



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“DEFINICIONES PUNTUALES Y DESCRIPCIÓN DE PERSPECTIVAS DE GADOLINIO EN CAMPOS
MAGNÉTICOS PARA APLICACIONES MÉDICAS Y ENERGÉTICAS”.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. PEDRO PERDIGÓN LAGUNES

TUTOR:
DR. JORGE ANTONIO ASCENCIO GUTIÉRREZ
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

COMITÉ TUTOR:
DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MÉXICO, D. F.

MAYO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatorias:

Esta maestría fue una gran oportunidad para mi desarrollo personal, por lo que me gustaría dedicar esta tesis a todas las personas que participaron en esta etapa de mi vida:

A Anna, me levantó cuando caía, me inspiró cuando me sentía más abajo y me hizo progresar tanto. Simplemente, no tengo palabras para agradecerte tanto. Te amo.

A mi mamá, que siempre me apoyó y me sigue impulsando hacia adelante, de diferentes formas ha sido un gran ejemplo para mí. Gracias a ella soy la persona que soy hoy en día. Algún día me gustaría inspirar a mis hijos como ella lo ha hecho.

A mis hermanos Jimena y Rodrigo, que me hicieron darme cuenta que el camino que he tomado, aunque complejo, es el que me llena. Gracias por siempre oírme y estar para mí. Espero yo siempre estar para ustedes.

A Cristy, gracias por orientarme tanto cuando me sentía perdido. Tu amistad ha sido invaluable para mí. Espero que en el futuro sigamos frecuentándonos. Gracias.

A los amigos que hice durante la maestría, en especial a Idalia, Hidar, Genaro, Mariana, Arturo, Jorge y Eduardo. Sin ustedes no habría podido lograr terminar este camino tan complejo. Y en especial a Eduardo, por tomarse tanto tiempo enseñándome.

A mis amigos de toda la vida, por estar siempre ahí cuando lo he necesitado. Cristina, Mario, Pavel, Rodrigo, Cristian, Arturo, Javier, Juan José, Aarón y Adrián. Siempre podrán contar con mi amistad.

Agradecimientos:

A **mi familia** por su apoyo incondicional

Quiero agradecer a mi tutor, **Dr. Jorge Antonio Ascencio Gutiérrez**, por esta gran oportunidad que me brindó. Él me permitió iniciar esta carrera de investigación que muchos me la habrían negado. Asimismo, quiero agradecer por sus atenciones a mi comité tutor: **Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas** y **Dr. Lorenzo Martínez Gómez**.

Quiero también agradecer a mis sinodales: **Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás**, **Dr. Raúl Herrera Becera**, **Dr. Jesús Manuel Dorador González** y **Dr. Guillermo Hinojosa Aguirre**. Sin su apoyo no se habría concluido este trabajo satisfactoriamente.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales**, por la oportunidad que me dio para comenzar a desarrollar mi carrera como investigador. Asimismo, deseo dar gracias al **CONACyT** por su apoyo económico que me permitió realizar dichos estudios de maestría.

Índice

Sección	Página
Índice	i
1. Introducción	1
1.1. Problemática	1
1.1.1. Energía y medio ambiente	1
1.1.2. Problemática en México	2
1.1.3. Salud	3
1.2. Justificación	4
1.2.1.1. Energía sostenible y nanotecnología	4
1.2.1.2. Salud y nanotecnología	8
1.2.1.3. Sostenibilidad	9
1.3. Bases para la propuesta	10
1.3.1. Nanotecnología	10
1.3.1.1. Propiedades debidas al tamaño	11
1.3.1.1.1. Materiales nanoestructurados 0D	11
1.3.1.1.2. Materiales nanoestructurados 1D	11
1.3.1.1.3. Materiales nanoestructurados 2D	11
1.3.1.1.4. Materiales nanoestructurados 3D	12
1.3.1.2. Autoensamblaje	13
1.3.1.3. Superparamagnetismo	14
1.3.1.4. Tierras raras	15
1.3.1.5. Uso de lantánidos nanoestructurados	18
1.3.1.6. Importancia del gadolinio	18
1.3.1.6.1. Superparamagnetismo para nanopartículas de Gd	19
1.3.1.7. Nanotecnología eco – amigable	20
1.3.1.8. Biorreducción	20
1.3.2. Soporte teórico para diseño nanotecnológico	20
1.3.2.1. Simulación	20
1.4. Propuesta	22
2. Bases teóricas – Experimentales	25
2.1. Bases teóricas	25
2.1.1.1. Teoría Funcional de la Densidad (DFT)	25
2.1.1.2. Consideraciones teóricas	25
2.1.1.3. LDA+U	26
2.1.2. Carácter Magnético	26
2.2. Bases Experimentales	27
2.2.1. Métodos de síntesis de nanopartículas	27
2.2.1.1. Fisisíntesis	28
2.2.1.1.1. Aerosol – Vapor	28

2.2.1.2.	Quimicosíntesis	29
2.2.1.2.1.	Coprecipitación	29
2.2.1.3.	Síntesis físico – química	30
2.2.1.3.1.	Nanoemulsiones	30
2.2.1.4.	Síntesis por biorreducción	31
2.2.1.4.1.	Uso de plantas como biorreactores	31
2.2.2.	Consideraciones experimentales	32
2.2.3.	Métodos de caracterización	33
2.2.3.1.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	33
2.2.3.2.	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)	35
2.3.	Posibles consecuencias	37
3.	Desarrollo, Resultados y Discusión	39
3.1.	Parámetros computacionales	39
3.2.	Estabilidad de clústeres	39
3.2.1.	Estructuras base	39
3.2.2.	Criterios de estabilidad y resultados	40
3.2.2.1.	Magnetización total	40
3.2.2.2.	Energía de formación	41
3.3.	Comparación con trabajos previos	42
3.4.	Análisis de clústeres	42
3.4.1.	Clústeres de dos átomos	43
3.4.1.1.	Línea 1	43
3.4.1.2.	Línea 2	45
3.4.2.	Clústeres de tres átomos	47
3.4.2.1.	Clúster de 2 átomos + 1 átomo libre	47
3.4.2.2.	Triángulo isósceles	49
3.4.3.	Clústeres de cuatro átomos	52
3.4.3.1.	Dos clústeres de 2 átomos	52
3.4.3.2.	Tetraedro	54
3.4.4.	Clústeres de cinco átomos	57
3.4.4.1.	Clúster de dos átomos y clúster de tres átomos	57
3.4.4.2.	Hexaedro	59
3.4.5.	Clústeres de seis átomos	61
3.4.5.1.	Dos clústeres de tres átomos	61
3.4.5.2.	Octaedro	63
3.4.6.	Clústeres de siete átomos	66
3.4.6.1.	Decaedro Distorsionado	66
3.4.6.2.	Decaedro	69
3.4.7.	Contribuciones encontradas	72
3.5.	Nanopartículas	74
3.5.1.	Síntesis por biorreducción	74

3.5.1.1.	Preparación de planta para biorreducción	74
3.5.1.2.	Preparación de nanopartículas	75
3.5.2.	Caracterización estructural	75
3.5.2.1.	Preparación de muestras en rejillas para microscopía	76
3.5.2.2.	Resultados	77
3.5.3.	Caracterización magnética	79
3.5.3.1.	Preparación de muestras para caracterización magnética	79
3.5.3.2.	Resultados	79
3.5.4.	Contribuciones encontradas	83
3.6.	Discusión	85
4.	Conclusiones	89
A1.	Apéndice A	95
A2.	Apéndice B	109
	Referencias	119

1 Introducción

En esta tesis se abordan los primeros principios en la físico – química requerida para el viable aprovechamiento de las propiedades encontradas en sistemas aislados del tipo puntos cuánticos de gadolinio (Gd). Concretamente, serán abordados los principios de soporte y elementos singulares de generación y análisis de nanopartículas de tamaño controlado. De tal suerte, mediante este trabajo se brindarán elementos científicos – tecnológicos para la comprensión y definición profunda y sus posibles aplicaciones.

1.1 Problemática

En esta parte se hablará de los factores que inspiraron este trabajo, ya que por medio de la conciencia social, se puede dirigir una investigación con repercusiones a la vida cotidiana de las personas. Se hablará de la energía y su relación con el medio ambiente, para después hablar de la situación actual de México y a continuación se analizará las acciones posibles en salud y energía

1.1.1 Energía y medio ambiente

Varios gobiernos buscan formas energéticas económicas para abastecer sus diversas industrias usando sus recursos naturales no renovables, como lo son el petróleo, el gas natural y el carbón. Sin embargo algunos de estos combustibles han sufrido sobreexplotación^[1], lo cual ha hecho que se encarezcan. De continuar, llegará el momento en que se agoten. Por lo tanto, es necesidad de los investigadores buscar formas alternativas de energía que puedan soportar la demanda energética y que al mismo tiempo sean sostenibles.

Actualmente, las emisiones de gases de invernadero provocados por los combustibles fósiles han comenzado a generar cambios climatológicos, logrados por el incremento de más del 30% de la concentración de CO₂ en la atmósfera a partir de la revolución industrial, lo cual ha generado un incremento de aproximadamente 0.6 ± 0.2 °C desde el último periodo del siglo XIX hasta nuestros días^[2]. No solamente el CO₂ ha contribuido a este aumento de temperatura, en general los gases de invernadero (principalmente CO₂, metano, óxidos nitrosos y ozono) han incrementado la absorción de radiación de onda larga en la atmósfera, incrementando dicho efecto.

Adicionalmente, la precipitación sobre la tierra ha incrementado entre un 0.5 – 1 % por década en el hemisferio norte, ha disminuido alrededor de un 0.3 % por década en las áreas tropicales y la cobertura que ofrecen las nubes se ha incrementado en un 2% en muchas latitudes medias y altas desde el inicio del siglo XX. Por otro lado, los efectos más severos del calentamiento global se pueden observar en los glaciares continentales, alpinos y el mar de hielo del Ártico los cuales han disminuido hasta un 40% desde inicios de los veranos de la década de 1990, aunque el mar de hielo del Antártico ha permanecido estable desde 1978^[3].

Todo esto nos lleva a preguntar qué países aportan la mayor parte de las emisiones de gases de invernadero y de qué manera es posible solucionar los problemas energéticos. Actualmente la lista es encabezada por Estados Unidos, China, Rusia, India, Japón, Alemania, Canadá y Reino Unido^[4],

Capítulo 1: Introducción

México se encuentra en la 12^{da} posición. En Estados Unidos las actividades en las que se emiten los gases de efecto de invernadero en porcentaje y comparándolas con las emisiones en México se muestran en la tabla 1.1

Sectores	Estados Unidos	México
<i>Transporte</i>	27.5%	25%
<i>Industria</i>	20.2 %	30.6%
<i>Electricidad</i>	33.3%	27.5%
<i>Hogar</i>	5.5%	3.9%
<i>Negocios</i>	6.1%	6%
<i>Agricultura</i>	7.4%	7%

Tabla 1.1 Tabla comparativa en porcentaje EE. UU^[5]. y México^[6] referente a sectores de emisión de gases de invernadero

1.1.2 Problemática en México

De acuerdo con proyecciones ^[7], para el 2020 la temperatura en invierno se verá incrementada entre 0 – 2.5°C, mientras que en verano se incrementará entre 0.9 – 2.2°C, lo cual indicará que para el 2050 el clima en México se volverá más cálido, con un aumento de temperaturas de entre 2 – 4°C especialmente en la zona norte y central. Por otro lado, las precipitaciones también se verán afectadas, siendo reducidas en un 15% para la parte central del país mientras que para el área del Golfo de México se reducirán en un 5%. Para el 2020 la proyección de precipitación pluvial fluctuará de -7 a +12% para invierno y -8 a +12% para verano.

Las afectaciones por el cambio climático son de gran impacto en la sociedad mexicana, una de las más importantes el sector agropecuario que es altamente vulnerable a los cambios extremos en el clima. Una de las cosechas que se verá más afectada por el cambio climático es el maíz, ya que es un cultivo que se ve terriblemente dañado por las sequías. Por otro lado, la flora y fauna endémica de México ^[8,9] está sufriendo por estos cambios climatológicos, lo cual podría provocar su extinción. Por estas razones es de vital importancia reducir la vulnerabilidad al cambio climático considerando el rol de este sector tan delicado.

Afortunadamente, algunas medidas para mitigar el cambio climático han sido puestas en marcha, como lo son la reforestación y el cambio de uso de suelo, donde se asegurará una reforestación sustentable y se generará pagos por servicios ambientales hidrológicos. Otra medida es el fomento en el sector energético donde se han creado estándares de eficiencia energética, se ha promovido en el hogar el cambio a lámparas ahorradoras (con lo cual se puede reducir el gasto energético en 500 GWh durante el año) y cambios de horario para ahorro de energía eléctrica, en la industria se trabaja en programas específicos para mejorar su eficiencia, se han hecho cambios para realizar conversión energética por medio de cogeneración, el uso de energías renovables como lo son los sistemas solares térmicos, la energía eólica, así como el cambio a combustibles menos dañinos como lo es el gas natural.

Capítulo 1: Introducción

Para los próximos años es necesario reenfocar los esfuerzos en el sector energético al usar plantas de ciclo combinado, las cuales pueden aprovechar mejor los combustibles utilizados, usar motores con mejor eficiencia en procesos industriales. Adicionalmente es necesario que una gran parte de la energía utilizada en México sea proveniente de fuentes renovables, esto puede ser posible mediante grades plantas eólicas, de las cuales podría ser posible de obtener hasta 5000 MW, considerando una capacidad de factor de 0.3 la generación de estas plantas puede ser hasta de 1.314 GWh por cada planta de 500 MW. Por otro lado, en el sector forestal es necesario el manejo de los bosques nativos para usarlos de una forma sustentable, de tal suerte que generen productos con valor agregado mediante la agrosilvicultura (agricultura de los bosques).

1.1.3 Salud

Una de las áreas que es necesario desarrollar es la imagenología para la detección y prevención de enfermedades. Por medio de ésta, se realizan detecciones tempranas de las enfermedades, lo que permite diagnosticar con tiempo y encontrar el tratamiento más efectivo para erradicarlas. Como consecuencia se salvan más vidas, se conserva o mejora la calidad de vida de los pacientes y los tratamientos podrían ser más cortos, uno de los aparatos que resalta más es la unidad de resonancia magnética (MRI).

Los dispositivos de MRI se basan en el hecho que en los tejidos del cuerpo humano se tiene un gran contenido de agua (H_2O), en donde se tienen dos protones casi libres provenientes de los hidrógenos en la molécula. Cuando una persona es introducida en un campo magnético potente, el momento magnético promedio de los protones se alinea con el campo, una vez alineados un pequeño flujo de radiación electromagnética (en rango de radiofrecuencia RF) es introducida al sistema, lo que producirá una variación en el campo magnético. Adicionalmente la radiación tiene la frecuencia justa (frecuencia de resonancia) para que los protones la absorban y modifiquen su espín dentro del campo magnético. Después, el campo magnético es retirado y los espines de protones regresarán a un estado de equilibrio relajándose, emitiendo la energía absorbida en forma de radiación y ésta puede ser medida mediante solenoides receptores^[10,11]. A partir de estos principios, al aplicar diferentes campos magnéticos adicionales, se pueden generar señales específicas para las diferentes partes y profundidades del cuerpo, realizando un mapeo en tres dimensiones.

Para mejorar la sensibilidad de los dispositivos de MRI, agentes de contraste pueden ser inyectados intravenosamente, lo cual da como resultado la amplificación de capilares sanguíneos, tumores o inflamación, también se puede aplicar directamente el contraste en imágenes de articulaciones. Los agentes de contraste intravenosos más usados están basados en quelanatos de Gadolinio, que en general han probado ser más seguros que los agentes de contraste para radiografías o estudios de CT (Tomografía computarizada). Alrededor del 0.17% de los pacientes que fueron tratados con un agente de contraste presentaron reacciones alérgicas^[12,*13], sin embargo estudios recientes han detectado una fuerte relación entre el desarrollo de Fibrosis sistémica nefrogénica (NSF)^[14], provocada por la liberación de iones Gd^{3+} (que son

Capítulo 1: Introducción

extremadamente tóxicos) a través de la transmielización de los quelanatos que envuelven a dichos iones, aunque hacen falta más estudios para poder concluir adecuadamente.

Algunos de los avances logrados por medio de la imagenología de resonancia magnética (MRI) han sido los estudios del cerebro en plenas funciones^[15], lo que ha permitido descubrir las relaciones que tiene el consumo de oxígeno cerebral^[16-18] así como la distribución del flujo sanguíneo en tiempo real^[19]. Asimismo esta técnica ha permitido detectar los cambios en el volumen sanguíneo cerebral^[20] y ha sido utilizada ampliamente para realizar mapeos no invasivos de la actividad cortical en seres humanos, lo que ha permitido desarrollar mapas de actividad neuronal en tres dimensiones^[21,22]. Por otro lado, esta técnica permite detectar diferentes tipos enfermedades^[23] como lo son los tumores cerebrales, pulmonares, carcinoma, cambios asociados a la enfermedad de Parkinson, defectos cardiacos, arterioesclerosis, así como problemas renales.

1.2 Justificación

En esta sección se habla sobre la relación intrínseca que existe entre la nanotecnología y la energía debido a la ciencia de los materiales. Por otro lado, se hablará de la nanotecnología y la medicina, ya que gracias a estos avances tecnológicos es posible realizar nuevos tratamientos. Finalmente, se puntualizará el porqué de entrelazar la nanotecnología con la sostenibilidad, ya que no solo es una responsabilidad sino una obligación vigilar la conservación ambiental.

1.2.1 Energía sostenible y nanotecnología

Las fuentes de energía alternativas son necesarias para paulatinamente reemplazar las actuales que afectan al medio ambiente. De tal suerte que las emisiones de gases de invernadero y el uso de combustibles sean reducidos. Con lo cual se asegurará el crecimiento sostenible en México y en el mundo permitiendo desarrollar e innovar de diversas formas mediante la ciencia y la tecnología. Existen diversos tipos de fuentes de energías alternativas, entre las principales y más estudiadas podemos mencionar solar, hidroeléctrica, eólica, mareomotriz y geotérmica, cada una tiene diferentes tecnologías para poder ser recolectada y convertida en energía eléctrica.

Respecto a la energía solar fotovoltaica, claramente la fuente más grande de energía que tiene nuestro planeta es el Sol, sin embargo la recolección de energía ha sido mucho menor a la deseada. Hasta el momento la mejor eficiencia alcanzada por las celdas solares clásicas ha sido alrededor de un 13.4 – 25 %^[24, 25] lo cual sigue siendo muy bajo comparado con las turbinas de gas que llegan a alcanzar hasta un 33 – 48% de eficiencia^[26], por esta razón se han invertido muchos esfuerzos y recursos en mejorar las celdas solares de diferentes formas, aunque una de las más prometedoras es en base de la nanotecnología. Mediante materiales nanoestructurados, los efectos provocados por el tamaño ayudarían a mejorar la eficiencia de dichas celdas aumentando su eficiencia hasta un 44.4%^[25] en el laboratorio, la evolución de las celdas solares se puede observar en la Figura 1.1. Este tipo de celdas que han alcanzado tan altos niveles de eficiencia fueron logradas mediante tecnología “*tándem*” de tres capas (arreglo de capas alineadas en la misma dirección), de diferentes capas de materiales que interactúan entre ellos, recolectando la energía solar en forma colectiva sumando los efectos de las capas.

Capítulo 1: Introducción

Por otro lado, formas de energía alternativa como la solar térmica, hidroeléctrica, eólica, geotérmica, mareomotriz y nuclear dependen del movimiento de alguna clase de fluido haciendo rotar turbinas acopladas a los generadores. Este tipo de tecnologías son derivadas del funcionamiento de las plantas termoeléctricas. En la tabla 1.2 se muestra la comparación de las eficiencias para generar energía eléctrica entre cada uno de los tipos de origen.

Aunque son importantes las cantidades energéticas que son extraídas de este tipo de plantas eléctricas, pocas de estas tecnologías logran dar resultados mejores a las plantas termoeléctricas. Por lo que es necesario reformar los materiales para obtener resultados que satisfagan la necesidad actual y que puedan brindar la energía necesaria para el futuro, una de estas posibles soluciones es la nanotecnología, mediante materiales nanoestructurados que sean más resistentes, tenaces, flexibles, livianos, ligeros, con menor fricción, con una mayor vida útil y con características diferentes a los materiales macroscópicos, este es el caso en que las turbinas han sido tratadas de diversas maneras mediante o usando nanomateriales.

Tabla 1.2 Comparación de eficiencia en diferentes tipos de fuentes de energía ^[25]

Tipo de combustible	Fuentes de energía						
	Combustibles fósiles			Biocombustibles	Nuclear	Geotérmico	
Especificación	Gasóleo	Carbón	Gas natural			T = 190°C	
Eficiencia	38 – 44%	39 – 47 %	Hasta 58%	30 – 40%	33 – 36%	Hasta 15%	
Tipo de combustible	Solar		Eólica		Hidroeléctrica		
	Térmica	Fotovoltaico convencional	Fotovoltaico Tándem		Mayor a 5 MW	Menor a 5 MW	
Especificación							
Eficiencia	18 – 23%	Hasta 25%	Hasta 44.4%	Hasta 35 %	Hasta 95%	Hasta 90%	
Tipo de combustible	Mareomotriz	Celdas de Combustible			Microturbinas		
		PEMFC	PAFC	SOFC	MCFC	Gas	Diesel
Especificación							
Eficiencia	Hasta 90%	40%	40%	46%	52%	17 – 22%	20 – 45%

Por ejemplo, por medio de recubrimientos nanoestructurados de carbono ^[27] mejoran la resistencia mecánica de los álabes de los generadores eólicos, así como el incremento en la microdureza de la estructura ^[28]. Por otro lado, al aplicar un material nanocompuesto con base de nanotubos de carbono ^[29] sobre álabes para turbinas y aerogeneradores, se encontró mediante simulaciones que podrían ser más tenaces ante los ciclos de trabajo soportando hasta un 50% más que los materiales sin el recubrimiento de los nanotubos.

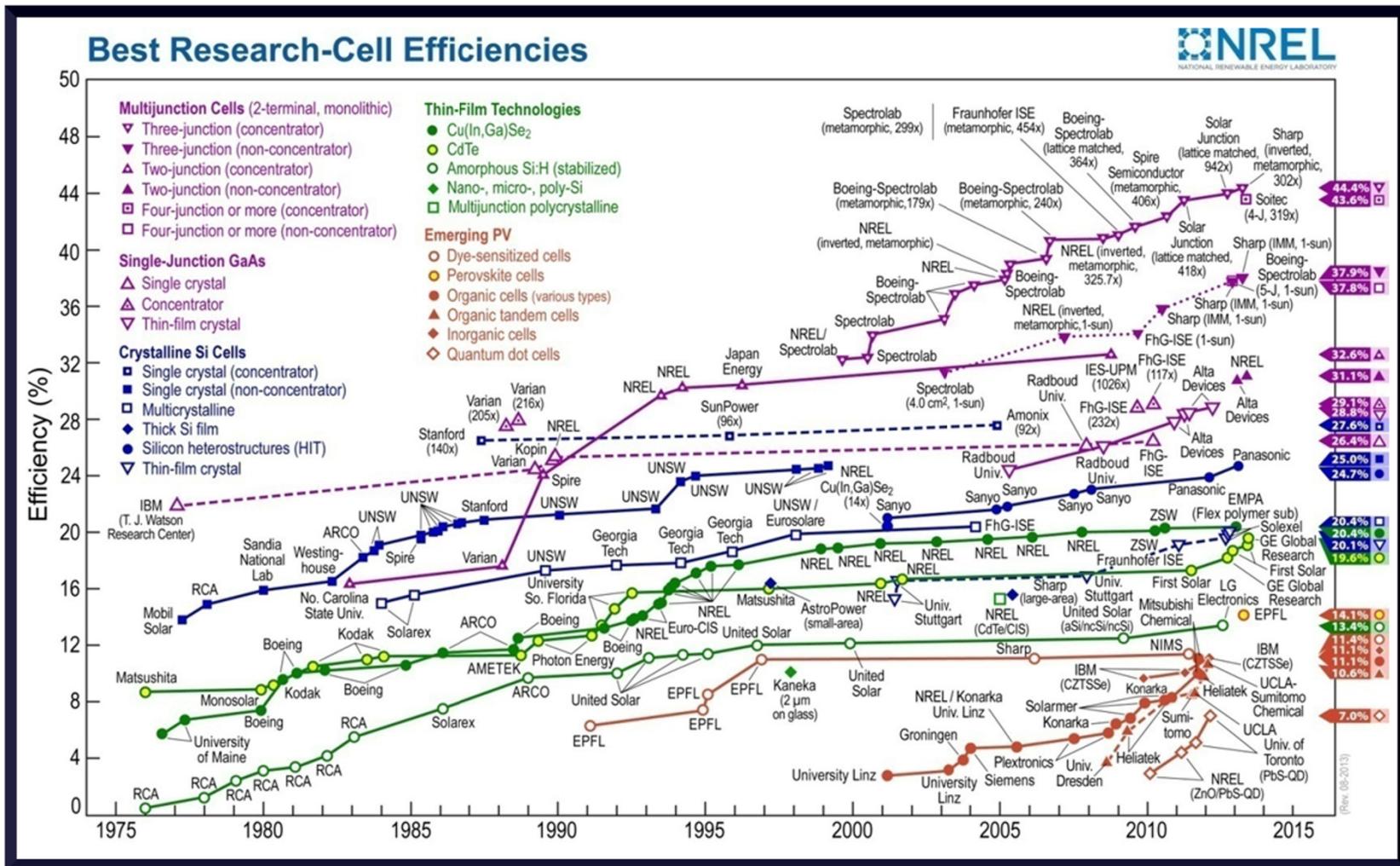


Figura 1.1: Cuadro comparativo de NREL sobre la evolución de las mejores eficiencias en celdas solares [34]

Capítulo 1: Introducción

Otra oportunidad de desarrollo es la energía de las olas (energía undimotriz), en donde por medio del movimiento de las olas se extrae energía. Se estima que mundialmente es posible obtener 2 TW^[30], algunas de las zonas con mayor potencial son la costa oeste de Europa, la costa norte de Reino Unido, las líneas costeras del océano Pacífico de Norte, Centro y Sudamérica (con presencia de las costas Mexicanas), la costa sur de África, Australia, Nueva Zelanda y el Caribe (presentando una gran relevancia las costas Mexicanas), concentrándose principalmente en las zonas con climas templados.

Algunos de los sistemas actualmente utilizados^[30] son los dispositivos que siguen el movimiento superficial como atenuadores, los cuales son orientados paralelo a la propagación de las olas [Figura 1.2(a)] y finalizadores, que son orientados perpendicularmente al movimiento de las olas [Figura 1.2(b)]. Otros incluyen turbinas hidroeléctricas [Figura 1.2(c)], generadores lineales [Figura 1.2(d)], rampas hidráulicas, bombas y sistemas combinados eólico – mareomotrices [Figuras 1.2(e) y 1.2(f)].

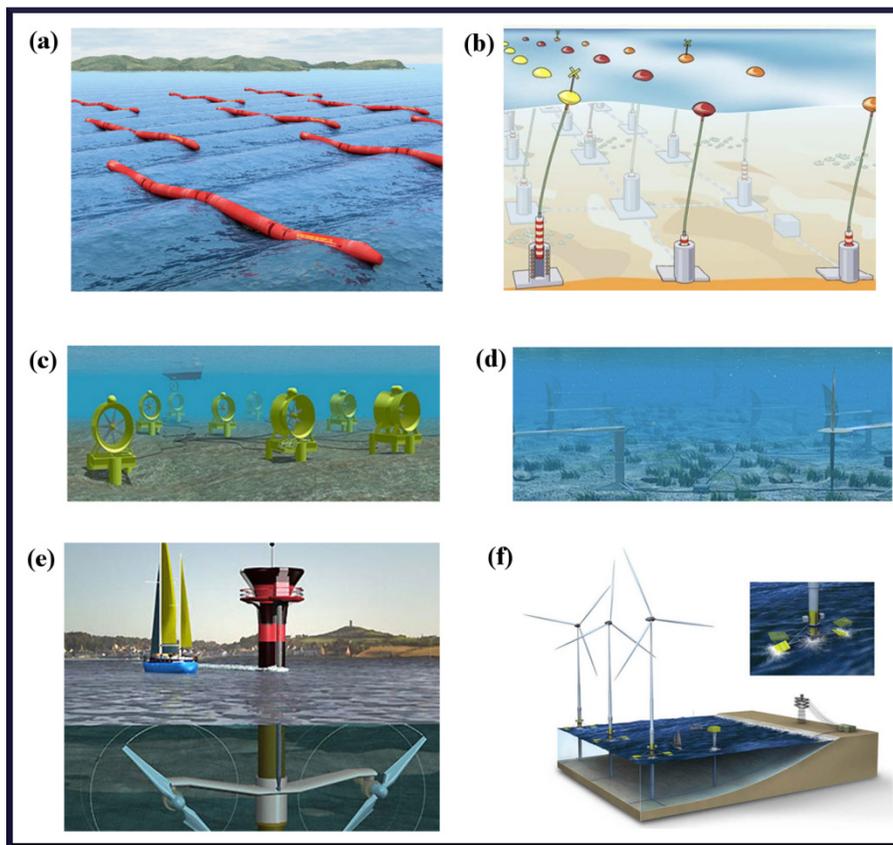


Figura 1.2: Ejemplo de sistemas energéticos. (a) granja undimotriz flotante, (b) granja undimotriz anclada, (c) turbinas mareomotrices, (d) generador lineal, (e) sistema de acoplamiento, (f) sistema combinado eólico – mareomotriz.

Capítulo 1: Introducción

Una posible aportación de la nanotecnología a este tipo de energías podría ser por medio de materiales piezoeléctricos nanoestructurados ya que estos también presentarán adicionalmente flexoelectricidad ^[31], el cual es un efecto electromecánico que no requiere que el material cristalino contenga simetría de inversión ya que se da en líneas no homogéneas, por lo que en conjunto pueden contribuir a la generación de polarización eléctrica. Sin embargo en magnitudes macroscópicas la polarización que da lugar la flexoelectricidad no puede ser comparada con el efecto piezoeléctrico, pero en sistemas nanométricos es cuando ambas magnitudes se pueden comparar. Con este tipo de tecnologías, sería posible diseñar granjas undimotrices que no dañaran el medio ambiente.

1.2.2 Salud y nanotecnología

Una de las aplicaciones de la nanotecnología en la medicina es el mejoramiento de los dispositivos de resonancia magnética. Los agentes de contrastes magnéticos optimizarán la eficiencia de los dispositivos existentes, por medio de diferentes nanopartículas como son gadolinio, samario, europio y magnetita entre otros. ^[32-36] Adicionalmente, funcionarán como biosensores y bioactuadores ^[32-35, 37-45] multipropósito como sistemas guía para llevar medicamentos a las zonas del cuerpo que se necesitan sin afectar a otros órganos o tejidos. Asimismo, ayudarán a curar enfermedades como el cáncer.

En particular, el samario se ha observado que puede usarse como nano – radionúcleo debido a su isótopo ¹³⁵Sm que podría ser introducido en el cuerpo de seres humanos en forma de nanopartículas ^[37] para ser guiado directamente a la zona afectada por cáncer, para después activar el radio fármaco, evitando las células sanas, promoviendo la medicina nano – nuclear. Otra forma con la que podría ser combatido el cáncer es por medio de nanopartículas superparamagnéticas de Gd o magnetita usando el efecto de hipertermia ^[34,45,46] (calentamiento de una zona específica debido al cambio de la polarización de la magnetización a altas frecuencias) . Otro uso que está siendo investigado son es en el campos de theranostica ^[44] (prueba clínica que tiene un influencia directa en la decisión terapéutica, que puede identificar a los candidatos para un medicamento determinado o que puede utilizarse para conocer la respuesta al tratamiento) y sus diferentes aplicaciones.

Por otro lado, también se está trabajando en materiales nanobiocompatibles como lo es el silicio poroso nanoestructurado (NPS), en especial este material ha llamado mucho la atención debido a su capacidad biodegradable a ácido silícico (Si(OH)₄) que puede ser eliminado por la orina ^[47], junto con sus posibles aplicaciones en fotónica ^[49], “Smart Dust” ^[49], laboratorios en un chip ^[50] y biosensores ^[47-51]. Un ejemplo importante de estos avances es el uso de NPS para localizar y dañar células cancerosas junto con la posible adición de medicamentos para ser usados exclusivamente en la zona de daño canceroso ^[52, 53]. Sin embargo, es posible combinar varias propiedades en un material nanoestructurado haciendo un nanocompuesto, con lo cual las cualidades especiales de cada material se pueden adicionar al sistema ^[54] tomando lo mejor de cada uno.

Capítulo 1: Introducción

1.2.3 Sostenibilidad

Como se ha expuesto anteriormente, es necesario el compaginar el desarrollo y crecimiento económico, con el social y el medio ambiente, por lo que es necesario un crecimiento sostenible. La sostenibilidad es la capacidad de perdurar, existen varios puntos de vista. En ecología se describe como en el mundo los sistemas biológicos crecen y se diversifican a lo largo del tiempo, sin embargo para los humanos la sostenibilidad es el potencial para mantener la calidad de vida a largo plazo lo cual involucra a los sectores ecológicos, económicos, políticos y culturales, por lo que el crecimiento sostenible busca reconciliar los aspectos social y económico con el ambiental por medio de objetivos comunes, para que de esta forma se pueda preservar la calidad de los recursos naturales y los ecosistemas para las generaciones futuras^[55], a lo que llega a referirse como los tres pilares de la sostenibilidad (Las tres E en inglés) [Figura 1.3(a)].

Para que esto se pueda llevar a cabo de una forma adecuada, es necesario realizar estudios de prospectiva que sirvan como base para observar la evolución gradual del crecimiento poblacional así como la convergencia tecnológica, institucional y cultural, ya que para supervivencia humana y de otros organismos se necesitan de ecosistemas y ambientes sanos, por lo que identificar los puntos de mayor importancia respecto al ambiente, los recursos y el estrés social son de vital importancia. De tal suerte que mediante la previsión se trace el camino al desarrollo que finalmente de origen a un plan de desarrollo sostenible [Figura 1.3(b)].^[56,57]

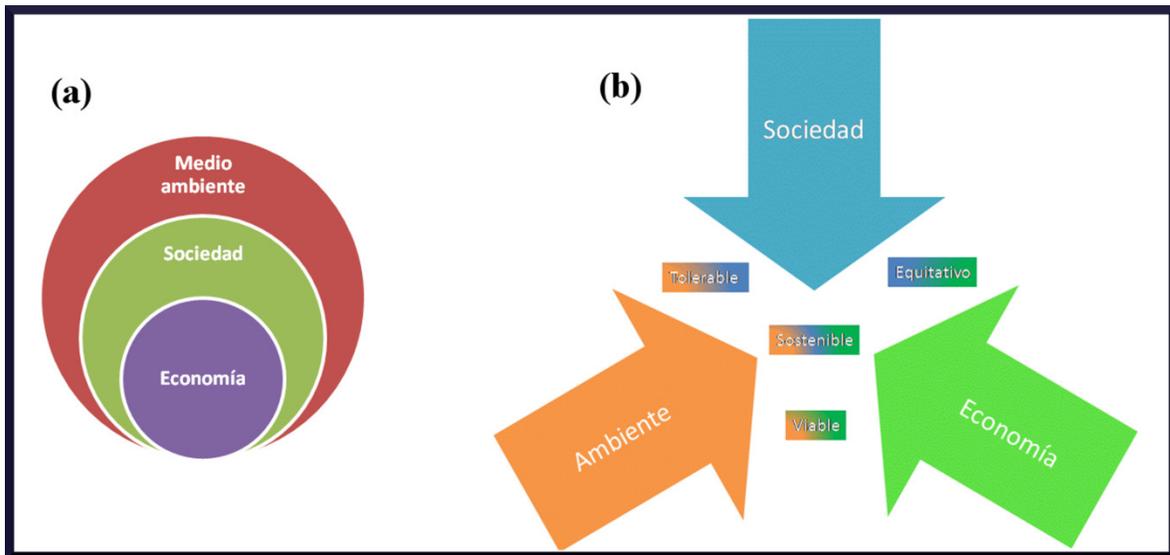


Figura 1.3: (a) relación entre los tres pilares de la sostenibilidad, mostrando que la economía y sociedad están delimitadas por el ambiente, (b) interacción entre los pilares para obtener sostenibilidad^[58].

Capítulo 1: Introducción

1.3 Bases para la propuesta

Debido a la anterior información, se ha logrado identificar un nicho de gran relevancia para el desarrollo tecnológico. Por lo tanto, es en esta tesis se abordará como tema principal el desarrollo de cúmulos de gadolinio (Gd), ya que por medio de la simulación es posible identificar el comportamiento electrónico individual. Lo cual proporcionará pistas para comprender las propiedades que se esperarán encontrar en cúmulos mayores e inclusive en las nanopartículas. Por lo que para observar la compatibilidad de la teoría con la realidad se realizará síntesis y caracterización de nanopartículas de gadolinio (Gd), para conocer sus propiedades colectivas y sus potenciales aplicaciones.

Para comprender adecuadamente las actividades que se realizarán en este trabajo se definirá correctamente el término de nanotecnología, para después abordar las propiedades debidas al tamaño y se hablará principalmente sobre el autoensamblaje y el superparamagnetismo. A continuación se hablará de las tierras raras y sus características de relevancia, para después hablar explícitamente del gadolinio. A continuación, se dará una breve introducción al proceso de biosíntesis, para finalmente hablar de la importancia de la simulación.

1.3.1 Nanotecnología

En la década de los 2000 se mostró un gran interés a nivel mundial hacia el estudio de los materiales en la escala atómica de la materia. La proliferación de científicos e ingenieros estudiando la materia a esta escala ha llevado a acuñar la palabra “nanotecnología”. Dicho término se refiere a la investigación y tecnología desarrollada a partir de las propiedades de la materia en longitudes diminutas, del orden de nanómetros.^[59]

Los sistemas dentro del régimen de la escala “nano” son basados en las propiedades en sistemas en el régimen atómico y molecular, asimismo, sus interacciones tienen origen en la mecánica cuántica. El hecho de detectar y manipular los estados cuánticos a escala molecular tienen una gran importancia, ya que por medio de estos es posible realizar diseño inteligente que de pie a nuevas aplicaciones de sistemas artificiales en el esquema de construcción “bottom – up” descrito por Feynman en 1959.^[60] Este tipo de diseño tiene grandes ventajas, ya que permite romper con esquemas tradicionales de diseño y ensamble, lo cual da alta flexibilidad ante las nuevas propiedades encontradas en este pequeño nivel.

Respetando el punto de vista, la nanotecnología tiene un gran potencial para el beneficio de la sociedad, ya que es capaz de reducir el uso de energía, ser la base para desarrollar sistemas de infraestructura sostenible, reducir la polución, tratamiento y diagnóstico médico entra varias aplicaciones. El potencial de la nanotecnología es enorme, por lo tanto es necesario hacer uso adecuado de estas nuevas tecnologías para el beneficio del medio ambiente y la humanidad.

1.3.1.1 Propiedades debidas al tamaño

En las últimas dos décadas cientos de nuevos materiales nanoestructurados se han obtenido, por lo que es necesario poderlos clasificar. Esta clase de materiales necesitan estar sujetos a constricciones por dimensiones pequeñas, al menos en una dirección, para que exhiban las novedosas propiedades nanométricas. Gleiter^[61] y Skorokhod^[62] generaron las primeras clasificaciones de los nanomateriales, sin embargo hasta que Pokropivny y Skorokhod^[63] reportaron una nueva clasificación, fue posible separar adecuadamente los materiales en 0, 1, 2 y 3 dimensiones (0D, 1D, 2D y 3D). La gran cualidad que distingue y discrimina a los materiales nanoestructurados es su dimensionalidad^[64].

1.3.1.1.1 Materiales nanoestructurados 0D

Como resultado del confinamiento de los electrones en tres dimensiones los “Quantum dots” están definidos como sistemas 0D.^[65] Esta clase de materiales son pequeños arreglos corpusculares uniformes, donde todas las dimensiones han sido confinadas (quantum dots o puntos cuánticos). Algunos ejemplos sintetizados son partículas heterogéneas, Core – Shell, “cebollas” y esferas huecas^[37,65-69]. Las cuales han sido estudiadas para LEDs^[70], celdas solares^[71], transistores^[72] y medicina^[73]. Un ejemplo se observa en la Fig. 1.4(a).

1.3.1.1.2 Materiales nanoestructurados 1D

Esta clase de materiales han generado un gran interés debido a su amplia gama de posibles aplicaciones. Generalmente, es aceptado que este tipo de materiales son ideales para explorar diferentes fenómenos a nanoescala debido a su tamaño y dependencia de la dimensionalidad del sistema (2 dimensiones han sido confinadas). Los sistemas unidimensionales tendrán un profundo impacto en nanoelectrónicos y nanodispositivos^[74]. Diferentes tipos de geometrías han sido sintetizadas, algunos son: nanoalambres, nanorrodillos, nanotubos, nanocinturones, nanomoños y nanoestructuras jerárquicas^[75-91]. Un ejemplo se observa en la Fig. 1.4(b).

1.3.1.1.3 Materiales nanoestructurados 2D

Esta clase de materiales tienen solamente una dimensión confinada en el rango nanométrico. En los últimos años, los materiales bidimensionales han sido el área más estudiada en la ciencia de los materiales, debido a que tienen características importantes que difieren de los materiales en bulto, además se esperan que sean fundamentales para los nanodispositivos^[92-94]. Adicionalmente, estos materiales son la base para desarrollar nuevas aplicaciones en sensores, fotocatalisis, nanocontenedores, nanoreactores y sustratos para otros materiales^[95]. Un ejemplo se observa en la Fig. 1.4(c).

Capítulo 1: Introducción

1.3.1.1.4 Materiales nanoestructurados 3D

Estos materiales son más grandes que los anteriores, sin embargo sus dimensiones permiten tener algunas de las cualidades debidas al confinamiento por tamaño. Las estructuras tridimensionales, pueden estar formadas a partir de otras estructuras (0D, 1D ó 2D) o también sus superficies pueden estar nanoestructuradas, lo cual otorga las propiedades. Adicionalmente, estos materiales tienen grandes superficies, las cuales aumentan su interés. Las nanoestructuras 3D, son de gran relevancia en el área de los materiales debido a su amplio rango de aplicación en las áreas de catálisis, magnetismo y almacenamiento de energía.^[96-113] Un ejemplo se observa en la Fig. 1.4(d).

En este trabajo los esfuerzos se concentrarán en los sistemas 0D, éstos sistemas tienen propiedades debido las restricciones de tamaño. Algunas de las propiedades debidas a las prohibiciones que presentan estos sistemas son:

- ☞ Confinamiento cuántico: como las medidas físicas de las nanopartículas son menores que el *exitón* con radio de Bohr (menor a 10 nm)^[114-117], las nanopartículas tienen sus niveles de energía cuantizados lo que otorga propiedades únicas que se encuentran entre los materiales en bulto y los materiales atómicos.
- ☞ Propiedades ópticas: grandes tiempos de fluorescencia, grandes coeficientes de extinción, espectro de emisión localizados. Debido a estas propiedades, ha sido posible diseñar sistemas de detección de células cancerosas, identificación de tejidos y fabricación de dispositivos LED multicolor. Esto es atribuido a las brechas de energía entre las “bandas” en las nanopartículas.^[65]
- ☞ Autoensamblaje: la organización de los nanocristales en estructuras ordenadas es de vital importancia, ya que de esta manera pueden participar en dispositivos nanoestructurados.^[67] Sin embargo, se ha demostrado que para sistemas en los que se deja que las nanopartículas se organicen por sí mismas tienen gran potencial para sistemas fotónicos, electrónicos y magnéticos.^[118]
- ☞ Superparamagnetismo: efecto magnético que se presenta en nanopartículas ferromagnéticas muy pequeñas, donde la magnetización puede girar aleatoriamente en cualquier dirección bajo influencia de la temperatura. Cuando una partícula se encuentra en estado superparamagnético, un campo magnético externo puede magnetizarla, similarmente como lo hace con los paramagnetos. Sin embargo, la susceptibilidad magnética es mucho más alta que en un paramagneto ordinario^[65].

