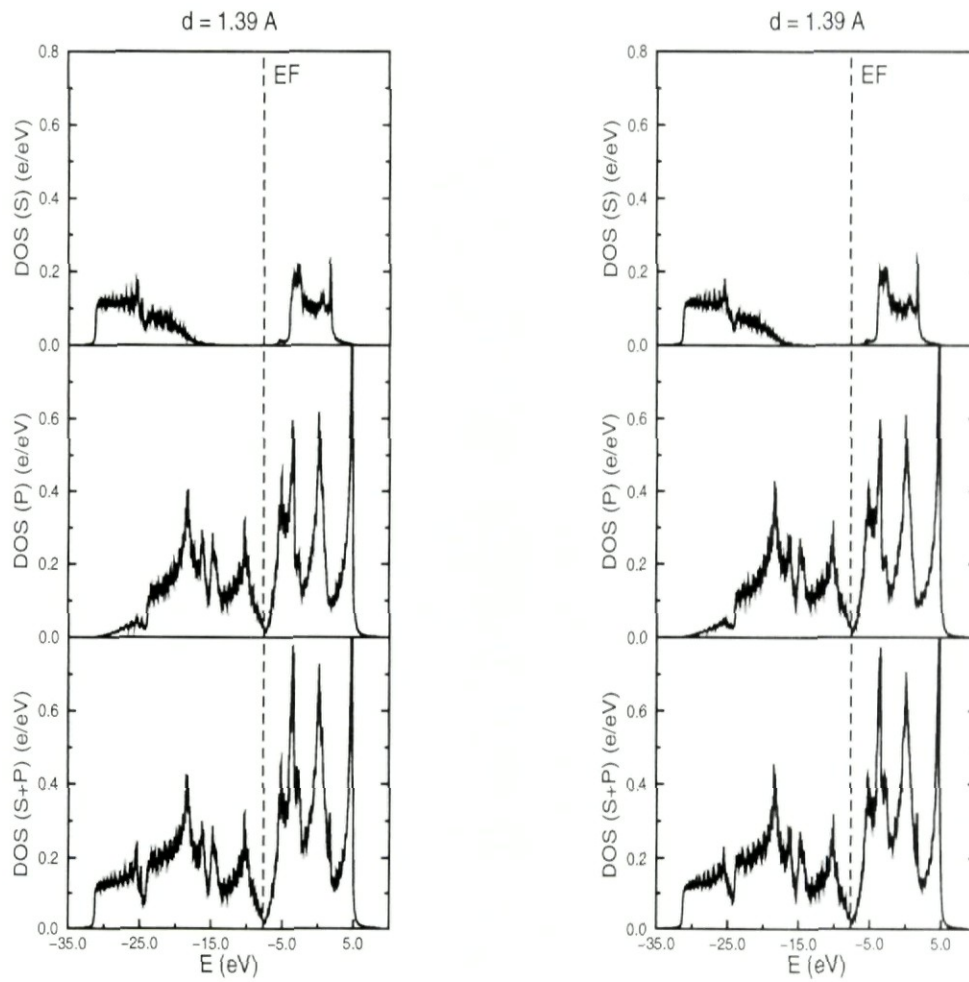


Figura 4.12: Densidad local de estados para TUBEH0 y TUBEH3.

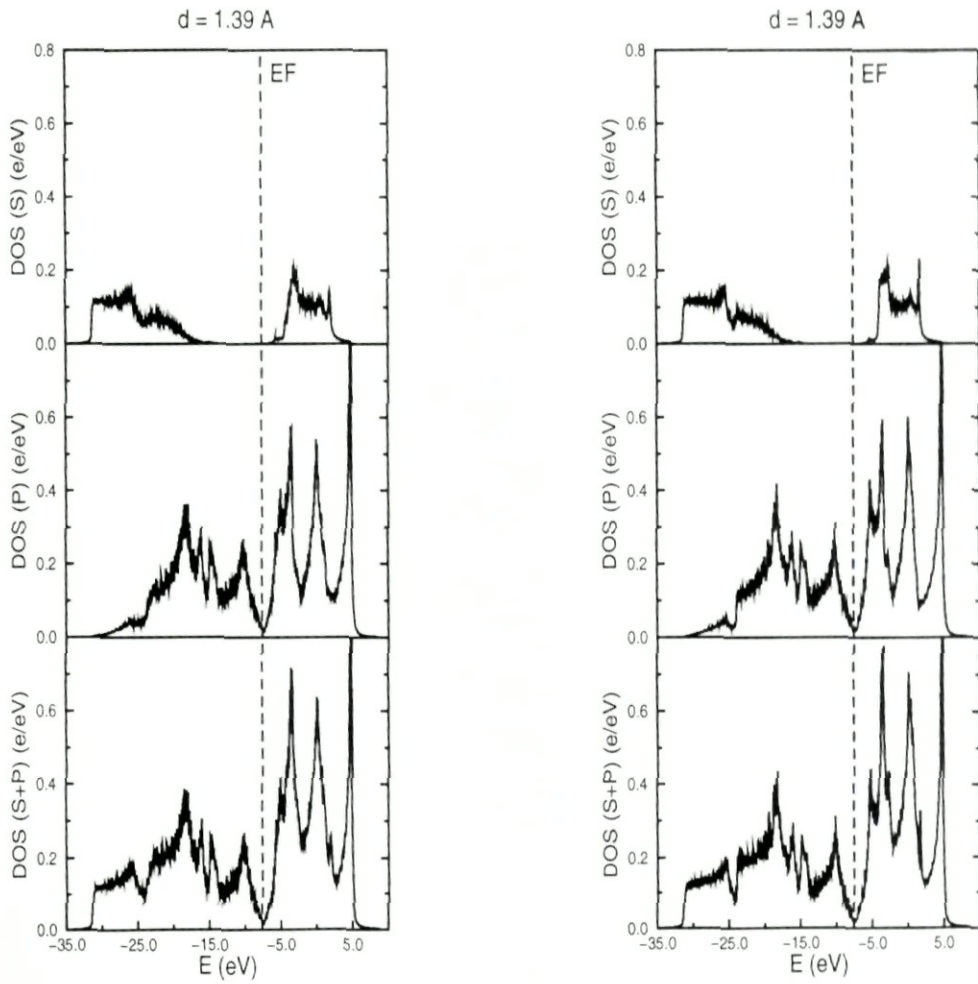


Figura 4.13: Densidad local de estados para TUBEH7 y TUBEHN.

	TUBEH0-6	TUBEHN-3	TUBEH0-8	TUBEHN-5
E_{coh}	7.06097	7.01572	7.15446	7.18305
$\nu(s)$	1.19025	1.19264	1.18747	1.17816
$\nu(p)$	2.80975	2.80736	2.81253	2.82184
$\nu(p_1)$	0.96894	0.94584	0.98122	0.92705
$\nu(p_2)$	0.92747	0.94756	0.92020	0.97974
$\nu(p_3)$	0.91334	0.91396	0.91111	0.91505

	TUBEH0-9	TUBEH0-10	TUBEH0-12	TUBEH0-13
E_{coh}	7.17483	7.19406	7.21290	7.22143
$\nu(s)$	1.18688	1.18630	1.18564	1.18539
$\nu(p)$	2.81312	2.81370	2.81436	2.81461
$\nu(p_1)$	0.98454	0.98738	0.99092	0.99203
$\nu(p_2)$	0.91799	0.91620	0.91382	0.91315
$\nu(p_3)$	0.91059	0.91012	0.90962	0.90943

Tabla 4.4: Carga total y energía de cohesión para tubos con radios pequeños

figura (4.4) se muestra la energía de cohesión y la ocupación de los orbitales atómicos.

Al aumentar el radio se ve claramente la tendencia a la hibridización sp^2 pero en el tubo más delgado (TUBEHN-3) ya ocurrió una mezcla sensible de los orbitales π, σ . No obstante su energía de cohesión todavía es apreciable y sorprende un poco debido a que a pesar de tener menor simetría, es casi tan estable como TUBEH0-6.

La densidad de estados para los tubos de menor a mayor radio (TUBEHN-3, TUBEH0-6, TUBEH0-8 y TUBEH0-12) se muestra en las figuras (4.14) y (4.15).

