

Universidad Técnica Federico Santa María

Departamento de Física



**PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE
NANODISCOS Y NANOCONOS DE CARBONO**

Tesis de Grado Presentada por

Pablo Augusto Ulloa Poblete

Para Optar al Grado de

Doctor en Ciencias, Mención Física

Dra. Mónica Pachecho Doll, Profesora Directora de Tesis

Valparaíso de Chile, 14 de octubre de 2013

TÍTULO DE LA TESIS:
**PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE NANODISCOS Y NANOCONOS
DE CARBONO**

AUTOR:
Pablo Augusto Ulloa Poblete

TRABAJO DE TESIS, presentado en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de Doctor en Ciencias, Mención Física de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Dra. Mónica Pacheco Doll _____

Dra. Andrea Latgé Brito _____

Dr. Patricio Häberle Tapia _____

Dr. Patricio Vargas Cantín _____

Valparaíso de Chile, 23 de mayo de 2014

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado gracias al apoyo económico del proyecto MECESUP, la Dirección General de Investigación y Postgrado de la UTFSM en Chile y la hospitalidad de la Universidade Federal Fluminense y de la Universidade Estadual de Campinas, durante las estadías de investigación en Brasil. Específicamente por los fondos otorgados directa e indirectamente a través de los proyectos y unidades académicas siguientes:

- Proyecto MECESUP FSM0605.
- FONDECYT-Regular números: 1061237, 1020839, 1010429, 1100672, 1110935.
- Proyectos internos UTFSM número: 110971, 11.13.31.
- Basal CEDENNA Nro.: FB0807.
- DGIP y Escuela de Graduados de la UTFSM.
- Agencias brasileras CNPq y FAPESP.
- Agencia brasilerá FAPERJ (Nro.: E-26/101522/2010) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono, FAPESP (Proc. 2012/51691-0).
- Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.
- Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense-UFF.

Hubieron momentos clave en los cuales el Doctor L. E. Oliveira desinteresadamente destinó su tiempo y sus recursos, a solucionar mis problemas. Debo reconocer que no habría completado ni mi magister y ni mi doctorado sin su ayuda. *Muito obrigado meu amigo.*

Desde el principio Andrea Latgé se sintió motivada por participar, siempre perseveró en que los resultados fueran publicados y ha propuesto nuevas líneas investigativas a partir de la actual. *Eu me sinto muito grato com você, querida.*

Agradezco a los Doctores Patricio Häberle y Patricio Vargas por su positiva disposición acerca de esta investigación y por haber elevado el nivel científico del resultado final.

A mi querida directora de tesis, la Doctora Mónica Pacheco, debo agradecer que dedicara para esta tesis tantas horas extra de trabajo, por conseguir financiamiento y por creer en mí como nuevo investigador científico.

Dedico este trabajo a la memoria de mis amigos y maestros
Luciano Laroze, Zdenka Barticevic y Olivier Espinosa.

Índice general

Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
2. Marco teórico	11
2.1. Consideraciones geométricas	12
2.1.1. Arreglo hexagonal	14
2.1.2. Red aumentada OAB	15
2.1.3. Matriz de sitios vecinos	16
2.2. Descripción espacial del cono	17
2.2.1. Estimación de parámetros	17
2.2.2. Construcción de un cono rígido	18
2.2.3. Relajación a hiperboloide	24
2.3. Representación y posición discreta	27
2.3.1. Proyección entre las bases $ \pi\rangle$ y $ \pi^0\rangle$	29
2.3.2. Amplitud de probabilidad por sitio	29
2.3.3. Representación matricial	30
2.4. Hamiltoniano de enlace fuerte	32
2.4.1. Representación en la base de orbitales traslapantes	32
2.4.2. Función de onda	33
2.4.3. Campos externos	34
2.4.4. Diferencia de potencial eléctrico	35
3. Propiedades físicas en ausencia de campos externos	39
3.1. Observables físicos	40
3.1.1. Densidad de estados en sistemas con un número finito de estados	40
3.1.2. Densidad Local de Estados de sistemas de tamaño finito	41
3.1.3. Coeficiente de absorción	42
3.1.4. Carga eléctrica neta por átomo	43
3.2. Densidad de estados	44
3.2.1. Dependencia con respecto a la integral de traslape	47
3.2.2. Dependencia con respecto a la incertidumbre	48
3.3. Densidad local de estados	51
3.3.1. Sistemas con pocos átomos	53

3.3.2.	Sistemas con muchos átomos	54
3.3.3.	Disponibilidad de estados apicales	54
3.3.4.	Magnitud del peak en $\text{DOS}(\varepsilon_F)$	55
3.3.5.	Estados de borde	56
3.3.6.	Disponibilidad de estados en las direcciones zigzag	58
3.4.	Coefficiente de absorción de radiación electromagnética	60
3.4.1.	Incidencia oblicua en nanoconos	63
3.4.2.	Efecto de la geometría: disco \rightarrow cono \rightarrow tubo	66
3.4.3.	Comparación con el espectro de absorción del grafeno	67
3.4.4.	Peak de máxima absorción y su dependencia con la integral de traslape	67
3.4.5.	Excitación axial: supresión de transiciones de baja energía	68
3.4.6.	Excitación lateral: similitud entre distintas polarizaciones	70
3.5.	Distribución de carga eléctrica	71
3.5.1.	Orden de magnitud de la carga eléctrica por sitio	72
3.5.2.	Neutralidad eléctrica en nanodiscos	72
3.5.3.	Valor límite de la carga en los defectos apicales	73
3.5.4.	Carga en la base del cono y ruptura de simetría	75
3.5.5.	Neutralidad lejos de los defectos y del borde	76
3.5.6.	Momento dipolar eléctrico de conos	78
3.5.7.	Independencia respecto al valor de la integral de traslape	78
4.	Efecto de un campo eléctrico externo	81
4.1.	Densidad de estados	83
4.1.1.	Desaparición del peak en $\text{DOS}(\varepsilon_F)$	84
4.2.	Valor esperado de los términos electrostático y de transferencia	87
4.2.1.	Ensanchamiento del espectro de energías	89
4.2.2.	Centro de gravedad y energía electrostática	89
4.3.	Densidad local de estados	90
4.3.1.	Máximo y mínimo del espectro de energías	91
4.3.2.	Nivel de Fermi: estados de borde y lóbulos internos	92
4.3.3.	Máxima densidad de estados y valor esperado de posición	92
4.3.4.	Defectos apicales como nodos o antinodos	93
4.3.5.	Campo axial	94
4.4.	Coefficiente de absorción electromagnética	97
4.4.1.	Suavización del espectro en el rango $\hbar\omega < t $	99
4.4.2.	Pérdida de la agudeza en el peak principal	99
4.4.3.	Peak en la región infrarroja	100
4.4.4.	Disminución de la absorción para $\hbar\omega > \varepsilon_{\text{peak}}$	105
4.4.5.	Absorción de radiación polarizada perpendicularmente al campo	106
4.4.6.	Características globales	106
4.5.	Redistribución de la carga eléctrica	111
4.5.1.	Diferencia entre considerar o no a la integral de traslape	111
4.5.2.	Limitaciones del modelo de electrones independientes	112
4.5.3.	Carga en nanodiscos	113
4.5.4.	Carga en nanoconos	114
4.5.5.	Susceptibilidad eléctrica	117

Conclusiones	121
A. Trabajos Científicos	127
B. Nivel de Fermi Semilleno a $T = 0^\circ$	129
C. Programas	131
D. Abreviaciones y Acrónimos	143
E. Nomenclatura y Símbolos matemáticos	145

Índice de figuras

1.1. Microscopía SEM de nanoconos de carbono	6
1.2. Imagen FESEM de nanocono helicoidal	7
1.3. Histograma de ángulos apicales	8
1.4. Imágenes TEM de nanoconos con disclinaciones de 60° , 120° y 180°	8
1.5. Imágenes TEM de nanoconos con disclinaciones de 240° y 300°	9
1.6. Bordes zigzag y armchair en GCD	10
2.1. Nanodiscos de máxima simetría	13
2.2. Definición de elementos geométricos	14
2.3. Definición de los vectores $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ y $\{\vec{c}_1, \vec{c}_2\}$	15
2.4. Fullerenos y grupos de simetría asociados	19
2.5. Disclinación de $\pi/3$ radianes y cono con 1 pentágono	19
2.6. Disclinación de $2\pi/3$ radianes y cono con 2 pentágono	20
2.7. Disclinación de π radianes y cono con 3 pentágono	20
2.8. Disclinación de $4\pi/3$ radianes y cono con 4 pentágono	21
2.9. Disclinación de $5\pi/3$ radianes y cono con 5 pentágonos	21
2.10. Disclinación de 2π radianes y nanotubo semicerrado	22
2.11. Cinta de grafeno con bordes zig-zag	23
2.12. Conversión de un cono truncado en hiperboloide	24
3.1. Espectro de líneas y espectro pseudocontinuo	41
3.2. Diferencia entre las DOS(ε) considerando $s = 0$ versus $s \neq 0$	45
3.3. DOS y LDOS apical para sistemas con más de 5000 átomos (espectro completo)	49
3.4. DOS y LDOS apical para sistemas con más de 5000 átomos (cerca de ε_F)	49
3.5. DOS y LDOS apical para sistemas con cerca de 250 átomos	51
3.6. Individualización de átomos apicales	52
3.7. LDOS de un disco de carbono con 5016 átomos	56
3.8. LDOS de un cono con 1 pentágono y 5005 átomos	56
3.9. LDOS de un cono con 2 pentágonos y 5002 átomos	56
3.10. LDOS de un cono con 3 pentágonos y 5011 átomos	57
3.11. Detalle de LDOS(ε, \vec{R}) para $\varepsilon = \{\varepsilon_{vH}^c, \varepsilon_F\}$	59
3.12. Vista axial de LDOS($\varepsilon_{vH}^c, \vec{R}$) para conos	59
3.13. Geodésicas zigzag sobre el manto de disco y conos	60
3.14. Coeficiente de absorción para discos y conos grandes	61
3.15. Coeficiente de absorción para discos y conos pequeños	62

3.16. Curvatura principal de un cono	64
3.17. Vector normal a la superficie de un cono rígido	65
3.18. Transición entre estados cercanos al nivel de Fermi	69
3.19. Distribución de carga en nanoconos con menos de 250 átomos	73
3.20. Carga neta por átomos en nanoconos con más de 5000 átomos	74
3.21. Momento dipolar eléctrico en nanoconos	78
4.1. Secciones cónicas como isopotenciales eléctricas	82
4.2. $\text{DOS}(\varepsilon, F_\mu)_{n_p=0}$	83
4.3. $\text{DOS}(\varepsilon, F_\mu)_{n_p=1}$	85
4.4. $\text{DOS}(\varepsilon, F_\mu)_{n_p=2}$	85
4.5. $\text{DOS}(\varepsilon, F_\mu)_{n_p=3}$	86
4.6. $\langle \Psi_j \hat{U}_{\text{ext}} \Psi_j \rangle$ y $\langle \Psi_j \hat{V} \Psi_j \rangle$ para $\vec{F} = (t /l_x e) \vec{e}_x$	87
4.7. $\langle \Psi_j \hat{U}_{\text{ext}} \Psi_j \rangle$ para $\vec{F} = \pm(t /l_z e) \vec{e}_z$	88
4.8. Esquema simplificado de Ψ_{min} y Ψ_{max} cuando $ U_{\text{ext}} \gg t $	88
4.9. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_X)_{n_p=0}$	91
4.10. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_X)_{n_p=0}$	91
4.11. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_X)_{n_p=1}$	94
4.12. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_X)_{n_p=2}$	94
4.13. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_X)_{n_p=3}$	95
4.14. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_Z)_{n_p=1}$	96
4.15. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_Z)_{n_p=2}$	96
4.16. $\text{LDOS}(\vec{R}, F_Z)_{n_p=3}$	97
4.17. Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanodisco con 5016 átomos.	98
4.18. Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanocono con 1 pentágono y 5005 átomos	101
4.19. Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanocono con 2 pentágonos y 5002 átomos	102
4.20. Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanocono con 3 pentágonos y 5011 átomos	103
4.21. Imagen pictórica de la relación $\langle \Psi_k \hat{\mu} \Psi_k \rangle$ versus ε_k , cerca de ε_F	104
4.22. $\alpha_\mu(\hbar\omega \leq 0.5 t , F \vec{e}_\nu)$, para un nanodisco con 5016 átomos.	107
4.23. $\alpha_\mu(\hbar\omega \leq 0.5 t , F \vec{e}_\nu)$, para un cono con 1 pentágono y 5005 átomos.	108
4.24. $\alpha_\mu(\hbar\omega \leq 0.5 t , F \vec{e}_\nu)$, para un cono con 2 pentágonos y 5002 átomos.	109
4.25. $\alpha_\mu(\hbar\omega \leq 0.5 t , F \vec{e}_\nu)$, para un cono con 3 pentágonos y 5011 átomos.	110
4.26. Distribución de carga en nanodisco debida a campo eléctrico superficial	113
4.27. Distribución de carga en nanocono (1 pentágono) debida a campo eléctrico	114
4.28. Distribución de carga en nanocono (1 pentágono) debida a campo eléctrico axial	115
4.29. Distribución de carga en nanocono (3 pentágonos) debida a campo eléctrico axial.	115

Índice de cuadros

2.1. Coordenadas de los posibles átomos vecinos en una red plana	16
2.2. Transformación $\phi_0 \rightarrow \phi$, secciones circulares a cono	22
2.3. Elección del parámetro l_0	26
2.4. Diámetros l_μ para sistemas con 5 mil átomos.	27
2.5. Descripción de símbolos matemáticos	30
3.1. Hitos del espectro de energía y su dependencia con $s \neq 0$	47
3.2. Nivel de Fermi para sistemas con menos de 250 átomos	52
3.3. Valores normalizados de $\text{DOS}(\varepsilon_F)$ para $N_C \approx 5000$	57
3.4. Valor límite de $(\alpha_z/\alpha_{x,y}) _{n_p}$	66
3.5. Carga en sitios más relevantes	74
3.6. Ocupación de estados cercanos al nivel de Fermi en nanoconos	77
4.1. Efecto del campo eléctrico sobre ε_F y ΔBW	86
4.2. Carga en sitios más relevantes, en presencia de campo eléctrico	117

Resumen

Los nanoconos de carbono son estructuras observadas por primera vez en las terminaciones de nanotubos, presentando ápices similares a la superficie de fullerenos. Actualmente existen procesos industriales que pueden generar mezclas de nanodiscos y nanoconos. En esta Tesis se presenta un estudio teórico de las propiedades electrónicas y ópticas de nanodiscos y nanoconos de carbono monocapa, dentro del esquema de enlace fuerte. El patrón espacial de la densidad local de estados no es homogéneo y en función de la energía exhibe los elementos de simetría, las condiciones de borde y la presencia de defectos topológicos en la estructura. En los nanodiscos, sus átomos no exhiben desviaciones significativas de la neutralidad eléctrica; en cambio, los nanoconos alojan carga negativa en los defectos apicales y positiva en los bordes zigzag. La carga se puede redistribuir en presencia de un campo eléctrico externo, pero las desviaciones más significativas ocurren en el borde y en el ápice. El espectro de absorción es dependiente de la polarización de la radiación electromagnética y de la abertura angular del cono. Cuando la polarización es paralela al eje del cono, las transiciones de baja energía están suprimidas, debido a la naturaleza de los estados en torno al nivel de Fermi. Se muestra que el espectro de absorción es fuertemente afectado por la presencia de un campo eléctrico. En la región infrarroja aparece una resonancia modulada por el campo, mientras que el peak de absorción para transiciones entre las energías de las singularidades de Van Hove se suaviza en la medida que la intensidad del campo aumenta.

palabras clave: nanodisco de carbono, nanocono de carbono, densidad de estados, transiciones electrónicas, distribución de carga, campo eléctrico externo.

Abstract

Carbon nanocones are structures observed by the first time at the nanotube endings, presenting apexes similar to fullerene surfaces. Currently there exist industrial processes that can generate mixtures of nanodisks and nanocones. In this thesis it is presented a theoretical study of the electronic and optical properties of monolayer carbon nanocones and nanodisks, within the tight-binding scheme. The spatial pattern of the local density of states is not homogeneous and as a function of the energy it exhibits the symmetry elements, the boundary conditions and the presence of topological defects in the structure. In nanodisks, the atoms do not exhibit significant deviations from the electrical neutrality; whereas the nanocones accommodate negative charge at the apical defects and positive charge at the zigzag edges. The charge can be redistributed in the presence of an external electric field, but the most significant deviations occur at the edge and at the apex. The absorption spectrum is dependent on the polarization of electromagnetic radiation and on the angular aperture of the cone. Due to the nature of states around the Fermi level, the low energy transitions are suppressed when the polarization is parallel to the axis of the cone. It is shown that the absorption spectrum is strongly affected by the presence of an electric field. In the infrared region it appears a resonance modulated by the field, while the absorption peak for transitions between the energies of the Van Hove singularities is softened as the field strength increases.

keywords: Carbon nanodisk, carbon nanocone, density of states, electronic transitions, charge distribution, external electric field.

Capítulo 1

Introducción

El carbono se encuentra en la naturaleza, combinado con otros elementos^I o consigo mismo formando alótropos^{II}. Además del diamante y el grafito (estructuras tridimensionales), han sido descubiertos nuevos alótropos de carbono tales como los fullerenos [1] (cero-dimensional), nanotubos [2] (unidimensional) o grafeno [3] (bidimensional). Los nanoconos fueron descubiertos poco después que los nanotubos, formando la terminación de algunos de estos^{III} y posteriormente se observaron aislados [4].

Aunque al principio, el interés científico en los nanoconos y nanodiscos fue menor que en el resto de los alótropos de carbono, se han alcanzado notables progresos en la síntesis, caracterización y manipulación de ellos [5–10] gracias a que se adaptaron las técnicas experimentales utilizadas con los otros alotropos. Hay una mezcla de aspectos geométricos (direcciones zigzag o armchair curvilíneas, vector normal dependiente de la posición) y topológicos (defectos pentagonales en una red hexagonal, bordes que alternan entre zigzag y armchair) que no están presentes en las formas bidimensionales ni unidimensionales. Por lo que desde un punto de vista geométricos, ellos ocupan el lugar intermedio que hay entre los fullerenos y los nanotubos; siendo los nanodiscos el caso límite de un cono achatado.

Se puede sacar provecho de los elementos de simetría en el estudio de nanodiscos [cuyo grupo D_{6h} es el mismo que en grafeno] y de nanoconos [se estudiarán aquellos que son invariantes ante las transformaciones espaciales de los grupo diedrales D_5 , D_3 y D_2], no solo para simplificar el problema de valores propios y de clasificar estados, sino que también^{IV} para explicar de manera elemental algunas transiciones ópticas^V y la distribución espacial de carga.

^I Es inconmensurable la cantidad de compuestos distintos en los que se encuentra presente.

^{II} Compuestos de un solo tipo de elemento, pero con distinto ordenamiento espacial. Tienen distintas propiedades físicas uno con respecto a otro.

^{III} Se adjudica a Iijima el descubrimiento de ambas estructuras.

^{IV} Aunque no es parte de los resultados que son reportados en esta tesis, se utilizaron extensivamente transformaciones geométricas durante el proceso de programación de las rutinas de cálculos numéricos, y los resultados fueron contrastados con las propiedades de simetría de cada sistema.

^V En el caso de nanotubos, el grupo completo de simetrías espaciales incluye además de los elementos pun-

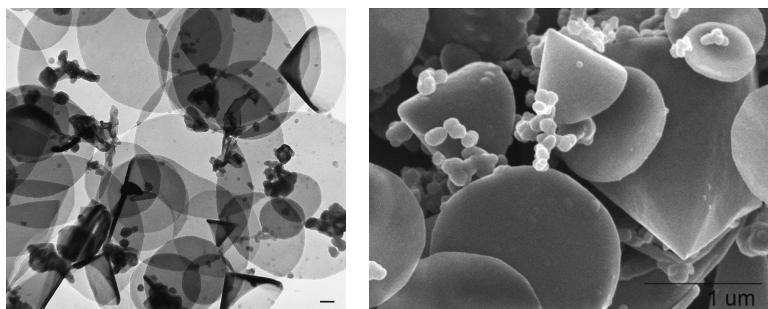


Figura 1.1: Imágenes SEM de mezclas de nanodiscos y nanoconos de carbono, obtenidas por (Izquierda) microscopía de transmisión electrónica [5] (la barra horizontal equivale a 200 nm) y (Derecha) microscopía electrónica de barrido [14].

Aunque muchas de las propiedades encontradas son similares a las que se esperan en grafeno ideal, habrán desviaciones que en cada caso se deben al arreglo tridimensional de la sección de grafeno utilizada para construir el cono. Los resultados se presentan para sistemas con distinto número de átomos (menos de 250 y más de 5000), distintas aberturas angulares (debidas a disclinaciones en 0 , 60° , 120° , 180°) e intensidades de campo eléctrico (desde cero hasta el orden de $1 \text{ mV}/\text{\AA}$). Para manejar tantas variables se dividió el libro en capítulos que contienen el marco teórico (I), las propiedades físicas en ausencia de campo (II) y las perturbaciones eléctricas (III).

Gran cantidad de las muestras de nanodiscos y nanoconos de carbono provienen de los residuos pirolíticos de hidrocarburos sometidos a temperaturas de plasma [7], pero presentan una amplia distribución de aberturas angulares y de tamaños [5]. Aún no existe una ruta sintética para construir nanoconos con dimensiones específicas. Sin embargo, una de las rutas más notables para obtener altos rendimientos de estas nanoformas es el proceso pirolítico Kvaerner CB&H (carbon-black and hydrogen [15]), el cual extrae el hidrógeno de los hidrocarburos, dejando residuos de carbono en los cuales más del 90 % encuentra en forma de nanodiscos (predominantemente) y de nanoconos. Es poco lo que se sabe acerca del mecanismo de formación de nanoconos, conjeturándose modelos donde se busca minimizar la entalpía del precursor o maximizar la entropía en el crecimiento de estas formas de carbono [16]. La energía de configuración de una molécula compuesta solo de carbono aumenta con el tamaño de su borde^{VI}, la cual podría rebajarse disminuyendo el perímetro. En el plano el mínimo perímetro se consigue con un disco, pero en el espacio el borde de un cono tendrá un perímetro más pequeño para la misma cantidad de átomos^{VII}. Desde el punto de vista entrópico los precursores pueden ser anillos con un número de átomos distinto de 6, los que pueden

tuales, la traslación [11]. Al clasificar los estados se pueden encontrar las reglas de transición para polarización axial o perpendicular (lineal y circular) al tubo [12, 13].

^{VI}Ya que habrán átomos con menos de 3 enlaces, otorgándole una alta reactividad, por ejemplo con hidrógeno.

^{VII}Se cree que este es el mecanismo dominante en la formación de fullerenos cerrados.

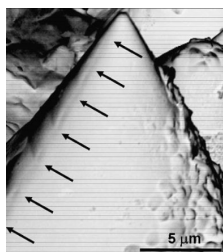


Figura 1.2: Imagen FESEM de un nanocono cuya dirección de crecimiento helicoidal está indicada por las flechas negras sobre su manto. Imagen adaptada de [19].

iniciar el crecimiento de estructuras con disclinación con una probabilidad significativa [5].

Los nanodiscos de carbono pueden encontrarse apilados en capas, lo cual puede observarse en el perfil escalonado de intensidades de transmisión electrónica en nanodiscos apilados o fracturados. La estructura ordenada a nivel atómico (de tipo panal de abeja) de las láminas individuales queda demostrada por medio de experimentos de difracción de electrones, cuyas imágenes además de mostrar anillos concéntricos, también muestran pequeñas manchas que se repitan cada 60° y que son consistentes con los patrones de difracción del grafito [7, 17]. La síntesis a gran escala de nanodiscos con pocas láminas es mucho más controlable que los procesos industriales para fabricar nanoconos^{viii}. Particularmente se pueden lograr islas circulares de grafeno nucleándose en torno a imperfecciones de la superficie de Ru(0 0 0 1), en que previamente el sustrato ha absorbido átomos de carbono a temperaturas mayores a 1360 K, los cuales posteriormente difunden a la superficie al bajar la temperatura [10].

Los nanoconos también han sido observados en presencia de nanotubos y otras estructuras mesoscópicas [4, 18], demostrándose que la base de los conos es circular y abierta, mientras que las aperturas angulares del ápice pueden ser de a lo menos 19.2° , lo cual es consistente con un modelo de sector angular de grafeno de 60° unido por sus extremos para formar un cono [c.f. sección 2.1]. Hay dos mecanismos [19, 20] que dan origen a estructuras cónicas a partir de un arreglo plano de átomos de carbono: disclinación debida a defectos topológicos y enrollamiento de helicoidal de una nanocinta [21].

La incorporación de defectos pentagonales en una red hexagonal provoca la eliminación de sectores angulares de abertura $2\pi/6$ por cada defecto, si n_p es el número de pentágonos en la estructura se dirá que la red tiene una disclinación total de $2\pi n_p/6$. Un arreglo sin disclinación corresponde a un disco de grafeno, mientras que colocando desde 1 hasta 5 pentágonos en la red se conseguirán conos progresivamente más agudos, donde el manto del cono forma, respecto a su eje, alguno de los ángulos dados por

$$\theta = \{9.6^\circ; 19.5^\circ; 30^\circ; 41.8^\circ; 56.4^\circ\} \quad (1.1)$$

^{viii}Lo cual se debe en parte a que utiliza técnicas similares a las utilizadas en la síntesis de grafeno y otros sistemas laminares.

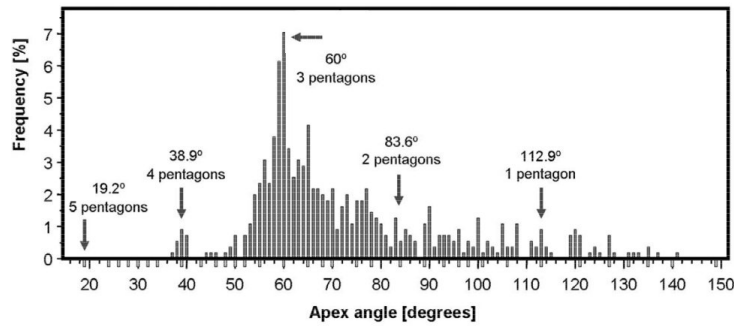


Figura 1.3: Histograma de ángulos apicales observados en muestras naturales de nanoconos, en el cual se indica la coexistencia de los 5 conos debido a defectos pentagonales junto a una multitud de conos de crecimiento helicoidal. Imagen adaptada de [19].

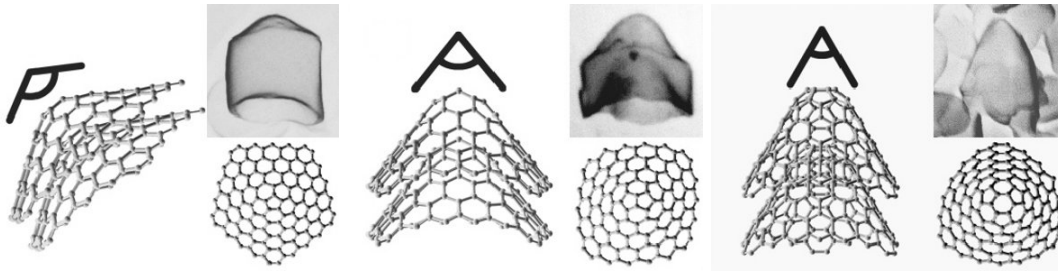


Figura 1.4: Comparación entre imágenes TEM de nanoconos de carbono apilados (recuadros grises) y una red de grafeno con disclinaciones. En las estructuras mostradas ocurren disclinaciones en 1, 2 y 3 secciones circulares de 60° . Los ángulos medidos fueron $2\theta = 112^\circ, 78^\circ$ y 56° . Imagen adaptada de [6].

Tales estructuras se encuentran apiladas en forma similar a como lo hacen los conos de helados de un dispensador, manteniéndose unidos por la misma interacción que mantiene a las láminas de grafito juntas entre sí. Por otro lado, los conos estructurados por enrollamiento helicoidal pueden tomar cualquier ángulo y se cree que crecen de manera continua sobre si mismos una vez que la terminación de una lámina queda superpuesta. En el caso de las fibras construidas al interior^{ix} de lo poros de membranas de alúmina, la abertura angular cambia [23], haciendo casi plana la hélice en uno de los extremos de la fibra.

Los histogramas de distribución de ángulos apicales [cf. figura 1.3] muestran peaks importantes en casi todos los valores mostrados en la lista (1.1), estando en correspondencia con el modelo de conos cerrados. Es posible explicar el resto de la distribución de ángulos utilizando el modelos de conos helicoidales [24], ya que la cinta de grafeno es enrollada libremente, sin unir sus extremos ni tomando en cuenta ninguna condición de periodicidad.

Es interesante notar que la estructura puede encontrarse deformada y que, incluso en el caso del modelo de conos cerrados, puede haber una desviación significativa respecto al ángulo ideal [un ejemplo se encuentra en la figura 1.4 para $n_p = 2$]. Encontrar la posición

^{ix}Al interior de las cavidades celulares de madera también se pueden construir arreglos cónicos [22].

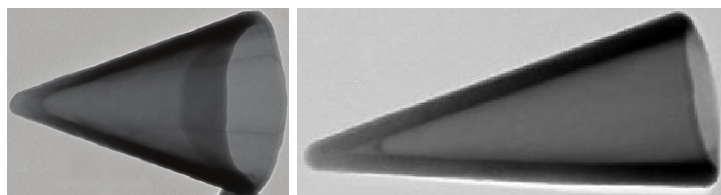


Figura 1.5: Imágenes TEM de nanoconos de carbono de abertura apical $19,5^\circ$ y $9,6^\circ$. Los ángulos medidos coinciden con los predichos para conos con 4 y 5 disclinaciones de 60° . Imágenes adaptadas de [7], diámetros de las bases (izquierda) $0.5 \mu\text{m}$ y (derecha) $0.4 \mu\text{m}$.

de equilibrio de los átomos en los nanoconos de carbono es un problema que se ha intentado resolver utilizando métodos de optimización numérica, donde los más elementales suponen un potencial de interacción entre átomos vecinos y a partir de una configuración inicial proceden a variar las distancias^x y los ángulos hasta encontrar un mínimo global de energía [25,26]. Dentro de los anillos pentagonales las distancias entre átomos son las mayores de toda la estructura, mientras que en los anillos adyacentes de 6 miembros se encuentran las menores [27]. Las simulaciones de *dinámica molecular* aplicadas en nanoconos [28], además de encontrar una configuración de mínima energía, pueden encontrar los modos de vibración y frecuencias de oscilación [29] para estructuras pequeñas^{xi}; ofreciendo un criterio de estabilidad que consiste en verificar que todas las frecuencias sean reales [30]^{xii}. Aunque los sistemas pequeños no son muy representativos, se utilizaron métodos *ab initio* combinados con *dinámica molecular* para determinar la estabilidad de nanodiscos y 5 tipos de nanoconos con ~ 70 átomos, encontrando que a temperatura ambiente el tiempo de vida media sería del orden de 10^{11} años [31].

Conos y discos poseen un borde que es aproximadamente una circunferencia, la cual en forma gruesa puede verse como una alternancia de terminaciones zigzag y armchair. Los resultados experimentales indican que los tipos de terminaciones zigzag y armchair son las más encontradas en los bordes de nanocintas. La disponibilidad de estados en torno al nivel de Fermi para los átomos ubicados en las terminaciones zigzag las hace químicamente muy reactivas, además de exhibir propiedades magnéticas [32]. Los defectos pentagonales en nanotubos acumulan carga eléctrica negativa lo que favorecería la emisión electrónica [33,34] a baja energía^{xiii}. Los nanoconos serán relevantes en ciencia y tecnología, su potencial abre las puertas de la imaginación^{xiv} y en tal sentido, el motivo de cada uno de los capítulos a continuación ha sido investigar algunas ideas de manera teórica y proponer la búsqueda de efectos medibles experimentalmente.

^xLas distancias C–C calculadas se encuentran en el rango de $1.42 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

^{xi}Pero tales resultados no son extrapolables a sistemas mayores debido a que las frecuencias propias dependen del tamaño, particularmente la frecuencia del primer armónico es más baja en sistemas grandes.

^{xii}Si tuvieran parte compleja distinta a cero, i.e. $\omega = \omega_0 + i\eta$ implicaría que, la amplitud de las oscilaciones crecería exponencialmente en el tiempo ya que $\cos(\omega t) \sim \exp(\eta t) \cos(\omega_0 t) + \dots$

^{xiii}La cual es ideal para puntas STM (Scanning Tunneling Microscopy).

^{xiv}Un ejemplo de aplicación insospechada es como fase sólida de columnas cromatográficas [35].

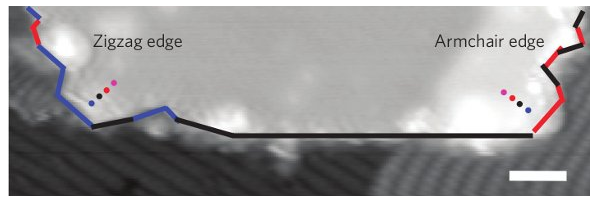


Figura 1.6: Tomografía STM de un punto cuántico de grafeno. Los bordes zigzag y armchair son indicados en color azul y rojo respectivamente (los bordes sin asignar están en color negro).

Respecto a la forma en que está estructurado este libro, los contenidos se agrupan temáticamente. El capítulo 1 es esta Introducción, que hace un resumen del estado del arte y motiva la búsqueda de efectos medibles en nanoconos de carbono. En el capítulo 2 se construye el marco teórico con el cual será abordado el problema de encontrar el espectro electrónico, se hace una descripción del arreglo espacial de átomos en un nanocono de carbono, se enuncia la relación de vecindad, se representa a los operadores y a la función de onda, se estima la proyección entre dos bases de orbitales atómicos y se hallan transformaciones de cambio de base para distintos valores de $s = 0$ y $s \neq 0$. El capítulo 3, página 39, está dedicado a los observables físicos y se encontrará el valor de espectación de estos considerando que no hay campos externos aplicados. Particularmente se encontrarán la Densidad de Estados (DOS), la Densidad Local de Estados (LDOS), el coeficiente de absorción de radiación electromagnética (con polarizaciones axiales y laterales) y la Carga Eléctrica por sitio a Temperatura 0°K . Se discutirán como varían estas cantidades cambiando el valor de la integral de traslape y considerando conos con 250 y más de 5000 átomos de carbono. En el capítulo 4, página 81, se considera que un campo eléctrico externo está siendo aplicado sobre en nanocono, cuya dirección es axial o lateral. Entre los efectos que serán tratados están la desaparición del peak en la DOS del nivel de Fermi, el ensanchamiento y la suavización del espectro de energías, la nueva forma de la LDOS, la pérdida de agudeza del peak principal de absorción, la aparición de resonancias en el rango infrarrojo y la disminución de la absorción para las energías consecutivas; se discutirá la redistribución de carga eléctrica y la susceptibilidad eléctrica, entre otros. En las Conclusiones, pagina 121, se resumen los principales resultados a los que se llegó durante los capítulos y se vuelven a enunciar algunas de las ideas y analogías utilizadas para aceptar la validez de éstas.

Capítulo 2

Marco teórico

Hay varios esquemas diferentes para describir las propiedades electrónicas de puntos cuánticos de grafeno, cada uno siendo más apropiado que los otros para describir alguna característica en particular, y al mismo tiempo pagando algún costo mayor que los otros (esfuerzo computacional, rango de energía, uso de parámetros externos, utilidad de los resultados, etc).

Los modelos basados en la ecuación de Dirac [36, 37] son adecuados para describir las propiedades electrónicas en el rango de bajas energías y longitudes de onda larga, por medio de la resolución de una ecuación diferencial en dos variables. Sin embargo, para los puntos cuánticos de grafeno, los estados en torno al nivel de Fermi son conocidos por tener una amplitud de probabilidad significativa solo en los bordes de la estructura [38–40] lo cual en definitiva agrega un peak en la DOS(ε_F) que rompe la relación de dispersión lineal en que está basada la ecuación de Dirac. Además, no hay claridad sobre como incluir las condiciones de contorno en el modelo continuo, obteniéndose distintos espectros de energía según la elección [41].

Los modelos *ab initio* [25, 42–44] pueden predecir características muy finas de moléculas, energías de ionización, polarización, potencial químico, función de trabajo, y muchos otros. Sin embargo, el término *ab initio* no debe tomarse en forma literal ya que estos métodos realizan simplificaciones para manejar por ejemplo el tiempo de vida media de los estados debido a su acoplamiento con el fondo de radiación electromagnética, suelen desacoplar la dinámica de electrones, la base utilizada no es completa (desprecian el continuo de estados libres). Su principal limitación es que en un tiempo de computación razonable, pueden manejar un número pequeño de partículas debido a su alto costo computacional (a veces ni siquiera convergen los resultados), del orden de las centenas.

Una alternativa es restringir el estudio, tomando el menor número de parámetros (2) necesarios para describir los estados electrónicos de las bandas adyacentes al nivel de Fermi, i.e. describiendo un sistema electrónico ocupando orbitales π . Tal aproximación permite modelar la contribución dominante en absorción electromagnética y en transporte electrónico de sis-

temas con hibridación sp^2 tales como nanotubos [45–47]. Vale la pena mencionar que existe un modelo de enlace fuerte^I con 10 parámetros (9 si se considera como referencia $\varepsilon_{2p} = 0$) que considera todas las integrales entre orbitales $2s, 2p_\pi, 2p_\sigma$ de sitios vecinos [49], el cual es adecuado para sistemas periódicos, pero no tanto para sistemas finitos ya que el tamaño de la matriz Hamiltoniana^{II} es $4N_C \times 4N_C$ (donde N_C es el número de átomos de carbono en el sistema), incrementándose significativamente el tiempo de cómputo con N_C . En su lugar solo se combinarán estados hidrogenoides $2p$ cuyos lóbulos son perpendiculares al plano de la estructura, centrados en los átomos de carbono [50–54], lo cual disminuye considerablemente el tiempo de cómputo, ya que la matriz Hamiltoniana será de tamaño $N_C \times N_C$ (además de requerir una expresión más simple para los observables físicos).

Tanto el método de Green como la diagonalización directa de un Hamiltoniano en la aproximación de enlace fuerte para electrones π , son convenientes porque requieren un tiempo de computación razonable para encontrar el espectro de energías de un sistema con más de mil átomos, así como los observables físicos dentro de la aproximación de electrones independientes y no interactuantes. En el método de diagonalización directa se puede introducir directamente un parámetro fenomenológico para dar cuenta del traslape entre los orbitales ubicados en sitios vecinos^{III}. Esto afecta el ancho de las bandas de valencia y de conducción, así como también la posición exacta de las singularidades de Van Hove y por ende la energía en que ocurre el máximo de absorción electromagnética. Las consideraciones anteriores han motivado que este trabajo se base en el método de enlace fuerte, pero al mismo tiempo requieren una extensión para conciliarse con la descripción espacial de los estados, la cual se hará en términos de la integral de traslape para ser consistente con las propiedades algebraicas de los operadores de posición [cf. sección 2.3].

2.1. Consideraciones geométricas en la construcción de discos y conos de grafeno

A diferencia del grafeno, un nanodisco de carbono es una lámina de tamaño finito donde los átomos de carbono satisfacen las siguientes condiciones:

1. Se encuentran a una distancia menor o igual a ρ_0 de un punto definido como el centro [el cual puede ser alguno de los mostrados en la figura 2.1]
2. Tienen a lo más 3 y a lo menos 2 vecinos inmediatos.

Una consecuencia de lo anterior es que el nanodisco carece de simetría traslacional (no es una red de Bravais) y en principio solo puede esperarse que el sistema posea simetría

^IConocido como el método de Slater-Koster [48].

^{II}Sin considerar explícitamente el grado de libertad de espín.

^{III}Conocido como la *integral de traslape s*.

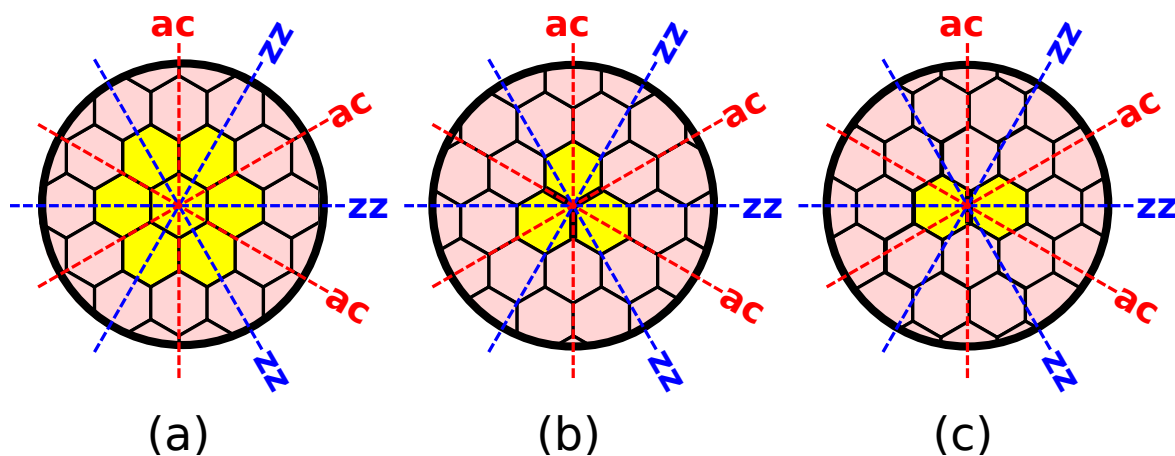


Figura 2.1: Las posibilidades de máxima simetría para nanodiscos de carbono, construidos bajo los supuestos de la sección 2.1, se consiguen eligiendo al centro en alguno de los puntos de mayor simetría de un hexágono. Dependiendo del punto elegido se obtienen figuras que poseen las propiedades de simetría de los grupos diedrales, (a) en el centro de un hexágono Γ para el grupo D_6 , (b) en uno de los vértices K para el grupo D_3 y (c) en la mitad de un lado M para el grupo D_2 . Se pueden definir 6 líneas diametrales principales coincidiendo con 3 direcciones zigzag y 3 direcciones armchair. Los diámetros zigzag conectan un par de bordes armchair opuestos, los diámetros armchair conectan bordes zigzag opuestos, i.e. en el borde hay 6 secciones que son terminaciones zigzag y 6 que son armchair, alternadas cada 30° .

puntual. En el caso de que el centro puntual de simetría sea precisamente un átomo, el sistema será clasificado como D_3 , pero en cambio cuando el origen coincide con el centro de un anillo hexagonal (espacio vacío), el disco resulta ser de simetría D_6 .

En este trabajo se elegirá el sistema D_6 por dos razones, la primera es que al tener mayor número de elementos de simetría permitirá desacoplar el Hamiltoniano en bloques más pequeños, la clasificación de estados y la predicción de transiciones electrónicas; la segunda razón es que desde el punto de vista geométrico, es posible construir nanoconos de carbono eliminando un número entero de secciones circulares de 60° del disco, reduciendo la simetría en la secuencia $D_6 \rightarrow D_5 \rightarrow D_2 \rightarrow D_3 \dots$

El origen del disco (a) con simetría D_6 está en el centro vacío de un hexágono, (b) con simetría D_3 está en un átomo de carbono. Las líneas en color verde indican las direcciones armchair de la estructura, las líneas rojas indican las direcciones zig-zag. Al mismo tiempo, los posibles planos especulares (normales al disco) lo cortan a lo largo de las líneas zig-zag o armchair.

Un nanocono de carbono de tipo pared simple debe satisfacer las mismas condiciones que un nanodisco, es decir 3 vecinos para los átomos de carbono en el interior y no menos de 2 vecinos para los átomos en el borde. El radio elegido para el disco desde el cual se eliminan las secciones de 60° es igual a la generatriz del cono. Bajo las condiciones anteriores, solo pueden

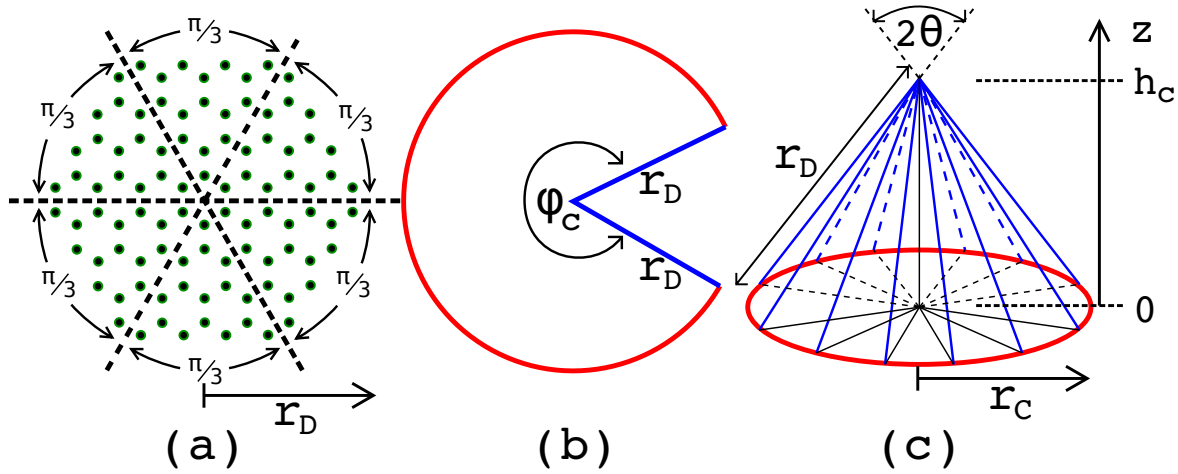


Figura 2.2: Descripción pictórica de nanodiscos y nanoconos de carbono. (a) Hay seis secciones circulares idénticas de 60° que conforman a un nanodisco centrado en un hexágono. (b) Un sector circular de abertura φ_C . (c) Un cono construido a partir del sector mostrado en (b).

existir 5 tipos de conos, cuyas aberturas apicales pueden ser igual a uno de los mencionados en (1.1). Las posibilidades están sujetas a las relaciones $\sin \theta = r_C/r_D$ [cf. fig.2.2] y que el arco circular φ_C de un disco con $6 - n_p$ es $2\pi(1 - n_p/6)$. Igualando la longitud del arco y el perímetro del borde basal del cono se llega a

$$\theta = \sin^{-1}(1 - n_p/6) \quad (2.1)$$

2.1.1. Descripción geométrica de un arreglo hexagonal plano

En el caso del grafeno, existen dos redes de Bravais (conocidas como las subredes A y B), cuyos vectores base se pueden elegir como

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{-1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a_{oo}, \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a_{oo}, \quad (2.2)$$

donde a_{oo} es la distancia en que las dos redes están deslocalizadas. Aunque el centro de cada hexágono está vacío [cf. figura 2.1.(a)], el puede ser designado como una tercera red de Bravais (a la que llamaremos O). La combinación de las dos subredes A , B junto a los centros hexagonales constituyen un arreglo triangular, donde las coordenadas de los puntos de las subredes A , B , O pueden ser obtenidas en términos de combinaciones lineales enteras de los siguientes vectores

$$\vec{c}_1 = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a_{cc} \quad \vec{c}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a_{cc}, \quad (2.3)$$

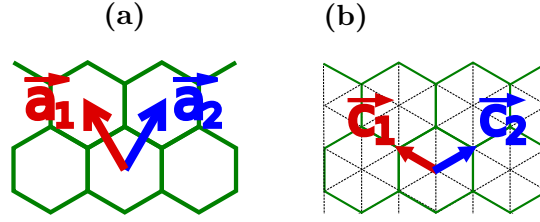


Figura 2.3: La red de grafeno puede ser descrita en términos de los vectores intercelda $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$ de la red de Bravais con base(AB), o en términos de los vectores $\{\vec{c}_1, \vec{c}_2\}$ de una red triangular. La red triangular se particiona en sitios A, B ocupados por los átomos, y los sitios O ubicados en el vacío central de cada anillo hexagonal.

donde a_{cc} es la distancia que existe entre dos átomos de carbono que son primeros vecinos.