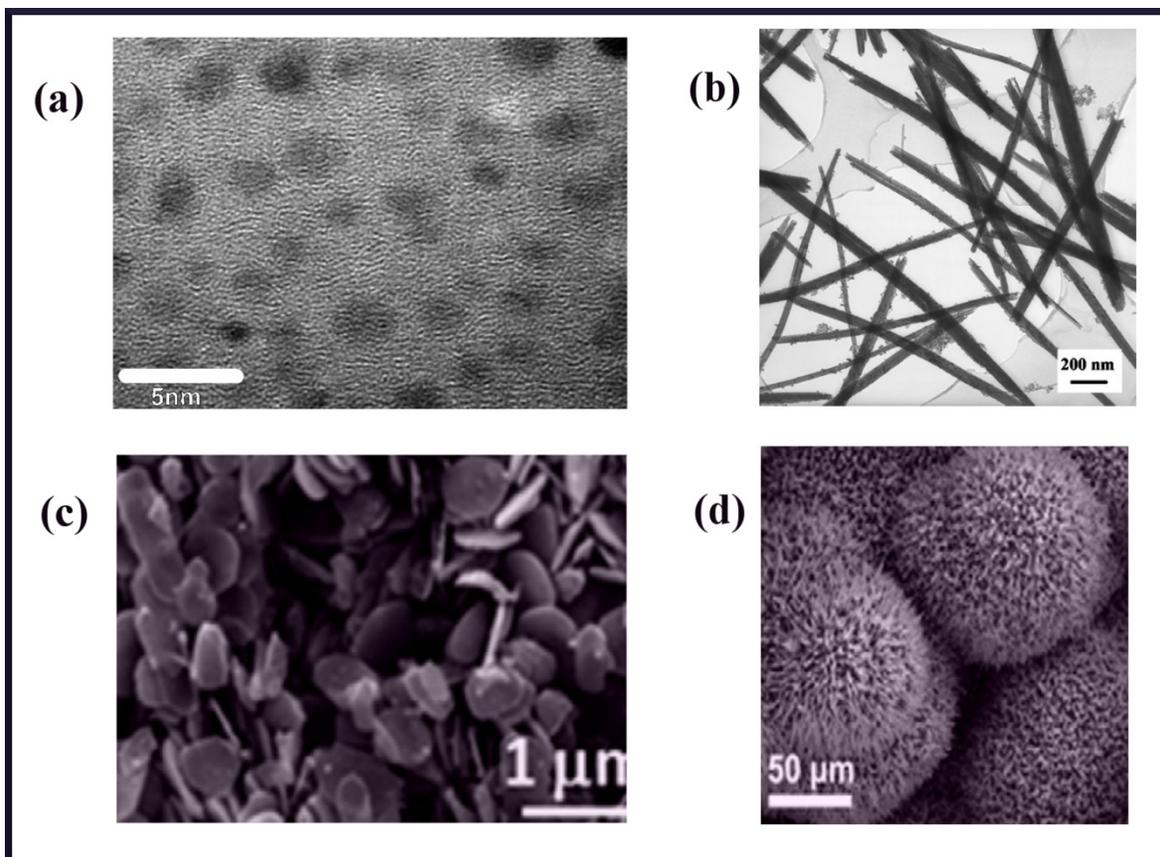


Figura 1.4: (a) nanopartículas de Sm (Ascencio *et al.*)^[38], (b) nanotubos de Ce – Sm (Bugayeva *et al.*)^[115], (c) nanoplatos de Bi_2WO_6 (Mann *et al.*)^[116], (d) nanoflores de AlN (Lei *et al.*)^[117]

A continuación, las propiedades de autoensamblaje y superparamagnetismo se expondrán brevemente, ya que serán de interés para el trabajo en cuestión.

1.3.1.2 Autoensamblaje

La mayor parte de las interacciones que llevan a cabo este proceso son las fuerzas intermoleculares o fuerzas coloidales, las cuales incluyen al puente de hidrógeno, las interacciones de van der Waals, la fuerza hidrofóbica, interacciones $\pi - \pi$, interacción estérica, fuerza erosiva, fuerzas de solvatación – hidratación entre muchas más. Mientras que las interacciones fuertes como lo son los enlaces covalentes, enlaces de coordinación o enlaces iónicos participan muy raramente en este proceso.^[119]

Las fuerzas intermoleculares pueden ser clasificadas en tres distintivos grupos, cuyo delicado balance determina el proceso y el resultado del mismo. Los grupos son: fuerzas atractivas, fuerzas repulsivas y fuerzas direccionales. Las fuerzas atractivas actúan al juntar las unidades de construcción, las fuerzas repulsivas actúan para balancear el proceso atractivo lo que lleva a las unidades de construcción hasta alcanzar un estado crítico, en donde el autoensamblaje es establecido. Mientras tanto, las fuerzas direccionales guían el proceso de balance entre las fuerzas

Capítulo 1: Introducción

atractivas y repulsivas. Dependiendo de la naturaleza del sistema que es creado mediante autoensamblaje, las fuerzas direccionales pueden actuar como fuerzas atractivas o repulsivas, sin embargo en la mayor parte de los casos, las fuerzas direccionales son las que otorgan las funcionalidades estructurales únicas. ^[120,121] Por lo tanto, el autoensamblaje es la unión de unidades de construcción mediante manipulaciones termodinámicas o cinéticas. ^[123]

1.3.1.3 Superparamagnetismo

En una partícula magnética, la energía del estado basal se encuentra separada por una barrera energética respecto a su energía de anisotropía ($E_B = KV$ en eV, K es la constante anisotrópica del material en eV/nm³, V es el volumen en nm³). La transición del estado de mínima energía al anisotrópico puede ser logrado, espontáneamente, cuando la temperatura se incrementa por encima de $T = 0$ K, entonces la probabilidad de transición se incrementa exponencialmente, como consecuencia de la energía térmica ($E_t = k_B T$ en eV, k_B es la constante de Boltzmann en eV/K, y T es la temperatura absoluta en K). Esto sucede cuando $k_B T$ es comparable o más grande que KV . Aquellas partículas que cumplan con la característica de $KV \cong k_B T$ se encontrarán en estado superparamagnético.

Ahora, como se desea observar cómo se comporta la magnetización de las nanopartículas ante un campo que varía con respecto al tiempo, se empleará la fórmula expuesta por Guimarães (ref.122, para consultar la demostración):

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\frac{KV}{k_B T}} = -\frac{M}{\tau}$$

Donde τ es el tiempo de relajación de Néel (en s), M es la magnetización (en A/m), K es la constante anisotrópica (en J/nm³), V el volumen (en nm³) y τ_0 es el inverso de la frecuencia de resonancia (que usualmente se encuentra en el rango de 10⁻¹² - 10⁻⁹ s). Empleando nuevamente los resultados de Guimarães (ref.122) el tiempo de relajación esta dado por

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}}$$

Descrito en la ley de Néel – Arrhenius ^[122,123], lo cual describe la dependencia exponencial de τ en proporción a $KV/k_B T$, como la altura de la barrera de potencial para el caso térmico. Por lo que el comportamiento magnético de una partícula magnética dependerá de la escala del tiempo en que fue medido dicho comportamiento, conocido como “ventana de tiempo” (t_m). Si el tiempo de relajación es menor que la ventana de tiempo, la magnetización espontanea será cero y se dirá que la partícula estará en un estado superparamagnético. Según Guimarães (ref.122), para medidas macroscópicas es posible aproximar la ventana de tiempo a $t_m = 100$ s con su correspondiente τ_0 para calcular el volumen y el diámetro crítico superparamagnético:

$$V_{cr}^{spm} \approx \frac{25k_B T}{K}$$

Capítulo 1: Introducción

$$D_{cr}^{spm} = \left(\frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm} \right)^{1/3}$$

Entonces, todas las partículas que cuyos parámetros de volumen y diámetro se encuentren por debajo de estos límites, muy probablemente se encontrarán bajo régimen superparamagnético.

1.3.2 Tierras raras

Los elementos conocidos como Tierras Raras o metales de Tierras Raras son definidos por la unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) como al conjunto de diecisiete elementos de la tabla periódica donde se incluyen los quince lantánidos más el Escandio (Sc) y el Itrio (Y). Los dos últimos son conocidos también como Tierras Raras dado que tienden a encontrarse en los mismos depósitos que los Lantánidos y exhiben propiedades químicas similares.^[124]

Los elementos pertenecientes a las Tierras Raras, con excepción del elemento radiactivo Prometeo (Pm), son relativamente abundantes en la corteza terrestre, siendo el Cerio (Ce) el 25° elemento más abundante de la corteza terrestre. Sin embargo debido a sus propiedades geo – químicas, las Tierras Raras son elementos típicamente dispersos y no se encuentran en grandes concentraciones minerales, por lo que existen pocos depósitos explotables.^[125]

Lantánidos

Características

Son elementos de la tabla periódica que exhiben características especiales en su química que los diferencian de los demás metales del bloque d, su reactividad es mayor a la presente en los metales de transición parecida al grupo II de los metales^[126]:

- ☞ Existe una amplia variedad de números de coordinación (generalmente 6 – 12, pero son conocidos también los números 2,3 y 4).
- ☞ Las geometrías de coordinación son determinadas por los factores estéricos de los materiales ligados en lugar de los efectos de campo cristalino.
- ☞ Los orbitales 4f en los iones del tipo Ln³⁺ no participan directamente en el enlace químico ya que se encuentran apantallados por los orbitales 6s² y 5d¹⁰, lo que provoca que sus propiedades magnéticas y espectroscópicas no sean influenciadas por el ligando.
- ☞ Pequeños campos cristalinos son desplegados en un espectro electrónico delgado en comparación con los metales del bloque d.

Configuración electrónica

Los lantánidos son caracterizados por tener parcialmente llenos sus orbitales 4f, las propiedades químicas de los iones trivalentes son muy similares debido a que las capas de los electrones más externas son idénticas a las del xenón.^[127] En el lantano, la subcapa 5 d es más baja en energía que la capa 4f, por lo que el lantano tiene una configuración electrónica de [Xe] 5d¹6s², pero al añadir

Capítulo 1: Introducción

más protones al núcleo los orbitales $4f$ se contraen rápidamente provocando que sean más estables que los $5d$ (haciendo que los orbitales $4f$ penetren más en el “núcleo de Xe”, provocando que haya un decrecimiento en el radio atómico conocido como contracción lantánida). Por lo tanto, el Ce tiene una configuración electrónica de $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ cuya tendencia continua con el Pr $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$ y sigue para los metales Nd-Eu, todos teniendo una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^n 6s^2$ ($n=4-7$). Después del europio, la estabilidad de la capa semillena f es tal que el siguiente electrón es colocado en el orbital $5d$, comenzando con Gd $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$. En el terbio el patrón anterior es retomado teniendo una configuración $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$, conservándose hasta el Iterbio con una configuración $[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$ ($n=10-14$). Lutecio, el último lantánido su subcapa f se encuentra llena, por lo tanto su configuración electrónica se puede predecir como $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$.

La forma en que los orbitales f afectan las propiedades de los lantánidos puede ser observada a partir de la penetración de los orbitales $4f$ en el núcleo de xenón de una forma apreciable, debido a esto no pueden ser traslapados con los orbitales de los ligantes, por lo tanto no participan significativamente en el enlace. Como resultado, los efectos de campo cristalino son muy pequeños y pueden ser considerados como una perturbación en los estados de iones libres, por lo tanto las propiedades espectrales y magnéticas son esencialmente independientes del ambiente.

^[126] La diferencia principal entre las diferentes especies iónicas es el número de electrones $4f$ compactados en la capa interna, con un radio de aproximadamente 0.3 \AA , lo que provoca que inclusive en los metales la capa $4f$ mantenga sus propiedades atómicas. ^[127] Esto solamente se presenta en este grupo de elementos de la tabla periódica. Estos átomos tienen un estado base degenerado correspondiente a $(2J+1)$. Por lo tanto, la influencia de estados de más alta energía es negada. Por lo tanto, es necesario considerar la influencia de estados de alta energía del multiplete $L - S$, lo que a su vez provoca que los niveles energéticos del multiplete se encuentren divididos por la interacción espín – órbita.

Propiedades magnéticas y espectroscópicas

Éstas pueden ser representadas por medio del esquema de acoplamiento de Russell-Saunders, ^[128] en el cual los espines electrónicos son conectados por separado del acoplamiento de momento angular orbital de los electrones. El estado base para un ion de lantánido no es afectado por los ligantes por lo que los efectos de campo cristalino son débiles debido al apantallamiento de los electrones $4f$ debido a los orbitales $6s$ y $5d$. Los espines individuales de los electrones están acoplados juntos (vectorialmente) para generar el número cuántico de espín del ión (S), mientras que el momento angular orbital (L) individual se encuentra acoplado similarmente.

Para un electrón en la capa f , $l = 3$, su número cuántico magnético m_l podrá tomar 7 valores que van desde $+3$ hasta -3 . La suma vectorial de todos los momentos magnéticos para electrones f genera el número cuántico total L . Entre S y L existe un débil acoplamiento de espín-órbita. La adición vectorial de S y L resulta en el número cuántico J . Los valores que puede tomar J son $(L+S)$, $(L+S)-1, \dots, (L-S)$. Para cualquier ion, el número de estados electrónicos posibles pueden ser determinados mediante las reglas de Hund en el siguiente orden:

Capítulo 1: Introducción

- 1) La multiplicidad de espín ($2S+1$) debe de ser la más alta posible.
- 2) Si existe más de un término con la misma multiplicidad de espín, el término con el mayor valor de L será el estado base.
- 3) Para una capa que no ha sido llenada a la mitad, para el estado base J toma el valor mínimo posible; para una capa que ha sido llenada más de la mitad, para el estado base J toma el valor máximo posible.

Como ejemplo podemos tomar al estado base del Gd^{3+} (f^7). Primeramente se completa el diagrama de caja, donde se representan los orbitales por medio de cajas (7 cajas para 7 orbitales f) y los electrones son representados por flechas, se colocan los electrones en diferentes orbitales, cuando la capa está llena por debajo de la mitad, por lo que se tendrá el máximo número de electrones desapareados para maximizar los valores de m_l para generar el máximo valor de L (correspondiente a la segunda regla de Hund).^[126]

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo del estado para diferentes valores de L	S	P	D	F	G	H	I	K

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
Electrón	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Por lo tanto $S = \sum m_s = 7/2$, entonces $2S+1 = 2(7/2)+1 = 8$

$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0$ por lo que es un estado S.

J puede tomar los valores de $(L + S)$, $(L + S) - 1$, $(L + S) - 2, \dots, (L - S)$, entonces $J = (7+7/2)$, $(7+7/2)-1$, $(7+7/2)-2, \dots, (7 - 7/2) = 21/2, 19/2, 17/2, \dots, 7/2$. Ya que la capa está llena a la mitad el valor toma el número más pequeño de J (según la tercera regla de Hund), por lo tanto $J = 7/2$. Finalmente el estado base del Gd^{3+} es $^8S_{7/2}$

Propiedades magnéticas de los iones tipo Ln^{3+}

Con excepción de los iones de La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} los iones Ln^{3+} contienen electrones desapareados y son paramagnéticos, sus propiedades magnéticas son determinadas por el estado base, los estados excitados se encontrarán separados del estado base, debido a su correspondiente acoplamiento espín – órbita, por lo que son térmicamente inaccesibles. El momento magnético de los iones tipo Ln^{3+} es esencialmente independiente del ambiente, por lo que uno no puede distinguir entre sus geometrías de coordinación cómo es posible para los metales de transición. Asimismo, los momentos magnéticos están dados por la ecuación:

$$\mu_{eff} = g_J \sqrt{J(J + 1)}$$

Capítulo 1: Introducción

Donde el factor g está definido por:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}$$

Tomando como ejemplo el Gd^{3+} , su estado base es $^8S_{7/2}$ por lo que $S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$, $z = 1.968$, por lo tanto $\mu_{\text{eff}} = 7.81 \mu_B$.

1.3.2.1 Uso de lantánidos nanoestructurados

Estos materiales tienen diversas características especiales que han permitido el desarrollo de diversos sistemas magnéticos como son los imanes permanentes en base de Nd y Sm^[129], usados en diferentes aplicaciones como lo son discos duros y memorias de computadora, imanes para dispositivos de resonancia magnética, audífonos, servomotores y una gran diversidad de otras aplicaciones. Por otro lado, iones y nanopartículas lantánidos de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} y Dy^{3+} están siendo investigados para su aplicación medicina para Fluorimetría resuelta en el tiempo (TRF por sus siglas en inglés)^[38], iones de Er^{3+} y Yb^{3+} debido a sus aplicaciones como biosensores y como bio – etiquetas^[39]. Asimismo, iones y nanopartículas de Eu^{3+} y Gd^{3+} como agentes de contraste para resonancia óptica y magnética (MRI por sus siglas en inglés)^[35,45,130,131]. Esto indica que son materiales que aún hace falta por ser estudiados.

1.3.2.2 Importancia del gadolinio

Aunque anteriormente se ha visto que los lantánidos tienen propiedades interesantes, el gadolinio resalta entre estos materiales ya que sus complejos de Gd(III) han comenzado a usarse como auxiliares en el área de diagnóstico de la medicina moderna^[134,133]. En los dispositivos que obtienen imágenes a través de Resonancia Magnética (MRI), un ser humano es colocado horizontalmente en medio de un campo magnético de un escáner de MRI, el cual detecta la resonancia nuclear magnética (NMR) de los átomos de hidrógeno en las moléculas de agua, lo cual permite identificar el tejido sano y enfermo (ya que las moléculas de agua en tejidos cancerosos tienen tiempos de relajación mucho mayores)(ref.10 Hendee & Morgan). Para diagnosticar diferentes partes del cuerpo es necesario obtener una imagen bidimensional, lo cual se logra colocando al paciente en un gradiente de campo magnético, de tal suerte que las moléculas de agua resuenen en frecuencias diferentes en cada punto, dependiendo de la posición en el campo. Al ser procesadas, se genera una imagen digitalizada, la intensidad de la señal depende del tiempo de relajación de los protones, por lo que para incrementar el contraste para diferenciar entre el tejido sano del enfermo son empleados agentes de contraste paramagnéticos^[134,135].

Capítulo 1: Introducción

Algunas de las características que hacen un gran agente de contraste para MRI al Gadolinio son:
[126]

- 1) Alto momento magnético
- 2) Gran tiempo de relajación de electrón – espín
- 3) Osmolaridad similar al suero
- 4) Baja toxicidad
- 5) Alta solubilidad en agua
- 6) Se puede dirigir al tejido en cuestión
- 7) Se puede coordinar con moléculas de agua
- 8) Se pueden generar moléculas con largos tiempos de correlación rotacional

El ión Gd^{3+} tiene un gran número de electrones desapareados ($S = 7/2$), por lo tanto, sus propiedades magnéticas son anisotrópicas, además tiene un gran tiempo de relajación de electrón – espín $\sim 10^{-9}$ s, lo cual lo hace más adecuado que otros iones paramagnéticos como Dy^{3+} , Eu^{3+} y Yb^{3+} ($\sim 10^{-13}$ s) haciéndolo muy favorable para relajación nuclear de espín. Por otra parte, los iones libres de Gd^{3+} (aq) han demostrado cierto nivel de toxicidad [136,137], por lo tanto complejos de Gd son empleados, utilizando ligandos que forman un complejo muy estable para sistemas *in vivo*. Asimismo, es posible generar nanopartículas que sean funcionalizables para ser empleadas para aplicaciones *in vivo* [54] que presenten efectos de superparamagnetismo, debido a su radio crítico superparamagnético. Por lo que este trabajo estará enfocado en analizar las propiedades de clústeres de Gd^0 , que fueron formados al ser reducidos. Ya que por medio de biorreducción es posible controlar el tamaño y la forma de agregación de las nanopartículas, por lo que es posible diseñar procesos donde los dispositivos “nano” sean al mismo tiempo sustentables y eficientes.

1.3.2.2.1 Superparamagnetismo para nanopartículas de Gd

Mediante los datos experimentales de Graham [138], es posible aproximar los valores del volumen crítico y el diámetro crítico superparamagnéticos:

$$V_{cr}^{spm} = 51632.665 \text{ nm}^3 \quad D_{cr}^{spm} = 23.1 \text{ nm}$$

Con estos resultados, es posible decir que las nanopartículas que estén por debajo de estas medidas, muy probablemente, se encuentren bajo el régimen superparamagnético. Por lo tanto para entender las propiedades físicas de los materiales nanoestructurados basados en lantánidos es de vital importancia entender las relaciones entre la geometría y la estructura electrónica para poder usar materiales como los clústeres de Gd [131,139-145], que podrían ser usadas en nano – dispositivos útiles para medicina.

Capítulo 1: Introducción

1.3.3 Nanotecnología eco – amigable

1.3.3.1 Biorreducción

La biorreducción es un proceso biotecnológico, mediante el cual se usan diversos agentes para producir el medio necesario para que materiales nanoestructurados se *autoensamblen* por medio de diferentes procesos bioquímicos. Por lo tanto, la biorreducción usa estos agentes como bio – agentes capaces de reducir diferentes iones metálicos, entre ellos iones Gd^{3+} y Sm^{3+} [37,55], para generar nanopartículas metálicas. Debido a que son procesos que son realizados cotidianamente por los diversos organismos, no alteran al medio ambiente de una forma tan agresiva como lo hacen otros procesos. Simplemente, son implementados de maneras diferentes para poder obtener la mejor eficiencia de resultados en balance con la mínima cantidad de desperdicios y el menor impacto ambiental. Más adelante, en el capítulo 2 se dará una explicación más a detalle de la biorreducción y se comparará con otros métodos de síntesis.

1.3.4 Soporte teórico para diseño nanotecnológico

Modelos confiables y técnicas de simulación pueden ser usadas para predecir las estructuras finales y las propiedades en sistemas nanotecnológicos, ya que para estos sistemas es un punto crítico. Los modelos y simulaciones son complementarias, ya que en conjunto con los experimentos, pueden revelar el posible origen de las propiedades que de otra forma no podrían ser determinadas por experimentos. Por lo tanto, las simulaciones son una gran herramienta que permite guiar el proceso experimental.

Los modelos clásicos termodinámicos, coloidales, geométricos, elásticos e isotérmicos fueron desarrollados para validar el proceso de ensamblaje de sistemas primarios. Aunque son excelentes para determinar y correlacionar la forma en que los átomos se ensamblan en diferentes situaciones [146-148], así como tienen la capacidad de anticipar el comportamiento de las fuerzas de van der Waals [148] y determinar geometrías y sus transformaciones estructurales [148]. Aunque son acertados, los modelos clásicos tienen limitaciones al tratar de explicar las propiedades que experimentarán sistemas nanotecnológicos ya que estarán regidos por la mecánica cuántica, debido a las dimensiones.

1.3.4.1 Simulación

Aunque los procesos a nanoescala se han vuelto viables para la ingeniería y sus aplicaciones, el conocimiento sobre su comportamiento se encuentra limitado. Por lo tanto, existen diferentes técnicas de simulación (que usadas apropiadamente) pueden proveer de grandes ventajas para la caracterización de sistemas nanotecnológicos. Algunas de las ventajas son: las simulaciones pueden revelar eventos estáticos y dinámicos del proceso de ensamblaje, pueden proveer de los cambios energéticos que sufre el sistema (permitiendo el análisis de parámetros que controlan al sistema), pueden proveer de una explicación detallada de la relación que existe entre las estructuras formadas, sus propiedades y funciones. Además, pueden ayudar a entender resultados experimentales, lo cual permite el desarrollo de nuevos sistemas de autoensamblaje [119,146].

Capítulo 1: Introducción

Existen diferentes tipos de simulaciones:

- ☞ Simulaciones electrónicas o cuánticas: estas proveen la mejor resolución entre todas las técnicas de simulación al resolver problemas multielectrónicos. Las dos principales teorías para estas son las teorías del Funcional de la Densidad (DFT) y las de campo medio o autoconsistente (SCF). Sin embargo, estas teorías se encuentran limitadas problemas de “cuello de botella” lo cual solamente permite resolver sistemas de unos cientos de átomos.
- ☞ Simulaciones atomísticas: estas básicamente toman todos los átomos del sistema a simular y calculan la estructura que tiene la menor energía. Cuando son realizados apropiadamente, este método puede proveer una gran cantidad de información atomística del proceso y las estructuras que son ensambladas, pero sus usos son limitados debidos a los fenómenos atomísticos como defectos puntuales, dislocaciones, energías de red, estructura cristalina y límites de grano. Entre estas se encuentran la dinámica molecular y los métodos Monte Carlo.
- ☞ Simulaciones de grano grueso: este tipo de simulaciones toman una pareja de átomos en el sistema y después los junta en un “pseudo – átomo”, a continuación usa dinámica molecular o métodos Monte Carlo, para calcular estructuras y propiedades del sistema de *grano grueso*. Estas simulaciones permiten escalar sistemas nanotecnológicos por medio de estructuras jerárquicas, lo que sirve como puente entre escalas atómicas y macroscópicas, pero para usar estas simulaciones es necesario ajustar los parámetros de la simulación por medio de una comparación experimental y simulaciones atomísticas.
- ☞ Simulaciones de continuo: en estas simulaciones el sistema ignora la estructura atómica, en su lugar se usa la densidad de la masa que se asume como un continuo. Lo cual, revela las propiedades macroscópicas y las propiedades de los materiales en un largo periodo de tiempo así como transiciones de fases. El método de elemento finito es el más popular.
- ☞ Simulaciones multiescala: al combinar teoría cuántica, dinámica molecular, métodos Monte Carlo, mecánica estadística y mecánica del medio continuo se puede establecer un marco unificado multiescala de este modelo. En otras palabras, se unen tres enfoques: cuántico, atómico y medio continuo, lo cual otorga las herramientas necesarias para entender un sistema nanotecnológico en diferentes órdenes de magnitud.

Para este trabajo se usarán las simulaciones electrónicas o cuánticas, ya que son las que permitirán el desarrollo de los alcances de este proyecto.

Capítulo 1: Introducción

1.4 Propuesta

Por medio de simulaciones electrónicas se analizarán diferentes clústeres de gadolinio (Gd) comenzando desde un sistema 2 átomos hasta sistemas de 7 átomos, lo cual servirá para comprender la forma en que los clústeres se organizan, su estructura, forma y distribución en el espacio. Por lo tanto, se analizará por medio de la metodología de teoría de los funcionales de la densidad por medio del software Quantum Espresso.

Para lo cual, se localizó el funcional adecuado para que las simulaciones otorguen los resultados más aproximados a la realidad. Como se presentará en este trabajo, se utilizó la metodología DFT con el funcional LDA+U con pseudopotenciales tipo Troullier – Martins correspondientes al Gd para facilitar los cálculos. Esto fue uno de los principales retos de este trabajo, ya que se enfrentó a un material que tiene electrones de valencia en orbitales 4f expuestos. Debido a esta característica, como se ha visto anteriormente en esta introducción, orbitales 4f en los iones del tipo Ln^{3+} no participan directamente en el enlace químico ya que se encuentran apantallados por los orbitales 6s y 5d, lo que provoca que sus propiedades magnéticas se conserven.

En este caso, el ión de Gd^{3+} tiene un momento magnético efectivo de aproximadamente $7.81 \mu_B$, si se consigue que los átomos de Gd se orienten en la misma dirección será posible obtener un mayor momento magnético efectivo por clúster. Sin embargo, cuando se analizan sistemas de dos átomos de gadolinio (Gd_2),^[149,150] se ha encontrado que el momento magnético efectivo por átomo es de $9 \mu_B$. Esto implica que algo interesante está sucediendo a nivel nanométrico. Por lo tanto los estudios electrónicos en estos sistemas permitirán conocer algunas cualidades de dicho comportamiento. Estos estudios fueron realizados a 0 K sin variación de temperatura.

Una vez conocidas algunas de las propiedades electrónicas que presentan los cúmulos de Gd, se realizará síntesis de nanopartículas del mismo material. Esto se realizó con la intención de observar si algunas de las propiedades encontradas mediante la simulación se verían reflejadas. Para lo cual se usó el método de síntesis llamado biorreducción, que asegura la formación de las nanopartículas en un rango de los 4 – 5 nm.^[54] Para poder compararlas fue necesario realizar estudios de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), con lo cual fue posible analizar las nanopartículas con resolución atómica. A su vez las imágenes obtenidas pueden ser procesadas mediante transformadas rápidas de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) para poder desentrañar la estructura tipo cristalina que se presentará en las nanopartículas.

Por otro lado, el análisis magnético permitirá determinar el comportamiento del sistema ante campos magnéticos. Para esto fue necesaria la ayuda de un magnetómetro del tipo dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID por sus siglas en inglés), donde se realizaron dos mediciones, la primera el inverso de la susceptibilidad magnética y la segunda una curva de histéresis.

Capítulo 1: Introducción

Cabe mencionar que aunque la motivación principal de esta tesis es obtener tecnología de vanguardia para aplicaciones médicas y energéticas, este trabajo es predominantemente teórico. Por lo tanto, los resultados que se presentarán en los siguientes capítulos permitirán entender la geometría, la estabilidad, la densidad de espín y las densidades de estado que presentarán los sistemas de 2 – 7 átomos de Gd. A continuación, se presentará una pequeña comparación experimental, cuya principal función fue mostrar si las simulaciones pueden llegar a ser compatibles con los trabajos experimentales. Por lo tanto, se seleccionó una muestra que contaba con geometrías conformes con la simulación, a las cuales se les realizó las pruebas magnéticas previamente mencionadas a la mínima temperatura que el dispositivo fue capaz de otorgar. Esto sirvió para buscar un símil entre ambos estudios.

Finalmente, como se menciona al inicio de este capítulo, se desea que por medio de este trabajo se sienten las bases del conocimiento para poder diseñar nanopartículas con las cualidades deseadas. Si esto es plausible, se podrá ahorrar trabajo en el laboratorio y adicionalmente se podrán desarrollar nanosistemas desde la concepción de una idea, pasando por resultados teóricos con predicciones de comportamiento, hasta la generación de los sistemas reales con las características deseadas. Lo cual conllevará a una más rápida aplicación de la ciencia en nuevas tecnologías, dirigiéndola hacia las aplicaciones.

Por lo tanto, en el transcurso de esta tesis se responderán tres cuestiones:

- ☞ ¿Se pueden generar los cúmulos y las nanopartículas?
- ☞ ¿Se pueden entender en forma teórica y experimental?
- ☞ ¿Qué propiedades presentan?

2 Bases Teóricas - Experimentales

Para comenzar a resolver las tres preguntas se necesitan dos enfoques, uno teórico y otro experimental, ya que si todas las preguntas pueden ser resueltas de esta manera, las propiedades físicas de las nanopartículas podrían ser anticipadas de manera correcta mediante simulaciones. De tal suerte, que pueda ahorrar tiempo y se pueda mejorar la calidad de los productos. Asimismo, podrían ser diseñadas las partículas para diferentes aplicaciones.

2.1 Bases Teóricas

Como en el capítulo anterior se expuso, para simular sistemas nanotecnológicos es necesario de modelos que permitan su desarrollo adecuado, lo cual llevó a generar modelos y simulaciones clásicas que se basan en los conceptos newtonianos que son manejados comúnmente. Sin embargo, como fue expuesto, estos modelos y simulaciones no permiten analizar ni anticipar las propiedades que presentarán los materiales en escalas pequeñas, por lo tanto se decidió para este trabajo emplear simulaciones electrónicas o cuánticas de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Éstas permitirán analizar las propiedades de los clústeres de Gd propuestos en la introducción.

2.1.1 Teoría Funcional de la Densidad (DFT) ^[151]

Esta teoría es la más ampliamente usada para los métodos de simulación cuántica, ya que trata la energía de la simulación como una función de la densidad electrónica, lo cual ha probado ser muy efectivo para el tratamiento de diversos sistemas atómicos y ofrece una descripción cuántica de los electrones y el núcleo del sistema, algunos de los sistemas nanoestructurados predichos incluyen a los fullerenos, nanotubos de carbono y otros materiales y nanopartículas ^[152]. En el apéndice A se muestran las bases que sustentan los cálculos con DFT aplicados a los sistemas de interés para este trabajo.

2.1.1.1 Consideraciones teóricas

De acuerdo con la teoría de DFT presentada en el apéndice A, han probado tener un acercamiento fidedigno a las propiedades energéticas, espectroscópicas y termodinámicas de los lantánidos y actínidos. ^[153,154] El gadolinio tiene una capa $4f$ con 7 electrones, lo cual le da las propiedades óptimas para diversas aplicaciones, sin embargo esta misma cualidad provoca que sea un material complejo de simular, debido a que es necesario emplear algún funcional que pueda simular orbitales $4f$.

A continuación, es necesario seleccionar adecuadamente el tipo de funcional que servirá para el gadolinio, en este caso existen dos que son adecuados para los cálculos: GGA+U (Yuan *et al.*, ref. 131) y LDA+U (Han *et al.*, ref. 143). Aunque el funcional GGA+U da resultados un poco más exactos que LDA+U para las geometrías, lo más importante para este trabajo son las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema, para lo cual LDA+U es ideal ya que da resultados sumamente acertados. Por lo tanto para este trabajo se seleccionó el uso del funcional LDA+U.

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

Usando como base pseudopotenciales del tipo de Troullier – Martins correspondientes al Gd para facilitar el cálculo del sistema. Asimismo, será necesario determinar un radio de convergencia adecuado que indique que los cálculos se han aproximado considerablemente a la realidad, para este caso se seleccionó un valor de 1×10^{-6} de error, lo cual permitirá identificar cuál será la menor energía para cada sistema. A continuación se presentará con más detalle el funcional LDA+U.

2.1.1.2 LDA + U

Es un funcional que ha probado dar una cantidad razonable de correcciones para cálculos en aislantes magnéticos. El método presupone que existe un conjunto apropiado de orbitales locales $\{\phi_m\}$ (cómo lo son los $3d$ o $4f$) que pueden ser identificados, después una interacción fuerte intraatómica es introducida y tratada por medio de Hartree – Fock. En particular, el término relacionado con el intercambio intraatómico es tratado sin aproximación local de densidad, obteniendo como primer resultado la separación de los estados ocupados y desocupados en núcleo de los estados $\{\phi_m\}$. El uso explícito de los orbitales locales y la corrección orbital dependiente a la energía del funcional y al potencial efectivo del funcional LDA hace que el funcional LDA+U sea conveniente para ser implementado dentro de un método usando orbitales atómicos como funciones base. El funcional LDA+U no ha sido implementado con todos los electrones, por lo tanto un se emplea un método de potencial completo sobre el conjunto de bases que no está basado explícitamente en los orbitales locales. Adicionalmente, es importante hacer notar que el funcional LDA+U no está limitado a cierto conjunto de bases atómicas, sino que se puede aplicar de una forma amplia, al igual que el aspecto del potencial completo que puede volverse importante en situaciones delicadas como el ordenamiento orbital^[155], lo que permite ser usado en conjunto con pseudopotenciales.

Este funcional ha sido empleado para calcular diversos materiales magnéticos como lo es el Gd^[133,141,145,156], Eu, La, Nd, perovskitas de Fe y Mn^[141,145,157,158]. Con el Gd se pudo calcular la estructura electrónica de un clúster diatómico^[145] permitiendo estudiar sus propiedades, al igual del magnetismo de clústeres de 11-90 átomos de Gd^[141] y la estructura geométrica y la densidad de espín de un clúster de 13 átomos de Gd^[133] con lo cual se muestra como un modelo óptimo para simular clústeres de Gd.

De la bibliografía sabemos que la configuración electrónica del gadolinio es $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ lo cual lo caracteriza con un espín totalmente polarizado, teniendo los electrones que dan las propiedades magnéticas localizados en los orbitales $4f$, esto permite separar las propiedades intrínsecas magnéticas de los efectos de acoplamiento Espín – Órbita^[133].

2.1.2 Carácter Magnético

Por otro lado para tener un punto de referencia, es necesario fijar la magnetización del sistema de tal suerte podremos encontrar las geometrías más estables, para lo cual se investigó los momentos magnéticos que se presentan en los clústeres de Gd por átomo. Teóricamente, los momentos encontrados para el dímero de Gd y para el bulto son de $8.82 \mu\text{B}/\text{átomo}$ y 7.63

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

$\mu B/\text{átomo}$ correspondientemente ^[133,145], como consecuencia es posible realizar una aproximación donde los clústeres de 3 a $n-1$ pueden tener un momento magnético alrededor de $8 \mu B/\text{átomo}$ ^[133]. A continuación, se estableció un procedimiento que diera todas las posibles configuraciones de los espines dentro del clúster ya que se pueden tener configuraciones con todos los espines alineados en la misma dirección, la mitad de los espines en una dirección y la otra en dirección opuesta, así como una configuración intermedia, lo cual provocará variaciones en la energía total del sistema.

Debido a que los electrones $4f$ se encuentran tan localizados, cada átomo de Gd de cada clúster aportará a la magnetización total del sistema, por lo tanto podemos calcular la magnetización total de los clústeres por medio de la siguiente regla:

$$4(m - n) - 4n = MagTot$$

Donde m es el número de átomos con densidad de espín up mientras que n es el número de átomos con densidad de espín $down$. A partir de esto, es posible encontrar la configuración de menor energía de los clústeres. Esta regla proviene de una aproximación a las definiciones de magnetización total y la magnetización absoluta. A continuación se mostrarán dichas definiciones que serán relevantes en este trabajo: ^[159]

- Magnetización total: es la integral de la magnetización en la celda

$$M_T = \int (n_{up} - n_{down}) d^3r$$

- Magnetización absoluta: es la integral del valor absoluto de la magnetización en la celda

$$M_A = \int |n_{up} - n_{down}| d^3r$$

2.2 Bases Experimentales

2.2.1 Métodos de Síntesis de nanopartículas

En la actualidad existen diversas formas de sintetizar nanopartículas con mucha eficacia que permiten sintetizar diferentes tamaños y tipos de materiales. A continuación se presentarán algunos de estos métodos usados en ciencia e industria y se darán breves explicaciones sobre los mismos, permitiendo compararlos con respecto a sus resultados. Los diferentes tipos de síntesis pueden ser abarcados en dos grandes ramas: fisicosíntesis y quimicosíntesis. Asimismo, los procesos por biorreducción al ser procesos bioquímicos, deberían quedar abarcados dentro de quimicosíntesis, sin embargo por su naturaleza “verde” serán agrupados en un grupo diferente. También existen procesos que involucran procesos físico – químicos por lo que se les agrupará de manera diferente.

2.2.1.1 Ficosíntesis:

Esos procesos por medio de interacciones físicas los átomos son forzados a participar para formar sistemas nano, pero no necesariamente se llevan a cabo reacciones químicas por lo tanto prácticamente interactúan fuerzas de atracción y repulsión. Este tipo de síntesis son capaces de controlar el tamaño y dispersión de las partículas, así como su calidad. Sin embargo las técnicas son extremistas, ya que las que son capaces de dar resultados precisos son muy costosas, mientras que las que son muy baratas tienen problemas en el control de cualidades buscadas. Adicionalmente, muy pocas son escalables a nivel industrial y también pocos materiales pueden ser sintetizados mediante estos métodos.

2.2.1.1.1 Aerosol-Vapor

En este proceso se obtiene un sólido por la reacción física de una solución diseminada en una serie de reactores. Donde pequeñas gotas suspendidas son evaporadas y después condensadas, seguidas por un secado y una termólisis a altas temperaturas. ^[160,161] Éste proceso aumenta la microporosidad de los sólidos, los cuales se unen para formar partículas más densas. Dicho método representa un proceso conveniente para obtener partículas finas y dispersadas de un tamaño predecible, forma y composición. Los polvos que se sintetizan generalmente consisten de partículas esféricas cuyo diámetro final puede ser predeterminado por el tamaño de las gotas que los originan y también ofrece ventajas sobre los demás métodos, ya que es simple, rápida, continua y flexible con los materiales ^[162] (Figura 2.1). Con este método se han podido fabricar microesferas mesoporosas^[163] y nanopartículas fosforescentes. ^[160,164]

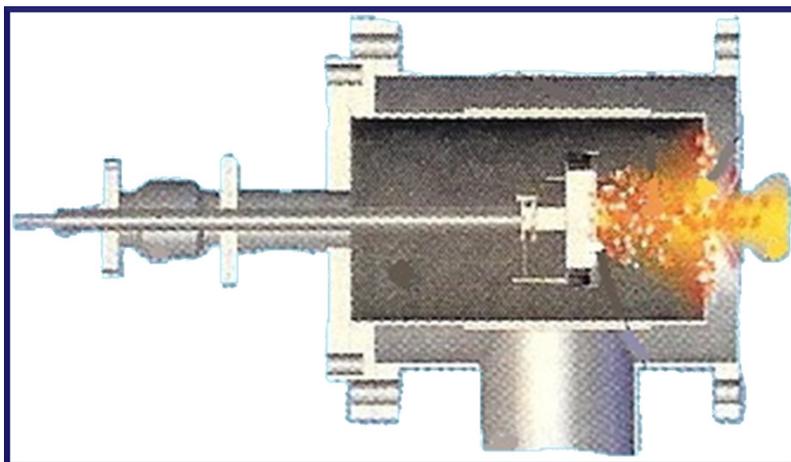


Figura 2.1: Ejemplo de cámara para método de vaporización realizado por Garcia-Pinilla *et al.* ^[162]

2.2.1.2 Quimicosíntesis:

Estos procesos mediante reacciones químicas donde la estructura de la materia es modificada al formar nuevos compuestos. Este tipo de síntesis permite manipular el tamaño, forma y dispersión de las partículas sintetizadas, así como permiten sintetizar una amplia variedad de materiales, además de tener la posibilidad escalarse a nivel industrial. Sin embargo, requieren ambientes controlados dado que muchos de sus reactivos y productos de desecho pueden ser dañinos para la salud, por lo que la mayoría no son amigables con el medio ambiente.