En los tubos de menor radio (TUBEHN-3 y TUBEH0-6) se aprecia un comportamiento metálico prominente mientras que TUBEH0-8 es un semiconductor con gap pequeño (alrededor de 0.6 eV). En TUBEH0-12 ya se aprecia una tendencia a la estructura electrónica del grafito aunque su comportamiento es todavía metálico. En el marco de nuestro método de espacio real resulta difícil explicar la razón verdadera de que algunos tubos sean metálicos

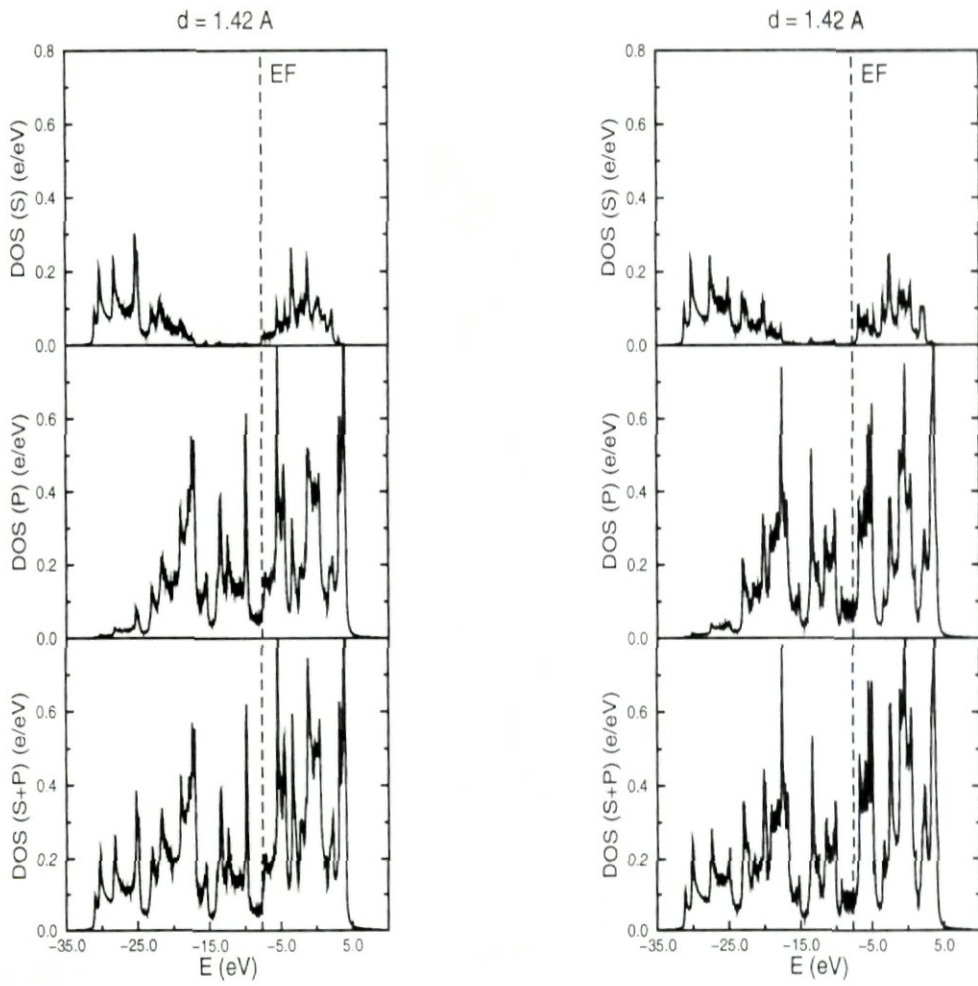


Figura 4.14: Densidad local de estados para TUBEH0-6 y TUBEHN-3.

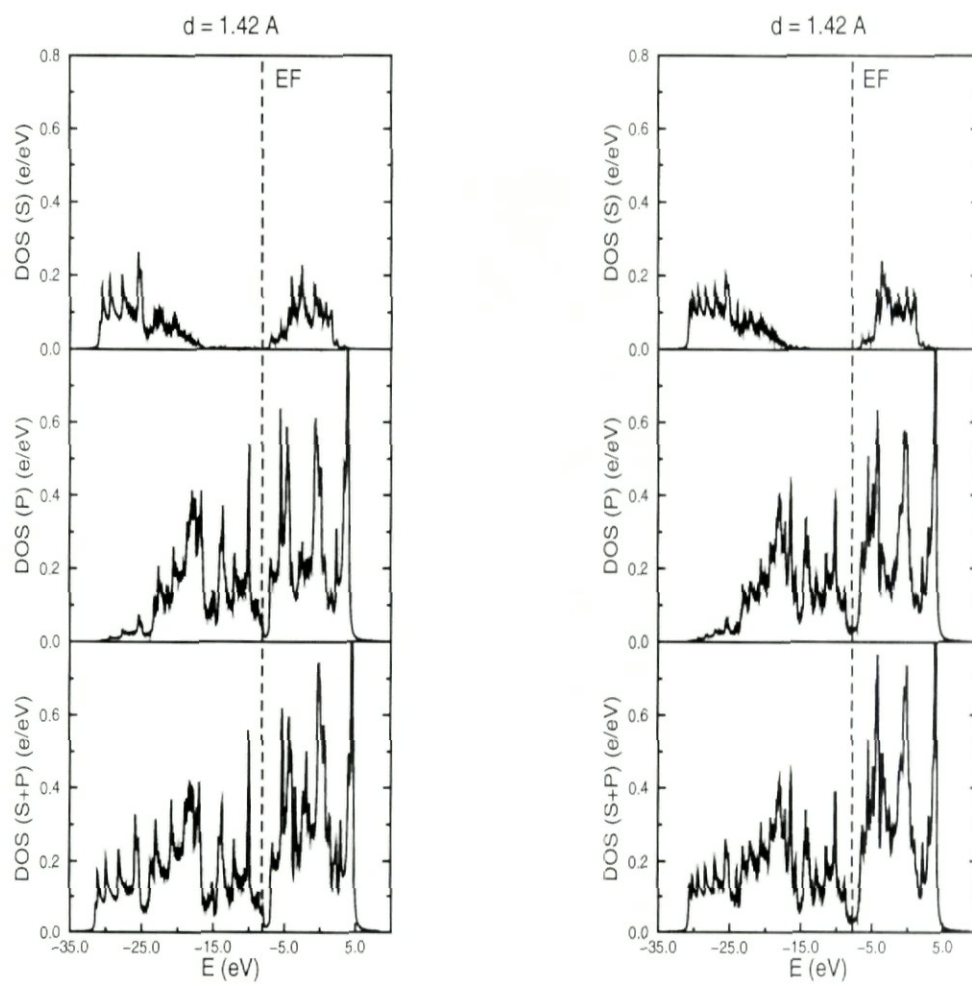


Figura 4.15: Densidad local de estados para TUBEH0-8 y TUBEH0-12.

o semiconductores dependiendo del radio. Si suponemos que los tubos constituyen sólidos unidimensionales, su zona de Brillouin (ver figura 4.9) es un hexágono en el cual solamente existen un número limitado de vectores de onda permitidos debido a la escasa periodicidad que existe en la parte transversal del tubo. Mediante la condición de periodicidad ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = 2\pi n$) el comportamiento metálico puede deducirse sustituyendo el valor de \mathbf{k} que de lugar a estados degenerados en la energía de Fermi (en el caso del grafito esto ocurre en cualquier esquina de la zona de Brillouin). Por lo tanto, todos los tubos de la forma TUBEHN- X son metálicos mientras que los tubos de las forma TUBEH0- $3X$ (donde X es un entero) son metálicos. El resto son semiconductores. Al parecer esta regla se satisface independientemente del radio del tubo como lo muestran nuestros cálculos. Por otro lado e independientemente de esta regla deducimos que el efecto de la rehibridización $\pi - \sigma$ consiste en una mezcla de estados en la energía de Fermi cuyo efecto no puede identificarse adecuadamente aunque se pensaría en primer aproximación que favorecen las propiedades metálicas.

Al aumentar el radio el ancho del gap de los tubos semiconductores disminuye porque dominan los efectos tipo grafito y prácticamente desaparece para el tubo TUBEH0-13 (aunque no mostramos su densidad de estados pero es evidente de acuerdo a su distribución de carga en la figura 4.4). Lo mismo sucede con los tubos metálicos aunque la tendencia es a disminuir el traslape hasta anularse en la energía de Fermi.

En la literatura los primeros cálculos que se llevaron a cabo (por ejemplo, Hamada, Sawada y Oshiyama [16], Mintmire, Dunlap y White [37]) tomaron la aproximación de que los orbitales que dan lugar a las propiedades electrónicas son esencialmente tipo π . Esta aproximación sólo es válida para tubos cuyos diámetros sean del orden de 1 nm tal como lo muestran nuestros cálculos. Para tubos de radio menor esta aproximación lleva a conclusiones erróneas. Por ejemplo, de acuerdo con los cálculos de amarre fuerte de Hamada, Sawada y Oshiyama [16], todos los tubos TUBEH0- $3X$ son semiconductores de gap pequeño (menor a 0.25 eV) mientras que los demás tubos TUBEH0- X poseen con gap grande (mayor a 0.5 eV). En este último caso sus resultados para el ancho del gap coinciden aceptablemente con los nuestros.

Aún cuando Blase, Benedict, Shirley y Louie [38] toman en cuenta los efectos de rehibridización en sus cálculos con LDA (Aproximación Local de la Densidad), sus resultados sólo coinciden bastante bien con los nuestros para TUBEH0-6 y TUBEH0-8, pero en el caso de TUBEH0-9 (metálico) ellos reportan un gap de 0.17 eV.

Algunos autores (Lucas, Lambin y Smalley [39], Sawada y Hamada [40]) mencionan que tubos con radio pequeño no son estables y calculan un radio crítico de $\sim 3.85 \text{ \AA}$ comparando la energía de estos tubos con la energía de una banda curvada que resulta de cortar el cilindro a lo largo de su eje. En los extremos de la banda existe gran cantidad de enlaces no saturados que se encargan de bajar la energía, si la energía del tubo cerrado es del mismo orden que la energía de la banda significa que ambas configuraciones son igualmente probables con la consiguiente conclusión de que el tubo es inestable. Nosotros no hicimos el cálculo pero en base a la distribución de carga que aparece en la tabla (4.4) vemos que la hibridización tipo sp^3 que ocurre en TUBEHN-3 (radio de 2.03 \AA) es significativo de que ha ocurrido una alta rehibridización aunque su energía todavía es comparable con la de otros tubos. Recordemos que estos cálculos no son muy exactos porque los tubos no fueron relajados así que pueden tomarse solamente en forma cualitativa. No obstante, la discusión no se termina aquí puesto que Blase, Benedict, Shirley y Louie [38] en sus cálculos de LDA reportan que el radio mínimo es de $\sim 2 \text{ \AA}$. En un intento por encontrar otros argumentos hemos analizado la dependencia de nuestros cálculos cuando se cambia el número de coordinación promedio (lo cual puede simular hasta cierto punto la existencia de enlaces no saturados) y en forma cualitativa llegamos a una conclusión que está más en acuerdo con Blase, Benedict, Shirley y Louie [38].