Los dos conjuntos de vectores base satisfacen inmediatamente las siguientes propiedades:

$$\vec{a}_1 = (2\vec{c}_1 + \vec{c}_2) \quad \vec{a}_2 = (2\vec{c}_2 + \vec{c}_1) \quad \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = +a_{oo}^2/2 \quad (2.4a)$$

$$\vec{c}_1 = (2\vec{a}_1 - \vec{a}_2)/3 \quad \vec{c}_2 = (2\vec{a}_2 - \vec{a}_1)/3 \quad \vec{c}_1 \cdot \vec{c}_2 = -a_{cc}^2/2 \quad (2.4b)$$

y la proyección entre ellos, salvo un factor de proporcionalidad, debe ser la misma que hay entre los vectores de la red directa y la recíproca

$$\vec{a}_i \cdot \vec{c}_j = \frac{a^2}{2} \delta_{i,j} = \frac{3a_{cc}^2}{2} \delta_{i,j}. \quad (2.5)$$

La superficie S_h de cada celda hexagonal es una cantidad que puede representarse en términos del producto cruz de los vectores base

$$S_h = \begin{cases} |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| & = a_{oo}^2 \sqrt{3}/2 \\ 3|\vec{c}_1 \times \vec{c}_2| & = a_{cc}^2 3\sqrt{3}/2 \end{cases}. \quad (2.6)$$

A partir de (2.6) resulta inmediato que

$$a_{oo} = \sqrt{3} a_{cc}. \quad (2.7)$$

2.1.2. Descripción de una red hexagonal AB en términos tres redes triangulares de elementos OAB

La red triangular construida a partir de las dos subredes de Bravais del grafeno junto al centro de cada hexágono pueden ser identificadas de manera sencilla utilizando operaciones *modulo 3*. Consideremos la siguiente descripción entera, donde el origen de la red coincide con algún centro hexagonal

$$\vec{R}(n_1, n_2) = n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2 = \left[\frac{2n_1 - n_2}{3} \right] \vec{a}_1 + \left[\frac{2n_2 - n_1}{3} \right] \vec{a}_2. \quad (2.8)$$

subred	$\text{mod}_3(n_1+n_2)$	(n'_1, n'_2)	(n''_1, n''_2)	(n'''_1, n'''_2)
A	1	$(n_1 + 1, n_2)$	$(n_1, n_2 + 1)$	$(n_1 - 1, n_2 - 1)$
B	2	$(n_1 - 1, n_2)$	$(n_1, n_2 - 1)$	$(n_1 + 1, n_2 + 1)$

Cuadro 2.1: Conociendo las coordenadas $\vec{R} = n_1\vec{c}_1 + n_2\vec{c}_2$ se pueden encontrar las coordenadas de los tres primeros vecinos \vec{R}' , \vec{R}'' y \vec{R}''' .

Definiendo $\Delta n_1 = n_1 - n'_1$ y $\Delta n_2 = n_2 - n'_2$, la descripción anterior entrega la distancia entre dos punto de la red triangular como factor de la distancia a_{cc} entre átomos^{IV}.

$$|\vec{R}(n_1, n_2) - \vec{R}(n'_1, n'_2)| = a_{cc} \sqrt{\Delta n_1^2 - \Delta n_1 \Delta n_2 + \Delta n_2^2}. \quad (2.9)$$

La condición bajo la cual algún otro punto $\vec{R}(n_1, n_2)$ coincide con un centro hexagonal es que la expresión anterior sea una combinación lineal entera de los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 , es decir que las expresiones en paréntesis cuadrado de la ecuación (2.8) sean números enteros. Lo anterior se puede resumir en una sola condición lógica notando la siguiente equivalencia

$$\left\{ \left(\frac{2n_1 - n_2}{3} \in \mathbb{Z} \right) \wedge \left(\frac{2n_2 - n_1}{3} \in \mathbb{Z} \right) \right\} \Leftrightarrow \left\{ \frac{n_1 + n_2}{3} \in \mathbb{Z} \right\}. \quad (2.10)$$

Los puntos $\vec{R}(n_1, n_2)$ que pertenecen a la redes A y B tienen residuo 1 o 2 respecto a la división por 3. La operación *módulo* define las clases de equivalencia que particionan la red aumentada. Sin pérdida de generalidad se puede hacer la definición

$$\text{mod}(n_1 + n_2, 3) = \begin{cases} 0, & \text{subred O} \\ 1, & \text{subred A} \\ 2, & \text{subred B} \end{cases} \quad (2.11)$$

Dadas las coordenadas de un átomo n_1 y n_2 en la forma

$$\vec{R}(n_1, n_2) = n_1 \vec{c}_1 + n_2 \vec{c}_2, \quad (2.12)$$

se puede reconocer en que subred A o B este se encuentra y además encontrar las coordenadas de sus vecinos notando que al pertenecer a la subred opuesta solo quedan tres posibilidades, mostradas en la tabla 2.1

2.1.3. Matriz de sitios vecinos

Es difícil seguir analíticamente el rastro de la condición lógica de vecindad entre los átomos cuando la red no es periódica, ya que se complican mucho las operaciones algebraicas. Se

^{IV}Basta utilizar $|\vec{c}_i|^2 = a_{cc}$ y $\vec{c}_1 \cdot \vec{c}_2 = -a_{cc}^2/2$ en el cálculo de $|\vec{R} - \vec{R}'|^2 = (\Delta n_1 \vec{c}_1 + \Delta n_2 \vec{c}_2)^2$.

tomó la decisión de manejar algebraicamente las condiciones lógicas y utilizar las matrices resultantes en la construcción de los operadores, tomando en cuenta el hecho que la forma de las matrices lógicas no depende de ninguna base de funciones, solo de la topología de la red. Cuando se tiene un CND o un CNC se debe manejar la información del entorno de cada sitio en una tabla o en una matriz^v. A continuación se define la matriz de primeros vecinos como

$$\Delta_{ij}^{(1)} = \begin{cases} 1 & , \text{ si los sitios } i \text{ y } j \text{ son primeros vecinos,} \\ 0 & , \text{ en otro caso.} \end{cases} \quad (2.13)$$

Para referirse a que dos sitios son idénticos, se utilizará la matriz

$$\Delta_{ij}^{(0)} = \begin{cases} 1 & , \text{ cuando los sitios } i \text{ y } j \text{ son el mismo,} \\ 0 & , \text{ en otro caso,} \end{cases} \quad (2.14)$$

la cual no es otra más que la matriz identidad, pero se reservará este símbolo en lugar de la delta de Kronecker δ_{ij} para enfatizar el contexto en que se está trabajando.

La matriz $\Delta^{(1)}$ es hermítica dado que la condición lógica de vecindad es recíproca (si el sitio i es vecino al sitio j , entonces el sitio j es vecino al sitio i).

2.2. Descripción espacial del cono

No es trivial generar las coordenadas de los átomos en nanoconos, porque se requiere preservar la regularidad de la red hexagonal en el espacio y porque se deben intercalar anillos pentagonales

2.2.1. Estimación de parámetros

Cuando el número de átomos es de varios miles, las propiedades físicas se harán menos sensibles respecto al número exacto de átomos. Es conveniente manejar algunas aproximaciones que indiquen los órdenes de magnitud de propiedades medibles y que dependan de aspectos geométricos tales como el tamaño y las proporciones. Un elemento relevante es la generatriz g de un cono cuyo ápice (o vértice) es agudo [cf. figura 2.2, donde $g = r_D$ y el número de secciones circulares de abertura $\pi/3$ disponibles es $(6 - n_p)$].

Dado que el área del manto del cono es igual a la de un disco de radio g , al que se le extrae un $n_p/6$ de su superficie, se tendrá

$$A_{\text{cono}} = \left(1 - \frac{n_p}{6}\right) \pi g^2. \quad (2.15)$$

^vNo tiene sentido describir el problema en términos de las dos subredes periódicas $A - B$, donde el Hamiltoniano podía reducirse a muchas matrices de 2×2 (una por cada vector de onda \vec{k}). En su lugar el Hamiltoniano tendrá dimensión N_C .

La superficie con que se construye el manto es un arreglo de celdas hexagonales, y en forma neta se encuentran a 2 átomos por cada una de ellas. Utilizando la expresión (2.6) para el área S_h de cada celda, la densidad de átomos por unidad de superficie $2/S_h$ resulta conocida. El número total de átomos es aproximadamente

$$N_C \approx \frac{A_{\text{cono}}}{S_h/2}. \quad (2.16)$$

Con las relaciones anteriores se obtiene una aproximación para la generatriz en términos de n_p y N_C

$$g \approx a_{cc} \sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \left(\frac{6}{6-n_p} \right) N_C}. \quad (2.17)$$

2.2.2. Construcción de un cono rígido

Estructuras tales como nanotubos cerrados por ambos extremos y fullerenos se pueden describir geoméricamente en términos poliedros, cuyas caras son un número variable de hexágonos, un número fijo de pentágonos, y los vértices en que se juntan 3 caras son los átomos de carbono. En particular la cantidad de pentágonos que se encuentran en estas estructuras^{VI} es igual a 12, los cuales proveen la curvatura Gaussiana positiva necesaria para cerrar una red hexagonal. En forma eurística, cada vez que la red hexagonal sufre una disclinación de 60° aparece un pentágono, así la disclinación debida a 12 pentágonos es 720° equivale al ángulo sólido abarcado por una superficie cerrada.

En la construcción de un nanocono se debe tomar en cuenta el número permitido de pentágonos, como distribuirlos y la forma de cerrar los bordes de la estructura para construir una superficie en el espacio que mantenga el patrón hexagonal. Existen varios algoritmos propuestos [55–57] que consideran a la estructura resultante como un grafo donde los nodos interiores están conectados a 3 vecinos y los exteriores solo a 2.

Las disclinaciones mostradas en las figuras 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9, permiten la construcción tridimensional del cono incorporando defectos pentagonales para conseguir ápices cerrados. Hay otros esquemas que asumen ápices abiertos, similares a conos truncados, cuyas coordenadas son mucho más simples de definir [58] y que además ofrecen aberturas angulares^{VII} diferentes a las mostradas en (1.1).

El ápice se puede mantener plano (y desplazado en la coordenada z), mientras que los átomos apicales serán descritos utilizando coordenadas esféricas, fijando el ángulo azimutal θ

^{VI}Cuando son superficies cerradas y que solo contengan hexágonos y pentágonos.

^{VII}Dichos esquemas no serán considerados en este trabajo.

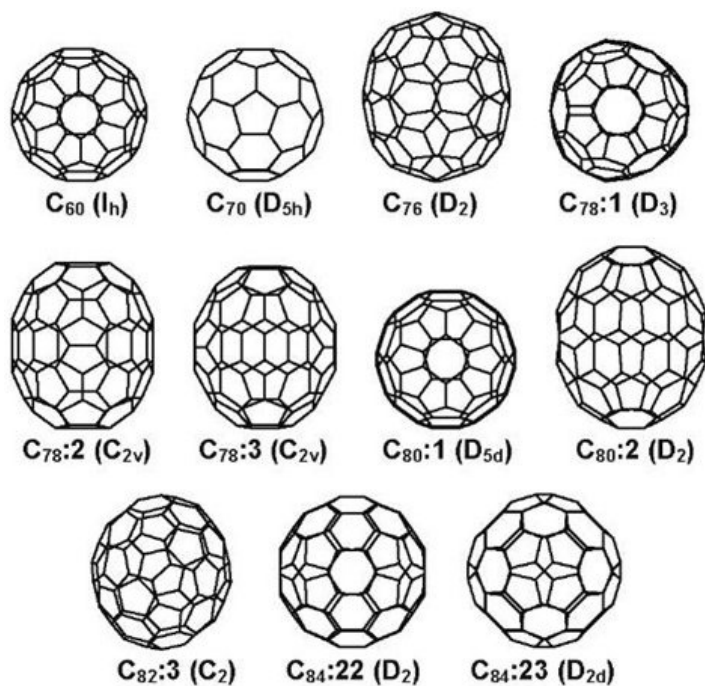


Figura 2.4: Fullerenos más comunes C_x , denotados por el número de átomos de carbono en la estructura x , junto al grupo de operaciones de simetría correspondiente [no aparece en la lista el dodecaedro $C_{20}(I_h)$, que es la forma más pequeña de carbono cerrado]. Todos ellos poseen 12 pentágonos intercalados. El ápice de un nanocono se puede considerar como igual o menor a la mitad de un fullereno.

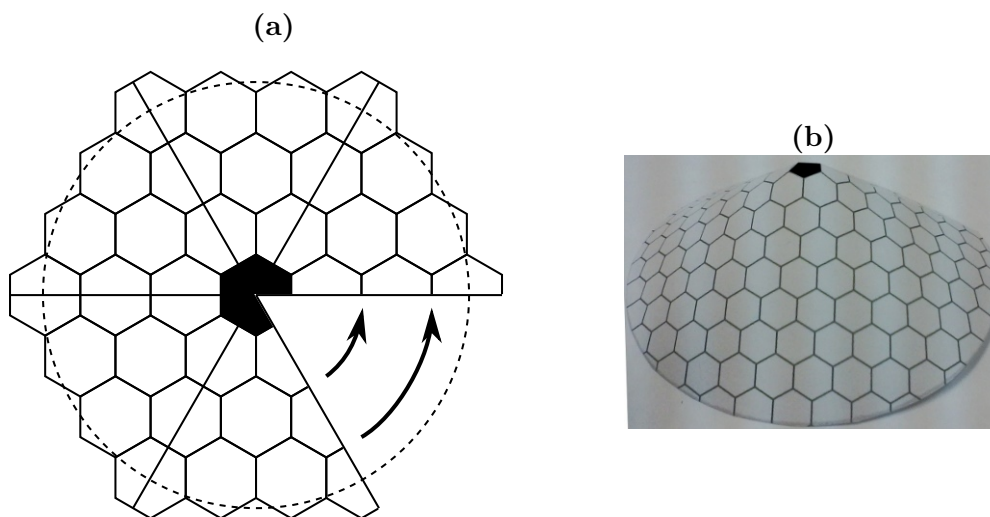


Figura 2.5: Construcción de un cono rígido con 1 pentágono a partir de la eliminación de un sector de 60° . El hexágono central en (a) se convierte en el pentágono apical en (b). La estructura posee solo 5 direcciones zig-zag.

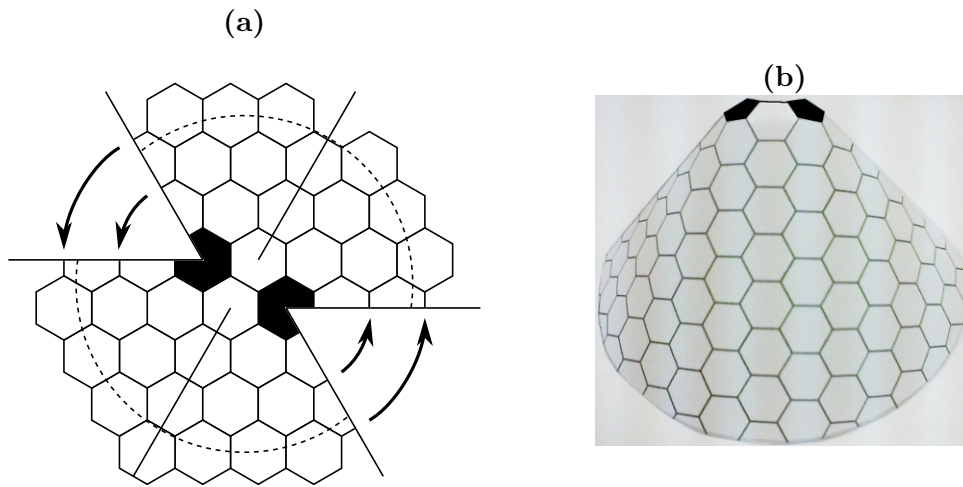


Figura 2.6: Construcción de un cono rígido con 2 pentágonos a partir de la eliminación de dos sectores de 60° . El par de hexágonos en (a) se convertirá en los dos pentágonos apicales en (b). La estructura cónica posee solo 4 direcciones zig-zag.

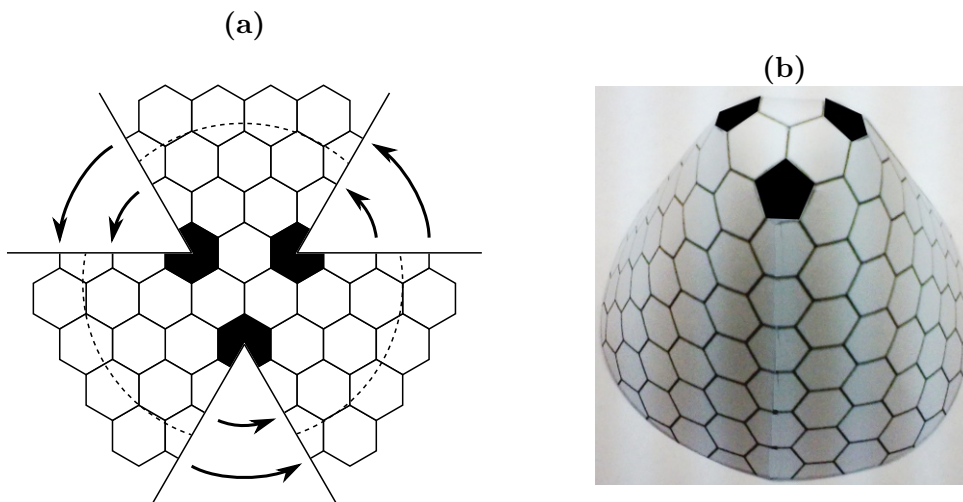


Figura 2.7: Construcción de un cono rígido con 3 pentágonos a partir de la eliminación de tres sectores de 60° . La terna de hexágonos en (a) se convertirá en los tres pentágonos apicales en (b). La estructura cónica posee solo 3 direcciones zigzag.

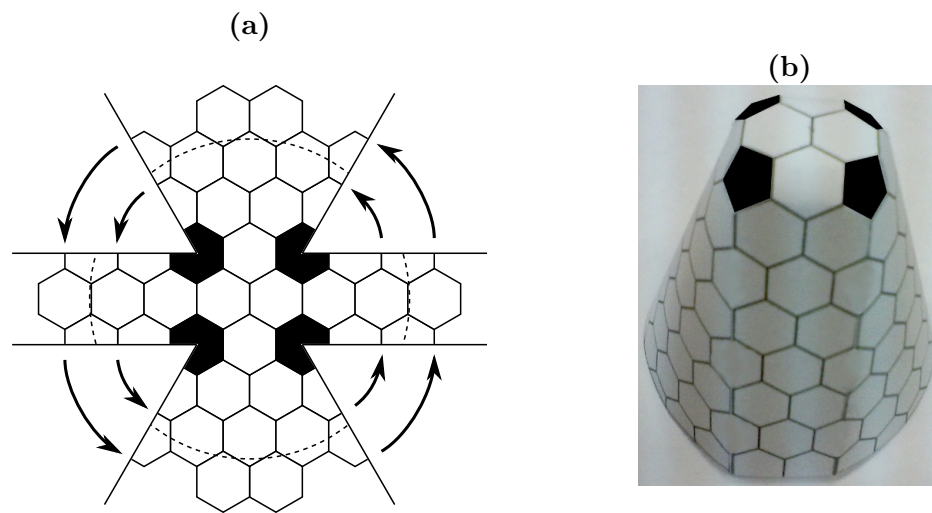


Figura 2.8: Construcción de un cono rígido con 4 pentágonos a partir de la eliminación de cuatro sectores de 60° . El cuarteto de hexágonos en (a) se convertirá en los cuatro pentágonos apicales en (b). La estructura cónica posee 2 direcciones zigzag y 2 armchair.

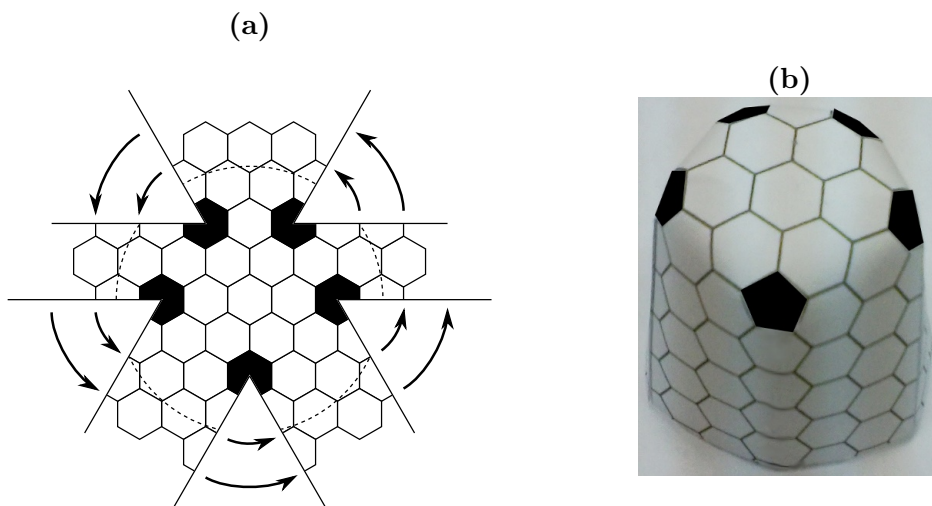


Figura 2.9: Construcción de un cono rígido con 5 pentágonos a partir de la eliminación de cinco sectores de 60° . El quinteto de hexágonos en (a) se convertirá en los cinco pentágonos apicales en (b). La estructura carece de elementos de simetría distintos a la identidad y la reflexión a lo largo un plano que contiene a la única dirección zigzag.

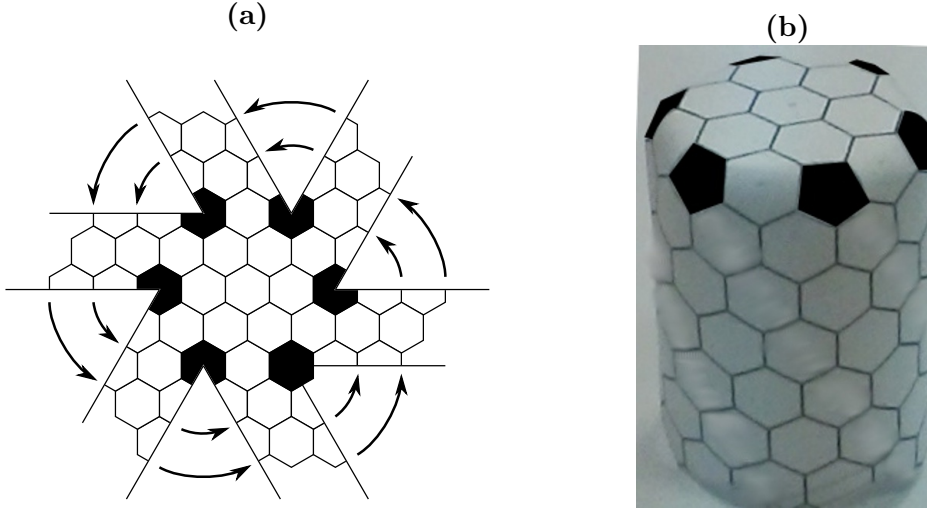


Figura 2.10: A partir de la eliminación de seis sectores de 60° desde un disco en (a), se construye un nanotubo con un solo extremo cerrado por 6 pentágonos en (b). La estructura posee todos los elementos de simetría del grupo D_6 , que es un subgrupo del grupo original del disco de grafeno D_{6h} .

n_p	dominio de ϕ_0	$\phi = \phi(\phi_0)$
0	$[0, 6\pi/3]$	ϕ_0
1	$[0, 5\pi/3]$	$(6/5)\phi_0$
2	$[0, 2\pi/3] \cup [\pi, 5\pi/3]$	$(3/2)\phi_0 \vee (3/2)\phi_0 - \pi/2$
3	$[0, \pi/3] \cup [2\pi/3, \pi] \cup [4\pi/3, 5\pi/3]$	$2\phi_0 \vee 2\phi_0 - 2\pi/3 \vee 2\phi_0 - 4\pi/3$

Cuadro 2.2: La coordenada angular $\phi_0 = \tan^{-1}(y/x)$ es el ángulo polar formado con alguna de las direcciones zigzag en la hoja de secciones circulares de grafeno [cf. figuras 2.5.(a), 2.6.(a) y 2.6.(a) para nanoconos con 1, 2 y 3 pentágonos respectivamente]. La imagen de la transformación $\phi_0 \rightarrow \phi$ tiene como recorrido $[0, 2\pi]$, pero el dominio de ϕ_0 es más pequeño debido a las disclinaciones en múltiplos enteros de $\pi/3$. Al construir el cono se preserva distancia al ápice $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, mientras los ángulos se transforman de manera lineal en cada intervalo.

de acuerdo con (2.1) y manteniendo la distancia al vértice (origen)

$$\theta = \sin^{-1}(1 - n_p/6) \quad (2.18)$$

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (2.19)$$

mientras que la coordenada de revolución ϕ se escala de manera diferente en cada caso, siempre bajo el supuesto de mantener las distancias interatómicas a lo largo de la superficie. Para $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ la coordenada ϕ se obtiene de manera lineal, tal como se muestra en la tabla 2.2.

Sin embargo, para $n_p = \{4, 5, 6\}$ la transformación queda mejor descrita en coordenadas cilíndricas. Dado que la posición de los pentágonos apicales es arbitraria, no se hará un estudio exhaustivo, aunque se cree que con pequeñas modificaciones se puede aplicar el mismo

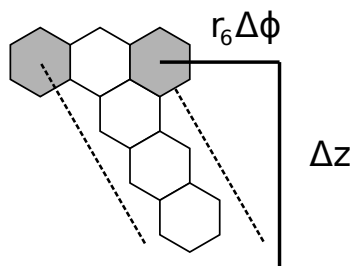


Figura 2.11: Al enrollar las cintas de la figura 2.10 se encuentra una relación entre las coordenadas de la cinta en el plano y en el tubo, dadas por $r_6 \Delta \phi / \Delta z = 1/\sqrt{3}$.

procedimiento a otras estructuras con 4 o más pentágonos.

Un nanotubo, obtenido con $n_p = 6$ pentágonos, posee una disclinación total de 360° . Por ello, eliminar 6 sectores circulares de 60° sin eliminar toda la superficie, requiere que los cortes sean como los mostrados en la figura 2.10, donde ninguno de los vértices ni lados de los sectores coinciden entre si. Llamando r_6 al radio del nanotubo (constante) y ρ_0 , sus coordenadas polares z , ϕ se obtendrán enrollando los sectores oblicuos y preservando distancias,

$$\sqrt{(\Delta z)^2 + (r_6 \Delta \phi)^2} = \Delta \rho_0. \quad (2.20)$$

El radio se puede elegir como la distancia entre el centro del ápice y el centro de uno de los pentágonos, $r_6 = 2a_{oo}$, pero la estructura resultante tendrá una leve torsión (a menos que se impongan condiciones de periodicidad). Otra alternativa es seguir el procedimiento de Saito [59], para tubos de eje armchair, pero las distancia interatómicas en el ápice serán distintas (de hecho no menciona como cerrar los extremos de los nanotubos). Considerando que la tasa de enrollamiento versus largo $r_6 \Delta \phi / \Delta z = 1/\sqrt{3}$ es igual a la pendiente mostrada en la figura 2.11, la ecuación (2.20) puede ser resuelta para $\Delta \phi$ en términos de $\Delta \rho_0$ que es conocido para cada átomo^{viii}. Para nanotubos descritos en términos del vector quiral $m\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$, se puede encontrar la disposición de pentágonos y hexágonos en el ápice [60], conociendo los índices m, l , aunque el procedimiento solo sirve para conocer la matriz de conectividad y no entrega la posición de equilibrio.

Los casos con 4 y 5 pentágonos mezclan sectores circulares y cintas oblicuas. La dificultad está en encontrar la coordenada ϕ de las cinta que se enrolla sobre un cono, preservando las distancias^{ix} y la pendiente al inicio del manto^x. Dicho problema se puede resolver en forma numérica, pero tiene muchos parámetros por especificar (a diferencia de los modelos con $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ que solo usan l_0) y muchos supuestos razonables. Como falta información

^{viii}Los valores respecto a los cuales se miden $\Delta \rho$, $\Delta \phi$ y Δz dependen de cual cinta de la figura 2.10 se está considerando.

^{ix}A través de una condición integral $\Delta \rho_0 = \int_0^{\Delta \phi} \sqrt{\rho^2 \sin^2 \theta + (d\rho/d\phi)^2} d\phi$.

^xO sea, $(\sin \theta / \rho) d\rho/d\phi$, que a su vez es una condición de borde para resolver la ecuación integral para $\Delta \phi$, mostrada en el pie de página anterior.

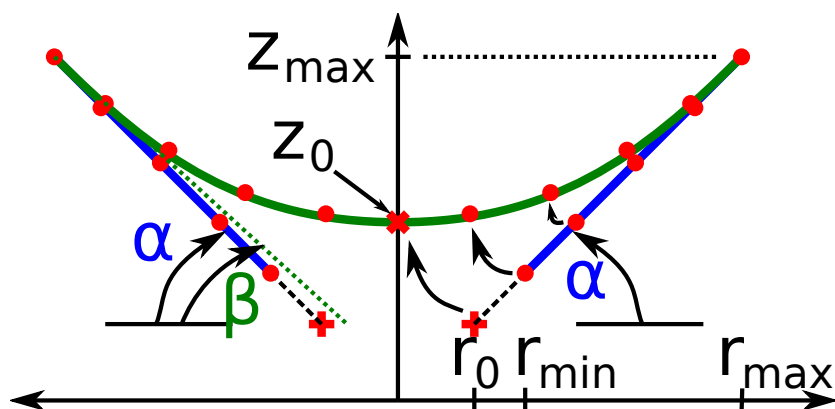


Figura 2.12: Los átomos de carbono se encuentran sobre el manto de un cono truncado (puntos rojos). La distancia $l_0 = r_{\min} - r_0$ es un parámetro ajustable (cruz roja). Las nuevas coordenadas son obtenidas en forma numérica bajo restricciones integrales.

de estas estructuras solo es posible describir las posiciones relativas y en forma gruesa, las coordenadas. La medición experimental de ángulos apicales muestra que incluso el modelo de conos cerrados puede tener desviaciones importantes respecto al valor ideal [19], por lo cual las estructuras propuestas deben ser tomadas como una buena suposición que es ajustable caso a caso. Incluso las propiedades físicas del ápice muestran una variación notable dependiendo de la posición de los pentágonos [61].

2.2.3. Relajación de un nanocono rígido: transformación a hiperboloide

El origen O del arreglo hexagonal plano descrito en la sección 2.1.1 es donde se juntan 6 cuñas de 60° de apertura. Cada vez que se eliminan n_p de estas secciones y se juntan los bordes, aparece un polígono regular de $6 - n_p$ lados en la punta del cono. Dicha estructura es un cono rígido y se espera que sea menos estable que otra menos aguda (de mayor radio de curvatura). La transformación de coordenadas para obtener un cono rígido se explicó en la sección 2.2.2, de modo tal que la coordenada axial z_j^c es proporcional a la coordenada radial r_j^c (véase la figura 2.12).

El modelo de cono rígido es inapropiado para describir las posiciones de equilibrio de los átomos cerca del ápice, ya que subestima las distancias interatómicas en las zonas con mayor curvatura. Además la longitud de los enlaces en fullerenos con anillos de 5 y 6 miembros depende de cual es la pareja de anillos al cual pertenecen los enlaces^{XI} y no es trivial calcular las distancias con precisión. No se intentará una optimización de la energía de configuración, debido a que no hay garantía de conseguir las distancias correctas con los modelos disponibles^{XII}

^{XI}Por ejemplo en el C_{60} , la distancia carbono-carbono de un enlace compartido por dos anillos de 6 miembros $d_{66} = 1.391\text{Å}$ es menor que si el enlace es compartido por un anillo de 5 y otro de 6 miembros $d_{65} = 1.455\text{Å}$ [62, 63].

^{XII}Por ejemplo los potenciales de Tersoff o de Brenner aplicados a fullereno [64].

y en su lugar se tratará el problema de la subestimación de las distancias remapeando el cono a una hiperboloide, mientras que las distancias apicales serán parcialmente ajustadas asignando arbitrariamente una de las distancias C–C apicales.

La relación que define al cono $z_j^c = ar_j^c$ puede cambiarse por una relación funcional $z_j^H = z(r_j^H)$, que es más cercana a la de un sistema relajado, a la cual se le impondrán algunas condiciones realistas. Previamente será necesario establecer una transformación de la forma

$$\mathcal{T}\{r_j^c\} = r_j^H, \quad (2.21)$$

la cual contendrá varios parámetros que se pueden ajustar imponiendo que:

1. la pendiente es horizontal en el eje de la superficie

$$z'(0) = 0$$

2. el átomo más alejado del ápice es invariante ante la transformación

$$r_{\max}^c = r_{\max}^H$$

$$z_{\max}^c = z_{\max}^H$$

3. la distancia entre átomos de carbono debe mantenerse

$$\int_{r_n}^{r_{n+1}} \sqrt{1 + (z'(r))^2} dz = \sqrt{1 + a^2}(r_{n+1} - r_n).$$

Hay varias versiones que se han intentado para determinar la forma de la superficie de un nanocono en términos de minimización de funcionales y de ajuste de funciones bajo condiciones específicas [65, 66], sin embargo, aún no se conoce con certeza cual es la forma de la punta del cono. En este trabajo se utilizará un perfil hiperboloide para describir a la superficie en la que se encuentran los átomos ya que su asíntota es un cono, mientras que su ápice es romo. Específicamente con

$$z^H = \sqrt{z_0^2 + b^2 r^2}, \quad (2.22)$$

se satisface la primera condición $dz^H(0)/dr = 0$ automáticamente, mientras que la segunda condición impone $b(z_0) = \sqrt{a^2 - z_0^2/r_{\max}^2}$. La tercera condición define a la transformación \mathcal{T} y servirá para encontrar el valor de z_0 , con el cual obtener b y luego las coordenadas r_j^H de

n_p	l_0/a_{cc}
0	–
1	$(1/2) \sin(\pi/5)$
2	1/2
3	0

Cuadro 2.3: Distancias l_0 entre los átomos más cercanos al ápice, las que se utilizaron como entradas en el modelo de cono relajado.

cada cada átomo. En términos numéricos, hay que resolver el problema $F(z_0) = 0$, donde^{xiii}

$$F(z_0) = \int_0^{r_{\max}} \sqrt{1 + \frac{b(z_0)^4 r^2}{z_0^2 + b(z_0)^2 r^2}} dr - \left[\sqrt{1 + a^2} (r_{\max} - r_{\min}) - l_0 \right]. \quad (2.23)$$

Una vez que se conocen z_0 y b es posible encontrar las coordenadas r_j^H de los átomos, resolviendo para cada uno de ellos el problema $G(r_j^H) = 0$, donde

$$G(r^H) = \int_{r^H}^{r_{\max}} \sqrt{1 + \frac{b^4 r^2}{z_0^2 + b^2 r^2}} dr - \sqrt{1 + a^2} (r_{\max} - r^H). \quad (2.24)$$

A pesar de la apariencia colosal de las ecuaciones anteriores, se pueden obtener soluciones aproximadas, con un error relativo^{xiv} menor a una millonésima con menos de 8 iteraciones. El tiempo de computación para 5000 átomos resultó despreciable en comparación al que toma diagonalizar una matriz de la misma dimensión.

Respecto al parámetro l_0 , su valor es libre y se eligió para ajustar la distancia entre los átomos más cercanos al ápice. Puede utilizarse un modelo con más parámetros del tipo l_1, l_2, \dots para afinar las distancias entre varios vecinos, pero se optó por un modelo con solo un parámetro libre, donde los valores tomados para este parámetro se muestran en la tabla 2.3.

En las secciones posteriores se utilizará la altura y el diámetro de la base como indicadores del tamaño del sistema. Solamente en el caso de un cono rígido es fácil encontrar los diámetros $l_x = l_y, l_z$, pero en el caso del sistema relajado, la altura puede disminuir en varios a_{cc} . Una vez que se realiza la transformación \mathcal{T} y se conocen todas las coordenadas, es directa la obtención

^{xiii}Se encontró el cero de $F(z_0)$ utilizando el método de la secante, con los puntos iniciales $z_0(1) = ar_{\min}$ y $z_0(2) = ar_{\max} - \sqrt{l_C^2 - r_{\max}^2}$, donde $l_C = \sqrt{1 + a^2}(r_{\max} - r_{\min})$ es la distancia entre los átomos más cercano y más lejano al ápice.

^{xiv}En comparación con la distancia entre átomos vecinos de una red plana.

n_p	N_C	l_x/a_{cc}	l_y/a_{cc}	l_z/a_{cc}
0	5016	90.07	89.0	0
1	5005	81.99	82.70	26.90
2	5002	73.89	73.89	40.56
3	5011	64.03	64.09	53.23

Cuadro 2.4: Para los sistemas con $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ pentágonos se encontró el menor número N_C de átomos de carbono tal que los sistemas tuviesen más de 5 mil átomos y satisficiera las condiciones dadas en la sección 2.1. Para cada sistema se informa la distancia l_μ abarcada a lo largo de las direcciones $\mu = \{x, y, z\}$.

de los diámetros en cada dirección cartesiana

$$l_x = \text{máx}\{x_i^H\} - \text{mín}\{x_i^H\}, \quad (2.25)$$

$$l_y = \text{máx}\{y_i^H\} - \text{mín}\{y_i^H\}, \quad (2.26)$$

$$l_z = \text{máx}\{z_i^H\} - \text{mín}\{z_i^H\}. \quad (2.27)$$

El resultado depende del número de átomos en el sistema y como la terminación de la base alterna entre zigzag y armchair, se espera que las distancias al centro (l_x, l_y) en general difieran. Un resumen para sistemas con más de cinco mil átomos está dado en la tabla 2.4.

2.3. Representación en una base donde la posición es discreta

Un modelo simplificado de la distribución electrónica en el espacio considera solamente a cual átomo un electrón se encuentra ligado, ocupando alguno de los estados hidrogenoides $2p$. Dicho modelo es discreto y puede ser mejorado considerando que un orbital atómico centrado en un sitio puede extenderse levemente a átomos vecinos^{xv}. De ahí que es necesario considerar el traslape entre orbitales vecinos por medio de un parámetro fenomenológico^{xvi} que es llamado *integral de traslape*

$$s = \langle \pi_i | \pi_j \rangle \quad ; \quad (i, j) \text{ son primeros vecinos.} \quad (2.28)$$

La notación de la sección 2.1.3 es útil para manejar de manera general las condiciones de vecindad. Se define a la matriz de traslape por medio de sus elementos $S_{ij} = \langle \pi_i | \pi_j \rangle$, para

^{xv}La amplitud cambia notablemente con la distancia, su decaimiento exponencial hace que más allá del primer vecino sea casi despreciable.

^{xvi}Esto no es por la dificultad que tiene calcular las integrales del tipo $\int \varphi_{2p_z}(\vec{r})^* \varphi_{2p_z}(\vec{r} - \vec{R}) d^3r$. La principal razón es que la forma de los orbitales no es la misma que ellos tendrían en un átomo aislado sin interacción con otros. En lugar de modelar la deformación orbital utilizando nuevos parámetros, se optará por que la integral en si misma sea un parámetro fenomenológico.

cualquier combinación (i, j) , y en forma aproximada se utilizará

$$S_{ij} = \Delta_{i,j}^{(0)} + s \Delta_{i,j}^{(1)}. \quad (2.29)$$

Para que el modelo entregue información relacionada con la posición y al mismo tiempo sea coherente con la fenomenología anterior, se debe prestar atención a las propiedades algebraicas que los elementos de la base anterior poseen. Por ejemplo, el operador identidad puede construirse explícitamente en la forma

$$\hat{1} = \sum_{i,j} |\pi_i\rangle (\Delta^{(0)} + s \Delta^{(1)})_{i,j}^{-1} \langle \pi_j|. \quad (2.30)$$

Suponiendo que el traslape s es pequeño, puede hacerse una expansión de Taylor que involucrará potencias del operador de primeros vecinos, lo cual equivale a considerar un modelo con vecinos más lejanos^{xvii}.

$$(\Delta^{(0)} + s \Delta^{(1)})^{-1} = \Delta^{(0)} - s \Delta^{(1)} + s^2 \Delta^{(1)2} + \dots \quad (2.31)$$

Para construir operadores relacionados con la posición, se exige que exista una base de posición discreta que satisfaga en primer lugar la condición de ortogonalidad entre sus elementos

$$\langle \vec{R}_i | \vec{R}_j \rangle = \Delta_{i,j}^{(0)}. \quad (2.32)$$

y en segundo lugar la condición de completitud de la base, en el sentido que se puede construir la identidad en la forma

$$\sum_{k=1}^{N_C} |\vec{R}_k\rangle \langle \vec{R}_k| = \hat{1}. \quad (2.33)$$

Un modelo de orbitales atómicos que desprece al traslape entre orbitales vecinos, satisface las propiedades anteriores. En forma más explícita, los elementos de dicha base serán llamados $|\pi_k^0\rangle$, sus propiedades algebraicas se obtienen reemplazando $s = 0$ en las ecuaciones (2.29) y (2.30)

$$\langle \pi_i^0 | \pi_j^0 \rangle = \Delta_{i,j}^{(0)} \quad (2.34)$$

$$\sum_k |\pi_k^0\rangle \langle \pi_k^0| = \hat{1}. \quad (2.35)$$

El precio por satisfacer las condiciones anteriores será el tener que usar una segunda base de funciones $|\pi_k^0\rangle$ para describir los operadores de coordenadas y el tener que utilizar una

^{xvii}La matriz S^2 representa a vecinos de vecinos. En general, las expresiones en que aparezca la matriz S^2 irán acompañadas del factor $s^2 \sim 10^{-2}$, el cual es el orden de magnitud del parámetro s_1 utilizado en modelos con segundos vecinos [67] (donde $s_0 = s$).

transformación hacia la representación de estados extendidos $|\pi_k\rangle$ con la cual fue construido el Hamiltoniano.

2.3.1. Aproximación lineal en s de la proyección entre los elementos de las bases $|\pi\rangle$ y $|\pi^0\rangle$

Cuando se considera un modelo de enlace fuerte, la función de onda consiste de una combinación lineal de funciones traslapantes, en la forma

$$|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{N_C} C_j |\pi_j\rangle. \quad (2.36)$$

Pero cuando se consideran observables relativos a la posición, es necesario conocer la proyección de la función de onda en la base $|\pi^0\rangle$. Por ejemplo, la amplitud de probabilidad en el sitio i -ésimo

$$\Psi(\vec{R}_i) = \sum_{j=1}^{N_C} C_j \langle \pi_i^0 | \pi_j \rangle. \quad (2.37)$$

En forma análoga a (2.31), se supondrá una aproximación a primer orden en s

$$\langle \pi_i^0 | \pi_j \rangle = \bar{\alpha} \Delta_{i,j}^{(0)} + \bar{\beta} s \Delta_{i,j}^{(1)}. \quad (2.38)$$

Las dos constantes por determinar $\bar{\alpha}$ y $\bar{\beta}$, pueden encontrarse al aplicar en (2.35) en $S_{ij} = \langle \pi_i | \hat{1} | \pi_j \rangle$, e igualando con los términos semejantes del lado derecho de (2.29). Después de los manejos algebraicos en que se despreciaron términos de segundo orden en s , resulta $\bar{\alpha} = 1$, $\bar{\beta} = 1/2$ y de ahí la aproximación

$$\langle \pi_i^0 | \pi_j \rangle = \Delta_{i,j}^{(0)} + (s/2) \Delta_{i,j}^{(1)} + O(s^2). \quad (2.39)$$

2.3.2. Amplitud de probabilidad en sitios atómicos en términos de la base no traslapante

El coeficiente C_j mostrado en la ecuación (2.36) suele ser confundido con la amplitud de probabilidad de encontrar a un electrón en el sitio \vec{R}_j cuando su estado está descrito por $|\Psi\rangle$, ya que es implícitamente asumido que la base de funciones traslapantes $|\pi\rangle$ posee las mismas propiedades (2.32) y (2.33) que han de ser satisfechas por una base de funciones que describa estados con posición discreta.

Consideremos utilizar a $\langle \pi_i^0 | \Psi^j \rangle$ como la amplitud de probabilidad en el sitio \vec{R}_i , dado que $\langle \pi_i^0 |$ satisface las propiedades requeridas para describir estados localizados, ortonormalidad

\hat{f}	—→operador abstracto asociado con un observable \mathcal{F}
f	—→matriz cuyos elementos son $f_{ij} = \langle \pi_i \hat{f} \pi_j \rangle$
f^0	—→matriz cuyos elementos son $f_{ij}^0 = \langle \pi_i^0 \hat{f} \pi_j^0 \rangle$
$\Delta^{(0)}, \Delta^{(1)}$	—→matrices lógicas, independientes de la representación

Cuadro 2.5: Símbolos matemáticos asociados a un observable \mathcal{F} . Se incluyen los símbolos $\Delta^{(0)}$ para la matriz identidad y $\Delta^{(1)}$ para agrupar la condición lógica de primeros vecinos (1 o 0) entre átomos. Las matrices son de tamaño $N_C \times N_C$ donde N_C es el número de átomos.