2.2.1.2.1 Coprecipitación:

Existen dos métodos principales para la síntesis de soluciones de partículas magnéticas esféricas en rangos nanométricos. La primera donde son preparadas suspensiones de hidróxido ferroso parcialmente oxidado con diferentes agentes oxidantes (por ejemplo para obtener una distribución de partículas con diámetros que oscilan entre 30 a 100 nm puede obtenerse a partir de una sal de Fe(II), una base y un oxidante medio de iones de nitrato)^[160,165]. Para el segundo se emplean mezclas estequiométricas de hidróxido Ferroso y Férrico en medios acuosos generando partículas esféricas, magnéticas y homogéneas en el tamaño previamente indicado. Adicionalmente se ha demostrado que ajustando el pH y la fuerza iónica del medio de precipitación es posible controlar la magnitud de las nanopartículas (desde 15 a 2 nm).^[160]

Estas partículas muestran que dependiendo de la sal empleada el tamaño de la partícula variará, lo que permite que puedan ser aplicadas para propósitos biológicos y biomédicos. En éstas se pueden observar características interesantes, ya que a temperatura ambiente presentan efectos ferromagnéticos y superparamagnéticos.^[166] Además es posible dispersar estas partículas para generar fluidos ferromagnéticos, para lo cual, es necesario generarles una capa de surfactantes que se insertan en alcanos y solventes aromáticos o en solventes clorados, obteniendo propiedades mecánicas interesantes al entrelazarse con el campo de la reología.^[167]

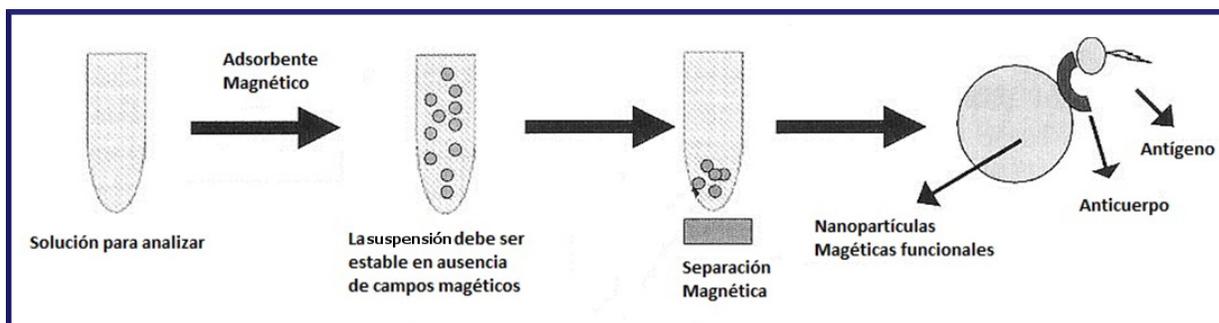


Figura 2.2: Ejemplo de proceso de Coprecipitación realizado por Tartaj *et al.*^[160]

2.2.1.3 Síntesis físico – química:

Procesos que requieren una parte física y otra química para realizar una síntesis completa de nanopartículas. Estos procesos son flexibles y permiten diseñar las partículas que se desean con un control preciso, sin embargo los reactivos deben de ser adecuados para poderse realizar correctamente. También existe el inconveniente que los reactivos y los desechos sean dañinos como sucede en el caso de las síntesis químicas.

2.2.1.3.1 Nanoemulsiones:

Las nanoemulsiones agua – aceite son transparentes, isotrópicas y termodinámicamente estables en medios líquidos. En estos sistemas, finas nanogotas de una fase acuosa se encuentran atrapadas en la fase del aceite por medio de moléculas de surfactantes disueltas en el medio. Las nanogotas tienen un tamaño de aproximadamente 10 nm y proveen un efecto de confinamiento que permite la generación del núcleo de la nanopartícula, su crecimiento y aglomeración. Este tipo de emulsiones han demostrado ser un método versátil ^[168], simple y por posibilidades de aplicación en sistemas in vitro e in vivo. ^[160]Dado la alta estabilidad, pequeño tamaño y transparencia óptica de las nanoemulsiones, se pueden tener amplias ventajas tecnológicas. La mayor parte de las nanoemulsiones son aplicadas para sintetizar nanopartículas poliméricas usando un monómero en la fase dispersa, que polimeriza alrededor de la nanogota como su centro de nucleación. Por otro lado, para obtener nanopartículas magnéticas son necesarias reacciones poliméricas no clásicas, por ejemplo para sintetizar nanopartículas de óxido de hierro. ^[168]

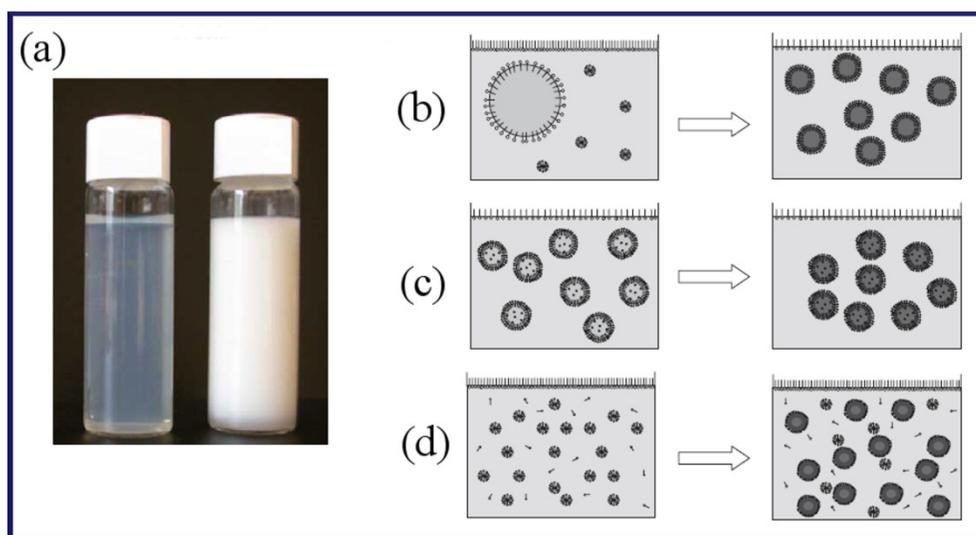


Figura 2.3: (a) Fotografía de una nanoemulsión (izquierda) y una macroemulsión (derecha) con diámetro de gota 35 nm y 1 μm respectivamente. (b) – (d) Representación esquemática del proceso de polimerización con una fase heterogénea: (b) polimerización por emulsión, (c) polimerización por nanoemulsión, (d) polimerización por microemulsión. Trabajo realizado por Solans *et al.* ^[168]

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

Mediante este método se han obtenido partículas de entre 4 a 12 nm, con una desviación estándar de 0.2 a 0.3. Más específicamente, usando sulfato ferroso dodecíclico $\text{Fe}(\text{DS})_2$ se sintetizaron nanopartículas con el tamaño y la proporción reguladas mediante la concentración del surfactante y la temperatura. También se sintetizaron partículas de magnetita de 4nm, preparadas bajo hidrólisis de FeCl_2 y FeCl_3 en soluciones acuosas, por medio de nanocavidades de AOT (docusate sodium) como surfactante y heptano como fase aceitosa.^[160,169] Asimismo, esta síntesis genera partículas híbridas de Pt – Ru con aplicaciones electro – catalíticas.^[170]

2.2.1.4 Síntesis por Biorreducción:

El proceso de biorreducción se ha logrado mediante diferentes métodos que usan varios agentes para sintetizar como lo son bacterias, actinomicetos, levaduras, hongos y plantas, por lo que una gran variedad de materiales se pueden fabricar. Otra gran ventaja, dada su naturaleza esta clase de nanopartículas pueden ser biocompatibles sin la necesidad de ser funcionalizadas. Adicionalmente, los desechos pueden ser reutilizados ya que provienen de organismos vivos y son métodos que pueden ser escalables a nivel industrial. Sin embargo, su caracterización es difícil dado que están embebidas en sistemas biológicos y los procesos por los que se forman aun no se comprenden del todo.

2.2.1.4.1 Uso de plantas como biorreactores

Mediante plantas se han obtenido puntos cuánticos, los cuales tienen una gran aplicación en la nanobiotecnología y se ha observado que son producidos de forma excelente por medio de esta clase de síntesis. Una de las investigaciones más interesantes son las relacionadas con la Alfalfa, dada su flexibilidad y capacidad de formación mientras las plantas están vivas o procesadas. Las raíces de la Alfalfa, que tiene la capacidad de absorber $\text{Ag}(0)$ desde un medio de agar y transferirlas en el mismo estado de oxidación. En el transcurso, los átomos de plata se arreglan por si solos en nanopartículas logrando crear arreglos mayores. Esto ha sido verificado a través de Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), encontrando los arreglos formados por la interacción con la planta. Además, la forma y el tamaño puede ser controlado tan sólo con el pH de la reacción y también la alfalfa ha sido capaz de sintetizar diversas variedades de metales como por ejemplo nanopartículas de óxido de hierro^[171], Ti/Ni^[172], Pt/Pd^[166], Eu-Au^[174], nanorrodillos de Au^[175], nanopartículas de lantánidos como Yb^[176], Sm^[38,55] y Gd.^[55]

Por otro lado, el lirio acuático tiene un gran potencial ya que puede generar nanopartículas de metales pesados debido a la gran cantidad de taninos que contiene.^[176] Lo que ha permitido sintetizar Mn (0) con una excelente dispersión y tamaño muy pequeño (2 nm en promedio por partícula), éstas han sido observadas y estudiadas mediante SEM, TEM, EDS y HRTEM. Adicionalmente, el tamaño de las partículas puede ser controlado por el pH en que fue trabajada la muestra, lo que permite tener precisión en la obtención de las mismas, aunque alrededor de un pH de 5 se obtienen mayormente partículas de 2 nm. Con lo cual, podría usarse como un recurso

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

valioso, obteniendo un valor agregado como biorreactor y no actuando como plaga que causa muchos problemas ecológicos a los lagos de México.

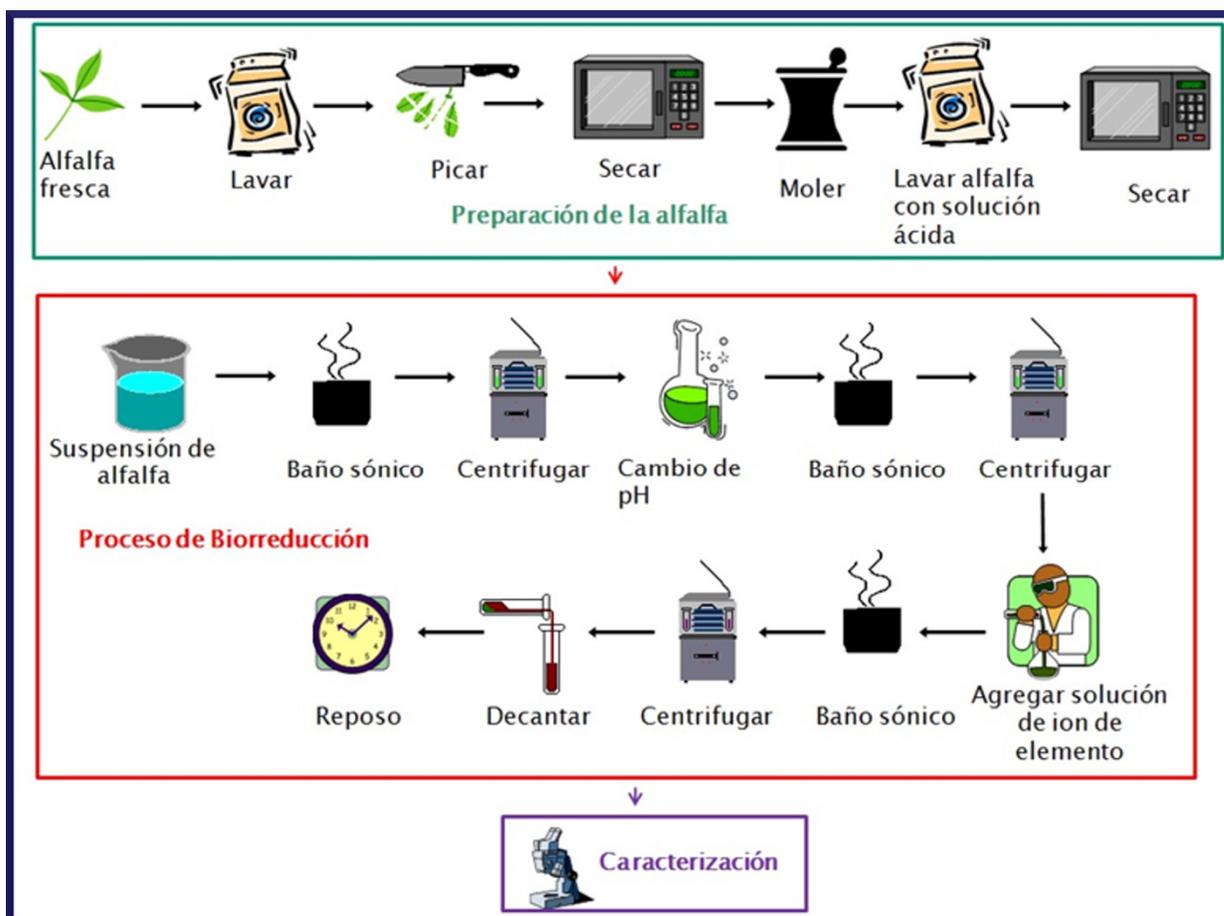


Figura 2.4: Explicación visual del método de biosíntesis mediante alfalfa realizada por Canizal *et al.* ^[37]

2.2.2 Consideraciones experimentales

Para este caso, considerando las características intrínsecas del material a sintetizar, se seleccionó el método de biorreducción, ya que según la bibliografía ^[54], es posible obtener nanopartículas de Gd de una forma rápida y sencilla, con un tamaño pequeño y con una distribución normal con el pico en 3.5 nm. Con lo cual, se pueden corroborar de manera adecuada los resultados obtenidos mediante las simulaciones de una manera sencilla y rápida. Además, si llega a resultar que las simulaciones compaginan con los resultados experimentales, este método de síntesis podrá ser optimizado en el futuro, mediante otras simulaciones donde se pueda modificar el entorno de los clústeres. Permitiendo obtener nanopartículas de la forma y calidad deseada mediante un método ecológico.

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

2.2.3 Métodos de caracterización

Una vez que las nanopartículas fueron sintetizadas, es de vital importancia conocer las propiedades que las nanopartículas obtuvieron durante su formación. Éstas determinarán los posibles usos y aplicaciones que podrán derivar.

Primeramente, estudios estructurales determinarán las formas que las nanopartículas tomarán, ya que pueden tomar diferentes morfologías dependiendo de la forma que los átomos se enlazaron para formarlas. De entre las cuales pueden ser mencionadas formas son cristalinas (nanocristales), cuasicristalinas y huecas (como lo son los fullerenos), las geometrías que tomen otorgarán diversas propiedades electrónicas.

Por otro lado, la caracterización otras propiedades (como lo son las propiedades magnéticas) provendrán de la disposición de las nubes electrónicas en el sistema. Lo que conllevará a conocer el comportamiento que tomarán las nanopartículas ante estímulos externos. Esto proporcionará el conocimiento necesario para darnos una idea de las cualidades que podrá exhibir el material y por lo tanto su funcionalidad.

Adicionalmente al conocer las propiedades que los materiales tienen, será posible cotejar los resultados con las simulaciones. Entonces, será posible verificar qué tan acertadas las simulaciones fueron, lo que permitirá para otros estudios identificar el nivel de confiabilidad. Por lo tanto, será posible realizar simulaciones que predigan el comportamiento de los nuevos materiales, acelerando el proceso de diseño de los mismos.

2.2.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de Transmisión consiste de un cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón de electrones es la única lente electrostática que tiene, mientras que las demás son lentes electromagnéticas. La ampliación de las imágenes se lleva a través del siguiente proceso:

La imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten la caracterización estructural y química de la muestra. Algunas de las señales encontradas son electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra para obtener una imagen topográfica. Los electrones absorbidos dan la información sobre la resistividad de la muestra, por otro lado, a través los electrones Auger y los rayos X característicos un análisis químico de la muestra se realiza.^[177]

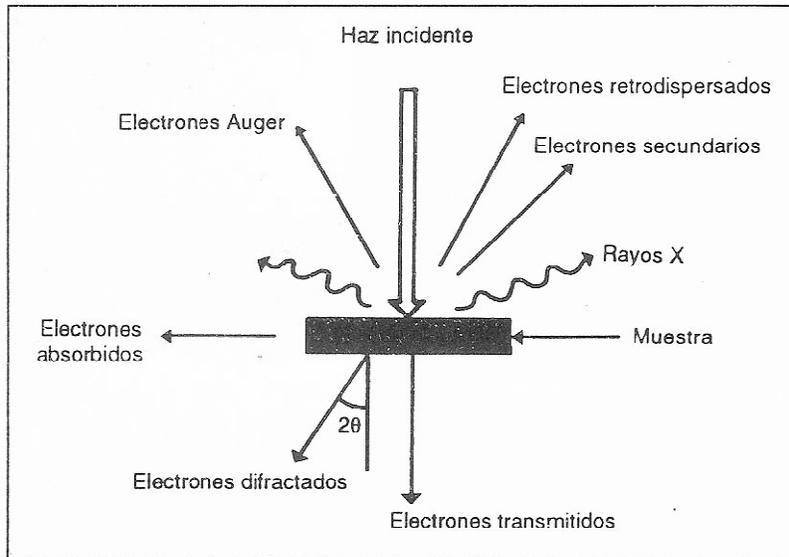


Imagen 2.4: Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra ^[112]

Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: transmitidos y difractados. Al pasar a través de la muestra, estos electrones portan información sobre las características estructurales del material. Si en lugar de atravesar la muestra directamente se enfoca en el plano de imagen de la lente objetiva, se observará un arreglo de puntos luminosos, que son parte de los electrones empleados pero fueron difractados contra la muestra, a este arreglo se le llama patrón de difracción y con éste se hace un estudio de la estructura atómica de la muestra. En conjunto la información que provee el estudio de microscopía TEM es enorme con lo cual se puede catalogar como un poderoso instrumento de análisis. ^[177,178]



Imagen 2.5: Microscopio electrónico JEM-2100F

2.2.3.2 Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

Un dispositivo SQUID usa las propiedades de la onda de coherencia del un par de electrones y las uniones de tipo Josephson para detectar campos magnéticos muy pequeños. El elemento central de un SQUID es un anillo de un material superconductor con uno o más eslabones débiles, un ejemplo es mostrado en la imagen 2.7 con los eslabones débiles en los puntos W y X, donde la corriente crítica i_c es mucho menor que la corriente crítica en el resto del anillo. Esto produce una densidad de corriente muy pequeña, teniendo como consecuencia que el momento de par de electrones sea pequeño. Por lo tanto, la longitud de onda del par de electrones es muy largo lo que genera una pequeña diferencia en la fase con respecto al resto del anillo. ^[179]

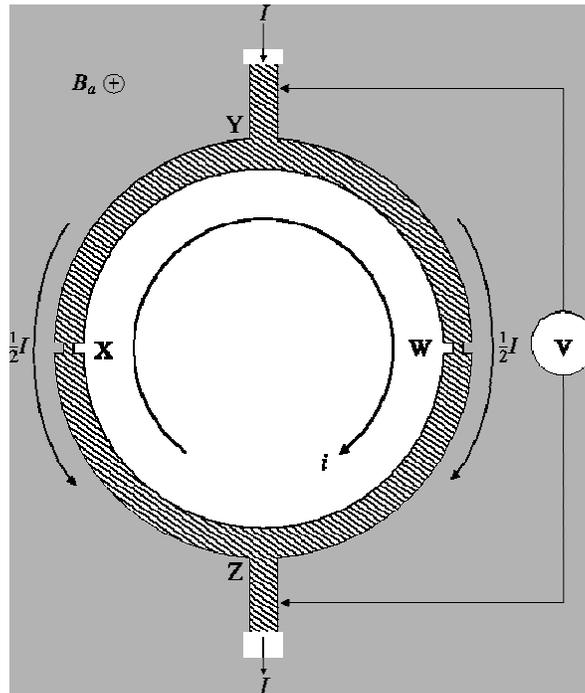


Imagen 2.7: Anillo superconductor de un dispositivo SQUID usado como magnetómetro

Si un campo magnético B_a es aplicado perpendicularmente a l plano del anillo, aparecerá una diferencia en la fase de la onda del par de electrones a lo largo del recorrido XYW y WZX, entonces una pequeña corriente i será inducida y conducida alrededor del anillo produciendo otra diferencia de fase en los eslabones débiles. Normalmente la corriente inducida será suficientemente grande para cancelar el flujo en el agujero del anillo pero la corriente crítica de los eslabones débiles lo previene.

La condición cuántica que hace el cambio en la frase en un circuito cerrado debe de ser igual a $2\pi n$ pero puede ser cumplida por una gran diferencia de fases a través de los eslabones débiles y puede ser realizada por pequeñas corrientes inducidas. Si un campo magnético aplicado produce un cambio de frase alrededor del anillo será igual a $\Delta\phi(B) = 2\pi(\Phi_a/\Phi_0)$ donde Φ_a será el flujo

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

magnético producido en el anillo por el campo aplicado, Φ_a no es necesariamente igual a un número entero de fluctuaciones, entonces para asegurar que el cambio total de la fase sea múltiplo de 2π una corriente pequeña fluye a través del anillo produciendo una diferencia de fase de $2\Delta\phi(i)$ en los dos eslabones débiles, dando como total un cambio de fase de

$$\Delta\phi(B) \pm 2\Delta\phi(i) = 2\pi n$$

La diferencia de fase debida a la corriente circulante puede ser añadida o sustraída por el campo magnético aplicado pero energéticamente es más favorable ser sustraída, por lo que la corriente en sentido contrario a las manecillas del reloj es más común. Para obtener la magnitud de la corriente circulante, es necesario conocer el valor de la corriente superconductor i_s debida al tunelamiento Josephson (efecto que sucede si dos regiones superconductoras totalmente aisladas, donde las fases de los pares electrones no están relacionadas, pero al acercarse ambas regiones los pares electrónicos podrán tunelear a través de la brecha y las ondas dos pares de electrones de las distintas regiones se acoplarán^[180]), que estará dada por $i_s = i_c \text{sen}(\Delta\phi)$ y estará relacionada con la diferencia de fase $\Delta\phi$ y la corriente crítica i_c por lo que la máxima corriente que fluirá en la brecha se dará cuando la diferencia de fase sea $\pi/2$ y por lo tanto $i_s = i_c$

Entonces la corriente circulante i^- ^[181] se obtendrá al sustituir la ecuación de cambio de fase en la ecuación de la corriente superconductor, entonces:

$$|i^-| = i_c \text{sen}\left(\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0}\right)$$

Esto indica que cuando el flujo en el anillo es incrementado de 0 a $\frac{1}{2}\Phi_0$ la magnitud de i^- será máxima, cuando el flujo sea más grande que $\frac{1}{2}\Phi_0$ será ahora energéticamente favorable para que se dé una corriente i^+ en sentido de las manecillas del reloj, haciendo que la magnitud decrezca hasta 0 mientras que el flujo alcanza el valor de Φ_0 . Por lo tanto la corriente circulante tendrá una dependencia periódica con respecto a la magnitud del campo aplicado con un periodo de variación de Φ_0 , que es una cantidad muy pequeña de flujo magnético. El detectar esta corriente circulante es lo que permite el uso del SQUID como un magnetómetro.

La corriente circulante producida por el cambio de flujo en el SQUID^[182] es detectada al medir la corriente, la cual se encuentra dividida equitativamente entre los eslabones débiles si el anillo es simétrico. Cuando la corriente a través de los eslabones débiles es pequeña no habrá voltaje detectado en el anillo pero si se incrementa llegará a un punto crítico I_c en la cual los voltajes comenzarán a ser detectados. La magnitud de la corriente crítica es dependiente del punto crítico de los eslabones débiles y el límite de cambio de fase alrededor del anillo. Para que todo el anillo sea superconductor, la siguiente condición debe de ser cumplida $\alpha + \beta + 2\pi(\Phi_a/\Phi_0) = 2\pi n$ donde α y β son los cambios de fase producidos por las corrientes a través de los eslabones débiles y $2\pi(\Phi_a/\Phi_0)$ es el cambio de fase debido al campo magnético aplicado. Por otro lado, cuando la corriente de medición es aplicada α y β no serán iguales, sin embargo la suma permanecerá constante, por lo que el cambio de fase será reescrito como

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

$$\alpha = \pi[n - (\Phi_a/\Phi_0)] - \delta \quad \beta = \pi[n - (\Phi_a/\Phi_0)] + \delta$$

Donde δ está relacionado con la corriente. Usando la relación que existe entre la corriente y la fase se puede obtener la siguiente ecuación:

$$I = 2i_c \left[\cos\left(\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0}\right) * \text{sen } \delta \right]$$

Como $\text{sen } \delta$ no puede ser mayor que la unidad el valor de la corriente crítica de medición será

$$I_c = 2i_c \left[\cos\left(\pi \frac{\Phi_a}{\Phi_0}\right) \right]$$

Esta ecuación muestra la dependencia periódica de la magnitud del campo magnético, con un máximo cuando el valor del flujo del campo es un número entero y un mínimo cuando es la mitad del entero.

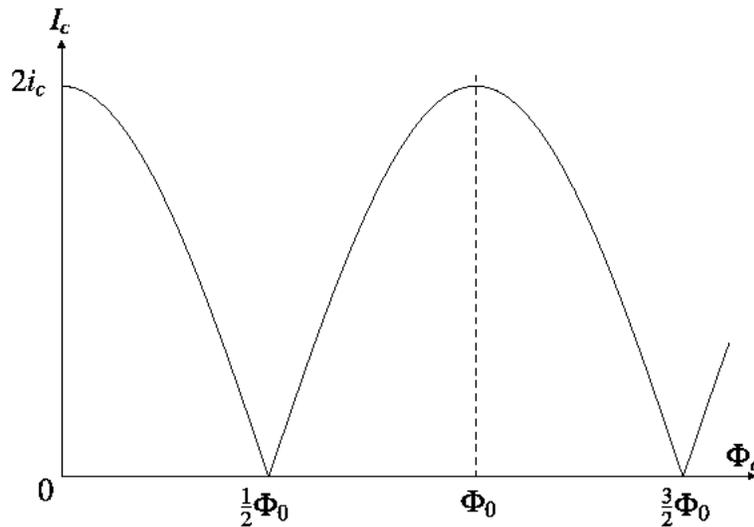


Imagen 2.8: Variaciones en la corriente en función del campo magnético aplicado

2.3 Posibles consecuencias

Como se ha mencionado, por medio de este trabajo se intentará compaginar los resultados teóricos con experimentos que están al alcance, para tratar entender que es lo que sucede a nivel nanométrico. Estas herramientas son necesarias para comprender, analizar y desarrollar nuevos sistemas para nanopartículas de otros lantánidos, ya que de esta manera se podrán responder las preguntas sobre su generación, su entendimiento y su comportamiento. Como consecuencia, los esfuerzos por desarrollar la nanotecnología derivada de estos materiales, brindarán los elementos científicos – tecnológicos necesarios para definir nuevas perspectivas y sus posibles aplicaciones.

Capítulo 2: Bases Teóricas - Experimentales

Por ejemplo, se determinarán las características y propiedades presentadas capaces de mejorar los materiales ferromagnéticos y semiconductores actuales. Asimismo, esta tesis brindará los fundamentos para próximos trabajos aptos para brindar el desarrollo acelerado necesario para generar un cambio social, de tal suerte que la investigación sea dirigida hacia los problemas sociales específicos que no pudieron ser antes resueltos.

Aunque se realizó un trabajo predominantemente teórico, al analizar experimentalmente algunas de las características que presentan las nanopartículas sintetizadas, se da la posibilidad de comprender un poco más a fondo las posibles aplicaciones que podrían desarrollarse. Por lo tanto, un trabajo de esta índole es de gran relevancia para el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en la ciencia e ingeniería de los materiales, ya que podrá ser usada para acelerar el proceso de aplicación de nuevos materiales a dispositivos capaces de resolver problemas de importancia estratégica como lo podrían ser la medicina y la energía.

3 Desarrollo, Resultados y Discusión

Primeramente se resolverá la duda sobre la generación de cúmulos de Gd mediante la simulación usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT), corroborando que obtengan resultados similares a los encontrados en artículos reportados. A continuación se pretenderá comprender las propiedades para poder definir las, lo cual dará pie a vislumbrar las perspectivas de aplicación. Por otro lado, mediante una síntesis de nanopartículas elegidas se desea observar la compatibilidad de la teoría con la experimentación. Para lo cual se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y estudios magnéticos mediante un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) que se tenían al alcance.

3.1 Parámetros computacionales

Las optimizaciones geométricas fueron realizadas usando la aproximación de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) más el modelo de Hubbard^[143, 149, 183] y el código de Quantum Espresso^[184]. En el formalismo de LDA + U la interacción Coulombiana efectiva por sitio (U) fue definida como el promedio esférico del apantallamiento de Coulomb y el parámetro de intercambio y correlación ($U = \bar{U} - \bar{J}$), $U = 6$ eV (6.7 – 0.7),^[143] que reproduce los datos experimentales y ha sido usado para otros estudios de sistemas de Gd por medio de LDA+U.^[143, 185-188] La energía de intercambio y correlación fue calculada por medio de la expresión de Perdew–Zunder^[189] y se usaron pseudopotenciales conservadores de norma tipo Troullier–Martins^[190], empleando la forma completamente separable de Kleinman–Bylander.^[191]

La energía de corte fue establecida en 1300 eV y fue usado el punto k gamma, asimismo la energía umbral fue establecida en 10^{-6} eV. En este caso, fueron considerados cúmulos pequeños de gadolinio (Gd_n $n= 2 - 7$) en una supercelda representada en una celda cúbica con parámetros $a = b = c = 33$ Å y condiciones periódicas. Dicha magnitud fue suficientemente grande para evitar las interacciones no deseadas en todas direcciones. Finalmente estructuras relajadas fueron obtenidas y las fuerzas que actúan sobre cada átomo son menores a 0.02 eV/Å. Adicionalmente, no se impusieron restricciones geométricas en el proceso de optimización.

3.2 Estabilidad de clústeres

3.2.1 Estructuras base

Primeramente, fue necesario calcular las energías de los clústeres que podrían ser viables, de tal suerte que fueron seleccionadas varias geometrías. Cabe aclarar, que a partir de cada número de átomos se realizaron cálculos, los cuáles sirvieron para determinar el punto de ataque para la siguiente optimización de clústeres para diferente número de átomos, por lo tanto existen casos donde se analizan diversas posibilidades, mientras que en otros solamente se analizaron casos selectos.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

En total se analizaron 32 configuraciones base, con diferentes magnetizaciones totales. Esto sirvió para obtener las geometrías optimizadas de los cúmulos más estables por número de átomos. Las distancias interatómicas a las que se colocaron los átomos fueron de 3.3 Å, ya que la distancia promedio del enlace metálico entre Gd – Gd es de 3.573 Å, lo que permitirá cierta libertad para que los átomos puedan acomodarse. Todas las configuraciones base se muestran en el apéndice B (Figuras B1 – B8).

3.2.2 Criterios de estabilidad y resultados

3.2.2.1 Magnetización total

El primer criterio seleccionado para determinar estabilidad fue la magnetización total del sistema. Según el procedimiento a seguir de Yuan *et al.*^[131] se usó la regla de magnetización:

$$4(m - n) - 4n = MagTot$$

Donde m es el número de átomos con espín *up* mientras que n es el número de átomos con espín *down*. Con lo cual, se pueda encontrar la configuración de menor energía de los cúmulos. Como se puede observar, debido a la naturaleza de los átomos de gadolinio, se tienen sistemas donde la magnetización es algo crucial. Por lo tanto, el valor que determinará la mayor parte de sus propiedades será la orientación total de los espines de los electrones encontrados en los orbitales f de cada cúmulo. En la tabla 3.1 se muestran a continuación los resultados de los cúmulos más estables. La comparación de resultados con el resto de los cúmulos se muestra en el apéndice B (Tablas B1 – B7).

Tabla 3.1: Magnetización total para cúmulos más estables

Número de átomos	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{cúmulo}$)	Energía Total (eV)
2	0	-1530.78
2	16	-1532.37
3	8	-2299.89
3	24	-2299.65
4	0	-3069.88
4	32	-3067.85
5	8	-3837.76
5	40	-3836.06
6	0	-4606.18
6	48	-4604.36
7	8	-5358.76
7	56	-5372.97

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

Estos resultados indican que los sistemas más estables son aquellos que se encuentran en los extremos de la magnetización (mínima o máxima) según la regla previamente presentada. Esto indica que la magnetización total del sistema ayuda a estabilizar el sistema. Por lo tanto, forma parte intrínseca de las interacciones presentes en cada cúmulo.

3.2.2.2 Energía de formación

El segundo criterio que se empleó para determinar la estabilidad de los sistemas fue la energía de formación, ésta se define como:

$$E_F = E_C - nE_A$$

Donde E_C es la energía total del clúster, n es el número de átomos y E_A es la energía del átomo libre. Para que un clúster verdaderamente se forme, es necesario que la energía de formación sea negativa. También, es posible observar que la energía de formación es totalmente dependiente de la magnetización del sistema, por lo tanto $E_F = f(Mag.Tot.)$. La energía de un ion de Gd^{+3} , que forma las nanopartículas al reducirse, fue calculada para poder conocer la energía de formación. Dicha energía resultó ser -763.37 eV. En la Tabla 3.2 se muestra una relación de las energías de formación de los clústeres seleccionados, donde se identificarán por número de átomos, nombre de geometría inicial y magnetización total, aquellas energías positivas indicarán un sistema inestable y entre más negativa sea la energía el clúster será más estable.

Tabla 3.2: Energías de formación

Átomos	Mag. Total (μ B/clúster)	Energía de formación (eV)
2	0	-4.04
2	16	-4.82
3	8	13.21
3	24	-8.82
4	0	15.29
4	32	2.78
5	8	-2.61
5	40	-19.22
6	0	-3.84
6	48	-24.14
7	8	-15.17
7	56	-29.38

La Tabla 3.2 muestra claramente que las estructuras con magnetizaciones más bajas son muy difíciles de formar, con excepción de dos átomos con magnetización 0μ B/clúster, ya que fácilmente puede coexistir con su contraparte de 16μ B/clúster. Por lo tanto, aquellos clústeres con baja magnetización son inestables o muy difíciles de formar. Sin embargo, conforme el número de átomos del clúster es incrementado también comienzan a estabilizar los clústeres con

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

poca magnetización total. Finalmente es posible observar que los dos mecanismos de formación de los clústeres actúan al mismo tiempo, primeramente la magnetización total delimita el espectro de las Figuras y magnetizaciones posibles y después las energías de formación estabilizan o rompen los clústeres formados.

3.3 Comparación con trabajos previos

Una vez establecidos los cúmulos a analizar, se realizó un análisis de los estudios realizados de clústeres de dos átomos, ^[183] en donde se encontró que la configuración electrónica es prácticamente la misma para el sistema con 16 μB /clúster, cuyo comportamiento se mostrará en la sección 3.4. Lo cual concuerda los con resultados reportados, corroborando que el método empleado es adecuado para la simulación de clústeres de Gd. Adicionalmente, para éste cúmulo se localizaron las densidades de espín, que indican de qué forma se agrupan los electrones con diferentes espines, para poder conformar el momento magnético que presenta cada clúster. Por otro lado, las densidades de estados muestran el comportamiento general y el que aporta cada átomo, lo cual da la idea de qué orbitales son los que participan en los enlaces y la reactividad, y cuáles contribuyen para las propiedades electrónicas y magnéticas. Por lo tanto mediante las simulaciones realizadas para esta tesis, se demuestra que también puede variarse la componente del magnetismo para analizar diferentes casos. Este mismo procedimiento, no ha sido realizado sobre sistemas de 3 – 7 átomos de Gd por lo que se extendió hacia estos cúmulos dicho procedimiento.

Otros trabajos han podido analizar las geometrías finales y los momentos magnéticos de los cúmulos de 2 – 4 átomos de Gd. ^[193] Pero no han sido capaces de comprender el origen del comportamiento. Mientras tanto, en éste se realizó el esfuerzo de entender la fuente de tales características mediante el análisis de densidades de espín y densidades de estados.

Los resultados de este trabajo brindarán una idea más clara de dónde provienen y a qué se deberán, para después poderlos correlacionar con resultados experimentales. De tal suerte, la brecha que existe entre los trabajos teóricos y experimentales tiende a cerrarse.

3.4 Análisis de clústeres

A continuación los clústeres formados, serán analizados primeramente geoméricamente, donde es posible percatarse de las formas que tomarán para estabilizarse. Después se mostrarán las densidades de espín, con lo cual se podrá dar una idea de la forma en que manera se acoplan los clústeres y permiten vislumbrar las características magnéticas del sistema. Finalmente, se analizarán las densidades de estados totales y parciales, en los casos donde los clústeres hayan sido formados, lo que permite determinar los posibles nuevos enlaces, la reactividad de los clústeres, la participación de los orbitales, así como el comportamiento electrónico del sistema.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

3.4.1 Clústeres de dos átomos

3.4.1.1 Geometría final: Línea 1

Geometría Inicial: Línea, magnetización total: $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$

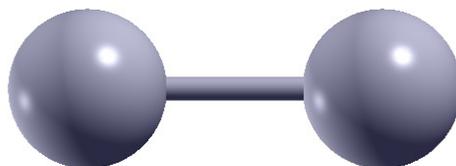


Figura 3.1: Clúster de 2 átomos final para $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$

Como se puede apreciar en la Figura 3.1, el clúster final de dos átomos para $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$ se conservó, sin embargo la distancia inicial de 3.3 \AA fue modificada a 3.22 \AA , lo que indica que se acercaron los átomos, muy probablemente debido a la magnetización del sistema. Su simetría pertenece al grupo de simetría $D_{\infty h}$.

Mapa de densidad de espín

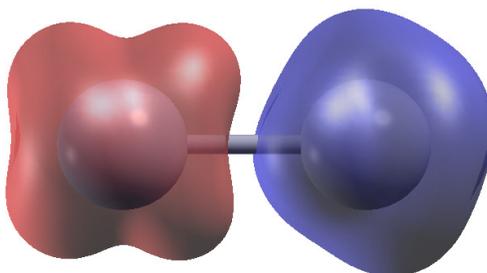


Figura 3.2: Densidad de espín para clúster de 2 átomos final para $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura 3.2 muestra la concentración de densidades de electrones de espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.005. Claramente, en la Figura es posible determinar que existen dos zonas perfectamente delimitadas donde el espín se encuentra localizado. También, es posible notar que se oponen ambas zonas, lo cual concuerda con los valores magnéticos totales del clúster ($0 \mu\text{B}/\text{clúster}$).

Densidades de estados

En la Figura 3.3 se muestran la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en átomo seleccionado del clúster. Se puede encontrar que los orbitales $6p$ no participan en los enlaces, en la reactividad del sistema ni en el momento magnético, por lo tanto se encuentran ausentes. Para los orbitales $6s$ y $5d$ encontramos que son los orbitales que forman los enlaces y se puede apreciar que para los estados *down*, los orbitales $5d$ tienen una gran cantidad de estados disponibles por lo que este

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

orbital contribuirá a la conducción electrónica, lo que hace a este clúster un sistema metálico. Para los estados *up*, se puede apreciar un poco de la participación de los orbitales 6s para la conducción electrónica, pero la mayor parte será dependiente de los orbitales 5d pero los primeros orbitales que tendrían la oportunidad de reaccionar serán los 6s. Finalmente, podemos observar la localización de los orbitales 4f tanto para espines *up* y *down*, lo cual nos indica que los electrones en estas capas se encuentran energéticamente profundas (alrededor de 10 eV por debajo de la energía de Fermi), por lo que estos estados al sumarse darán como resultado una magnetización total de 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$, que concuerda con los resultados encontrados en las densidades de espín.

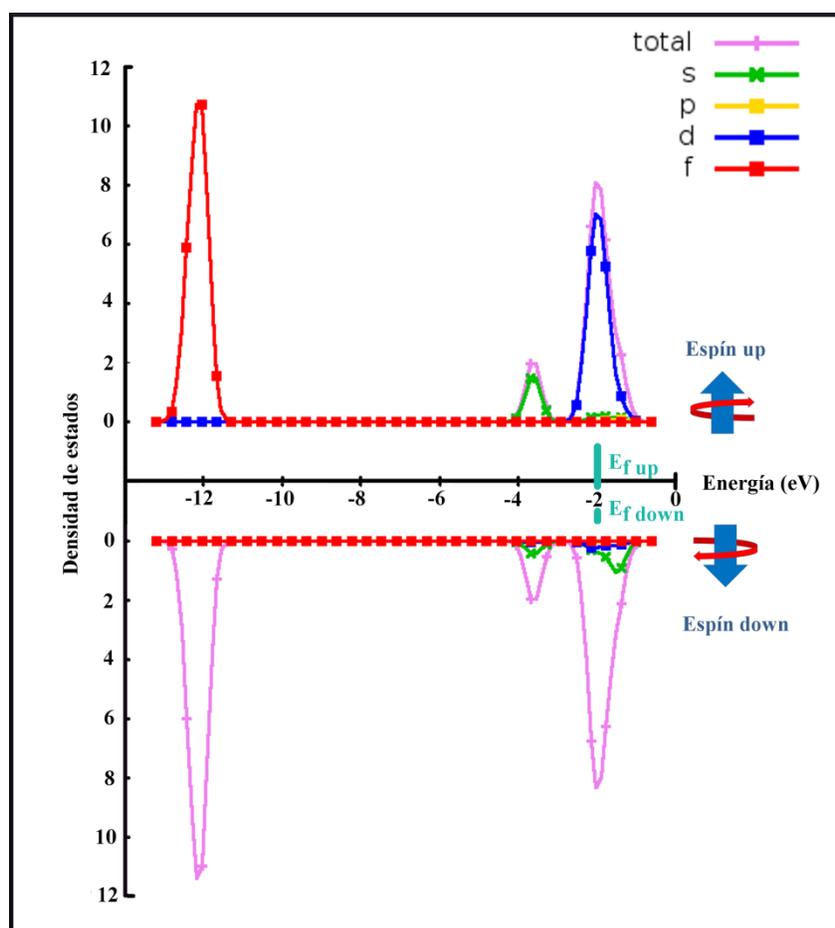


Figura 3.3: Densidad estados para clúster de 2 átomos final para 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital s, dorado para el p, azul para el d y rojo para el f.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.3

Tabla 3.3: Niveles energéticos para clúster 2 átomos con magnetización total de 0 μ_B /clúster

Magnetización Total (μ_B /clúster)	E_F (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
0	-2.0432	-2.043	-2.1201	-2.0959	-1.9773	-2.0073	0.1428	0.0886

En la Tabla 3.3 se presentan con claridad los valores de la energía de Fermi (E_F), así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiéndonos identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. En este caso tanto para electrones *up* como para electrones *down*, la reactividad del clúster es sumamente alta, lo cual es de esperar para un clúster diatómico metálico.

3.4.1.2 Geometría final: Línea 2

Geometría Inicial: Línea, magnetización total: 16 μ_B /clúster

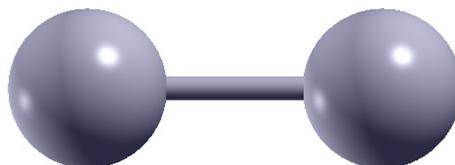


Figura 3.4: Clúster de 2 átomos final para 16 μ_B /clúster

Nuevamente como sucedió en el clúster de 2 átomos para 0 μ_B /clúster (Figura 3.1), se puede apreciar en la Figura 3.4, el clúster final de dos átomos para 16 μ_B /clúster se conservó, sin embargo la distancia inicial de 3.3 Å fue modificada a 3.22 Å, lo que indica que se acercaron los átomos, muy probablemente debido a la magnetización, aunque la orientación de los espines sea diferente para este sistema. Su simetría pertenece al grupo de simetría $D_{\infty h}$.