4.4 Superficies con Curvatura Mixta

La presencia simultánea de pentágonos y heptágonos puede dar lugar a formas capichosas como las estructuras toroidales que se muestran en la figura (4.16). Algunos autores (Itoh, Ihara y Katakami [41], Dunlap [42]) sostienen que durante la formación de un tubo de grafito la introducción de heptágonos es una manera más eficiente de contrarrestar el crecimiento de enlaces abiertos

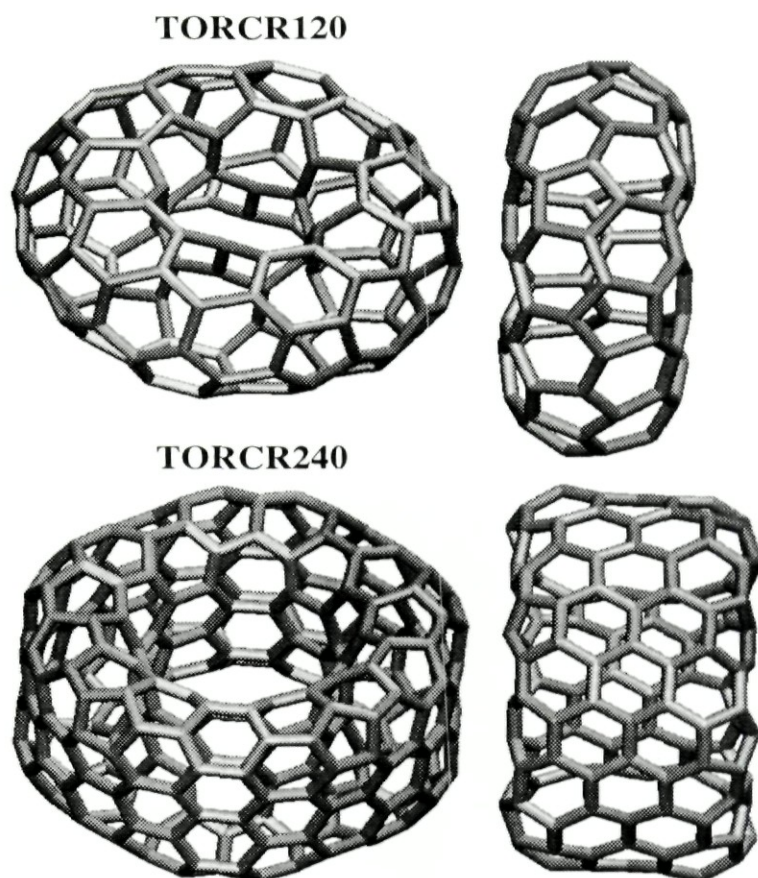


Figura 4.16: Formas toroidales de carbono.

en situaciones de alto flujo de átomos. Esto curva negativamente la superficie, la cual contribuye a unir los extremos para formar toroides o serpentinas. El número de sitios inequivalentes es muy grande, para la estructura TORCR120 son 8 y para TORCR240 son 13.

Ambas estructuras muestran menos estabilidad que los tubos de grafito (ver figura 4.17) pero son ligeramente más estables que el C_{60} . Sorprende que a pesar de estar menos curvada TORCR240 tiene casi la misma energía que TORCR120. En la literatura Itoh, Ihara y Katakami [41] propusieron una estructura toroidal con 360 átomos que resultó ser más estable que el C_{60} . Dunlap [42] propuso las estructuras C_{540} (con energía de cohesión de 7.171 eV) y C_{576} (con energía de cohesión de 7.237 eV).

Empezaremos la discusión con la molécula toroidal TORCR120. En la figura (4.5) se muestra la posición de los 8 sitios inequivalentes. El número de

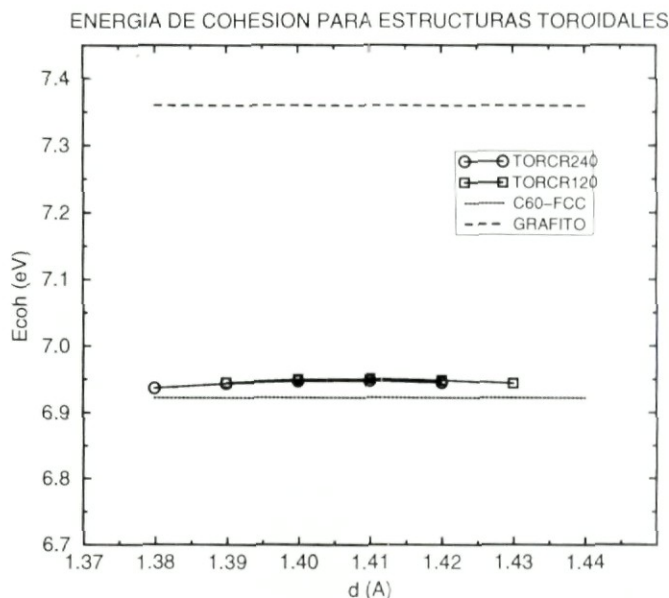


Figura 4.17: Estabilidad de las formas toroidales de carbono.

electrones por orbital así como el número de electrones totales se muestra en la tabla adjunta. Los átomos con etiquetas (1,2,3) pertenecen a heptágonos, (6,7,8) a pentágonos y el resto a hexágonos.

i	$\nu_s(i)$	$\nu_p(i)$	$\nu(i)$
1	1.2062	2.6601	3.8663
2	1.2277	2.8759	4.1036
3	1.2017	2.8230	4.0247
4	1.1898	2.7702	3.9600
5	1.1912	2.7821	3.9733
6	1.2062	2.8160	4.0222
7	1.2075	2.8184	4.0259
8	1.2016	2.8069	4.0085

Tabla 4.5: Localización de los sitios inequivalentes y su contenido de carga en la estructura toroidal con 120 átomos.

Los sitios más polarizados, con exceso de carga opuesta, son vecinos. La desviación de carga es muy significativa (-0.1337 electrones para el sitio 1 y 0.1036 electrones para el sitio 2). En la figura (4.18) aparece la variación de la carga para cada tipo de sitio.

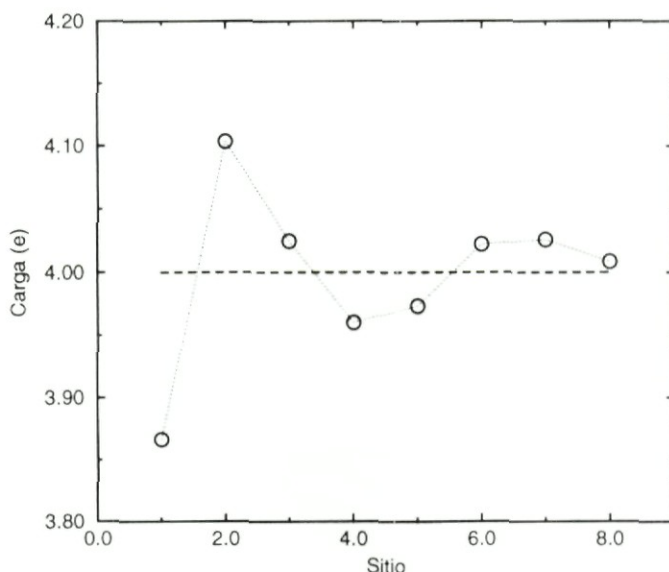
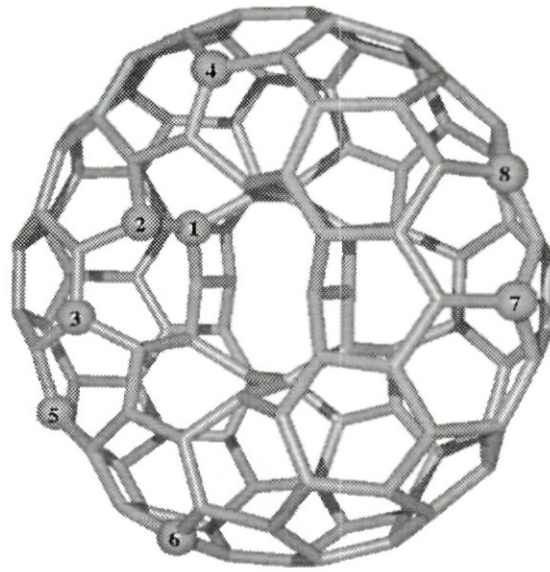


Figura 4.18: Carga en los sitios inequivalentes de la estructura TORCR120.

Se observa que la parte interna de la estructura (donde hay curvatura negativa) posee las fluctuaciones de carga mayores, estas van disminuyendo a medida que nos acercamos a la parte de curvatura positiva. La presencia de heptágonos contiguos en la parte interna es la causa principal, porque la curvatura que introducen en un área tan pequeña da lugar a un estrés es muy grande, lo cual se refleja en las enormes variaciones de carga. La estabilidad se ve comprometida, es posible que al excitar los átomos mediante un aumento de la temperatura haya una reorganización y se adopte una estructura más estable tanto mecánica como químicamente.