(2.34) y completitud (2.35). En forma simbólica

$$\langle \pi_i^0 | \Psi \rangle = \sum_{j=1}^{N_C} \left(\Delta_{ij}^{(0)} + \frac{s}{2} \Delta_{ij}^{(1)} \right) C_j, \quad (2.40)$$

lo cual puede ser rápidamente computado a partir de un vector columna, dado por

$$\Psi(\vec{R}) \sim \left(\Delta^{(0)} + \frac{s}{2} \Delta^{(1)} \right) \vec{C} \quad (2.41)$$

donde la fila i -ésima es proporcional a $\Psi(\vec{R}_i)$. En caso que se haya impuesto la condición (2.63) a los estados electrónicos, la probabilidad de encontrar al electrón en el sitio \vec{R}_i queda dada por

$$|\Psi(\vec{R}_i)|^2 = \left| \left[\left(\Delta^{(0)} + \frac{s}{2} \Delta^{(1)} \right) \vec{C} \right]_i \right|^2. \quad (2.42)$$

2.3.3. Representación matricial de operadores en las bases con y sin traslape

En mecánica cuántica se establece que un observable físico \mathcal{F} tiene asociado un operador abstracto \hat{f} el cual es representable en forma matricial una vez elegida una base de funciones. Las predicciones físicas son las mismas independientemente de la representación que se vaya a utilizar, solo se debe tener cuidado de utilizar la forma correcta de los operadores [68], la cual es más obvia cuando se utiliza la representación en que ellos son diagonales. Dicha representación es diagonal cuando la base es un conjunto de autofunciones de tal operador, y ésta es la idea tras la distinción entre las bases $|\pi\rangle$ y $|\pi^0\rangle$, ya que $|\pi^0\rangle$ es la base en la cual las matrices que dependen de la posición satisfacen

$$\langle \pi_i^0 | \hat{f} | \pi_j^0 \rangle = f(\vec{R}_i) \delta_{i,j}. \quad (2.43)$$

Para evitar confusión entre las matrices asociadas a cada representación, se utilizará la convención mostrada en el cuadro 2.5, donde el superíndice en f^0 se reserva para representaciones en la base de la posición discreta $|\pi^0\rangle$. Las matrices f en la base traslapante $|\pi\rangle$ no llevarán superíndice. Para ilustrar lo anterior, considérese que las coordenadas de los N_C sitios

atómicos vienen dadas por

$$\vec{R}_k = (x_k, y_k, z_k), \quad (2.44)$$

entonces las matrices x^0, y^0, z^0 serán diagonales y sus elementos serán las componentes de los vectores \vec{R}_k , por ejemplo la matriz asociada a la coordenada z se representa como

$$z^0 = \begin{bmatrix} z_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & z_2 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & z_{N_C} \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

En general todas las funciones de la posición serán diagonales en la base de posición discreta.

$$f^0 = \begin{bmatrix} f(\vec{R}_1) & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & f(\vec{R}_2) & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & f(\vec{R}_{N_C}) \end{bmatrix}. \quad (2.46)$$

En cambio la matriz f correspondiente a la representación dada por la base $|\pi\rangle$, con $s \neq 0$ no pueden definirse de manera tan sencilla como con f^0 . Para obtener la matriz f en términos de f^0 [la cual sí es conocida], se puede intentar una transformación de similaridad, insertando al operador identidad (2.35) dos veces en la expresión para f_{ij}

$$\langle \pi_i | \hat{f} | \pi_j \rangle = \langle \pi_i | \left(\sum_{k=1}^{N_C} |\pi_k^0\rangle \langle \pi_k^0| \right) \hat{f} \left(\sum_{l=1}^{N_C} |\pi_l^0\rangle \langle \pi_l^0| \right) | \pi_j \rangle. \quad (2.47)$$

La matriz f , conviene dejarla como $f_{ij} = \sum_{k,l} \langle \pi_i | \pi_k^0 \rangle f_{kl}^0 \langle \pi_l^0 | \pi_j \rangle$, para utilizar la proyección (2.39) y entonces plantear la siguiente multiplicación matricial

$$f = \left[\Delta^{(0)} + \frac{s}{2} \Delta^{(1)} + O(s^2) \right] f^0 \left[\Delta^{(0)} + \frac{s}{2} \Delta^{(1)} + O(s^2) \right] \quad (2.48)$$

que con un error cuadrático en s daría

$$f = f^0 + \frac{s}{2} \left[f^0 \Delta^{(1)} + \Delta^{(1)} f^0 \right] + O(s^2). \quad (2.49)$$

Es necesario mencionar que muchos estudios utilizan la aproximación simplista del tipo $f = f^0 + O(s^1)$ para calcular observables de la posición, y que en este trabajo se plantea utilizar la aproximación de orden más bajo que contenga a la integral de traslape s como uno de sus parámetros.

2.4. Hamiltoniano de enlace fuerte

Se utilizará un modelo de enlace fuerte con un orbital atómico de tipo $2p$ en cada sitio, el cual está orientado perpendicular a la superficie del cono^{xviii}. El operador Hamiltoniano, está compuesto de un término atómico, de un término de transferencia (*hopping*) y un término debido a potenciales externos.

$$\hat{H} = \hat{H}^{(at)} + \hat{V} + \hat{U}_{\text{ext}}. \quad (2.50)$$

La base de orbitales atómicos consiste de autofunciones del Hamiltoniano atómico con la energía del nivel $2p$, cada una centrada en un átomo de carbono distinto

$$\hat{H}^{(at)}|\pi_j\rangle = \varepsilon_{2p}|\pi_j\rangle. \quad (2.51)$$

2.4.1. Representación en la base de orbitales traslapantes

Los elementos de matriz $H_{i,j}^{(at)}$ pueden escribirse simbólicamente utilizando (2.29)

$$H_{i,j}^{(at)} = \langle \pi_i | \hat{H}^{(at)} | \pi_j \rangle = \varepsilon_{2p} (\Delta_{i,j}^{(0)} + s \Delta_{i,j}^{(1)}). \quad (2.52)$$

Los elementos de matriz del término de transferencia $V_{i,j}$ depende de la relación de vecindad [cf. (2.13)] y es adecuado escribirlos en la forma

$$V_{i,j} = \langle \pi_i | \hat{V} | \pi_j \rangle = t \Delta_{i,j}^{(1)}, \quad (2.53)$$

donde t es conocida como la integral de transferencia entre orbitales $2p$ localizados en sitios vecinos y cuyos lóbulos son paralelos entre si. En tales condiciones el valor de dicha integral se encuentra en el rango de -2 eV a -3 eV.

La función de onda a utilizar es una combinación lineal $|\Psi\rangle = \sum_j C_j |\pi_j\rangle$ en la forma (2.36), así que para escribir el problema de valores propios

$$\hat{H} |\Psi\rangle = \varepsilon |\Psi\rangle \quad (2.54)$$

en forma matricial, se construirá un sistema de ecuaciones de tamaño $N_C \times N_C$, juntando las N_C proyecciones de los bra $\langle \pi_i |$ sobre la ecuación (2.54).

$$\langle \pi_i | \hat{H} | \Psi \rangle = \varepsilon \langle \pi_i | \Psi \rangle \quad (2.55)$$

siguiendo las definiciones dadas en el cuadro 2.5 y la ecuación (2.36) se llega a un problema

^{xviii}Al igual que con el grafeno, los detalles esenciales de la estructura electrónica de nanoconos de carbono, puede ser descrita dentro del modelo de enlace fuerte.

del tipo

$$\sum_j H_{ij} C_j = \varepsilon \sum_j S_{ij} C_j \quad (2.56)$$

donde

$$H_{ij} = \langle \pi_i | \hat{H} | \pi_j \rangle \quad (2.57)$$

$$S_{ij} = \langle \pi_i | \hat{1} | \pi_j \rangle. \quad (2.58)$$

La matriz Hamiltoniana que aparece en la expresión (2.59) fue definida a partir de sus elementos, al igual que la matriz de overlap (2.29). El problema de valores propios que se obtiene es de tipo generalizado

$$H \vec{C} = \varepsilon S \vec{C}, \quad (2.59)$$

y si se manejan las condiciones lógicas (2.13) y (2.14) en forma matricial quedará

$$\left[\varepsilon_{2p} \Delta^{(0)} + (\varepsilon_{2p} s + t) \Delta^{(1)} \right] \vec{C} = \varepsilon \left[\Delta^{(0)} + s \Delta^{(1)} \right] \vec{C}. \quad (2.60)$$

2.4.2. Función de onda

El vector propio \vec{C} que aparece en la ecuación (2.59), contiene la información estadística del estado electrónico, por lo que debe establecerse la forma de calcular observables una vez que se conoce. Los coeficientes se encuentran agrupados en un vector columna \vec{C} , de modo que su adjunto hermítico \vec{C}^\dagger es un vector fila

$$\vec{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_{N_C} \end{bmatrix} \longleftrightarrow \vec{C}^\dagger = [C_1^* \cdots C_{N_C}^*], \quad (2.61)$$

siendo ε , una cantidad real, el valor propio asociado con \vec{C} y \vec{C}^\dagger . Como es usual, el símbolo \dagger representa al adjunto hermítico, que en el contexto matricial corresponde a las operaciones de conjugación compleja y de transposición.

El valor de expectación de un observable físico \mathcal{O} para un electrón en el estado $|\Psi\rangle$ se obtiene de la manera usual cuando la base no es ortogonal

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\Psi = \frac{\langle \Psi | \hat{\mathcal{O}} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{ij} C_i^* \langle \pi_i | \hat{\mathcal{O}} | \pi_j \rangle C_j}{\sum_{ij} C_i^* \langle \pi_i | \pi_j \rangle C_j} = \frac{\vec{C}^\dagger \mathcal{O} \vec{C}}{\vec{C}^\dagger S \vec{C}}. \quad (2.62)$$

Debido a que los autovectores están indeterminados en una constante multiplicativa, se puede imponer lo siguiente

$$\langle \Psi^{(i)} | \Psi^{(j)} \rangle = \delta_{ij} = \vec{C}^{(i)\dagger} S \vec{C}^{(j)} \quad (2.63)$$

y entonces calcular los valores de expectación en la forma

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \vec{C}^\dagger O \vec{C}. \quad (2.64)$$

2.4.3. Campos externos

Hasta el momento, se ha construido el marco teórico dentro del cual tratar a los nanodiscos y nanoconos de carbono, en ausencia de campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{B} externos^{xix}, y bajo la suposición de temperatura $T = 0^\circ\text{K}$. Un modelo más útil debe ser capaz de manejar los casos con $\vec{E} \neq 0$, $\vec{B} \neq 0$ y $T > 0^\circ\text{K}$ y simular resultados bajo condiciones experimentales estándares^{xx}.

La aplicación de campos puede perturbar significativamente las propiedades globales de un sistema compuesto de partículas cargadas, el que es susceptible de ser polarizado eléctrica y magnéticamente, como consecuencia de cargas estáticas y corrientes estacionarias distribuidas a la largo de la estructura. Las contribuciones $Q_j(\vec{R})$ y $\vec{J}_j(\vec{R})$ se ponderan de acuerdo al factor de ocupación de fermiones a una temperatura absoluta T

$$Q(\vec{R}) = e - 2 \sum_{j=1}^{N_C} Q_j(\vec{R}) f_\mu(\varepsilon, T) \quad (2.65)$$

$$\vec{J}(\vec{R}) = 2 \sum_{j=1}^{N_C} \vec{J}_j(\vec{R}) f_\mu(\varepsilon, T). \quad (2.66)$$

La distribución de Fermi-Dirac $f_\mu(\varepsilon, T)$, para un sistema que está en equilibrio, queda descrito por las variables termodinámicas T y μ (potencial químico), en la forma

$$f_\mu(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.67)$$

en el límite $T = 0^\circ\text{K}$ tiende a una función escalón, pero mientras la temperatura sea mucho menor a la temperatura de Fermi, se podrá utilizar la expansión de Sommerfeld con gran exactitud en términos de potencias de $(\mu - \varepsilon_F)$. El potencial químico $\mu \geq \varepsilon_F$ aumenta con la temperatura y para calcularlo se debe satisfacer la siguiente relación más general

$$N_C = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{DOS}(\varepsilon) f_\mu(\varepsilon, T) d\varepsilon = 2 \sum_{j=1}^{N_C} f_\mu(\varepsilon_j, T), \quad (2.68)$$

de forma numérica.

Por otro lado, las definiciones para $Q(\vec{R})$ y $\vec{J}(\vec{R})$, requieren conocer las contribuciones individuales de cada estado Ψ^j :

^{xix}Salvo la excitación debida a radiación electromagnética.

^{xx}Porque los campos externos son primordiales en la caracterización de muestras y porque se manifiestan distintas excitaciones de un sólido al subir la temperatura.

- electrón descrito por la función de onda Ψ^j distribuye su carga a lo largo de los distintos sitio $Q_j(\vec{R})$, donde

$$Q_j(\vec{R}) = -e|\Psi^j(\vec{R})|^2, \quad (2.69)$$

- y equivale a una corriente $\vec{J}_j(\vec{R}_i)$ dada por

$$\vec{J}_j(\vec{R}) = \frac{e}{2m} \left\{ \Psi^j(\vec{R}) \left[\vec{p} + e\vec{A} \right] \Psi^{j*}(\vec{R}) + \Psi^{j*}(\vec{R}) \left[\vec{p} + e\vec{A} \right] \Psi^j(\vec{R}) \right\}. \quad (2.70)$$

Donde el potencial vectorial $\vec{A}(\vec{R}_i)$, está relacionado con el campo magnético externo por medio de la relación

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (2.71)$$

la que en general admite como alternativa a $\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla}\xi$. Mientras que el campo eléctrico está relacionado con el potencial escalar φ que satisface^{xxi} $-\vec{\nabla}\varphi = \vec{E}$, admitiendo la alternativa $\varphi' = \varphi - \partial\xi/\partial t$. Como el escalar ξ es una función arbitraria del espacio y del tiempo, es posible calibrar los potenciales, sin provocar efectos sobre los campos \vec{E} y \vec{B} [69].

Aun cuando los potenciales no son observables físicos, la formulación Hamiltoniana los incorpora a través de una redefinición del operador de cantidad de movimiento y de la energía potencial. La parte electromagnética del Hamiltoniano electrónico sería

$$H_{\text{e.m.}} = \frac{(-i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} - e\varphi. \quad (2.72)$$

En el modelo de enlace fuerte [70], la energía cinética es análoga al término de transferencia entre sitios vecinos, apareciendo la fase de Peirls que esta definida en términos del vector potencial y la diferencia de camino entre sitios [71–73]. Mientras tanto el potencial eléctrico se puede tratar como un término cuya representación es conocida en la base de la posición. En las secciones siguientes se tratan estos problemas de manera formal considerando que el Hamiltoniano será representado en la base de orbitales atómicos y no en la de posición.

2.4.4. Diferencia de potencial eléctrico a lo largo de la estructura

Mientras el campo eléctrico sea irrotacional^{xxii} y homogéneo^{xxiii}, se podrá definir la energía potencial eléctrica $U_{\text{ext}}(\vec{R}) = -e\varphi(\vec{R})$ como

$$\varphi(\vec{R}) = -\vec{E} \cdot \vec{R} + \varphi_0, \quad (2.73)$$

^{xxi}Cuando el campo es variable

$$-\vec{\nabla}\varphi - \partial\vec{A}/\partial t = \vec{E}$$

^{xxii} $\nabla \times \vec{E} = 0$ solo cuando $\partial\vec{B}/\partial t \neq 0$.

^{xxiii}De otro modo $\varphi(\vec{R}) - \varphi_0 = -\int_{\vec{R}_0}^{\vec{R}} \vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{r}$.

que es arbitraria hasta una constante, con la cual se puede asignar un lugar del cono \vec{R}_0 en que el potencial tiene un valor $\varphi_0 = \varphi(\vec{R}_0)$ predefinido^{xxiv}. El Hamiltoniano electrónico de enlace fuerte (2.50), ha de incorporar la versión cuantizada de $U_{\text{ext}}(\vec{R})$,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(at)} + \hat{V} - e\varphi(\hat{\vec{R}}), \quad (2.74)$$

donde $\vec{E} \cdot \hat{\vec{R}} = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} + E_z \hat{z}$, se puede expresar en términos de operadores de posición, cuyas representaciones son conocidas en la base $|\pi^0\rangle$, para $s = 0$. Mientras que las representaciones matriciales de los operadores \hat{H}^{at} y \hat{V} son conocidas en la base de funciones traslapantes $|\pi\rangle$ para ($s \neq 0$).

Se necesita obtener la representación en forma de matriz φ del potencial eléctrico en la base traslapante. Sus elementos φ_{ij} , están definidos en término de los de posición^{xxv}

$$\langle \pi_i | \varphi(\hat{\vec{R}}) | \pi_j \rangle = -E_x x_{ij} - E_y y_{ij} - E_z z_{ij} + \varphi_0 S_{ij}, \quad (2.75)$$

los que a su vez serán obtenidos a partir del conocimiento de las matrices diagonales x^0 , y^0 , z^0 [cf. matriz diagonal z^0 definida en (2.45)] y la transformación (2.49). Con un error cuadrático en $s \neq 0$ será

$$\begin{aligned} \varphi = & -E_x \left[x^0 + \frac{s}{2} \{ \Delta^{(1)}, x^0 \} \right] - E_y \left[y^0 + \frac{s}{2} \{ \Delta^{(1)}, y^0 \} \right] \\ & - E_z \left[z^0 + \frac{s}{2} \{ \Delta^{(1)}, z^0 \} \right] + \varphi_0 \left[\Delta^{(0)} + s \Delta^{(1)} \right] + O(s^2), \end{aligned} \quad (2.76)$$

donde $\{a, b\} = ab + ba$ representa al anticonmutador de las matrices a, b .

Llamando l_μ al diámetro del sistema a lo largo de los ejes cartesianos $\mu = \{x, y, z\}$, se encuentra que la relación entre un campo cuya única componente distinta de cero es F_μ y la diferencia de potencial aplicada a lo largo de la dirección μ , está dada por $F_\mu = -\Delta\varphi_\mu/l_\mu$; por lo que definiendo a uno de ellos se obtiene el otro.

Dado que la escala de energías utilizada hasta el momento está dada en términos de la integral de transferencia $t \approx -2.25\text{eV}$, se espera una perturbación significativa sobre el sistema cuando la diferencia de energía potencial eléctrica a lo largo de este sea del mismo orden de magnitud, $\Delta U_\mu \sim |t|$. Lo anterior se puede expresar como

$$\Delta U_\mu = u_\mu |t|, \quad (2.77)$$

donde u es un número en el intervalo $-1 \leq u_\mu \leq +1$.

Considerando la definición (2.77) en la relaciones $-e \Delta\varphi_\mu = \Delta U_\mu$ y $F_\mu = -\Delta\varphi_\mu/l_\mu$ se

^{xxiv}Su elección no cambia el valor de los observables físicos, tales como el coeficiente de absorción óptica o las densidades de carga y de corriente, pero si afectará la posición de los niveles de energía.

^{xxv}Donde $x_{ij} = \langle \pi_i | \hat{x} | \pi_j \rangle$, $y_{ij} = \langle \pi_i | \hat{y} | \pi_j \rangle$ y $z_{ij} = \langle \pi_i | \hat{z} | \pi_j \rangle$.

puede definir, en términos del parámetro u , las intensidades del potencial y del campo eléctrico:

$$\Delta\varphi_\mu = - \left(\frac{|t|}{l_\mu} \right) u_\mu, \quad (2.78)$$

$$F_\mu = + \left(\frac{|t|}{e l_\mu} \right) u_\mu. \quad (2.79)$$

Capítulo 3

Propiedades físicas en ausencia de campos externos

Nanoscale Research Letters 2013, **8**:384.

Cone-like graphene nanostructures: Electronic and optical properties

P. Ulloa[†], A. Latgé[‡], L. E. Oliveira* and M. Pacheco[†]

[†] *Departamento de Física, Universidad Técnica Federico Santa María, Casilla 110-V, Chile*

[‡] *Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 24210-340, Niterói-RJ, Brazil*

* *Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 13083-859, Brazil*

A theoretical study of electronic and optical properties of graphene nanodisks and nanocones is presented within the framework of a tight-binding scheme. The electronic densities of states and absorption coefficients are calculated for such structures with different sizes and topologies. A discrete position approximation is used to describe the electronic states taking into account the effect of the overlap integral to first order. For small finite systems, both total and local densities of states depend sensitively on the number of atoms and characteristic geometry of the structures. Results for the local densities of charge reveal a finite charge distribution around some atoms at the apices and borders of the cone structures. For structures with more than 5000 atoms, the contribution to the total density of states near the Fermi level essentially comes from states localized at the edges. For other energies the average density of states exhibits similar features to the case of a graphene lattice. Results for the absorption spectra of nanocones show a peculiar dependence on the photon polarization in the infrared range for all investigated structures.

3.1. Observables físicos

3.1.1. Densidad de estados en sistemas con un número finito de estados

La densidad de estados (DOS), puede definirse en forma integral, a partir del número de estados ΔN existentes en un rango de energías arbitrario $[\varepsilon_a, \varepsilon_b]$

$$\Delta N = \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} \text{DOS}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.1)$$

Para un sistema con un espectro de energías discreto, se requiere utilizar la delta de Dirac para satisfacer la definición continua dada en (3.1)

$$\text{DOS}(\varepsilon) = 2 \sum_{k=1}^{N_C} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad (3.2)$$

donde ε_k es el k -ésimo autovalor del Hamiltoniano electrónico y la multiplicación por 2 es debida a grado de libertad de espín¹.

Mientras los niveles energéticos no se encuentren muy separados entre sí (en comparación a Γ), se puede encontrar en forma aproximada el número de estados electrónicos δN_e presentes en un intervalo de energías de ancho $\delta\varepsilon$, en torno a la energía ε

$$\delta N_e \approx \text{DOS}(\varepsilon) \delta\varepsilon. \quad (3.3)$$

La definición (3.2) puede ser relajada para hacerla más fenomenológica [y al mismo tiempo más compatible con (3.3)] tomando en cuenta la incertidumbre en la energía de los estados electrónicos (debido a vibraciones de la red de iones, efectos térmicos, perturbaciones aleatorias externas y de por sí a otros fenómenos más fundamentales como la duración finita de los estados cuánticos) y que incluso el valor de la integral de transferencia t , que es el principal parámetro de energía de nuestro problema, no tiene un valor definitivo.

Una delta de Dirac $\delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ puede definirse como el límite de una distribución de Lorentz $\delta_\Gamma(\varepsilon - \varepsilon_k)$, cuando su factor de ensanchamientos Γ tiende a cero

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon_k) = \lim_{\Gamma \rightarrow 0} \delta_\Gamma(\varepsilon - \varepsilon_k), \quad (3.4)$$

$$\delta_\Gamma(\varepsilon - \varepsilon_k) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + \Gamma^2}, \quad (3.5)$$

¹En este trabajo no se considerará explícitamente la dinámica debida al grado de libertad de espín. Vale la pena mencionar que su importancia puede ser significativa en función de la topología del borde de la estructura [74].

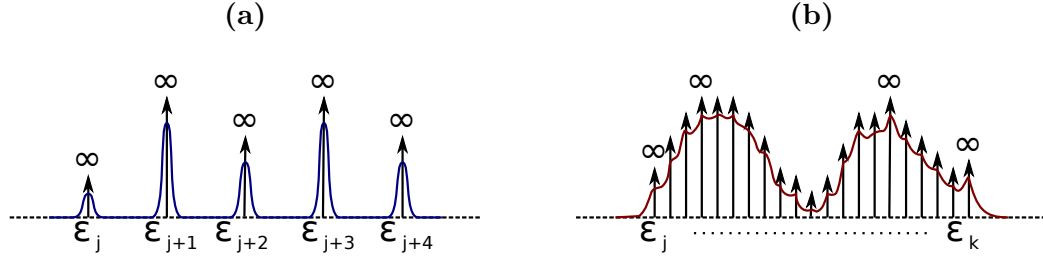


Figura 3.1: Dependiendo de la separación entre niveles consecutivos $\delta\varepsilon_j = \varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j$, se aprecia un espectro que es de líneas cuando $\delta\varepsilon_j \gg \Gamma$ [en (a)], o pseudocontinuo cuando $\delta\varepsilon_j \ll \Gamma$ [pictóricamente en (b) se presenta la situación con $\delta\varepsilon_j \lesssim \Gamma$ para notar el ruido]. Las flechas en color negro con el signo ∞ representan Deltas de Dirac colocadas de acuerdo con $f(\varepsilon) = \sum_j g_j \delta(\varepsilon - \varepsilon_j)$, mientras que las líneas en color azul y rojo representan la aproximación continua utilizando distribuciones de Lorentz $f(\varepsilon) \approx \sum_j g_j [\Gamma/\pi]/[\Gamma^2 + (\varepsilon - \varepsilon_j)^2]$.

una definición alternativa de la DOS, utilizando distribuciones de Lorentz,

$$\text{DOS}(\varepsilon) = 2 \sum_{k=1}^{N_C} \frac{\Gamma/\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_k)^2 + \Gamma^2}, \quad (3.6)$$

tiene como ventaja sobre la fórmula (3.2), el que es posible graficarla en forma continua y que toma en cuenta la incertidumbre en la energía de los estados.

3.1.2. Densidad Local de Estados de sistemas de tamaño finito

La densidad local de estados (LDOS) es particularmente interesante en sistemas con condiciones de borde dado que la distribución espacial de la probabilidad electrónica de cada estado forma patrones ondulantes. Se espera una variación considerable de la LDOS desde el ápice hasta la base del cono y que también existan estados localizados en las direcciones zig-zag y armchair a distintas energías.

En términos de la amplitud de probabilidad discreta definida en (2.42) y de la aproximación fenomenológica (3.4)

$$\text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}_i) = 2 \sum_{k=1}^{N_C} |\langle \pi_i^0 | \Psi^k \rangle|^2 \delta_\Gamma(\varepsilon - \varepsilon^k), \quad (3.7)$$

se obtiene la LDOS como una función de variable continua en la energía ε , que da mayor peso a los estados dentro de un pequeño intervalo de ancho Γ , y que es de variable discreta en la posición. A partir de la definición anterior es posible obtener de manera inmediata al operador densidad $\hat{\rho}_\Gamma(\varepsilon)$, notando que $\text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}_i) = \langle \pi_i^0 | \hat{\rho}(\varepsilon) | \pi_i^0 \rangle$,

$$\hat{\rho}_\Gamma(\varepsilon) = 2 \sum_{k=1}^{N_C} |\Psi^k \rangle \delta_\Gamma(\varepsilon - \varepsilon^k) \langle \Psi^k | \quad (3.8)$$

3.1.3. Coeficiente de absorción electromagnética dentro de la aproximación dipolar

Los experimentos de absorción de radiación electromagnética, entregan información valiosa acerca de las excitaciones que tiene un sistema. Predecir un espectro requiere de muchos supuestos y en este trabajo se supondrá que el sistema se encuentra inicialmente en su estado base global a $T = 0^\circ\text{K}$. Aun cuando no es posible alcanzar el cero absoluto de temperatura, es una idealización conveniente dado que es el límite asintótico al cual tienden los resultados experimentales en condiciones criogénicas. A temperaturas más altas, de varias decenas de grados Kelvin domina la dinámica de la red de innes por sobre la del sistema de electrones y solo a muy bajas temperaturas se puede aproximar el efecto de las vibraciones de la red como un aumento del factor de ensanchamiento Γ utilizado para la incertidumbre de la energía de los estados de un solo electrón.

El procedimiento para obtener tanto el coeficiente de absorción^{II} como la función dieléctrica de un semiconductor se puede encontrar en [75](capítulo 5). Las únicas modificaciones que se deben hacer para aplicarlo en el sistema en estudio tienen que ver con el tamaño finito de este, es decir que en lugar de sumar sobre estados indexados por el número cuántico de pseudomomento \vec{k} , se sumará simplemente sobre los estados ordenados en energías.

Dentro de la aproximación dipolar, el coeficiente de absorción de radiación electromagnética es [76]

$$\alpha_{\vec{\epsilon}}(\hbar\omega) \propto \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{i=1}^{N_F} \sum_{j=N_F+1}^{N_C} \left| \langle \Psi^i | \vec{\epsilon} \cdot \hat{\vec{p}} | \Psi^j \rangle \right|^2 \delta_{\Gamma}(\epsilon^j - \epsilon^i - \hbar\omega), \quad (3.9)$$

donde ω es su frecuencia angular, $\vec{\epsilon}$ es su polarización eléctrica y la temperatura es $T = 0^\circ\text{K}$. La expresión anterior es válida cuando el nivel de Fermi está completamente lleno, lo cual depende de que N_C sea par, mientras que el caso impar tiene la dificultad de contar solo una vez al nivel n_F . En el apéndice B se muestra con todo detalle como manejar esa situación.

En un sistema de posición continua, el operador momentum se obtiene en términos del operador gradiente. En tal caso sus componentes $\mu \in \{x, y, z\}$ satisfacen lo siguiente $\langle \vec{r} | \hat{p}_\mu | \psi \rangle = -i\hbar \partial_\mu \langle \vec{r} | \psi \rangle$. Dado que el sistema en estudio es de posición discreta (solo interesa lo que ocurre en los sitios atómicos), no es aplicable la definición anterior, ni tampoco vale de mucho hacer el intento de discretizar al operador gradiente. La manera formal de obtener el operador de momentum es usar la relación que satisface el conmutador entre los operadores de posición y el Hamiltoniano [77], donde las componentes $\mu = \{x, y, z\}$ satisfacen

$$\hat{p}_\mu = \frac{im}{\hbar} (\hat{H} \hat{\mu} - \hat{\mu} \hat{H}); \quad \hat{\mu} \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}. \quad (3.10)$$

^{II}A veces llamado *sección transversal de absorción óptica*.

Un elemento de matriz típico sería de la forma

$$\langle \Psi^i | \hat{p}_\mu | \Psi^j \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \Psi^i | \hat{H} \hat{\mu} - \hat{\mu} \hat{H} | \Psi^j \rangle = \frac{im}{\hbar} (\varepsilon^i - \varepsilon^j) \langle \Psi^i | \hat{\mu} | \Psi^j \rangle, \quad (3.11)$$

el cual depende de un operador cuya representación matricial es diagonal en la base $|\pi^0\rangle$. Como la función de onda esta representada en la base $|\pi\rangle$ hay que utilizar la transformación (2.49) para conseguir una multiplicación de la forma

$$\langle \Psi^i | \hat{\mu} | \Psi^j \rangle = \vec{C}^{i\dagger} \left(\mu^0 + (s/2) \left[\mu^0 \Delta^{(1)} + \Delta^{(1)} \mu^0 \right] \right) \vec{C}^j. \quad (3.12)$$

Como se verá en la sección 3.4 los resultados obtenidos por el método propuesto entregan espectros que guardan gran similitud con aquellos correspondientes a puntos cuánticos de grafeno [76], aunque hay también diferencias notorias que se explicarán en términos de reglas de transición motivadas por la curvatura del cono^{III}, de la LDOS(\vec{R}, ε) y de la simetría del sistema [71].

3.1.4. Carga eléctrica neta por átomo

Otra propiedad que depende del estado de muchos electrones es la distribución espacial de carga eléctrica. Aun cuando la precisión espacial estará limitada al sitio atómico, se tienen la ventaja que los cálculos son mucho más livianos que utilizando métodos *ab initio* y que además es posible explorar sistemas con un número mucho mayor de átomos.

Al construir un modelo con solo un electrón por orbital π , se asume que los otros 5 electrones junto a los 6 protones del núcleo del átomo de carbono actúan como una única carga positiva $Q_{\text{ion}} = +e$. La carga neta por sitio dependerá de todos los estados electrónicos bajo el nivel de Fermi, considerando la manera en que se distribuyen espacialmente cada uno. Hay una íntima relación entre la LEC(Carga Eléctrica Local) y la LDOS a través de una integración

$$\text{LEC}(\vec{R}) = e \left[1 - \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon \right], \quad (3.13)$$

la cual toma una forma compacta en términos de (3.7) para $T = 0$

$$\text{LEC}(\vec{R}_i) = e \left[1 - 2 \sum_{j=1}^{n_F} |\langle \pi_i^0 | \Psi^j \rangle|^2 \right], \quad (3.14)$$

donde $n_F = N_C/2$ si N_C es par. Al igual que el cálculo del coeficiente de absorción, la expresión final cambia cuando el nivel de Fermi está semilleno, la cual se muestra en el apéndice B. La probabilidad en cada sitio, tomada como $|\langle \pi_i^0 | \Psi^j \rangle|^2$, se obtiene siguiendo el procedimiento de

^{III}Calculando el valor efectivo del módulo al cuadrado del campo eléctrico para cada polarización.

la sección 2.3.2.

3.2. Presentación del espectro de energías utilizando la DOS

El espectro de energías de un punto cuántico de grafeno(eg. CNCs y CNDs) consiste de un conjunto discreto de energías [78], ordenadas de forma monotonamente creciente^{IV} $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_{j-1}, \varepsilon_j, \varepsilon_{j+1}, \dots, \varepsilon_{N_C}$. La representación de los niveles de energía se puede hacer en términos de la DOS [cf. ecuación (3.6)], incluyendo un factor fenomenológico de ensanchamiento^V Γ , que en definitiva le dará a la DOS(ε) una apariencia de líneas aguzadas(Lorentzianas) con traslape, en lugar de la secuencia de Deltas de Dirac.

En forma global, la separación media entre los niveles energéticos dependerá del número N_C de orbitales π . En particular, la separación $\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j$ entre niveles de energía consecutivos es más angosta en la medida que la DOS es más grande en el rango de energías en torno a dichos niveles $\varepsilon_{j+1}, \varepsilon_j$. Conviene declarar un criterio para distinguir entre un espectro de líneas y uno pseudocontinuo[cf. figura 3.1], ya que las propiedades físicas que serán predichas heredarán el carácter de tipo discreto o continuo encontrado en la DOS.

La figura 3.2 muestra las gráficas de la DOS sobre todo el espectro de energías de nanodisco y nanoconos con 1, 2 y 3 pentágonos. Al considerar mas de cinco mil átomos, el espectro se torna similar al que tendría un disco de grafeno ideal. Es natural esperar dicho límite en nanodiscos, pero en nanoconos queda una duda ya que se espera una desviación, pues a diferencia del grafeno, su superficie es curva y porque además es imposible definir las dos subredes A-B cuando hay un número impar de defectos pentagonales^{VI}. Es debido a que el manto del cono es localmente plano y que su arreglo hexagonal se extiende a lo largo de miles de sitios, que se puede considerar que el ápice juega un papel marginal en desviar a las propiedades globales (tales como la DOS o el espectro de absorción) del límite de grafeno ideal; mientras que los observables locales (tales como la LDOS o la distribución de carga eléctrica) tendrán un aspecto diferente y más complejo [de lo cual se hablará en las secciones 3.3 y 3.5].

El ruido que se ve en las figuras de la DOS va disminuyendo en la medida que el número de átomos presente en la estructura es mayor, y en general el límite ideal para $N_C \rightarrow \infty$ es verosímil en cuanto a la presencia y posición de los mismos hitos de la DOS del grafeno tanto en CNCs como en CNDs. Por ejemplo, están claramente definidos un par de peaks centrados en las mismas energías en que ocurren las singularidades de Van Hove , y que cerca de los extremos del espectro la DOS es casi plana.

^{IV}Al considerar un solo orbital $2P$ por átomo y N_C átomos, dará un total de $2N_C$ estados. Al no considerar un Hamiltoniano dependiente de espín, los niveles estarán doblemente degenerados.

^VDebido a la incertidumbre en la energía de los niveles.

^{VI}Cuando hay un número par de defectos, se pueden definir las dos subredes A-B excepto para los átomos apicales en torno a los anillos pentagonales.

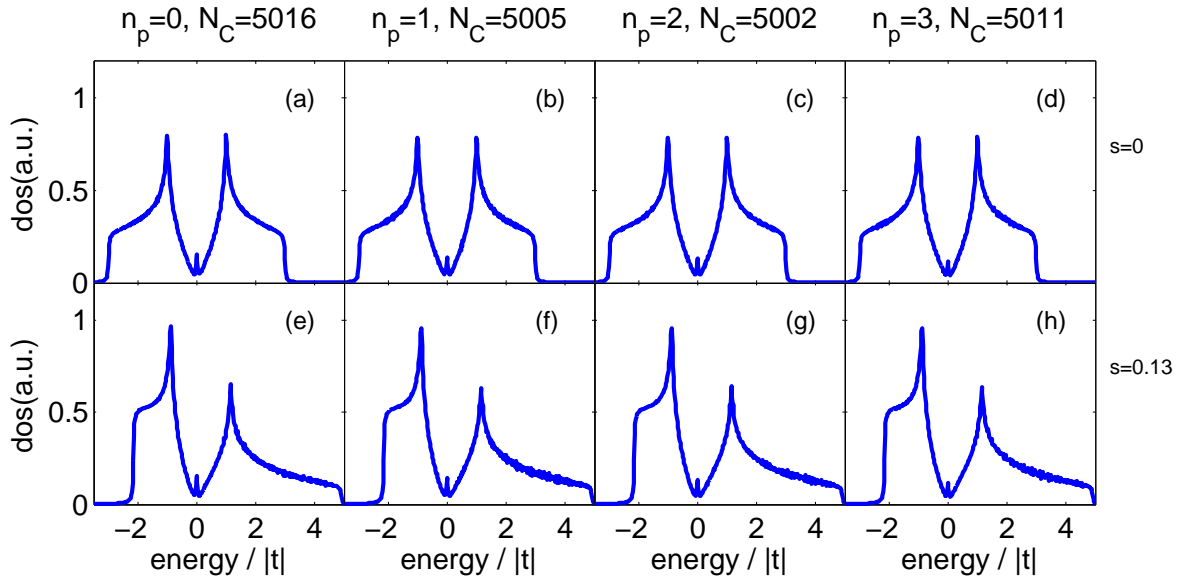


Figura 3.2: Densidad de estados normalizada (i.e. en unidades de energía $|t|$ y por número de átomos N_C), donde $\text{dos(a.u.)} = [|t|/N_C] \text{DOS}$ utiliza la definición (3.6) para la densidad de estados $\text{DOS}(E)$. Se muestra el espectro para un modelo (a-d) sin traslape entre orbitales vecinos $s = 0$ y (e-h) con traslape entre orbitales vecinos $s = 0.13$. Los sistemas estudiados son (a,e) nanodisco $n_p = 0$ y $N_C = 5016$ átomos, (b,f) nanocono con $n_p = 1$ pentágono y $N_C = 5005$ átomos, (c,g) nanocono con $n_p = 2$ pentágonos y $N_C = 5002$ átomos y (d,h) nanocono con $n_p = 3$ pentágonos y $N_C = 5011$ átomos. La altura del peak en el nivel de Fermi disminuye con el número de pentágonos manteniendo el orden de magnitud del número de átomos $N_C \sim 5000$.

Una diferencia que vale la pena tomar en cuenta es que si no fuera por el peak que la DOS tiene en la energía de Fermi, se tendría el comportamiento tipo $\text{DOS}(\varepsilon \rightarrow 0) \propto |\varepsilon|$ esperado en grafeno, donde muchas de las propiedades pueden ser satisfactoriamente explicadas en términos del modelo de Dirac [79]. El peak en ε_F puede explicarse en términos de estados de borde [80,81], el cual es típico de todos los puntos cuánticos de grafeno, pero pasa desapercibido en sistemas mesoscópicos de tamaños del orden de $1\mu\text{m}$ con mas de 10^6 átomos. Aun así se observa un perfil en \mathbf{V} alrededor del peak, mientras que su altura es proporcional al número de átomos existentes en los bordes zigzag. Como dicha cantidad es proporcional a la raíz cuadrada del número de átomos^{vii}, $N_C^{1/2}$ y debido a que el resto del espectro tiene una altura que es proporcional al número de átomos N_C , se espera que la altura del peak respecto al resto del espectro vaya decreciendo como $N_C^{-1/2}$ para N_C grande. De todas formas, la relación que guarda la DOS con los estados de borde involucra necesariamente conocer la LDOS como función de la posición, así que este tema volverá a tocarse en la sección 3.3, donde se explica porque las alturas de los peaks sigue la proporción dada en (3.27).

Otra característica que se repite es la posición en energía de los hitos como función del valor de la integral de traslape [cf. el resumen mostrado en la tabla 3.1]. Cuando se considera el traslape entre orbitales vecinos por medio de $s > 0$, se predice la compresión de la banda de valencia^{viii} y el ensanchamiento de la banda de conducción^{ix}, junto a un leve corrimiento de las posiciones en que ocurren los peaks de Van Hove . Lo único que permanece en el mismo lugar es el el nivel de Fermi.

Respecto a la simetría del espectro de grafeno, $\text{DOS}(\varepsilon_F - \varepsilon) = \text{DOS}(\varepsilon - \varepsilon_F)$ para $s = 0$ y en torno a la posición del nivel de Fermi, esta se encuentra presente para el caso del nanodisco sin importar el número de átomos, pero no para el caso del nanocono con 1 pentágono. La asimetría pasa desapercibida para $N_C > 5000$, pero se sabe que está íntimamente relacionada con el orden del grupo de operaciones de simetría puntual de la estructura y el número de átomos presentes en ella.

Dado que las bandas de valencia y de conducción tienen el mismo número de estados^x,

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{DOS}(\varepsilon) d\varepsilon = N_C = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \text{DOS}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.15)$$

es natural que el valor de la DOS sea más alta en la comprimida banda de valencia y más

^{vii}Se supuso que {área $\propto N_C$ } y que {perímetro \propto #at. del borde z.z.}. Como {perímetro \propto área^{1/2}} se obtiene la relación mencionada.

^{viii}La cual es el conjunto de todos los niveles bajo el nivel de Fermi inclusive.

^{ix}La cual es el conjunto de todos los niveles sobre el nivel de Fermi.

^xLo cual es cierto cuando N_C es par, pero cuando N_C es impar el nivel de Fermi queda necesariamente semilleno y hay una ambigüedad respecto a donde termina la V.B y comienza la C.B.; como los observables físicos no dependen de cual sea la definición, se mencionan en el apéndice B algunas modificaciones que hacer para calcular observables en tal caso. De todas formas el único observable físico que puede verse afectado de manera notoria es la cantidad de carga por sitio en el borde y a temperatura 0 K° .

	$\varepsilon_{\min}/ t $	$\varepsilon_{\text{vH}}^v/ t $	$\varepsilon_{\text{F}}/ t $	$\varepsilon_{\text{vH}}^c/ t $	$\varepsilon_{\min}/ t $
$s = 0$	-3	-1	0	+1	+3
$s \neq 0$	$-3/(1+3s)$	$-1/(1+s)$	0	$+1/(1-s)$	$+3/(1-3s)$
$s = 0.13$	-2.16	-0.89	0.00	+1.15	+4.92

Cuadro 3.1: Mapeo de los hitos más relevantes del espectro de energías, desde el problema con $\{\varepsilon_{2p} = 0, s = 0\}$ hacia el problema con $\{\varepsilon_{2p} = 0, s \neq 0\}$.

baja en la ensanchada banda de conducción [donde la segunda fila de la figura 3.2 ilustra esta asimetría al compararla con la primera]. De todas formas, se puede hacer un tratamiento más analítico utilizando la ecuación (3.21), la cual dice cual es el factor de escala en función de la energía.

3.2.1. Dependencia con respecto a la integral de traslape

Una manera de explicar el corrimiento en los hitos del espectro (extremos y peaks) es darse cuenta que se puede hacer un mapeo uno a uno entre los espectros con $s = 0$ y con $s = 0.13$. Para ello se debe considerar el siguiente problema de valores propios

$$t\Delta^{(1)}\vec{C}' = \varepsilon'\vec{C}' \quad (3.16)$$

cuya dimensión N_C puede ser arbitrariamente alta. En principio el problema de una red hexagonal infinita, en el caso ideal de traslape y de energía de sitio nulos, coincide con el caso límite $N_C \rightarrow \infty$ en (3.16). Se sabe [82] que los extremos del espectro se encuentran en $\varepsilon_{\min} = -3|t|$ y $\varepsilon_{\max} = +3|t|$, mientras que las singularidades de Van Hove ocurren en $\varepsilon_{\text{vH}}^v = -|t|$ y $\varepsilon_{\text{vH}}^c = +|t|$, y que la energía de Fermi ocurre en $\varepsilon_{\text{F}} = 0$.

Sin embargo, la ecuación (3.16) se puede resolver numéricamente para N_C finito y su solución, dada en términos de las variables auxiliares ε' y \vec{C}' , sirve para encontrar la solución al problema más general (2.60), el cual exige para su cómputo más tiempo y más memoria que (3.16). En particular hay que notar que el vector propio \vec{C}' satisface la misma ecuación que \vec{C} , así que salvo una constante multiplicativa ya es conocido, su valor preciso se obtiene a partir de la condición de ortogonalización

$$\langle \Psi^i | \Psi^j \rangle = \delta_{i,j} = \vec{C}'^{i\dagger} S \vec{C}'^j, \quad (3.17)$$

la que es respetada por la siguiente expresión

$$\vec{C} = \frac{\vec{C}'}{\sqrt{\vec{C}'^\dagger S \vec{C}'}}. \quad (3.18)$$

El estado propio \vec{C} será útil para calcular observables tales como la Densidad Local de

Estado, el coeficiente de absorción y la Densidad Local de Carga, entre otro. Si se reemplaza a \vec{C} por \vec{C}' en la ecuación (2.60) y se utiliza la propiedad (3.16), se obtendrá una ecuación que involucra a ε y a ε' , la cual puede resolverse en la forma $\varepsilon = \varepsilon_{s,t,\varepsilon_{2p}}(\varepsilon')$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{2p} + (1 + s\varepsilon_{2p}/t)\varepsilon'}{1 + s\varepsilon'/t}. \quad (3.19)$$

Utilizando los valores adecuados de ε' , se pueden encontrar los hitos más interesantes del espectro de energías para $s \neq 0$, a partir del conocimiento previo de la estructura energética de grafeno con los parámetros $s = 0$ y $\varepsilon_{2p} = 0$. Se presenta dicha información en la tabla 3.1, para corroborar los resultados en el caso de discos y conos con más de 5000 átomos mostrados en la figura 3.2. Las predicciones analíticas y los resultados numéricos son prácticamente iguales, lo que permite suponer una regularidad en las propiedades físicas para conos más grandes.