Mapa de densidad de espín

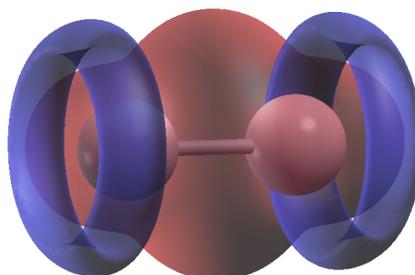


Figura 3.5: Densidad de espín para clúster de 2 átomos final para 16 μ_B /clúster

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

La Figura 3.5 muestra la concentración de densidades de electrones de espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.0009. Para este caso, la densidad de espín *up* se encuentra concentrada rodeando a ambos átomos, lo cual indica un alto comportamiento magnético y baja reactividad ya que se encuentra muy localizado, mientras que la densidad de espines *down* muestra una cierta localización, pero al mismo tiempo podría permitir la interacción con otros clústeres, moléculas o átomos.

Densidades de estados

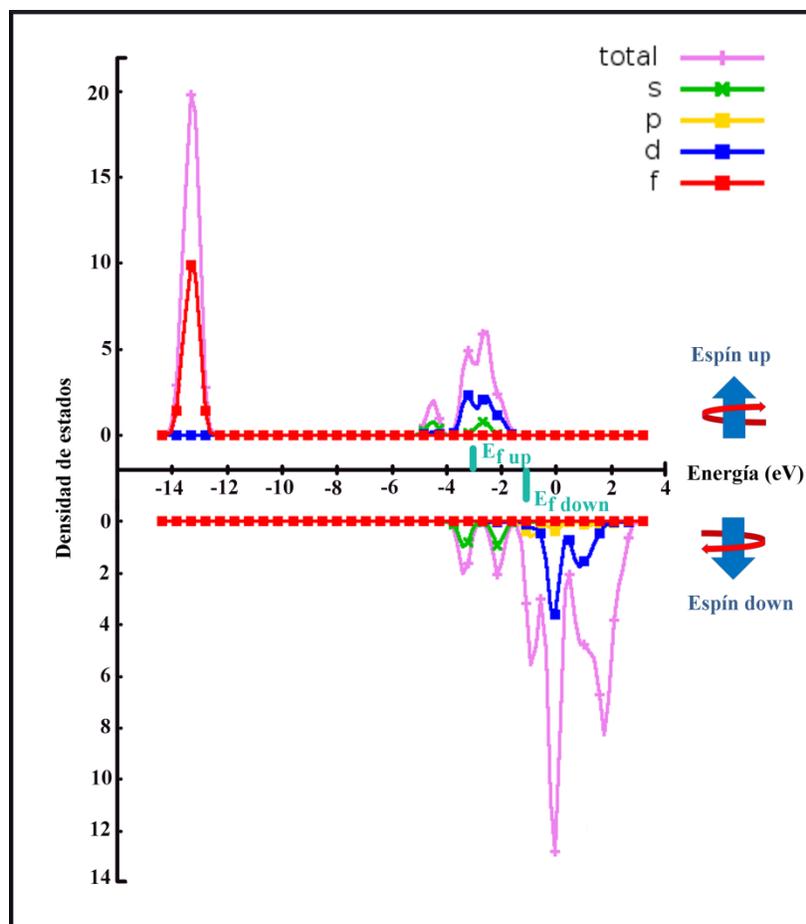


Figura 3.6: Densidad estados para clúster de 2 átomos final para 16 μB /clúster. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital *s*, dorado para el *p*, azul para el *d* y rojo para el *f*.

En la Figura 3.6 se muestran la densidad de estado total (morada) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en un átomo seleccionado del clúster. Se puede encontrar que los orbitales $6p$ no participan en los enlaces ni en el momento magnético pero si un poco en la reactividad del sistema como se puede observar en los estados *down*. En este caso, los orbitales $6s$ y $5d$ encontramos que son los orbitales que forman los enlaces

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

y se puede apreciar en los estados *down* lo que concuerda con la descripción de la Figura 3.5, donde las densidades de espín electrones *down* muestra que son mucho más reactivos que los que los electrones *up*. Los estados *5d* siguen teniendo la mayor contribución a la reactividad y conducción electrónica, mientras que los estados *6s* son los que se encuentran enlazados junto con algunos *5d* lo cual indica que estos clústeres son altamente reactivos, con lo cual podemos notar que nuevamente tratamos con un clúster metálico. Por otro lado, los estados en que se encuentran los electrones *4f* son estados energéticos muy profundos (alrededor de 10 eV alejados del la E_F , mostrado en los estados *up*), indicando que son estados altamente localizados.

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.4

Tabla 3.4: Niveles energéticos para clúster 2 átomos con magnetización total de 16 μ_B /clúster

Magnetización Total (μ_B /clúster)	E_F (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
16	-2.8196	-1.1483	-3.0014	-2.136	-2.6353	-0.9371	0.3661	1.1989

En la Tabla 3.4 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiéndonos identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. En este caso para electrones *up* la brecha es casi 3 veces menor a la presentada por los electrones *down*. Sin embargo, al estar más expuestos los electrones *down*, éstos reaccionarán antes que los más internos. Por otro lado, la reactividad del clúster sigue manteniéndose sumamente alta, lo cual es de esperar para un clúster diatómico metálico.

3.4.2 Clústeres de tres átomos

3.4.2.1 Clúster de 2 átomos + 1 átomo libre

Geometría Inicial: Triángulo Escaleno, magnetización total: 0 μ_B /clúster

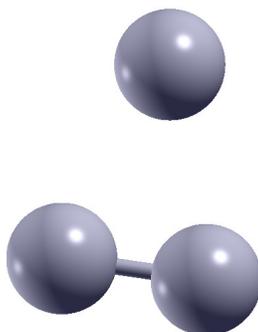


Figura 3.7: Estructura de 3 átomos final para 0 μ_B /clúster

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

En la Figura 3.7 se puede observar claramente que es una estructura inestable, corroborando la información obtenida a través de las energías de formación. Aunque las distancias entre el átomo que no está unido y los inferiores son 3.455 y 3.34 Å las cuales son distancias posibles para el enlace y podría sugerir que únicamente no fueron mapeadas por el software. Sin embargo, al observar la Figura 3.8 donde se muestra un mapa de contorno de la nube electrónica con un isovalor de 0.005, se puede observar que el átomo separado no es envuelto, por lo tanto no se forma un clúster de 3 átomos con magnetización total de 0 μB /clúster.

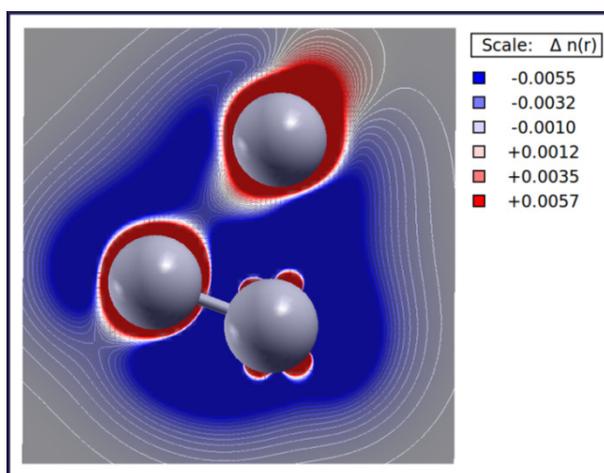


Figura 3.8: Contorno de densidad electrónica de la estructura de 3 átomos final para 0 μB /clúster

Mapa de densidad de espín

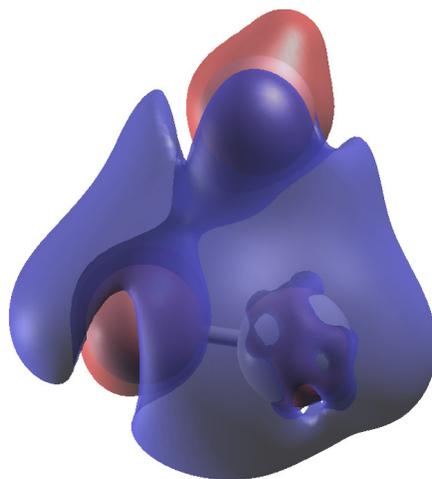


Figura 3.9: Densidad de espín para la estructura de 3 átomos para 0 μB /clúster

La Figura 3.9 muestra un mapeo de la densidad de electrones de espín para el clúster de 3 átomos para 0 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.005. La concentración de espines down rodea la mayor parte de los átomos que se encuentran en el clúster de dos átomos con una cierta parte localizada de

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

espines up alrededor de estos átomos, mientras que el átomo que no se encuentra unido tiene una densidad de espines up localizada en su entorno. Adicionalmente este átomo parece como si quisiera huir de la zona donde se encuentra el clúster de dos átomos.

3.4.2.2 Geometría final: Triángulo Isósceles

Geometría Inicial: Triángulo Escaleno, magnetización total: $24 \mu\text{B}/\text{clúster}$

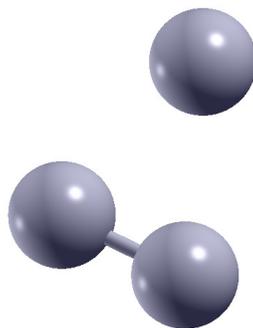


Figura 3.10: Clúster de 3 átomos final para $24 \mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura 3.10 se muestra muy similar a la Figura 3.17, donde aparentemente no se formó este clúster y aunque las distancias entre los átomos entre la base y el átomo flotando son las mismas que en el caso de 3 átomos y $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$ (3.455 y 3.34 \AA respectivamente), sabemos que la energía de formación es suficiente para formar el clúster, por lo que el software que mapeo el sistema no lo hizo correctamente. Por lo tanto es necesaria más información. La Figura 3.11 muestra un mapa de contornos de la nube electrónica con un isovalor de 0.001 , donde se puede observar que los tres átomos son envueltos por una misma superficie equipotencial, por lo tanto los enlaces son formados y el clúster si es formado. El grupo de simetría al que pertenece es C_s .

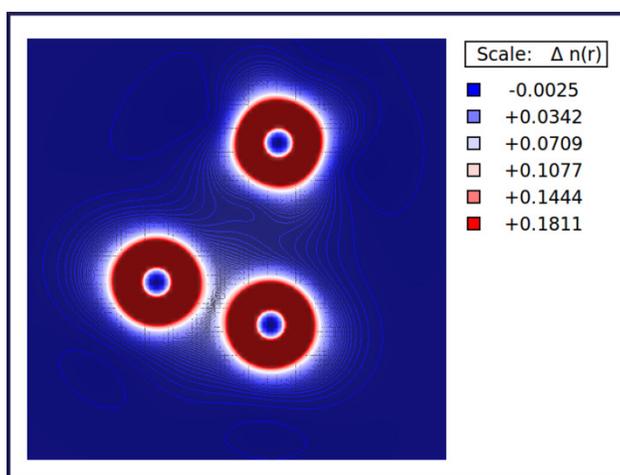


Figura 3.11: Contorno de densidad electrónica del clúster de 3 átomos final para $24 \mu\text{B}/\text{clúster}$

Mapa de densidad de espín

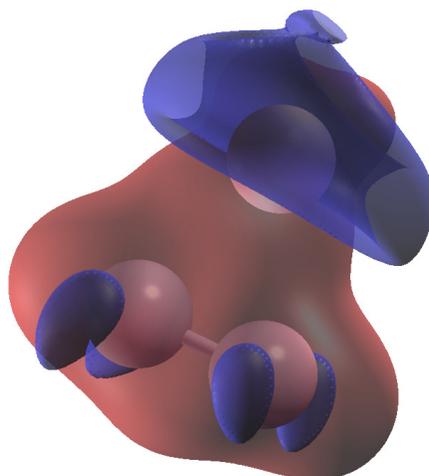


Figura 3.12: Densidad de espín para clúster de 3 átomos para 24 μB /clúster

La Figura 3.12 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 3 átomos para 24 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.001. En este caso encontramos que la mayor parte de la densidad electrónica con espín *up* se encuentra concentrada en el interior del clúster, mostrando claramente que une a los tres átomos. Por otro lado podemos observar que la densidad de espín *down* se encuentra concentrada principalmente alrededor del átomo que se encuentra en la parte superior del clúster, el resto de la densidad está localizada en la base del clúster. Adicionalmente, podemos apreciar que la densidad de electrones con espines *down* se encuentra más externa en el clúster, lo cual indicará que por estas zonas éste será más reactivo.

Densidad de Estados

En la Figura 3.13 se muestran la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en un átomo seleccionado del clúster. Como en casos anteriores los electrones de la capa *6p* no participan en los enlaces, reactividad ni momento magnético, por lo tanto no aparecen graficados. Al observar las densidades de estados parciales de los orbitales *6s* y *5d* con espín *up*, se encontró que estos son los que unen fuertemente al clúster y aún así tienen estados disponibles por encima de la E_F , por otro lado, estos mismos orbitales con espín *down*, aunque participan parcialmente en los enlaces, tienen la posibilidad de reaccionar más con el medio ya que la mayor parte de sus estados son disponibles, lo cual indica que también que son los estados que ayudarán a la conducción electrónica y determinan el comportamiento metálico del sistema. Finalmente los estados pertenecientes a los orbitales *4f* se encuentran muy profundos en el sistema, alrededor de 9 – 11 eV (mostrados en los estados *up*). Un punto interesante, al estudiar con detenidamente los estados de los orbitales *4f* se encontró que no se acoplan en su totalidad como lo es en el caso del

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

clúster de dos átomos con magnetización total de $16 \mu\text{B}/\text{clúster}$, lo que indica inestabilidad en el sistema.

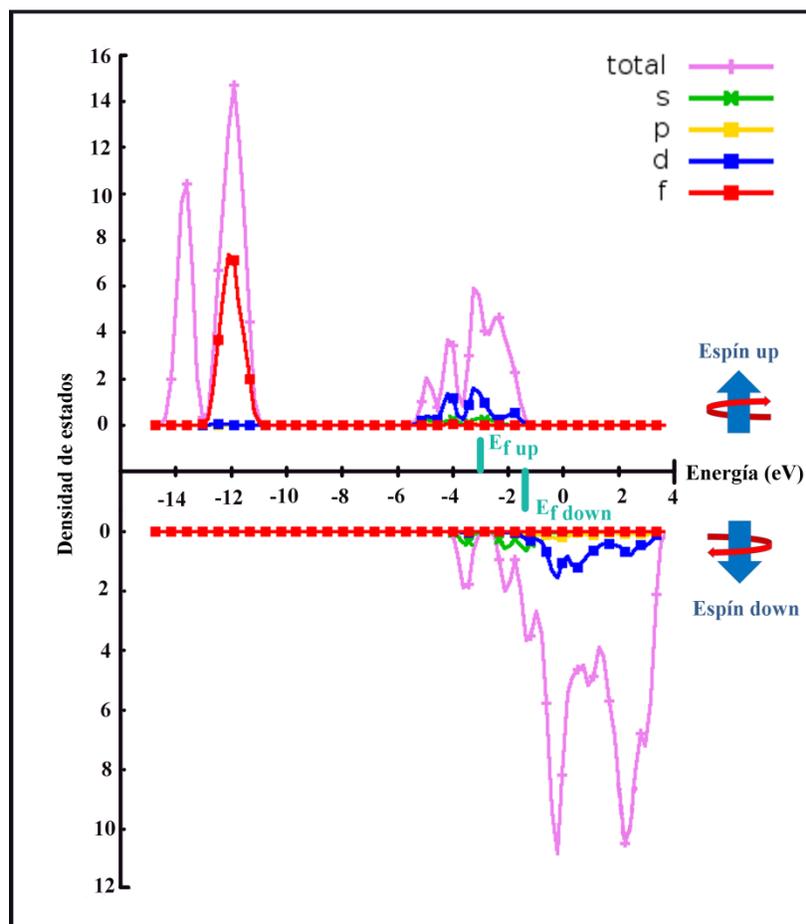


Figura 3.13: Densidad estados para clúster de 3 átomos final para $24 \mu\text{B}/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital *s*, dorado para el *p*, azul para el *d* y rojo para el *f*.

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.5

Tabla 3.5: Niveles energéticos para clúster 3 átomos con magnetización total de $24 \mu\text{B}/\text{clúster}$

Magnetización Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	E_f (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
24	-2.9725	-1.3025	-3.1228	-1.3844	-2.8131	-1.2253	0.3097	0.1591

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

En la Tabla 3.5 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. En este caso para electrones *up* la brecha es 2 veces mayor a la brecha presente para los electrones *down*. Por lo tanto, la reactividad del clúster sumamente alta, y debido a los resultados anteriores, podemos determinar que los electrones *down* reaccionarán muy rápidamente con el medio.

3.4.3 Clústeres de cuatro átomos

3.4.3.1 Dos clústeres de 2 átomos

Geometría Inicial: Tetraedro, magnetización total: 0 μB /clúster

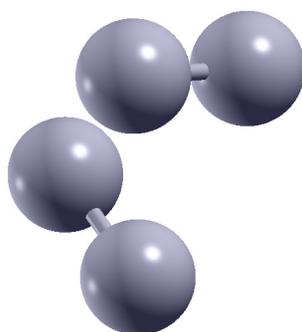


Figura 3.14: Estructura de 4 átomos final para 0 μB /clúster

Como en el caso de 3 átomos con magnetización total de 0 μB /clúster, tenemos que la energía de formación nos había informado sobre la inestabilidad del clúster, por lo que en lugar de encontrar un clúster de 4 átomos encontramos 2 de 2 átomos (Figura 3.14). Lo cual indica la gran estabilidad que tienen los clústeres de 2 átomos. Para asegurarnos que no sea un error de mapeo del programa donde se graficó es necesario de más información ya que las distancias entre los átomos de la base y los del tope son de 3.56 Å para las distancias de átomos más cercanos. En la Figura 3.15 encontramos un mapa de contorno de densidad con un isovalor de 0.005, donde se encuentra una clara percepción de la densidad electrónica de los dos clústeres de 2 átomos no interactúa para formar una sola nube, sino que se forman dos repeliendo ambos clústeres.

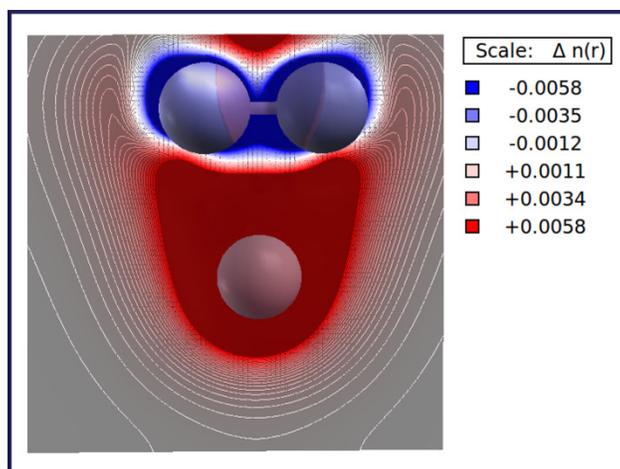


Figura 3.15: Contorno de densidad electrónica del clúster de 4 átomos final para 0 μB /clúster

Mapa de densidad de espín

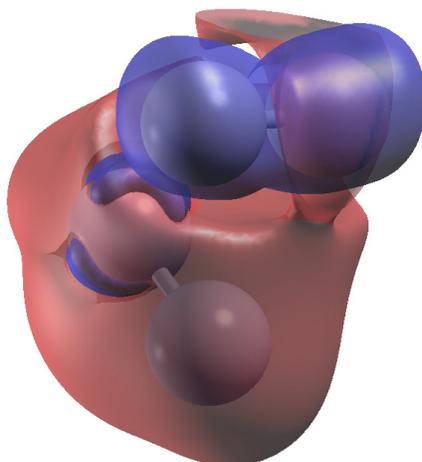


Figura 3.16: Densidad de espín para estructura de 4 átomos para 0 μB /clúster

La Figura 3.16 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 4 átomos para 0 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.005. Se aprecia que la densidad de electrones con espín *up* envuelve al clúster inferior, el cual trata de envolver al clúster superior, el cual cuenta con una gran concentración densidad de electrones con espín *down*, sin embargo el clúster superior rechaza el participar con los clústeres inferiores, inestabilizando el sistema. Cada clúster tiene una pequeña participación de densidad de electrónica de espín opuesto de su componente espín mayoritario. Esta pequeña componente de espín *up* en el clúster superior es la que llega a unirse como una especie de enlace de van der Waals.

3.4.3.2 Geometría final: Tetraedro

Geometría Inicial: Tetraedro, magnetización total: $32 \mu\text{B}/\text{clúster}$

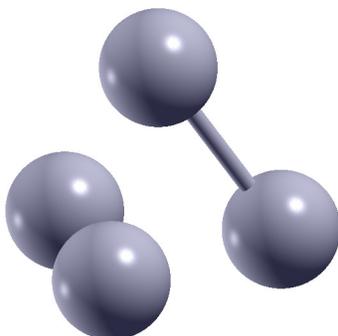


Figura 3.17: Clúster de 4 átomos final para $32 \mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura 3.17 muestra algo similar al clúster de 4 átomos y magnetización total $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$. En este caso tenemos aparentemente un clúster de 2 átomos y dos átomos libres, lo cual podría concordar con los resultados encontrados mediante las energías de formación. Sin embargo las distancias que existen entre cada átomo adyacente son de 3.3 \AA y los átomos toman las posiciones de los vértices de un tetraedro, lo cual podría indicar la formación de un clúster, por lo que es necesaria más información. La Figura 3.18 muestra un mapa de contorno de densidad con isovalor de 0.02, donde la nube de densidad electrónica se concentra sobre los cuatro átomos de Gd, entrelazándolos. Por lo tanto se forma un clúster de 4 átomos en forma de tetraedro con magnetización $32 \mu\text{B}/\text{clúster}$, esto indica que existe una energía adicional que une a los átomos y que se encuentra relacionada con el término magnético. Este clúster pertenece al grupo puntual T_d .

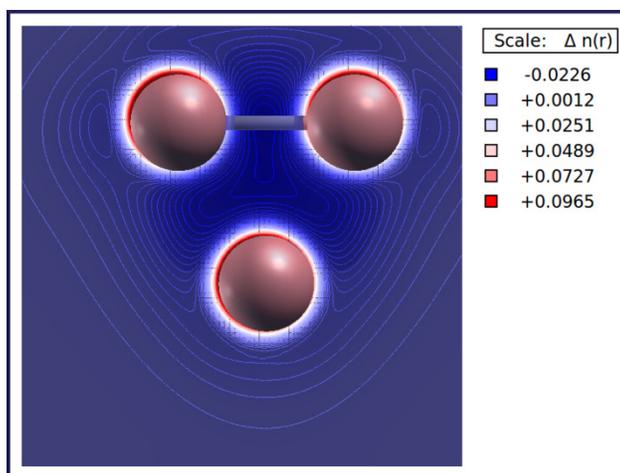


Figura 3.18: Contorno de densidad electrónica del clúster de 4 átomos final para $32 \mu\text{B}/\text{clúster}$

Mapa de densidad de espín

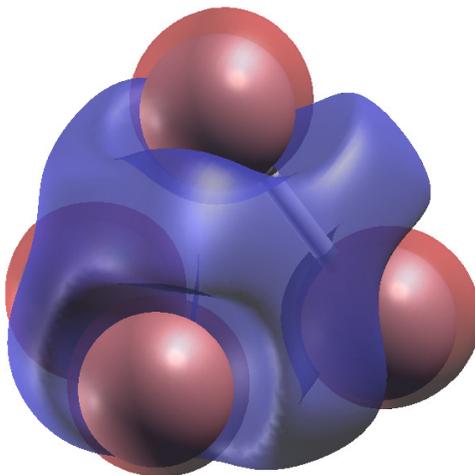


Figura 3.19: Densidad de espín para clúster de 4 átomos para 32 μB /clúster

La Figura 3.19 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 4 átomos para 32 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.01. Se puede observar muy claramente que la nube de electrones con espines *down* se concentra en la parte central de la figura, formando una sola densidad electrónica, indicando que el clúster se encuentra unido fuertemente. Por otro lado, sobre cada átomo se concentra la densidad electrónica de con espines *up* sobre cada átomo de Gd, indicando que se encuentran muy localizados. Todos estos indicios muestran un clúster completamente acoplado. Por lo tanto, para futuros estudios es necesario investigar la componente energética faltante que estabiliza este sistema y probablemente a los demás. Lo que es posible asegurar, es que dicha componente proviene del espín.

Densidad de estados

En la Figura 3.20 se muestran la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en un átomo seleccionado del clúster. En este cúmulo se observa una pequeña perturbación en los estados de los electrones en orbital 5*p*, pero no participa en el momento magnético ni en los enlaces, como se muestra en los estados *down*. Tal como fue previamente expuesto en el mapa de densidades de espín, los electrones *up* no participan en el enlace mientras que los electrones con espines *down* de las capas 6*s* y 5*d* si lo hacen. Adicionalmente, los electrones de las capas 5*d* son los que participan en la reactividad y la conducción electrónica debido a su gran cantidad de estados disponibles (estados *down*). Por otro lado, los estados pertenecientes a los electrones localizados en los orbitales 4*f* pertenecen solamente a electrones con espín *up*. Al estar localizados por debajo de 8 eV del nivel de E_F , concuerda con la información obtenida por medio del mapa de densidades de espín y se observa que el efecto de los electrones en cada orbital 4*f* es aditivo, haciendo altamente magnético al clúster.

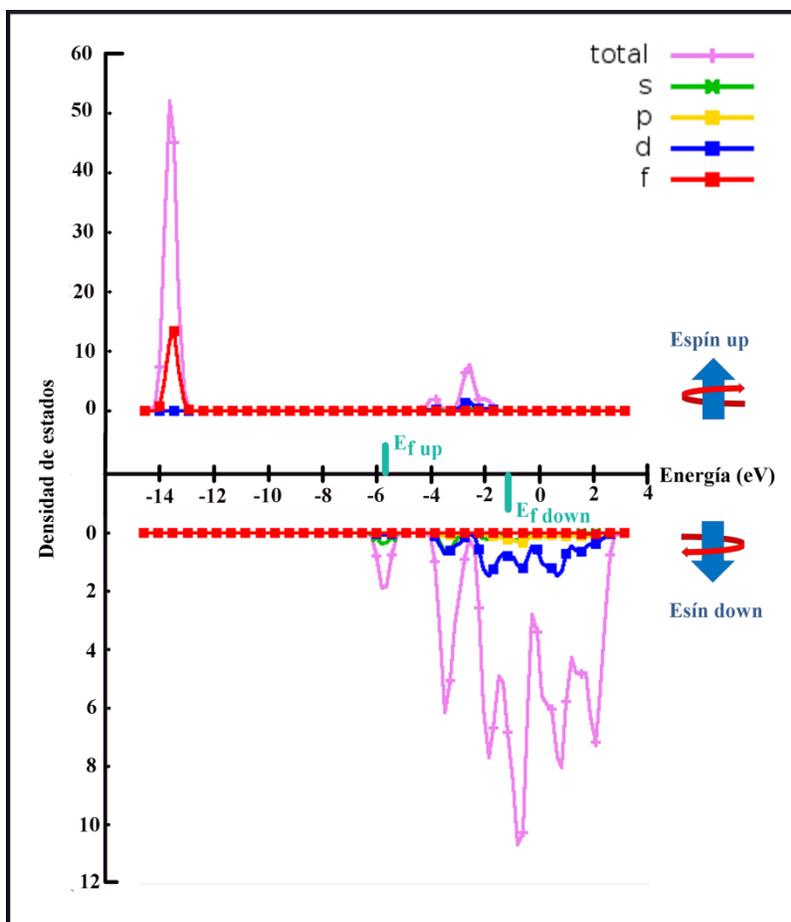


Figura 3.20: Densidad estados para clúster de 4 átomos final para $32 \mu_B/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital *s*, dorado para el *p*, azul para el *d* y rojo para el *f*.

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.6

Tabla 3.6: Niveles energéticos para clúster 4 átomos con magnetización total de $32 \mu_B/\text{clúster}$

Magnetización Total ($\mu_B/\text{clúster}$)	E_f (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
32	-5.7385	-1.094	-13.511	-1.2301	-3.9459	-0.8826	9.5564	0.1990

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

En la Tabla 3.6 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. En este caso para electrones *up* es enorme, casi 100 veces mayor que la presentada con los electrones *down*, lo cual indica la gran localización de la densidad electrónica. Por lo tanto, los electrones *up* es muy poco probable que participen en la reactividad del sistema, mientras que los electrones *down* confirman como los que reaccionarán con el entorno.

3.4.4 Clústeres de cinco átomos

3.4.4.1 Clúster de dos átomos y clúster de tres átomos

Geometría Inicial: Genético 1, magnetización total: 8 μ B/clúster

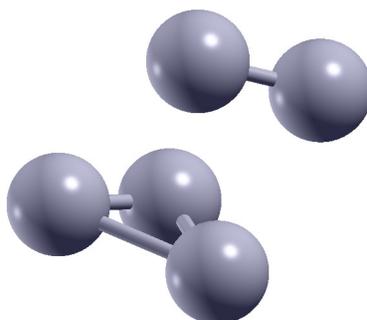


Figura 3.21: Estructura de 5 átomos final para 8 μ B/clúster

La Figura 3.21 muestra al clúster de 5 átomos y magnetización total 8 μ B/clúster, en este caso encontramos que aparentemente el clúster se subdividió en dos, uno de tres y uno de dos. Las distancias interatómicas entre los átomos más cercanos de ambos clústeres son de aproximadamente 3.57 Å, lo que podría indicar que podrían formar un clúster, ya que también la energía de formación del sistema es propicia, por lo que se requiere mayor información. La Figura 3.22 muestra un contorno de densidades electrónicas del clúster de 5 átomos y magnetización total 8 μ B/clúster con un isovalor de 0.02, donde se puede encontrar que la nube electrónica del clúster de 2 átomos no forma parte del sistema de tres átomos ya que sus densidades electrónicas no se encuentran acopladas, aunque el sistema trata de estabilizarse por medio de enlaces de van der Waals.

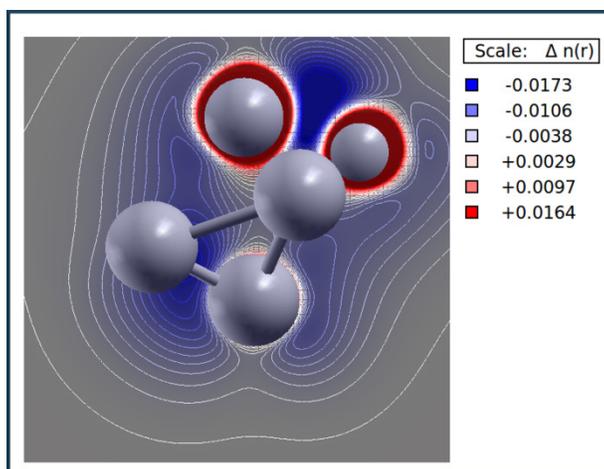


Figura 3.22: Contorno de densidad electrónica de la estructura de 5 átomos final para 8 μB /clúster

Mapa de densidad de espín

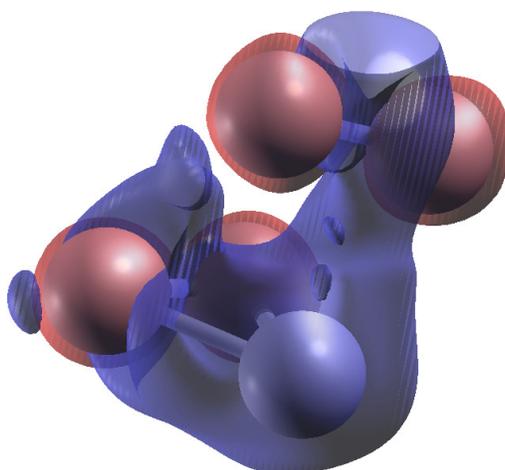


Figura 3.23: Densidad de espín para la estructura de 5 átomos para 8 μB /clúster

La Figura 3.23 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 5 átomos para 8 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín up (rojo) y $down$ (azul) en una superficie con isovalor de 0.01. Como previamente se mencionó, la densidad electrónica con espines $down$ del clúster de tres átomos trata de envolver al clúster de 2 átomos en una especie de interacción de largo alcance tipo van der Waals, ya que no fue posible formar un enlace que estabilizara al sistema sin lograrlo satisfactoriamente. Por lo tanto, para este sistema existe un término en la energía de formación adicional que lo desestabiliza, que probablemente tiene que ver con la baja magnetización total del sistema.

3.4.4.2 Geometría final: Hexaedro

Geometría Inicial: Bipirámide Triangular, magnetización total: 40 μB /clúster

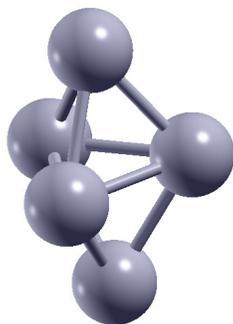


Figura 3.24: Clúster de 5 átomos final para 40 μB /clúster

La Figura 3.24 muestra al clúster de 5 átomos y 40 μB /clúster, para este caso las distancias interatómicas de los átomos vecinos fueron de 3.19 Å, lo cual indica que se acercaron los átomos, compactando el clúster, lo cual indica una mayor atracción entre los átomos y una mayor estabilidad en el sistema, como se puede observar en las energías de formación. Este clúster pertenece al grupo de simetría O_h .

Mapa de densidad de espín

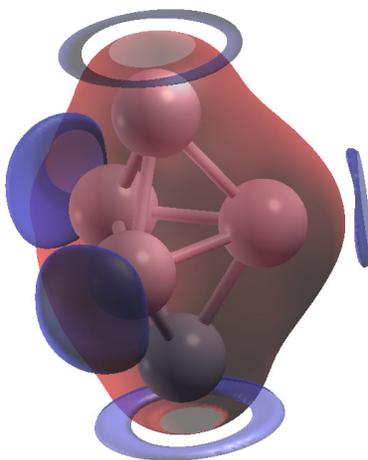


Figura 3.25: Densidad de espín para clúster de 5 átomos para 40 μB /clúster

La Figura 3.25 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 5 átomos para 40 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor 0.0009. La densidad electrónica con espines *up* se encuentra confinada alrededor de los átomos, localizándola. Por otro lado, la densidad electrónica con espines *down*, aunque está localizada en ciertas regiones, apunta hacia el exterior lo cual gran interacción con el entorno.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

Densidad de estados

En la Figura 3.26 se muestra la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales s (verde), p (dorado), d (azul) y f (rojo) en átomo seleccionado del clúster. Nuevamente, en los estados para electrones $down$ de los orbitales $6p$ se observa que participan minoritariamente a los estados disponibles para reactividad y conducción, debido a perturbaciones en el sistema. Los enlaces pertenecen a las capas $6s$ y $5d$ para ambos espines. Por otro lado, los estados disponibles para los electrones en las capas $5d$, en especial para electrones $down$, son los que participan en la reactividad del sistema y la conducción electrónica, lo que concuerda con el mapa de densidades de espín, apreciándolo principalmente en los picos e indican que el sistema es altamente reactivo al medio y es un sistema metálico. Finalmente, los estados de los electrones pertenecientes a las capas $4f$ nuevamente se encuentran muy profundas en energía (alrededor de 10 eV), lo que concuerda con la localización de los electrones con espines up , provocando que el sistema sea altamente magnético.

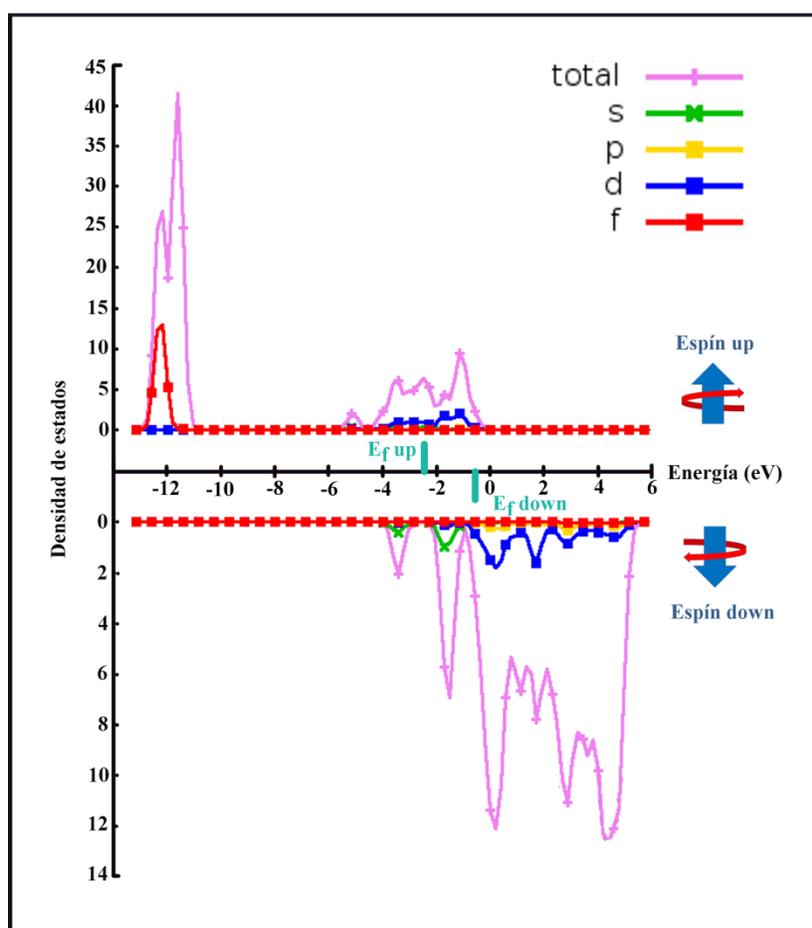


Figura 3.26: Densidad estados para clúster de 5 átomos final para $40 \mu\text{B}/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados up , mientras que en su contraparte se muestran estados $down$. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital s , dorado para el p , azul para el d y rojo para el f .

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.7

Tabla 3.7: Niveles energéticos para clúster 5 átomos con magnetización total de $40 \mu\text{B}/\text{clúster}$

Magnetización Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	E_f (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
40	-2.3191	-0.6984	-2.3432	-1.4172	-2.2794	-0.504	0.0638	0.9132

En la Tabla 3.7 se presentan con claridad los valores de E_f , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. En este caso, la brecha de energías *down* es 14 veces mayor a la *up*, sin embargo el LUMO *down* está casi 5 veces más expuesto que el *up*, y dado que es un sistema metálico reactivo, el orbital LUMO *down* interactuará primero. Con lo cual, se puede seguir afirmando que este sistema es altamente reactivo con el medio.

3.4.5 Clústeres de seis átomos

3.4.5.1 Dos clústeres de tres átomos

Geometría Inicial: Prisma Triangular, magnetización total: $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$

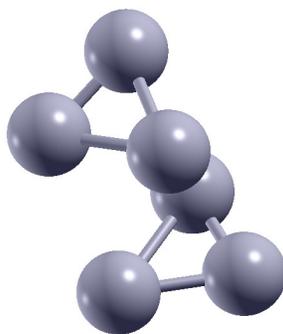


Figura 3.27: Estructura de 6 átomos final para $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura 3.27 muestra a la estructura de 6 átomos y $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$ (como casi todos aquellos con magnetización más baja) se ha separado en 2 clústeres, para este caso, triangulares. La distancia promedio entre los átomos de ambos clústeres es de 3.65 \AA , lo cual se encuentra fuera del rango del enlace, sin embargo hace falta información adicional. En la Figura 3.28 se muestra dos contornos de densidad electrónica con un isovalor de 0.05. Para el plano XZ [Figura 3.28(a)], se puede observar claramente que las densidades electrónicas no se acoplan, sino se repelen. Para el plano YZ [Figura 3.28(b)], se puede observar un nuevo corte en donde tampoco las densidades se acoplan, por lo tanto no es formado algún enlace entre ambos clústeres.

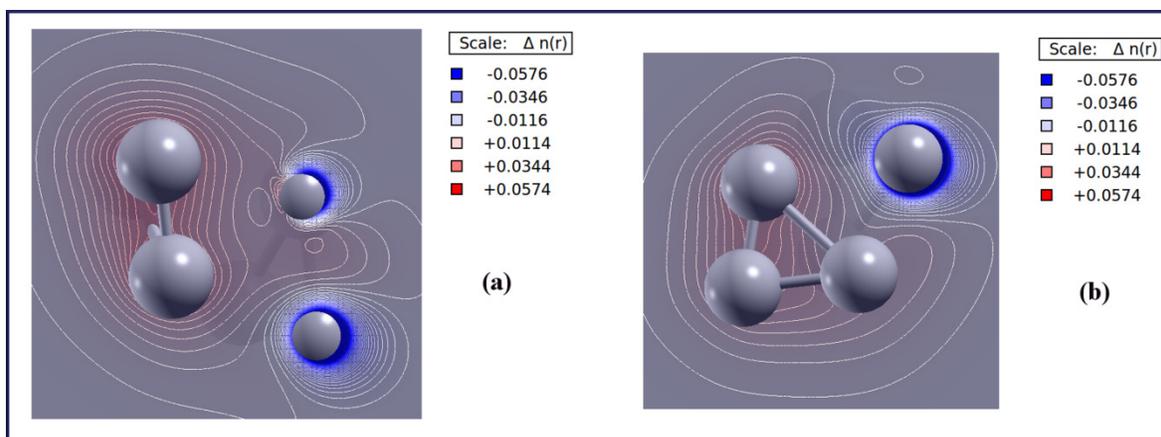


Figura 3.28: Contorno de densidad electrónica de la estructura de 6 átomos final para 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. (a) Plano XZ, (b) plano YZ

Mapa de densidad de espín

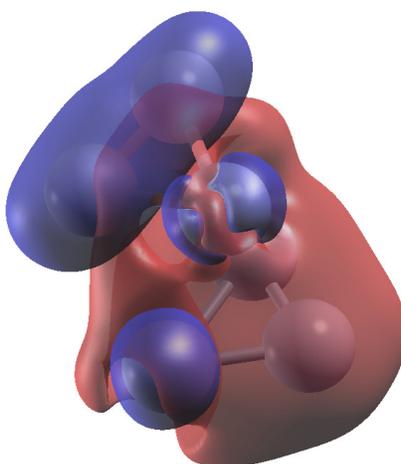


Figura 3.29: Densidad de espín para la estructura de 6 átomos para 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura 3.29 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 6 átomos para 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín up (rojo) y $down$ (azul) en una superficie con isovalor 0.005. Para este caso, la densidad electrónica up rodea en su totalidad al clúster inferior, mientras que una parte de esta densidad up en el clúster superior trata de acoplarse para formar un enlace al deslocalizarse, sin embargo la fuerza de atracción no es lo suficiente para poderlo llegar a formar en su totalidad, por lo que se da una interacción de tipo de van der Waals. Por otro lado, la densidad electrónica $down$ se encuentra localizada en los átomos del clúster superior y sobre un átomo del clúster inferior.

3.4.5.2 Geometría final: Octaedro

Geometría Inicial: Serpiente, magnetización total: 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$

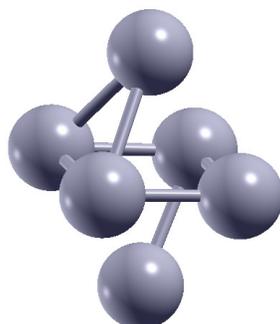


Figura 3.30: Clúster de 6 átomos final para 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$

La Figura muestra al clúster de 6 átomos y 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ que ha formado un solo clúster, sin embargo parece que está abierto dado que las puntas de la figura no alcanzaron a conectarse, sin embargo la distancia entre los átomos en las puntas y la base es de 3.29 Å, que es una distancia lo suficientemente pequeña para que un enlace Gd – Gd se pueda dar, por lo tanto necesitamos más información para poder hablar concretamente de éste. La Figura 3.31 muestra un contorno de densidad electrónica con isovalor 0.005, la densidad electrónica envuelve completamente al clúster y enlaza fuertemente. Por lo tanto el grupo de simetría al que pertenece el clúster es D_{4h} .