Si la probabilidad de existencia de una estructura como TORCR120 se complica por la presencia de heptágonos contiguos, tal vez la presencia de hexágonos intercalados entre los heptágonos disminuya el estrés. Por ello esperamos que químicamente la estructura TORCR240 sea más estable. En la figura (4.6) observamos que de hecho sucede así, la mayor fluctuación de carga ocurre en los sitios 8, 11 y 12, localizados en la parte superior, donde existe más curvatura local.

Los pentágonos poseen la siguiente relación de sitios inequivalentes: 13, 11,



6, 6, 11. La carga total en el anillo es un exceso de 0.2 electrones. En los heptágonos la secuencia de sitios inequivalentes es: 9, 8, 5, 2, 2, 5, 8. La carga total en el anillo siempre es una carencia de 0.2154 electrones. Es decir, los heptágonos tienen más posibilidad de absorber átomos como el hidrógeno, pero en presencia de oxígeno el toroide se abre por la parte de los pentágonos. Al igual que sucede en las cápsulas la región más inestable químicamente es donde se une la parte plana con la parte curva, pero en general el área que ocupan los 10 heptágonos es menor que el área que ocupan los pentágonos por lo que la región de curvatura negativa puede considerarse más inestable.

En la figura (4.20) se observa la densidad de estados para ambos toroides. Existe un carácter metálico que ya ha sido reportado por otros autores (Dunlap [42]) aunque se nota una gran tendencia hacia la estructura electrónica del grafito. En este caso es difícil encontrar un significado para la metalicidad ya que el comportamiento metálico no es uniforme para los distintos tipos de sitios equivalentes. Por ejemplo, en la figura (4.21) se ve cómo los sitios tipo 8 contribuyen con más estados en la energía de Fermi que los sitios tipo 11. No es sencillo imaginarse alguna forma de utilizar estas estructuras para aplicaciones tecnológicas serias a menos que hubiera forma de construir sólidos tal como el C_{60} -FCC con posibilidad de intercalar átomos dopantes que aumentarían la densidad de portadores o modificarían las propiedades a bajas temperaturas dando lugar a superconductividad.

Sitio	Carga Total	Exceso
1	3.9857	-0.0143
2	3.9592	-0.0408
3	3.9868	-0.0132
4	3.9843	-0.0157
5	3.9775	-0.0225
6	4.0303	0.0303
7	3.9922	-0.0078
8	3.9433	-0.0567
9	3.9739	-0.0261
10	4.0029	0.0029
11	4.0697	0.0697
12	4.0612	0.0612
13	4.0402	0.0402

Tabla 4.6: Ocupación de los sitios equivalentes en la estructura TORCR240.

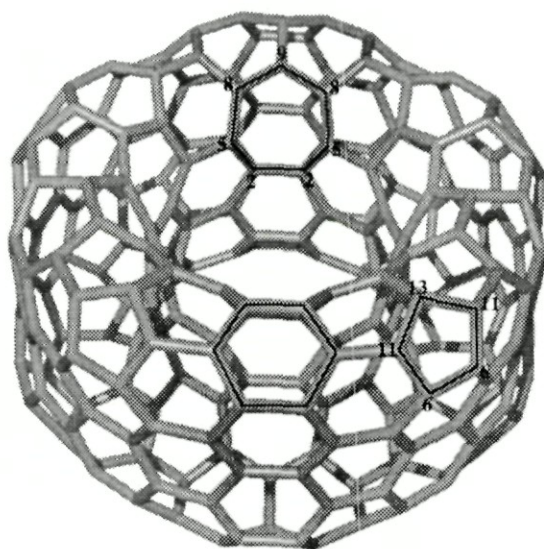


Figura 4.19: Sitios inequivalentes en la estructura TORCR240.

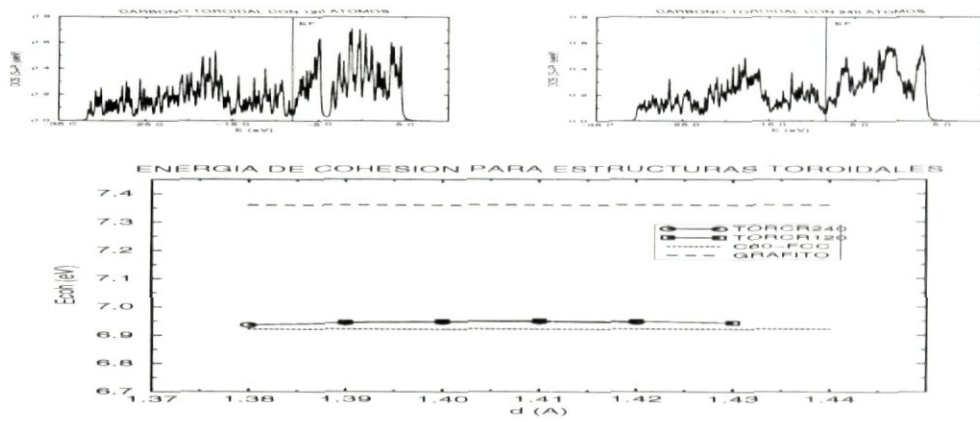


Figura 4.20: Densidad de estados para estructuras toroidales.

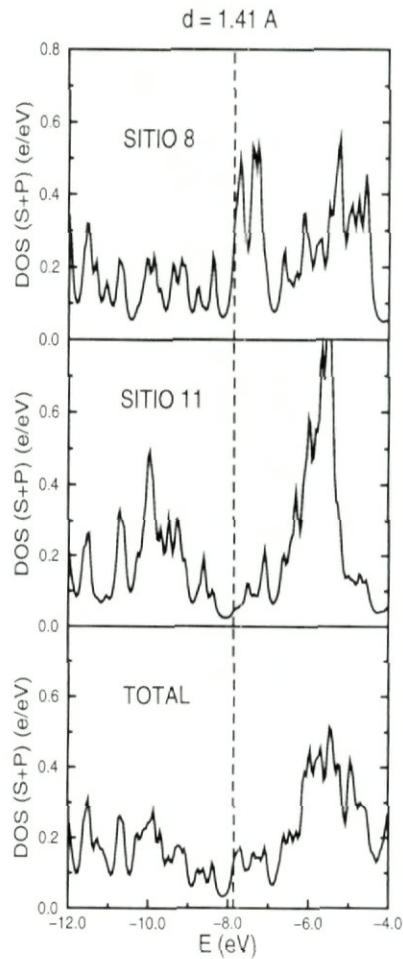


Figura 4.21: Densidad de estados para los tipos 8 y 11 de la estructura TORCR240.

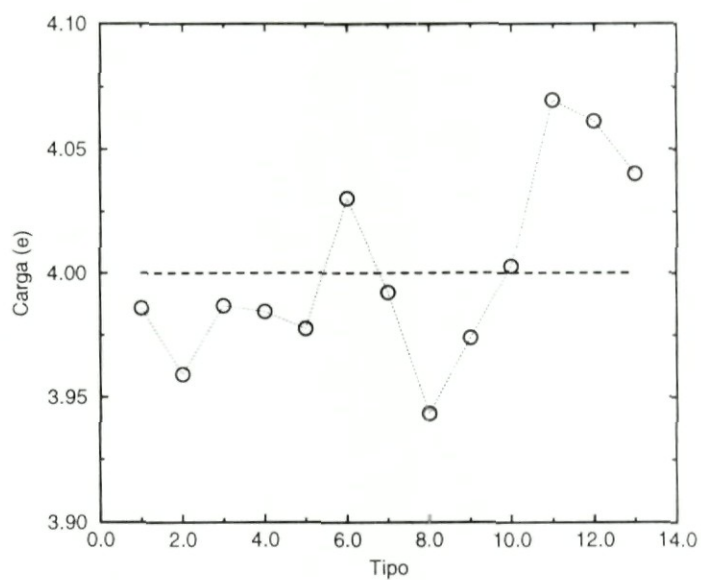


Figura 4.22: Distribución de carga por sitio para la estructura TORCR240.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo hemos llevado a cabo un estudio sistemático de las propiedades electrónicas de superficies curvadas de grafito utilizando un método de espacio real. Hasta la fecha es el único método con la capacidad para abarcar un rango tan amplio de estructuras. Mediante un conjunto relativamente pequeño de parámetros para el hamiltoniano del carbono hemos logrado reproducir en forma aceptable resultados obtenidos por otros autores utilizando una gamma diversa de métodos. La clave importante de nuestros cálculos son la autoconsistencia, la contribución del entorno local y la aproximación de las correlaciones a través de la forma de Hubbard.

En forma global hemos encontrado que el efecto energético que introducen los pentágonos, heptágonos y octágonos en la red de grafito es mucho menos importante que los efectos de movimiento de carga, los cuales en gran medida son más importantes para la estabilidad. La razón de ello es que mientras los átomos de carbono tengan sus tres primeros vecinos y la hibridización $\pi - \sigma$ no sea muy importante, entonces los cambios de energía serán mínimos; pero en cambio las fluctuaciones de carga son drásticas.

Específicamente en el caso de los tubos de grafito hemos encontrado que la longitud no tiene mucho efecto en la estabilidad ni en las propiedades electrónicas, tampoco la helicidad, pero el radio si es importante. Mientras el diámetro sea mayor que 1 nm los tubos poseen tanta energía como una hoja de grafito y sus propiedades electrónicas son similares; sin embargo, para radios menores a 0.5 nm los efectos de rehibridización $\pi - \sigma$ se hacen más importantes y cambian drásticamente la estabilidad y las propiedades

electrónicas. Para objeto de aplicaciones tecnológicas que tengan que ver con propiedades electrónicas los tubos más interesantes deberán tener radios entre 0.5 nm y 1 nm. Tubos con radios mayores tienen importancia debido a su resistencia mecánica puesto que será comparable a una hoja de grafito.