En cuanto a como cambia el valor de la DOS entre los casos con y sin traslape, se puede aplicar una relación del tipo

$$\text{DOS}_{s \neq 0}(\varepsilon) d\varepsilon = \text{DOS}_{s=0}(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (3.20)$$

para notar que la derivada de la función inversa a (3.19) entrega el escalamiento

$$\frac{\text{DOS}_{s \neq 0}(\varepsilon)}{\text{DOS}_{s=0}(\varepsilon')} = \frac{d\varepsilon'(\varepsilon)}{d\varepsilon} = (1 + s\varepsilon'/t)^2, \quad (3.21)$$

en la forma asimétrica y dependiente de la energía mencionada al final de la sección 3.2. En forma directa^{XI}, la ecuación (3.21) dice que al haber traslape entre los orbitales vecinos ($s > 0$), la banda de valencia (energías negativas) tendrá un valor más alto de la DOS que el esperado en el caso sin traslape ($s = 0$). Mientras que la banda de conducción (energías positivas) tendrá un valor menor de DOS para el caso $s > 0$ respecto al caso $s = 0$.

3.2.2. Dependencia con respecto a la incertidumbre

Conocer el espectro completo de energías resulta útil para hacer predicciones de propiedades que involucren al estado global del sistema de muchas partículas. Sin embargo, los niveles de energía en torno al nivel de Fermi resultan especialmente relevantes en los problemas de bajas energías de excitación y de respuesta lineal, por lo que vale la pena comenzar el estudio en un intervalo pequeño del espectro.

Dada la incerteza Γ en la energía de los estados, los niveles consecutivos pueden traslaparse de manera significativa cuando sus energías son muy cercanas, lo que suaviza al espectro y

^{XI}Y sin olvidar que $t < 0$.

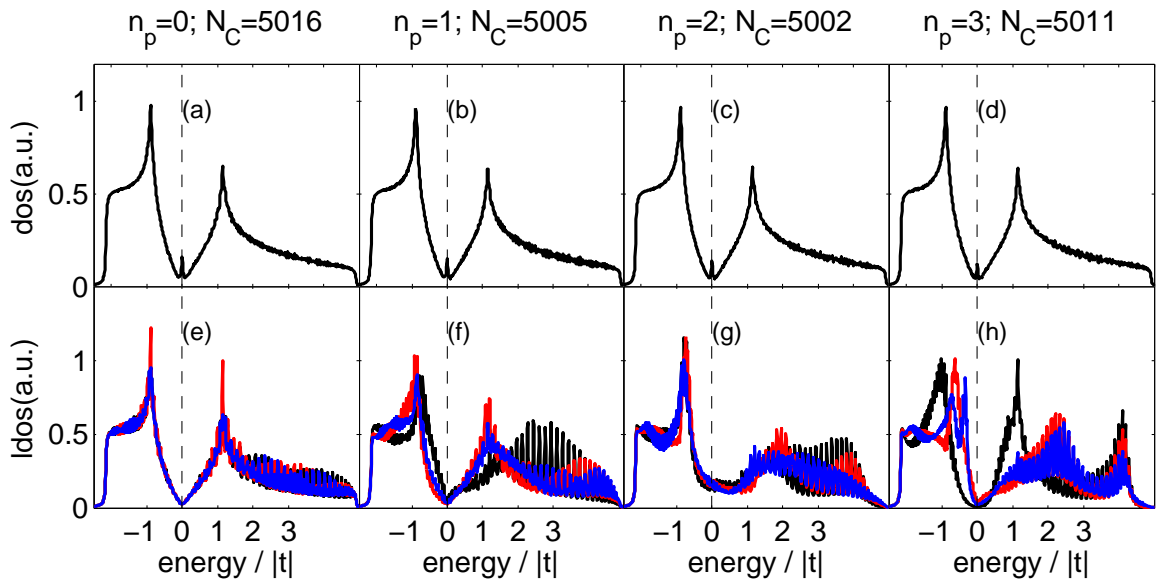


Figura 3.3: Valores normalizados de la densidad de estados $\text{dos}(\varepsilon) = [|t|/N_C]\text{DOS}(\varepsilon)$ y densidad local de estados $|\text{ldos}(\varepsilon)| = [|t|/N_C]|\text{LDOS}(\varepsilon)|$ en algunos sitios apicales. Los sistemas estudiados son (a) un nanodisco con $N_C = 5016$ átomos, [(b),(f)] un nanocono de un pentágono y $N_C = 5005$ átomos, [(c) y (g)] un nanocono de 2 pentágonos y $N_C = 5002$ átomos, y [(d),(h)] un nanocono con 3 pentágonos y $N_C = 5011$ átomos. Los colores negro, rojo y azul de las curvas de la segunda fila muestran la LDOS en los sitios mostrados con el mismo color en la figura 3.6. Las líneas segmentadas verticales indican el nivel de Fermi [del orden de $E_F \sim -10^{-6}|t|$]. Se consideró $\Gamma = |t|/50$.

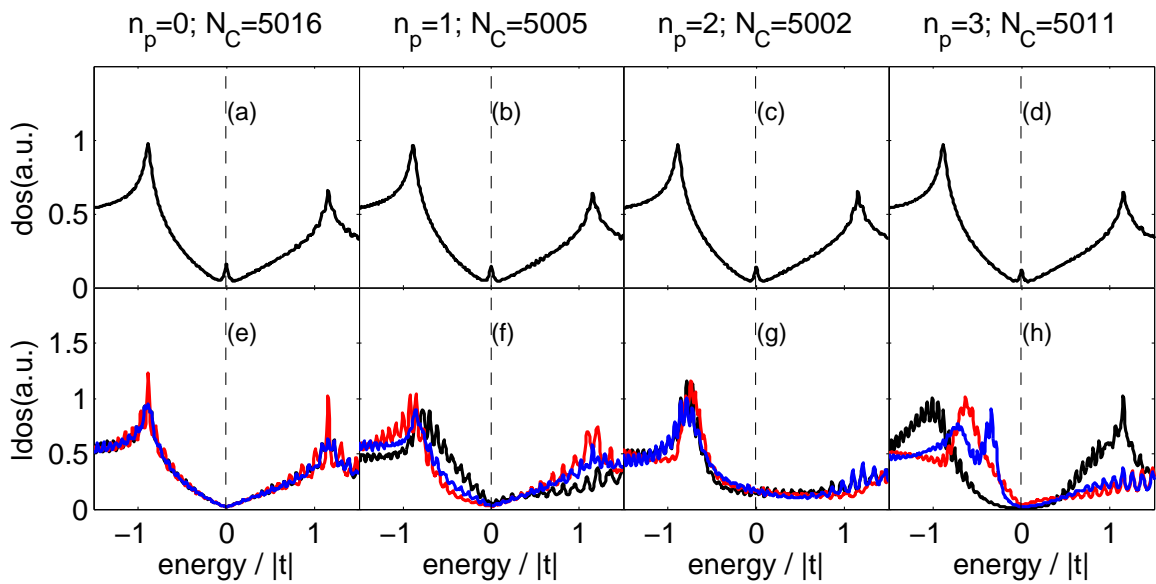


Figura 3.4: Detalle de la figura 3.3 en torno al nivel de Fermi. A pesar que todo los sistemas tienen $\text{DOS}(\varepsilon_F) \neq 0$, solo el cono con 2 pentágonos tiene LDOS apical distinta de cero para $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_F$.

por el contrario, cuando la separación entre niveles es grande en comparación a la incerteza, el espectro estará compuesto de peaks bien definidos^{xii}. El problema consiste en encontrar un criterio cuantitativo para saber cuando es aplicable la aproximación continua.

Consideremos que los N_C autovalores del problema (2.59) se encuentran distribuidos en el rango acotado entre $\varepsilon_{\min} = -3|t|/(1+3s)$ y $\varepsilon_{\max} = +3|t|/(1-3s)$. De ahí que la separación promedio $\delta\varepsilon$ entre estados consecutivos será $\delta\varepsilon = 6|t|/[N_C(1-9s^2)]$, mientras que la incerteza de cada estado, dada por el factor de ensanchamiento Γ fijo, tendrá el efecto de traslapar las líneas del espectro en forma más significativa en la medida que es mayor el número de estados dentro del rango fijo $[\varepsilon_{\min}, \varepsilon_{\max}]$.

Entonces, el número de átomos N_0 que debe tener la estructura para que $\delta\varepsilon = \Gamma$,

$$N_0 = \frac{6|t|/\Gamma}{1-9s^2} \quad (3.22)$$

nos dá un orden de magnitud para discernir si el espectro es discreto [$N_C \lesssim N_0$], o si es continuo [$N_0 \ll N_C$]. En particular, para los parámetros $s = 0.13$ y $\Gamma = |t|/50$ se obtiene $N_0 = 354$ como referencia. Es decir, los sistemas con $N_C \approx 5000$ tendrán una DOS con apariencia continua [cf. figura 3.4], mientras que los sistemas con $N_C \approx 250$ presentarán peaks agudos bien definidos principalmente en la región cercana al nivel de Fermi [cf. figura 3.5].

Consideremos el espectro de energías con apariencia discreta $N_C = 250 \lesssim N_0 = 354$. La altura de cada peak en la gráfica de la DOS [cf. figura 3.5.(a-c)] puede ser un múltiplo entero de una altura unitaria [haciendo $\varepsilon = \varepsilon_k$ en (3.5)] dada por

$$\text{mín(DOS}/N_C) = \frac{2/\pi}{N_C\Gamma}. \quad (3.23)$$

En los casos mostrados en las figuras 3.5 y 3.3 se utilizó $\Gamma = |t|/50$ y $N_C \approx 250$, obteniéndose que las alturas posibles de los peaks de la DOS son $\approx (0.127/|t|) \times \{1, 2, 3, \dots\}$, según la degenerancia de cada nivel. En el caso discreto es donde mejor se aprecia que $\varepsilon_F < \varepsilon_{2p}$ y que el primer estado en la banda de conducción es mayor que ε_{2p} .

En este punto es conveniente notar que la posición del nivel de Fermi coincide asintóticamente con la energía del orbital atómico sin perturbar ε_{2p} , cuando $N_0 \ll N_C$, lo que era esperable por ser así en el grafeno [cf. figuras 3.3 y 3.4]. Sin embargo, cuando $N_C \lesssim N_0$, se torna evidente que $\varepsilon_F < \varepsilon_{2p}$ [véanse las líneas verticales segmentadas mostradas en las figuras 3.5 para indicar la posición del nivel de Fermi respecto a $\varepsilon_{2p} = 0$]. La observación anterior es necesaria cuando se investiga el espectro cerca del nivel de Fermi, ya que hay situaciones^{xiii}

^{xii}En óptica ocurre un problema similar con los máximos centrales de difracción debidos a fuentes independientes, hay traslape entre sus imágenes, limitándose su resolución. El criterio de Rayleigh dice que dos peaks de difracción alcanzan el mínimo de resolución cuando coincide el máximo de uno con el mínimo del otro.

^{xiii}Por ejemplo en el caso de un nanodisco, con $s = 0$.

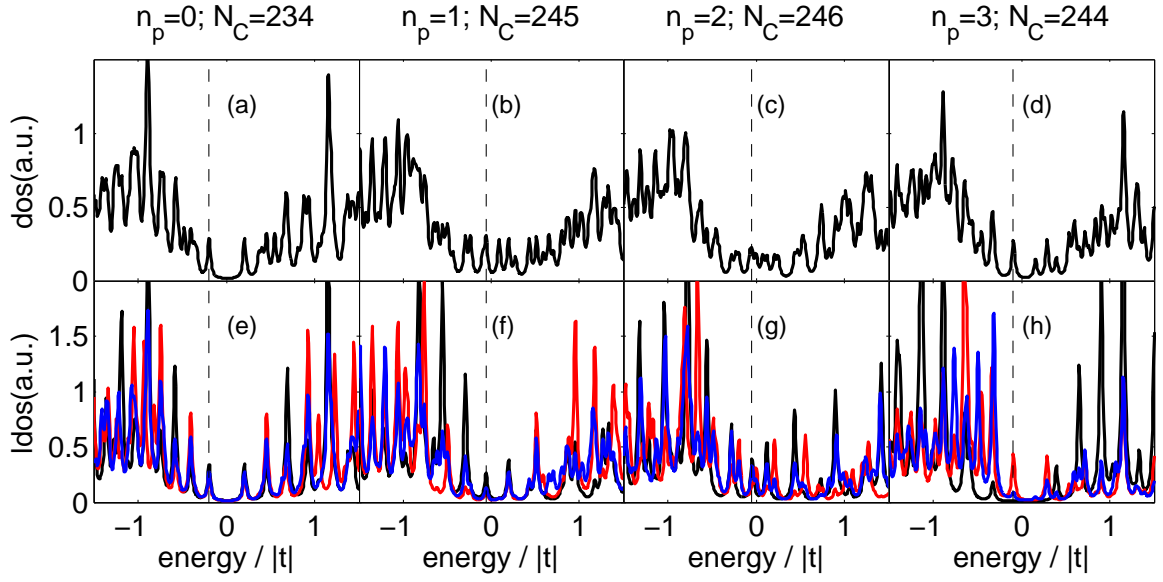


Figura 3.5: DOS y LDOS en torno al nivel de Fermi para [(a),(e)] un nanodisco de $N_C = 238$ átomos, [(b),(f)] un nanocono de un pentágono y $N_C = 245$ átomos, [(c) y (g)] un nanocono de 2 pentágonos y $N_C = 246$ átomos y [(d),(h)] un nanocono con 3 pentágonos y $N_C = 244$ átomos. Los colores negro, rojo y azul de las curvas LDOS hacen referencia a los sitios mostrados con el mismo color en la figura 3.6. Las líneas segmentadas verticales indican el nivel de Fermi [ver los valores de la tabla 3.2]. Se consideró $\Gamma = |t|/50$.

en que se satisface $\varepsilon_j = \varepsilon_{N_C-j}$, siendo ε_{2p} el valor medio del espectro, pero sin haber ningún estado con esa energía^{xiv}.

Se puede utilizar un argumento heurístico para demostrar que $\varepsilon_F < \varepsilon_{2p}$, notando que al tomar $s = 0$ en (2.60) se obtiene el problema $[\varepsilon_{2p} + t\Delta^{(1)}] \vec{C} = \varepsilon \vec{C}$, donde el término $t\Delta^{(1)}$ es una perturbación al problema trivial $\varepsilon_{2p} \vec{C} = \varepsilon \vec{C}$ cuyo espectro de energías consiste de un solo nivel $\varepsilon = \varepsilon_{2p}$, degenerado N_C veces. La perturbación rompe la degenerancia, obteniéndose bajo ε_{2p} el mismo número $N_C/2$ de niveles que sobre él y todos desplazados en una cantidad distinta de cero; en particular el nivel de Fermi que es el más alto de los $N_C/2$ bajo el nivel ε_{2p} también estará bajo este. Lo relevante es que sabiendo que $\varepsilon_F < \varepsilon_{2p}$ para $s = 0$, se logra implicar con ayuda de la expresión (3.19) que para el caso con $s > 0$ también se cumplirá $\varepsilon_F < \varepsilon_{2p}$.

3.3. Densidad local de estados

Los resultados se obtuvieron después de implementar un algoritmo para computar la expresión (3.7), donde en forma explícita se considera la extensión espacial de los estados a partir de la integral de traslape $s = 0.13$ y la extensión energética a partir del factor de

^{xiv}Tampoco el estado con la energía de Fermi.

n_p	N_C	$E_F/ t $
0	234	-0.20
1	245	-0.06
2	246	-0.05
3	244	-0.09

Cuadro 3.2: El nivel de Fermi para un sistema con pocos átomos queda ubicado bajo $\varepsilon_{2p} = 0$ (el cual fue definido como el valor de referencia). Los casos mostrados fueron con menos de 250 átomos y el nivel de Fermi $\varepsilon_F = \varepsilon_{n_F}$ se toma como $n_F = N_C/2$ para N_C par o como $n_F = (N_C + 1)/2$ para N_C impar (ver la discusión del apéndice B).

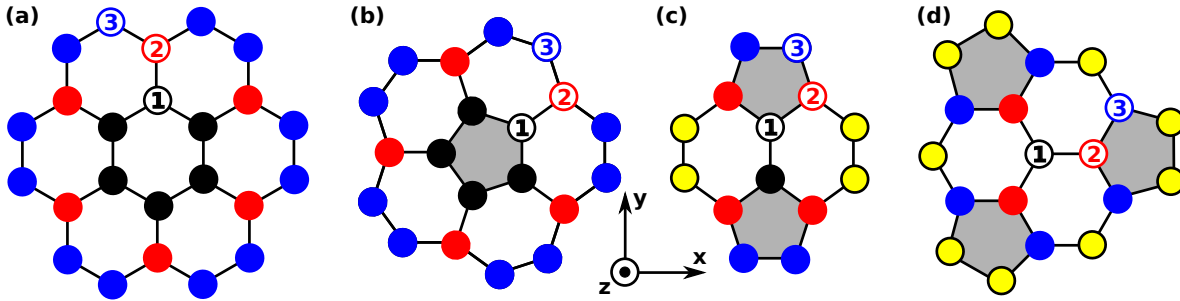


Figura 3.6: Imagen pictórica (a) del centro de un disco [D_{6h}] y de los ápices de un cono con (b) 1 defecto pentagonal [D_5], (c) 2 defectos pentagonales [D_2] y (d) con 3 defectos pentagonales [D_3]. Los colores utilizados hacen referencia a familias de átomos cuyas posiciones son equivalentes bajo las transformaciones de simetría admisibles por el sistema. La familia de átomos en negro es para los sitios más centrales del sistema, los rojos para sus primeros vecinos y los azules o amarillos para los siguientes vecinos. Los anillos de 5 átomos se destacan color gris para diferenciarlos de los anillos con 6 átomos.

ensanchamiento $\Gamma = |t|/50$. La LDOS(\vec{R}, ε), se mostrará como función de la energía para algunas posiciones \vec{R}_i fijas [cf. figuras 3.3,3.4,3.5], y luego como una función de la posición con escala de colores para algunas energías interesantes [cf. figuras 3.7,3.8,3.9,3.10].

Es relevante saber si el ápice del cono, el lugar en donde se presenta la mayor probabilidad de encontrar a un electrón en un estado excitable a baja energía, así que se verá en detalle la LDOS en los sitios cercanos al eje de la estructura. Conviene hacer una imagen pictórica de la posición de los átomos en el centro de un disco y en el ápice de los cono [cf. figura 3.6(a-d)], indicando en diferente color algunas familias de átomos que son equivalentes entre sí bajo las operaciones de simetría de cada sistema, y que por ende tendrán idénticas LDOS.

Los valores calculados de la LDOS para los átomos de las familias **1**, **2** y **3** indicadas en la figura 3.6 se muestra en las figuras 3.3(e-h) y 3.4(e-h), para sistemas con más de 5000 átomos, mientras que para sistemas con menos de 250 átomos se muestra una porción del espectro en la figura 3.5(e-h). Respecto a la LDOS de los sistemas con pocos átomos, los resultados se muestran en las figuras 3.5.(d-f), bajo la gráfica del valor normalizado de la DOS para el sistema completo.

Dado que, sin importar el número de átomos, se exige que

$$\sum_{\vec{R}_i} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}_i) = \text{DOS}(\varepsilon), \quad (3.24)$$

será, en todos los casos, el valor normalizado DOS/N_C igual al valor medio de la LDOS sobre todo el cono. Por eso en las figuras 3.4 y 3.5 se utiliza la misma escala, y así cuantificar la contribución de la LDOS de los átomos del ápice en cada los peaks de la DOS, para energías cercanas al nivel de Fermi.

3.3.1. Sistemas con pocos átomos

Concentrémonos en el caso con 250 átomos, cuyo espectro es mostrado en la figura 3.5. A diferencia de la DOS, la $\text{LDOS}(\varepsilon_j, \vec{R}_i)$ en un sitio dado no se rige por una relación del tipo "entero \times mín(LDOS)" [análoga a (3.23)], debido a que además de depender de la energía y la degenerancia, también dependerá de la probabilidad por sitios $|\langle \pi_i^0 | \Psi^j \rangle|^2$, la cual varía continuamente entre 0 y 1.

La primera de las cuatro columnas en 3.5, correspondiente a un nanodisco, es la que guarda mayor parecido entre los peaks de la LDOS y la DOS. Entre si, las tres curvas de LDOS en 3.5.(e) tienen sus peaks en las mismas energías, aun cuando la altura no es la misma en cada terna de peaks, estas son muy parecidas.

Las segunda, tercera y cuarta columna de la figura 3.5, que corresponden a nanoconos con 1, 2 y 3 defectos pentagonales, muestran mayor disimilitud a mayor número de defectos. Ya no todos los peaks de las LDOSS apical coinciden entre sí y sus amplitudes son muy disímiles. Dependiendo del sitio, algunos peaks casi están extinguidos respecto a los otros. Incluso la DOS posee muchos más peaks que la LDOS apical, los cuales son debidos a estados localizados en otros átomos del cono, alejados del ápice.

De todas formas, se podía anticipar que a mayor cantidad de defectos presentes en la estructura, más disímiles serán entre si los sitios y sus entornos, especialmente si estos se encuentran en los defectos^{xv}. Solamente en el disco, donde no hay defectos pentagonales, el centro de la estructura tiene un entorno que similar a la mayoría de los sitios de la estructura, mientras que en los sistemas con defectos pentagonales los entornos cambian notoriamente entre los átomos apicales y en particular (a menos que sea por invarianza antes transformaciones de simetría propias del sistema) se pueden observar diferencias notables en la LDOS incluso entre vecinos.

^{xv} Como lo son los átomos ubicados en los anillos pentagonales.

3.3.2. Sistemas con muchos átomos

Al considerar estructuras con un número mucho mayor de átomos, habrá una cantidad mayor de niveles de energía dentro de un intervalo cuyas cotas son fijas [los valores precisos de estas cotas ε_{\min} y ε_{\max} vienen dadas en la tabla 3.1] y la DOS, además de manifestar un carácter más continuo [cf. figura 3.1.(b)] también manifestará un carácter más gráfico. Como se espera para $N_C \approx 5000$ mucho mayor a $N_0 = 354$, los espectros DOS y LDOS serán aproximadamente continuos y salvo algún ruido permitirán intuir la facha de los espectros de sistemas mucho mayores.

La LDOS en el centro del disco [cf. figura 3.4.(e)] carece del peak en el nivel de Fermi y sus peaks de Van Hove [cf. figura 3.3.(e)] son mucho más agudos que los peaks en la DOS calculada [cf. figura 3.3.(a)]. Salvo algunas oscilaciones para energías en la banda de valencia, estas LDOSs se acercan más al perfil de la DOS visto en el grafeno ideal, favorecido por la lejanía al borde del sistema el cual en si es un extenso defecto en la red hexagonal.

En cambio para los conos, las LDOSs apicales manifestarán desviaciones considerables respecto a la DOS, en forma específica para cada posible topología, por lo que se espera que se mantengan las características principales de los espectro 3.3(e-h) en sistemas con una cantidad mucho mayor de átomos. La figura 3.3 compara los resultados DOS v/s LDOS para un nanodisco con $N_C = 5016$ (cf. fig.3.3.(a,e)) y nanoconos con 1 pentágono $N_C = 5005$ [cf. fig.3.3.(b,f)], con 2 pentágonos $N_C = 5002$ [cf. fig.3.3.(c,g)] y 3 pentágonos [cf. fig.3.3.(d,h)]. A diferencia de las curvas para la DOS, ninguna de las gráficas de la LDOS posee el peak en la energía de Fermi, lo cual es un indicador que los átomos del ápice no alojan a los estados causantes de ese peak y que será necesario hacer un estudio sistemático de la LDOS a lo largo de todo el cono o disco para descubrir su origen.

3.3.3. Disponibilidad de estados apicales

Por el momento, se debe notar que para los átomos apicales considerados en la figura 3.6, la disponibilidad de estados se manifestará en experimento de conducción de electricidad^{xvi} por lo que es relevante anticipar si estos serán metálicos, semimetálicos o semiconductores. En el detalle mostrado en la figura 3.4.(f), el ápice del cono con 1 pentágono es claramente semimetálico, en el sentido que (salvo algo de ruido) la LDOS cae a cero en forma de línea recta para $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_F$, aunque con distintas pendientes según la banda en que está ε acercándose y cual es el átomo considerado. En el caso del cono con dos pentágonos, la LDOS tiene un valor casi constante y distinto de cero para el intervalo mostrado en la figura 3.4.(g), lo cual es un rasgo característico de los materiales metálicos. Por último, se puede anticipar que el ápice del cono con 3 pentágonos será semiconductor ya que la curva negra en 3.4.(h) representa la LDOS

^{xvi}e.g. utilizando la punta del cono como emisor de electrones de la misma forma en que se utiliza una punta en microscopía de efecto túnel.

para el átomo más sobresaliente de la punta, tiene una carencia de estados alrededor de $\varepsilon_F \approx 0$ con un perfil casi plano en un intervalo significativo de energías. Sin embargo, al ver las curvas roja y azul en 3.4.(h) se espera que los átomos más alejados del ápice tengan mayor facilidad para conducir electricidad^{xvii} es decir que al inclinar al cono respecto al substrato contra el cual se establece corriente túnel, cambiará la respuesta. Esto último también ocurrirá con el resto de los conos estudiados por lo que la respuesta obtenida dependerá de la alineación entre el cono y la superficie a sondear.

3.3.4. Magnitud del peak en DOS(ε_F)

Respecto a la longitud de la generatriz en los sistemas estudiados, donde el número de átomos es aproximadamente constante en todos los casos [$N_C \approx 5 \cdot 10^3$], su longitud tendría que ser mayor en conos más agudos (o con más defectos pentagonales) manteniendo fija la superficie (número de átomos). Un cono sin pentágonos $n_p = 0$ equivale a un disco y la generatriz coincide con su radio, considerando $N_C = 5016$ sería $g_0 \approx 45a_{cc}$; un cono de 1 pentágono y $N_C = 5005$ tendría $g_1 \approx 50a_{cc}$; un cono con 2 pentágonos y $N_C = 5002$ tendría $g_2 \approx 56a_{cc}$ y un cono con 3 pentágonos y $N_C = 5011$ tendría $g_3 \approx 60a_{cc}$. Aun cuando los tres sistemas tienen casi el mismo número de átomos, hay que considerar que la distancia al borde g_{n_p} se hace mayor con el número de pentágonos y mientras que el perímetro del borde p_{n_p} se hace más pequeño. La principal consecuencia es que se puede estar más seguro que la forma de la LDOS apical dependa solo de la topología y no de la extensión finita de la estructura. En forma más precisa, se asume al área A_{n_p} como proporcional al número de átomos

$$A_{n_p} = \left(\frac{\pi}{3}\right) (6 - n_p) g_{n_p}^2 \sim N_C, \quad (3.25)$$

por lo que el perímetro será proporcional a

$$p_{n_p} = \left(\frac{\pi}{3}\right) (6 - n_p) g_{n_p} \sim (6 - n_p)^{1/2} N_C^{1/2}; \quad (3.26)$$

esto significa que comparando conos con el mismo número de átomos, aquellos con más pentágonos tendrán sus propiedades (entre ellas las apicales) menos influenciadas por el borde de la estructura.

En particular la cantidad de átomos en el borde de la estructura, dependerá del perímetro de ésta. Para N_C fijo será proporcional a $(6 - n_p)^{1/2}$ lo cual para la secuencia $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ dará para n_p las proporciones $p_0 : p_1 : p_2 : p_3 = \sqrt{6} : \sqrt{5} : \sqrt{4} : \sqrt{3}$. Estos números son relevantes cuando se consideran los estados que producen los peaks en las DOS(ε_F) de conos finitos, porque la cantidad de estados que se pueden alojar en el borde de la estructura

^{xvii}Los siguientes vecinos, en rojo son semimetálicos y los subsiguiente en azul tienen una brecha más pequeña en comparación al átomo de la punta.

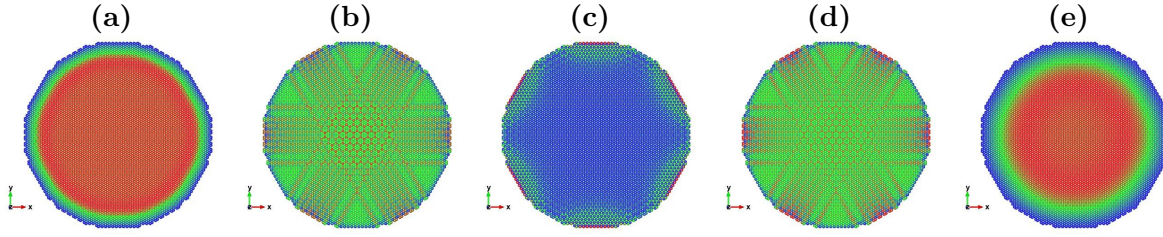


Figura 3.7: LDOS de un disco con 5016 átomos, en unidades arbitrarias [utilizando (3.7) multiplicada por $|t|$]. Los colores rojo, verde y azul representan respectivamente el máximo, el promedio (igual a DOS) y el mínimo (cercano a cero) de la LDOS. Se utilizó $\Gamma = |t|/50$.

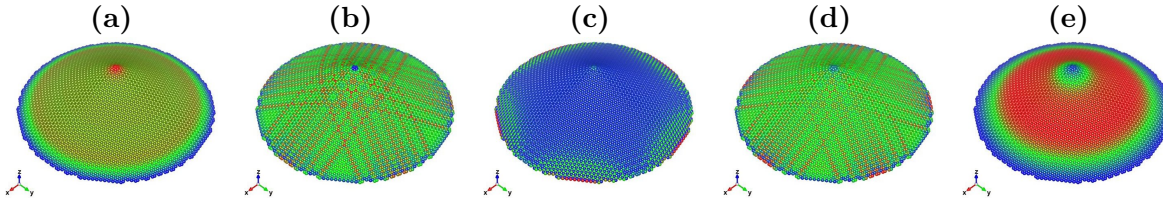


Figura 3.8: LDOS de un cono con 1 pentágono y 5005 átomos, en unidades arbitrarias [utilizando (3.7) multiplicada por $|t|$]. Los colores rojo, verde y azul representan respectivamente el máximo, el promedio (igual a DOS) y el mínimo (cercano a cero) de la LDOS. Se utilizó $\Gamma = |t|/50$.

guardará la misma relación^{xviii}. Observando con atención, se encuentra que ello coincide bastante bien con lo mostrado en las figuras 3.4.(a-d), es decir

$$\text{DOS}(\varepsilon_F)|_0 : \text{DOS}(\varepsilon_F)|_1 : \text{DOS}(\varepsilon_F)|_2 : \text{DOS}(\varepsilon_F)|_3 = 1 : \sqrt{5/6} : \sqrt{4/6} : \sqrt{3/6}. \quad (3.27)$$

3.3.5. Estados de borde

Las figuras 3.7–3.10.(c) muestran que el número de bordes tanto zigzag como armchair en el disco son 6, en el cono con 1 pentágono son 5, en el cono con 2 pentágonos son 4 y en el cono con 3 pentágonos son 3. En los bordes zigzag (armchair) es donde ocurren los

^{xviii}En realidad solo la mitad de los átomos de los bordes zigzag pueden alojar estados con energías en torno al nivel de Fermi, pero la cantidad de tales sitios también es proporcional al perímetro.

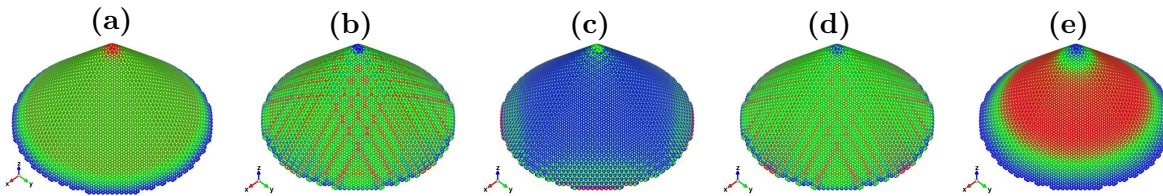


Figura 3.9: LDOS de un cono con 2 pentágonos y 5002 átomos, en unidades arbitrarias [utilizando (3.7) multiplicada por $|t|$]. Los colores rojo, verde y azul representan respectivamente el máximo, el promedio (igual a DOS) y el mínimo (cercano a cero) de la LDOS. Se utilizó $\Gamma = |t|/50$.

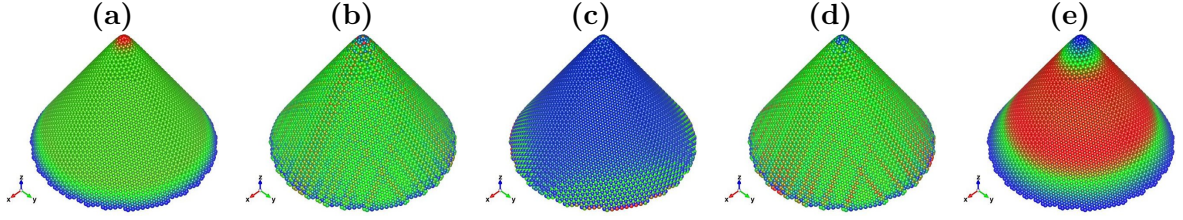


Figura 3.10: LDOS de un cono con 3 pentágonos y 5011 átomos, en unidades arbitrarias [utilizando (3.7) multiplicada por $|t|$]. Los colores rojo, verde y azul representan respectivamente el máximo, el promedio (igual a DOS) y el mínimo (cercano a cero) de la LDOS. Se utilizó $\Gamma = |t|/50$.

	$n_p = 0$	$n_p = 1$	$n_p = 2$	$n_p = 3$
$(t /N_C) \text{DOS}(\varepsilon_F)$	0.18	0.16	0.15	0.12

Cuadro 3.3: Valores normalizados de la Densidad de Estados para la energía de Fermi en sistemas con aproximadamente 5000 átomos. Se obtuvieron a partir de las ecuaciones (3.23) y (3.28), i.e. $[(8 - 4\sqrt{3})/(3\sqrt{3}\pi)] \times [(6 - n_p)g_{n_p}/(N_C\Gamma)]$, utilizando $\Gamma = |t|/50$. Las alturas relativas siguen la secuencia dada en (3.27).

máximos(mínimos) de la LDOS(ε_F, \vec{R}) [los máximos de la LDOS están mostrados en color rojo, alternados por mínimos de la LDOS en color azul].

Los estados de borde zigzag y su relación con el nivel de Fermi es algo bien conocido en sistemas tales como puntos cuánticos [8, 40] y nanocintas [38, 81] de grafeno. Particularmente, en las nanocintas de grafeno un borde zigzag determina que el sistema sea metálico mientras que los bordes armchair determinan, en la mayoría de los casos, que el sistema sea semiconductor. En el caso de un nanocono o un nanodisco de carbono, el borde se aproxima a una circunferencia, alternando entre secciones zigzag y armchair. Mientras la rugosidad del borde no sea demasiada, se puede estimar la densidad de estados utilizando la aproximación de Akhmerov [40, 83] y luego obtener la cantidad total de estados de borde δN , integrando sobre el perímetro del nanocono

$$\delta N = \frac{4 - 2\sqrt{3}}{3\sqrt{3}}(6 - n_p)g_{n_p}. \quad (3.28)$$

Entonces se puede calcular la altura del peak en la DOS del nivel de Fermi $\delta N \times \text{mín}(\text{DOS}(N_C))$ [cf. ecuación (3.23)], encontrado que los valores calculados [cf. tabla 3.3] coinciden con las alturas de los peaks mostrados en las figuras 3.2(e-h), 3.3(a-d), 3.4(a-d). Al observar cuidadosamente las figuras 3.7.(c), 3.8.(c), 3.9.(c), 3.10.(c), se encuentra que la LDOS es cero en el interior de la estructura (en color azul), mientras que en los bordes se ve alternadamente secciones donde la LDOS alcanza abruptamente su valor máximo(en color rojo).

Por otro lado, los bordes armchair también son interesantes ya que estos alojan estados cuando la energía coincide con aquella en que ocurren las singularidades de Van Hove [cf. figuras 3.7(b,d), 3.8(b,d), 3.9(b,d) y 3.10(b,d)], mientras que los bordes zigzag carecen de

estados cuando los bordes armchair alcanzan su máxima LDOS. El alto valor de la DOS para tales energías hace que la Densidad de Estados Conjunta (JDOS) alcance su máximo valor cuando la energía de excitación sea

$$\Delta\varepsilon_M = \varepsilon_{vH}^c - \varepsilon_{vH}^v; \quad (3.29)$$

es decir que en todos los procesos en que la excitación tenga ese valor se esperará una respuesta significativa del sistema, e.g. $\hbar\omega = \Delta\varepsilon_M$ en presencia de radiación electromagnética, o $e\Delta\varphi = \Delta\varepsilon_M$ al aplicar una diferencia de potencial.

La alternancia rotacional entre máximos y mínimos de LDOS en los bordes es coherente con simetrías D_6 , D_5 y D_3 propias del disco y de los conos con 1 pentágono y 3 pentágonos (respectivamente), mientras que el caso con 2 pentágonos refleja las propiedades de un sistema con simetría D_4 a pesar de que se sabe que el sistema es de simetría D_2 [c.f. figura 2.6]. Se puede decir que en el último caso, que el ápice de simetría D_2 no afectará significativamente las propiedades del sistema completo por lo que la LDOS tiene la misma simetría que la existente en la base y en la mayoría del manto del cono D_4 .

3.3.6. Disponibilidad de estados en las direcciones zigzag

Otra característica relevante que tiene la LDOS para las energías de las singularidades de Van Hove es que alcanzan su máximo valor a lo largo de las direcciones zigzag en el interior de la estructura. Particularmente, para un nanodisco de carbono [cf. figura 3.11(a,c)] cada uno de los bordes armchair es perpendicular a una línea zigzag, la que atraviesa diametralmente al nanodisco de carbono alcanzando al borde armchair opuesto. El valor de la LDOS es mayor para las líneas radiales, mientras que las que son paralelas a éstas alcanzan menores amplitudes en la medida que están más alejadas del centro [cf. figura 3.12.(a) para una descripción gráfica].

En el caso de los nanoconos la LDOS para las singularidades de Van Hove, mantiene la disponibilidad de estados para las líneas zigzag internas, las cuales atraviesan la estructura. Sin embargo, la topología del sistema es tal que las líneas geodésicas sobre la superficie del cono son curvas en el espacio. En particular, tanto las direcciones zigzag como armchair en el plano son rectas que mantienen su carácter geodésico cuando se construye un cono a partir de la sección circular de un disco de grafeno^{XIX}. Una vista superior de la estructura parece indicar que de las 3 posibles direcciones zigzag que comienzan en un borde de la estructura, será aquella de mayor longitud donde ocurrirán los mayores valores de $LDOS(\varepsilon_{vH}, \vec{R})$. En el caso de conos de 1 y 2 pentágonos son apreciables las líneas zigzag [cf. figura 3.12(b,c)], pero

^{XIX}La superficie de un cono es localmente plana, con una curvatura Gaussiana igual a cero fuera del ápice $1/R_1R_2 = 0$, debido a que todo punto del manto es tangente a la recta generatriz cuyo radio de curvatura es infinito $R_1 = \infty$.

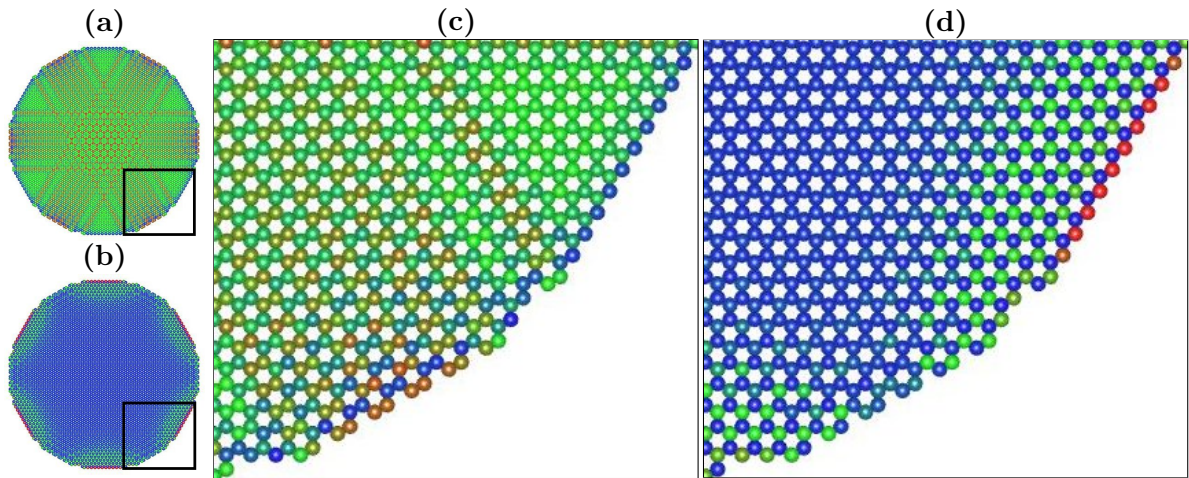


Figura 3.11: Detalle de (a,c) $LDOS(\varepsilon_{vH}^c, \vec{R})$ y (b,d) $LDOS(\varepsilon_F, \vec{R})$ para los bordes zigzag y armchair de un nanodisco. La LDOS se muestra en escala de colores, con el máximo en rojo, el mínimo en azul y el valor medio ($LDOS=DOS$) en verde. Parámetros $\Gamma = |t|/50$, $s = 0.13$. Cada sitio atómico es identificado por una esfera cuyo color indica el valor de la LDOS debida a la ocupación de orbitales π , aunque el perfil interno de dichos orbitales es más complejo se eligió esta presentación visual por motivos de simplicidad.

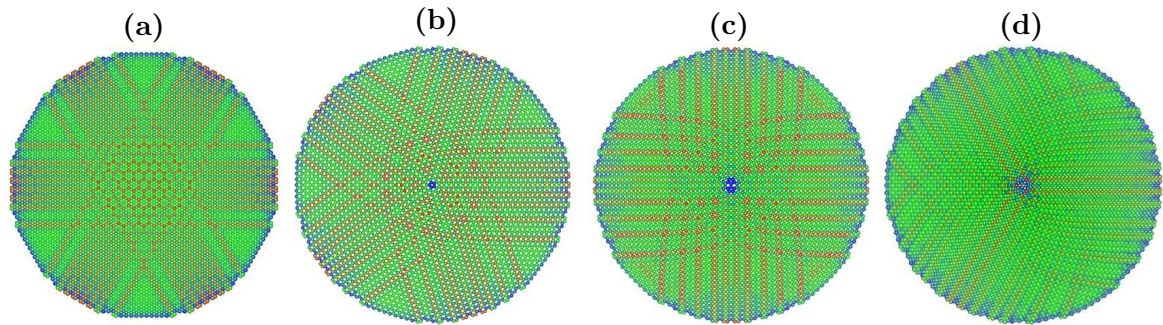


Figura 3.12: Vista superior de (a) nanodisco y de los conos con (b) 1 pentágono, (c) 2 pentágonos y (d) 3 pentágonos, mostrando la LDOS en escala de colores para la energía de la singularidad de Van Hove de la banda de conducción, i.e. $LDOS(\varepsilon_{vH}^c, \vec{R})$. Los surcos en color rojo corresponden a direcciones zigzag que atraviesan a la estructura.

en el caso de conos con 3 pentágonos solo tiene amplitud apreciable la LDOS a lo largo de la línea zigzag principal y unas pocas alrededor suyo [cf. figura 3.12.(d)].

En forma pictórica se muestran las direcciones zigzag internas, según el número de disclinationes de 60° , en la figura 3.13. Además de los patrones de estrellas con 6 a 3 puntas, resulta interesante que las líneas zigzag cambien de dirección en el plano perpendicular al eje de los conos, siendo mayor la desviación mientras menor sea la abertura apical (en el caso del cono con 3 pentágonos la dirección se invierte). A partir de lo anterior se conjetura que en experimentos de transporte eléctrico en nanoconos (y también en nanodiscos) cuando la diferencia de potencial sea igual a $|\Delta\varepsilon_M/e|$ la respuesta será sumamente sensible a las posiciones en que

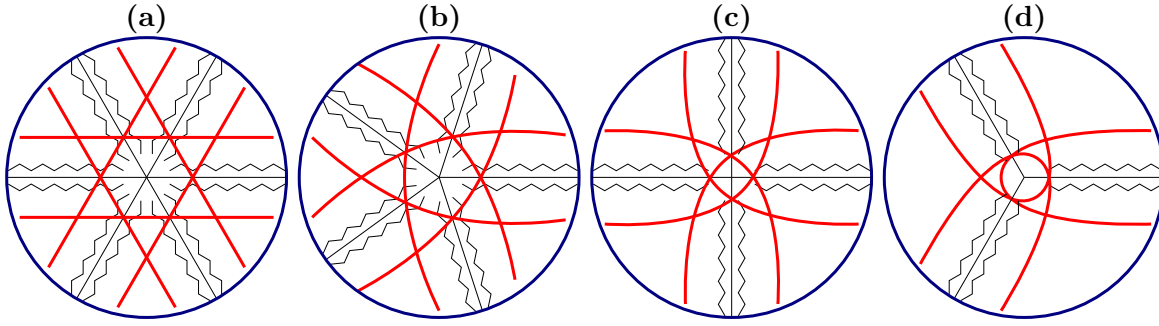


Figura 3.13: Imagen pictórica de algunas geodésicas sobre la superficie de los sistemas en estudio. Vista axial de (a) disco y conos con (b) 1, (c) 2, (d) 3 pentágonos indicando en color rojo la dirección de las líneas zigzag sobre la superficie del cono. Las figuras son invariantes ante las operaciones de simetría de los grupos D_{6-n_p} donde $6 - n_p$ es el número de secciones circulares de 60° utilizadas para construir el cono.

se coloquen contactos eléctricos conectados en su borde.