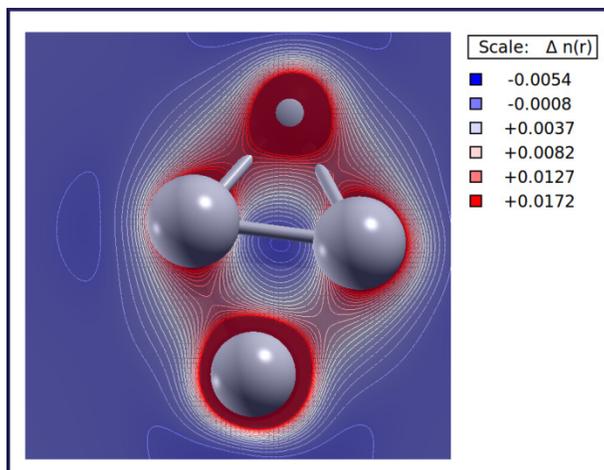


Figura 3.31: Contorno de densidad electrónica del clúster de 6 átomos final para 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$.

Mapa de densidad de espín

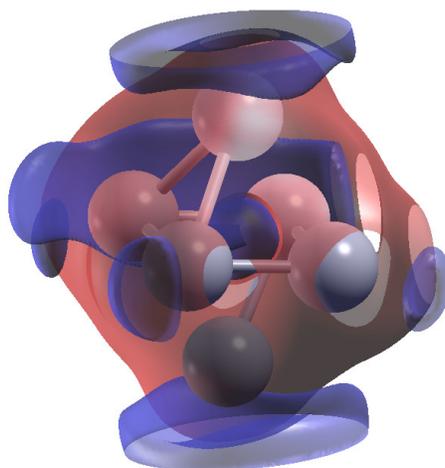


Figura 3.32: Densidad de espín para clúster de 6 átomos para 48 μB /clúster

La Figura 3.32 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 6 átomos para 48 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.0005. Como en otros casos cuya magnetización es alta, la concentración de electrones con espín *up* rodea al clúster encerrándolo y por lo tanto localiza la densidad *up*. Por otro lado, la densidad electrónica *down* se encuentra un poco en el centro del clúster formando parte de los enlaces, mientras que la otra se encuentra fuera de la estructura, lo que indica que son zonas con las que el exterior podría reaccionar fácilmente.

Densidad de estados

En la Figura 3.33 se muestra la densidad de estado total (negro) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) de un átomo seleccionado del clúster. En la densidad de estados *down* perteneciente a los electrones de la capa *6p*, se muestra como perturbaciones en el sistema, por lo tanto los estados no corresponden a los enlaces, la reactividad ni la conducción electrónica. Las capas *6s* y *5d* son las que forman los enlaces con los átomos de Gd y los electrones pertenecientes a las capas *5d* tienen una gran cantidad de estados disponibles, sobre todo los pertenecientes a electrones con espín *down* lo que se puede observar claramente en la Figura 3.33. Esto implica que la conducción electrónica así como la reactividad dependerán de los estados disponibles en la capa *5d*. Como consecuencia, los clústeres son metálicos debido a los estados disponibles por encima del nivel de E_F para electrones con espín *down*. Por otro lado, los estados de los electrones pertenecientes a las capas *4f* se encuentran localizados con espín *up*, nuevamente a 10 eV por debajo de la E_F . Asimismo, se aprecia el efecto de la superposición de los estados de las capas *4f*, lo cual genera una alta densidad de estados ocupados internos que generan el gran magnetismo del sistema.

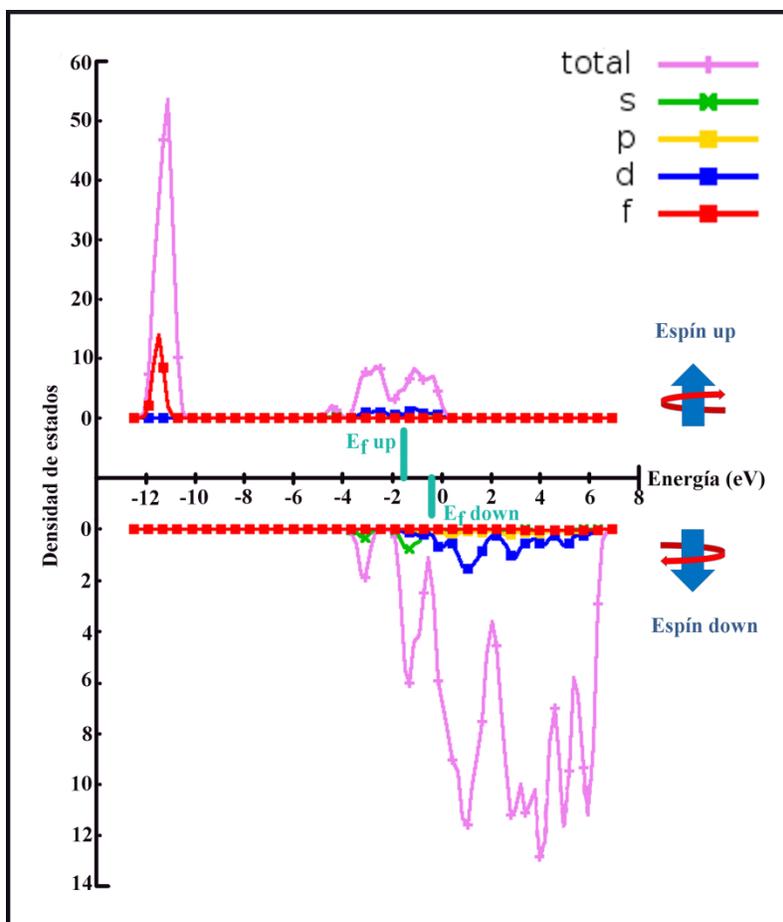


Figura 3.33: Densidad estados para clúster de 6 átomos final para $48 \mu_B/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital *s*, dorado para el *p*, azul para el *d* y rojo para el *f*.

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.8

Tabla 3.8: Niveles energéticos para clúster 6 átomos con magnetización total de $48 \mu_B/\text{clúster}$

Magnetización Total ($\mu_B/\text{clúster}$)	E_F (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
48	-1.722	-0.3562	-1.7642	-0.8681	-1.6939	-0.172	0.0703	0.6961

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

En la Tabla 3.8 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. Nuevamente, la diferencia entre la brecha de energías *down* es 10 veces más grande que la perteneciente a *up*, sin embargo el nivel LUMO *down* se encuentra en una posición 10 veces más reactiva, por lo que el sistema reaccionará por medio de los orbitales LUMO *down*.

3.4.6 Clústeres de siete átomos

3.4.6.1 Geometría final: Decaedro distorsionado

Geometría Inicial: Bipirámide Pentagonal, magnetización total: 8 μ B/clúster

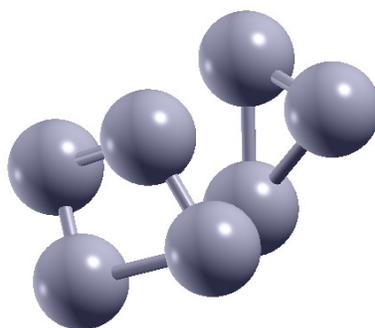


Figura 3.34: Clúster de 7 átomos final para 8 μ B/clúster

La Figura 3.34 muestra al clúster de 7 átomos y 8 μ B/clúster, como ha pasado en casi todos los casos donde la magnetización es baja, el clúster se subdividió en dos, uno de 3 y otro de 4 lo que significa que es un sistema inestable, sin embargo existe una distancia muy corta (3.59 Å) entre uno de los átomos del clúster de 4 con el de 3, por lo que se requiere información adicional. La Figura 3.35 muestra un contorno de densidad electrónica con isovalor de 0.3, en el cual se puede apreciar que se forma un enlace entre los átomos previamente mencionados, ya que comparten la nube electrónica fuertemente. La simetría puntual de este clúster es del tipo C_1 .

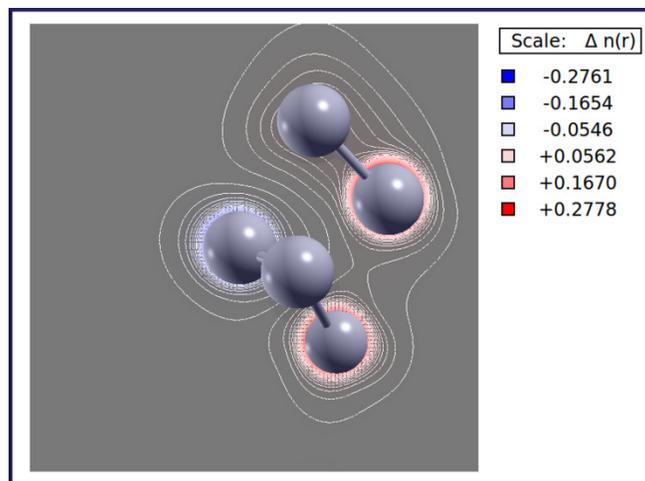


Figura 3.35: Contorno de densidad electrónica del clúster de 7 átomos final para 8 μ B/clúster.

Mapa de densidad de espín

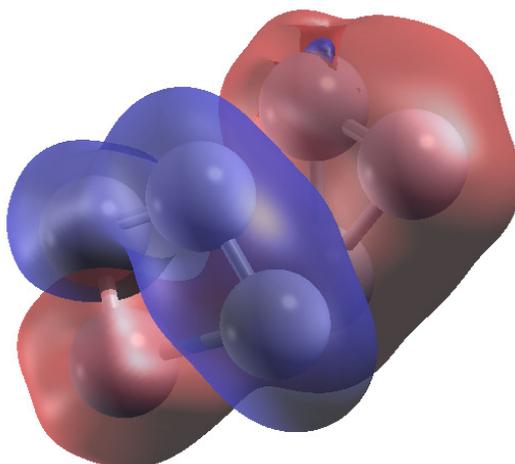


Figura 3.36: Densidad de espín para clúster de 7 átomos para 8 μB /clúster

La Figura 3.36 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 7 átomos para 8 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.005. Como fue mostrado en el contorno de densidad electrónica, los clústeres están unidos por medio de la densidad electrónica de espines *up*, lo cual crea un clúster semi-estable. Por otro lado la densidad electrónica de espines *down* se encuentra casi en su totalidad sobre los átomos del clúster de 4 átomos, lo que indica que es una zona muy localizada. Por lo tanto para comprender este clúster con más certeza es necesario analizar las densidades de estado ya que nos brindará información más concreta.

Densidad de estados

En las Figura 3.37 se muestra la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en un átomo seleccionado del clúster. En este caso, los estados pertenecientes a los orbitales *6p* participan como una pequeña perturbación en el sistema. Mientras tanto, los estados pertenecientes a los orbitales *6s* y *5d* son nuevamente los encargados de enlazar la mayor parte los átomos, sin embargo varias diferencias son visibles en este clúster. En una primera inspección, los estados pertenecientes a los electrones *4f* son localizados de una manera diferente, debido a la orientación geométrica que presenta el sistema. Son fácilmente apreciables los dos picos profundos correspondientes a estos electrones para ambas orientaciones, lo cual corresponde a lo encontrado para un sistema estable con polarización contraria (como el mostrado en la Figura 3.3), sin embargo un tercer pico aparece en la orientación *up*.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

Aproximadamente a 7 eV de la energía de Fermi algunos estados deslocalizados pertenecientes a los electrones $4f$ up se reúnen mucho más cerca de la energía de Fermi que en los demás densidades de estado, esto provoca que algunos puedan alcanzar la energía de Fermi, lo cual significa que ahora los estados $4f$ up pueden reaccionar con el medio. Esto es debido al reacomodo de la estructura electrónica del sistema.

Por otro lado al observar a los estados que corresponden a los electrones $6s$ y $5d$, es fácilmente perceptible que conservan las mismas características que en el resto de los resultados, la mayor parte de la conducción electrónica es debida a estos estados pero en este caso para ambas configuraciones (up y $down$).

Estos resultados demuestran que este cúmulo es un sistema *metaestable*, capaz de generar otros clústeres más grandes e inclusive de la pauta a nuevas aplicaciones tecnológicas. Para comprender mejor este sistema hacen falta más análisis para localizar el sistema excitado. El estado base si pudo ser localizado, por lo que se mostrará en la siguiente sección.

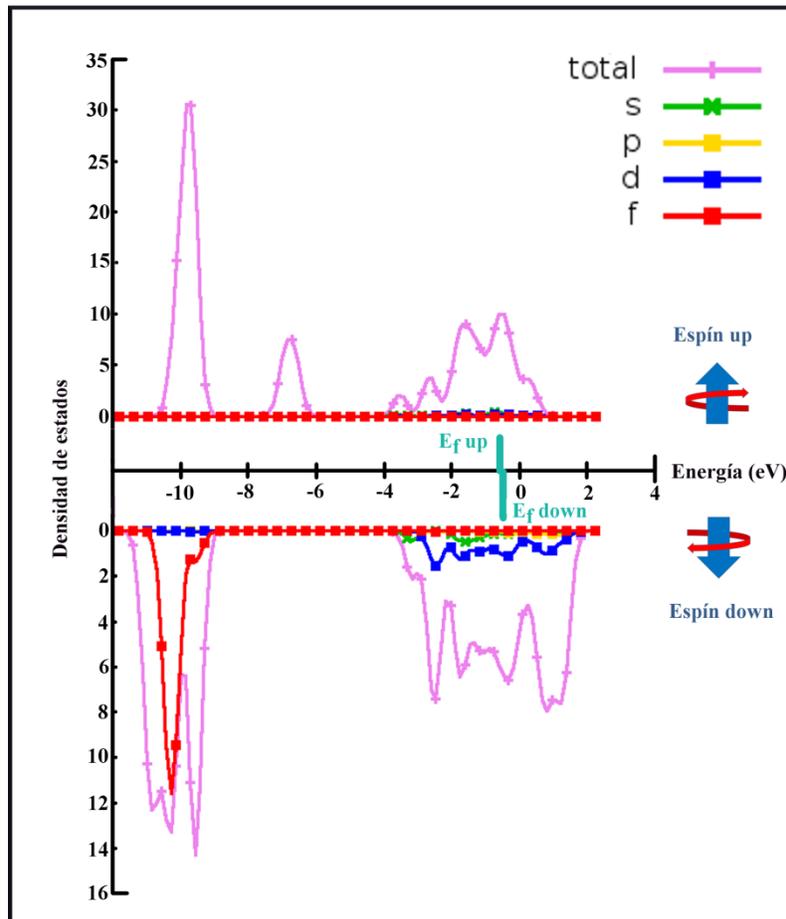


Figura 3.37: Densidad estados para clúster de 7 átomos final para $8 \mu\text{B}/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados up , mientras que en su contraparte se muestran estados $down$. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital s , dorado para el p , azul para el d y rojo para el f .

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

De los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.9

Tabla 3.9: Niveles energéticos para clúster 7 átomos con magnetización total de 8 μ_B /clúster

Magnetización Total (μ_B /clúster)	E_F (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
8	-0.7794	-0.6859	-1.236	-0.8017	-0.5956	-0.5708	0.6404	0.2309

En la Tabla 3.9 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. Para este caso, los niveles LUMO para electrones con espín *up* y *down* es prácticamente el mismo, ya que son solamente separados por 0.2 eV, sin embargo la brecha H – L es tres veces más grande para electrones up. Sin embargo, dado lo pequeñas que son las cantidades, ambos electrones reaccionarán casi al mismo tiempo, lo que indica que el clúster es un sistema inestable que buscará la manera de llegar a un punto de menor energía. Toda esta información lleva a corroborar la *metaestabilidad* del sistema.

3.4.6.2 Geometría final: Decaedro

Geometría Inicial: Bpirámide Pentagonal, magnetización total: 56 μ_B /clúster

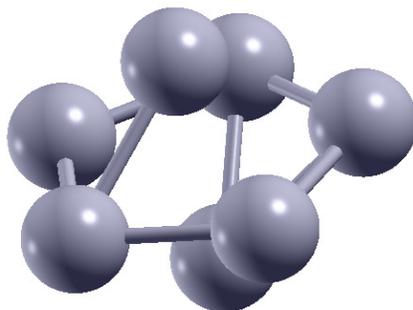


Figura 3.38: Clúster de 7 átomos final para 56 μ_B /clúster

En la Figura 3.38 muestra al clúster de 7 átomos y 56 μ_B /clúster, donde aparentemente forma un clúster en forma de bpirámide pentagonal, sin embargo existen algunos enlaces que aparentemente no existen, aunque las distancias entre todos los átomos de la base pentagonal son de 3.16 Å y las distancias de cada uno de los átomos de la base a los átomos en las puntas son de 3.26 Å, todas éstas son adecuadas para formar un clúster fuertemente enlazado, sin embargo hace falta información. La Figura 3.39 muestra un contorno de densidad electrónica para este clúster, con un isovalor de 0.002. Se puede observar claramente en el plano XY como se forman los

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

enlaces en la base [Figura 3.39(a)], estos se encuentran fuertemente entrelazados, mientras que en el plano YZ se puede observar un comportamiento similar de los átomos en la base con los átomos en las puntas de la bipirámide [Figura 3.39(b)], lo cual indica que todos los átomos en el clúster se encuentran entrelazados. El clúster pertenece al grupo de simetría D_{5h} . Este sistema corresponde al sistema base de 7 átomos, por lo tanto se encuentra intrínsecamente relacionado con el decaedro distorsionado.

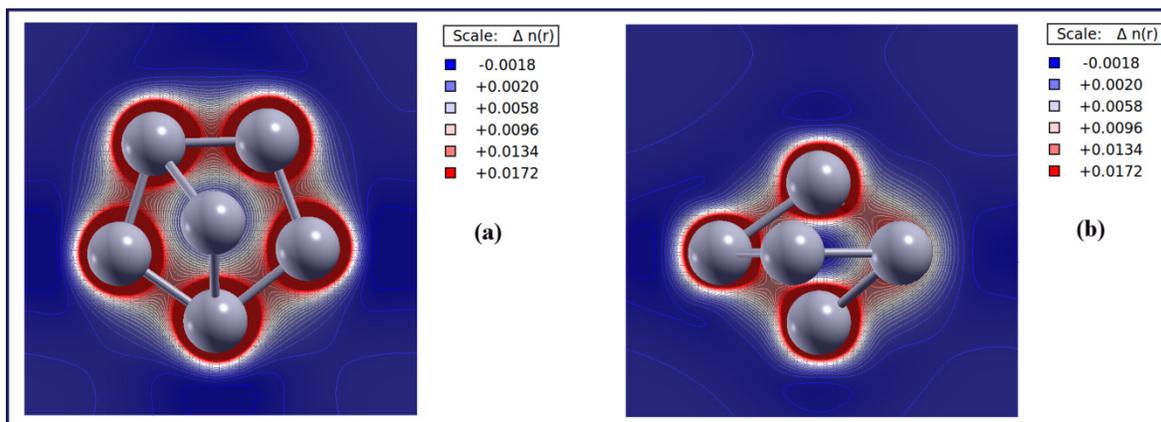


Figura 3.39: Contorno de densidad electrónica del clúster de 7 átomos final para 56 μB /clúster.
(a) Plano XY, (b) plano YZ

Mapa de densidad de espín

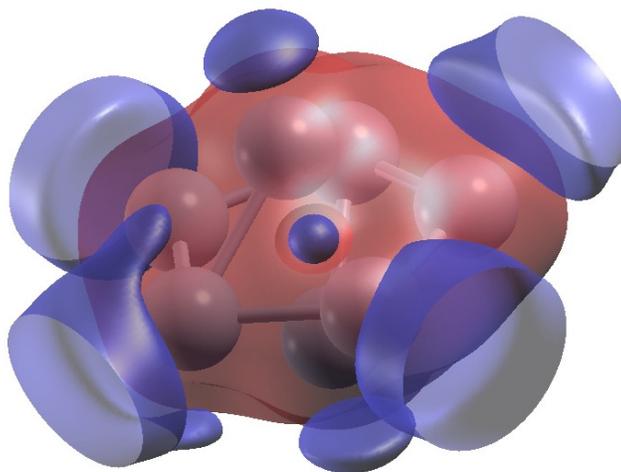


Figura 3.40: Densidad de espín para clúster de 7 átomos para 56 μB /clúster

La Figura 3.40 muestra un mapeo de la densidad de espín para el clúster de 7 átomos para 56 μB /clúster exponiendo la concentración de densidades de electrones con espín *up* (rojo) y *down* (azul) en una superficie con isovalor de 0.001. Como es posible apreciar, la densidad de electrones con espín *up* rodea al clúster uniendo los átomos de Gd fuertemente y localizando la componente

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

del espín *up*. Por otro lado, la densidad electrónica con espín *down* se encuentra dispersa en varias partes del clúster, una parte se encuentra justamente en la parte central del clúster, lo que indica que hay una componente del espín *down* localizada, por lo tanto participa en el enlace, mientras que el resto de la densidad con espín *down* se encuentra apuntando hacia afuera del clúster, lo que indica que por estas zonas el clúster reaccionará con el medio ambiente y será un sistema altamente reactivo.

Densidad de estados

En la Figura 3.41 se muestra la densidad de estado total (morado) y densidades de estado parciales para los orbitales *s* (verde), *p* (dorado), *d* (azul) y *f* (rojo) en un átomo seleccionado del clúster. En este caso, volvemos a encontrar que los estados pertenecientes a los orbitales *6p* no participan en el enlace, reactividad ni conducción electrónica, apareciendo como una perturbación en el sistema. La densidad de estados perteneciente a los orbitales *6s* y *5d up* y *down* muestra la formación de los enlaces en el clúster, además, la perteneciente a *5d* muestra estados disponibles *up* y *down*, sobre todo *down*, arriba el nivel de E_F lo que indica que es un clúster metálico, con alta reactividad y muy buena conducción electrónica. Por otro lado, se muestra un solo pico en la densidad de estados total que pertenece a los estados de los electrones pertenecientes a los orbitales *4f*. Este pico de densidad al estar localizado 9 eV por debajo de la E_F indica que no participan en los enlaces, en la reactividad, ni conductividad, pero si se ve reflejado en un alto momento magnético, ya que participan todos los electrones *up 4f* en conjunto.

Comparándolo con el cúmulo de 7 átomos y $8 \mu_B$ /clúster, se puede decir que ambos son el mismo sistema con una diferencia, al primero se le brindó la energía necesaria para que sus átomos se acomodaran, llegando al sistema *metaestable*. Mientras que el segundo es el sistema *base*, del cual se puede partir para llegar al primero. Esto puede servir como base para diseñar materiales nanoestructurados y magnéticos que pueden ser modificados mediante la aplicación de energía.

Adicionalmente, de los resultados numéricos de las densidades de estados es posible localizar diferentes niveles energéticos interesantes, estos son presentados en la Tabla 3.10

Tabla 3.10: Niveles energéticos para clúster 7 átomos con magnetización total de $56 \mu_B$ /clúster

Magnetización Total (μ_B /clúster)	E_F (eV)		HOMO (eV)		LUMO (eV)		Brecha H – L (eV)	
	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>	<i>Up</i>	<i>Down</i>
56	-1.7477	-0.2289	-1.956	-0.3436	-1.4042	-0.1218	0.5518	0.2218

En la Tabla 3.10 se presentan con claridad los valores de E_F , así como los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, permitiendo identificar una brecha de energía entre ambos orbitales, que nos da una idea más clara sobre la reactividad del clúster. Para este caso, la brecha de energía de los orbitales H – L para los electrones *down* es menor que para los *up*, además los electrones

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

down están muy expuestos, indicando que por medio de éstos el clúster reaccionará con el medio. Además, al ser la brecha de energía tan pequeña, provocará que sea un clúster altamente reactivo.

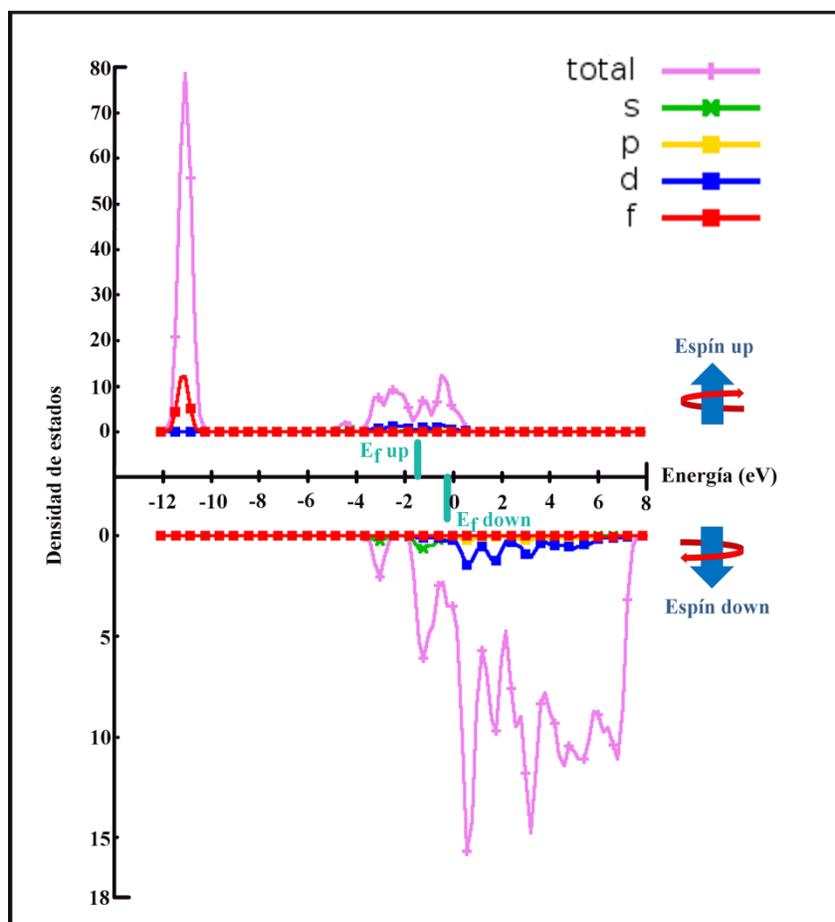


Figura 3.41: Densidad estados para clúster de 7 átomos final para $56 \mu\text{B}/\text{clúster}$. En la parte superior se observan los estados correspondientes a los estados *up*, mientras que en su contraparte se muestran estados *down*. La línea morada corresponde a la densidad de estados total (DOS), mientras que los demás colores son usados para representar los estados más externos de un átomo seleccionado (PDOS): verde para el orbital *s*, dorado para el *p*, azul para el *d* y rojo para el *f*.

3.4.7 Contribuciones encontradas

Como se había expuesto en la sección 3.3, además de hallar resultados similares a otros trabajos en cúmulos de 2 – 4 átomos, se encontró como cambian los cuando la magnetización se encuentra localizada gracias a los estados de los orbitales $4f$, lo cual fue extendido a cúmulos de 5 – 7 átomos. Se muestra también la disposición de los electrones en las regiones correspondientes, lo que ayuda a comprender el porqué de las distribuciones de carga del sistema. Adicionalmente, fue posible identificar que para los estados basales (aquellos que tienen la máxima magnetización por clúster) los electrones $4f$ tienden a orientarse con espín *up*, mientras que los electrones $6s$ y $5d$ se

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

orientan con espín *down*, lo que indica una clara separación entre ambas disposiciones. Esto sustenta la idea que los electrones *4f* no pueden participar en los enlaces químicos ni en la reactividad del sistema, pero si concentran las características magnéticas.

Una de las primeras definiciones sobre las propiedades de los cúmulos que podemos encontrar es que los electrones *4f* son los que localizan las propiedades magnéticas del sistema, al orientarse naturalmente, lo cual se observa en cada sistema con alta simetría. Esto está intrínsecamente relacionado con las densidades de espín que se observan como resultado de la optimización. Lo cual, podrá servir como base para aplicaciones magnéticas de los clústeres y nanopartículas de lantánidos con apantallamiento de electrones *4f*.

Adicionalmente, se localizaron dos cúmulos *metaestables*. El Primero corresponde al sistema de 2 átomos y 0 μB /clúster, y el segundo, al sistema de 7 átomos y 8 μB /clúster. En ambos casos, se observa que cada uno procede del estado base correspondiente. En el caso de 2 átomos, la diferencia energética entre ambos sistemas es de 14.21 eV, lo cual indica que la adición de energía puede provocar el cambio necesario para que se dé la transición. Al comparar las densidades de estado de los dos cúmulos de 2 átomos, se encuentra que en el caso de 0 μB /clúster la densidad de estados *up* y *down* se encuentra opuesta, lo que corresponde con la densidad de espín del sistema. Como se había mostrado anteriormente, el cúmulo *metaestable* de 7 átomos provoca que los estados *4f* desciendan en energía, haciendo que inclusive se aproximen lo suficiente a la energía de Fermi para reaccionar con el entorno, lo cual no se observa en condiciones normales. Esta disposición puede tener repercusiones tecnológicas, ya que se podrían diseñar láseres en base a nanopartículas de gadolinio si fuera posible encontrar el estado excitado de estos clústeres y verificar que dicho comportamiento también se dé en las nanopartículas. Otra posible aplicación sería en materiales que cambian de comportamiento electrónico (metal a semiconductor, metal a aislante, y otras combinaciones), para lo cual se necesitarían hacer más estudios relacionados con los cúmulos de Gd.

La segunda aportación a la definición de propiedades son los sistemas *metaestables*. Esta clase de cúmulos indican que son altamente reactivos, por lo tanto su disposición y la estructura electrónica puede cambiar al brindar o retirar energía. Asimismo, son la base para la generación de cúmulos mayores y al mismo tiempo brindan la idea de aplicaciones donde el cambio de estructura electrónica sea necesario (ejemplo transición metal – semiconductor).

Finalmente, las simulaciones fueron de vital importancia para responder las tres preguntas iniciales:

Los clústeres de Gd pudieron ser simulados mediante DFT con un funcional tipo LDA+U con pseudopotenciales tipo Troullier–Martins. Al compagnarlos con resultados publicados, se encontraron que son compatibles e inclusive, complementan la información previamente expuesta. Por otro lado, las propiedades estructurales y electrónicas se pueden entender mediante la optimización de los cúmulos. Se observó que las geometrías que toman los sistemas estables son altamente simétricas y tienden a ser tridimensionales. Por otro lado, las densidades

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

de espín brindaron una idea de cómo se distribuye la carga electrónica en el sistema y al mismo tiempo muestran la concentración de espines *up* y *down*, los cuales serán responsables de las propiedades eléctricas, magnéticas y espectroscópicas. A continuación, las densidades de estado muestran primeramente que los cúmulos son sistemas metálicos, cuyos electrones *4f* se encuentran localizados muy por debajo de la energía de Fermi, por lo tanto no participarán en el enlace químico y también serán los responsables del comportamiento magnético del sistema. Sin embargo, se localizó un estado *metaestable* que rompe con las anteriores características. En este caso, los estados de los electrones *4f* son deslocalizados e inclusive tienen la posibilidad de interactuar con los electrones en orbitales *6s* y *5d*, lo cual abre nuevas posibilidades a inspeccionar sobre estos cúmulos.

3.5 Nanopartículas

En la siguiente parte se realizó una síntesis de nanopartículas elegidas de Gd, lo cual se pretendió observar la compatibilidad entre las simulaciones y el experimento. De tal suerte que la teoría pudiera predecir el comportamiento de las partículas lo más acertadamente. Sin embargo, cabe mencionar que el clúster más grande realizado fue de 7 átomos, mientras que la nanopartícula más pequeña que se encontró tiene un diámetro de 2 nm, lo cual supera por mucho las proporciones de lo previamente simulado, mas es posible hablar de ciertos símiles que permitan la comprensión de los efectos que presentan las nanopartículas.

En esta parte nuevamente se desarrollarán las 3 preguntas principales, tratando de encontrar un símil entre lo encontrado por las simulaciones y el trabajo experimental. Para lo cual, en este trabajo se retomó parte del estudio realizado en licenciatura,^[54] donde se experimentó con un espectro de condiciones para obtener diferentes nanopartículas. De las cuales se seleccionaron las más pequeñas con la distribución de tamaño con la tendencia más normal posible. Después se corroboró que las nanopartículas tuvieran con las características estructurales deseadas, para después ser estudiadas magnéticamente. Al mismo tiempo, se compararon los resultados experimentales con los teóricos para localizar correlación entre ambos.

3.5.1 Síntesis por Biorreducción

3.5.1.1 Preparación de planta para biorreducción

Se toman 200 g de alfalfa, se lava con jabón líquido para quitar las partículas de tierra o residuos y se pica finamente. A continuación, se somete a un proceso de secado en un horno o mufla a 80°C por un periodo de 5 a 7 días, colocada sobre una charola de aluminio hasta obtener peso constante. Una vez seca se lava con solución de HCl a 0.01 N durante 10 minutos para neutralizar microorganismos que potencialmente puedan dañar las muestras. Se filtra para quitar el ácido, se lava con agua abundante y corriente hasta que el residuo presente tenga un pH que se encuentre entre 6.5 y 7.5. Finalmente, se pone a secar en la mufla durante 7 días hasta tener un peso constante y una vez seca se muele en mortero tan fino como sea posible, ésta se guarda en un frasco estéril para evitar contaminación y se almacena en un lugar fresco sin humedad. Esta planta podrá ser empleada durante el proceso de biorreducción.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

3.5.1.2 Preparación de nanopartículas:

El proceso a continuación descrito se puede observar claramente en la Figura 2.4. Una vez que se tiene el agente biológico para biorreducir [Figura 3.42(a)], se procede a preparar una muestra de nanopartículas. Se prepara una solución con un compuesto del lantánido en cuestión, en este caso se empleará $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en una concentración molar de 3×10^{-4} mol y 3×10^{-3} mol, por lo tanto para obtenerla en 1 litro de agua destilada, con la sal de Gd y conociendo su peso molar que es de 451.36 g/mol, se realizó el siguiente cálculo para obtener la cantidad de la sal que sería utilizada para la solución:

$$(3 \times 10^{-4} \text{ mol/l})(451.36 \text{ g/mol}) = 0.0135408 \text{ g/l}$$

$$(3 \times 10^{-3} \text{ mol/l})(451.36 \text{ g/mol}) = 0.135408 \text{ g/l}$$

En 100 ml son requeridos 0.0135408 g/l para 3×10^{-4} mol y 0.135408 g/l para 3×10^{-3} mol.

Gracias a la bibliografía^[54] se sabe que por cada 5 mg de alfalfa se debe de agregar 1 ml de agua destilada [Figura 3.42(b)], para este estudio se emplearán 25 mg y 5 ml de agua para cada muestra realizada, generando una solución de alfalfa y agua destilada. Se coloca la solución en baño ultrasónico durante 15 minutos [Figura 3.42(c)], después se coloca en la centrífuga a 5000 rpm, a temperatura ambiente (19°C) durante 15 minutos [Figura 3.42(d)], durante este proceso se logra separar la alfalfa en sus componentes los cuales serán efectivos para reducir el elemento desde una sal y lo unirá en nanopartículas con valencia “cero”.

A la solución de alfalfa se agrega 1 ml del buffer que modifica el pH, se trabajará con 11 ya que se ha encontrado que para este tipo de material es la mejor condición para obtener la mayor dispersión y mejor tamaño de nanopartículas para las propiedades buscadas^[54] [Figura 3.42(e)]. Con el cambio de pH se provoca la liberación de radicales los cuales afectarán a la sal de tal manera que logren unir el elemento. Después se repite el baño ultrasónico durante 15 minutos y el centrifugado durante otros 15 minutos, una vez terminado dicho proceso se agregan 5 ml de solución del elemento y nuevamente se repite el baño ultrasónico durante 20 minutos y el centrifugado por 20 minutos.

3.5.2 Caracterización estructural

Como se mencionó anteriormente, se realizó por biosíntesis 3 muestras de nanopartículas hechas de Gd, de diferentes tipos de nanopartículas encontradas en mi anterior tesis de licenciatura^[54] fueron seleccionadas las nanopartículas realizadas en un medio pH 11. La primera muestra es justo como se realizó en el anterior trabajo (pH 11 concentración $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$), la segunda fue una muestra envejecida 6 meses con las mismas características que la primera y la tercera se realizó con una concentración diez veces mayor a la primer muestra (concentración $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$).

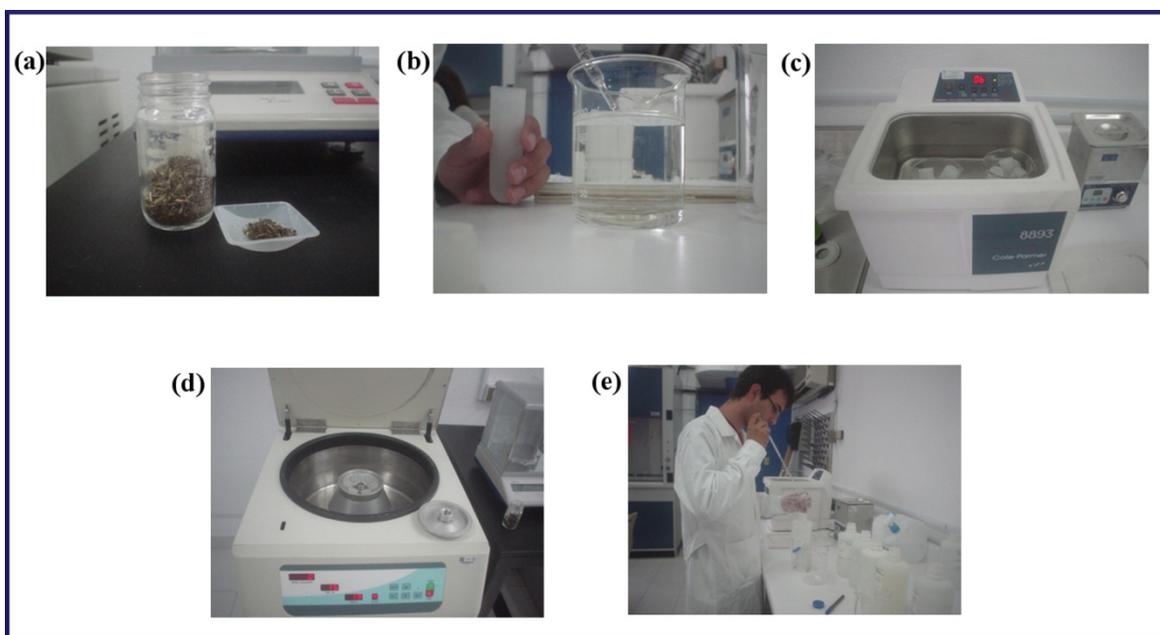


Figura 3.42: Proceso de biorreducción con Alfalfa, (a) alfalfa tratada, (b) adición de agua destilada, (c) uso de ultrasonido, (d) uso de centrifuga, (e) modificación de pH

3.5.2.1 Preparación de muestras en rejillas para microscopio electrónico

A partir de las soluciones, se prepararon muestras para ser vistas en el microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM) al depositar la solución sobre unas pequeñas rejillas de cobre recubiertas de grafito con pequeños poros (TEM Grids 300 mesh lacey carbón, Figura 3.43), de esta manera se permite que las nanopartículas puedan ser sustentadas sobre el grafito y vistas en el microscopio, ya que el carbono no reacciona la mayor parte del tiempo ante las nanopartículas y el haz de electrones que es disparado por el cañón del microscopio. La forma de realizarlo es mediante la colocación de una gota de solución de nanopartículas con un capilar y se les deja secar, después se colocan en unos pequeños tubos de plástico para después ser almacenados, ya que de otra manera las muestras al ser tan pequeñas, se pueden perder o confundir. Con éste método podrán ser caracterizados los resultados a nivel nanométrico y nos permitirá observar la estructura atómica del mismo la cual será observada y explicada en el siguiente capítulo, los parámetros que fueron usados son los que se muestran a continuación: para microscopía TEM se empleó un JEOL JEM200 para observaciones a baja magnificación y para HRTEM un Tecnai 200 TEM con pistola de emisión de campo por medio de FEI con aberración esférica de 1 mm y la información mínima es de 0.15 nm con una resolución máxima de punto a punto de 0.23 nm para imágenes de alta resolución, además las imágenes de HRTEM fueron procesadas usando filtros en el espacio de Fourier.

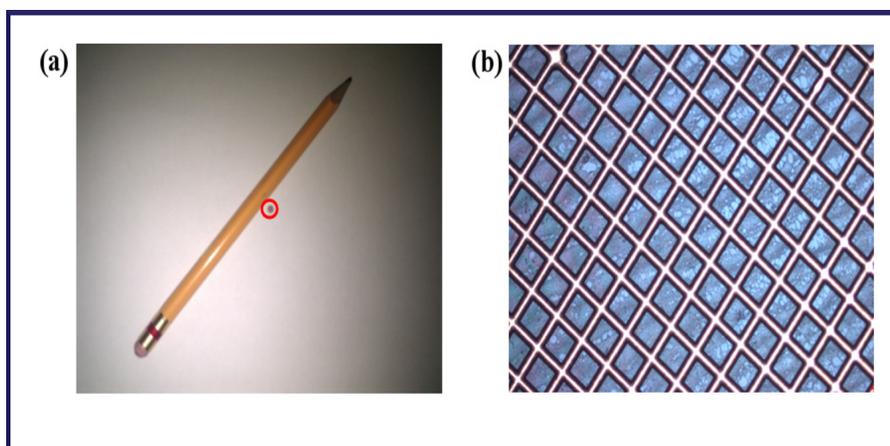


Figura 3.43: (a) Comparación de tamaño de una rejilla con un lápiz, (b) amplificación de la rejilla a 20X

3.5.2.2 Resultados

La Figura 3.44(a) muestra una típica imagen HRTEM de las nanopartículas de Gd, de varias imágenes se seleccionaron algunas nanopartículas para su estudio estructural. La Figura 3.44(b) muestra un ejemplo de una nanopartícula estudiada. A la cual se realizó una transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) para analizar la nanoestructura que podría presentarse. Al analizar estructuralmente varias nanopartículas, se encontró que la mayor parte de éstas parecerían pertenecer al grupo espacial P63/mmc (194) que corresponde a la fase cristalina α -Gd que tiene una estructura tipo HCP, lo cual se puede observar claramente en la Figura 3.44(b). Estructuralmente, concuerda con los resultados encontrados en las simulaciones, ya que las nanopartículas tienden a aglomerarse en la forma más compacta posible, debido a que estas geometrías presentan un mínimo energético. Asimismo, esto es un indicio sobre la estructura magnética de las nanopartículas, es altamente probable que la nanopartícula sea un monodominio magnético, por lo que es necesario analizar el comportamiento colectivo. La Figura 3.44(c) muestra un estudio de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), el cual permite determinar de una forma clara la composición elemental de las partículas. Para este caso, se muestra que las partículas están principalmente formadas de Gd. Por otro lado, gracias a la distribución de tamaño [Fig. 3.44(d)] es posible determinar estadísticamente el tamaño de las partículas. Como se observa en la imagen, las nanopartículas más pequeñas tienen tamaños de 2 nm. Después conforme incrementan su diámetro, incrementan su cantidad, hasta llegar a un pico donde se concentran alrededor del 20% de las partículas con un diámetro entre 4 y 5 nm. Finalmente, la cantidad de nanopartículas desciende hasta alcanzar 7 nm de diámetro, donde prácticamente ya no se observan nanopartículas.