Si bien algunos de los sistemas estudiados aquí no poseen propiedades electrónicas interesantes, es necesario realizar un estudio más detallado incluyendo propiedades mecánicas, propiedades químicas, etc., con el objeto de caracterizar totalmente el material. Por ejemplo, si la síntesis es factible, la estructura D688 puede tener futuro en la electrónica si se dopa convenientemente. Debido a que posee sólo 24 átomos por celda unitaria, su estabilidad indica que debe ser un material más ligero que el grafito, con una resistencia similar. Para estar seguros de ello es conveniente calcular sus constantes elásticas. Como un aspecto especial hemos visto que para tubos con radios pequeños, todos los tubos de la forma TUBEHN (del tipo "armchair") son más estables que los tubos tipo TUBEH0 ("zigzag" o de diente de sierra).

Las estructuras toroidales son manifestaciones claras de la de la inestabilidad que introduce la curvatura negativa en superficies cerradas. Aunque los casos estudiados son relativamente pequeños es donde hay más importancia porque ya se sabe que al considerarlos más grandes dominaran los efectos gráfiticos.

Como una conclusión general es sorprendente cómo se obtiene el límite gráfitico en estructuras que poseen tamaños tan pequeños (del orden de 1 nm). Esta característica es prometedora ya que promete sistemas muy estables y resistentes en una escala tan pequeña y sirve de motivo para acelerar las expectativas de la nanotecnología. Sin embargo, excepto en estructuras de geometría simple, a la luz de nuestros cálculos se deduce que los aspectos cinéticos en su formación tienen mucha importancia para la estabilidad.

Por otro lado, las estructuras con curvatura negativa son particularmente novedosas y merecen un poco más de atención. Sobre todo despiertan mucho interés las características que pueden determinar sus condiciones de crecimiento. A nivel de especulación, la presencia de anillos octagonales requiere que el crecimiento se lleve a cabo en un medio con un gas altamente saturado de átomos de carbono. La velocidad de enfriamiento debe ser rápida, de este

modo se favorece la presencia de curvatura negativa [6]. La superficie D688 es de especial interés por sus propiedades electrónicas y su resistencia mecánica que recuerdan al diamante; aunque posiblemente sea más difícil de sintetizar que este último.

Actualmente el experimento está mucho más avanzado que la teoría en la exploración de estructuras gráficas, sobre todo en los tubos. Como una posible extensión de nuestros cálculos se plantea el estudio de la respuesta de estos materiales ante la presencia de moléculas o átomos reactivos como el oxígeno, flúor, hidrógeno, etc. Sería interesante estudiar los efectos de capilaridad y determinar las propiedades electrónicas de tubos dopados con materiales diversos. La única complicación que estos sistemas introducen en nuestros cálculos es la determinación de las integrales de Coulomb y la estructura exacta del material dopante.

Futuras investigaciones en el área incluyen la determinación de propiedades mecánicas, tal como las constantes elásticas. Si es posible sintetizar estos materiales en cantidades microscópicas, en el ámbito experimental pueden estudiarse sus propiedades catalíticas, ópticas y electrónicas. También pueden atraparse átomos de otros elementos en las cavidades de estas estructuras, con el objeto de sintetizar nuevos materiales. Se pueden dopar con átomos de potasio (al igual que el C_{60}) para buscar superconductores, etc. El carbono es un elemento relativamente abundante en la tierra, si la síntesis de estos materiales llega a ser una realidad, sus aplicaciones tecnológicas son prometedoras.

Apéndice A

Estructura Electrónica del Atomo

Con el objeto de introducir conceptos utilizados a lo largo de este trabajo, como orbitales atómicos, electrones de valencia, cores atómicos, etc., a continuación presentamos la solución hidrogenoide de un átomo aislado.

El hidrógeno es el único átomo en el cual la ecuación de Schrödinger puede resolverse exactamente. Debido a que los átomos aislados poseen simetría esférica, es posible utilizar la aproximación hidrogenoide para la descripción cualitativa de sus propiedades.

En un átomo aislado el momento angular total siempre conmuta con el hamiltoniano, sin embargo, la forma coulombiana de las interacciones electrónica no permite separar la ecuación de Schrödinger. Cuando se desprecian las interacciones electrónicas (aproximación hidrogenoide) el hamiltoniano toma la forma:

$$|\psi_{nlms}\rangle = |n\rangle |lm\rangle |s\rangle, \quad (\text{A.1})$$

$|n\rangle$ es la solución de la ecuación radial.

Las cantidades $|lm\rangle$ son las eigenfunciones del momento angular orbital L (armónicos esféricos en la representación de coordenadas):

$$L |lm\rangle = h\sqrt{l(l+1)} |lm\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$L_z |lm\rangle = mh |lm\rangle, \quad (\text{A.3})$$

con

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.4})$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \quad (\text{A.5})$$

$$n \geq l + 1. \quad (\text{A.6})$$

Las eigenfunciones de spin $|s\rangle$ se toman de la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$.

El sistema se encuentra completamente caracterizado por los números cuánticos (n, l, m, s) . Los estados ligados poseen eigenvalores de energía:

$$E = \frac{E_0}{n^2} \quad (\text{A.7})$$

E_0 es la energía del estado base (13.6 eV para el átomo de hidrógeno).

Para cada valor del número cuántico n , l toma todos los valores entre 0 y $n - 1$. A su vez, para cada valor de l existen $2l + 1$ estados caracterizados por el número cuántico m . La energía depende sólo del número cuántico n y es k -veces degenerada, donde:

$$k = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2. \quad (\text{A.8})$$

Debido al principio de exclusión de Pauli, en cada estado caracterizado por la terna (n, l, m) es posible acomodar dos electrones con spin opuesto. Los estados para $l = 0$ se conocen como estados s , para $l = 1$ como estados p , para $l = 2$ como estados d , etc. Esto da lugar a la notación espectroscópica (ver figura A.1). La configuración electrónica que se usa en química elemental consiste en llenar con los electrones disponibles aquellos niveles que den lugar a la configuración de menor energía. Así, para el carbono tenemos $1s^2 2s^2 2p^2$. La notación As^B significa llenar con B electrones el estado s del nivel A .

Los electrones en los niveles semiocupados se denominan electrones de valencia. Estos electrones son responsables de los enlaces químicos entre los átomos. La energía de los estados de valencia más energéticos se denomina energía de ionización.

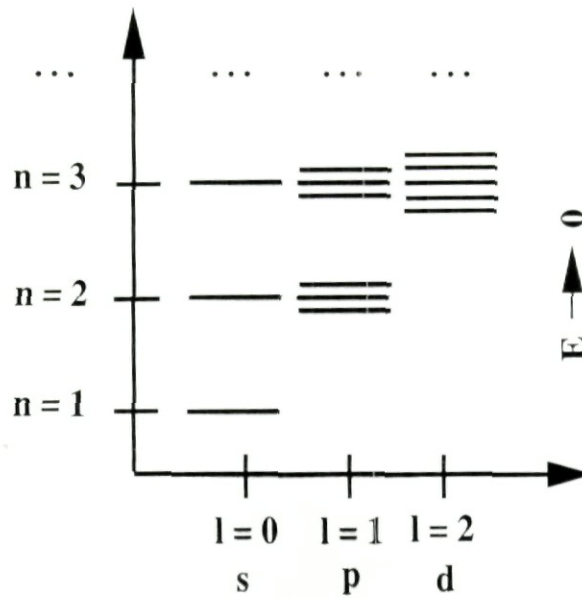


Figura A.1: Niveles de energía hidrogenoides.

El núcleo atómico junto con los electrones en los niveles completos se denomina core debido a que la energía necesaria para excitar esos electrones es muy grande comparada con la energía para excitar los electrones de valencia. Para fines prácticos, el core se comporta como centro de carga efectiva equivalente a la carga total de los electrones de valencia (pero de signo contrario).

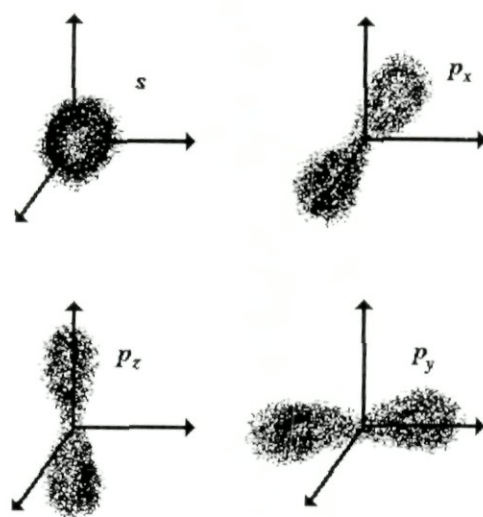
Es costumbre, siguiendo a Slater & Koster [32], tomar los estados p como una combinación lineal de los armónicos esféricos $|1m\rangle$. En coordenadas esféricas las nuevas expresiones son:

$$p_x = \frac{x}{r} \tag{A.9}$$

$$p_y = \frac{y}{r} \tag{A.10}$$

$$p_z = \frac{z}{r} \tag{A.11}$$

La densidad de probabilidad angular para los orbitales s y p se muestra en la figura A.2.

Figura A.2: Orbitales atómicos s y p .

Apéndice B

Química del Carbono

Es posible explicar de manera cualitativa las propiedades de compuestos y sólidos cristalinos de carbono mediante la introducción de orbitales híbridos, los cuales son combinaciones ortogonales de orbitales atómicos orientados a lo largo de las direcciones de enlace.