3.4. Coeficiente de absorción de radiación electromagnética

A continuación se presentan los resultados teóricos de absorción de radiación electromagnética en nanodiscos y nanoconos de carbono para diferentes polarizaciones de la onda. Se considera que el sistema no es afectado por campos externos y que el sistema de N_C electrones se encuentra en su estado base. Los cálculos fueron realizados dentro de la aproximación dipolar y para longitudes de onda larga comparada con a_{cc} , utilizando la expresión (3.9) para el coeficiente de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega)$, donde las posibles polarizaciones son $\mu = \{X, Y, Z\}$. Los espectros calculados en esta aproximación no dependen explícitamente de la dirección de incidencia y no hay problema en suponer que para los casos de polarización X e Y la incidencia sea a largo del eje del cono(Z), mientras que para polarización Z la incidencia sea normal al eje X o al eje Y. Para fotones de energía $\hbar\omega < 4|t|$, con $|t| = 2.25$ eV, la longitud de onda más corta [$\lambda_{\min} = 1380$ Å] es unas 10 veces mayor que el tamaño de los sistemas en estudio [viendo los datos de la tabla 2.4: $90a_{cc} \sim 127$ Å], suficiente para que sea válida la aproximación dipolar. La aplicabilidad de este estudio está limitada a escalas de energías de hasta la decena de electrón-volts, lo cual abarca los rangos infrarrojo, visible y ultravioleta.

Dado que la magnitud del campo eléctrico de la radiación varía poco entre átomos vecinos, se describirá al campo eléctrico en la forma

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega t) \vec{\epsilon}, \quad (3.30)$$

donde el vector unitario $\vec{\epsilon}$ indica la dirección de la polarización eléctrica de la onda^{xx}. Al des-

^{xx}Para ser coherente con la notación utilizada, se requiere que $\vec{\epsilon}_\mu = \vec{\mu}$, donde μ es alguna de las direcciones

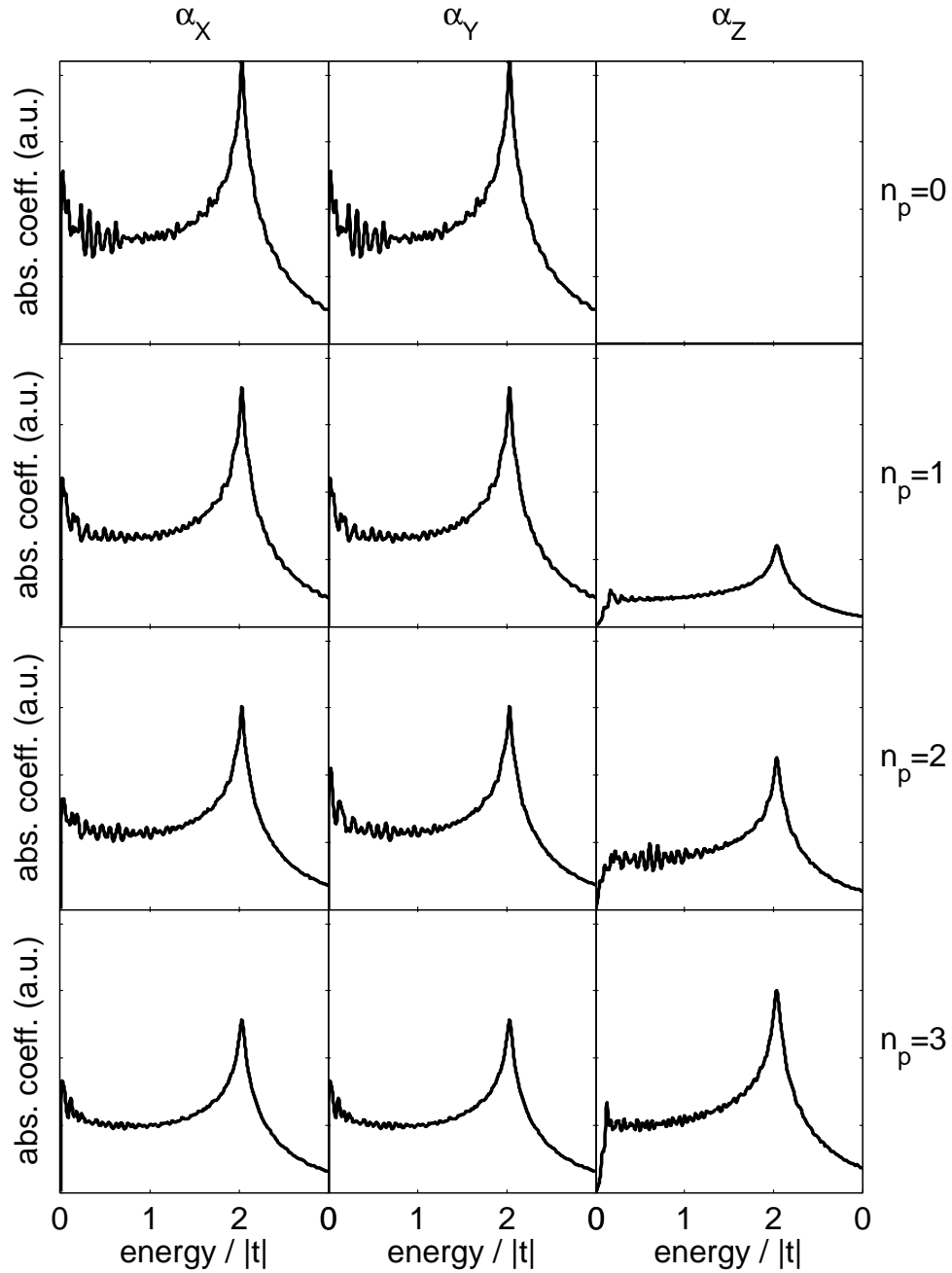


Figura 3.14: Coeficiente de absorción de radiación electromagnética $\alpha_\mu(\hbar\omega)$, calculada de acuerdo con (3.9) y en las mismas unidades arbitrarias para todos los espectros mostrados. Los sistemas son (primera fila) nanodiscos $n_p = 0$, $N_C = 5016$ y nanoconos con (segunda fila) $n_p = 1$ pentágonos, $N_C = 5005$ átomos, (tercera fila) $n_p = 2$ pentágonos, $N_C = 5002$ átomos y (cuarta fila) $n_p = 3$ pentágonos, $N_C = 5011$ átomos. La dirección de polarización de la onda electromagnética es (primera columna) $\mu = X$, (segunda columna) $\mu = Y$, (tercera columna) $\mu = Z$. Parámetros: $\Gamma = |t|/50$, $s = 0.13$.

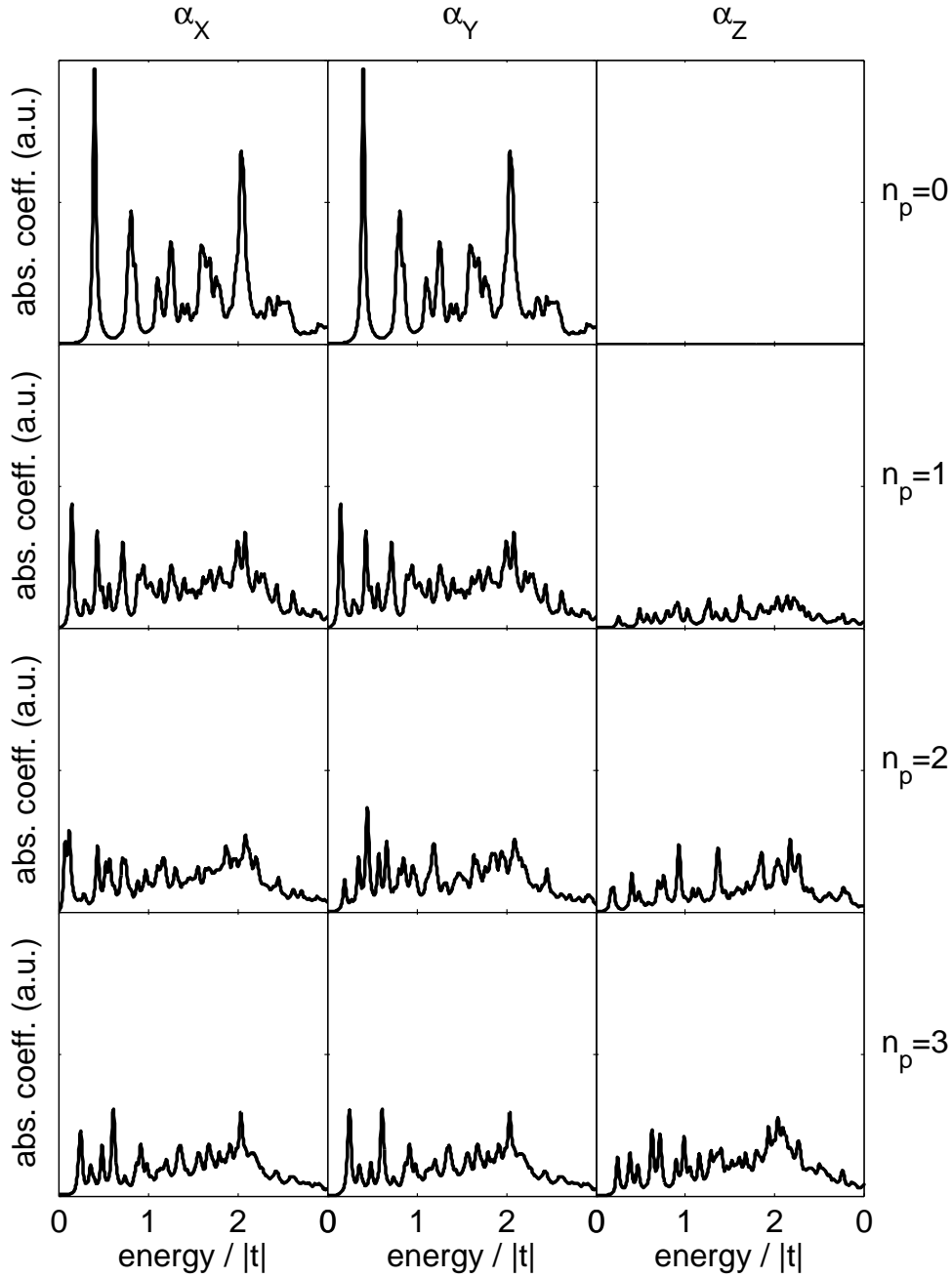


Figura 3.15: Coeficiente de absorción de radiación electromagnética $\alpha_\mu(\hbar\omega)$, calculada de acuerdo con (3.9) y en las mismas unidades arbitrarias para todos los espectros mostrados. Los sistemas son (primera fila) nanodiscos $n_p = 0$, $N_C = 234$ y nanoconos con (segunda fila) $n_p = 1$ pentágonos, $N_C = 245$ átomos, (tercera fila) $n_p = 2$ pentágonos, $N_C = 246$ átomos y (cuarta fila) $n_p = 3$ pentágonos, $N_C = 244$ átomos. La dirección de polarización de la onda electromagnética es (primera columna) $\mu = X$, (segunda columna) $\mu = Y$, (tercera columna) $\mu = Z$. Parámetros: $\Gamma = |t|/50$, $s = 0.13$.

cribir los estados electrónicos se utilizó un solo orbital hidrogenoide $2P$ por átomo [cf. sección 2.4], lo cual no permite describir polarización a nivel atómico ni tampoco el efecto de campos perpendiculares a la superficie donde se encuentran los átomos. En particular, el modelo no predice absorción de radiación que sea polarizada perpendicularmente al plano de un nanodisco, independientemente del tamaño de este y de la forma del borde [cf. figuras 3.14 y 3.15 para $n_p = 0$ y $\alpha_Z(\hbar\omega)$]. De todas formas este modelo sencillo alcanza buen acuerdo con resultados experimentales en el caso del grafeno monocapa, reproduciendo bien el peak de absorción para transiciones entre estados localizados en el punto M de la zona de Brillouin [84], así como un valor de $\alpha(\omega)$ constante en el rango visible^{xxi}. Además entregan información valiosa para predecir el valor de la integral de transferencia del grafeno y la constante (universal) de estructura fina^{xxii}. Por lo anterior, se espera que al aplicarlo a nanodiscos y nanoconos, concuerde en las características principales del espectro experimental^{xxiii} tanto para distinguir entre los distintos tipos de nanoconos, como para predecir la respuesta que tienen estos sistemas antes la dirección de polarización de la radiación incidente en cada rango de frecuencias. Fuera de las similitudes con el grafeno, se espera encontrar características exclusivas de nanoconos, marcadas por su geometría tridimensional, por la existencia de un borde y por la simetría de cada caso.

3.4.1. Incidencia oblicua en nanoconos

El coeficiente de absorción de una lámina de grafeno depende del campo eléctrico proyectado a lo largo de ella \vec{E}_{\parallel} , específicamente es proporcional al cuadrado de su amplitud^{xxiv}. Resultando en que la condición de máxima absorción en una superficie plana sea cuando la incidencia es normal (independientemente de la polarización), mientras que la condición de mínima absorción sea cuando la polarización de la onda es perpendicular a la superficie (necesariamente, la incidencia es paralela a la superficie); sin embargo en el caso de una superficie curva el tratamiento es más complejo, ya que la proyección de la polarización sobre la superficie varía a lo largo de ella. Se puede sacar partido de que esta es localmente plana y ponderar el valor medio del cuadrado del campo sobre la superficie,

$$\text{osc.str.} \propto \iint_S |\vec{E}_{\parallel}|^2 dS, \quad (3.31)$$

X, Y, o Z.

^{xxi}Más precisamente, es igual a π veces la constante de estructura fina, i.e. $\pi\alpha \approx 2.3\%$ de la luz es incidente es absorbida [85].

^{xxii}De acuerdo con [84], la conductancia eléctrica $G(\omega)$ en grafeno es constante en el rango de bajas frecuencias y a partir de ella se obtiene el valor $G/(\pi\epsilon_0c) \approx 1/137$.

^{xxiii}Aún no hay referencias a resultados de absorción de luz en nanoconos y nanodiscos monocapa.

^{xxiv}La componente perpendicular no es absorbida así que solo depende de la componente paralela a la superficie y por otro lado, la probabilidad de transición es proporcional a $|\vec{E} \cdot \vec{p}|^2$.

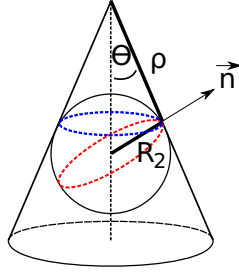


Figura 3.16: Construcción geométrica para obtener el menor de los dos radios de curvatura principal $R_2 = \rho \tan \theta$ para un punto a una distancia ρ del ápice de un cono. El radio de curvatura trivial $R_1 = \infty$ pertenece al plano que contienen al vector normal y al segmento de longitud ρ . Se inscribe una esfera que intercepta al cono en la circunferencia horizontal de líneas segmentadas (de color azul y radio $\rho \sin \theta$) y a continuación se construye un círculo que pertenece a un mismo plano que contiene a \vec{n} cuyo radio es el mismo que el de la esfera R_2 . Como los planos en que se encuentran los círculos de radio R_1 y R_2 son mutuamente ortogonales, los círculos son tangentes al cono y además toman los máximos y mínimos posibles, i.e. ellos satisfacen el criterio de para ser llamados radios de curvatura principal [86]. $R_2 = \rho \tan \theta$, pero la curvatura Gaussiana es $(R_1 R_2)^{-1} = 0$.

con lo cual se obtiene un orden de magnitud para la dependencia del coeficiente de absorción con respecto a la polarización. Dado que el menor de los radios principales de curvatura^{xxv} de un cono $R_2 = \rho \tan \theta$, crece con la distancia al ápice [cf. figura 3.16], en promedio los nanoconos grandes serán más planos y se puede esperar que la expresión (3.31) dé una aproximación razonable para la razón $\alpha_\mu/\alpha_{\mu'}$ entre las distintas polarizaciones de tales sistemas, e.g cuando $N_C > 5000$ átomos.

La proyección del campo eléctrico sobre la superficie $\vec{E}_\parallel = \vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{n})\vec{n}$, se obtiene restando la componente normal. Su módulo satisface

$$\left| \vec{E}_\parallel \right| = \left| \vec{e} - (\vec{e} \cdot \vec{n})\vec{n} \right| \left| \vec{E} \right|. \quad (3.32)$$

Suponiendo que el cono es rígido, su normal será de la forma

$$\vec{n}(\theta, \phi) = [\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta] \quad (3.33)$$

y para las polarizaciones elegidas $\vec{e} \in \{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$, la componente paralela a la superficie (3.32)

^{xxv}El mayor radio de curvatura principal es $R_1 = \infty$.

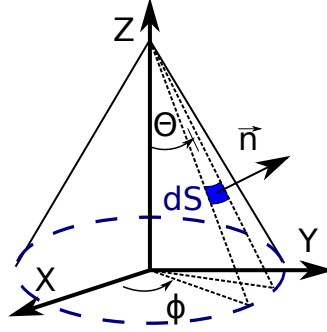


Figura 3.17: Vector normal al manto del cono $\vec{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta)$ y elemento de superficie $dS = \sin(\theta) \rho d\rho d\phi$ (indicado en color azul). Nótese que la coordenada ρ se está midiendo como la distancia al ápice del cono (se eligió al origen del sistema de coordenadas esféricas desplazado respecto al origen del sistema cartesiano).

dependerá del valor de

$$\vec{\epsilon} - (\vec{\epsilon} \cdot \vec{n})\vec{n} = \begin{cases} 1 - \cos^2 \theta \cos^2 \phi, & -\cos^2 \theta \cos \phi \sin \phi, & -\cos \theta \sin \theta \cos \phi & ; \vec{\epsilon} = \vec{e}_x \\ -\cos^2 \theta \cos \phi \sin \phi, & 1 - \cos^2 \theta \sin^2 \phi, & -\cos \theta \sin \theta \sin \phi & ; \vec{\epsilon} = \vec{e}_y \\ -\cos \theta \sin \theta \cos \phi, & -\cos \theta \sin \theta \sin \phi, & 1 - \sin^2 \theta & ; \vec{\epsilon} = \vec{e}_z. \end{cases} \quad (3.34)$$

Para obtener la estimación de $\alpha_{\vec{\epsilon}}$ se requiere calcular la integral de superficie de la proyección cuadrática del campo eléctrico sobre el cono, utilizando (3.34) en la forma^{xxvi}

$$\alpha_{\vec{\epsilon}} \approx \alpha_0 \int_0^{2\pi} |\vec{\epsilon} - (\vec{\epsilon} \cdot \vec{n})\vec{n}|^2 \left[\int_0^{r_D} \rho \sin \theta d\rho \right] d\phi, \quad (3.35)$$

donde la integral entre paréntesis cuadrados es aproximadamente constante cuando el número de átomos es el mismo^{xxvii}. En forma gruesa se puede hacer una estimación de las intensidades medias entre α_z y $\alpha_{x,y}$ calculando la integral (3.35) para las tres direcciones cartesianas, dando

$$\frac{\alpha_z}{\alpha_{x,y}} = \frac{2 \cos^2(\theta)}{1 + \sin^2(\theta)}. \quad (3.36)$$

La dependencia $\theta(n_p)$ del ángulo cónico respecto al número de pentágonos en el ápice (2.1), nos da una expresión racional $(\alpha_z/\alpha_{x,y})|_{n_p} = (24n_p - 2n_p^2)/(72 - 12n_p + n_p^2)$, cuya evaluación para los sistemas en estudio se muestra en la tabla 3.4.

^{xxvi}El elemento de superficie sobre el cono es $dS = \sin \theta \rho d\rho d\phi$, la coordenada radial ρ se mide desde el ápice hasta el borde a una distancia r_D definida en la figura 2.2.

^{xxvii}Equivale al área del manto del cono dividida por 2π .

n_p	$(\alpha_z/\alpha_{x,y})$
0	0
1	0.36
2	0.77
3	1.2
4	1.6
5	1.89

Cuadro 3.4: Valor límite de $(\alpha_z/\alpha_{x,y})|_{n_p}$ que se alcanza en conos grandes ($N_C \rightarrow \infty$), entre los coeficiente de absorción para polarización a lo largo del eje del cono (z) versus perpendicular (x, y) al eje del cono.

3.4.2. Efecto de la geometría: disco \rightarrow cono \rightarrow tubo

Los sistemas con más de 5000 átomos, cuyos espectros aparecen en la figura 3.14, y que fueron calculados numéricamente, se ajustan al valor relativo dado en la tabla 3.4. La comparación puede hacerse entre las alturas relativas de la tercera columna α_z versus las otras dos columnas $\alpha_{x,y}$, para los casos $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ de la figura 3.14. Es decir que en forma gruesa e independiente de la frecuencia, para discos y conos con 1 y con 2 pentágonos será mayor la absorción cuando la polarización es perpendicular al eje del cono [direcciones X,Y de la figura 3.17], mientras que para conos con 3, 4 y 5 pentágonos será mayor para polarización a lo largo del eje [dirección Z de la figura 3.17].

Vale la pena mencionar que en el caso de los nanotubos, ocurren los “efectos antena” debidos a polarización y a longitud [87–89]. El primero de ellos consiste en la supresión de la absorción para luz polarizada perpendicularmente al eje-Z del tubo $\alpha_z \gg \alpha_{x,y}$, y el segundo consiste en que hay resonancias en la reflexión cuando la longitud del tubo es un múltiplo de $\lambda/2$. El efecto de polarización es tan dramático en nanotubos porque el menor de sus dos radios de curvatura principal (que es igual al radio del nanotubo) es del orden de pocos Å (a diferencia de los conos, donde crece con la distancia al ápice), con lo cual no se satisfacen la condiciones bajo las cuales (3.31) es una buena aproximación^{xxviii}. El efecto de longitud se debe a que la corriente que es inducida en el tubo por la radiación es oscilante debe satisfacer la condición ser igual a cero en los bordes del tubo. En los conos y discos estudiados el tamaño es mucho menor que la longitud de onda de la radiación y el efecto de longitud no ocurriría, sin embargo para conos de mayor tamaño podría ocurrir, pero se requeriría extender el modelo para incluir la atenuación de la corriente inducida [89].

^{xxviii} Además que ha sido observado en arreglos de tubos multicapa [87] y el modelo de este trabajo es para sistemas monocapa.

3.4.3. Comparación con el espectro de absorción del grafeno

En cuanto a los espectros de absorción, como función de la frecuencia de la radiación (salvo por la rugosidad en la región infrarroja) los debidos a polarización perpendicular al eje del cono α_X , α_Y se acercan a los de grafeno cuando el número de átomos es muy grande [compara las columnas α_X , α_Y para pocos átomos en la figura 3.15 versus muchos átomos en la figura 3.14]. Acerca del grafeno se sabe que, en la región infrarroja y visible del espectro el coeficiente de absorción es casi constante para un largo intervalo de energías [90], mientras que para el valor de energía $\Delta\varepsilon_M$ [definida en (3.29)] ocurre el peak de absorción para transiciones entre los estados del punto M de la zona de Brillouin [91]. Por ello, al comparar la amplitud de la rugosidad en los espectros, para sistemas con distinto número de disclinaciones $n_p = \{0, 1, 2, 3\}$ en la figura 3.14, llama la atención que este disminuya con n_p mientras el número de átomos N_C no varíe demasiado. Como la rugosidad es más significativa a bajas energías de transición, se debe concluir que es debida a los estados con energías cercanas al nivel de Fermi y que su importancia depende de la cantidad de estados δN que el borde del sistema aloja según cada valor de n_p [cf. ecuación (3.28)].

3.4.4. Peak de máxima absorción y su dependencia con la integral de traslape

Debe ser notado que en el disco y en todos los conos, el principal peak de absorción para las distintas polarizaciones sigue ocurriendo cuando la energía del fotón es igual a $\Delta\varepsilon_M$ (cf. Fig.3.14), lo cual es independiente de la geometría del sistema y por ende se podría dar explicación en términos del análisis hecho en la sección 3.2.2 para $N_C \rightarrow \infty$. En el límite de muchos átomos, el valor preciso de la energía en que ocurre el peak de la densidad conjunta de estados $\varepsilon_{vH}^c(s, t) - \varepsilon_{vH}^v(s, t)$, se obtiene a partir de los datos de la tabla 3.1. Dicho análisis corrobora que $\hbar\omega_{\max}$, es levemente mayor que $2|t|$. Para ser más precisos su valor es

$$\hbar\omega_{\max} = \frac{2|t|}{1 - s^2}, \quad (3.37)$$

donde el desplazamiento, respecto al valor $2|t|$, que es predicho cuando se desprecia a la integral de traslape ($s = 0$),

$$\delta(\hbar\omega_{\max}) = \hbar\omega_{\max} - 2|t| = \frac{2s^2|t|}{1 - s^2} \quad (3.38)$$

es cuadrático con respecto a s . Con la fórmula 3.38 se obtiene $\delta(\hbar\omega_{\max}) \approx 0.1 \text{ eV}$ para los valores típicos de los parámetros utilizados $t = -2.25 \text{ eV}$ y $s = 0.13$; siendo un valor significativo para compararlo con los resultados de experimentos de absorción de luz. En este punto debe mencionarse que no existe un acuerdo con respecto a cual es el mejor valor para

los parámetros fenomenológicos, particularmente con respecto a la integral de transferencia, donde el rango de valores propuestos

$$- 2.5 \text{ eV} < t < -2.0 \text{ eV} \quad (3.39)$$

tiene una abarca 0.5 eV, lo que está dentro del orden de magnitud en que es significativo el valor de $\delta(\hbar\omega_{\max})$, el cual es usado para inferir a t . Esto apunta a que se debe considerar el uso de la fórmula (3.37) en la obtención del mejor parámetro t a partir de los resultados experimentales.

3.4.5. Excitación axial: supresión de transiciones de baja energía

Para energías de transición dentro de un estrecho intervalo a continuación de $\hbar\omega = 0$, hay una supresión de la absorción para radiación polarizada a lo largo del eje-Z del cono [cf. columna α_Z de la figuras 3.14]. Se puede explicar en forma geométrica el origen de la regla de selección asociada con la transición óptica entre estados cercanos al nivel de Fermi. La amplitud de la absorción depende del producto de la densidad conjunta de estados JDOS($\hbar\omega$) y de el elemento de matriz de la componente del momentum a lo largo de la polarización de la radiación

$$\langle \Psi_{\text{ini}} | p_{\mu} | \Psi_{\text{fin}} \rangle, \quad (3.40)$$

asociado a los estados inicial Ψ_{ini} y final Ψ_{fin} . Como la densidad conjunta de estados es la misma para todas las polarizaciones, la regla de selección dependerá solo del elemento de matriz anterior. La naturaleza de los estados involucrados es tal que la amplitud de probabilidad solo es significativa en la base del cono, dentro de una cinta de ancho δz mucho menor que la altura del cono l_z . En forma gruesa, la imagen 3.18 muestra la idea anterior para $\delta z_A = \delta z = \delta z_B$, donde la representación espacial de los estados

$$\Psi_{\text{ini}} = A_{\perp}(x, y) A_{\parallel}(z) \quad (3.41)$$

$$\Psi_{\text{fin}} = B_{\perp}(x, y) B_{\parallel}(z), \quad (3.42)$$

es tal que en forma aproximada

$$A_{\parallel}(z) = \begin{cases} A_0, & 0 \leq z \leq \delta z_A \\ 0 & \delta z_A \leq z \end{cases} \quad (3.43)$$

y

$$B_{\parallel}(z) = \begin{cases} B_0, & 0 \leq z \leq \delta z_B \\ 0 & \delta z_B \leq z \end{cases} \quad (3.44)$$

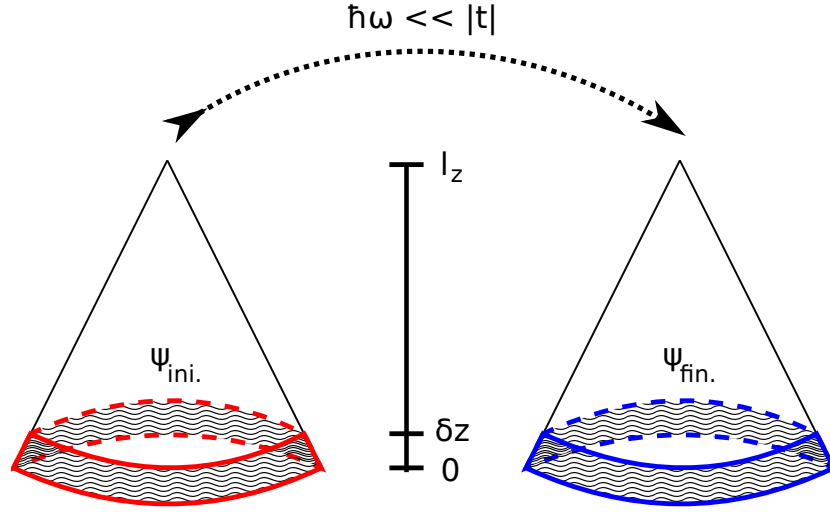


Figura 3.18: Imagen pictórica de la transición desde el estado Ψ_{ini} hasta el estado Ψ_{fin} , cuando ambos son estados de borde. En el caso que el sistema se encuentre a temperatura 0°K , las transiciones ópticas de baja energía $0 \leq \hbar\omega \ll |t|$ solo serán posibles entre estados cercanos al nivel de Fermi. La amplitud de probabilidad solo es significativa dentro de un estrecho margen $\delta z/l_z \ll 1$ en el borde del cono para los estados cuya energía es cercana a la de Fermi [cf. figuras 3.8.(c), 3.9.(c) y 3.10.(c)].

para alguna combinación de parámetros de amplitud A_0 , B_0 y de extensión δz_A , δz_B . Los elementos de matriz para las polarizaciones que aquí interesan, son del tipo

$$\langle \Psi_{\text{ini}} | p_{\parallel} | \Psi_{\text{fin}} \rangle = \langle A_{\perp} | B_{\perp} \rangle \langle A_{\parallel} | z | B_{\parallel} \rangle \quad (3.45)$$

$$\langle \Psi_{\text{ini}} | p_{\perp} | \Psi_{\text{fin}} \rangle = \langle A_{\perp} | p_{\perp} | B_{\perp} \rangle \langle A_{\parallel} | B_{\parallel} \rangle, \quad (3.46)$$

donde se utilizó la ecuación (3.11) para expresar el operador de momentum p_{\parallel} en términos del operador de coordenadas z . Los elementos de matriz relevante se pueden calcular bajo la aproximación continua,

$$\langle A_{\parallel} | B_{\parallel} \rangle \approx \int_0^{l_z} A_{\parallel}^*(z) B_{\parallel}(z) dz = A_0 B_0 \delta z \rightarrow 1 \quad (3.47)$$

$$\langle A_{\parallel} | z | B_{\parallel} \rangle \approx \int_0^{l_z} A_{\parallel}^*(z) z B_{\parallel}(z) dz = \frac{A_0 B_0}{2} (\delta z)^2 \rightarrow \delta z/2, \quad (3.48)$$

donde la condición de normalización impuso el valor de los coeficientes $A_0 = \delta z_A^{-1/2}$, $B_0 = \delta z_B^{-1/2}$ y en general para $\delta z_A \neq \delta z_B$, sería $\delta z = \min\{\delta z_A, \delta z_B\}$.

Lo relevante del análisis anterior es que el coeficiente de absorción es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del momentum. Utilizando (3.47) y (3.48) se puede estimar la altura relativa de los coeficientes absorción para polarización α_{\parallel} a lo largo del eje Z, respecto

al coeficiente para polarización en el plano XY perpendicular al eje, α_{\perp}

$$\frac{\alpha_{\parallel}(\hbar\omega)}{\alpha_{\perp}(\hbar\omega)} \Big|_{\hbar\omega \ll |t|} \propto (\delta z/l_z)^2. \quad (3.49)$$

El orden de magnitud de la extensión es $\delta z \sim a_{cc}$, así que para un cono de generatriz $l_z \sim 50a_{cc}$, la relación de absorancias sería del orden de 10^{-4} . Si el tamaño del cono es mesoscópico $l_z \sim 10^3 a_{cc}$, la supresión de $\alpha_{\parallel}(\hbar\omega \approx 0)$ será mucho más notoria. Dicho en una forma más intuitiva, para transiciones de baja energía, al estar restringida la distribución espacial de los estado (cercanos al nivel de Fermi) a una angosta franja en el borde, el grado de libertad axial (z) estará congelado ante perturbaciones perpendiculares al anillo formado por la base del cono^{xxix}.

3.4.6. Excitación lateral: similitud entre distintas polarizaciones

Respecto a los que ocurre con las diferentes direcciones de polarización en el plano-XY perpendicular al eje del cono, llama fuertemente la atención que $\alpha_X(\hbar\omega) \equiv \alpha_Y(\hbar\omega)$ tanto para el nanodisco [$n_p = 0$] como para el cono con un pentágono en el ápice [$n_p = 1$], mientras que $\alpha_X(\hbar\omega) \approx \alpha_Y(\hbar\omega)$ para los conos con $n_p = 2$ y $n_p = 3$ pentágonos. Este comportamiento depende solo del grupo de operaciones de simetrías bajo el cual es invariante, siendo independiente del tamaño del sistema. Es más fácil de apreciar la sutileza de los resultados cuando se comparan los espectros $\alpha_X(\hbar\omega)$ y $\alpha_Y(\hbar\omega)$ de la figura 3.15 correspondiente a sistemas con menos de 250 átomos, donde los peaks de absorción están más definidos. El comportamiento $\alpha_X(\hbar\omega) \equiv \alpha_Y(\hbar\omega)$ es completamente esperable en sistemas que poseen entre sus operaciones de simetría a la rotación en múltiplos de $\pi/2$, tales como cristales cúbicos. Sin embargo el nanodisco, cuyo grupo de simetría es D_{6v} , solo existen rotaciones en múltiplos de $\pi/3$ (además de reflexiones especulares) y no hay forma de generar una rotación en 90° que haga obvia a la equivalencia entre $\alpha_X(\hbar\omega)$ y $\alpha_Y(\hbar\omega)$.

Conviene recordar que el grafeno plano es un sistema cuyo grupo de simetría es D_{6v} donde las direcciones X e Y (e.g. alguna pareja de direcciones zigzag y armchair mutuamente ortogonales) no son equivalentes, pero aún así el coeficiente de absorción para luz polarizada a lo largo de las direcciones zigzag es idéntico al correspondiente a polarización a lo largo de las direcciones armchair. De la misma forma el disco de grafeno y otros sistemas con bordes poligonales con simetría D_6 también satisfacen $\alpha_X(\hbar\omega) = \alpha_Y(\hbar\omega)$ y que existe una demostración utilizando teoría de grupos para clasificar los estados y para representar los

^{xxix}Vale la pena mencionar que en grafeno (y por extensión en nanotubos) también existe una regla de selección bajo la cual se predice supresión en la absorción electromagnética para los vector de onda que satisfagan $\epsilon_x k_y = \epsilon_y k_x$ (además de todas las posibilidades simétricamente equivalentes). En general la absorción óptica no distingue el vector \vec{k} de los estados involucrados en la transición, por lo que se deberá esperar a un experimento que mida $\alpha_{\epsilon}(\hbar\omega, \vec{k})$ para observar los nodos en la absorción [92].

operadores [71], la cual se puede extender al caso del cono con 1 pentágono cuyo grupo de simetría es D_5 , pero no a los casos con menor simetría como el cono con 2 pentágonos y el cono con 3 pentágonos^{xxx}, donde los grupos son D_2 y D_3 respectivamente. Para conos con 4 y 5 pentágonos los grupos de simetría son D_2 y E (la identidad), donde tampoco serán iguales los espectros para polarización en el plano perpendicular al eje del cono. Solamente, en el límite de muchos átomos, los espectros se suavizan y su apariencia es casi la misma [cf. figura 3.14 para las columnas α_X , α_Y] que la esperada en los sistemas basados en grafeno.

La dependencia de los espectros de absorción respecto a los detalles de las diferentes estructuras, tales como la topología del ápice o la forma del borde, es más notable mientras menor es el tamaño de los conos [esto puede ser visto en la figura 3.15]. La degenerancia de los espectros para polarización X e Y se puede percibir mejor en tales casos, por lo que el uso de radiación electromagnética serviría como herramienta para identificar muestras de conos pequeños con distintas geometrías.

3.5. Distribución de carga eléctrica

La carga eléctrica por átomo, dada en términos de la carga fundamental e , fue calculada utilizando la expresión (3.14), la cual depende de la ocupación de los orbitales $2p$ a $T = 0^\circ\text{K}$ y considera al resto de los electrones^{xxxi} junto al núcleo del átomo como una sola carga $+e$ fija. El análisis en cada sistema se hizo en la secuencia: “construir el arreglo de átomos” \rightarrow “diagonalizar” \rightarrow “integrar la amplitud de probabilidad por sitio” \rightarrow “presentar la información en 3D”; requiriendo de un gran esfuerzo de programación el utilizar los resultados de cada etapa en la siguiente. De todas formas se pueden obtener algunos órdenes de magnitud para la carga eléctrica por sitio utilizando algunos argumentos heurísticos que se mencionará a continuación y que serán útiles en la interpretación de los resultados numéricos.

La cantidad de carga depende de la forma en que se extienden los estados electrónicos sobre la estructura, ocurriendo su mayor fluctuación en aquellos lugares en que se rompe la periodicidad de la red hexagonal. De acuerdo con la definición (3.7) de la densidad local de estados, se puede llegar a una expresión similar a (3.15), que cuenta el total de electrones distribuidos a lo largo de todos los estados de energía del sistema sobre un átomo cualquiera

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon = 2, \quad (3.50)$$

^{xxx}La demostración depende de que el momentum (o posición) transforma como vector. Tanto D_6 (con 6 clases) como D_5 (con 4 clases) poseen 2 representaciones bidimensionales (además de las unidimensionales). Sin embargo, el grupo D_2 (con 4 clases) solo posee representaciones unidimensionales mientras que el grupo D_3 (con 3 clases) posee una representación bidimensional. La prueba dada por Zhang [71] depende de que hayan dos representaciones bidimensionales.

^{xxxi}2 electrones en los estados hidrogenoide $1s$ y 3 electrones formando orbitales σ a lo largo de la línea entre carbonos vecinos.

la que es igual al número de estados por átomo^{xxxii} con que se comenzó.

3.5.1. Orden de magnitud de la carga eléctrica por sitio

En general^{xxxiii}, no se puede garantizar que en el estado base se encuentre exactamente un electrón en cada sitio, más bien se debe esperar una ocupación del tipo $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon \approx 1$ y por consiguiente que la carga eléctrica por sitio no sea exactamente igual a cero. Dado que la mayor cota superior para la desviación de la neutralidad eléctrica se alcanza bajo las condiciones extremas de una total ausencia electrónica o de una doble ocupación^{xxxiv}, la carga por sitio es un valor en el rango $-e < Q(\vec{R}) < +e$. Sin embargo, se espera que el valor absoluto de la carga $|Q(\vec{R})|$ tenga un valor bajo en comparación a e , entre otras cosas porque la mayoría de los estados electrónicos son extendidos a lo largo de muchos sitios, suavizando las fluctuaciones en la densidad local de estados. Tomando en cuenta que los anillos hexagonales de carbono que están lejos de los defectos alojan a 6 electrones π y que los anillos pentagonales tienen 5 átomos, se esperaría que la cantidad de electrones que estos últimos han de alojar sea un número entre 5 y 6, y por tanto la carga efectiva del anillos esté entre 0 y $-e$. En tales condiciones la carga neta por átomo de carbono de un anillo pentagonal tendrá un valor menor que $+e - 6e/5 = -0.2e$ y mayor que $+e - 5e/5 = 0$, motivando un orden de magnitud para la carga en los defectos pentagonales

$$\delta q_p \sim -10^{-1} e. \quad (3.51)$$

En cambio, en el caso de los átomos localizados en los anillos hexagonales del borde de la estructura, no hay un motivo claro para suponer una desviación de la neutralidad eléctrica, a pesar del hecho que los bordes zigzag proveen un peak en la densidad de estados que implica la posibilidad de agregar o extraer electrones en presencia de perturbaciones. Salvo que el sistema tenga un exceso de carga negativa en alguna parte suya (e.g. en el ápice), se puede esperar que esta sea compensada por cargas positivas en los bordes zigzag.

3.5.2. Neutralidad eléctrica en nanodiscos

En el caso de los nanodiscos, los cuales son sistemas carentes de defectos pentagonales y en los cuales es posible definir las dos subredes A-B^{xxxv}, los resultados numéricos indican que ellos son homogéneamente neutros. Para ser más precisos, la máxima desviación de la neutralidad eléctrica encontrada en sus átomos fue del orden de $10^{-14} e$, lo cual es debido a las limitaciones de la representación numérica en el computador, pero nada tiene que ver con la física del sistema o con las soluciones al problema de valores propios. Las desviaciones son

^{xxxii} $2p_{\uparrow} + 2p_{\downarrow}$ del sitio \vec{R}

^{xxxiii} Salvo en sistemas tales como el nanodisco y el grafeno ideal.

^{xxxiv} Es decir, cuando se da alguno de los dos valores $\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon = \{0 \text{ ó } 2\}$.

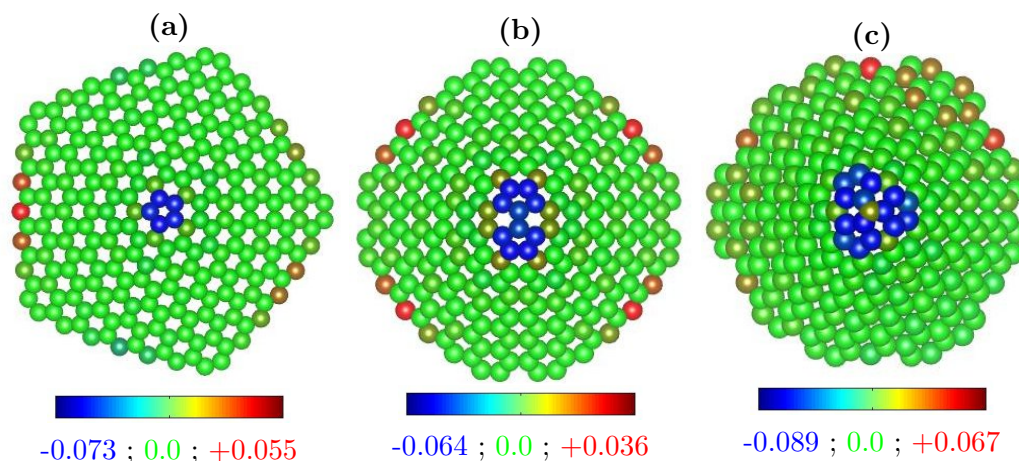


Figura 3.19: Vista axial de la distribución de carga eléctrica en los nanoconos representada como esferas, para (a) $n_p = 1$, $N_C = 245$, (b) $n_p = 2$, $N_C = 246$ y (c) $n_p = 3$, $N_C = 244$, donde n_p es el número de pentágonos y N_C es la cantidad de átomos de carbono. El sistema de referencia es el mismo que el utilizado en la figura 3.6. La carga neta por átomo está dada en términos de la carga fundamental e .

muchos órdenes de magnitud menores que el valor de referencia $10^{-1} e$, con el cual se harán las comparaciones y en vista que es posible demostrar (ver próximo párrafo) analíticamente que todos los átomos del nanodisco son exactamente neutros, se puede apreciar la alta precisión de los algoritmos numéricos utilizados.

Nanodiscos y grafeno (en el caso $s = 0$ y $\varepsilon_{2p} = 0$) tienen en común la propiedad de simetría electrón-hueco, lo cual significa (entre otras cosas) que las funciones de onda de estados con energía opuesta $\Psi(\vec{R}, +\varepsilon)$ y $\Psi(\vec{R}, -\varepsilon)$ tienen la misma amplitud y solo difieren en fase en la mitad de los sitios (de la subred A o B). Tal propiedad, es relevante ya que implica $\text{LDOS}(-\varepsilon, \vec{R}_i) = \text{LDOS}(+\varepsilon, \vec{R}_i)$ y con ello que $\int_{\varepsilon_{\min}}^0 \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon$. Lo anterior combinado con (3.50) implica $\int_{\varepsilon_{\min}}^0 \text{LDOS}(\varepsilon, \vec{R}) d\varepsilon = 1$ y en definitiva que la carga electrónica por sitio a $T = 0^\circ\text{K}$ es igual a $-e$, equilibrando la carga $+e$ del ion [cf. fórmula (3.13)]. La neutralidad en el caso $s = 0$ es suficiente para asegurar que también en el caso $s \neq 0$ todos los sitios serán neutros [la demostración de que la carga de los sitios no depende del valor de la integral de transferencia s , está dada en 3.5.7].

3.5.3. Valor límite de la carga en los defectos apicales

En cambio, en nanoconos hay una redistribución de la carga eléctrica^{xxxvi}, cuya máxima desviación es del orden de magnitud de $10^{-1} e$ [cf. figuras 3.19 y 3.20, donde los valores

^{xxxv}Más aún, dado que se considera un disco con las operaciones de simetría del grupo D_6 , se puede obtener una red en términos de la otra bajo las operaciones de reflexión puntual central o de reflexión a lo largo de alguno de los 3 planos zigzag principales [cf. figura 2.1.(a)].

^{xxxvi}La cual también es predicha en el modelo de enlace fuerte con 4 orbitales por sitio [58].

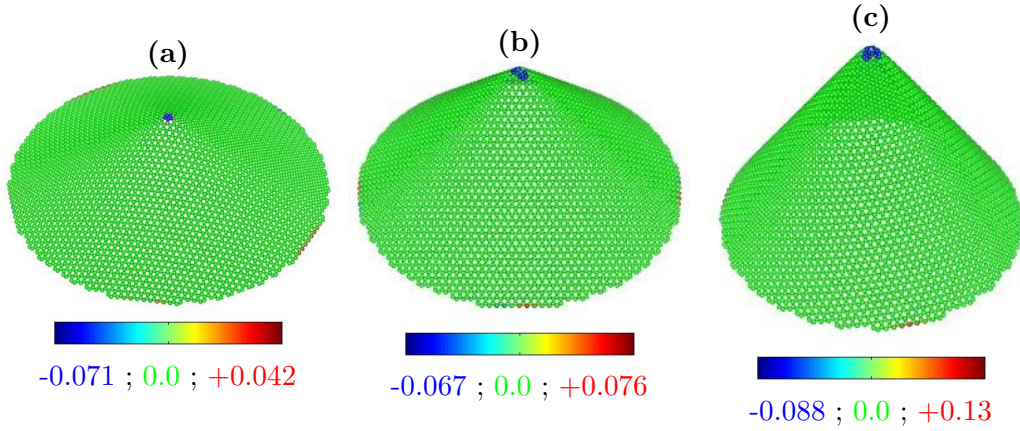


Figura 3.20: Distribución espacial de carga eléctrica en nanoconos de carbono, representada por esferas en escala de colores, para sistemas con (a) $n_p = 1$, $N_C = 5016$, (b) $n_p = 2$, $N_C = 5002$ y (c) $n_p = 3$, $N_C = 5011$, donde n_p es el número de pentágonos y N_C el número de átomos en la estructura. La carga eléctrica es cercana a cero en casi toda la superficie (en verde), a excepción de los defectos apicales donde se torna negativa (en azul) y en la base donde es positiva (en rojo).