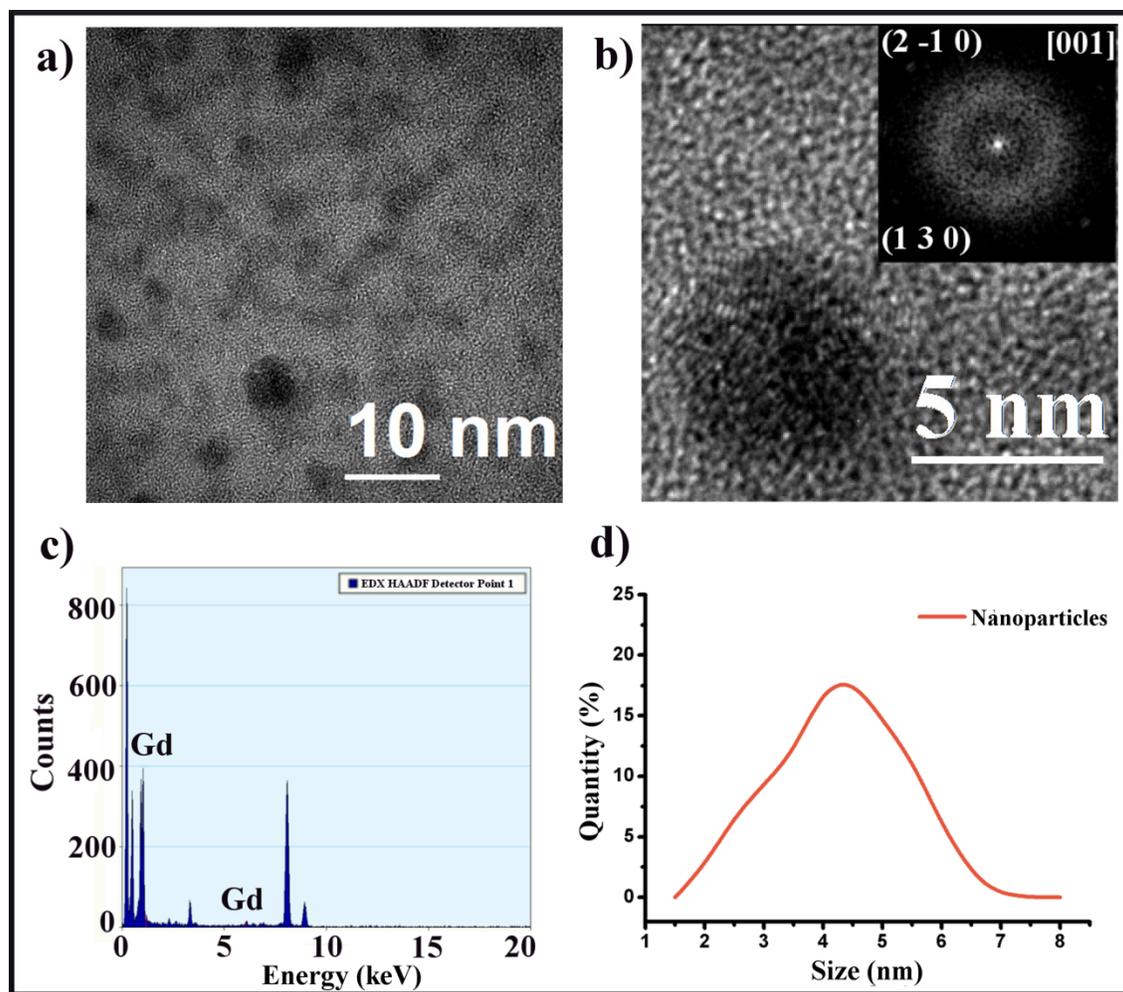


Figura 3.44: Micrografía (a) HRTEM de nanopartículas de Gd en medio pH 11 concentración de 3×10^{-4} mol/l., (b) ampliación de una nanopartícula con estructura cristalina, como recuadro se muestra una FFT de la zona marcada donde los planos cristalinos y el eje de zona fueron marcados, (c) un estudio de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) que muestra la composición química de la muestra, (d) distribución de tamaños de las nanopartículas.

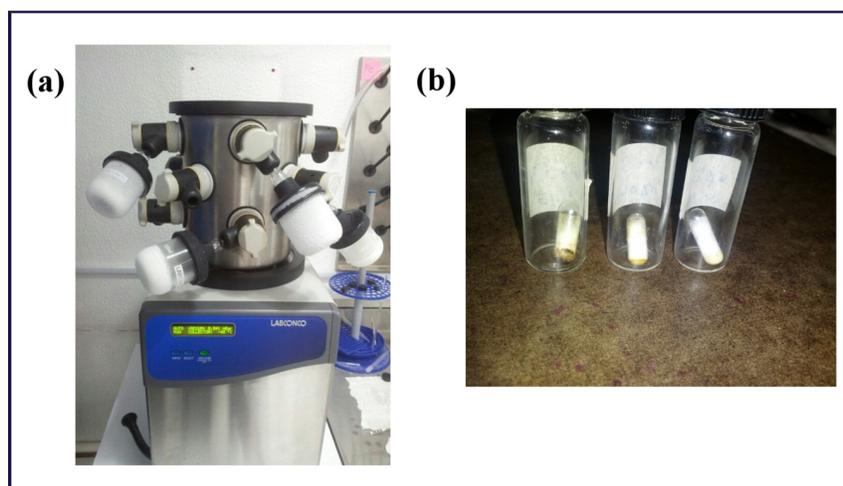


Figura 3.45: (a) Liofilizadora en funcionamiento, (b) muestras en cápsulas

3.5.3 Caracterización magnética

3.5.3.1 Preparación de muestras para caracterización magnética mediante SQUID

Para este caso, la disolución de nanopartículas tuvo que ser secada mediante liofilizadora [Figura 3.45(a)] durante 3 días para remover toda la humedad, con lo cual se obtuvo polvos de las diferentes muestras. Estos polvos fueron colocados dentro de cápsulas de gel y fueron pesadas para conocer su masa. Después, se les colocó un algodón para compactar la muestra y se les selló para ser medidas [Figura 3.45(b)]. El dispositivo usado para medir las propiedades magnéticas fue un magnetómetro de tipo SQUID.

3.5.3.2 Resultados

La primera aproximación a la caracterización magnética fue mediante un estudio de susceptibilidad magnética, con el cual se puede ver el comportamiento colectivo del sistema (mostrado en la Figura 3.46). Al realizarse la síntesis mediante el proceso de biosíntesis, es de esperar encontrar un sistema paramagnético, debido a que en conjunto no tendrá un orden magnético de largo alcance preestablecido ya que las nanopartículas se encuentran dispersas en un medio totalmente diamagnético (alfalfa). Para encontrar si existe una magnetización espontánea, se empleó la ley de Curie – Weiss para corroborar que los resultados de la variación de la susceptibilidad en la región magnética.

La ley de Curie – Weiss ^[127] corresponde al siguiente modelo:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_{C-W}}{C} = \frac{H}{M}$$

Donde, χ es la susceptibilidad magnética, T es la temperatura absoluta de la muestra, θ_{C-W} es la constante de Curie – Weiss o temperatura de Curie, C es la constante de Curie, H es el campo magnético y M es la magnetización del sistema.

La Figura 3.46 presenta la susceptibilidad magnética para cada caso. La Figura 3.46(a) muestra una gráfica del inverso de la susceptibilidad para una concentración de $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (en azul), se puede ajustar dicho resultado mediante la ley de Curie – Weiss obteniendo una línea recta (en rojo), dicho comportamiento pertenece a un sistema paramagnético. Sin embargo al continuar la recta hasta que toque el eje de la temperatura, se encuentra que la constante θ_{C-W} tiene un valor de $-1 \pm 0.5 \text{ K}$. Según referencias, ^[194 – 196] este tipo de comportamiento corresponde a interacciones ferrimagnéticas. Lo que es un indicio que las nanopartículas monodominio interactúan con la biomasa, generando un sistema compuesto que se comporta como un paramagneto.

Por otro lado, la Figura 3.46(b) presenta el inverso de la susceptibilidad de una muestra con una concentración de $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (en azul) y su ajuste con la ley de Curie – Weiss (en rojo), donde nuevamente se encuentra un comportamiento paramagnético. Para este caso, la constante θ_{C-W}

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

tiene un valor de -2.5 K, lo que indica que también tendrá interacciones ferrimagnéticas. Por lo tanto, las nanopartículas y la biomasa en conjunto se comportarán como un paramagneto.

Este comportamiento es posible de anticipar gracias a las simulaciones, ya que en ellas se muestra como los clústeres tenderán a ser monodominios magnéticos (debidos a la localización de los estados de los electrones $4f$), y por lo tanto interactuarán de una forma desordenada con el entorno diamagnético en el que se encuentran suspendidas. Pero, si un campo magnético es aplicado, las nanopartículas tendrán a alinearse como sucede con los dominios en un paramagneto, pero tenderán a tener una magnetización más alta. Eso se mostrará más adelante en los resultados de un ciclo de histéresis.

Por otro lado, la Figura 3.46(c) muestra una gráfica del inverso de la susceptibilidad para una concentración de $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ envejecida durante 6 meses (en azul) y en rojo se muestra el ajuste de la ley de Curie – Weiss. Para este caso la constante θ_{C-W} tiene un valor de -170 K, lo que significa que el sistema tendrá fuertes interacciones antiferromagnéticas. Asimismo, al sacar el absoluto de la constante de Curie – Weiss ($|\theta_{C-W}|$) se localiza la temperatura en que se el sistema se comporta como un sistema paramagnético, para este caso son 170 K. Estos resultados son de vital importancia, ya que indican que las nanopartículas tienen interacciones más fuertes con el medio a medida que el tiempo pasa. Muy probablemente las nanopartículas han formado diferentes estructuras con el medio, indicando un grado de descomposición o inclusive coalescencia entre los componentes del sistema debido a la aglutinación o a la oxidación.

Nuevamente, esto fue posible anticiparlo gracias a las simulaciones, ya que en ellas se mostró que los clústeres de Gd_n ($n= 2 - 7$) tienen muchos estados disponibles capaces de enlazar a otros átomos y compuestos. Pero los electrones de la capa $4f$ se mantendrán concentrados muy por debajo de la energía de Fermi, manteniendo las propiedades magnéticas correspondientes al Gd. Existen pruebas ^[197] que indican el comportamiento del óxido de gadolinio (Gd_2O_3) tiene interacciones ferromagnéticas con una constante $\theta_{C-W} = 55 \text{ K}$ y comportamiento paramagnético. Por lo tanto, el comportamiento observado en la Figura 3.46(c) tiene que ver con las interacciones con la biomasa.

Una vez identificado el comportamiento magnético de las muestras, fue necesario hacer un estudio de histéresis. Con dicho estudio, se observó el comportamiento colectivo de las nanopartículas junto con las interacciones que estas tienen con la biomasa. Para este caso se usaron nanopartículas de una concentración $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, con un peso total de la muestra de 3.3 mg, medidas en un dispositivo SQUID a una temperatura de 2 K y con un campo máximo de 5 T.

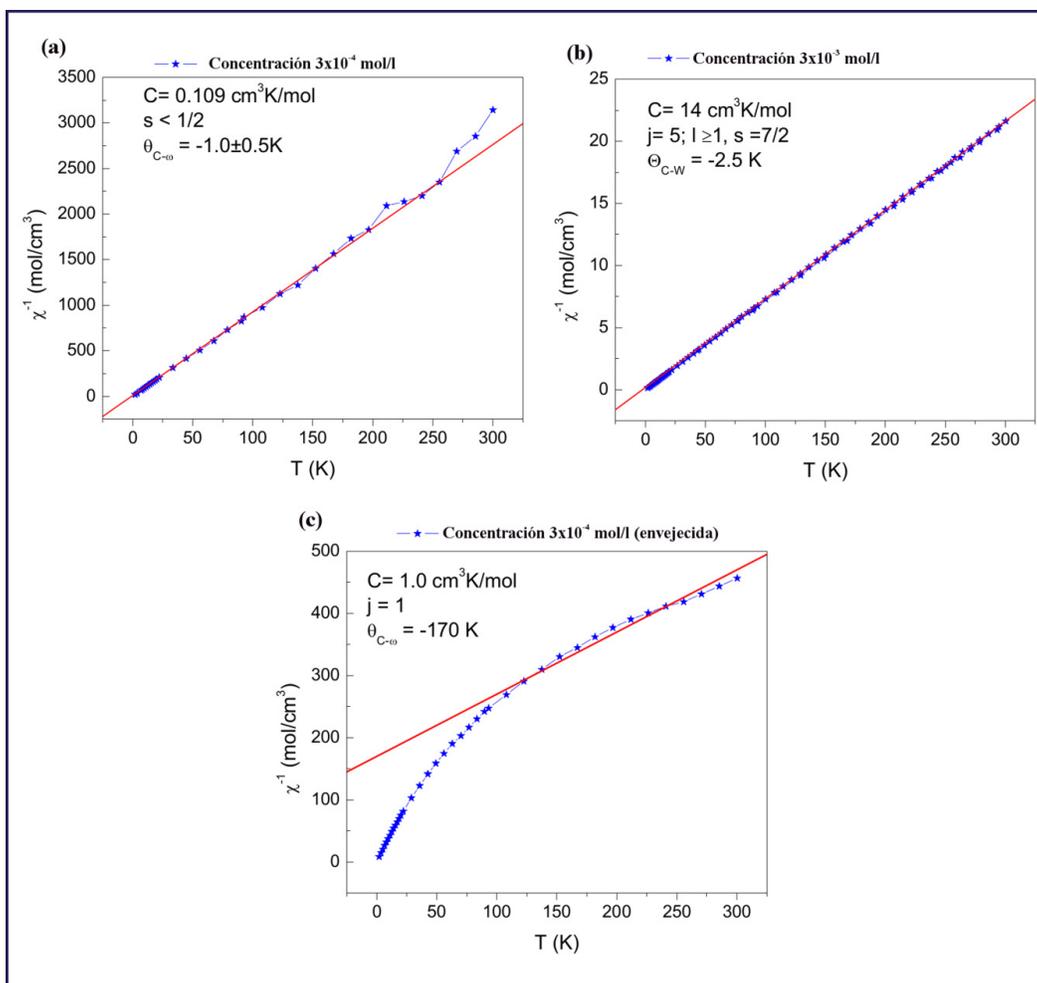


Figura 3.46: (a) análisis de susceptibilidad magnética para nanopartículas con concentración 3×10^{-4} mol/l, (b) análisis de susceptibilidad magnética para nanopartículas con concentración 3×10^{-3} mol/l, (c) análisis de susceptibilidad magnética para nanopartículas con concentración 3×10^{-4} mol/l envejecida.

La Figura 3.47(a) muestra la curva de histéresis para el sistema de nanopartículas mostrado en la Figura 3.44(a). Para este caso, se observa aparentemente un comportamiento superparamagnético, debido a la carencia de magnetismo residual durante los ciclos de magnetización y desmagnetización. Debido a la densidad de datos y a la escala es necesario realiza una ampliación en la zona de interés (alrededor del $H = 0$ kOe y $M = 0$ emu) para aseverar el superparamagnetismo en el sistema. En el acercamiento de la zona alrededor del origen [Fig. 3.47(b)], se encuentra remanencia del sistema lo cual indica que no es un sistema superparamagnético. Sin embargo, al observar la forma en que la curva rápidamente asciende y desciende permite brindar un indicio que la biomasa está interfiriendo con las características intrínsecas de las nanopartículas monodominio.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

Por lo tanto, es necesaria una referencia para comparar el comportamiento obtenido con el esperado, por medio de la función de Brillouin. Esto se puede lograr mediante el cálculo de la magnetización dado por:^[127]

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), x = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$$

Donde la función de Brillouin $B_J(x)$ está definida como:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

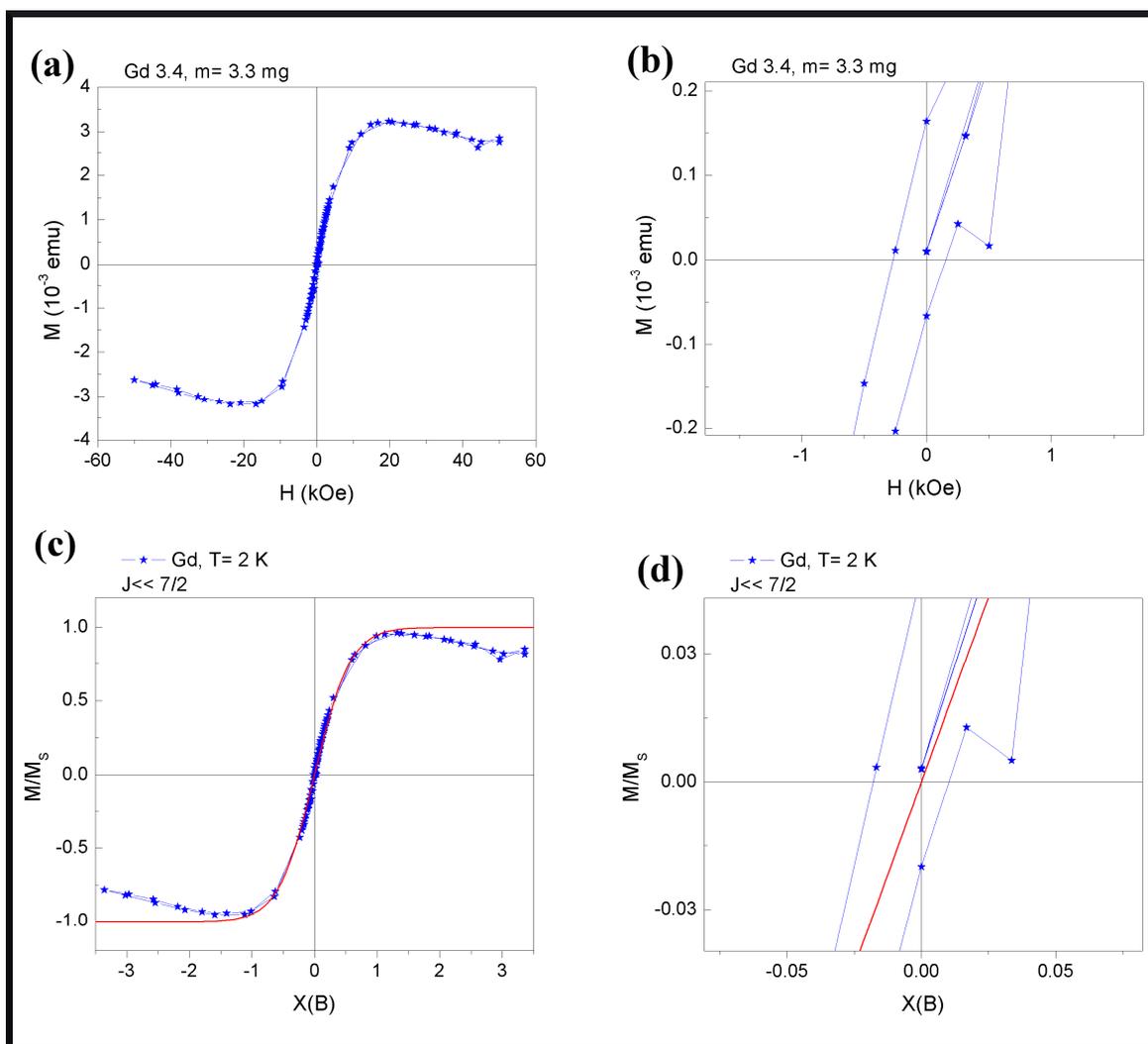


Figura 3.47: (a) ciclo de histéresis de la muestra con concentración 3×10^{-4} mol/l, 2 K, 3.3 mg, (b) acercamiento de la zona crítica, (c) ajuste de Brillouin sobre el ciclo de histéresis donde $X(B)$ es la escala correspondiente a la función de Brillouin y M/M_s es la magnetización entre la magnetización de saturación, (d) acercamiento de la zona crítica con ajuste de Brillouin.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

La Figura 3.47(c) muestra que la función de Brillouin (curva roja) propone una curva muy parecida a la encontrada por el experimento. El momento J encontrado es mucho menor que $7/2$, cuyo valor en volumen pertenece al Gd. Se puede notar en medida que los campos magnéticos se son incrementados al orden de 2 T o superiores, la magnetización normalizada se curva hacia abajo, lo cual significa que el medio en donde se encuentran suspendidas las nanopartículas de Gd es diamagnético. Por lo tanto, las nanopartículas (que menos del 2% total de la muestra) tienen una muy alta magnetización, capaz de sobreponerse al comportamiento diamagnético de la biomasa que las envuelve. Al realizar un nuevo acercamiento [Fig. 3.47(d)], es posible comparar el comportamiento superparamagnético de la función de Brillouin con el encontrando, en este caso se asemejan bastante.

Como anteriormente en las simulaciones se había previsto, tanto los cúmulos como las nanopartículas tienen alta reactividad sobre la superficie, debido a su estructura electrónica. Por lo tanto, las características magnéticas encontradas dan indicios de que las nanopartículas presentan una capa de óxido de Gd sobre la superficie. Al compararlo con el trabajo de Xu *et al.* (Ref. 198) se encuentran características magnéticas similares, con la excepción de remanencia que se encuentra alrededor del origen magnético. En este caso, ellos decidieron realizar nanopartículas de óxidos de lantánidos (entre ellos el Gd), donde se observa claramente que el óxido de Gd (Gd_2O_3) es un sistema paramagnético. Por lo tanto, el efecto total que se ven en las curvas del inverso de la susceptibilidad y en el ciclo de histéresis es una combinación entre dos sistemas, uno paramagnético y otro ferromagnético. Sin embargo, dado los alcances de este trabajo, fue imposible determinar la composición del sistema por completo. Hacen falta estudios posteriores que permitan caracterizar a profundidad estas nanopartículas.

En esta sección, nuevamente se pueden responder las tres preguntas guía:

Gracias a la síntesis, pudieron ser generadas nanopartículas que son primordialmente de Gd, con una distribución de tamaño casi normal, y estructuralmente compactas tendiendo hacia una esfera. Adicionalmente, pueden ser comprendidas a través de las microscopías HRTEM realizadas, ya que revelan la estructura tipo cristalina que poseen. Por otro lado, los análisis magnéticos muestran que tienen un comportamiento magnético definido, sin embargo hacen falta estudios para comprender a profundidad sus características. Esto es debido a que existe evidencia que son nanopartículas predominantemente de Gd con una capa en la superficie de Gd_2O_3 por lo que probablemente existan interacciones de valor científico – tecnológico.

3.5.4 Contribuciones encontradas

En esta parte, se identificó el comportamiento magnético que presentan las nanopartículas de Gd embebidas en una matriz de biomasa. Se encontró que las muestras que tienen menos de un mes las, interacciones que las nanopartículas tienen con el medio corresponden a sistemas ferrimagnéticos, sin embargo para la muestra que fue envejecida durante 6 meses estas interacciones se vuelven antiferromagnéticas. Esto es clara evidencia que el sistema de nanopartículas – biomasa ha modificado su comportamiento y muy probablemente su estructura,

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

por lo que hacen falta más estudios relacionados para comprender qué fue lo que sucedió realmente.

Sabiendo de antemano que la biomasa donde se encuentran suspendidas las partículas es diamagnética, se sometió una muestra a un ciclo de histéresis. Ahí se encontró que tiene alta magnetización debida a las nanopartículas, pero menor a la esperada para un sistema de Gd, y el ciclo es muy cerrado casi aparentando que no tiene magnetización residual. Al hacer un acercamiento a la zona de interés ($M = 0$ emu, $H = 0$ kOe), se encuentra que si hay una zona donde se presenta memoria magnética. Para corroborar, se hizo una aproximación con la función de Brillouin. Ésta permitió identificar cuál era el comportamiento esperado para un sistema superparamagnético, lo que se encontró es que no se encuentra tan alejado del comportamiento del sistema de nanopartículas – biomasa. Como fue expuesto con anterioridad, el diámetro crítico superparamagnético para este material es de aproximadamente 23.1 nm lo que indica que las partículas por sí solas deberían de estar en este régimen. Sin embargo, conforme a lo encontrado por otros grupos de investigación, las nanopartículas son probablemente un sistema compuesto de Gd – Gd_2O_3 lo que implica que tienen propiedades aun no estudiadas.

El grupo de Xu *et al.* (ref. 198) ha usado sistemas paramagnéticos de óxidos de lantánidos para aplicaciones en medicina, usando las nanopartículas como agentes de contraste para resonancia magnética, con alta biocompatibilidad, buena distribución y alto contraste. Por lo tanto, las nanopartículas que fueron sintetizadas en este trabajo también podrían ser usadas para aplicaciones médicas. Por otro lado, las interacciones para y ferromagnéticas en las partículas sintetizadas permiten vislumbrar aplicaciones en otros campos de la ciencia y tecnología, pero hace falta comprenderlas mejor para poderlas aplicar adecuadamente.

Adicionalmente, se observa que las simulaciones se adelantaron al comportamiento real del sistema. Por un lado, la teoría predijo que la superficie de las nanopartículas sería altamente reactiva ante el medio, lo cual presenta en el comportamiento magnético. Esto es debido a que se esperaba un sistema superparamagnético o ferromagnético, sin embargo se obtuvo uno paramagnético. Esto indica que las nanopartículas se encuentran recubiertas por una capa de óxido de Gd. Por otro lado, aunque dentro de cada partícula se encuentran ordenados los espines de los electrones (observable en las densidades de espín y densidades de estados), existe mucho desorden en su entorno debido al medio de biomasa donde se localizan. Sin embargo, al reducir dicho desorden (bajando la temperatura a 2 K) y al someter las partículas a un campo magnético cambiante, presentan un ciclo de histéresis. Lo que es un indicio de orden magnético entre las nanopartículas, ya que se orientan entre ellas.

Sin embargo, hacen falta más estudios que permitan compaginar las simulaciones con la experimentación, para que en un futuro no muy lejano se obtengan simulaciones fidedignas que permitan reducir el trabajo experimental, reduciendo el tiempo para obtener resultados aplicables a la ciencia y tecnología.

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

3.6 Discusión sobre los clústeres de Gd 2 – 7 átomos, nanopartículas sintetizadas y comparaciones

Después de haber analizado clúster por clúster es posible concluir varios aspectos. Se encontró que la mayor parte de los clústeres con baja magnetización (con excepción del clúster de 2 átomos $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$ y 7 átomos $8 \mu\text{B}/\text{clúster}$) son sistemas inestables que no llegan a formarse, debido a que sus energías de formación son muy altas. En su lugar son formados 2 clústeres *metaestables* con menor número de átomos pero con mayor magnetización. Por ejemplo el clúster de 4 átomos $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$, para este caso el sistema se divide en dos cúmulos con magnetización $16 \mu\text{B}/\text{clúster}$ y lo que hacen para cancelar la magnetización es colocarse de tal forma que la componente vectorial del espín es anulada, esto indica la gran importancia que juega el magnetismo para los sistemas nanoestructurados de Gd, lo que añade un grado superior de complejidad a los cálculos y a la interpretación de los resultados. Asimismo, el cúmulo de 4 átomos $32 \mu\text{B}/\text{clúster}$ su energía de formación indica que no es posible su generación, sin embargo la densidad electrónica estabiliza el sistema. Por lo tanto, existen factores aún no determinados que contribuyen a la formación de ciertos cúmulos.

Dos casos especiales fueron los sistemas *metaestables* de 2 átomos $0 \mu\text{B}/\text{clúster}$ y 7 átomos $8 \mu\text{B}/\text{clúster}$. Como previamente fue descrito, en el primer caso las densidades electrónicas de ambos átomos se acoplan de tal forma que cancelan totalmente las componentes de densidad de espín. Además, los dos sistemas de 2 átomos pueden convivir a temperatura ambiente debido a la diferencia de 1.59 eV que separa las configuraciones. Por otro lado, en el segundo caso se presenta un comportamiento más exótico. Primeramente, la geometría que presenta el sistema es irregular proveniente de un decaedro, lo cual hace que el cúmulo sea potencialmente más reactivo con el medio para formar otros sistemas al interactuar con otros átomos de gadolinio, permitiendo la generación de conjuntos mayores, lo que da a pie al autoensamblaje de nanopartículas más grandes y más estables con diferente magnetización. Segundo, la baja energía que existe entre el sistema *base* y el *metaestable* (alrededor de 14.21 eV) hace que estos cúmulos capten la atención para aplicaciones tecnológicas. Como se comenta anteriormente, es necesario localizar el estado *excitado* para poder comprender como el sistema se desarrolla en las tres configuraciones.

Por otro lado, en la simulación se identificaron que los clústeres con alta magnetización son muy estables y tienden a adoptar las geometrías tridimensionales más cerradas. Este es un resultado muy importante, ya que al sintetizar sistemas en una escala nanométrica (con $13 - 90$ átomos aproximadamente) dará una idea aproximada al tipo de estructuras que podremos encontrar. En este caso, la simulación concuerda con la síntesis ya que se encontraron estructuras del tipo hexagonal compacta – HCP. Lo cual indica que la simulación puede anticipar los resultados encontrados experimentalmente. Entre más grandes son las nanopartículas tienden a agruparse en una orientación pentagonal, lo que es indicado por las estructuras decaédricas, lo que da pie a una tendencia principalmente *cuasicristalina*. Dicha tendencia se puede observar claramente en la estructura simulada de 7 átomos $56 \mu\text{B}/\text{clúster}$, ya que dichas estructuras formadas serán muy

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

estables y además esta estructura es la base de diversas nanopartículas ya que puede ser encontrada como semilla en micrografías de HRTEM, por lo que se podría considerar una de las primeras nanopartículas en formarse.

Adicionalmente, en las simulaciones fue posible observar que la estabilidad de los enlaces en los clústeres se encuentra correlacionada directamente de la ubicación de los espines *up* y *down* de cada sistema. En general, los clústeres tienen totalmente localizado el momento de espín de los electrones *4f* en el interior, por lo tanto esos electrones no reaccionan con el medio, otorgando una preferencia de orientación magnética. Asimismo, puede ser el indicativo de un comportamiento colectivo cuando diferentes clústeres se átomos encuentran interaccionando. Sin embargo, en los sistemas *metaestables* para cúmulos de 7 átomos (y probablemente para aquellos que tengan una cantidad superior), los electrones *4f* posiblemente puedan participar en otras interacciones, debido a que la profundidad energética se ve altamente disminuida. Lo cual podrá servir como base para nuevos estudios relacionados con aplicaciones tecnológicas de los lantánidos. Pero también, otorgan una idea de cómo las nanopartículas son autoensambladas por medio de estas pequeñas piezas.

Por otro lado, en las simulaciones los clústeres más estables son aquellos que tienen altos momentos magnéticos concentrados en sus orbitales *4f*, lo cual concuerda con los resultados obtenidos mediante los ciclos de histéresis de las muestras. Dichos análisis muestran un comportamiento colectivo con alta magnetización, que corresponde a los momentos magnéticos aislados dentro de los orbitales *4f*. Para este caso, los momentos magnéticos de todas las nanopartículas se acoplan haciendo. Por lo tanto, se puede decir que las nanopartículas bajo un campo magnético tienen un comportamiento colectivo, debido a su orientación preferencial previamente encontrada en las simulaciones. Por lo tanto es posible también extrapolar los resultados encontrados en la simulación a la experimentación.

Algunas de las razones del porqué no se encontró el comportamiento esperado son:

- ☞ La biomasa, ya que las interacciones que las nanopartículas con los componentes biológicos aún no se comprenden. Ya que un sistema bio – nanotecnológico presenta muchos retos tanto para su entendimiento como su caracterización.
- ☞ Las interacciones en el sistema Gd – Gd₂O₃ presentan un nuevo reto. Por un lado, el comportamiento ferromagnético del núcleo de Gd brinda una alta magnetización, orden estructural tipo HCP y alta reactividad en la superficie. Por otro lado el óxido de gadolinio tiene comportamiento paramagnético de alto espín, cambio de estructura y modificación de las propiedades superficiales. Por otro lado las interacciones entre ambas capas no han sido estudiadas a profundidad.

Por tanto, un estudio *ab initio* de nanoclústeres metálicos de Gd puede ayudar a diseñar y entender las características deseadas, para después construir las nanopartículas bajo petición. Esto facilitará el proceso del desarrollo de la nanotecnología, debido a que se puede ahorrar mucho trabajo de laboratorio si de antemano se conocen las condiciones óptimas para la síntesis

Capítulo 3: Desarrollo, Resultados y Discusión

de nanodispositivos. Sin embargo, hacen falta más estudios complementarios para poder desarrollar simulaciones que se acoplen de mejor manera a la realidad.

Finalmente, las tres preguntas iniciales han sido resueltas:

Los cúmulos y las nanopartículas de Gd pueden ser simulados y sintetizadas correspondientemente, por lo que se pueden comprender por medio de análisis computacionales y caracterizaciones experimentales. Las densidades de espín individuales de los clústeres indican un ordenamiento de la nube electrónica. Por otro, lado las densidades de estados muestran la reactividad y el ordenamiento magnético de los clústeres. Mientras que experimentalmente se observaron las estructuras se tomaron las nanopartículas. Asimismo, las características magnéticas mostraron que existe un comportamiento especial, que requiere más estudios para ser comprendido totalmente.

Por lo tanto, este trabajo de investigación básica orientada, abre las posibilidades de nuevos estudios que permitan entrelazar las simulaciones con la experimentación con tierras raras como lo es el gadolinio para generar elementos científicos – tecnológicos, definiendo perspectivas de investigación profundas con posibles aplicaciones. Aunque se tuvieron limitaciones experimentales, esto permite observar el alcance e interpretación de factibilidad para extrapolar resultados, lo cual permitirá orientar nuevas investigaciones en este ramo.

4 Conclusiones

El material escogido fue el gadolinio (Gd), tierra rara y lantánido que tiene el mayor momento magnético de la tabla periódica y cuya investigación puede aplicarse en los campos interdisciplinarios de la medicina y de la energía. Adicionalmente, sus propiedades podrían ser modificadas en el nivel nanométrico. Para guiar este trabajo se abordaron tres preguntas principales, ¿se pueden generar cúmulos y nanopartículas de gadolinio?, ¿se pueden entender por medio de simulaciones y experimentación?, ¿qué propiedades presentan?

A partir de estos ejes, se buscó la metodología con la cual podrían obtenerse resultados satisfactorios que se pudieran compaginarse con la realidad. La seleccionada fue la teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), ya que es capaz de analizar sistemas multielectrónicos de una forma correcta. Para lo cual se necesitan seleccionar el funcional y la base adecuados se puede simular las características electrónicas y estructurales. Según la literatura, los mejores funcionales para este sistema son el GGA+U y LDA+U. Se eligió LDA+U, ya que es el más correcto para analizar las interacciones magnéticas de los clústeres. Después, diferentes formaciones iniciales fueron optimizadas para encontrar los clústeres formados, para localizar las mejores condiciones. Durante este proceso, se modificó la magnetización del sistema para comprender la relevancia de los momentos magnéticos en la formación de los cúmulos de Gd.

Lo que se encontró fueron las interacciones que se dan en el clúster debido a la unión de los átomos de Gd. Se pudo observar que cada cúmulo es un monodominio magnético, lo cual es provocado por el tamaño tan reducido de los sistemas. Por lo tanto, se anticipó que las interacciones magnéticas con el entorno son diferentes a las presentadas en el bulto del mismo material. Adicionalmente, los clústeres que presentaron menor energía fueron aquellos en que la componente vectorial del magnetismo total fue máxima (número de átomos por 8 μB /clúster) o mínima (0 μB /clúster para sistemas con número par de átomos ó 8 μB /clúster para sistemas con número de átomos non), por lo tanto todas las magnetizaciones que no cayeron en estos casos tendieron a aumentar la energía del sistema. A partir de esta información, fue posible discriminar varios sistemas que se desestabilizaban. A continuación, se decidió verificar por medio de energía de formación si los clústeres realmente se formaban, sin embargo se encontró nuevamente que los clústeres con magnetización mínima (0 y 8 μB /clúster) eran sistemas inestables en la mayor parte de los casos, que formaban dos clústeres, donde los átomos de un clúster se opinarían a la densidad electrónica de los demás átomos pertenecientes al clúster secundario.

Los casos donde las energías de formación estabilizaban sistemas con baja magnetización por clúster fueron los cúmulos de 2 átomos – 0 μB /clúster y 7 átomos – 8 μB /clúster. Para el sistema de 2 átomos – 0 μB /clúster, se encontró que tiene comportamiento *metaestable* y que coexiste con el clúster de 2 átomos – 16 μB /clúster ya que la diferencia de energías entre un clúster y otro es de 1.59 eV. Para el caso de 7 átomos – 8 μB /clúster, se encontró que es un sistema *metaestable*, por lo que al entrar en contacto con algún medio es muy probable que se

Capítulo 4: Conclusiones

descomponga para formar otro clúster diferente, inclusive en un medio que solo existan átomos de Gd reaccionará para formar otros clústeres más estables, ya que la diferencia energética entre el estado *base* y el *metaestable* es de 14.21 eV. Este sistema presenta características que adquirirían un gran interés tecnológico, ya que como fue expuesto anteriormente puede ser utilizado para sistemas que cambien sus propiedades debido a interacciones energéticas (sistemas que pasen de ser conductores a semiconductores y láseres por ejemplo), también dado que este sistema deslocaliza los estados *4f* hacia a la energía de Fermi, permitiendo que los electrones *4f* puedan interactuar con el medio.

Todo esto añadió dificultad a la interpretación de los resultados, ya que se puede decir que los cúmulos que no fueron formados, sirven como base de otros sistemas en la presencia de más átomos de Gd. Por lo tanto, para otros trabajos es importante analizar la dinámica molecular de dichos clústeres, lo cual nos podría dar una idea más clara del proceso de formación de los clústeres. Y también es necesario entender qué implicaciones tienen los sistemas *metaestables*.

Estructuralmente se encontró que tratan de formar figuras que tengan una geometría tridimensional y cerrada, tendiendo hacia una esfera. Por lo tanto, para 2 átomos se formó una línea, para 3 un triángulo y a partir de 4 fueron formados sistemas compactos tridimensionales. Estos resultados conllevaron a pensar que los átomos de este material tratan de formar una estructura tipo cristalina, lo que es una clara consecuencia de un sistema magnético con alta anisotropía en clúster. Dichas estructuras tienden hacia las del tipo HCP y cuasicristalinas tipo pentagonal, lo que se observa claramente en el decaedro.

Por otro lado, las imágenes de densidades de espín muestran claramente la localización de los espines *up* en orbitales *4f*, lo cual respalda la proposición de los sistemas altamente magnéticos. Además, permitieron encontrar la deslocalización de los estados del orbital *4f* en el sistema *metaestable* de 7 átomos. De estos resultados, se puede enfatizar que la orientación que adoptan los momentos de espín en los clústeres es un punto clave para comprender la magnetización intrínseca de los cúmulos.

Por otro lado, las características electrónicas se ven reflejadas en la densidad de estados (DOS), donde cada densidad parcial (PDOS) aporta todos sus electrones *4f* a un pico que normalmente se localiza muy por debajo de la energía de Fermi. Esto indica que las características dependientes de estos 7 electrones *4f* desapareados por cada átomo, serán acumulativas y entre más electrones de ese tipo se adicionen al estado, más fuerte será la respuesta que se obtendrá, lo cual corresponderá en parte a las características magnéticas del sistema. Adicionalmente, la DOS brinda información relevante sobre la reactividad, así como permite observar sus características como sistema metálico y qué orbitales participan en los enlaces. Para este caso, se encontró que los estados de los orbitales *up 5d* y *6s* serán los responsables de los enlaces (como se observa en la bibliografía), mientras que sus contrapartes *down* serán las responsables de interactuar con el entorno. Asimismo en los estados *down*, se observó que los cúmulos serán altamente reactivos con el entorno.

Capítulo 4: Conclusiones

Por lo tanto, es posible concluir que la construcción de clústeres de Gd mediante software de simulación permite entender las características que estos sistemas a un nivel electrónico muy interesante y brindarán los fundamentos de investigación básica orientada, para encontrar compatibilidad entre la teoría y la factible extrapolación con la investigación experimental.

Por otro lado, los resultados experimentales indican la formación de nanopartículas de Gd en pH 11 con concentración $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. Estos sistemas fueron compactos con nanoestructura interna tipo HCP, lo que indicó una orientación preferencial. Estos resultados son compatibles con las simulaciones, ya que las nanopartículas también tienden a adoptar la geometría más compacta tridimensional. Lo cual, da una idea de las similitudes que tienen la teoría con el experimento.

Posteriormente, los estudios magnéticos revelaron un comportamiento colectivo paramagnético, con interacciones ferrimagnéticas para las muestras con menos de un mes de haber sido realizadas y antiferromagnéticas para las envejecidas durante seis meses. A partir de estos resultados, se preguntó el por qué de dicho comportamiento inesperado, ya se confiaba obtener un sistema que en algún punto fuera ferromagnético. Esto se esperaba debido a que teóricamente estas partículas son monodominios magnéticos con un diámetro crítico menor a 23.1 nm y, por lo tanto, se presenta un comportamiento ferro – superparamagnético. Sin embargo, dado que las nanopartículas se encontraban suspendidas en un medio biológico diamagnético (alfalfa), este influyó en el comportamiento total del sistema.

Para tratar de comprender que era lo que sucedía con la muestra seleccionada se decidió realizar un estudio de histéresis. Éste reveló el comportamiento colectivo del sistema nanopartículas - biomasa, donde a primera vista no se observó algún magnetismo residual, sin embargo cuando se hace un acercamiento a la zona crítica ($M = 0 \text{ emu}$, $H = 0 \text{ kOe}$), se encontró que el sistema no es superparamagnético, esto es debido a que hubo remanencia magnética. Después se realizó una aproximación de cómo debería observarse el sistema si fuera superparamagnético, por medio de la función de Brillouin. Al comparar ambos resultados, se encuentra que prácticamente tienen el mismo comportamiento, con algunas alteraciones. Al realizar el mismo acercamiento, se encontró que el magnetismo residual está justamente alrededor del ajuste de la función de Brillouin. Esto, junto con el desplazamiento de la curva, indica la interferencia de la biomasa diamagnética sobre el comportamiento de las nanopartículas.

Sin embargo aún no quedaba resuelto el problema de las interacciones ferrimagnéticas, ni información de cómo pasaba el estado ferrimagnético a antiferromagnético, ni tampoco daba explicación sobre el comportamiento del ciclo de histéresis. A partir de esto se buscó información y se encontró que el comportamiento observado en ambas curvas lo presentaba el óxido de gadolinio (Gd_2O_3), con la diferencia de no tener remanencia magnética. Esto ayudó a concluir que las nanopartículas estaban recubiertas por una capa de óxido, formando un sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Gd}$. Con lo cual se juntan las características paramagnéticas del óxido de gadolinio y las ferromagnéticas del gadolinio. Por lo tanto, hacen falta más estudios teóricos – experimentales para comprender en su totalidad este nuevo sistema.