- a) Orbitales sp . Al combinar un orbital s con un orbital p se obtiene el conjunto $\{h_1, h_2\}$, los cuales son ortogonales entre sí y con los orbitales p restantes. Si escogemos la dirección de enlace como el eje x , los orbitales híbridos (ver figura B.1) poseen las expresiones:

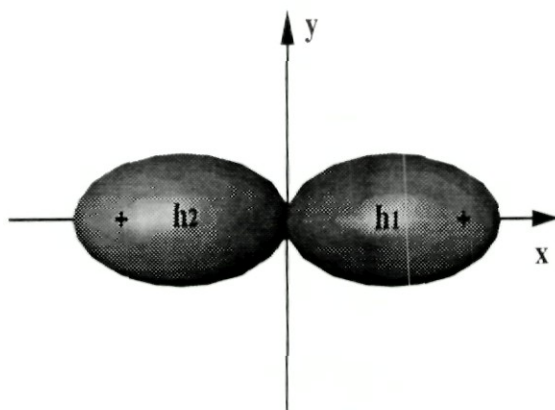


Figura B.1: Orbitales sp .

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle + |p_x\rangle) \tag{B.1}$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|s\rangle - |p_x\rangle). \tag{B.2}$$

La ganancia de energía por el traslape entre dos híbridos en átomos vecinos A,B es:

$$\begin{aligned} \langle h_A | H | h_B \rangle &= -\frac{1}{2} (ss\sigma + pp\sigma) \tag{B.3} \\ ss\sigma &= \langle s_A | H | s_B \rangle \\ pp\sigma &= \langle p_{xA} | H | p_{xB} \rangle. \end{aligned}$$

El traslape interatómico de los demás orbitales es del tipo $pp\pi$ (ver figura B.2).

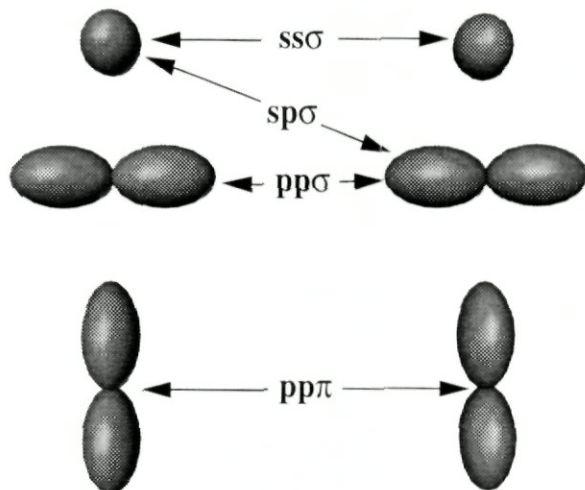


Figura B.2: Traslape entre orbitales atómicos.

La intensidad del traslape $pp\sigma$ en comparación con el traslape de los demás orbitales ($ss\sigma$, $sp\sigma$ y $pp\pi$) explica el origen de los enlaces direccionales (Harrison [33], tabla 2.1, página 49). Los orbitales híbridos se

saturan al ocuparse con dos electrones (uno por cada átomo). Debido a que el cambio de energía involucrado al ocupar estos orbitales es mucho mayor que el cambio de energía en el traslape $pp\pi$, los enlaces direccionales saturados son muy fuertes, favoreciendo configuraciones moleculares lineales.

- b) En dos dimensiones los orbitales híbridos se denominan sp^2 (figura B.3) y poseen las expresiones:

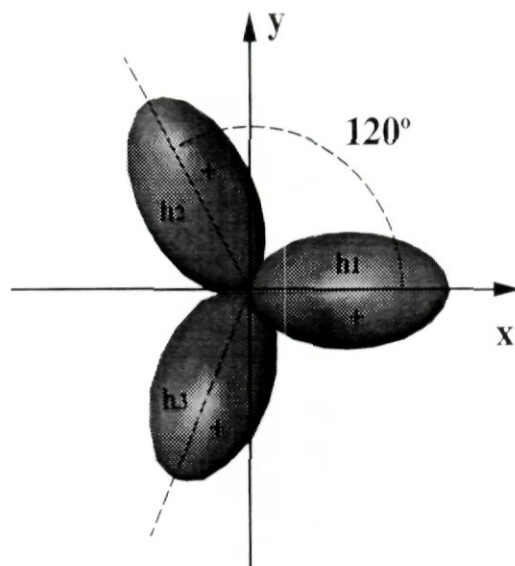


Figura B.3: Orbitales sp^2 .

$$|h_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|s\rangle + \sqrt{2} |p_x\rangle \right) \quad (\text{B.4})$$

$$|h_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right) \quad (\text{B.5})$$

$$|h_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right). \quad (\text{B.6})$$

Estos orbitales dan lugar a estructuras hexagonales planas como la del grafito. El cambio de energía debido al traslape interatómico es:

$$\langle h_A | H | h_B \rangle = -\frac{1}{3} (ss\sigma + 2pp\sigma). \quad (\text{B.7})$$

De nuevo, la intensidad del traslape $pp\sigma$ favorece los enlaces direccionales. El carbono posee el número de electrones suficiente para saturar todos los orbitales sp^3 . La distancia de enlace que minimiza la energía es 1.42 Å. El traslape interatómico debido a los orbitales p_z es débil pero el hecho de que están semillenos tiene mucha importancia para asegurar la estabilidad de la red. Si de alguna manera se saturan, implica que los enlaces sp^3 no están saturados del todo y la energía del sistema aumenta. Esta razón, junto con el hecho de que la red hexagonal posee el máximo factor de empaquetamiento para una estructura en dos dimensiones, explica la alta estabilidad química. La red de grafito es prácticamente inerte e impermeable al ataque de átomos o radicales libres.

- c) En tres dimensiones los orbitales sp^3 (figura B.4) dan lugar a la estructura tetrahedral característica del diamante. Las expresiones en términos de los orbitales atómicos son:

$$|h_1\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (\text{B.8})$$

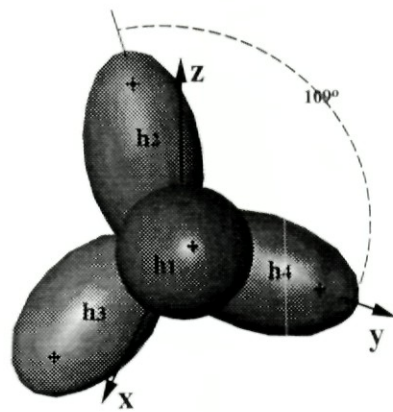
$$|h_2\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (\text{B.9})$$

$$|h_3\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle) \quad (\text{B.10})$$

$$|h_4\rangle = \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \quad (\text{B.11})$$

Esta estructura tiene el máximo factor de empaquetamiento para una red en tres dimensiones. Es la configuración óptima para el carbono puesto que implica un máximo traslape ya que todos los electrones se encuentran compartidos en los enlaces híbridos direccionales. Debido a ello el diamante posee las propiedades mecánicas más fuertes que se conocen. La distancia de enlace que minimiza la energía es 1.54 Å.

Nota: El hecho de expresar los enlaces del carbono en términos de orbitales híbridos es un simple cambio de base. La distribución real de los niveles de energía y la ocupación de los orbitales se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, la descripción de las propiedades en términos del traslape entre orbitales híbridos es de gran valor desde el punto de vista cualitativo.

Figura B.4: Orbitales sp^3 .

Apéndice C

Elementos de la Teoría de Superficies

Región Elemental: Conjunto de puntos $\{u, v\}$ en un sistema coordenado bidimensional.

Superficie Elemental: Conjunto de puntos en el espacio obtenidos mediante una transformación aplicada a una región elemental.

$$T : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3 : \begin{cases} x = f_1(u, v) \\ y = f_2(u, v) \\ z = f_3(u, v) \end{cases} . \quad (\text{C.1})$$

$x = f_1(u, v), y = f_2(u, v), z = f_3(u, v)$ constituyen las *ecuaciones paramétricas* de la superficie.

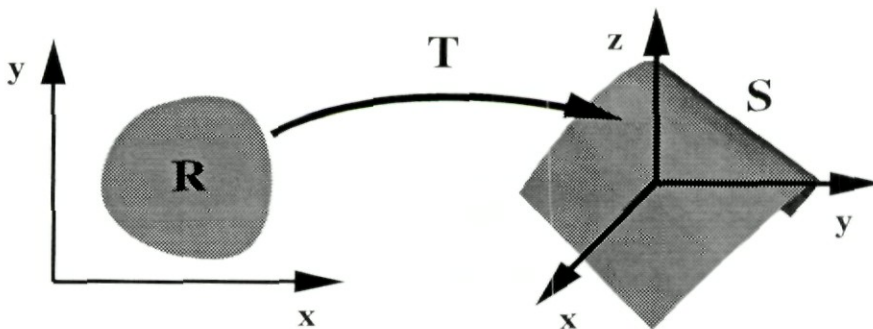


Figura C.1: Superficie.

Líneas Coordenadas: Conjunto de puntos sobre una superficie correspondientes a las imágenes de $\{u = cte., v\}$ y $\{u, v = cte.\}$

Superficie Simple: Conjunto conexo de puntos en el espacio donde cada punto posee una vecindad que es una superficie elemental.

Superficie Regular: Conjunto de puntos en el espacio que poseen vecindades que admiten una parametrización en la forma dada por [eq. C.1], donde f_1, f_2, f_3 son funciones k veces continuamente diferenciables. De aquí en adelante el término *superficie* significará una superficie regular por lo menos 2 veces continuamente diferenciable.