$n_p = 1; N_C = 5005$		$n_p = 2; N_C = 5002$		$n_p = 3; N_C = 5011$	
sitio	Q/e	sitio	Q/e	sitio	Q/e
1	-0.071	1	-0.046	1	+0.032
2	+0.014	2	-0.067	2	-0.088
3	-0.006	3	-0.066	3	-0.086
zz	+0.042	zz	+0.076	zz	+0.133

Cuadro 3.5: Carga eléctrica en algunos sitios relevantes de nanoconos con más de 5000 átomos, en unidades de la carga fundamental e . Las posiciones apicales 1, 2 y 3 son diferentes en cada estructura y están definidas en la figura 3.6. La última entrada de la tabla, zz, corresponde al sitio del borde zigzag en que la carga alcanza el máximo valor. Nótese que en la figura 3.6.d faltó definir una cuarta familia de átomos para alcanzar a todos los presentes por pentágono; la carga eléctrica por átomo de la cuarta familia es $-0.076 e$.

extremos de carga por sitio están indicados en la barra de la escala de colores]. Al parecer, en los átomos presentes en los defectos pentagonales, la carga eléctrica alcanzará un valor límite para $N_C \rightarrow \infty$, que es específico para cada uno de los distintos tipos de sitios. Se puede encontrar el límite de manera asintótica suponiendo que en los resultados no hay dependencia con respecto al número exacto de átomos en el sistema, siempre y cuando hayan varios anillos hexagonales entre el borde y los defectos apicales. Notando el parecido entre los resultados para sistemas con $N_C \approx 250$ y $N_C \approx 5000$ para cada una de las elecciones de n_p , se concluye que los valores límite apicales no pueden diferir mucho de los mostrados en la tabla 3.5.

Es relevante notar que todos los átomos en los defectos pentagonales alcanzan valores negativos de carga. En el caso de haber un único anillo pentagonal en el sistema la carga en cada uno de sus átomos es igual a $-0.071 e$. En caso que hayan dos o tres anillos pentagonales, el valor de carga encontrado en cada uno de los átomos es distinto y depende de a cual de las

posibles familias de átomos^{xxxvii} pertenezca. Lo relevante es que la disposición espacial, elegida para los átomos apicales, fue solo una de las muchas que pueden ocurrir en la naturaleza y se puede esperar que en muestras reales de nanoconos la distancia entre los anillos apicales^{xxxviii} sea lo suficientemente grande como para suponer que son independientes y en tal caso alcanzar el mismo valor $-0.071 e$ de carga por átomo, que el calculado en conos con 1 solo pentágono.

3.5.4. Carga en la base del cono y ruptura de simetría

La base de los conos es positiva, particularmente en los bordes de tipo zigzag y es precisamente en la mitad de alguno de ellos donde ocurre el valor máximo de carga. Es revelante notar que, a pesar que el Hamiltoniano (y por ende la LDOS) poseen simetría puntual, la distribución de carga no siempre es simétrica [27]. En la figura 3.19 resultan más evidentes las faltas de simetría y en la figura 3.20 se comprueba que solo afecta al borde del cono. Por cierto, el valor mostrado en la tabla 3.5 para el valor más positivo de carga (sitio zz), solo es referencial ya que la forma del borde varía notablemente entre sistemas con distinto número de átomos.

La ruptura de la simetría depende de la degenerancia^{xxxix} del nivel de Fermi y del orden del grupo^{xl} la distribución de carga recupera la simetría perdida. En este punto conviene recordar dos cosas, la primera es que el peak en $\text{DOS}(\varepsilon = \varepsilon_F)$ [cf. figuras 3.2] es debido a los estados $\Psi_{\varepsilon_F, i}(\vec{R})$ en el nivel de Fermi y la segunda es que el conjunto de estados electrónicos dentro de un subespacio de degeneración energética se puede sumar^{xli} en la forma

$$\Phi(\vec{R}) = \Psi_{\varepsilon_F, 1}(\vec{R}) + \dots + \Psi_{\varepsilon_F, g}(\vec{R}) \quad (3.52)$$

y obtener una función $\Phi(\vec{R})$ cuyo módulo $|\Phi(\vec{R})|$ posee la misma simetría del Hamiltoniano [75, 93]. Debido a que las funciones anteriores son ortogonales entre sí^{xlii}, la amplitud de probabilidad debida a un estado con la representación anterior

$$2|\Phi(\vec{R})|^2 = 2|\Psi_{\varepsilon_F, 1}(\vec{R})|^2 + \dots + 2|\Psi_{\varepsilon_F, g}(\vec{R})|^2 \quad (3.53)$$

^{xxxvii}Las familias de átomos están definidas bajo la condición que la posiciones de sus miembros sean idénticas bajos las transformaciones de simetría del sistema. En la figura 3.6 se muestran 3 familias para cada uno de los sistemas en estudio.

^{xxxviii}Separados entre si por muchos anillos hexagonales.

^{xxxix}En realidad depende de la ocupación n_F del nivel de Fermi, pero a temperatura 0°K es igual a la mitad del valor de la degenerancia.

^{xl}Ionizar al cono equivale a contar al nivel de Fermi la cantidad de veces necesaria para recuperar la simetría de la base del sistema.

^{xli}Es una combinación lineal con coeficiente igual a uno de los g estados degenerados.

^{xlii}Es decir se pueden ortogonalizar y se ortogonalizaron numéricamente.

tiene la misma simetría del Hamiltoniano y por ende la densidad de carga

$$Q_{\varepsilon_F}(\vec{R}) = -2e |\Phi(\vec{R})|^2, \quad (3.54)$$

debida a tal estado también la tendrá. Por otro lado, las funciones de onda de cada estado pueden ser elegidas con la misma simetría del Hamiltoniano D_n , respetando las condiciones de simetría de rotación^{XLIII}

$$\Psi(\rho, \phi + [2\pi * m/n]) = e^{[2i\pi * m/n]} \Psi(\rho, \phi) \quad (3.55)$$

y obtener una función compleja y simétrica. Sin embargo, se pueden utilizar bases reales también, donde una combinación lineal de funciones dentro del subespacio de degeneración entrega una función sin simetría pero real^{XLIV}. Si se elige la representación real, se corre el riesgo de no poder recuperar la simetría del Hamiltoniano cuando se combinan estados, por eso en la tabla 3.6 se puede ver que solo cuando el nivel de Fermi no está degenerado la distribución de carga debida a ocupación simple o doble [utilizando 3.52] puede resultar simétrica^{XLV}.

3.5.5. Neutralidad lejos de los defectos y del borde

El resto de la estructura, excluyendo al ápice y al borde, es completamente neutro, al menos lejos de la posición de los defectos. Cabe recordar que todos los estados energéticos tienen degeneración debida a la presencia de elementos de simetría en el Hamiltoniano y que también la expresión para la distribución de carga dependerá de la amplitud del estado construido al combinarlos con coeficiente iguales pero siempre será simétrica. En las secciones del cono donde la red es hexagonal ocurre que la la densidad de carga electrónica se acerca mucho a $-e$ como valor límite encontrado en grafeno, pero en el ápice será un poco mas negativa (aunque simétrica por hipótesis) y la carga neta levemente negativa pero redistribuida en forma simétrica. Solo en el borde del sistema puede fallar la simetría cuando hay un número impar de electrones.

^{XLIII}Las condiciones de simetría especular tienen valor propio ± 1 y no transforman a una función real en compleja.

^{XLIV}Un ejemplo típico son las representaciones cartesianas (reales, simetría cúbica) versus las angulares (complejas y con simetría esférica) de los estados hidrogenoides.

^{XLV}En este punto se debe reconocer que la falta de simetría se debió a la elección real de la representación de los estados.

$n_p = 1; N_C = 245$				$n_p = 1; N_C = 5005$			
j	n_j	ε_j		j	n_j	ε_j	
120	2	-0.233769952	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$ $\Psi_{\varepsilon_F,2}$	2500	2	-0.000039076	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$ $\Psi_{\varepsilon_F,2}$
121	2	-0.095731549		2501	2	-0.000000903	
122	2	-0.057909496		2502	2	-0.000000804	
123	1	-0.057909496		2503	1	-0.000000804	
124	0	+0.089125646		2504	0	+0.000000885	
125	0	+0.089125646		2505	0	+0.000000885	
126	0	+0.196982610		2506	0	+0.000038439	
$n_p = 2; N_C = 246$				$n_p = 2; N_C = 5002$			
j	n_j	ε_j		j	n_j	ε_j	
120	2	-0.230571017	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$	2498	2	-0.000012377	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$
121	2	-0.195092279		2499	2	-0.000009309	
122	2	-0.071957813		2500	2	-0.000001112	
123	2	-0.046599471		2501	2	-0.000000159	
124	0	-0.000000000		2502	0	+0.000000093	
125	0	+0.073329742		2503	0	+0.000000159	
126	0	+0.120212597		2504	0	+0.000001112	
$n_p = 3; N_C = 244$				$n_p = 3; N_C = 5011$			
j	n_j	ε_j		j	n_j	ε_j	
119	2	-0.336430858	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$ $\Psi_{\varepsilon_F,2}$	2503	2	-0.000046091	$\Psi_{\varepsilon_F,1}$
120	2	-0.325358738		2504	2	-0.000001608	
121	2	-0.314937860		2505	2	-0.000001608	
122	2	-0.093152107		2506	1	-0.000000019	
123	0	-0.093152107		2507	0	+0.000000019	
124	0	+0.156826136		2508	0	+0.000000019	
125	0	+0.287634540		2509	0	+0.000001708	

Cuadro 3.6: Resumen de la ocupación n_j por estado j a temperatura 0°K . Además se identifica el espacio de degeneración del nivel de Fermi, con los estados $\Psi_{\varepsilon_F,i}(\vec{R})$ elegidos reales. Sin importar la representación de los estados, los casos con 2 pentágonos resultaron simétricos junto al de 3 pentágonos con 5011 átomos.

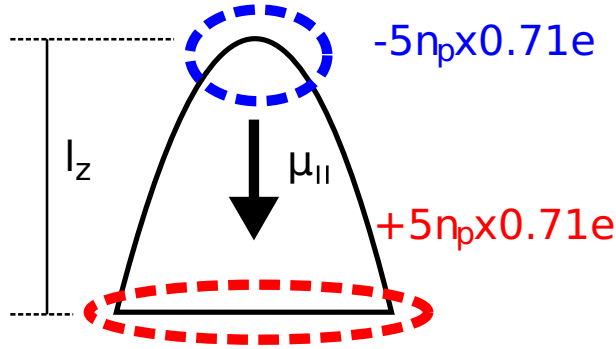


Figura 3.21: Posible configuración de cargas para un nanocono de altura l_z y con $n_p \geq 1$ pentágonos apicales, donde $\mu_{||}$ es el vector momento dipolar. La cantidad de carga apical $-5n_p \times 0.71e$ se supuso en el caso que los pentágonos estuvieran muy separados entre si y que el sistema sea de tamaño micrométrico.

3.5.6. Momento dipolar eléctrico de conos

La acumulación de carga de signo opuesto en el ápice y en la base del cono^{XLVI} implica que el sistema tiene un momento dipolar eléctrico intrínseco^{XLVII}. A pesar de lo aproximado del modelo, se puede obtener un orden de magnitud suponiendo que los conos son de altura l_z micrométrica y que los pentágonos se encuentran arreglados con una separación mucho mayor que la de los sistemas simulados (distinta a la mostrada en la figura 3.6), dando

$$\mu_{||}^e \approx [5n_p \times 0,71e] l_z \quad (3.56)$$

Considerando que n_p y l_z son cantidades medibles, se presenta la oportunidad de comparar el valor experimental de $\mu_{||}^e$ contra la aproximación (3.56) y a partir de eso ajustar los parámetros fenomenológicos del modelo.

3.5.7. Independencia respecto al valor de la integral de traslape

Respecto a considerar o no el efecto del traslape entre orbitales vecinos, se sabe que el espectro de energías será diferente en cada caso. Sin embargo, la descripción espacial de los estados será la misma ya que la única diferencia entre los vectores propios de los modelos con $s = 0$ y $s \neq 0$ es una constante multiplicativa dada por (3.18). Considerando que hay dos

^{XLVI}Investigaciones utilizando el método DFT [43] llegan a la misma conclusión.

^{XLVII}Los resultados obtenidos por Knaapila e. a. [94,95] sugieren que las estructuras son eléctricamente susceptibles.

bases, solo hay que demostrar que las dos representaciones posibles para ambos problemas^{XLVIII}

$$\begin{aligned} t\Delta^{(1)}\vec{C}^0 = \varepsilon^0\vec{C}^0 &\longrightarrow |\Psi^0\rangle = \sum_i C_i^0 |\pi_i^0\rangle \longrightarrow |\langle \pi_k^0 | \Psi^0 \rangle|^2 = |C_k^0|^2 \\ t\Delta^{(1)}\vec{C}^s = \varepsilon^s[\Delta^{(0)} + s\Delta^{(1)}]\vec{C}^s &\longrightarrow |\Psi^s\rangle = \sum_i C_i^s |\pi_i^s\rangle \longrightarrow |\langle \pi_k^0 | \Psi^s \rangle|^2 = \left| \sum_i C_i^s \langle \pi_k^0 | \pi_i^s \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (3.57)$$

tienen asociada la misma densidad de probabilidad en cada sitio k , i.e. solo hay corroborar que

$$\left| \sum_i C_i^s \langle \pi_k^0 | \pi_i^s \rangle \right|^2 = |C_k^0|^2 + O(s)^2. \quad (3.58)$$

El lado izquierdo de la ecuación (3.58) se puede manejar algebraicamente utilizando (2.39) para llegar a

$$|C_k^s|^2 + s|C_k^s| \left| \sum_i \Delta_{ki}^{(1)} C_i^s \right| + O(s)^2, \quad (3.59)$$

e incorporar la relación^{XLIX} $\vec{C}^s = \vec{C}^0 / \sqrt{\vec{C}^{0\dagger} \cdot S \cdot \vec{C}^0}$, para cambiar (3.59) en la forma

$$\frac{|C_k^0|^2 + s|C_k^0| \left| \sum_i \Delta_{ki}^{(1)} C_i^0 \right| + O(s)^2}{1 + s\vec{C}^{0\dagger} \Delta^{(1)} \vec{C}^0}. \quad (3.60)$$

Notando que^L $\Delta^{(1)}\vec{C}^0 = (\varepsilon^0/t)\vec{C}^0$, la ecuación (3.60) se convierte en

$$\frac{|C_k^0|^2 [1 + s\varepsilon/t + O(s)^2]}{1 + s\varepsilon/t} = |C_k^0|^2 + O(s)^2, \quad (3.61)$$

con lo cual está demostrado (3.58) y que ambos modelos predicen la misma amplitud de probabilidad por sitio y por estado. Lo relevante de la igualdad (3.58) es su validez para cualquier estado electrónico, lo cual sirve para demostrar que la distribución de carga eléctrica (3.14) (dependiente de la densidad de estados) es la misma^{LI} en ambos tipos de modelo, explicando la coincidencia de los resultados presentados en esta tesis para $s = 0.13$, con los resultados de Tamura [50, 51] donde implícitamente se utilizó $s = 0$.

^{XLVIII} Por simplicidad se está considerando $\varepsilon_{2p} = 0$. En caso de considerarlo distinto de cero, la idea central de la demostración no cambiará, pero se hará más larga.

^{XLIX} Aplicando (3.18) entre los vectores propios de (3.57).

^L La cual equivale a $\sum_i \Delta_{ki}^{(1)} C_i^0 = (\varepsilon^0/t)C_k^0$.

^{LI} Con una diferencia menor que $O(s)^2$.

Capítulo 4

Efecto de un campo eléctrico externo

En el capítulo anterior se estudió el espectro electrónico y óptico de nanodiscos y nanoconos de carbono, en ausencia de potenciales externos. A continuación se presentan los espectros cuando es aplicado un campo electrostático tal que la diferencia de energía potencial a lo largo del sistema sea del orden de magnitud de la integral de transferencia $|t|$.

Las secciones cónicas de la figura 4.1 corresponden a las curvas isopotenciales sobre el cono cuando es aplicado alguno de los campos externos que serán considerados en este estudio. Dada la carga negativa $q_e = -e$ del electrón, su energía potencial electrostática será mayor en la medida que su posición media este desplazada en la misma dirección que el campo. El término de energía electrostática, en el Hamiltoniano, modificará la distribución espacial de los estados y algunos efectos se podrán explicar notando la importancia relativa entre los valores medios $\langle \Psi^j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi^j \rangle$ y $\langle \Psi^j | \hat{V} | \Psi^j \rangle$ de cada estado propio [cf. sección 2.4.4 para encontrar las definiciones].

En la medida que la intensidad del campo eléctrico aumenta, se hará significativa la pérdida de simetría del Hamiltoniano, a través de la dependencia espacial de los estados electrónicos con la coordenada a lo largo de la cual está orientado el campo. Se puede intuir que en el régimen de campo alto las distribuciones espaciales de carga tendrán la misma simetría bajo las cuales son invariantes las isopotenciales. Es necesario notar que tal simetría¹ C_2 sería lograda solamente en caso que el sistema tuviera un borde perfectamente circular ya que en el régimen de campos altos las amplitudes de los estados cercanos al nivel de Fermi serán significativos precisamente en esa zona [cf. sección 3.3].

En general, para $s \neq 0$, hay traslape entre orbitales atómicos vecinos y entonces los operadores de coordenadas no serán diagonales en la base de orbitales atómicos, por lo que no

¹Cuyo único elemento de simetría distinto a la identidad es un plano de reflexión especular que contiene al eje del cono y además es paralelo al campo externo.

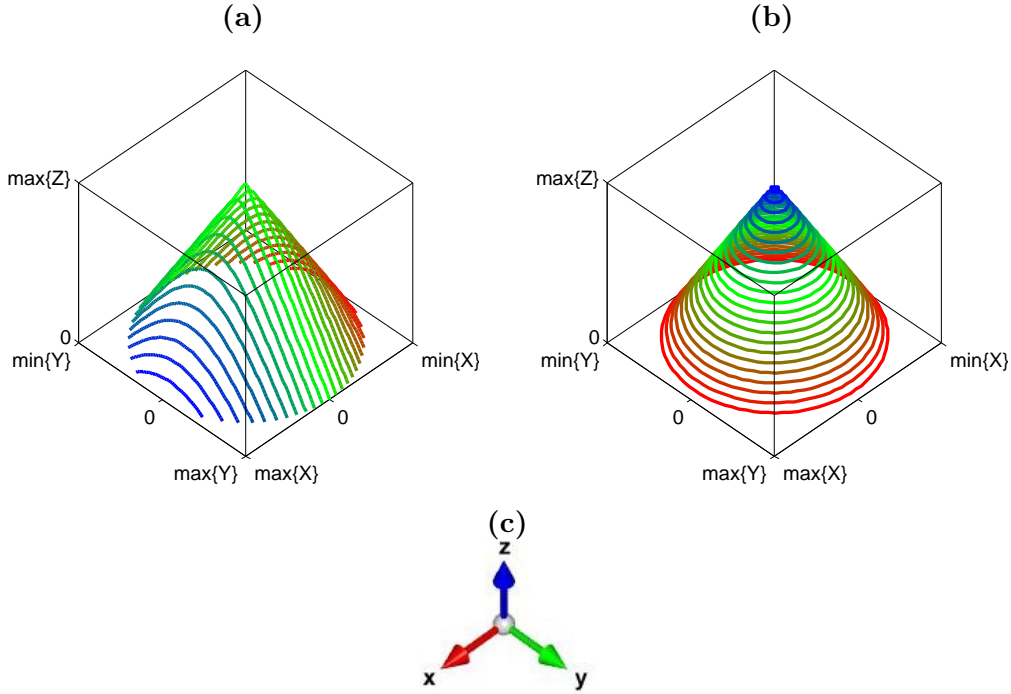


Figura 4.1: Las superficies de potencial eléctrico constante (debidas a un campo externo, homogéneo y estático) son planos que en el espacio se orientan perpendiculares al campo. Dichos planos cortan al cono, dibujando líneas isopotenciales que son conocidas como secciones cónicas. Algunas de estas son (a) hipérbolas para un campo lateral $F\vec{e}_x$ y (b) círculos para un campo a lo largo del eje del cono $F\vec{e}_z$, donde el color de las líneas indica en rojo $\max\{\varphi(\vec{R})\}$, en azul $\min\{\varphi(\vec{R})\}$ y en verde el valor medio de $\varphi(\vec{R})$; para $F > 0$ [cf. definición (2.73) para $\varphi_0 = 0$]. Se muestra en (c) la orientación de los ejes cartesianos para las figuras tridimensionales de LDOS y LEC del resto del capítulo.

es trivial construir su representación matricial [cf. sección 2.3]. Solamente en forma aproximada se pueden obtener los elementos de matriz, utilizando la transformación de similaridad (2.49) (a primer orden en s) para cada uno de los operadores $\hat{f} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ que aparecen en la definición de U_{ext} .

El modelo de un solo orbital $2p$ por sitio tiene la limitación de no poder explicar la polarización eléctrica a nivel atómico ni la hibridación con los orbitales enlazantes^{II}. Sin embargo, sí será útil para describir la dependencia de la amplitud de los estados con respecto a la posición y será a nivel de distancias mayores que la interatómicas que el modelo resulta más apropiado. La escala de tamaños que concierne a los fenómenos eléctrico es del orden de la extensión del cono o disco a lo largo de la dirección del campo, $l_{\vec{F}}$, es decir que siendo \vec{R}_i la

^{II}Su importancia depende de la curvatura del sistema, la cual debe ser demasiada para que hayan efectos medibles [96].

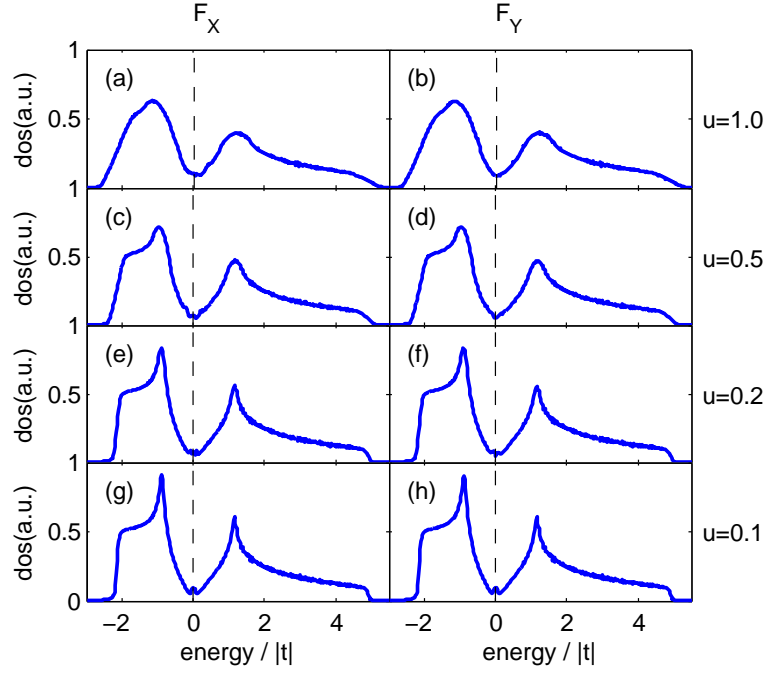


Figura 4.2: DOS de nanodisco de carbono, para distintas intensidades (en términos de $u = \{0.1, 0.2, 0.5, 1.0\}$) y direcciones ($\mu = \{X, Y\}$) del campo eléctrico $F_\mu = u|t|/(e l_\mu)$. Parámetros $n_p = 0$, $N_C = 5016$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$.

posición del i -ésimo átomo

$$l_{\vec{F}} = \frac{\text{máx}\{\vec{R}_i \cdot \vec{F}\} - \text{mín}\{\vec{R}_i \cdot \vec{F}\}}{|\vec{F}|}, \quad (4.1)$$

para la cual la escala de energías electrostáticas serán del orden de

$$|U_{\text{ext}}| \sim e |\vec{F}| l_{\vec{F}}. \quad (4.2)$$

Se puede anticipar que los principales efectos no serán solo dentro de un intervalo de energías en torno al nivel de Fermi, sino que también en torno a los extremos del espectro, donde la extensión de los intervalos será del orden de $|U_{\text{ext}}|$.

4.1. Densidad de estados

Las figuras 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 muestran la DOS como función de la energía y considerando que se aplica campo eléctrico sobre el sistema [cf. figuras 3.2.(e-h) para la DOS en ausencia de campo].

Se han elegido unas pocas de muchas combinaciones posible de campo y tamaño del

sistema, y en todas ellas hay características que se repiten, entre ellas que, al ser la caída de energía potencial a lo largo de la estructura comparable con la magnitud de la integral de transferencia $U_{\text{ext}} \sim |t|$, las singularidades de Van Hove desaparecen, convirtiéndose solo en máximos locales. La DOS en $\varepsilon_{\text{vH}}^v$ o $\varepsilon_{\text{vH}}^c$, para campo cero es muy aguda (la derivada diverge), pero en la medida que aumenta la intensidad $F_\mu = uF_0$ (para $u = 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$) se suaviza gradualmente hasta desaparecer la singularidad en la derivada $d\text{DOS}(\varepsilon_{\text{vH}}^{v,c})/d\varepsilon$ [cf. figura 4.2 en el caso de nanodisco y varias combinaciones de campo en la misma dirección].

El ancho del espectro de energías $\text{BW} = \varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{min}}$ se puede estimar en ausencia de campos, a partir de los datos de la tabla 3.1

$$\text{BW}_{F=0} = \frac{6|t|}{1 - 9s^2}, \quad (4.3)$$

pero no hay una forma rápida de estimar el ancho del espectro en presencia de campo $\text{BW}_{F \neq 0}$, aunque es relevante el aumento del rango de energías propias en presencia de campo, sin importar la dirección de éste

$$\text{BW}_{F=0} < \text{BW}_{F \neq 0}, \quad (4.4)$$

siendo más apreciable cuando $|u| \sim 1$. Lo anterior indica que en el Hamiltoniano el término eléctrico U_{ext} hace más negativos a los estados más bajos y más positivos a los estados más altos.

4.1.1. Desaparición del peak en $\text{DOS}(\varepsilon_{\text{F}})$

En cuanto al peak en $\text{DOS}(\varepsilon_{\text{F}})_{u=0}$ debido a los estados de borde, este desaparece para campos de magnitud moderada [en las figuras 4.2.(e,f) para $u = 0.2$ ya ha quedado por debajo del piso de la DOS]. Sin embargo la energía en que ocurre el nivel de Fermi se mantiene prácticamente en 0, salvo un leve corrimiento para $u = 1$ [cf. tabla 4.1].

Una característica que solo está presente en los conos, es el corrimiento de la energía de Fermi en presencia de campos de gran intensidad [cf. figuras 4.3.(c), 4.4.(c) y 4.5.(c)] y que se debe a la arbitrariedad de la elección del cero de energía potencial eléctrica. Por un lado se definió un cero de energía eléctrica en el punto $\vec{r} = (0, 0, 0)$, el cual se encuentra en el centro del plano basal del cono [cf. figura 4.1 y la definición (2.73) para], mientras que por otro lado se definió al estado $2p$ de un átomo aislado como el cero de energía electrónica. En forma rigurosa, el cero de energía de interacción electrón-núcleo se debería elegir a una distancia infinita de los átomos del sistema, pero en el modelo de enlace fuerte (con traslape solo entre primeros vecinos) se usa implícitamente que un electrón está ligado a un átomo solo si está ocupando un orbital de ese átomo o de alguno de sus primeros vecinos, es decir que el cero de energía atómica se puede elegir fuera del cono en cualquier punto localizado a una distancia al menos 2 veces mayor que a_{cc} del arreglo de átomos. La observación de que el nivel de Fermi

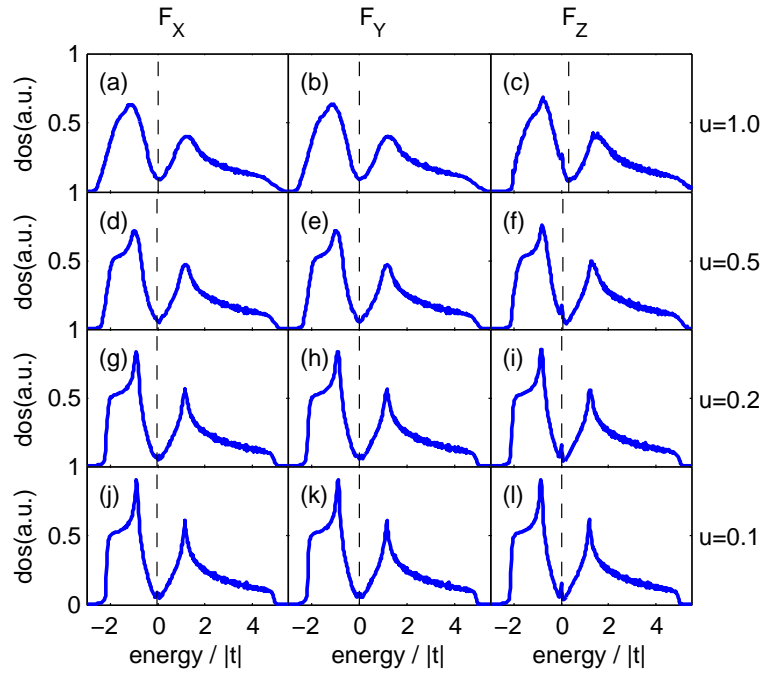


Figura 4.3: DOS de nanocono de carbono con 1 pentágono y 5005 átomos, para distintas intensidades (en términos de $u = \{0.1, 0.2, 0.5, 1.0\}$) y direcciones ($\mu = \{X, Y\}$) del campo eléctrico $F_\mu = u|t|/(el_\mu)$. Parámetros $n_p = 1$, $N_C = 5005$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$.

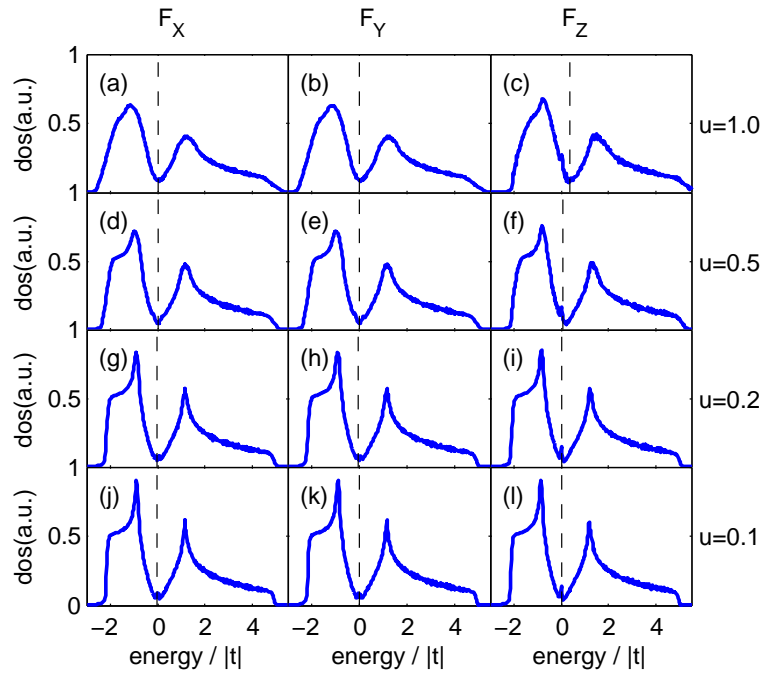


Figura 4.4: DOS de nanocono de carbono con 2 pentágonos y 5002 átomos, para distintas intensidades (en términos de $u = \{0.1, 0.2, 0.5, 1.0\}$) y direcciones ($\mu = \{X, Y\}$) del campo eléctrico $F_\mu = u|t|/(el_\mu)$. Parámetros $n_p = 2$, $N_C = 5002$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$.

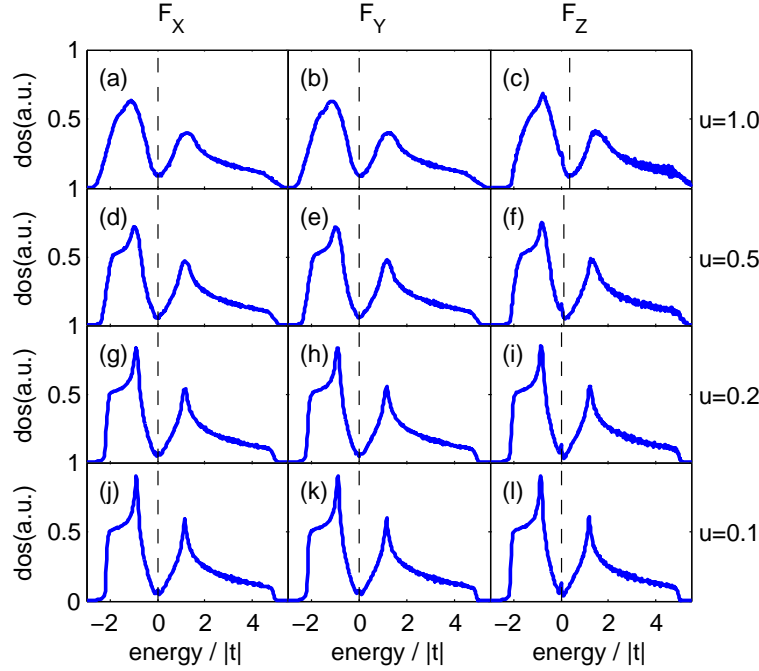


Figura 4.5: DOS de nanocono de carbono con 3 pentágonos y 5011 átomos, para distintas intensidades (en términos de $u = \{0.1, 0.2, 0.5, 1.0\}$) y direcciones ($\mu = \{X, Y\}$) del campo eléctrico $F_\mu = u|t|/(el_\mu)$. Parámetros $n_p = 3$, $N_C = 5011$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$.

			$n_p = 0; N_C = 5016$		$n_p = 1; N_C = 5005$		$n_p = 2; N_C = 5002$		$n_p = 3; N_C = 5011$	
ΔU_x	ΔU_y	ΔU_z	ε_F	ΔBW	ε_F	ΔBW	ε_F	ΔBW	ε_F	ΔBW
0	0	0	$-2.6 \cdot 10^{-6}$	–	$-8 \cdot 10^{-7}$	–	$-1.6 \cdot 10^{-7}$	–	$-1.9 \cdot 10^{-8}$	–
+1	0	0	$+1.2 \cdot 10^{-2}$	0.81	$+9 \cdot 10^{-3}$	0.83	$+9.5 \cdot 10^{-3}$	0.83	$+1.8 \cdot 10^{-2}$	0.84
0	+1	0	$+1.5 \cdot 10^{-2}$	0.82	$+8 \cdot 10^{-3}$	0.81	$+1.1 \cdot 10^{-2}$	0.83	$+7.0 \cdot 10^{-3}$	0.84
0	0	+1	–	–	$+3.4 \cdot 10^{-1}$	0.74	$+3.5 \cdot 10^{-1}$	0.76	$+3.6 \cdot 10^{-1}$	0.75
0	0	-1	–	–	$-3.1 \cdot 10^{-1}$	0.74	$-3.3 \cdot 10^{-1}$	0.75	$-3.3 \cdot 10^{-1}$	0.78

Cuadro 4.1: Corrimiento del nivel de Fermi ε_F y aumento del ancho del espectro de energías ΔBW , ambos en unidades de $|t|$, considerando que una diferencia de potencial eléctrico de magnitud $|t|/e$ es aplicada entre bordes diagonalmente extremos.

cambia para campos en la dirección axial del cono, implica que han desaparecido los estados de borde y que en su lugar habrá una probabilidad apreciable de encontrar al electrón dentro del cono. Por ejemplo, para un potencial eléctrico $U(\vec{R}) = -|t|/(el_z)z$ los estados de borde (en el anillo basal con $z = 0$) tendrían $\langle U \rangle = 0$, pero en cambio los estados distribuidos dentro del cono (con $z \geq 0$) tendrá $\langle U \rangle > 0$ y la energía del estado aumentaría [los corrimientos para otras orientaciones se resumen en la tabla 4.1].

La arbitrariedad en la elección del cero de energía es la causante de esta diferencia, pero no cambiará los resultados de los observables físicos globales, tales como coeficiente de absorción o la distribución de carga eléctrica.

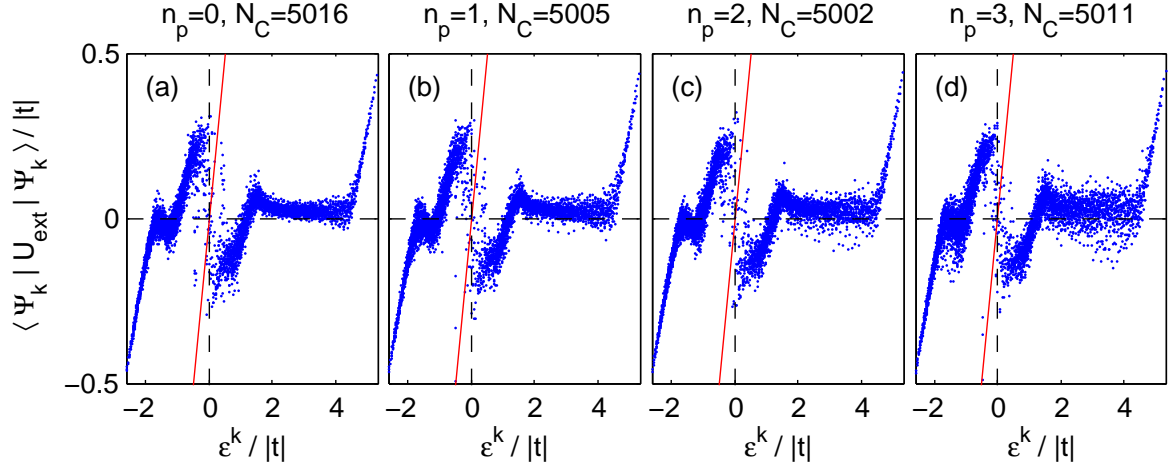


Figura 4.6: Gráfico de dispersión donde los puntos en azul representan a los valores esperados de la energía potencial eléctrica versus la energía del estado, i.e. $(\epsilon^k, \langle \Psi^k | U_{\text{ext}} | \Psi^k \rangle)$, $k \in \{1, \dots, N_C\}$. La línea diagonal en rojo es la energía total, i.e. (ϵ^k, ϵ^k) . El campo eléctrico es perpendicular al eje de la estructura, i.e. $\vec{F} = F_X \vec{e}_X$, donde $F_X = |t|/(l_x e)$. La información se presenta para nanodisco y nanoconos con parámetros $n_p = 0$, $N_C = 5016$, nanoconos con (b) $n_p = 1$, $N_C = 5005$, (c) $n_p = 2$, $N_C = 5002$ y (d) $n_p = 3$, $N_C = 5011$; donde n_p es el número de pentágonos y N_C el número de átomos.

4.2. Valor esperado de los términos electrostático y de transferencia

El valor de espectación de la energía electrostática^{III} de un electrón en el estado j -ésimo

$$\langle \Psi^j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi^j \rangle = e \vec{F} \cdot \langle \Psi^j | \hat{\vec{R}} | \Psi^j \rangle, \quad (4.5)$$

depende de la proyección de su posición media $\vec{R}_{\text{med}} = \langle \Psi^j | \hat{\vec{R}} | \Psi^j \rangle$ a lo largo del campo. De tal forma que, cuando la posición media del electrón esté desplazada en dirección del campo habrá una contribución positiva a la energía (negativa si está desplazada en dirección opuesta).

En la figura 4.6 se muestra la contribución que hacen los términos electrostáticos y de transferencia a la energía total de cada estado electrónico, cuando es aplicado un campo eléctrico lateral. Sin importar que se trate de discos o conos, el comportamiento es prácticamente el mismo, donde la contribución electrostática para $|U_{\text{ext}}| = |t|$ es marginal. Salvo para unos pequeños intervalos de ancho comparable a $|U_{\text{ext}}|$, en torno a las energías de Fermi y a los extremos del espectro, la energía total es debida al término de transferencia.

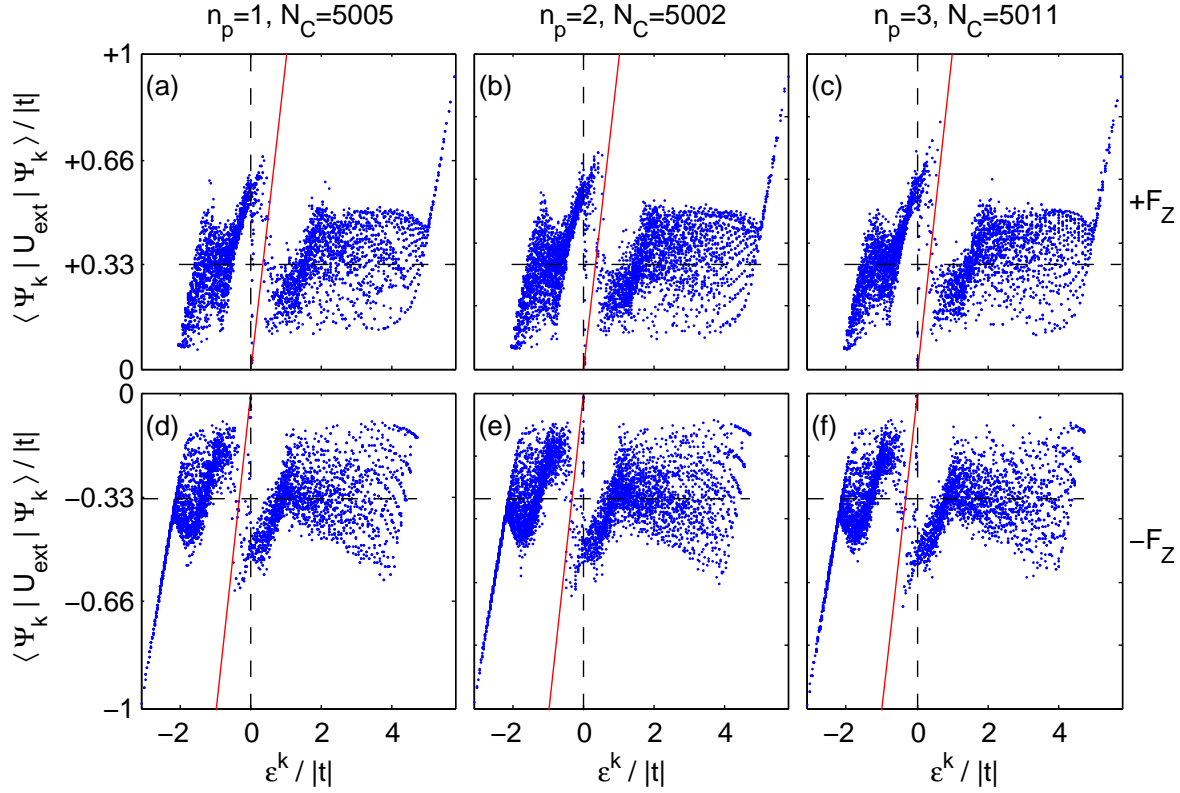


Figura 4.7: Gráfico de dispersión donde los puntos en azul representan a los valores esperados de la energía potencial eléctrica versus la energía del estado, i.e. $(\epsilon^k, \langle \Psi^k | U_{\text{ext}} | \Psi^k \rangle)$, $k \in \{1, \dots, N_C\}$. La línea diagonal en rojo es la energía total, i.e. (ϵ^k, ϵ^k) . El campo eléctrico es (a-c) paralelo $\vec{F} = +F_Z \vec{e}_z$ o (d-f) antiparalelo $\vec{F} = -F_Z \vec{e}_z$ al eje del cono, donde $F_Z = |t|/(l_z e)$. La información se presenta para nanoconos con parámetros (a) $n_p = 1$, $N_C = 5005$, (b) $n_p = 2$, $N_C = 5002$ y (c) $n_p = 3$, $N_C = 5011$; donde n_p es el número de pentágonos y N_C el número de átomos.

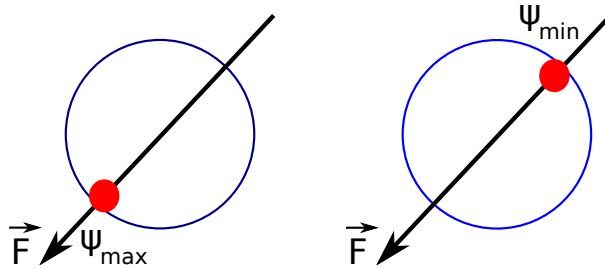


Figura 4.8: Esquema simplificado de la función de onda de los estados de mínima Ψ_{min} y máxima Ψ_{max} energía, cuando es aplicado un campo externo en un nanodisco, tal que $|U_{\text{ext}}| \gg |t|$. Si la distancia diametral a lo largo de la dirección del campo es $l_{\vec{F}}$ entonces $(\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}}) \approx |U_{\text{ext}}|$.

4.2.1. Ensanchamiento del espectro de energías

El ensanchamiento del espectro de energías en presencia de campo eléctrico tiene un origen que se puede explicar en términos de la distribución espacial de los estados a lo largo de la estructura. Para los estados cuya energía total ε_j es cercana a ε_{\min} , su valor esperado de energía electrostática es negativa, mientras que para los estados con $\varepsilon_j \sim \varepsilon_{\max}$, el término $\langle \Psi_j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi_j \rangle$ es positivo. Dicho resultado es esperable desde el punto de vista simplificado en que el sistema tuviera solo un grado de libertad espacial a lo largo de la dirección del campo. En el caso simplificado en que las posiciones medias de Ψ_{\min} y Ψ_{\max} fueran diametralmente opuestas a lo largo del campo y completamente localizadas en el borde [cf. figura 4.8], la diferencia de energía entre el estado de máxima y mínima energía podría ser igual a $|U_{\text{ext}}|$.

El que $\text{BW}_{F \neq 0} - \text{BW}_{F=0} \approx 0.8|t|$, para $|U_{\text{ext}}| = |t|$ es debido a que no se alcanza la condición mostrada pictóricamente en la figura 4.8 y que en su lugar los estados electrónicos estarán distribuidos espacialmente, aunque concentrando su máxima amplitud cerca de las posiciones indicadas. Los sistemas mostrados son lo suficientemente pequeños como para que un campo eléctrico de magnitud razonable no vaya a causar la situación límite antes mencionada, pero en sistemas de tamaño mesoscópicos (con $l_x \sim \mu\text{m}$) es posible que un campo moderado pueda llevar a la condición en que $|U_{\text{ext}}| \gg |t|$, donde el Hamiltoniano es dominado por el término eléctrico.