Capítulo 4: Conclusiones

A partir de las conclusiones anteriores es posible responder como definiciones puntuales las tres preguntas que guiaron a este trabajo (¿se pueden generar cúmulos y nanopartículas de gadolinio?, ¿se pueden entender por medio de simulaciones y experimentación?, ¿qué propiedades presentan?):

- ☞ Cúmulos de gadolinio: sistemas generados por medio de simulación del tipo teoría de funcionales de la densidad (DFT) junto con el funcional LDA+U y pseudopotenciales conservadores de norma tipo Troullier–Martins. En este trabajo se realizaron de 2 a 7 átomos, pero existen trabajos que han demostrado simulaciones de 11 a 90 átomos. Los resultados indicaron que entre más orden de momentos de espín tuvieran los clústeres, más estables eran los sistemas. Sin embargo, existieron dos casos *metaestables* que requieren más investigación. Por otro lado, las densidades de estados revelaron acumulación de estados *4f up* desapareados muy por debajo de la energía de Fermi, principales causantes de las propiedades magnéticas del sistema. Asimismo, los electrones *5d* y *6s* son los responsables de los enlaces y las interacciones con el medio, revelando una gran reactividad.
- ☞ Nanopartículas de Gd_2O_3 – Gd: sistemas sintetizados por el método de biorreducción. Estructuralmente se encontró que toman geometrías tridimensionales cerradas, tendiendo hacia una esfera, con nanoestructura interna tipo HCP. Adicionalmente, presentan características paramagnéticas debido a la componente del óxido de gadolinio, mientras que también muestran características ferromagnéticas debido al gadolinio. Hacen falta más estudios para entender a fondo las propiedades físicas y químicas del sistema.

Gracias a todo este trabajo se pueden visualizar las perspectivas para futuros trabajos y posibles aplicaciones. Comenzando con la compatibilidad con las simulaciones y la síntesis – caracterización de nanopartículas, se encontró que existen varios símiles, uno de ellos fue la estructura que toman los cúmulos y las nanopartículas, que ambas tienden a formar figuras tridimensionales lo más compactas posibles tendiendo hacia la esfera. También se identificó que los cúmulos eran altamente reactivos, por lo que las nanopartículas ya habían interactuado con el medio, por lo tanto se generó una capa de óxido alrededor de ellas. Adicionalmente, la simulación había predicho que si los clústeres de gadolinio reaccionaran con el medio, los electrones *4f* estarían protegidos, lo cual se observa en la pequeña remanencia magnética que presentan las nanopartículas de Gd_2O_3 – Gd.

Esto da pie a futuros estudios teóricos – experimentales, donde se busque una mayor compatibilidad entre las simulaciones y la realidad, ya que en estas simulaciones, se tiene a cada cúmulo aislado a 0 K. Por lo tanto, hacen falta más trabajos que puedan anticipar las interacciones que las nanopartículas presentarán. Con lo cual el análisis de clústeres de Gd por medio de simulación, será útil para sintetizar y diseñar las nanopartículas con las características elegidas, permitiendo ahorrar tiempo de laboratorio y recursos, logrando realizar investigación básica dirigida hacia aplicaciones científicas – tecnológicas.

Capítulo 4: Conclusiones

Por otro lado, los estados *metaestables* de los clústeres de gadolinio dan una idea sobre nuevas aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, podrían ser usados en materiales para generar un láser con base en las nanopartículas, sin embargo hacen falta más estudios para localizar los estados excitados, que servirían para poder generar una emisión de fotones. Asimismo, es necesario investigar las densidades de estado de este material, ya que también podría ser usado como un catalizador, debido a la deslocalización de los electrones *4f*. Igualmente, esta propiedad podría ser la base para materiales que cambian sus propiedades electrónicas al agregarle o retirarle energía. También será necesario revisar sus propiedades flexoeléctricas, ya que de ser un material apto podrá usarse también en la industria de la generación eléctrica sostenible.

A la par, las nanopartículas paramagnéticas de óxidos de lantánidos como las que muestran Xu *et al.* (ref. 198) las han comenzado a emplear como contrastes T1 y T2 para resonancia magnética. Por lo tanto, las nanopartículas de $Gd_2O_3 - Gd$ podrían ser usadas también en estudios magnéticos como sistemas de contraste e inclusive para efectos de hipertermia debido a su componente de Gd. Sin embargo, es necesario realizar estudios de FC – ZFC para observar los efectos a diferentes temperaturas y ante la presencia y ausencia de campo magnético para determinar qué tanta remanencia magnética presenta. En caso que presentara una remanencia, podrían ser usadas en el almacenamiento de información de forma cuántica, por lo tanto podrían ser usados como qbits. Lo cual también requeriría futuras investigaciones.

Finalmente, como se mencionó al inicio, este fue un esfuerzo para abordar los principios y fundamentos físico – químicos necesarios para el viable aprovechamiento de puntos cuánticos basados en gadolinio. Abordando los elementos de soporte para la generación y el análisis, y cuyo fin es brindar los elementos necesarios para la comprensión y definición de perspectivas científico – tecnológicas, que darán pie a una investigación más profunda. Como trabajo de investigación básica, se orientó a encontrar la compatibilidad entre las simulaciones y los experimentos al alcance para lograr una factible extrapolación entre ambos. Aunque se encontraron algunos similares, hacen falta más trabajos para poder armonizar la teoría con los experimentos, de tal suerte que se complementen. Esto en conjunto logrará generar diversas aplicaciones que resolverán problemas actuales y futuros.

Apéndice A

A1 Ecuación de Schrödinger

En 1925 el físico austriaco Erwin Schrödinger desarrolló una ecuación en la cual plantea el problema fundamental que permitiría resolver la ecuación diferencial dada por

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{E}\psi \quad (\text{A.1})$$

La cual permite otorgar interpretación matemática a la energía de un sistema cuántico. Lo cual es una forma muy elegante de resolver un problema complejo como lo es un electrón en un pozo de potencial o para interpretar el fenómeno de transmisión de un electrón a través de una barrera, sin embargo, esta ecuación se complica cuando de ser una sola partícula el sistema se vuelve multicorpuscular haciendo que la ecuación anteriormente sencilla se complique. En un sistema de M núcleos y N electrones la forma que toma el operador Hamiltoniano es:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1,i \neq j}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I,J=1,I \neq J}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Donde \mathbf{r}_i es la coordenada del electrón i , \mathbf{R}_I es la coordenada del núcleo I , Z_I la carga del núcleo I . Los términos de la ecuación previamente mostrada corresponden a la energía cinética de los electrones y núcleos, la interacción núcleo – electrón, electrón – electrón y núcleo – núcleo respectivamente. La solución analítica de dicha ecuación es desconocida inclusive para átomos o moléculas muy sencillas, por lo tanto es necesario recurrir a métodos aproximados para su resolución.

A2 Aproximación Born – Oppenheimer

La primera aproximación realizada para la resolución de la ecuación de Schrödinger para un sistema multicorpuscular de M núcleos y N electrones fue la aproximación de Born – Oppenheimer, la cual se basa en que los núcleos tienen una masa mucho mayor que los electrones por lo que el movimiento de los núcleos y los electrones puede considerarse en forma independiente, como consecuencia permite la separación de las variables, fijando la posición de los núcleos. Asimismo, es posible suponer que los electrones seguirán instantáneamente la dinámica nuclear.

Retomando el problema electrónico a partir de la ecuación de Schrödinger con núcleos fijos:

$$\hat{H}_{elec}(\{\mathbf{R}_I\})\psi(\{\mathbf{R}_I\}) = \epsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_I\})\psi(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{A.3})$$

Apéndice A

Cuyo Hamiltoniano para los electrones es:

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1,i \neq j}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{A.4})$$

La energía total será la energía electrónica más la energía de repulsión del núcleo

$$E_{Tot} = \epsilon_{elec}(\{\mathbf{R}_I\}) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I,J=1,I \neq J}^{N,M} \frac{\epsilon_0^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{A.5})$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano multielectrónico es posible hacerlo por diferentes metodologías. En esta resolución corresponderá a la naturaleza del sistema en estudio, así como las propiedades a calcular, los recursos computacionales, la exactitud de los resultados entre diversos factores. Para el caso estudiado en este trabajo se eligió la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT) que permite abordar problemas de muchos cuerpos con relativa facilidad y con un tiempo de cálculo relativamente corto con respecto a otras metodologías. Adicionalmente, se implementó el uso de pseudopotenciales que reducen el tiempo de cálculo.

A3 Formación de la Teoría Funcional de la Densidad

Esta teoría forma parte de la teoría de Thomas – Fermi – Dirac donde se señala que las propiedades físicas de un sistema pueden ser calculadas a partir de la densidad electrónica.^[A1] Sin embargo la ecuación A.4 en los términos que involucra operadores de uno o dos electrones, por lo no es necesaria la función de onda completa para evaluar la energía, entonces conociendo los promedios de la función de onda sobre las configuraciones de los demás electrones será más que suficiente. Para esto se construye la densidad electrónica a partir la función de onda total Ψ . La densidad electrónica en un punto es la suma de las probabilidades de encontrar a cada uno de los electrones en ese punto independiente de la posición de los demás

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) = & \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d_{\mathbf{r}_2} d_{\mathbf{r}_3} \dots d_{\mathbf{r}_N} + \\ & \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d_{\mathbf{r}_1} d_{\mathbf{r}_3} \dots d_{\mathbf{r}_N} + \\ & \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d_{\mathbf{r}_1} d_{\mathbf{r}_2} \dots d_{\mathbf{r}_{N-1}} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Donde se tienen N términos, sin embargo es posible intercambiar las coordenadas de un par de electrones si tenemos en cuenta cambios de signo y se puede convertir a cualquiera de las integrales de la ecuación anterior a una integral similar a la primera, por lo tanto:

Apéndice A

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{A.7})$$

Entonces el valor esperado para un operador de un electrón para una función de onda es:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_i O_i(\mathbf{r}) | \psi \rangle &= \sum_i \int \dots \int O_i(\mathbf{r}_i) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_i \dots d\mathbf{r}_N \\ &= N \int \dots \int O_i(\mathbf{r}_i) |\Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_i \dots d\mathbf{r}_N = \int \rho(\mathbf{r}) O(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Análogamente para un operador de dos electrones se tiene:

$$\langle \psi | \sum_i O_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \psi \rangle = \int \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') O(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A.9})$$

De modo tal que los términos de interacción electrón – núcleo y electrón – electrón tenemos presentarán los siguientes valores esperados siguientes:

$$\langle \psi | \sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} | \psi \rangle = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} = \int v_{nuc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \psi | \sum_{ij=1, i \neq j}^{N, M} \frac{\epsilon_0^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi \rangle = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = J|\rho| \quad (\text{A.11})$$

En donde v_{nuc} y $J|\rho|$ es el potencial del núcleo y el término clásico de interacción electrón – electrón.

A partir de estas bases, Hohenberg y Kohn otorgaron un formalismo matemático a la teoría del funcional de densidad iniciado por Thomas, Fermi y Dirac. Las ideas fundamentales con las que se sentaron las bases matemáticas de la teoría de funcional de densidad son ^[A2]:

- ☞ Las variables que determinan las propiedades físicas del sistema son el número de partículas n y el potencial externo v_{ext} , ya que dependen de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Lo que resulta una dependencia de la energía total a ambas variables $E = E(n, v_{ext})$.
- ☞ Las variables n y v_{ext} son suficientes y necesarias para obtener la información del estado base del sistema en estudio.

Apéndice A

☞ A partir de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ es posible calcular el número de partículas en forma de $\int \rho(\mathbf{r})d^3r = n$.

El uso de la densidad electrónica fue legitimado para obtener las estado base de un sistema por medio de dos teoremas que Hohenberg y Kohn publicaron en 1964 y que serán presentados de una manera breve a continuación:

Primer teorema de Hohenberg – Kohn

Existe una relación biunívoca entre el potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, salvo por una constante aditiva y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

En el teorema se indica que a una distribución electrónica dada estará asociada a un potencial único externo, por lo tanto es posible reescribir el teorema de la siguiente manera: *dado un potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, la energía E_v del sistema es un funcional de la densidad $E_v[\rho]$.* Sin embargo, aún un problema perdura, en cualquier sistema existen dos cantidades desconocidas $E_v[\rho]$ y $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, si suponemos el valor de $E_v[\rho]$ no es posible conocer la variable $\rho(\mathbf{r})$; sin embargo, el segundo teorema nos proporciona una forma de encontrar $\rho(\mathbf{r})$ que puede otorgar un valor de $E_v[\rho]$ cercano o igual al de la energía real del sistema en un estado basal.

Segundo teorema de Hohenberg – Kohn

Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, tal que para $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d^3r = n$, el funcional $E_{v_{ext}}[\tilde{\rho}]$ es la cota superior a la energía real del estado base $E_{v_{ext},0}$ es decir:

$$E_{v_{ext},0} \leq E_{v_{ext}}[\tilde{\rho}] \tag{A.12}$$

Al Interpretar el teorema es posible tomar una función de onda de prueba del sistema con una función de onda de prueba $\tilde{\psi}$ para calcular el valor esperado de la energía E_v dado un potencial externo v_{ext} :

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle = E_v[\tilde{\rho}] = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r + F_{HK} \tag{A.13}$$

Por lo tanto, la energía calculada de esta forma deberá de ser una cota superior de la energía del estado base dado el potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$: $E_{v,0}[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}]$, en donde la variable $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica real debida al estado basal, lo cual puede ser demostrado mediante el principio variacional. En consecuencia, el segundo teorema justifica el empleo del cálculo variacional en la teoría de Thomas – Fermi – Dirac proponiendo E_{TDF} como aproximación de $E[\rho]$.

En conjunto, los teoremas de Hohenberg y Kohn demuestran la existencia y la unicidad del funcional de densidad $F_{HK}[\rho]$, que contiene la energía cinética del sistema y el potencia de interacción electrón – electrón $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$

Apéndice A

A4 Condiciones sobre la densidad electrónica para ser usada en la teoría de funcional de la densidad.

Las cantidades necesarias para realizar cálculos de DFT son el funcional de la energía $E[\rho]$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, que para el esquema de Hohenberg – Kohn serán aquellas donde la densidad electrónica empleada minimice la energía del estado basal. Sin embargo, aunque se proponga una $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaga la energía $E[\rho]$, no cualquier $\rho(\mathbf{r})$ tiene sentido físico. De acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica, toda densidad electrónica debe tener su origen en una función de onda ψ que pueda representar a un sistema físico, por lo que resulta indispensable establecer las condiciones necesarias para que la $\rho(\mathbf{r})$ propuesta sea derivada de una función de onda ψ . Por lo tanto es necesario establecer ciertas condiciones, las cuales se mostrarán en seguida:

- 1) Debe de ser un número positivo o cero: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$
- 2) Al integrarla sobre todo el espacio es necesario recuperar el número total de electrones del sistema: $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = n$
- 3) Debe de ser cuadráticamente integrable: $\int |\nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2}|^2 d^3r < \infty$

En el marco DFT es suficiente que la densidad cumpla estos requerimientos para que $\rho(\mathbf{r})$ represente un sistema físico, lo que implica que las estructuras reales son potencialmente analizables por medio de cálculos de DFT

A5 Método de Kohn – Sham para escribir la energía en función de los orbitales moleculares.

Como el funcional de energía cinética es desconocido, Kohn y Sham^[A3] propusieron redefinir las ecuaciones de DFT en términos de orbitales moleculares, en lugar de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, el valor de la energía cinética se escribe en términos de dichos orbitales de la siguiente manera:

$$T_{nirs} = \sum_{i=1}^n \int_0^{\infty} \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i d^3r \quad (\text{A.14})$$

El subíndice *nirs* hace muestra a la energía cinética de un sistema de referencia no interactuante, asimismo, la densidad electrónica puede ser escrita en términos de orbitales moleculares como se muestra a continuación (ya que es posible sustituir el operador ∇^2 por la identidad:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (\text{A.15})$$

Las ecuaciones A.14 y A.15 presentan una consideración adicional: los orbitales involucrados deben de estar plenamente ocupados, por lo que no hay orbitales parcialmente ocupados o desocupados, lo que implica un costo computacional menor debido al número restringido de orbitales. Lo cual permite resolver un sistema de n partículas que interactúan por medio de un

Apéndice A

sistema de partículas que no interactúan. Para un sistema de este tipo, el funcional de energía cinética esta dado por la ecuación A.14 y por su parte la densidad electrónica está dada por la ecuación A.15. Para que por medio de esta aproximación las ecuaciones pudieran ser empleadas para describir un sistema interactuante Kohn y Sham hicieron una serie de modificaciones en el potencial externo a considerar. Ellos partieron de la idea de un funcional universal $F[\rho]$:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee} \tag{A.16}$$

Ya que $T[\rho] \neq T_{nirs}[\rho]$, Kohn y Sham propusieron reescribir el funcional $F[\rho]$ como:

$$F[\rho] = T_{nirs}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{A.17}$$

Donde $T_{nirs}[\rho]$ es el funcional de la energía cinética del sistema no interactuante, $J[\rho]$ es el término clásico de la interacción electrón – electrón y $E_{xc}[\rho]$ es el término que absorbe la interacción no clásica entre las partículas, llamado término de intercambio y correlación (aunque en algunos esquemas de primeros principios, la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía calculada mediante el método de Hartree – Fock.^[A4] La correlación se da por una superposición espacial de los orbitales que caracterizan a las partículas, lo que provoca un comportamiento de una partícula se dé con base al comportamiento de las otras. Mientras que el fenómeno de intercambio es una consecuencia de la interacción espín – espín y físicamente se refiere a la probabilidad de la partícula de encontrarse en el orbital ϕ_i y ϕ_j ^[A5]). Este se define como:

$$E_{xc} \equiv T[\rho] - T_{nirs}[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \tag{A.18}$$

En este término se observa la diferencia $T[\rho] - T_{nirs}[\rho]$ entre ambos funcionales de energía cinética del sistema interactuante y del sistema de referencia no interactuante y también se puede observar la diferencia $V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ que contribuye con un término no clásico de interacción electrón – electrón, con lo cual el funcional de energía de Kohn – Sham lo podemos escribir como:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v_{nuc}(\mathbf{r}) d^3r + T_{nirs}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{A.19}$$

Donde el primer y tercer término corresponde respectivamente a las ecuaciones A.10 y A.11. Para determinar la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ que minimice a la energía, es necesario imponer el principio de mínima energía:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \tag{A.20}$$

Sin embargo, dado que la densidad electrónica está descrita en términos de los orbitales moleculares, la ecuación correspondiente de Euler es:

$$\tag{A.21}$$

Apéndice A

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

En la ecuación anterior, el $v_{eff}(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo de Kohn – Sham definido como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{nuc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.22})$$

La contribución de $v_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación dependiente de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.23})$$

La ecuación A.21 es la ecuación de Schrödinger para una partícula no interactuante dentro del potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$ (El potencial $v_{eff}(\mathbf{r})$ es del tipo efectivo ya que es uno producido por todas las partículas, electrones y núcleos, en conjunto, por lo que el potencial efectivo no toma en cuenta a cada partícula por separado sino el efecto conjunto). Al considerar que el potencial efectivo puede jugar el papel de un potencial externo para la partícula que se desea estudiar, es posible decir afirmar que es consistente con el mapeo de un sistema interactuante en términos de un sistema sin interacción. Por lo tanto, el mapeo de dicho sistema es alcanzado mediante la modulación del potencial externo $v_{eff}(\mathbf{r})$ de tal forma que incluya al potencial nuclear v_{nuc} , al potencial coulombiano $\delta J[\rho]/\delta \rho(\mathbf{r})$ y al potencial de intercambio y correlación $v_{xc}(\mathbf{r})$. Bajo estas condiciones el uso del formalismo “convencional” de DFT es aplicable, ya que existe un potencial externo que gobierna al Hamiltoniano. Adicionalmente, el mapeo logra que la densidad electrónica del sistema que no interactúa $\rho_{nis}(\mathbf{r})$ corresponda precisamente a la $\rho_{is}(\mathbf{r})$ del sistema interactuante, como consecuencia la equivalencia entre sistemas es dada explícitamente por la diferencia de los potenciales externo y efectivo, considerada al construir los orbitales, mostrada en la ecuación A.21. Por otro lado, con el método de Kohn – Sham no es necesario conocer el funciona de energía cinética ya que es posible escribirlo de manera exacta en términos de orbitales moleculares ^[A6], con lo cual se aumenta la precisión de los cálculos a comparación con los funcionales en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ ya que es desconocida ^[A7], no obstante este método aun requiere la forma explícita del funcional del intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Para resolver el problema es necesario resolver un sistema de n ecuaciones del tipo: $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$ en donde el $v_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$ para cada orbital en forma auto – consistente, en lugar de una vez de una ecuación única para la densidad electrónica dentro del marco estricto de DFT establecido por Hohenberg y Kohn. Para resolver las ecuaciones en el esquema de Kohn – Sham se propone una densidad electrónica de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ que será definido como el potencial efectivo dado por la ecuación A.2A. Una vez establecido el potencial se resuelven las n ecuaciones de Schrödinger de una partícula, con lo cual se obtienen n nuevos orbitales que serán usados para construir una nueva densidad electrónica, dicho proceso

Apéndice A

se repite hasta alcanzar la convergencia entre las densidades electrónicas de prueba y la resultante, al final la exacta y la densidad electrónica estarán dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} E_{Total} &= \sum_{ocupados} \varepsilon_i \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{ocupados} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \tag{A.24}$$

Las cuales involucran la consideración de nubes electrónicas en función de los funcionales de la densidad.

A6 Energía de Intercambio y Correlación

La expresión para $E_{xc}[\rho]$ es desconocida, por lo tanto el desafío más grande consiste en construir el funcional de intercambio y correlación. En la actualidad existen métodos que ofrecen excelentes aproximaciones, lo que ha permitido a DFT ocupar un lugar privilegiado dentro de los métodos de aproximación *ab – initio*. A continuación se presentarán dos métodos muy recurrentes aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradiente generalizado (GGA).

Aproximación de densidad local (LDA)

La primera aproximación para $E_{xc}[\rho]$ considera un gas uniforme de electrones a partir de la siguiente expresión:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho] d\mathbf{r} \tag{A.25}$$

En donde $\epsilon_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones, dicha función puede dividirse en una contribución de intercambio y otra de correlación:

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \tag{A.26}$$

La parte de intercambio es conocida dada por el funcional de intercambio de Dirac:

$$\epsilon_x[\rho] = -C_x \epsilon_x(\rho)^{\frac{1}{3}} \tag{A.27}$$

Donde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$. La parte de $\epsilon_c[\rho]$, se desarrolló por medio de cálculos cuánticos tipo Montecarlo de Cerperly y Alder (1980). Dichos valores fueron interpolados para proveer una fórmula analítica para $\epsilon_c[\rho]$ (Vosko, Will y Nusair 1980).^[A1]

Las características de LDA son:^[A8-A10]

Apéndice A

- ☞ Favorece a los sistemas homogéneos
- ☞ Sobreenlaza a moléculas y sólidos
- ☞ Para puentes de hidrógeno, las fuerzas de Van der Waals las distancias de enlace obtenidas son cortas

LDA+U^[A11]

En éste método se separa en dos subsistemas: electrones d o f localizados para los cuales las interacciones coulombianas d – d (o f –f) deben de ser tomadas en cuenta por un término de $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ donde n_i son las ocupaciones de los orbitales d (f) como si fuera una aproximación de $c_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ ampo medio y electrones deslocalizados s y p, los cuales pueden ser descritos mediante el uso de un potencial orbital independiente de un electrón (LDA). Considerando un ion d como un sistema abierto con un número fluctuante de electrones, la aproximación LDA calcula una excelente aproximación de la energía columbiana de las interacciones d como función del número de electrones $N = \sum n_i$. Sin embargo las energías orbitales fallan (eigenvalores) y la fórmula correcta para esta energía es $E = UN \frac{N-1}{2}$. Al sustraer esta expresión de la energía total generada por el funcional LDA y añadir un término de tipo Hubbard se obtiene el siguiente funcional:

$$E = E_{LDA} - UN \frac{N-1}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{A.28})$$

Cuyas energías ϵ_i derivadas de la ecuación anterior respecto a la ocupación de los orbitales n_i son:

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (\text{A.29})$$

De esta forma la energía orbital obtenida a través de LDA es modificada en $-U/2$ para los orbitales ocupados ($n_i = 1$) y por $+U/2$ para los orbitales desocupados ($n_i = 0$). Una fórmula similar es usada para el potencial dependiente del orbital ($V_i(r) = \delta E / \delta n_i(r)$).

$$V_i(r) = V_{LDA}(r) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) \quad (\text{A.30})$$

El potencial dependiente del orbital encontrado en LDA+U proporciona las bandas de Hubbard con las energías de separación entre los ellas, iguales al parámetro U de Coulomb, lo que permite reproducir cualitativamente la física correspondiente a los aislantes de Mott – Hubbard. Para realizar cálculos es necesario definir un conjunto base de orbitales más general y calcular correctamente las interacciones de intercambio dentro de una camba parcialmente llena d o f del átomo. Para lo cual, se deben de identificar las regiones en el espacio donde las características de los estados atómicos hayan sobrevivido o “esferas atómicas”, lo cual no es problema para los electrones del tipo d o f, dentro de las cuales es viable expandir los estados en bases localizadas

Apéndice A

ortonormales $|inlm\sigma\rangle$, donde i denota el sitio, n el número cuántico principal, l el número orbital cuántico, m el número magnético cuántico y σ el índice del espín.

El método LDA+U calcula el total del espacio variacional localizado en el subespacio orbital d o f, con una interacción coulombiana entre los orbitales, tratados como términos de tipo Hubbard en el Hamiltoniano y el subespacio para los demás estados es calculado por medio de aproximación LDA para interacción coulombiana. Los orbitales d o f para los cuales los efectos de la correlación coulombiana son importantes se encuentran localizados y retienen sus características atómicas en la fase sólida y adicionalmente se ha encontrado que usando esta aproximación en diferentes cálculos de estructura electrónica, los resultados muestran que no son particularmente sensitivos a una forma particular de los orbitales localizados.

Como se observa, el término U es dependiente del sistema, por lo que es necesario calcularlo para cada caso. U se puede ver como la segunda derivada de la energía con respecto al número de ocupación de sitio y se le sustrae un término no interactuante debido a la rehibridización de los orbitales ^[A12]

$$U = \frac{d^2 E^{LDA}}{d(n_i)^2} - \frac{d^2 E_0^{LDA}}{d(n_i)^2} \quad (\text{A.31})$$

La segunda derivada en esta expresión es calculada con una aproximación de respuesta lineal usando la respuesta del sistema estudiado en un sistema perturbado de estados localizados para átomos tipo Hubbard $\Delta V = \alpha \sum_m |\varphi_n^i\rangle \langle \varphi_n^i|$. Si se define $\chi_{ij}^0 = \frac{dn_0^i}{d\alpha_j}$ y $\chi_{ij} = \frac{dn^i}{d\alpha_j}$, U puede ser reescrita como

$$U = -\frac{d\alpha_i}{dn^i} + \frac{d\alpha_i}{dn_0^i} = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{ii} \quad (\text{A.32})$$

Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

La aproximación GGA expresa la energía de intercambio y correlación en forma local en términos de la densidad y del gradiente de densidad. Las características de GGA son: ^[A1,A13]

- ☞ Las constantes de red se incrementan comparadas con LDA.
- ☞ Las energías cohesivas decrecen con LDA.
- ☞ Subestima las energías de enlace de hidrógeno molecular en superficies de carbono.
- ☞ Mejorar las energías de moleculares de atomización.

Algunos de los funcionales del tipo GGA son PW91 empleado para calcular moléculas orgánicas, algunos ejemplos son: frecuencias vibracionales de amidas ^[A14] e interacciones de van der Waals en sistemas con enlaces de hidrógeno ^[A15], LYP empleado para calcular diversas estructuras que van de las moléculas orgánicas hasta moléculas inorgánicas e iones, así como sus interacciones, algunos ejemplos son: cálculo de frecuencias armónicas para diversas moléculas ^[A16] e interacciones entre iones de Ca ²⁺ y moléculas neutras ^[A17], y PBE es empleado para sistemas

Apéndice A

muelelectrónicos como lo son los metales pesados ^[A18] y Nucléotidos ^[A19] por mencionar algunos ejemplos.

A7 Base de ondas planas

Los orbitales Kohn – Sham son representados por una base de ondas planas como las presentadas a continuación, truncada hasta la energía de corte E_{cut} :

$$\phi_{i,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \frac{1}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 \leq E_{cut}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i((\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r})} \quad (\text{A.33})$$

En la práctica se utiliza una energía de corte suficientemente para lograr la convergencia en la energía total. ^[A20] Con esta base de las ecuaciones de Kohn – Sham se toman de la forma:

$$\sum_{\mathbf{G}}^{E_{cut}} \langle \hat{\mathbf{G}} + \mathbf{k} | F_{KS} | \mathbf{G} + \mathbf{K} \rangle = \epsilon_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} \quad (\text{A.34})$$

Para cualquiera de los potenciales locales la expresión para los elementos de la matriz es:

$$\sum_{\mathbf{G}}^{E_{cut}} \langle \hat{\mathbf{G}} + \mathbf{k} | V(r) | \mathbf{G} + \mathbf{K} \rangle = V(\hat{\mathbf{G}} - \mathbf{G}) \quad (\text{A.35})$$

Donde $V(\hat{\mathbf{G}} - \mathbf{G})$ es la transformada de Fourier del potencial valuada en la diferencia entre los vectores $\hat{\mathbf{G}}$ y \mathbf{G} , por lo que los elementos de la matriz (con excepción de aquéllos correspondientes al pseudopotencial no local) pueden calcularse de forma sencilla por medio de las transformadas de Fourier de los potenciales.

A8 Definición de pseudopotencial

Cuando los orbitales de Kohn – Sham de un sistema molecular o de una fase condensada se expresan en una base, se utiliza una gran cantidad de funciones para desarrollar los estados del corazón atómico formado por los electrones más internos del átomo. Estos estados no contribuyen al enlace y permanecen prácticamente inalterados en los distintos entornos químicos que se encuentra presente el átomo. Por lo tanto, es un gran avance el considerar explícitamente sólo los electrones de valencia y la interacción con el núcleo y los electrones internos como parte del potencial externo. ^[A21] Esta aproximación se conoce como aproximación de pseudopotenciales, en donde los electrones internos no intervienen en el enlace químico y solamente por medio de los electrones de valencia se da la interacción. Como consecuencia, los estados atómicos ortogonales entre los estados del pseudonúcleo (formado por los electrones internos y el núcleo) y valencia, los estados de valencia tienen fuertes oscilaciones cerca del pseudonúcleo.

La gran cantidad de oscilaciones presentan una prueba difícil a la flexibilidad del conjunto de funciones base para poder formar los orbitales a calcular, consecuentemente es necesario una gran cantidad de funciones base para reproducir las oscilaciones, lo cual es casi imposible cuando

Apéndice A

se utilizan ondas planas. Consecuentemente, es necesario exigir que el pseudopotencial no reproduzca la interacción del pseudonúcleo y los electrones de valencia cercanos al núcleo, sino que la pseudofunción de valencia, la auto función del pseudopotencial) sea suave en esta región.

Para encontrar el pseudopotencial que nos brinde la información que necesitamos primeramente plantear las ecuaciones de Kohn – Sham para el átomo en cuestión:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[n](r) \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (\text{A.36})$$

Donde $V[n](r)$ es el potencial efectivo:

$$V[n](r) = -\frac{Z}{r} + V_H[n](r) + V_{xc}[n](r) \quad (\text{A.37})$$

Donde se ha supuesto que es posible separar el orbital en una en una parte radial y una parte angular de la forma $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Con estas bases pretendemos hallar un pseudopotencial $V^{PP}[n](r)$, que cuando reemplace el potencial efectivo total reproduzca el potencial que sienten los electrones de valencia. Asimismo, es necesario encontrar las funciones propias $R_{nl}(r)$ del pseudopotencial que tengan una característica particular, como lo pueden ser nodos en la región del pseudonúcleo, de tal forma que faciliten los cálculos en situaciones complejas.

Por otro lado, para que el pseudopotencial sea útil debe ser posible aplicarlo en distintos ambientes químicos, lo que implica que sea transferible (deberá de ser posible utilizarlo para el cálculo de moléculas de un elemento o cristal). Al aplicarlo a un entorno distinto al atómico, la forma más general que es posible representar el pseudopotencial es mediante un operador no local $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})$, que actuará sobre la función $\psi(\mathbf{r})$ para dar a $\Psi(\mathbf{r})$ la forma de $\Psi(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})\psi(\hat{\mathbf{r}})d\hat{\mathbf{r}}$. Estudiando a detalle las características de dicho operador, es esperado que el pseudopotencial así como el potencial efectivo atómico tengan simetría esférica, por lo que $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})$ es exclusivamente función de los módulos r y \hat{r} así como del ángulo θ entre ellos ($V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}, \cos \theta)$). Con lo cual, se puede desarrollar el potencial en $\cos \theta$ en una serie de polinomios de Legendre (los cuales forman un conjunto completo para desarrollar una función $f(x)$ en el intervalo $[-1,1]$):

$$V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) P_l(\cos \theta) \quad (\text{A.38})$$

En donde $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = V_l(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}})$, por lo que la expresión completa puede definirse como:

$$V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{ml}^*(\theta, \phi) V_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\theta}, \hat{\phi}) \quad (\text{A.39})$$

Apéndice A

De esta forma el pseudopotencial es semilocal, local en r y no local en θ y ϕ , aunque en forma general puede ser no local cuando $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = V_{loc}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}) + \Delta V_l(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})$. Con las expresiones anteriores, es posible intuir la forma semilocal y no local del potencial electrostático generado por el pseudonúcleo (núcleo con electrones internos) y de acuerdo con el teorema de Gauss este potencial será correspondiente a una carga electrostática puntual equivalente a la carga fuera del pseudonúcleo. Dicho potencial, será local por lo que todos sus componentes $V_l(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})$ tendrán una tendencia asintótica a $-Z_{val}/r$ y serán desviados cerca del núcleo debido a la no localidad inducida por la ortogonalidad con los estados del pseudonúcleo. Por lo tanto $\lim_{r \rightarrow \infty} V_l(r) = -\frac{Z_{val}}{r}$ para todo l .

Por otro lado, el potencial logra ser dividido en dos términos de la siguiente forma $V_l(\mathbf{r}) = V_{loc}(\mathbf{r}) + \Delta V_l(\mathbf{r})$, donde $V_{loc}(\mathbf{r})$ es una función arbitraria que se comporta de forma asintótica ($-Z_{val}/r$) y $\Delta V_l(\mathbf{r}) = V_l(\mathbf{r}) - V_{loc}(\mathbf{r})$. De esta forma, se ha dividido el potencial $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}})$ en una parte no local de corto alcance y una parte arbitraria de largo alcance, lo cual se muestra en la ecuación $V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = V_{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^l Y_{ml}^*(\theta, \phi) V_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\theta}, \hat{\phi})$. Para l grande en la ecuación A.36 el término que domina a r pequeño es el potencial centrífugo $\frac{l(l+1)}{2r^2}$, por lo que para algún valor de l , $l = l_{max}$ el potencial $\Delta V_l(\mathbf{r})$ de corto alcance será despreciable al compararlo con el potencial centrífugo y podrá ser considerado nulo para $l \geq l_{max}$. Por lo tanto, la serie es truncada y la expresión para el pseudopotencial será

$$V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{r}}) = V_{loc}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-1}^l Y_{ml}^*(\theta, \phi) V_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\hat{\theta}, \hat{\phi})$$

En la práctica, la serie se trunca normalmente para $l = 2$ ó $l = 3$ dependiendo del átomo.

A9 Construcción de pseudopotenciales

Para su construcción existe una gran libertad, mientras pueda reproducir las propiedades dispersivas del núcleo y los electrones del pseudonúcleo fuera de él, pero puede tener una forma arbitraria dentro del pseudonúcleo siempre y cuando cumpla con las siguientes condiciones:

- ☞ Los pseudofuncionales de onda de valencia generados por el pseudopotencial no deben de contener nodos. Lo cual asegura que los pseudofuncionales sean suaves y por lo tanto requieren menos funciones base para su desarrollo.
- ☞ La pseudofunción y la función propia del potencial total deben de ser idénticas a partir de un determinado radio de corte r_d , $R_l^{PP}(\mathbf{r}) = R_l(\mathbf{r})$ para $r_d \leq r$. Esta condición asegura que el pseudopotencial reproduzca la densidad electrónica de valencia y sus propiedades fuera del pseudonúcleo.
- ☞ La carga contenida dentro del radio de corte de la pseudofunción y de la autofunción deben de ser iguales $\int_0^{r_d} |R_l^{PP}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_d} |R_l(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$. Esto asegura el comportamiento asintótico $-Z_{val}/r$ por el teorema de Gauss y asegura propiedades dispersivas.
- ☞ Los autovalores de la pseudofunción y la autofunción deben de ser idénticos $\epsilon_l^{PP} = \epsilon_l$

Apéndice A

Los pseudopotenciales que cumplen con estas condiciones son denominados pseudopotenciales que conservan la norma.^[A22] Un ejemplo de pseudopotenciales que conservan la norma son los Trouller – Martins y Hamann,^[A23] también existen los pseudopotenciales ultrasuaves que no conservan la norma.^[A24]

A10 Pseudopotenciales Trouller – Martins

La pseudo función Troullier – Martins tiene la siguiente forma:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & \text{si } r > r_d \\ r^l e^{p(r)} & \text{si } r < r_d \end{cases}$$

En donde $p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$ y $R_{nl}^{AE}(r)$ es la autofunción. Los coeficientes c_i se ajustan a las condiciones de continuidad y curvatura cero del pseudopotencial en el origen. A continuación se muestran pseudopotenciales obtenidos restando al pseudopotencial apantallado $V_l^{PP,scr}(r)$, el término electrostático $V_H[\rho^{PP}; r]$ y el término de intercambio y correlación $V_{XC}[\rho^{PP}; r]$

$$V_l^{PP} = V_l^{PP,scr}(r) - V_H[\rho^{PP}; r] - V_{XC}[\rho^{PP}; r]$$

Con $\rho^{PP}(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0} f_l \left| \frac{R_l^{PP}}{r} \right|^2$, donde $V_l^{PP,scr}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} R_l^{PP}(r)$. Este potencial se convierte en el potencial del átomo con todos sus electrones para el término $r_d \leq r$, mientras que el término $V_l^{PP} = \Delta V_l(r)$ Se sustituye en la ecuación A.35.

Apéndice B

B1 Configuraciones base

B1.1 Estructura Inicial de dos átomos



Figura B.1: Estructura base de 2 átomos

Este es la estructura inicial más sencilla, solamente se tiene una opción de forma en la que ambos átomos pueden ser dispuestos, la línea recta lo cual se muestra en la Figura B.1

B1.2 Estructura Inicial de tres átomos

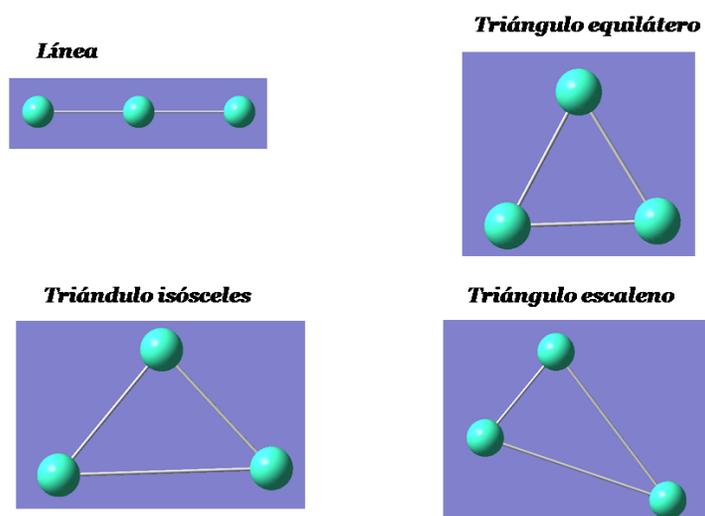


Figura B.2: Estructura base para tres átomos

En el caso de tres átomos se presentan varios casos, por lo cual se toma una selección de algunos de las posibles opciones a calcular, lo cual es posible observar en la Figura B.2

Apéndice B

B1.3 Estructura Inicial de cuatro átomos

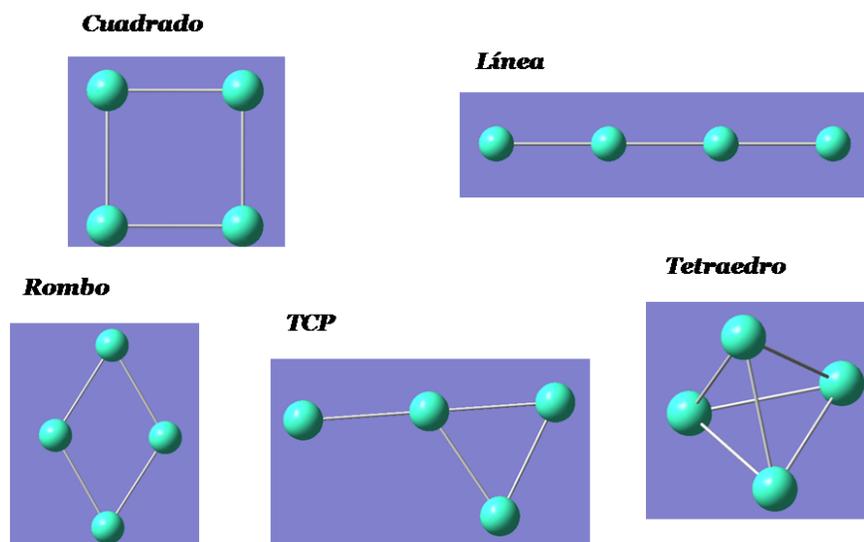


Figura B.3: Estructura base para cuatro átomos

En la Figura B.3 se muestran las estructuras iniciales seleccionados para la optimización, en este caso se encuentran Figuras unidimensionales, bidimensionales y aparece la primera tridimensional, lo cual da un espectro de la forma en que los átomos de Gadolinio pueden ser acomodados.