Paraboloide Osculador: El paraboloide con vértice en el punto P sobre la superficie y tangente a ella en ese punto se denomina paraboloide osculador si y solo si (ver figura C.2)

$$\lim_{Q \rightarrow P} \frac{h}{d^2} = 0. \quad (\text{C.2})$$

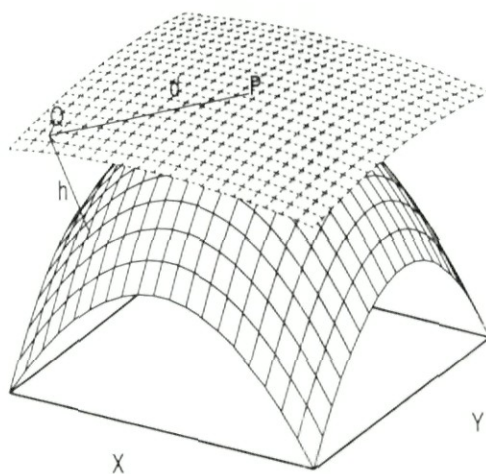


Figura C.2: Paraboloide osculador.

Una superficie regular tiene un paraboloide osculador único en cada uno de sus puntos, el paraboloide puede degenerar en un cilindro o un plano. De acuerdo al tipo de paraboloide en un punto dado, el punto se clasifica como

Elíptico: si el paraboloides osculador es un paraboloides elíptico.

Hiperbólico: si el paraboloides osculador es un paraboloides hiperbólico.

Parabólico: si el paraboloides osculador degenera en un cilindro parabólico.

Plano: si el paraboloides osculador degenera en un plano.

Superficies Isométricas: S_1, S_2 son superficies isométricas si existe una transformación inyectiva T

$$S_2 = T(S_1) \tag{C.3}$$

tal que las curvas correspondientes sobre S_1, S_2 tienen longitudes iguales.

Además de la longitud, las transformaciones isométricas preservan los ángulos entre curvas y el área de curvas cerradas.

Curvatura de una Curva: Se define la curvatura k de una curva en el punto P como

$$k = \lim_{Q \rightarrow P} \frac{\Delta\theta}{\Delta t}. \tag{C.4}$$

Si $\vec{r} = \vec{r}(t)$ son las ecuaciones paramétricas, entonces $k(t) = |\vec{r}''(t)|$.

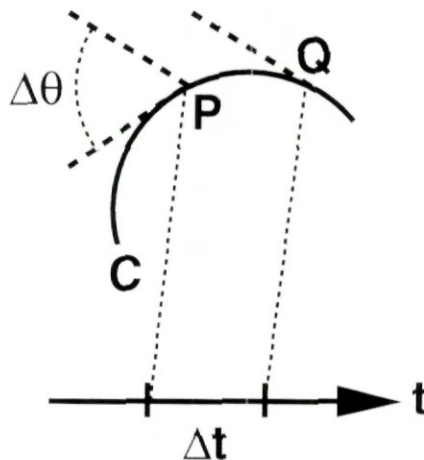


Figura C.3: Curvatura de una curva en el punto P.

Curvatura Normal: La curvatura normal de una superficie en el punto P es el negativo de la curvatura de la curva que se obtiene al intersectar la superficie con el plano perpendicular al plano tangente a la superficie en el punto P .

Direcciones Principales: La dirección (du, dv) sobre la superficie es una dirección principal si la curvatura normal a lo largo de esta dirección tiene un extremo.

En todo punto sobre una superficie regular existen sólo dos direcciones principales que son ortogonales y conjugadas.

Una línea sobre la superficie es una *línea de curvatura* si su dirección en todo punto es una dirección principal.

En todo punto sobre una superficie existen dos curvaturas (k_1, k_2) , las curvaturas asociadas a las direcciones principales en ese punto.

Curvatura Media:

$$H = \frac{k_1 + k_2}{2} \quad (\text{C.5})$$

Curvatura Gaussiana:

$$K = k_1 k_2 \quad (\text{C.6})$$

La curvatura gaussiana es positiva en los puntos elípticos, negativa en los puntos hiperbólicos y cero en los puntos parabólicos y planos.

Ejemplos: A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies con distintas curvaturas gaussianas.

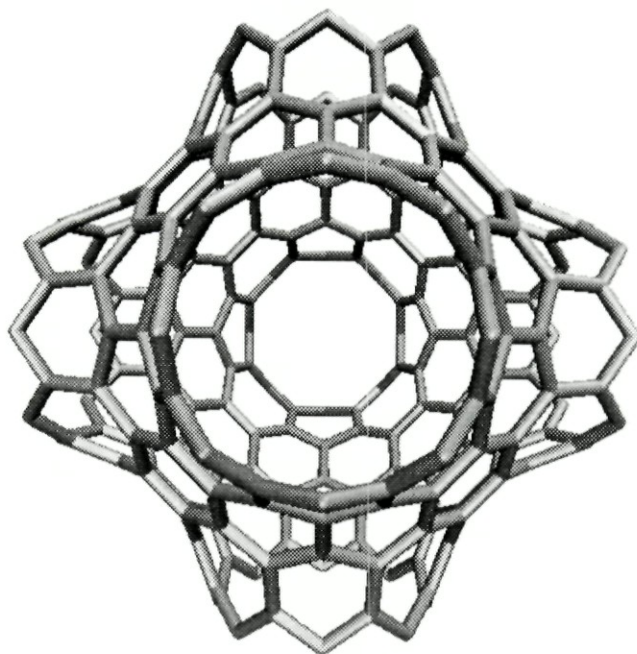


Figura C.4: Estructura con curvatura gaussiana negativa



Figura C.5: Estructura con curvatura gaussiana positiva

Apéndice D

Método de Recursión de Haydock

D.1 Definiciones

Sea $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ una base para el espacio de Hilbert. En un contexto amplio $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ puede ser incompleta y no-ortogonal, es decir:

$$\int \varphi_m^*(\mathbf{r})\varphi_n(\mathbf{r}) d^3r \neq 0 \quad \forall \quad m \neq n$$

La no-ortogonalidad se expresa mejor en términos de la *matriz de overlap* \mathbf{S} cuyos elementos son:

$$[\mathbf{S}]_{mn} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r})\varphi_n(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{D.1})$$

En el caso de una base ortogonal se tiene $\mathbf{S} = \mathbf{I}$.

Las eigenfunciones $\{u(\mathbf{r})\}$ del *operador hamiltoniano* H pueden expresarse en la base $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ por medio de la expresión:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_n u_n \varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{D.2})$$

El producto interno entre dos estados $u(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})$ en el espacio de Hilbert está dado por:

$$(u, v) = \mathbf{v}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{u} \quad (\text{D.3})$$

de tal manera que los estados son ortogonales si:

$$\mathbf{v}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{u} = 0$$

La función que resulta de aplicar el operador hamiltoniano H sobre alguna de las $\varphi_m(\mathbf{r})$ puede expandirse en la siguiente forma:

$$H\varphi_m(\mathbf{r}) = \sum_n H_{mn}\varphi_n(\mathbf{r}) \quad (\text{D.4})$$

Entendemos por *matriz hamiltoniana* la matriz:

$$\mathbf{H} = [H_{mn}]$$

la cual no debe confundirse con los *elementos de matriz* del hamiltoniano [$\mathcal{H}_{mn} = \int \varphi_m^*(\mathbf{r}) H \varphi_n(\mathbf{r}) d^3r$] puesto que en general las $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ son no ortogonales. Los elementos de matriz \mathcal{H}_{mn} y la matriz \mathbf{H} están relacionados mediante la matriz de overlap:

$$\mathcal{H}_{mn} = [\mathbf{S}\mathbf{H}]_{mn} \quad (\text{D.5})$$

Aunque es posible que \mathbf{H} sea no-hermitiana, \mathbf{S} y \mathcal{H} deben serlo. Sólo cuando la base $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ es ortogonal ($\mathbf{S} = \mathbf{I}$) tenemos $\mathcal{H} = \mathbf{H}$.

Debido a que \mathcal{H} es hermitiana la matriz $\mathbf{S}\mathbf{H}$ es autoadjunta:

$$(\mathbf{S}\mathbf{H})^\dagger = \mathbf{S}\mathbf{H}$$

D.2 Método de Recursión

El método de recursión es un procedimiento para expresar la matriz \mathbf{H} como una *matriz de Jacobi* (tridiagonal) :

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{D.6})$$

Para ello supongamos que escogemos un estado normalizado \mathbf{u}_0 , o sea:

$$\mathbf{u}_0 \mathbf{S} \mathbf{u}_0 = 1 \quad (\text{D.7})$$

Construimos un vector \mathbf{u}_1 ortogonal a \mathbf{u}_0 en la siguiente forma:

$$\mathbf{H} \mathbf{u}_0 = a_0 \mathbf{u}_0 + b_1 \mathbf{u}_1 \quad (\text{D.8})$$

Aplicando las restricciones de ortonormalidad:

$$\mathbf{u}_0^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{u}_0 = a_0 \mathbf{u}_0^\dagger \mathbf{S} \mathbf{u}_0 + b_1 \mathbf{u}_0^\dagger \mathbf{S} \mathbf{u}_1$$

encontramos:

$$a_0 = \mathbf{u}_0 \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{u}_0 \quad (\text{D.9})$$

Por normalización:

$$b_1 \mathbf{u}_1 = (\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0$$

$$b_1^2 = [(\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0]^\dagger \mathbf{S} [(\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0]$$

La expresión del segundo miembro es definida positiva, por ello tomaremos la raíz positiva:

$$\mathbf{u}_1 = (\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0 / b_1 \quad (\text{D.10})$$

Siguiendo el mismo procedimiento el resto de los vectores se obtiene mediante la siguiente relación de recurrencia:

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_n = a_n\mathbf{u}_n + b_{n+1}\mathbf{u}_{n+1} + b_n\mathbf{u}_{n-1} \quad (\text{D.11})$$

donde:

$$a_n = \mathbf{u}_n^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{u}_n \quad (\text{D.12})$$

$$b_{n+1}^2 = [(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I})\mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}]^\dagger \mathbf{S} [(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I})\mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}] \quad (\text{D.13})$$

Tomando de nuevo la raíz positiva:

$$\mathbf{u}_{n+1} = [(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I})\mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}] / b_{n+1} \quad (\text{D.14})$$

La base ortonormal $\{\mathbf{u}_n\}$ se representa como una cadena (figura D.1) donde los elementos de matriz b_n conectan los vectores $\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n-1}$ mientras que a_n normaliza el vector \mathbf{u}_n .