La figura 4.7 presenta los valores medios de los términos eléctrico y de transferencia, cuando un campo eléctrico externo es aplicado a lo largo del eje de los nanoconos (no se muestran nanodiscos). Fuera de las características repetidas con respecto al caso de campo lateral, se nota que los valores de expectación de la energía electrostática son positivos cuando el campo externo apunta desde la base hacia el ápice $\vec{F} = +|F_z|\vec{e}_z$ y negativos cuando apunta en dirección contraria $\vec{F} = -|F_z|\vec{e}_z$ [cf. figura 4.6 para el caso de campo lateral, donde hay valores de expectación tanto negativos como positivos para un mismo campo].

4.2.2. Centro de gravedad y energía electrostática

El que haya alternancia o no del signo en los valores de expectación de la energía potencial eléctrica, se puede entender en término de un promedio sobre todos los estados $\langle \langle U_{\text{ext}} \rangle \rangle$, de la forma

$$\frac{1}{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \langle \Psi^j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi^j \rangle = \frac{e}{N_C} \vec{F} \cdot \text{Tr}\{\vec{R}\}. \quad (4.6)$$

ⁱⁱⁱ Asumiendo que es cero en $\vec{r} = 0$.

La suma anterior fue hecha sobre el conjunto completo^{IV} de funciones propias Ψ^j y se puede calcular en términos de la posición media sobre el cono, que es el *centro de gravedad* de su manto \vec{r}_{cg} . Definiendo las coordenadas del ápice en $\vec{r}_{\text{apex}} = l_z \vec{e}_z$, la base del cono como un círculo de diámetro l_{xy} centrado en el origen y usando una aproximación continua (donde S es la superficie del cono) se llega a

$$\vec{r}_{\text{cg}} = \frac{\text{Tr}\{\hat{\vec{R}}\}}{N_C} \approx \frac{1}{S} \iint_S \vec{r} dS = (l_z/3) \vec{e}_z. \quad (4.7)$$

Con lo cual se puede conocer el promedio de los valores de expectación de U_{ext} [mostrado en 4.6] de forma aproximada

$$\langle\langle U_{\text{ext}} \rangle\rangle \approx (l_z e/3) \vec{F} \cdot \vec{e}_z. \quad (4.8)$$

Para $\vec{F} = F_x \vec{e}_x$ o $\vec{F} = F_y \vec{e}_y$, $\langle\langle U_{\text{ext}} \rangle\rangle$ es igual a cero, lo cual explica los valores medios de $\langle \Psi^j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi^j \rangle$ con signos positivos y negativos [mostrados en la figura 4.6], teniendo un promedio sobre estados igual a cero cuando el campo eléctrico es lateral. En cambio para $\vec{F} = \pm |t|/(l_z e) \vec{e}_z$ se tiene que $\langle\langle U_{\text{ext}} \rangle\rangle = \pm |t|/3$, lo cual es coherente con la información mostrada en las figuras 4.7(a-c), donde los valores medios son positivos con una media $\langle\langle U_{\text{ext}} \rangle\rangle/|t| \approx +0.33$, mientras que en las figuras 4.7(d-f) toman valores negativos con media -0.33 .

Además de corroborar la precisión de los cálculos numéricos, los resultados anteriores indican que se podría haber definido arbitrariamente el lugar \vec{r}_0 en que es cero la energía electrostática, coincidiendo con en el centro de gravedad del cono y entonces en promedio los valores esperados de U_{ext} habrían sido cero. En caso de elegir $\vec{r}_0 \neq \vec{r}_{\text{cg}}$ se hubiera obtenido el mismo espectro, pero desplazado en una cantidad fija igual a $e\vec{F} \cdot (\vec{r}_{\text{cg}} - \vec{r}_0)$. La suma de un término constante no afecta la parte espacial los vectores propios y por lo tanto no afecta al espectro de absorción ni a la distribución espacial de la carga eléctrica.

4.3. Densidad local de estados

En la sección 3.3 se mostraron las LDOS para discos y conos en ausencia de campos externos. En presencia de campos disminuye notablemente el número de elementos de simetría, quedando a lo sumo una reflexión en el plano que contiene al eje del cono y que es paralelo al campo externo.

En la figura 4.9 se muestra la LDOS de un nanodisco en presencia de un campo eléctrico a lo largo del eje horizontal [cf. figuras 3.7 para ver la LDOS con $\vec{F} = 0$], siendo el campo

^{IV}Los autovectores de un Hamiltoniano de tamaño $N_C \times N_C$ forman una base completa para expandir vectores dentro del espacio de dimensión N_C . Las funciones π_j^0 pertenecen a un espacio de la misma dimensión, pero en la cual la representación de $\hat{\vec{R}}$ es diagonal. Como la traza de un operador es independiente de su representación, se puede hacer su cálculo usando la base π_j^0 donde resulta diagonal.

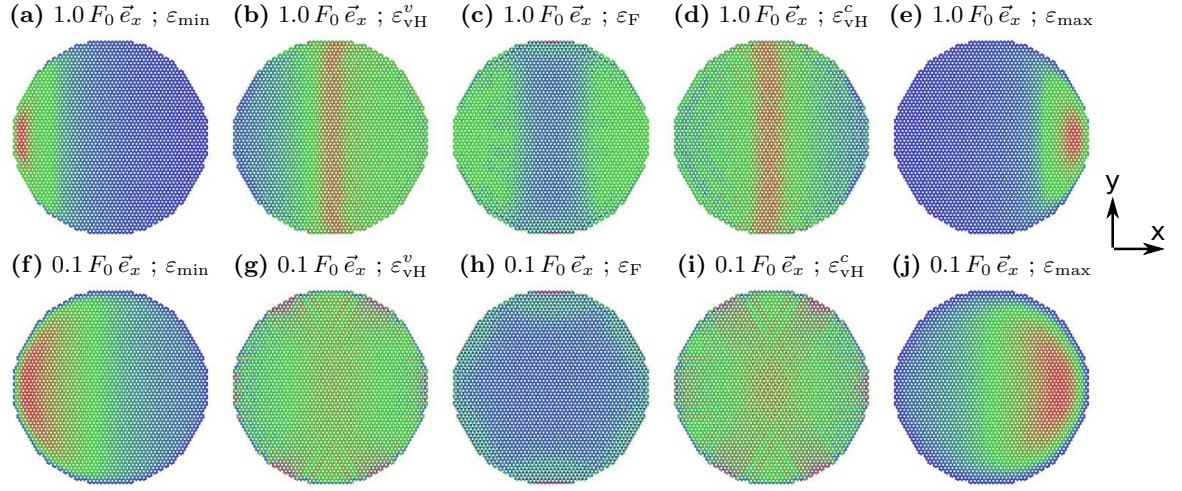


Figura 4.9: LDOS de nanodisco con 5016 átomos, en presencia de campos en la dirección \vec{e}_x (horizontal hacia la derecha). Parámetros $n_p = 0$, $N_C = 5016$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(e l_x)$ [cf. figura 3.8 en ausencia de campo].

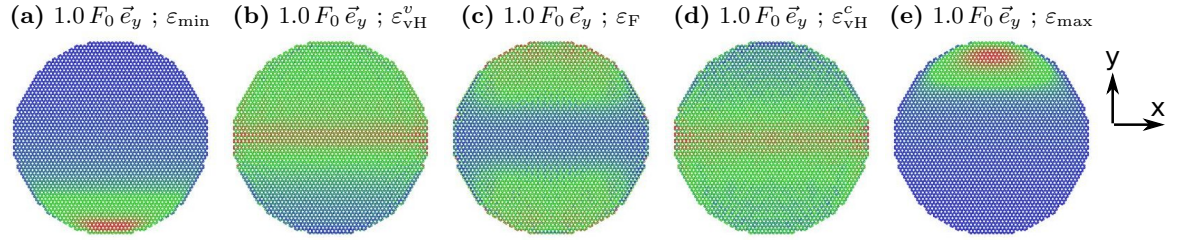


Figura 4.10: LDOS de nanodisco con 5016 átomos, en presencia de un campo en la dirección \vec{e}_y (vertical hacia la arriba). Parámetros $n_p = 0$, $N_C = 5016$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(e l_y)$ [cf. figura 3.8 en ausencia de campo].

en la primera fila 10 veces mayor que en la segunda. Los niveles energéticos ε_{\min} , ε_F y ε_{\max} siguen siendo el mínimo, el de Fermi y el máximo respectivamente, pero se debe aclarar que la desaparición de los peaks agudos en la de la DOS [cf. figura 4.2] hace inapropiado hablar de singularidades de Van Hove. Sin embargo se mantendrá la notación para referirse a las energías en que ocurrían los máximos cuando no había campo externo, $\varepsilon_{\text{vH}}^v = -|t|/(1+s)$ y $\varepsilon_{\text{vH}}^c = +|t|/(1-s)$.

4.3.1. Máximo y mínimo del espectro de energías

Las posiciones en que $\text{LDOS}(\vec{R}, \varepsilon_{\min})$ y $\text{LDOS}(\vec{R}, \varepsilon_{\max})$ alcanzan sus respectivos máximos de amplitud [cf. figuras 4.9(a,e,f,j)] se encuentran desplazados de su posición central [cf. figura 3.7 para la LDOS de disco en ausencia de campos]. El desplazamiento del máximo en la LDOS para ε_{\min} es en dirección contraria al campo (mientras que es en la dirección del campo para ε_{\max}), lo cual implica $\langle U_{\text{ext}} \rangle < 0$ para los estados más bajos ($\langle U_{\text{ext}} \rangle > 0$ para los estados

más altos). Un aumento de 10 veces en la intensidad del campo tiene el efecto de comprimir aún más contra el borde del disco a los estados de los extremos del espectro, aumentando la magnitud de $\langle U_{\text{ext}} \rangle$ y con ello, un poco más el ancho BW del espectro completo.

4.3.2. Nivel de Fermi: estados de borde y lóbulos internos

En el caso de los estados con energías en torno a ε_F , basta un campo moderado (orientado a lo largo de una dirección zigzag) para que desaparezcan los máximos locales de la LDOS en los bordes diametralmente opuestos a lo largo del campo externo [comparar las figuras 3.7.(c) y 4.9.(h)], aunque prevalecen los estados de borde en la zona donde $\varphi(\vec{R}) \approx 0$. Para campos más intensos, $\text{LDOS}(\vec{R}, \varepsilon_F)$ toma la apariencia de un par de lóbulos con un valor homogéneo de amplitud $\text{LDOS} = \text{DOS}$, los cuales (salvo los estados de borde) están separados por una franja con $\text{LDOS} = 0$ [cf. figura 4.9.(c)]. En torno al nivel de Fermi hay estados que tienen su valor medio de posición desplazada tanto a favor como en contra del campo [nótese que en la figura 4.6.(a) se muestran valores medios de la energía electrostática tanto positivos como negativos en tal zona del espectro], los que originan los dos lóbulos presentes en la densidad local de estados en torno al nivel de Fermi.

Vale la pena mencionar que cambiar la dirección del campo, orientándolo a lo largo de una dirección armchair, tiene un efecto que es notorio para ε_F [cf. figura 4.10.(c)]. En los bordes armchair en que $\varphi \approx 0$ se recupera el resultado $\text{LDOS}=0$, pero aparece un máximo de LDOS en el interior del disco, en la zona cercana a los bordes armchair más diametrales a lo largo del campo. Es decir, los máximos de LDOS y ocurren al interior de la nube donde $\text{LDOS}=\text{DOS}$ [a diferencia del caso en que el campo era paralelo a una dirección zigzag].

4.3.3. Máxima densidad de estados y valor esperado de posición

En cuanto a la posición media de los máximos en la LDOS para las energías en torno a $\varepsilon_{\text{vH}}^v$ y $\varepsilon_{\text{vH}}^c$ [cf. figuras 4.9.(g,i)] se mantiene parcialmente el patrón de surcos diametrales de máxima amplitud a lo largo de las direcciones zigzag internas cuando el campo es pequeño [cf. figura 3.7.(b,d) para $F = 0$], pero para $|U_{\text{ext}}| = |t|$ éste desaparece y en su lugar se observa una sola franja central de máxima LDOS superpuesta a una nube difusa en que $\text{LDOS}=\text{DOS}$ [cf. figura 4.9.(b,d)]. Se debe notar que en dichas franjas centrales estará alojada una porción considerable del total de los estados del sistema, ya que en las energías $\varepsilon_{\text{vH}}^{v,c}$ la DOS tiene un valor muy alto, casi igual a la de sus dos máximos locales [cf. figura 4.2.(a), para el caso en que $\vec{F} = |t|/(l_x e)\vec{e}_x$]. Es razonable que la franja que acumula tantos estados aparezca precisamente en torno a la isopotencial $\varphi = 0$, ya que tales estados tendrían $\langle \Psi^j | \hat{U}_{\text{ext}} | \Psi^j \rangle = \langle \langle U_{\text{ext}} \rangle \rangle$ y al mismo tiempo serían los que más ponderarían en el promedio (sobre estados) de la energía potencial $\langle \langle U_{\text{ext}} \rangle \rangle = 0$ [según la ecuación (4.8) para campo en el plano XY].

Respecto a la posición de la nube difusa con $\text{LDOS}=\text{DOS}$, su posición a lo largo de la

dirección del campo es contraria a la que tiene el lóbulo de LDOS > 0 para las energías del extremo de su banda [compárense (a) versus (b) y (d) versus (e) en la figura 4.9] y tiene su origen en la relación de ortogonalidad, la cual se puede satisfacer disminuyendo el traslape entre los lóbulos de LDOS > 0 para diferentes energías.

4.3.4. Defectos apicales como nodos o antinodos

Respecto a lo que ocurre con nanoconos en presencia de un campo eléctrico lateral, se ha calculado la LDOS de los sistemas con 1, 2 y 3 pentágonos apicales cuando estos se encuentran en presencia de un campo externo a lo largo del eje X^V , la cual se muestra en la figuras 4.11, 4.12, 4.13 para cada estructura. A diferencia de los discos, los conos ocupan el espacio tridimensional siendo necesario definir un punto de vista y una orientación de los ejes cartesianos que muestre de forma clara la mayor cantidad de información posible^{VI}. Se optó por una perspectiva isométrica^{VII} con los ejes cartesianos mostrados en la figura 4.1.(c) para todos los conos^{VIII}.

Considerando un campo lateral dado por $\vec{F} = |t|/(l_x e) \vec{e}_x$ [donde l_x viene indicado en la tabla 2.4 para cada estructura], la LDOS de conos resulta similar a la de nanodiscos para cada una de las energías consideradas $\{\varepsilon_{\min}, \varepsilon_{vH}^v, \varepsilon_F, \varepsilon_{vH}^c, \varepsilon_{\max}\}$. A pesar de la geometría cónica, la forma general de la distribución espacial de los estados, para campos altos, se puede explicar con los mismos argumentos utilizados en el caso de nanoconos. La única diferencia relevante, con respecto al caso plano, es que el ápice puede comportarse como nodo o antinodo de la LDOS, dependiendo de cual sea la energía considerada. En el caso de campo cero [cf. figuras 3.8, 3.9 y 3.10], todos los conos en su ápice tienen un antinodo de LDOS para $\varepsilon = \varepsilon_{\min}$, mientras que para $\varepsilon = \{\varepsilon_{vH}^v, \varepsilon_{vH}^c, \varepsilon_{\max}\}$ tienen nodos. Para el nivel de Fermi el cono con 2 pentágono tiene un antinodo, mientras que en los conos con 1 o 3 pentágonos el ápice es un nodo ya que la LDOS en los defectos tiende a cero cuando $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_F$ [cf. figura 3.4.(f-h)].

En presencia de campo lateral, la LDOS apical para las las energías $\varepsilon_{vH}^v, \varepsilon_{vH}^c$ mantiene su carácter de nodo. Mientras que para ε_F sigue siendo antinodo para $n_p = 2$ y nodo para $n_p = \{1, 3\}$. En ausencia de campos hay un máximo de LDOS apical predicho para $\varepsilon = \varepsilon_{\min}$ y un anillo con LDOS $\neq 0$ en torno al ápice predicho para $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$; los cuales desaparecen en presencia de un campo externo, y en su lugar la LDOS toma la forma de un lóbulo desplazado a lo largo de la dirección en que es aplicado el campo.

El que en presencia de campo lateral, los antinodos de LDOS para ε_{\min} y ε_{\max} ocurran

^VCuya magnitud es tal que produzca una caída de energía potencial eléctrica igual a $|t|$ entre los extremos diametralmente opuestos a lo largo de la dirección del campo

^{VI}Y sin perjudicar la estética.

^{VII}La cual es la perspectivas axonométricas en que las representaciones de los ejes forman ángulos de 120° entre si.

^{VIII}Diferente de la utilizada con los discos, en donde \vec{e}_x es horizontal hacia la derecha y \vec{e}_y es vertical hacia arriba.

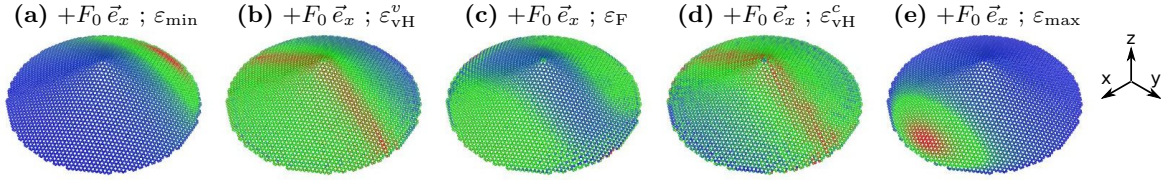


Figura 4.11: LDOS de nanocono con 1 pentágono apical y 5005 átomos, en presencia de un campo en la dirección \vec{e}_x . Parámetros $n_p = 1$, $N_C = 5005$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(el_x)$ [cf. figura 3.8 en ausencia de campo].

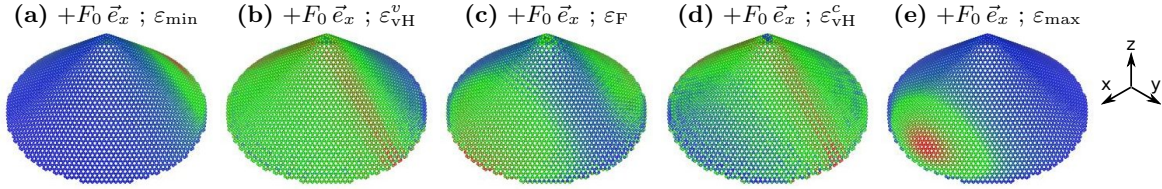


Figura 4.12: LDOS de nanocono con 2 pentágonos apicales y 5002 átomos, en presencia de un campo en la dirección \vec{e}_x . Parámetros $n_p = 2$, $N_C = 5002$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(el_x)$ [cf. figura 3.9 en ausencia de campo].

fuera del ápice, da a entender que los defectos pentagonales en la red hexagonal no logran afectar a los estados electrónicos con tales energías, aunque el carácter de nodo o antinodo del ápice persiste para los estados con energías ϵ_{vH}^v , ϵ_F , ϵ_{vH}^c . Considerando que el número de onda alcanza su mínimo valor para los estados cuyas energías están en los extremos de las bandas^{ix}, los estados electrónicos correspondientes alcanzarán la máxima longitud de onda posible, la que para una onda estacionaria, será estimada como el doble de la generatriz del cono, $\lambda_0 \sim 2g_n$. Recordando que el tamaño característico de los defectos pentagonales en el ápice abarca el rango $d_{\text{apex}} \sim [2 - 6]a_{cc}$, se puede notar que se está satisfaciendo^x

$$\lambda_0 \gg d_{\text{apex}}, \quad (4.9)$$

lo cual significa que el defecto no logra dispersar las ondas. En cambio la condición de máxima interferencia, para $\lambda' \sim d_{\text{apex}}$ es más factible para el resto de los estados con menor longitud de onda, $\lambda' < \lambda_0$.

4.3.5. Campo axial

Para campos eléctricos a lo largo del eje Z del cono, se consideran dos casos $\pm|t|/(l_z e) \vec{e}_z$ y la información es presentada, al igual que antes, para los estados con energía ϵ_{\min} , ϵ_{vH}^v , ϵ_F , ϵ_{vH}^c y ϵ_{\max} . Conviene aclarar que el efecto del campo es diferente según el estado considerado,

^{ix}En el caso del grafeno $\vec{k} = 0$ en el punto Γ de la zona de Brillouin, que es donde ocurren los extremos de las bandas de energía.

^xPara sistemas con más de 5000 átomos sería $\lambda_0 \sim 10^2 a_{cc}$.

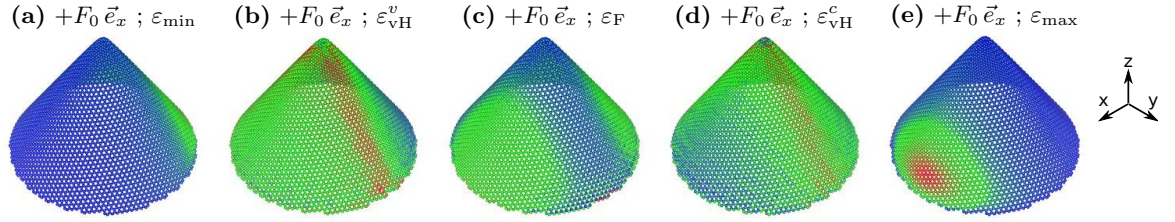


Figura 4.13: LDOS de nanocono con 3 pentágonos apicales y 5011 átomos, en presencia de un campo en la dirección \vec{e}_x . Parámetros $n_p = 3$, $N_C = 5011$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(e l_x)$ [cf. figura 3.10 en ausencia de campo].

redistribuyendo la amplitud de probabilidad de todos los estados, pero respetando que el promedio de todas las posiciones medias a lo largo del eje del cono está fijo a una distancia $l_z/3$ sobre su base. La demostración es la misma que se utilizó para llegar al resultado dado en (4.7) e implica que

$$\frac{1}{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \langle \Psi^j | \hat{z} | \Psi^j \rangle \approx \frac{l_z}{3}, \quad (4.10)$$

es independiente de la intensidad del campo externo.

Se mantiene el perfil circular de la LDOS para los estados del extremo del espectro [cf. (a,e,f,j) en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16]. Para ϵ_{\min} el máximo de LDOS se desplaza en contra de campo, quedando distribuido circularmente sobre la base (para $F_z = +F_0$) o concentrado sobre el ápice (para $F_z = -F_0$). Para ϵ_{\max} se mantiene el perfil anular, aunque el efecto del campo es cambiar la altura en que está el plano del anillo de máxima LDOS (siendo la estructura un cono, el radio de sus secciones anulares depende de la altura); el radio del anillo es pequeño cerca del ápice (para $F_z = +F_0$) y grande cerca de la base del cono (para $F_z = F_0$).

Para los estados en el nivel de Fermi ϵ_F , la LDOS tiene un anillo nodal (carente de estados) a una distancia $l_z/3$ de la base del cono (donde $\langle \varphi \rangle = -\langle \langle U_{\text{ext}} \rangle \rangle / e$), mientras que por encima y por abajo suyo hay un par de nubes que acumulan casi la misma cantidad de estados. Es relevante que desaparecen los estados de borde (presentes en el caso $F = 0$), como consecuencia de la redistribución de estados debida al campo, la cual mueve el peak de la DOS en a una energía menor que ϵ_F [cf. figura 4.3.(c), 4.4.(c), 4.5.(c)], aunque en su lugar, en el interior del cono cerca de los bordes zigzag se encuentra una zona en que LDOS=DOS.

Para los estados con energías ϵ_{vH}^v y ϵ_{vH}^c [cf. (b,d,g,i) en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16], la DOS se acerca a su valor máximo dándole una mayor ponderación a tales estados en el resultado $\langle \langle \hat{z} \rangle \rangle = l_z/3$. Para que lo anterior ocurra se requiere que la posición media de la distribución de estados ocurra lo más cerca posible de $\langle \langle \hat{z} \rangle \rangle$, idealmente en

$$\sum_{\vec{R}_i} z_i \text{LDOS}(\vec{R}_i, \epsilon_{\text{vH}}^{c,v}) = l_z/3. \quad (4.11)$$

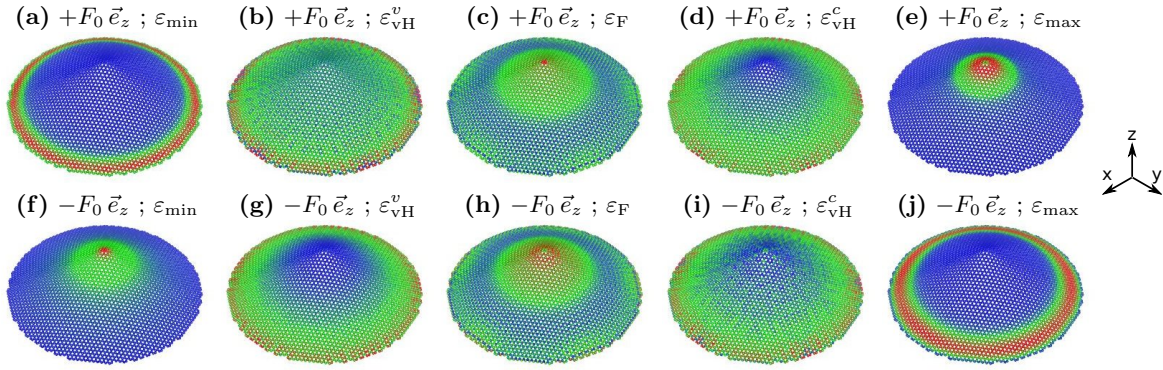


Figura 4.14: LDOS de nanocono con 1 pentágono apical y 5005 átomos, en presencia de campos en la dirección \vec{e}_z . Parámetros $n_p = 1$, $N_C = 5005$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(el_z)$ [cf. figura 3.8 en ausencia de campo].

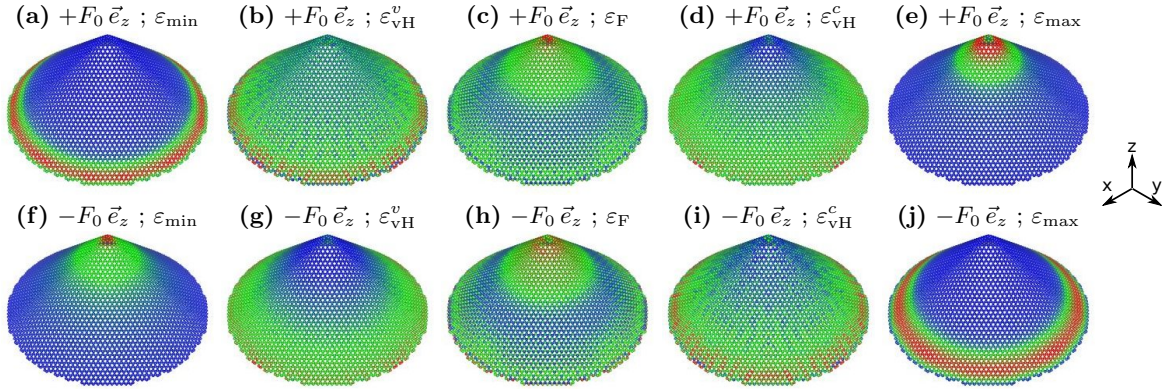


Figura 4.15: LDOS de nanocono con 2 pentágonos apicales y 5002 átomos, en presencia de campos en la dirección \vec{e}_z . Parámetros $n_p = 2$, $N_C = 5002$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(el_z)$ [cf. figura 3.9 en ausencia de campo].

Las LDOS de los sistemas estudiados para las energías en que DOS alcanza sus máximos tienen una apariencia que respeta (4.11), las sutiles diferencias que tienen entre si son coherentes con el requerimiento de ortogonalidad entre distintos estados, lo cual se puede lograr de manera suficiente con que el traslape entre las distribuciones $\text{LDOS}(\vec{R}, \varepsilon_{vH}^v)$ y $\text{LDOS}(\vec{R}, \varepsilon_{vH}^c)$ sea mínimo con respecto a las distribuciones mostradas para ε_F y del extremo del espectro ε_{\min} , ε_{\max} .

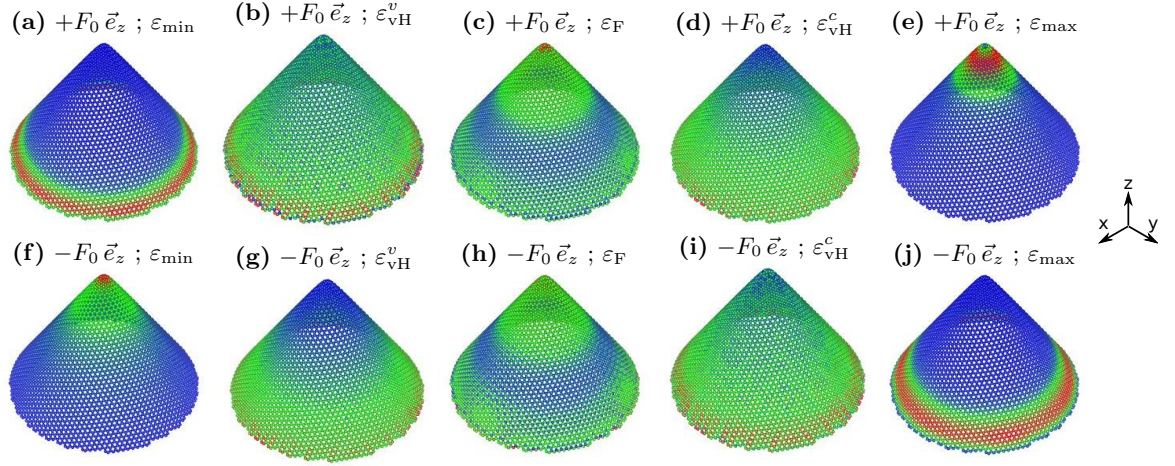


Figura 4.16: LDOS de nanocono con 3 pentágonos apicales y 5011 átomos, en presencia de campos en la dirección \vec{e}_z . Parámetros $n_p = 3$, $N_C = 5011$, $s = 0.13$, $\Gamma = |t|/50$, $F_0 = |t|/(e l_z)$ [cf. figura 3.10 en ausencia de campo].

4.4. Coeficiente de absorción electromagnética

Las predicciones que se presentan a continuación corresponden al coeficiente de absorción de radiación electromagnética de nanodiscos y nanoconos de carbono con poco más de 5000 átomos, en presencia de campo eléctrico externo y con radiación linealmente polarizada^{XI}.

Restringiéndose a las 3 direcciones cartesianas $(\mu, \nu) = \{X, Y, Z\}$, habrán 9 posibilidades para $\alpha_\mu(\hbar\omega, F_\nu)$ en nanoconos^{XII}, aunque varias combinaciones diferentes tendrán resultados similares.

En las secciones 4.2 y 4.3 se mostró el efecto del campo en la distribución espacial de estados, implicándose que la posición media de estos ya no coincide con el centro de gravedad del cono, sino que está desplazada en la dirección del campo^{XIII}. Es decir, los estados tendrán polarización eléctrica la cual estará orientada en forma paralela o antiparalela al campo externo^{XIV}.

Es posible encontrar reglas de selección que involucren la polarización de los estados (inducida por el campo en la dirección ν) y la polarización de la radiación electromagnética (en dirección μ) y además establecer que condiciones deben cumplirse para que aparezca un peak

^{XI}El tratamiento matemático es el mismo del caso sin campo, utilizando la expresión (3.9)

^{XII}Para nanodiscos solo habrán 4 combinaciones, ya que en nuestro modelo el grado de libertad perpendicular a su plano está congelado.

^{XIII}Aproximadamente se puede decir que $\langle \Psi^k | \hat{R} | \Psi^k \rangle = r_k \vec{e}_\nu$, donde $\vec{F} = F \vec{e}_\nu$ y $-l_{\vec{F}} < r_k < +l_{\vec{F}}$ con $l_{\vec{F}}$ definido en 4.1.

^{XIV}Debido a la irregularidad del borde, se pueden dar estados con una pequeña polarización en otras direcciones, aunque su magnitud es despreciable para conos y discos de gran tamaño en que la cantidad de átomos en el borde es mucho menor que el total. Otra posibilidad es combinar estados dentro de un subespacio de valores propios repetidos, de tal forma que tengan polarización.

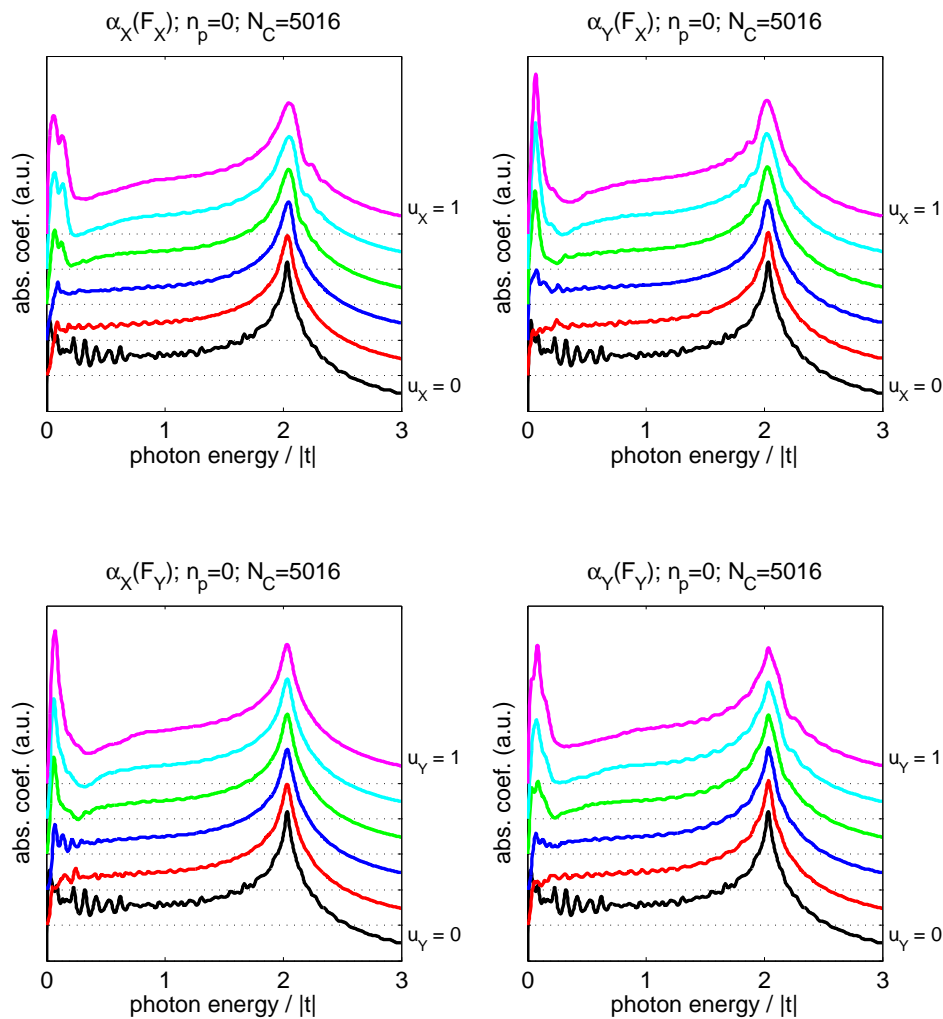


Figura 4.17: Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanodisco con 5016 átomos. El eje x coincide con una dirección zigzag, mientras que el eje y coincide con una dirección armchair. La máxima intensidad los campos es $|t|/(e l_{x,y}) \approx 0.018\text{V}/\text{Å}$. La intensidad de los campos F_μ se da en términos de la ecuación (2.79), para $0 \leq u_\mu \leq +1$. Los parámetros l_x y l_y vienen dados en la tabla 2.4 y se asume $|t| = 2.25\text{eV}$.

o un valle de absorción. Para ello, se ha de prestar atención a que la probabilidad de la transición $i \rightarrow j$ entre dos estados Ψ^i y Ψ^j depende de la amplitud del elemento de matriz de la coordenada paralela a la polarización de la onda electromagnética, a través de^{xv} $|\langle \Psi^i | \mu | \Psi^j \rangle|^2$.

4.4.1. Suavización del espectro en el rango $\hbar\omega < |t|$

Una característica común a todos los espectros, tanto de discos [cf. figura 4.17] como de nanoconos [cf. figuras 4.18, 4.19, 4.20] es que se tornan más suaves en la medida que aumenta la intensidad del campo (En todos los espectros de absorción se muestra en color negro el caso $F = 0$, mientras que el caso $|F_\nu| = |t|/(l_\nu e)$ se muestra en color magenta). Los numerosos peaks tienen su origen en transiciones que involucran al nivel de Fermi y a estados cercanos en energía (dichos estados son afectados por las irregularidades del borde, ya que para $F = 0$ concentran toda su amplitud en las terminaciones zigzag), los cuales se distribuyen de forma inhomogénea en X e Y , afectando muy desigualmente los brackets $\langle \Psi_F | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle$ y $\langle \Psi_F | \hat{\mu} | \Psi_{j'} \rangle$ para distintas realizaciones espaciales de $|\Psi_j\rangle$ y $|\Psi_{j'}\rangle$, aun cuando sus energías propias sean cercanas entre si.

En forma más concisa, mientras haya un peak en $\text{DOS}(\varepsilon = \varepsilon_F)_{F_\nu}$, habrán oscilaciones en el espectro de transiciones. Lo anterior le da sentido a que en las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, el peak en el nivel de Fermi desaparezca para un campo cuya magnitud es del orden de $0.5|t|/(l_\nu e)$, y que al mismo tiempo los espectros de absorción sean suaves para un campo de igual magnitud [$|u_\nu| \gtrsim 0.5$ en las figuras 4.17 – 4.20].

4.4.2. Pérdida de la agudeza en el peak principal

Otro efecto del aumento del campo externo, que es común en todos los espectros $\alpha_\mu(\hbar\omega, F_\nu)$, es la pérdida de agudeza del peak de máxima absorción, para las transiciones que involucran a estados en torno a las energías $\varepsilon_{\text{vH}}^{v,c}$. En ausencia de campos los máximos en la DOS son al mismo tiempo singularidades en la derivada de la DOS [i.e. $d\text{DOS}(\varepsilon_{\text{vH}}^{v,c})/d\varepsilon \rightarrow \pm\infty$] y originan una densidad de estados conjunta $\text{JDOS}(\varepsilon_{\text{vH}}^c - \varepsilon_{\text{vH}}^v)$ que es muy aguda [cuya derivada en $\varepsilon = (\varepsilon_{\text{vH}}^c - \varepsilon_{\text{vH}}^v)$ también diverge]. En cambio, en presencia de un campo externo la singularidad en la derivada de la DOS ya no existe, aunque los máximos locales persisten cerca de $\varepsilon_{\text{vH}}^{v,c}$; como consecuencia, desaparece la agudeza de la JDOS cerca de la energía $\varepsilon = (\varepsilon_{\text{vH}}^c - \varepsilon_{\text{vH}}^v)$, pero seguirá ocurriendo un máximo local en sus inmediaciones. Debido a que, salvo algunas constantes multiplicativas, el coeficiente de absorción se obtiene modulando la JDOS con los elementos de matriz de la posición, se espera que $\alpha_\mu(\hbar\omega, F_\nu)$ herede los máximos y las singu-

^{xv} Además de depender de la densidad conjunta de estados, también depende de los elementos de matriz de la componente del momentum que es paralela a la polarización electromagnética, p_μ . En nuestro caso, se utilizó la expresión (3.11) para hacerlo en términos de la posición.

laridades de la JDOS (cuando ocurren), suponiendo que los elementos de matriz de la posición sean suaves.

4.4.3. Peak en la región infrarroja

Es relevante que en presencia de campo eléctrico aparezcan nuevas resonancias en el espectro de absorción, en la región de bajas energías ($\varepsilon_{\text{peak}} \sim 0.1|t|$). Para conos en presencia de campos y polarización laterales $(\mu, \nu) = \{X, Y\}$ aparece un solo peak [en el caso de discos aparecen varios, cf. figura 4.22], mientras que para polarizaciones (de la onda electromagnética) u orientaciones del campo (estático externo) a lo largo del eje Z , se superponen varios peaks [cf. detalle del espectro de conos en las figuras 4.23–4.25]. Se puede estar seguro que su origen no tiene relación con singularidades en la JDOS ya que en el rango de energías mencionados no se espera ningún peak^{xvi}. En realidad^{xvii} es la parte espacial de la función de onda de los estados involucrados lo que origina los peaks de baja energía, tanto en el caso plano [cf. figura 4.22] como en los casos tridimensionales [cf. figura 4.23, 4.24, 4.25].

Una forma de entender la aparición de los peaks de absorción infrarroja y de estimar gruesamente en que energías están centrados, es suponer la condición en que se maximiza el valor (absoluto) del elemento de matriz asociado a dichas transiciones. Para ser más concretos, en la evaluación del elemento $\langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_j \rangle$ involucrado en la transición $i \rightarrow j$ (donde $\varepsilon_i \leq \varepsilon_F \leq \varepsilon_j$) se revisarán por separado las posibilidades: (\mathcal{S}) que los estados tengan simetría de paridad y (\mathcal{N}) que no tengan simetría.

\mathcal{S} : En caso que las funciones involucradas tuvieran entre sus elementos de simetría a un plano especular en $x = 0$, la única posibilidad sería que Ψ_i y Ψ_j tengan distinta paridad^{xviii} bajo la acción de \mathbb{P}_X . Debido a que las posiciones diametralmente opuestas (a lo largo de la dirección del campo, en $x_{\text{mín}}$ y $x_{\text{máx}}$) ponderan más en el elemento de matriz $\langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_j \rangle$, ambos estados consistirían de dos lóbulos con $\Psi(\vec{R}) \neq 0$ y separados lo más posible a lo largo de la dirección en que está polarizada la radiación. Necesariamente el valor medio de la coordenada x de ambos estados sería igual a cero^{xix}.

\mathcal{N} : En caso que las funciones Ψ_i y Ψ_j no tengan simetría de reflexión en el plano $x = 0$, la maximización de $\langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_j \rangle$ se lograría con que los estados tuvieran un solo lóbulo con $\Psi(\vec{R}) \neq 0$ y que ambos ocurran en el mismo lugar lo más alejado del centro de

^{xvi}Por inspección de las figuras 4.2–4.5, la DOS es aproximadamente cuadrática en un rango amplio en torno a ε_F y además se intuye que además la JDOS será creciente y sin singularidades para energías menores a $2|t|$.

^{xvii}A diferencia de los picos de Van Hove que se deben a singularidades en la JDOS.

^{xviii}Las opciones son ± 1 .

^{xix}El efecto del operador de paridad \mathbb{P}_Z , es cambiar el signo de la coordenada z de un estado de la posición, e.g. $\langle x, y, z | \mathbb{P}_Z | \Psi \rangle = \langle x, y, -z | \Psi \rangle$. Teniendo paridad definida, i.e. $\mathbb{P}_X | \Psi \rangle = \pm | \Psi \rangle$, se implica que $\langle \Psi | \hat{x} | \Psi \rangle = 0$, ya que el integrando es impar.

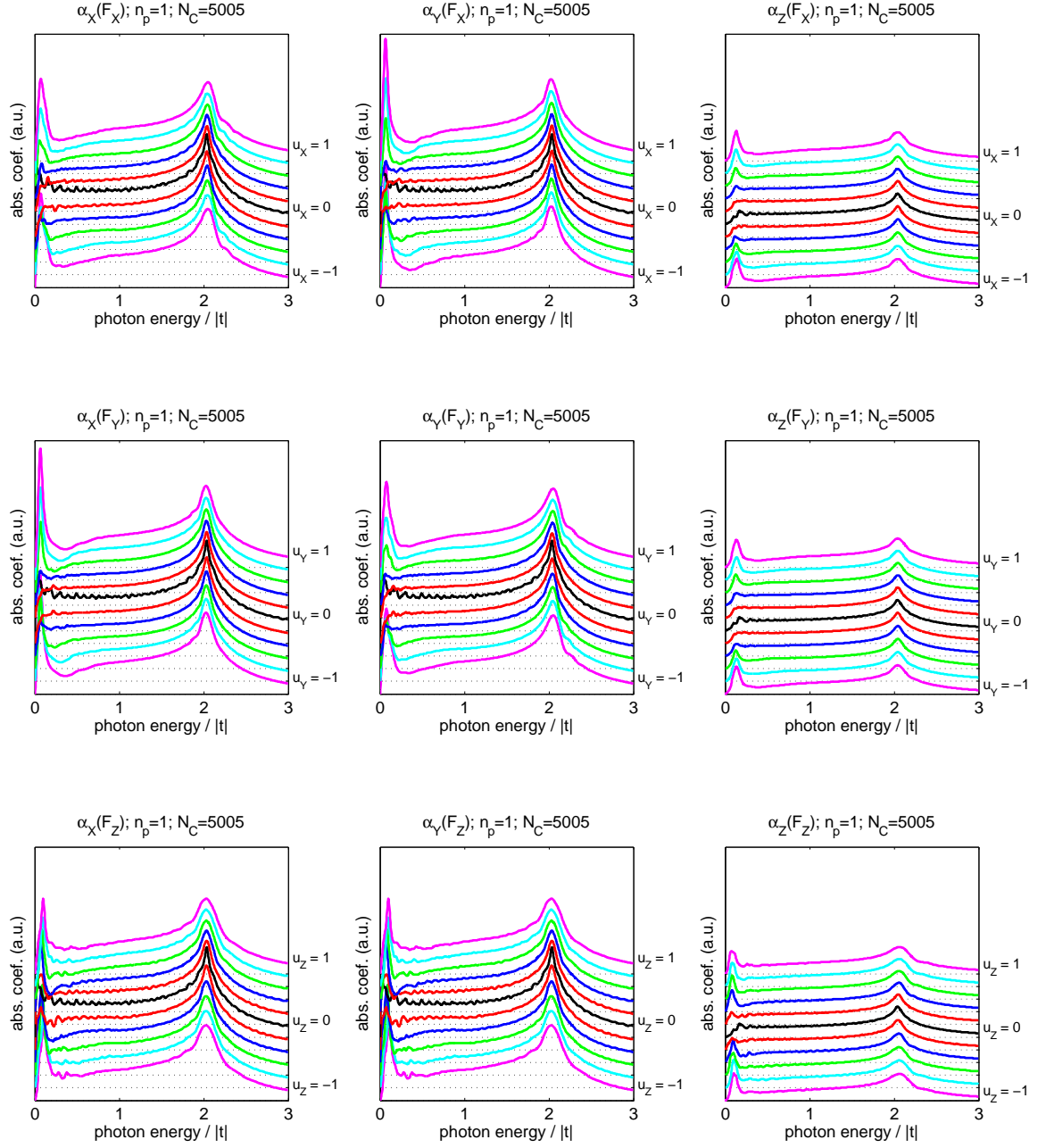


Figura 4.18: Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F\vec{e}_\nu)$, para un nanocilindro con un pentágono apical y con 5005 átomos. La parte positiva del eje x coincide con una dirección zigzag, mientras que la negativa coincide con una dirección armchair. Las máximas intensidades son $|t|/(el_{x,y}) \approx 0.019\text{V}/\text{\AA}$ para $F_{\{x,y\}}$ y $|t|/(el_z) \approx 0.056\text{V}/\text{\AA}$ para F_z . La intensidad de los campos F_μ se da en términos de la ecuación (2.79), para $-1 \leq u_\mu \leq +1$. Los parámetros l_x , l_y y l_z vienen dados en la tabla 2.4 y se asume $|t| = 2.25\text{eV}$.