B1.4 Estructura Inicial de cinco átomos

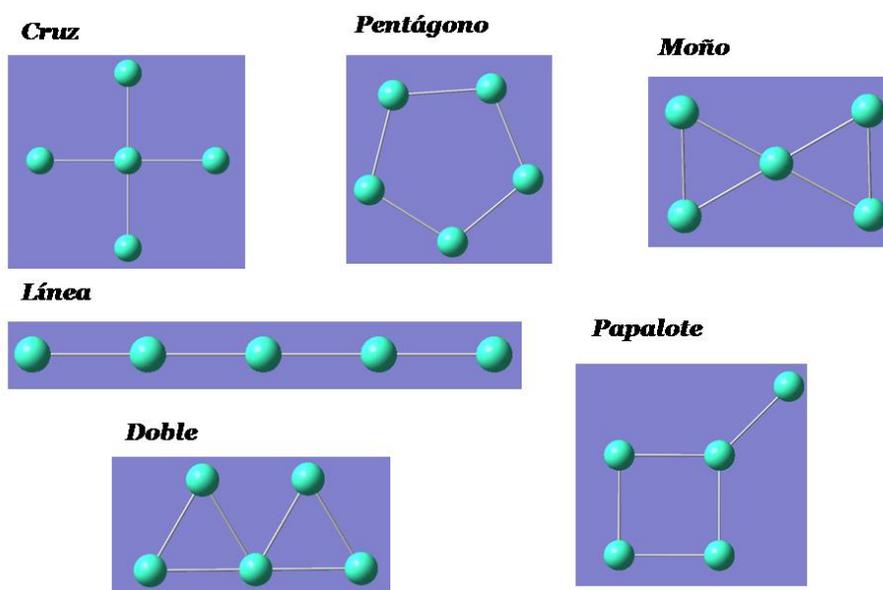


Figura B.4: Primera parte de estructuras base para cinco átomos

Apéndice B

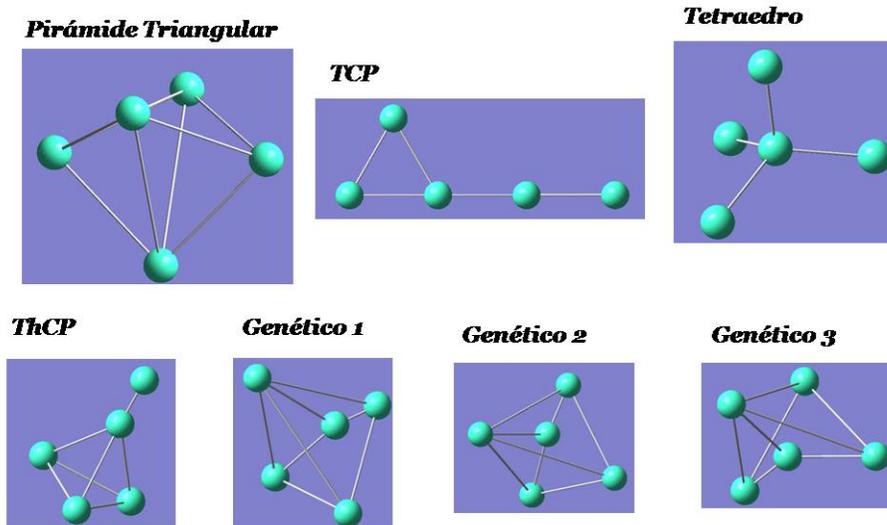


Figura B.5: Segunda parte de Estructuras base para cinco átomos

Para el caso de cinco átomos se decidió investigar más a profundidad diferentes estructuras (Figuras B.4 y B.5), lo cual permitió descartar algunas geometrías para que en futuros cálculos fueran omitidas. En este caso fueron seleccionadas geometrías unidimensionales, bidimensionales y varias tridimensionales muchas de las cuales fueron seleccionadas por su simetría. Asimismo, para este caso se decidió usar análisis por algoritmos genéticos, para agregar algunas geometrías al proceso de optimización, con lo cual se cubren diferentes posibilidades.

B1.5 Estructuras de seis átomos

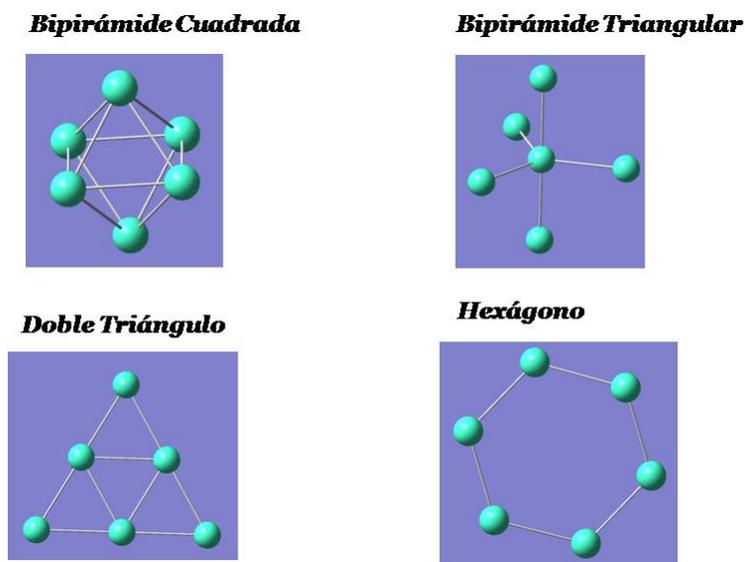
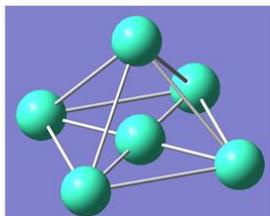
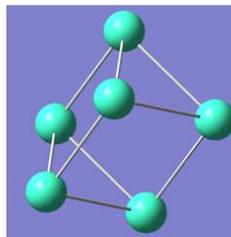


Figura B.6: Primera parte de estructuras base para seis átomos

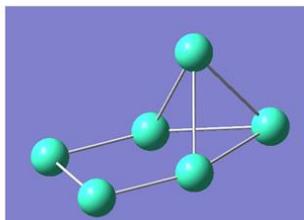
Piramide Cuadrada



Prisma Triangular



Pato



Serpiente

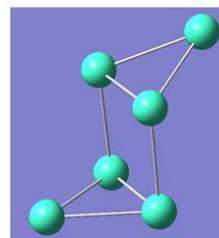


Figura B.7: Segunda parte de estructuras base para seis átomos

Para el caso de seis átomos, dado lo aprendido en los sistemas de cinco átomos sólo fueron seleccionados 8 estructuras (Figuras B.6 y B.7) con algunas Figuras bidimensionales y varias tridimensionales con diferentes simetrías.

B1.6 Estructura de siete átomos

Bipiramide pentagonal

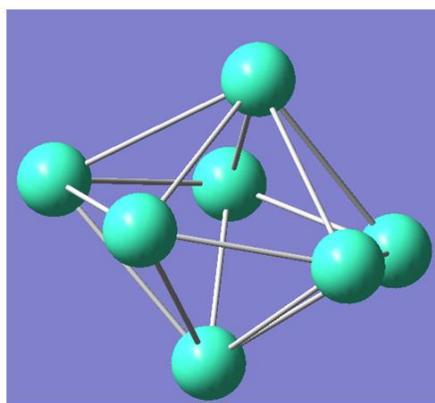


Figura B.8: Estructura base para siete átomos

Una vez analizados las estructuras de 2 – 6 átomos, a partir de lo aprendido, la estructura denominada como bpirámide pentagonal (Figura B.8) se decidió analizar solamente. Ya que es un clúster que puede ser generado mediante alguna técnica de síntesis de nanopartículas y presenta cualidades que requieren un análisis a mayor profundidad.

Apéndice B

B2 Magnetización total

Las tablas B.1 – B.7 muestran los resultados obtenidos para todos los sistemas atómicos que convergieron. En dichas tablas se separan los sistemas por número de átomos, geometría inicial y magnetización total a la que fueron optimizados.

Tabla B.1: Estructuras de dos átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Línea	0	-1530.78
Línea	16	-1532.37

En la Tabla B.1 se puede observar claramente que estructura es más estable energéticamente, resaltado en la tabla, corresponde a aquél que tiene la mayor magnetización total por clúster.

Tabla B.2: Estructuras de tres átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Línea	8	-2299.53
Línea	24	-2298.22
Triángulo Equilátero	8	-2273.48
Triángulo Equilátero	24	-2299.56
Triángulo Isósceles	8	-2276.11
Triángulo Isósceles	24	-2299.61
Triángulo Escaleno	8	-2299.89
Triángulo Escaleno	24	-2299.65

En la Tabla B.2 se distinguen dos posibles clústeres, los cuales corresponden a aquellos con las energías más bajas, que corresponden a los triángulos escalenos con 8 y 24 $\mu\text{B}/\text{clúster}$, debido a que son más probables que se formen.

Apéndice B

Tabla B.3: Estructura de cuatro átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Cuadrado	0	-3064.44
Cuadrado	16	-3049.34
Cuadrado	32	-3066.42
Línea	0	-3065.85
Línea	16	-3065.85
Rombo	0	-3038.73
Rombo	16	-3050.91
Rombo	32	-3067.04
Triángulo con pata	0	-3069.44
Triángulo con pata	16	-3067.26
Triángulo con pata	32	-3066.97
Tetraedro	0	-3069.88
Tetraedro	16	-3050.71
Tetraedro	32	-3067.85

En la Tabla B.3 se muestran resaltadas las energías de los dos posibles clústeres con energías más bajas, que corresponden la configuración inicial de Tetraedro con magnetización total 0 y 32 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. Como en los casos previos, dichos posibles clústeres fueron analizados a profundidad debido a su posibilidad de formación. Algo muy interesante encontrado en esta tabla son los valores de la magnetización de casi todos los casos intermedios, como es el encontrado en el Tetraedro con magnetización total de 16 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. Al observar su valor y compararlo con los casos de 0 y 32 $\mu\text{B}/\text{clúster}$, el valor tiene una diferencia de aproximadamente 19 eV, lo cual lo hace superiormente inestable.

Tabla B.4: Estructuras de cinco átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Cruz	8	-3821.01
Cruz	24	-3831.19
Cruz	40	-3834.37
Doble Triángulo	8	-3837.15
Doble Triángulo	24	-3819.89
Doble Triángulo	40	-3834.59
Línea	8	-3804.73
Línea	24	-3796.31
Línea	40	-3797.92
Moño	8	-3837.37
Moño	24	-3819.78
Moño	40	-3833.87
Pentágono	8	-3822.09
Pentágono	24	-3818.83

Apéndice B

Pentágono	40	-3834.44
-----------	----	----------

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Papalote	8	-3836.81
Papalote	24	-3818.86
Papalote	40	-3833.23
Triángulo con Pata	8	-3837.12
Triángulo con Pata	40	-3834.31
Bipirámide Triangular	8	-3837.31
Bipirámide Triangular	24	-3820.50
Bipirámide Triangular	40	-3836.06
Tetraedro	8	-3816.46
Tetraedro	24	-3835.53
Tetraedro	40	-3835.34
Tetraedro con Pata	8	-3837.12
Tetraedro con Pata	24	-3835.82
Genético 1	8	-3837.76
Genético 1	24	-3835.18
Genético 1	40	-3835.08
Genético 2	8	-3837.63
Genético 2	24	-3835.94
Genético 2	40	-3834.76
Genético 3	8	-3837.61
Genético 3	24	-3836.02
Genético 3	40	-3835.65

En la Tabla B.4 se puede observar dos posibles clústeres marcados que fueron analizados a profundidad más adelante. En este caso se seleccionó con energía más baja que corresponde al Genético 1 con 8 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. Por otro lado, se seleccionó el nombrado Bipirámide Triangular con 40 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ ya que es la estructura con mayor magnetización total y menor energía. Adicionalmente, en esta tabla también se puede observar el comportamiento presentado en la Tabla B.3 correspondiente a los estructuras con magnetización total intermedia. Tomando como ejemplo a la Bipirámide Triangular con 24 $\mu\text{B}/\text{clúster}$, encontramos que con sus contrapartes de 8 y 40 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ la diferencia energética oscila entre 16 – 17 eV, lo cual lo hace inestable comparado con los de 8 y 40 $\mu\text{B}/\text{clúster}$.

Apéndice B

Tabla B.5: Estructuras de seis átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Bipirámide Cuadrada	32	-4588.60
Bipirámide Cuadrada	48	-4604.21
Bipirámide Triangular	0	-4605.18
Bipirámide Triangular	16	-4590.89
Bipirámide Triangular	32	-4587.59
Bipirámide Triangular	48	-4604.34
Doble Triángulo	0	-4604.74
Doble Triángulo	32	-4593.58
Doble Triángulo	48	-4601.59
Hexágono	0	-4608.22
Hexágono	16	-4589.66
Hexágono	32	-4586.77
Hexágono	48	-4603.28
Pirámide Cuadrada	0	-4605.38
Pirámide Cuadrada	16	-4602.66
Pirámide Cuadrada	32	-4601.29
Pirámide Cuadrada	48	-4604.33
Prisma Triangular	0	-4606.18
Prisma Triangular	16	-4590.32
Prisma Triangular	32	-4586.76
Prisma Triangular	48	-4603.01
Pato	0	-4592.81
Pato	16	-4605.43
Pato	32	-4590.48
Pato	48	-4596.62
Serpiente	0	-4605.12
Serpiente	16	-4590.45
Serpiente	32	-4588.29
Serpiente	48	-4604.36

En la Tabla B.5 se muestran señalados dos posibles clústeres, el primero pertenece aquel con menor energía que corresponde al Prisma Triangular con 0 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ y el segundo pertenece al llamado Serpiente con 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$. Dicha selección fue realizada de la misma manera que para los valores seleccionados en la Tabla B.4. Asimismo, como pasó en las Tablas B.3 y B.4, los valores intermedios de magnetización tienen energías superiores en comparación con las estructuras con valores en los extremos. Tomando como ejemplo a la estructura Serpiente, los valores para 16 y 32 $\mu\text{B}/\text{clúster}$ tienen una diferencia energética que oscila entre los 16 – 18 eV con respecto a los de 0 y 48 $\mu\text{B}/\text{clúster}$, haciendo inestables a las estructuras con magnetizaciones intermedias. Esto es un resultado importante ya que muy probablemente para estructuras con mayor número de átomos encontraremos comportamientos similares, donde los valores intermedios en la magnetización desestabilizan al sistema. Por lo tanto, para otros casos donde se realicen cálculos

Apéndice B

para analizar átomos de Gadolinio (Gd), solamente serán necesarios realizar cálculos para sistemas con la más alta o la más baja magnetización total.

Tabla B.6: Estructuras de siete átomos

Geometría Inicial	Mag. Total ($\mu\text{B}/\text{clúster}$)	Energía Total (eV)
Bipirámide Pentagonal	8	-395.23
Bipirámide Pentagonal	56	-395.07

En la Tabla B.6 se puede observar claramente que la estructura más estable energéticamente, resaltado en la tabla, corresponde a aquél que tiene la mayor magnetización total por clúster, como fue el caso en la Tabla B.1. Asimismo, los posibles clústeres serán analizados con más detalle más adelante. En este caso solamente se seleccionó una estructura para analizar con dos magnetizaciones totales, debido a que es una base fundamental para los cuasicristales que pueden formar nanopartículas y también es una partícula que puede ser observable e identificable mediante micrografías de HRTEM.

Referencias

- [1] Chiari, L. and Zecca, A. *Energy Policy* **39** 5026–5034 (2011)
- [2] Ross, K. E. and Piketh, S. J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **885E** A01-01.1 – 01.11 (2006)
- [3] IPCC, *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell and C.A. Johnson, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, 2001
- [4] International Energy Agency (IEA), *CO₂ Emissions From Fuel Combustion: Highlights, 2011*, Paris, France: IEA
- [5] <http://www.epa.gov/climatestudents/basics/today/greenhouse-gases.html>, 8:50 p.m., 02/09/13, Google
- [6] http://cambio_climatico.ine.gob.mx/sectprivcc/sectorprivadoyemisionesgei.html, 8:58 p.m., 02/09/13, Google
- [7] http://siteresources.worldbank.org/INTLAC/Resources/257803-1235077152356/Country_Note_Mexico.pdf, 11: 25 a.m., 03/09/13, Google
- [8] Téllez – Valdés and Dávila – Aranda, P. *Conservation Biology* **17** 3 846 – 853 (2003)
- [9] Sheinbaum, C. and Masera, O. *Climatic Change* **47** 259–282 (2000)
- [10] Hendee, W. R., and Morgan, C. J., *West J Med.* **141**, 491–500 (1984)
- [11] Pope, J. M., *Aust. J. Phys.* **35**, 761 – 8 (1982)
- [12] <http://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/ucm223966.htm>, 2:11 p.m., 09/09/13, Google
- [13] Murphy, K. J., Brunberg, J. A., and Cohan, R. H., *American Journal of Roentgenology* **167**, 847-849 (1996)
- [14] Thomsen, H.S., Morcos, S.K., and Dawson, P. *Clinical Radiology* **61**, 905 – 906 (2006)
- [15] Raichle, M. E, MacLeod, A. M., Snyder, A. Z., Powers, W. J, Gusnard, D. A. and Shulman, G. L. *PNAS* **98** 676 – 682 (2001)
- [16] Bandettini, P. A., Wong, E. C., Hinks, R. S., Tikofsky, R. S., and Hyde, J. S. *Magn. Reson. Med.* **25**, 390–397 (1992).
- [17] Ogawa, S., Lee, T. M., Kay, A. R., and Tank, D. W. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87**, 9868–9872 (1990)
- [18] Ogawa, S., Tank, D. W., Menon, R., Ellerman, J. M., Kim, S., Merkle, H., and Ugurbil, K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 5951–5955 (1992).
- [19] Kwong, K. K., Belliveau, J. W., Chesler, D. A., Goldberg, I. E., Weisskoff, R. M., Poncelet, B. P., Kennedy, D. N., Hoppel, B. E., Cohen, M. S., Turner, R., Cheng, H. M., Brady, T. J., and Rosen, B. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 5675–5679 (1992)

Referencias

- [20] Belliveau, J. W., Kennedy, D. N., McKinstry, R. C., Buchbinder, B. R., Weisskoff, R. M., Cohen, M. S., Vivea, J. M., Brady, T. J., and Rosen, B. R. *Science* **254**, 716–719 (1991)
- [21] Cox, R. W. *Computers and biomedical Research* **29** 162 -173 (1996)
- [22] Dale, A. M., Fischl, B., and Sereno, M. I. *NeuroImage* **9**, 179–194 (1999)
- [23] Hendee, W. R., and Morgan, C. J., *West J Med.* **141**, 638–648 (1984)
- [24] Takatsuka, H., Yamauchi, Y., Takeuchi, Y., Fukagawa, M., Kawamura, K., Goya, S., Takano, A., Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols **1** and **2**, 2028-2033 (2006)
- [25] EURELECTRIC “Preservation of Resources” Working Group’s “Upstream” Sub-Group in collaboration with VGB, *Efficiency in Electricity Generation*, 2003
- [26] NREL, National Center for Photovoltaics, *Best research – cell efficiency 2012*, 2012, <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [27] Zhang, N., Yang, F., Guerra, D., Shen, C., Castro, J., and Lee, J. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 1875 – 1881 (2013)
- [28] Al Askandarani, A., Hashmi, M. S. J., and Yilbas, B. S. *AIP Conf. Proc.* **1315**, 1383-1388 (2010)
- [29] DeValve, C., and Pitchumani, R. *Composite Structures* **103**, 18–26 (2013)
- [30] Cruz, J., Gunnar, M., Barstow, S., Mollison, D. *Green Energy and Technology, Ocean Wave Energy*, Springer Science+Business Media, 2008.
- [31] Nguyen, T. D., Mao, S., Yeh, Y. W., Purohit, P. K., and McAlpine, M. C., *Advance Materials* **25** 946 – 974 (2013)
- [32] Xia, A., Chen, M., Gao, Y., Wu, D., Feng, W., and Li, F., *Biomaterials* **33** 5394-5405 (2012)
- [33] Zheng, J. P., Zhen, M. M., Wang, C. R., and Shu, C. Y., *Chin J Anal Chem* **40** 1607–1615 (2012)
- [34] Zhu, H., Tao, J., Wang, W., Zhou, Y., Li, P., Li, Z., Yan, K., Wu, S., Yeung, K. W. K., Xu, Z., Xu, H., and Chu, P. K., *Biomaterials* **34** 2296-2306 (2013)
- [35] Rodriguez-Liviano, S., Becerro, A. I., Alcántara, D., Grazú, V., de la Fuente, J. M., and Ocaña, M., *Inorg Chem* **52** 647–654 (2013)
- [36] Cao C. Y., Shen Y. Y., Wang J. D., Li L. and Liang G. L. 2012 *Sci. Rep* **3** : 1024
- [37] Ascencio, J. A., Rincon, A. C., and Canizal, G., *J Phys Chem B* **109** 8806 – 12 (2005)
- [38] Huhtinen, P., Kivelä, M., Kuronen, O., Hagren, V., Takalo, H., Tenhu, H., Lövgren, T. and Härmä, H., *Anal Chem* **77** 2643 – 2648 (2005)
- [39] Bednarkiewicz, A., Wawrzynczyk, D., Gagor, A., Kepinski, L., Kurnatowska, M., Krajczyk, L., Nyk, M., Samoc, M., and Strek, W., *Nanotechnology* **23** 145705 (2012)

Referencias

- [40] Xia, A., Chen, M., Gao, Y., Wu, D., Feng, W., and Li, F., *Biomaterials* **33** 5394-5405 (2012)
- [41] Zheng, J. P., Zhen, M. M., Wang, C. R., and Shu, C. Y., *Chin J Anal Chem* **40** 1607–1615 (2012)
- [42] Zhu, H., Tao, J., Wang, W., Zhou, Y., Li, P., Li, Z., Yan, K., Wu, S., Yeung, K. W. K., Xu, Z., Xu, H., and Chu, P. K., *Biomaterials* **34** 2296-2306 (2013)
- [43] Li, F., Li, C., Liu, X., Chen, Y., Bai, T., Wang, L., Shi, Z., and Feng, S., *Chem Eur J* **18** 11641-11646 (2012)
- [44] Chaturbedy, P., Chatterjee, S., Selvir, B., Bhat, A., Kavitha, M. K., Tiwari, V., Patel, A. B., Kundu, T. K., Maji, T. K., and Eswaramoorthy, M., *J Mater Chem B* **1** 939 – 945 (2013)
- [45] Lai, J. J., Lai, W. R., Chen, C. Y., Chen, S. W., and Chiang, C. L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **331** 204–207 (2013)
- [46] Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., and Dobson, J. 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R167–R181
- [47] Park, J. H., Gu, L., von Maltzahn, G., Ruoslahti, E., Bhatia, S. N., and Sailor, M. J. *Nature Materials* **8** 331 – 336 (2009)
- [48] Ito, M., Imakita, K., Fujii, M., and Hayashi, S., *J PhysD–Appl Phys* **43** 505101 8 (2010)
- [49] Link, J. R., and Sailor, M. J., *PNAS* **100** 10607 – 10610 (2003)
- [50] Bessueille, F., Dugas, V., Vikulov, V., Cloarec, J. P., Souteyrand, E., and Martin, J. R., *Biosensors and Bioelectronics* **21** 908 – 916 (2005)
- [51] Pacholski, C., Sartor, M., Sailor, M. J., Cunin, F., and Miskelly, G. M., *J Am Chem* **127** 11636 – 45 (2005)
- [52] Park, J. S., Kinsella, J. M., Jandial, D. D., Howell, S. B., and Sailor, M. J., *SMALL* **7** 2061 – 9 (2011)
- [53] Sailor, M. J., and Wu, E. C., *Advanced Functional Materials* **19** 3195 – 3208 (2009)
- [54] Perdígón-Lagunes, P., *Tesis: Síntesis y caracterización de nanopartículas de Gd y Sm por el método de biorreducción*, 2010, UNAM
- [55] Raskin, P.D. and Margolis, R.M. *Energy Sources* **20** 363-383 (1998)
- [56] Lorek, S. and Fuchs, D. *J. Cleaner Production* **38** 36 – 43 (2013)
- [57] Kates, R. W., Parris, T. M. and Leiserowitz, A. A. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development* **47** 8 – 21 (2005)
- [58] Johann Dréo, *Developpement durable*, Creative Commons Attribution-Share Alike 2.0 France license, March 9 2006.
- [59] Liu, W. K., Karpov, E. G., and Harold, S. P., *Nano Mechanics and Materials: Theory, Multiscale Methods and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, 2006
- [60] Tang, Z., and Sheng, P., Editors, *Nanoscale Phenomena: Basic science to device applications*, Springer, Hong Kong, 2008

Referencias

- [61] Gleiter, H. 2000 *Acta Mater* **48**:1
- [62] Skorokhod, V., Ragulya, A., Uvarova, I., 2001 *Physico-chemical kinetics in nanostructured systems*. Kyiv: Academperiodica.
- [63] Pokropivny, V.V., and Skorokhod, VV. 2007 *Mater Sci Eng C* **27** 990
- [64] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., and Kim, 2012 K. S. *Progress in Materials Science* **57** 724-803
- [65] Edited by Tiwari, A., Mishra, A. K., Kobayashi, H., and Turner, A. P.F. *Intelligent Nanomaterials: Processes, Properties and Applications*, Scrivener Wiley, Salem, 2012
- [66] Kim, Y.T., Han, J.H., Hong, B.H., and Kwon, Y.U., 2010 *Adv Mater* **22** 515.
- [67] Zhang, G., and Wang, D. 2008 *J Am Chem Soc* **130** 5616.
- [68] Wang, J., Lin, M., Yan, Y., Wang, Z., Ho, P.C., and Loh, K.P. 2009 *J Am Chem Soc* **131** 11300.
- [69] Gautam, U.K., Vivekchand, S.R.C., Govindaraj, A., Kulkarni, G.U., Selvi, N.R., and Rao C.N.R. 2005 *J Am Chem Soc* **127** 3658.
- [70] Lee, J.Y., Hong, B.H., Kim, W.Y., Min, S.K., Kim, Y., Jouravlev, M.V., et al. 2009 *Nature* **460** 498.
- [71] Stouwdam, J.W., and Janssen, R.A.J. 2008 *J Mater Chem* **18** 1889.
- [72] Lee, W., Kang, S.H., Kim, J.Y., Kolekar, G.B., Sung, Y.E., and Han, S.H. 2009 *Nanotechnology* **20** 335706.
- [73] Mokerov, V.G., Fedorov, Y.V., Velikovski, L.E., and Scherbakova, M.Y. 2001 *Nanotechnology* **12** 552.
- [74] Ustinov, V.M. et al. 2000 *Nanotechnology* **11** 397
- [75] Kuchibhatla, S.V.N.T., Karakoti, A.S., Bera, D., and Seal, S. 2007 *Prog Mater Sci* 2007 **52** 699.
- [76] Huang, L., Wang, H., Wang, Z., Mitra, A., Zhao, D., and Yan, Y. 2002 *Chem Mater* **14** 876.
- [77] Okada, T., Kawashima, K., Nakata, Y., and Ning, X. 2005 *Jpn J Appl Phys* **44** 688.
- [78] Xia, H., Feng, J., Wang, H., Lai, MO., and Lu, L. 2010 *J Power Sources* **195** 4410.
- [79] Li, G.R., Feng, Z.P., Zhong, J.H., Wang, Z.L., and Tong, Y.X. 2010 *Macromolecules* **43** 2178.
- [80] Park, J.M., Nalwa, K.S., Leung, W., Constant, K., Chaudhary, S., and Ho, K.M. 2010 *Nanotechnology* **21** 215301.
- [81] Cao, L.M., Tian, H., Zhang, Z., Zhang, X.Y., Gao, C.X., and Wang, W.K. 2004 *Nanotechnology* **15** 139.
- [82] Yoon, S.M., Hwang, I.C., Kim, K.S., and Choi, H.C. 2009 *Angew Chem Int Ed* **48** 2506.
- [83] Wang, Y., Lee, J.Y., Kim, J.S., Kim, G.H., and Kim, K.S. 2007 *Chem Mater* **19** 3912. [86]
- [84] Wang, Y.W., Hong, B.H., Lee, J.Y., Kim, J.S., Kim, G.H., and Kim, KS. 2004 *J Phys Chem B* **108** 16723.
- [85] Hong, B.H., Bae, S.C., Lee, C.W., Jeong, S., and Kim, K.S. 2001 *Science* **294** 348.

Referencias

- [86] Hong, B.H., Lee, J.Y., Lee, C.W., Kim, J.C., Bae, S.C., and Kim, K.S. 2001 *J Am Chem Soc* **123** 10748.
- [87] Hong, B.H. *et al.* 2005 *Proc Nat Acad Sci USA* **102** 14155.
- [88] Hong, B.H., Lee, J.Y., Beetz, T., Zhu, Y., Kim, P., and Kim, K.S. 2005 *J Am Chem Soc* **127** 15336.
- [89] Hwang, IC *et al.* 2010 *J Phys Chem B* **114** 7216.
- [90] Kim, K.S. *et al.* 2002 *J Am Chem Soc* **124** 14268.
- [91] Kim, W.Y., Choi, Y.C., and Kim, K.S. 2008 *J Mater Chem* **18** 4510
- [92] Jun, J.W., Seo, J.W., Oh, S.J., and Cheon, J. 2005 *Coord Chem Rev* **249** 1766.
- [93] Kim, K.S. *et al.* 2009 *Nature* **457** 706.
- [94] Bae, S. *et al.* 2010 *Nature Nanotechnol* **5** 574.
- [95] Pradhan, D., and Leung, K.T. 2008 *J Phys Chem C* **112** 1357.
- [96] Ren, X., Zelenay, P., Thomas, S., Davey, J., and Gottesfeld, S. 2000 *J Power Sources* **86** 111.
- [97] de Oliveira, E.C., Pires, C.T.G.V.M.T., and Pastore, H.O. 2006 *J Braz Chem Soc* **17** 16.
- [98] Hu, L.B., Choi, J.W., Yang, Y., Jeong, S., La Mantia, F., Cui, L.F., *et al.* 2009 *Proc Natl Acad Sci USA* **106** 21490.
- [99] Kamarudin, S.K., Achmad, F., and Daud, W.R.W. 2009 *Int J Hydrogen Energy* **34** 6902.
- [100] Chen, H., Cong, T.N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., and Ding, Y. 2009 *Prog Nat Sci* **19** 291.
- [101] Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., and Van Schalkwijk, W. 2005 *Nature Mater* **4** 366.
- [102] Ferreira-Aparicio, P., Folgado, M.A., and Daza, L. 2009 *J Power Sources* **192** 57.
- [103] Li, H.Q., Wang, Y.G., Wang, C.X., and Xia, Y.Y. 2008 *J Power Sources* **185** 1557.
- [104] Jin, Y.H., Lee, S.H., Shim, H.W., Ko, K.H., and Kim, W.D. 2010 *Electrochim Acta* **55** 7315.
- [105] Dong, Z., Kennedy, S.J., and Wu, Y. 2011 *J Power Sources* **2011** 196 4886.
- [106] Mastragostino, M., and Soavi, F. 2007 *J Power Sources* **174** 89.
- [107] Winter, M., and Brodd, R. J. 2004 *Chem Rev* **104** 4245.
- [108] Armand, M., and Tarascon, J.M. 2008 *Nature* **451** 652.
- [109] Simon, P., and Gogotsi, Y. 2008 *Nature Mater* **7** 845.
- [110] Hu, C.C., Chang, K.H., Lin, M.C., and Wu, Y.T. 2006 *Nano Lett* **6** 2690.
- [111] Bugayeva, N., and Robinson, J. 2006 *Materials Science and Technology* **22** 1245

Referencias

- [112] Mann, A.K.P., and Skrabalak, S.E. 2011 *Chem Mater* **23** 1017.
- [113] Lei, W., Liu, D., Zhang, J., Zhu, P., Cui, Q., and Zou, G. 2009 *Cryst Growth Des* **9** 1489
- [114] Rogers, B., Pennathur, S., and Adams, J. *Nanotechnology: understanding small systems*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008
- [115] Chan, W.C.W., Maxwell, D. J., Gao, X. H., Bailey, R. E., Han, M. Y., and Nie, S. M. 2002 *Current Opinions in Biotechnology* **13** 40
- [116] Jamison, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., and Seifalian, A. M. 2007 *Biomaterials* **28** 4717
- [117] Bukowski, T.J. 2002 *Critical Reviews in Solid State and Material Science* **27** 119
- [118] Pileni, M. – P. 2007 *Acc. Chem. Res.* **40** 685
- [119] Lee, Y. S., *Self – Assembly and Nanotechnology Systems: Design, Characterization and Applications*, Wiley, Hoboken, 2012
- [120] Rouvray, D. 2000 *Chemistry in Britain* **36** 26
- [121] Whitesides, G. M., and Grzybowski, B. 2002 *Science* **295** 2418
- [122] Guimarães A. P., *Principles of Nanomagnetism*, Springer, Berlin, 2009, pp. 22 – 41, 51 – 76
- [123] Néel L. 1950 *J. Phys. Radium* **11** (2) 49–61
- [124] Edited by Connelly, N. G., and Damhus, T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Cambridge, RSC Publ. 2005
- [125] Haxel, G., Hedrick, J., and Orris, J. *Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey*. USGS Fact Sheet: 087-02, 2006.
- [126] Cotton, S., *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Rutland, 2006, pp. 2, 9 – 12, 61 – 64, 78 – 80.
- [127] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics, Seventh edition*, Wiley, Hoboken, 1996, pp. 420 – 424, 443 – 445.
- [128] R. Resnick, R. Eisberg (1985). *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles (2nd ed.)*. John Wiley & Sons. p. 281.
- [129] Fraden, Jacob. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications, 4a Ed.*, Springer, 2010, Estados Unidos,
- [130] Gu L., Park J. H., Duong K. H., Ruoslahti E. and Sailor M. J. 2010 *SMALL* **6** (22) 2546–2552
- [131] Yuan H. K., Chen H., Kuang A. L. and Wu B. 2011 *J. Chem.Phys.* **135** 114512

Referencias

- [132] Dong, Z., Xiao-Yuan, F., Henning, T. D., Li W., Wei-Yue, L., Hong, P., Xing, W., and Li-Guang, Z. 2009 *European Journal of Radiology* **70** 180
- [133] Sardanelli, F., Losacco, C., Iozzelli, A., Renzetti, P., Rosso, Parodi, R. C., Bonetti, M., and Murialdo, A. 2002 *Eur Radiol* **12** 2077
- [134] Laurent, S., Botteman, F., Vander Elst, L., Muller, R. N. 2004 *MAGMA* **16** 235
- [135] Kassner, A., Thornhilla, R. E., Liu, F., Winter, P. M. , Caruthers, S. D., Wickline, S. A., and Lanza, G. M. 2010 *Contrast Media Mol. Imaging* **5** 155
- [136] Murphy, K. J., Brunberg, J. A., and Cohan, R. H. 1996 *AJR* **167** 847
- [137] Thomsen, H.S., Morcos, S.K., and Dawson, P. 2006 *Clinical Radiology* **61** 905
- [138] Graham C. D. 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1341
- [139] Douglass D. C., Bucher J. P. and Bloomfield L. A. 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1774 - 1777
- [140] Douglass D. C., Cox A. J., Bucher J. P. and Bloomfield L. A. 1993 *Phys. Rev.B* **47** 12874 - 12889
- [141] Cox A. J., Douglass D. C., Louderback J. G., Spencer A M and Bloomfield L A, 1993 *Z. Phys. D* **26** 319 - 321
- [142] Gerion D., Hirt A. and Chatelain A. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **83** 532 - 535
- [143] Han M. J., Ozaki T., Yu J. 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 89–92
- [144] Kim G., Park Y., Hanc M. J., Yuc J., Heo C. and Lee Y. H. 2010 *Chem. Phys. Lett.* **492** 89–92
- [145] Cao, X., and Dolg 2003 *Mol Phys* **101** (13), 1967-1976
- [146] Lee, Y. S. *Self-Assembly and Nanotechnology: A Force Balance Approach*. Wiley, 2008.
- [147] Helfrich, W. 1973 *Z.Naturforsch.* **28** 693.
- [148] Barrett, E. P., Joyner, L. G., and Halenda, P. P. 1951 *J. Am.Chem. Soc.* **73** 373.
- [149] Han, M. J., Ozaki, T., and Yu, J., 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045110.
- [150] Van Zee, R. J., Li, S., and Weltner Jr., W., 1994, *J. Chem. Phys* **100** 4010
- [151] Rangel, E., *Adsorción de H₂O y H₂ en superficies de carbono*, Tesis Doctoral, Distrito Federal, 2010.
- [152] Marzari, N. 2006 *MRS Bull* **31** 681.
- [153] Adamo, C. ,and Barone, V. 2000 *J. Comput. Chem* **21** 1153
- [154] Adamo, C., and Maldivi, P. 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 6812
- [155] Shick, A. B., Lienchtenstein, A. I., and Pickett, W. E. 1999 *Phys. Rev. B* **60** (15) 10763

Referencias

- [156] Yin, Z. P., and Pickett, W. E. 2006 *Phys Rev B* **74** 205106
- [157] Johannes, M. D., and Pickett, W. E. 2005 *Phys. Rev. B* **72** 195116
- [158] Hsua, H., Umemotob, K., Cococcionia, M., and Wentzcovitcha, R. M., 2011 *Phys. of the Earth and Planetary Interiors* **185** 13
- [159] <http://www.quantum-espresso.org/faq/self-consistency#6.3>, 7:26 p.m., 18/08/13, Google
- [160] Tartaj, P., del Puerto Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., Serna, C. 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys* **36** R182- R197
- [161] Messing, G., Zhang, S., and Jayanthi, G. 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2707
- [162] Garcia-Pinilla, M. A., Pérez-Tijerina, E, Antúnez – García, J., Fernández-Navarro, C., Tlahuice-Florez, A., Mejía-Rosales, S., Montejano-Carrizales, J. M., and Yacamán, M. J. 2008 *J.Phys. Chem. C* **112** 13492
- [163] Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T. L., Rhieker, T., and Brinker, C. J. 1999 *Nature* **398** 223
- [164] Xia, B., Lenggoro, I. W., and Okuyama, K., 2001 *Adv. Mater.* **13** 1579
- [165] Sugimoto, T., and Matijevic, E., 1980 *J. Colloid Interface Sci.* **74** 227
- [166] Iida, H., Takayenagi, K., Nakanishi, T., and Osaka, T. 2007 *Journal of Colloid and Interface Science* **314** 247
- [167] Lefebure, S., Dubois, E., Neveu, S., Massart, R. 1998 *Journal of Materials Research* **13** 2975
- [168] Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., and Garcia-Celma, M.J. 2005 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **10** 102 – 110
- [169] López-Q., M.A., and Rivas, J. 1993, *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 446
- [170] Zhang, X., and Chan, K. Y. 2003 *Chem. Mater.*, **15** 451-459
- [171] Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., and Ascencio, J.A. 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 16147
- [179] Schabes-Retchkiman, P.S., Canizal, G., Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., Liu, H.B., and Ascencio, J.A. 2006 *Optical Materials* **29** 95
- [173] Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., Canizal, G., Schabes- Retchkiman, P.S., Liu, H.B., Tavera-Davila, L., Rosano-Ortega, G., Rendon, L., and. Ascencio, J.A 2008 *J. Nanoscience and Nanotechnology* **8** 1
- [174] Yacamán, M. J., Ascencio, J.A, and Canizal, G., 2001 *Surface Science*, **486** L449

Referencias

- [175] Ascencio, J. A., Rodríguez-Monroy, A. C., Liu, H. B., and Canizal, G. 2004 *Chemistry Letters* **33** 8
- [176] Rosano-Ortega, G., Schabes-Retchkiman, P., Zorrilla, C., Liu, H. B., Canizal, G., Avila-Pérez, P., and Ascencio, J. A. 2006 *Journal of Nanoscience and nanotechnology* **6** 1
- [177] Yacamán, M. J., and Reyes, J., *Microscopía Electrónica: una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995, pp. 25-39, 87-94
- [178] <http://www.matter.org.uk/tem/> , 16/08/13, 2:33 p.m, Google
- [179] <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node47.html> , 4:05 p.m., 16/08/13, Google
- [180] Josephson, B.D. 1962 *Phys. Lett.* **1** 251
- [181] Rose-Innes, A.C., and Rhoderick, E.H., *Introduction to Superconductivity, Second Edition* Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [182] <http://www.cmp.liv.ac.uk/frink/thesis/thesis/node48.html> ,6:18 p.m, 16/08/13, Google
- [183] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., and Lichtenstein, A. I, 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767.
- [184] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, Cavazzoni, C., et al., 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502.
- [185] Harmon, B. N., Antropov, V. P., Liechtenstein, A. I., Solovyev, I. V., and Anisimov, V. I., 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 1521.
- [186] Shick, A. B., Liechtenstein, A. I., and Pickett, W. E., 1999 *Phys. Rev. B* **60** 10763.
- [187] Kurz, P., Bihlmayer, G., and Blügel, S., 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 6353.
- [188] Petersen, M., Hafner, J., and Marsman, M, 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 7021.
- [189] Perdew, J.P., and Zunger, A., 1981 *Phys. Rev. B.* **23** 5048.
- [190] Troullier, N., and Martins, J.L., 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993.
- [191] Gonze, X., Kackell, P., and Scheffler, M., 1990 *Phys. Rev. B.* **41** 12264.
- [193] Kima, G., Park, Y., Han, M. J., Yu, J., Heo, C., and Lee, Y. H., 2009 *Solid State Communications* **149** 2058

Referencias

- [194] Mandal, S. K., Das, A. K., Nath, T. K., Karmakar, D., and Satpati, B., 2006 *Journal of Applied Physics* **100** 104315.
- [195] Deka, S., and Joy, P.A., 2007 *Solid State Communications* **142** 190.
- [196] Mounkachi, O., Lakhal, M., Labrim, H., Hamedoun, M., Benyoussef, A., ElKenz, A., Loulidi, M., and Bhihi, M., 2012 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** 1945.
- [197] Kliava, J., Malakhovskii, A., Edelman, I. Potseluyko, A., Petrakovskaja, E., Melnikova, S., Zarubina, T., Petrovskii, G., Bruckental, Y., and Yeshurun, Y., 2005, *Phys. Rev. B* **71** 104406.
- [198] Xu, W., Kattel, K., Park, J. Y., Chang, Y., Kim, T. J., and Lee, G. H. 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12687
- [A1] Parr, R. G., and Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecule*, Oxford, Oxford University Press, 1989
- [A2] Hohenberg, P., and Kohn, W., 1964 *Phys. Rev.* **136**, 864
- [A3] Kohn, W., and Sham, L. J., 1965 *Phys. Rev.* **140**, 1133
- [A4] Campos, D., *Fundamentos de física atómica y molecular*, Editorial Universidad Nacional, Colombia, 1997
- [A5] de la Peña, L., *Introducción a la Mecánica Cuántica*, CECSA. México, D. F., 1980.
- [A6] March, N. H., and Santamaria, R. 1990 *International Journal of Quantum Chemistry* 39, 585
- [A7] Weizsacker, C. F., 1935 *Z. Physik* **96**, 431
- [A8] Girifalco, L. A., and Hodak, M. 2002 *Phys. Rev. B* **65**, 125404
- [A9] Anota, E. C., and Riva, J. F. 2005 *Revista Colombiana de Física* **37**, 405
- [A10] Perdew, J. P., and Zunder, A. 1981 *Phys. Rev. B* **33**, 5048
- [A11] Anisimov V. I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A. I 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767-808
- [A12] http://media.quantum-espresso.org/santa_barbara_2009_07/slides-exercices/Handson Idau.pdf, 12/08/13, Google
- [A13] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhas, C. 1992 *Phys. Rev. B* **46**, 6671
- [A14] Papamokos, G. V., and Demetropoulos, I. N. 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 7291
- [A15] Tsuzukia, S. 2001 *The Journal of Chemical Physics* **114** 3949
- [A16] Halls, M.D., Velkovski, J., and Schlegel, H.B. 2001 *Theoretical Chemistry Accounts* **105** 413
- [A17] Corral, I., Mó, O., Yáñez, M., Scott, A. P., and Radom, L. 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 10456

Referencias

- [A18] Vetere, V, Adamo, C., and Maldivi, P. 2000 *Chemical Physics Letters* **325** 99
- [A19] Szekeres, Z.S., Bogár, F. , and Ladik J. 2005 *International Journal of Quantum Chemistry* **102** 422
- [A20] Scandolo, S., Giannozzi, P., Cavazzoni, C., de Girono, S., Pasquarello, A., and Baroni, S. 2005 *Z. Kristallogr.* **220**, 574
- [A21] Ramer, J., and Rappe, A. M. 1999 *Phys. Rev. B* **59**, 12471
- [A22] Gonze, X., Kackell, P., and Scheffler, M. 1990 *Phys. Rev. B* **41**, 12264
- [A23] Troullier, N., and Martíns, J. L. 1990 *Phys. Rev. B* **43**, 1993
- [A14] Vanderbilt, D. 1990 *Phys. Rev. B* **41**, 7892