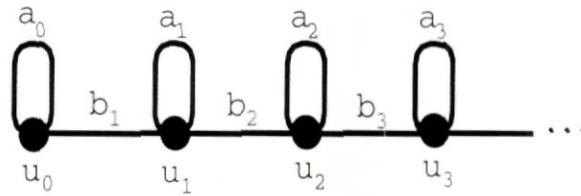


Figura D.1: El modelo de cadena para el método de recursión.

El modelo de cadena posee una interpretación física debida a Heine [43]. Para ello supongamos que el hamiltoniano posee sólo términos de hopping (saltos) entre primeros vecinos. Nos interesa encontrar la densidad de estados en el átomo i cuyo orbital es $|i\alpha\rangle$. Tomamos $\mathbf{u}_0 = |i\alpha\rangle$, luego $\mathbf{H}\mathbf{u}_0$ genera un vector \mathbf{u}_1 que incluye saltos sobre los primeros vecinos del átomo i . De igual forma $\mathbf{H}\mathbf{u}_1$, o sea \mathbf{u}_2 , incluye saltos entre los vecinos de los primeros vecinos y así sucesivamente. De esta manera a medida que avanzamos en la cadena hasta el nivel n , avanzamos en los saltos entre vecinos hasta nivel n cuya contribución es cada vez menor a medida que aumenta n .

Dado que

$$a_n = \mathbf{u}_n^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{u}_n, \quad b_{n+1} = \mathbf{u}_{n+1}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{H} \mathbf{u}_n, \quad (\text{D.15})$$

la matriz del hamiltoniano toma la forma:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{D.16})$$

La matriz de la función de Green es:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} E - a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & E - a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & E - a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & E - a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \quad (\text{D.17})$$

Si \mathbf{u}_0 coincide con el estado atómico $|i\alpha\rangle$ tenemos:

$$\begin{aligned} \eta_{i\alpha}(E) &= -\frac{1}{\pi} \langle i\alpha | G | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00} \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

$$= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\begin{bmatrix} E - a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & E - a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & E - a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & E - a_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}^{-1} \right)_{00} \quad (\text{D.19})$$

La inversa de una matriz es la transpuesta de la matriz de cofactores dividida entre el determinante de la matriz, en este caso:

$$G_{00} = \frac{Cof(00)}{Det(G)}$$

Donde:

$$Cof(nm) = (-1)^{n+m} Det[Menor(nm)] \quad (D.20)$$

El $Menor(nm)$ es la matriz que resulta de quitar el n -ésimo renglón y la m -ésima columna en la matriz original.

Sea D_0 el determinante de la matriz original, D_1 el determinante de $Menor(nm)$. G_{00} puede escribirse como:

$$G_{00} = \frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{D_0/D_1} \quad (D.21)$$

Pero:

$$D_0 = (E - a_0)D_1 - b_1^2 D_2$$

Siendo D_2 el determinante que resulta de quitar los primeros dos renglones y las primeras dos columnas en la matriz original. Entonces:

$$G_{00} = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{D_1/D_2}} \quad (D.22)$$

De manera análoga se cumple la siguiente relación:

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = E - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{D_{n+1}/D_{n+2}} \quad (D.23)$$

Lo cual permite escribir G_{00} como una fracción continua:

$$G_{00} = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{E - a_3 - \dots}}}} \quad (\text{D.24})$$

Mediante la iteración de (D.23) hasta un orden N la fracción continua (D.24) puede evaluarse rápidamente para encontrar la densidad local de estados. El número N se conoce como el nivel de recursión. Para un problema específico N debe ser tan grande como sea necesario para asegurar que los resultados son autoconsistentes. Para sólidos de carbono se ha observado que $N = 60$ es una buena elección. De acuerdo con la interpretación de Heine [43], esto determina el tamaño del cluster. El número de átomos debe ser tal que permita cálculos hasta N niveles de vecinos.

Referencias

- [1] Grossman, J. C., Mitas, L. & Raghayachari, K., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **75**, No. **21**, 1995.
- [2] Kroto, W. H., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E., *Nature* **318**, 1985.
- [3] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R., *Nature* **347**, 1990.
- [4] Curl, R. F. & Smalley, R. E., *Scientific American*, Octubre, 1991.
- [5] Iijima, S., *Nature*, **354**, 1991.
- [6] Iijima, S., Ichihashi, T. & Ando, Y., *Nature* **356**, 1992.
- [7] Ugarte, D., *Nature*, **359**, 1992.
- [8] Smalley, R. E., *From Balls to Tubes to Ropes: New Materials from Carbon*, American Institute of Chemical Engineering, January Meeting, Houston, Texas, 1996.
- [9] Kroto, H. W., *Nature*, **329**, 1987.
- [10] Smalley, R. E., *Accts. Chem. Res.*, **25**, 98, 1992.
- [11] Howard, J. B., *Carbon*, **30**, 1183, 1992.
- [12] Car, R. & Parrinelo, M., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **55**, 2471, 1985.
- [13] Chelikowsky, J. R., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **67**, 2970, 1991.
- [14] Terrones, H., *Journal of Mathematical Chemistry*, **15**, 1994.
- [15] Robertson, D. H., Brenner, D. W. & Mintmire, J. W., *Phys. Rev. B*, Vol. **45**, No. **21**, 1992.

- [16] Hamada, N., Sawada, S. & Oshiyama, A., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **68**, No. **10**, 1992.
- [17] Pederson, M. R. & Broughton, J. Q., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **69**, No. **18**, 1992.
- [18] Ajayan, P. M. & Iijima, S., *Nature*, **361**, 1993.
- [19] Calvert, P., *Nature*, **357**, 1992.
- [20] Mackay, A. L. & Terrones, H., *Nature* **352**, 1991.
- [21] Lenosky, T., Gonze, X., Teter, M. & Elser, V., *Nature* **355**, 1992.
- [22] Vanderbilt, D. & Tersoff, J., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **68**, No. **4**, 1992.
- [23] O'Keeffe, M., Adams, G. B. & Sankey, O. F., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **68**, No. **15**, 1992.
- [24] Terrones, H. & Mackay, A. L., *Journal of Nanostructured Materials*, 1992.
- [25] Townsend, S. J., Lenosky, T., Muller, D. A., Nichols, C. S. & Elser, V., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **69**, No. **6**, 1992.
- [26] Smalley, R. E., *Chem. Phys. Lett.*, **243**, **49**, 1995.
- [27] Doniach, S. & Sondheimer, E. H., *Green's Functions for Solid State Physicists*, *Frontiers in Physics*, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1974.
- [28] Hubbard, J., *Proc. Roy. Soc.* **A276**, **238**, 1963.
- [29] Dorantes-Dávila, J., Vega, A. & Pastor, G. M., *Phys. Rev. B*, Vol. **47**, No. **19**, 1993.
Dorantes-Dávila, J. & Pastor, G. M., *Phys. Rev. B*, Vol. **51**, No. **0**, 1995.
- [30] Anderson, P. W., *Concepts in Solids*, W. A. Benjamin Publishing Company, Inc., 1976.
- [31] Papaconstantopoulos, D. A., *Handbook of the Band Structure of the Elements*, Plenum Press, 1986.

- [32] Slater, J. C. & Koster, G. F., *Phys. Rev.*, Vol. **94**, No. **6**, 1954.
- [33] Harrison, W. A., *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, Inc., 1989.
- [34] Clementi & Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1974.
- [35] Huang, M., Ching, W. Y. & Lenosky, T., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **47**, 1993.
- [36] Tsang, S. C., Harris, P. J. F. & Green, M. L. H., *Nature*, **362**, 1993.
- [37] Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. & White, C. T., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **68**, No. **5**, 1992.
- [38] Blase, X., Benedict, L. X., Shirley, E. L. & Louie, S. G., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. **72**, No. **12**, 1994.
- [39] Lucas, A. A., Lambin, P.H. & Smalley, R. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 587, 1993.
- [40] Sawada, S. & Hamada, N., *Solid State Commun.*, **83**, 917, 1992.
- [41] Itoh, S., Ihara, S. & Katakami, J., *Phys. Rev. B*, Vol. **47**, No. **3**, 1993.
- [42] Dunlap, B. I., *Phys. Rev. B*, Vol. **46**, No. **3**, 1992.
- [43] Heine, V., *Electronic Structure from the Point of View of the Local Environment*, Solid State Physics, Vol. **35**, Academic Press, 1980.