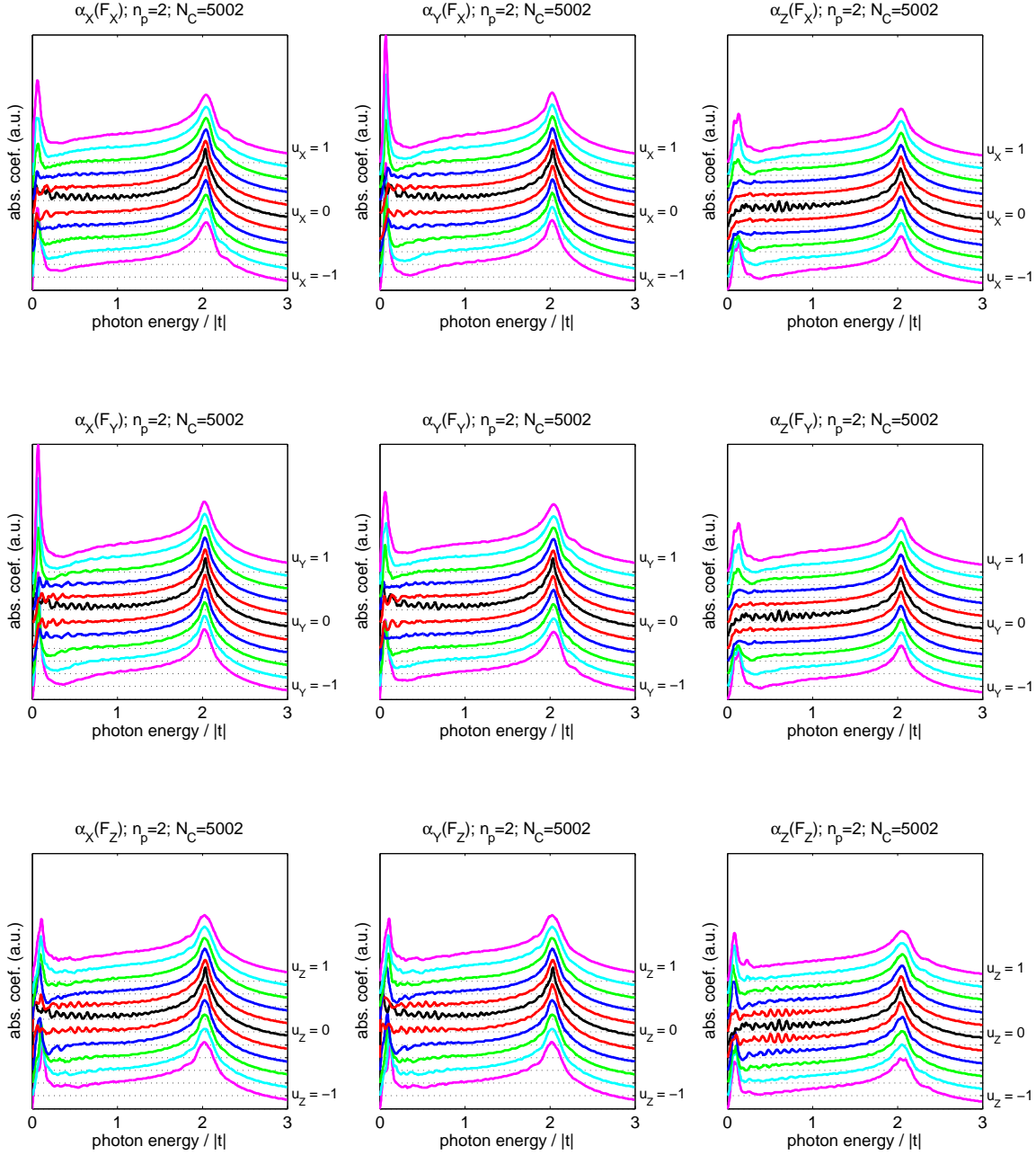


Figura 4.19: Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F \vec{e}_\nu)$, para un nanocono con dos pentágonos apicales y con 5002 átomos. Tanto el eje x como el y coinciden con direcciones zigzag. Las máximas intensidades son $|t|/(el_{x,y}) \approx 0.021\text{V}/\text{Å}$ para $F_{\{x,y\}}$ y $|t|/(el_z) \approx 0.039\text{V}/\text{Å}$ para F_z . La intensidad de los campos F_μ se da en términos de la ecuación (2.79), para $-1 \leq u_\mu \leq +1$. Los parámetros l_z , l_x y l_y vienen dados en la tabla 2.4 y se asume $|t| = 2.25\text{eV}$.

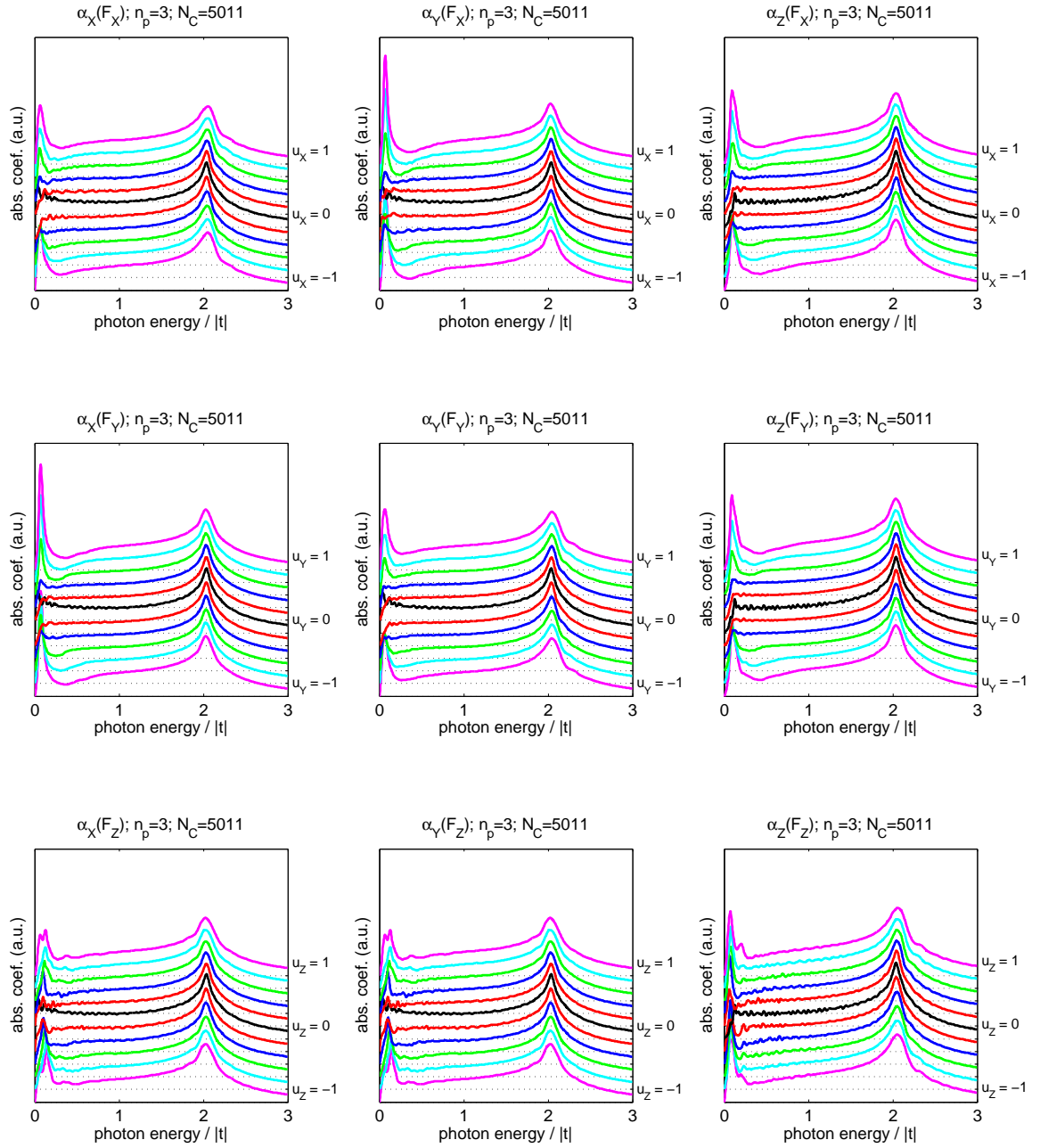


Figura 4.20: Espectros de absorción $\alpha_\mu(\hbar\omega, F\vec{e}_\nu)$, para un nanocilindro con tres pentágonos apicales y con 5011 átomos. La parte positiva del eje x coincide con una dirección zigzag (el eje y no coincide con ninguna de las direcciones zigzag o armchair). Las máximas intensidades son $|t|/(el_{x,y}) \approx 0.025\text{V}/\text{Å}$ para $F_{\{x,y\}}$ y $|t|/(el_z) \approx 0.030\text{V}/\text{Å}$ para F_z . La intensidad de los campos F_μ se da en términos de la ecuación (2.79), para $-1 \leq u_\mu \leq +1$. Los parámetros l_z , l_x y l_y vienen dados en la tabla 2.4 y se asume $|t| = 2.25\text{eV}$.

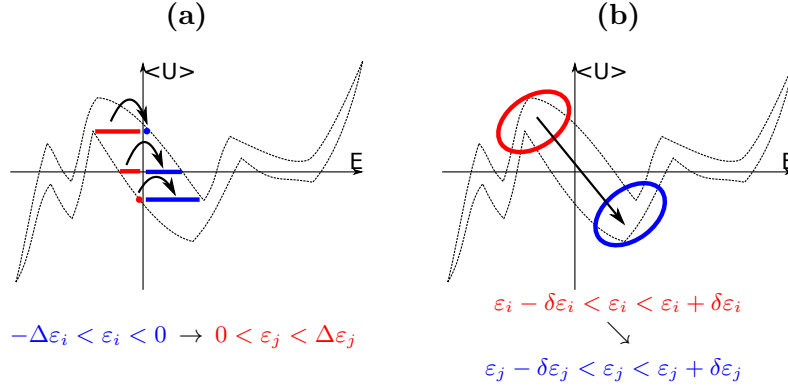


Figura 4.21: Se muestra de forma pictórica la envolvente de la dispersión de puntos de la figura 4.6, la cual representa la relación entre la energía electrostática $\langle \Psi_k | U_{\text{ext}} | \Psi_k \rangle$ y la energía total ϵ_k para cada uno de los estados electrónicos Ψ_k . (a) Dependiendo del valor en común $\langle \Psi_i | U_{\text{ext}} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_j | \mu | \Psi_j \rangle$ para los estados iniciales y finales, se pueden definir aproximadamente los anchos $\Delta\epsilon_i$ y $\Delta\epsilon_j$. (b) Las energías en que ocurren los valores extremos de $\langle U_{\text{ext}} \rangle$ son del orden de $-\Delta\epsilon_i$ y $\Delta\epsilon_j$, aunque más alejadas de ϵ_F .

gravedad. En tales circunstancias sería necesario que las posiciones medias de los estados $\langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_i \rangle \approx \langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_j \rangle$ fueran lo más cercanas posible a alguno de los $x_{\text{mín}}$ o $x_{\text{máx}}$.

Lo anterior es extrapolable a todas las coordenadas y se puede resumir en que el elemento de matriz $\langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_j \rangle$, alcanza su máximo valor absoluto cuando involucra estados con la misma posición media. Sin importar que los estados inicial y final tengan paridad definida, la condición necesaria para el peak es que ambos tengan la misma posición media. Cada caso contribuiría de manera diferente, pero al menos ocurren dentro de un rango pequeño. Hay muchas posibilidades diferentes para las combinaciones de valor medio de posición y de diferencia energética entre los estados, por lo que solo se puede hacer una estimación de una cota superior^{xx} para la energía en que ocurrirá el peak de absorción. Suponiendo transiciones entre estados con el mismo valor esperado de posición, donde los estados se reparten de manera uniforme^{xxi}, ocupando el rango $-\Delta\epsilon_i < \epsilon_i < 0$ en la banda de valencia y el rango $0 < \epsilon_j < \Delta\epsilon_j$ en la banda de conducción, la energía de la transición que más veces se repite sería

$$\frac{1}{\Delta\epsilon_i \Delta\epsilon_j} \int_{-\Delta\epsilon_i}^0 \int_0^{\Delta\epsilon_j} (\epsilon_j - \epsilon_i) d\epsilon_j d\epsilon_i = \frac{\Delta\epsilon_i + \Delta\epsilon_j}{2}, \quad (4.12)$$

la cual depende solo del ancho $\Delta\epsilon_i + \Delta\epsilon_j$ [el cual es mostrado pictóricamente en la figura 4.21.(a)]. El ancho de los rangos en que $\langle U_{\text{ext}} \rangle$ es aproximadamente constante se puede estimar como $(\Delta\epsilon_i + \Delta\epsilon_j) \sim |t|/2$ [cf. figura 4.6], con lo cual $\epsilon_{\text{peak}} \lesssim 0.2|t|$.

^{xx}El caso \mathcal{N} es el que m

as contribuye, pero su ancho de energías es más angosto, implicando un menor valor que el estimado para la energía del peak.

^{xxi}La DOS es aproximadamente constante en el rango cercano a ϵ_F cuando el campo es alto [cf. figura 4.2–4.5].

Los peaks en el espectro de absorción para los casos con campo paralelo al eje de los conos se pueden explicar de manera similar a como se hizo cuando la polarización de la onda era perpendicular al eje del cono, con la salvedad que los estados ya no pueden clasificarse con paridad definida (la geometría de la estructura no lo permite, aunque se pueden suponer que el plano $z = l_z/3$ juega un rol análogo al de plano especular y solo habría que prestar atención a la posición en que ocurren los máximos de amplitud de LDOS). En el caso de los estados en que el valor medio de la coordenada axial fuera igual a $l_z/3$ (el caso análogo a \mathcal{S}) [cf. figura 4.7], el ancho del rango es aproximadamente $\sim 0.1|t|$, mientras que para los valores extremos de $\langle \Psi | U_{\text{ext}} | \Psi \rangle$ (los casos análogos a \mathcal{N}) solo es posible encontrar un intervalo que incluya energías tanto por abajo, como por encima de ε_F y cuyo ancho es diferente según el sistema considerado, aunque dentro del orden de magnitud de las energías en que ocurren los peaks de absorción. En general los rangos de energías, en que $\langle \Psi_k | U_{\text{ext}} | \Psi_k \rangle$ es constante, no son del mismo ancho [cf. figura 4.7] lo cual en definitiva podría producir más de un peak.

4.4.4. Disminución de la absorción para $\hbar\omega > \varepsilon_{\text{peak}}$

Los valles en los espectros de absorción, son comunes en todos los espectros, ocurriendo a energías mayores que la de los peaks y dentro de un amplio intervalo, de ancho $\sim |t|$ comparable al tamaño del término de energía potencial [cf. figuras 4.17–4.20]. Su explicación se puede hacer en términos similares a los utilizados para explicar los peaks, pero buscando la condición en que se encuentra el menor valor posible para $|\langle \Psi^i | \mu | \Psi^j \rangle|^2$. En caso que las funciones tengan simetría de paridad en la coordenada del campo (\mathcal{S}) se requiere que tengan la misma (ambos sean pares o impares, con lo cual se anularía el elemento), en caso de no tener simetría (\mathcal{N}) se requiere que tengan sus respectivas posiciones medias en lugares lo más opuestos posible, de forma que la amplitud de un estado sea pequeña en el lugar que el otro estado alcanza su máximo.

El caso sin simetría de paridad es el más importante ya que en la medida que se trata de energía alejadas de ε_F los estados son más asimétricos [cf. figuras 4.9–4.13.(b,d) en que la LDOS se torna más asimétrica, implicando la asimetría de los estados]. De todas formas, no importa demasiado si son totalmente opuestas las posiciones medias para que el elemento de matriz $\langle \Psi_i | \mu | \Psi_j \rangle$ sea pequeño, resultando en un mayor rango de energías para transiciones con baja amplitud (a diferencia de la condición de máximos de amplitud coincidentes, la cual se dá con menos frecuencia y en rangos más pequeños). En forma pictórica la figura 4.21.(b) ilustra la idea de una transición entre estados con posición media opuesta y cuya diferencia de energía es mayor que la involucrada en el caso de los peaks de absorción; comparando con la figura 1.6, se puede estimar un valle de absorción de ancho $|t|$ centrado en $|t|$.

4.4.5. Absorción de radiación polarizada perpendicularmente al campo

Una última característica de los peaks de baja energía es que su intensidad es mayor cuando la polarización es perpendicular al campo externo, es decir:

$$\alpha_X(\varepsilon_{\text{peak}}^{XX}, F_X) < \alpha_X(\varepsilon_{\text{peak}}^{XY}, F_Y) \quad (4.13)$$

$$\alpha_Y(\varepsilon_{\text{peak}}^{YY}, F_Y) < \alpha_Y(\varepsilon_{\text{peak}}^{YX}, F_X) \quad (4.14)$$

Fuera de las consideraciones (hechas para explicar los peaks y los valles) acerca de la forma en que se distribuyen los estados a lo largo de la dirección en que es aplicado el campo; está la observación que la LDOS se torna muy alta cerca de los borde en que $\varphi \approx 0$ [cf. figuras 4.9.(c) con $\nu = X$ y 4.10.(c) con $\nu = Y$, para dos orientaciones posibles del campo]. Debido a que tales estados de borde son diametralmente opuestos y están distribuidos perpendicularmente al campo, van a ponderar un gran valor para los elementos de matriz $\langle \Psi_i | \mu | \Psi_j \rangle$, precisamente cuando la polarización \vec{e}_μ sea perpendicular a la dirección del campo (\vec{e}_ν). A diferencia de los estados que si están alineados con el campo y formando lóbulos con LDOS=DOS, la amplitud de los estados de borde está más concentrada y más alejada del centro de la estructura, así que el elemento de matriz involucrado en transiciones con polarización perpendicular al campo en general ponderará un valor mayor que el involucrado con las transiciones debidas a polarización alineada con el campo.

4.4.6. Características globales

Se puede decir que en presencia de campo eléctrico el espectro de absorción mostrará cambios comenzando por la zona de bajas energías y que muchas de las características globales encontradas en ausencia de campo, se repiten al aplicar un campo externo, entre ellas que el valor medio del coeficiente de absorción para polarizaciones normales al eje del cono sea mayor que para polarizaciones paralelas al eje cuando los conos tienen 1 o 2 disclinaciones, mientras que con 3 se tornan casi de la misma magnitud. También se repite que el coeficiente de absorción disminuye rápidamente para energías mayores que $4|t|$, lo cual oculta la forma en que el campo afecta a los estados del extremo del espectro de energías, aunque se puede esperar que al tratarse de transiciones entre estados con posiciones medias alejadas ponderen menos en el coeficiente de transición, acelerando aún más su tasa de decaimiento.

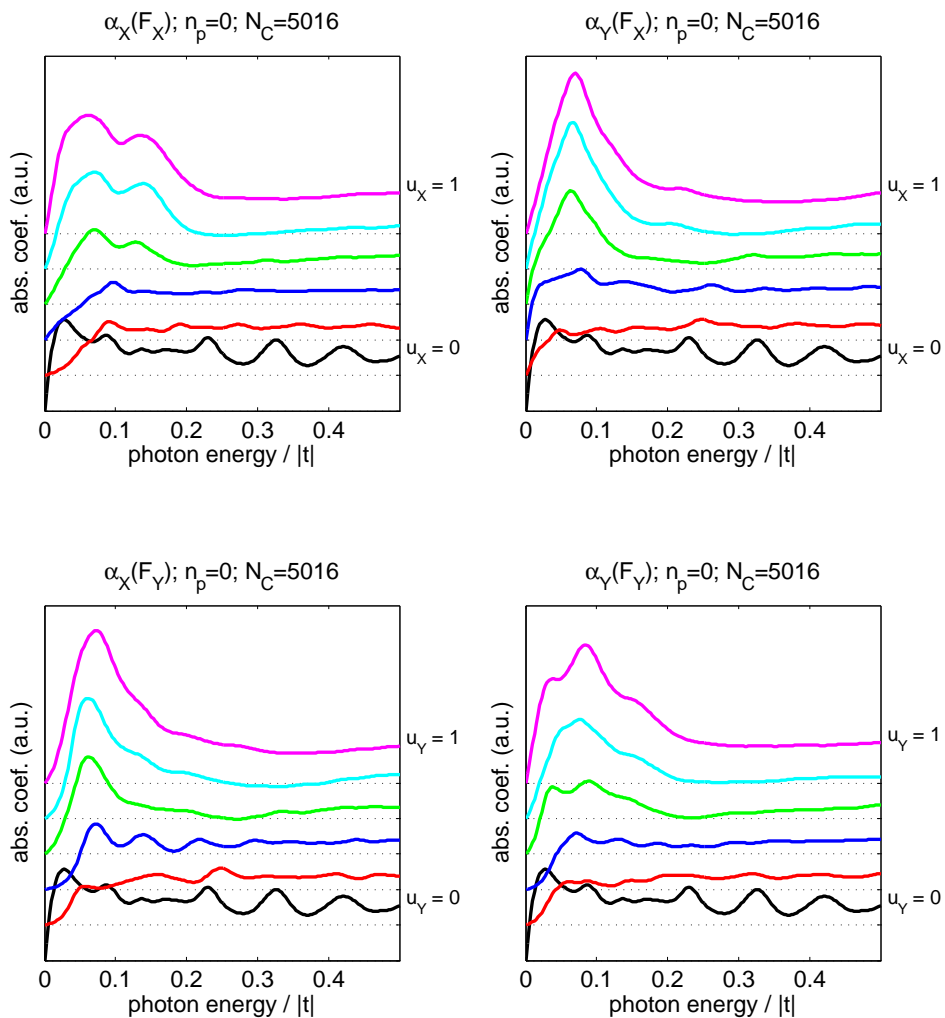


Figura 4.22: Detalle del rango infrarrojo del espectro, para la figura 4.17.

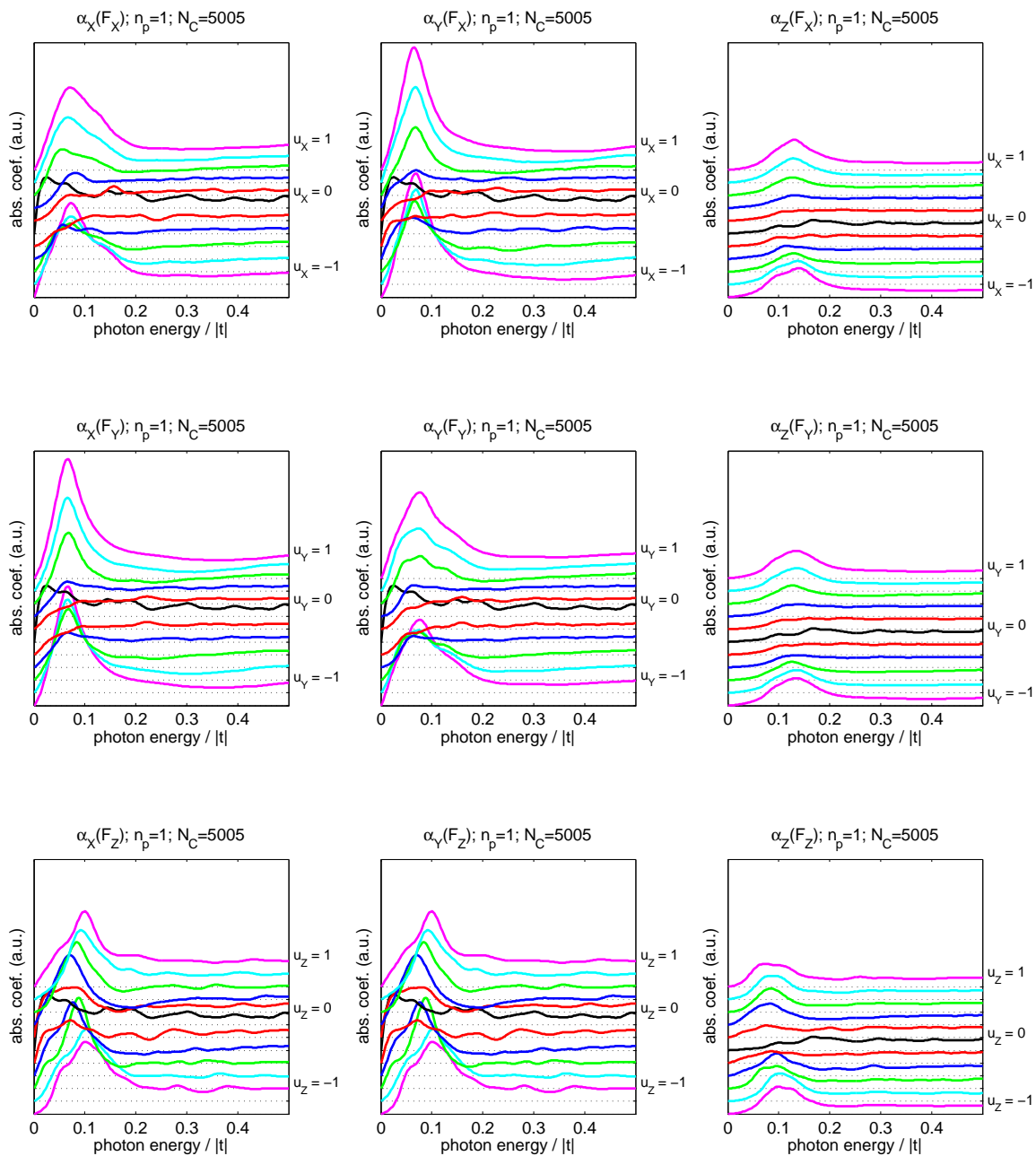


Figura 4.23: Detalle del rango infrarrojo del espectro de absorción, para la figura 4.18.

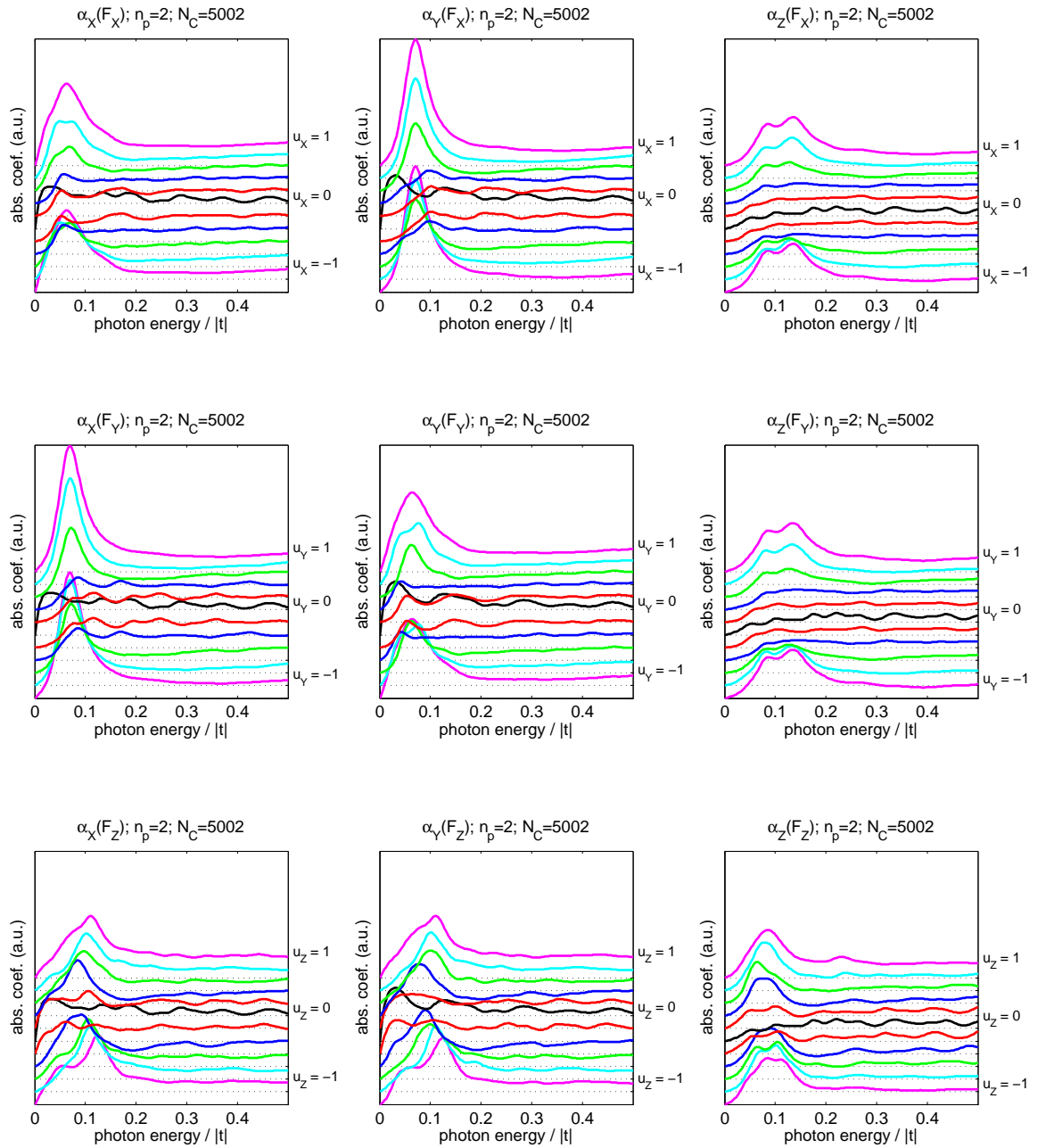


Figura 4.24: Detalle del rango infrarrojo del espectro de absorción, para la figura 4.19.

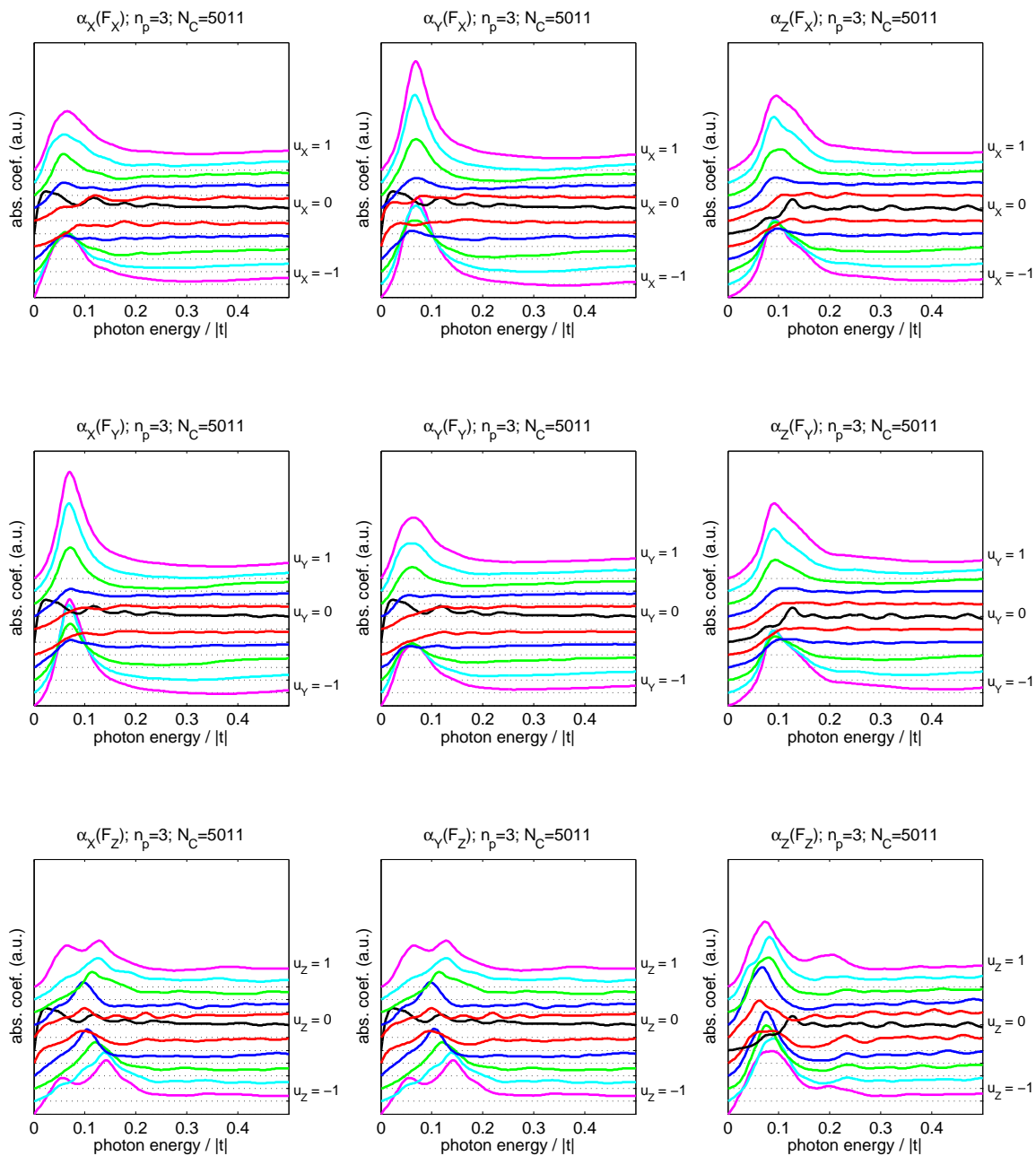


Figura 4.25: Detalle del rango infrarrojo del espectro de absorción, para la figura 4.20.

4.5. Redistribución de la carga eléctrica

La formulación matemática para encontrar la carga neta por sitio es la misma que se utilizó en el caso sin campo eléctrico [en la cual era preciso encontrar el número neto de electrones $n_e(\vec{R}_i)_{0^\circ\text{K}}$, sumando las amplitudes de todos los estados con energía menor o igual a ε_{F}], donde la carga total de un sitio $Q = e[1 - n_e]$, equivale a la diferencia entre la carga del ion ($\text{C}_{1s^2 2s^2 2p^3}^+$) y la carga neta de los electrones π ligados a él [cf. sección 3.1.4].

4.5.1. Diferencia entre considerar o no a la integral de traslape

Aun cuando fue demostrado que en ausencia de campo eléctrico, la carga eléctrica por sitio iba a ser la misma tanto en los modelos con $s = 0$ como con $s \neq 0$ [cf. sección 3.5.7], no se puede esperar lo mismo cuando el sistema esté afectado por un campo externo; ya que tal independencia tiene su origen en que el autovector \vec{c} de la matriz de vecindades^{xxii} satisface simultáneamente los dos problemas de valores propios mostrados en 3.57.

Debemos mencionar que un campo eléctrico externo, incorpora en el Hamiltoniano un término dependiente de las coordenadas espaciales $\nu = \{x, y, z\}$ y que los correspondientes operadores $\hat{\nu}$ no conmutan con el operador de vecindades $\Delta^{(1)}$; por lo que no existe un vector propio común. El impedimento anterior tendrá como consecuencia que la solución al problema (4.15) con $s = 0$, no servirá para encontrar la solución del problema (4.16) con $s \neq 0$, como valor de la energía atómica.

Por simplicidad se va a mostrar el problema de un campo externo sobre un nanocono o un nanodisco tomando $\varepsilon_{2p} = 0^{\text{xxiii}}$. Al no considerar traslape entre orbitales vecinos, i.e. $s = 0$ la representación del problema de valores propios sería

$$\left[t\Delta^{(1)} + eF_\nu R_\nu^0 \right] \vec{C}^0 = \varepsilon^0 \vec{C}^0, \quad (4.15)$$

mientras que al considerar el traslape, i.e. $s \neq 0$, se tendría

$$\left[\left(t\Delta^{(1)} + eF_\nu R_\nu^0 \right) + s \frac{eF_\nu}{2} (R_\nu^0 \Delta^{(1)} + \Delta^{(1)} R_\nu^0) + s^2 \frac{\Delta^{(1)2}}{4} \right] \vec{C}^s = \varepsilon^s (\Delta^0 + s\Delta^1) \vec{C}^s. \quad (4.16)$$

Si el problema (4.16) tuviera solo términos lineales, en lugar de términos de segundo orden en $\Delta^{(1)}$ y $\hat{\nu}$, sería posible encontrar una solución basada en (4.15). Si se incorporara \vec{C}^0 en (4.16) y se utilizaran sus propiedades algebraicas [definidas por (4.15)] aparecerían nuevos términos de orden superior, que complicarían el problema. Aun cuando se puede intentar

^{xxii} $\Delta^{(1)} \vec{c} = \lambda \vec{c}$.

^{xxiii} En el problema con $s = 0$, el resultado final solo incluía una constante aditiva en el espectro de energías. Sin embargo, al considerar $s \neq 0$ el nuevo espectro se encuentra utilizando (3.19). En caso de incorporar el campo, se debe esperar un cambio no trivial debido al valor de ε_{2p} .

una solución perturbativa, en términos de (4.15), se optará por resolver directamente (4.16); pero se tendrá en cuenta que la carga eléctrica predicha dependerá del valor utilizado para la integral de traslape.

Sin importar el método utilizado, se debe respetar la conservación de la carga. Dado que el sistema completo es eléctricamente neutro, los errores numéricos del algoritmo utilizado, darán para la suma de la carga de todos los sitios daré un resultado levemente distinto a cero. Se define el error acumulado del método como

$$\epsilon_Q = \left| \sum_1^{N_C} Q(\vec{R}_i) \right|. \quad (4.17)$$

En los casos estudiados, discos y cono con más de 5000 átomos, el error fue del orden de $\epsilon_Q \sim 10^{-4}e$, lo cual establece la cota superior del error absoluto para la carga por sitio (dentro de los modelos utilizados).

4.5.2. Limitaciones del modelo de electrones independientes

Conviene aclarar que el campo externo \vec{F} es homogéneo y no tiene divergencia,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = 0 \quad (4.18)$$

y será la misma distribución de cargas $Q(\vec{R})$ en la estructura la que producirá un campo \vec{F}_Q cuya divergencia se iguale a la densidad de carga. En términos integrales, ella habrá de satisfacer la Ley de Gauss en torno al ápice o en torno a la base del cono u otro contorno que encierre carga, i.e.

$$\oiint_{\partial\mathcal{V}} \vec{F}_Q \cdot d\vec{S} = \sum_{\vec{R} \in \mathcal{V}} Q(\vec{R})/\epsilon_0. \quad (4.19)$$

El modelo utilizado, de electrones no interactuantes, no incluye los efectos debidos al campo producido por la configuración de cargas actuando sobre si misma, y se debe reconocer que en tales condiciones los valores de carga mostrados en las tablas 3.5 y 4.2 son mayores (en valor absoluto) que los que se obtendrían si se resolviera formalmente el problema de muchos cuerpos^{XXIV}.

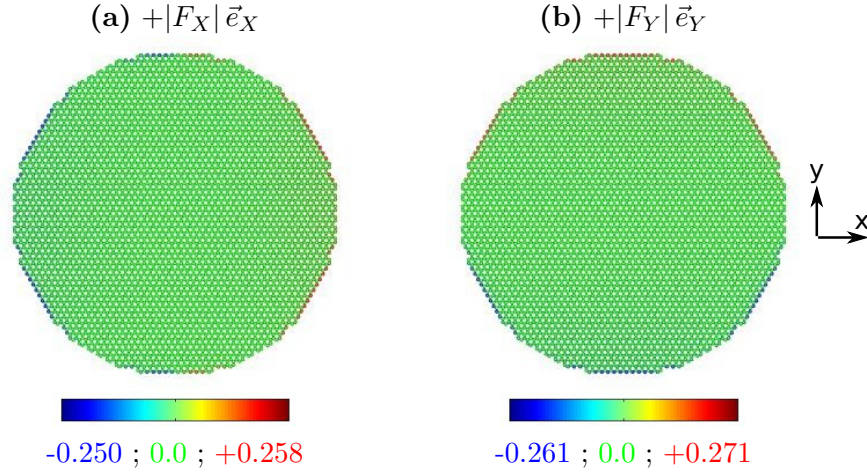


Figura 4.26: Distribución espacial de la carga eléctrica en un nanodisco de carbono (con 5016 átomos), en presencia de campo eléctrico externo a lo largo (a) de una dirección zigzag $F_X = |t|/(l_x e)$ o (b) una dirección armchair $F_Y = |t|/(l_y e)$. El interior de la estructura es homogéneamente neutro y solo en los borde de tipo zig-zag hay desviaciones de la neutralidad, de acuerdo con el sentido del campo.

4.5.3. Carga en nanodiscos

Se consideran campos paralelos a su superficie, siendo el principal resultado que el disco ya no es homogéneamente neutro, como lo era en ausencia de campos eléctricos externos [cf. sección 3.5].

La figura 4.26 muestra la distribución de carga eléctrica para dos direcciones distintas del campo, elegidas paralelas a sus direcciones cristalográficas principales: zigzag y armchair. En forma global, el exceso de carga positiva ocurre en dirección del campo externo, mientras que el exceso de carga negativa ocurre en contra de ella. La distribución de carga resultante es levemente antisimétrica a lo largo de la dirección en que es aplicado el campo, y aproximadamente se puede establecer la relación

$$Q(\vec{R}_\perp + \vec{R}_\parallel) = -Q(\vec{R}_\perp - \vec{R}_\parallel), \quad (4.20)$$

donde

$$\vec{R}_\parallel = \left(\frac{\vec{F} \cdot \vec{R}}{|\vec{F}|} \right) \vec{F} \quad (4.21)$$

y

$$\vec{R}_\perp = \vec{R} - \vec{R}_\parallel. \quad (4.22)$$

^{xxiv}El procedimiento para hacer la corrección requiere considerar la interacción de un electrón con todos los otros, la cual depende del estado global en que se encuentra el resto del sistema y toma en cuenta explícitamente la antisimetría de la función de onda. Incluso la versión simplificada del modelo de Hubbard requiere varios parámetros, entre ellos la energía de interacción entre electrones de un mismo átomo, que solo son conocidos aproximadamente.

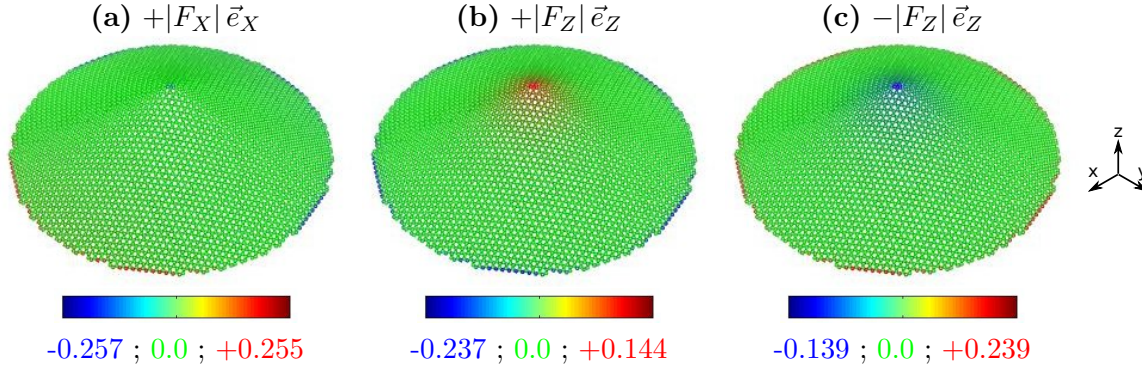


Figura 4.27: Distribución espacial de la carga eléctrica en un nanocono de carbono con 1 pentágono apical y 5005 átomos; en presencia de campo eléctrico (a) lateral, con $F_X = |t|/(l_x e)$ o paralelo al eje, en el sentido (b) base \rightarrow ápice, con $F_Z = |t|/(l_z e)$ o (c) ápice \rightarrow base.

El exceso de carga ocurre solamente en los bordes de tipo zigzag, sin importar la dirección cristalográfica a lo largo de la cual es aplicado el campo externo. Es decir, cuando el campo es paralelo a alguna dirección de tipo zigzag, los bordes diametralmente opuestos son de tipo armchair y en lugar de presentarse un exceso de carga en ellos, resultarán neutros, mientras que los bordes de tipo zigzag adyacentes si alojarán cargas eléctricas [cf. figura 4.26.(a)]; en cambio cuando el campo es paralelo a alguna de las direcciones de tipo armchair, los bordes diametralmente opuestos que son de tipo zigzag, si tendrán carga eléctrica [cf. figura 4.26.(b)].

En vista de la forma en que se distribuye la carga eléctrica, según cual es la dirección cristalográfica en que es aplicado el campo externo, se espera un tensor de susceptibilidad eléctrica levemente anisotrópico. Considerando campos de la misma magnitud, se encuentra que es mayor la desviación de la neutralidad eléctrica cuando el campo es a lo largo de una dirección armchair [nótese que los valores extremos de la carga en el disco, mostrados en la barra de colores de la figura 4.26.(b) son mayores en valor absoluto que los de la figura 4.26.(a)]

El resto de los átomos del nanodisco (i.e. exceptuando los átomos de los bordes zigzag) son prácticamente neutros (tienen una pequeña carga eléctrica de magnitud mucho menor que la de los bordes) en comparación a la carga de los bordes zigzag que es del orden de $\pm(0.2-0.3)e$.

4.5.4. Carga en nanoconos

A diferencia de los casos planos, el vector normal cambia punto a punto, por lo que el efecto neto del campo en la distribución de carga dependerá del valor medio de su proyección sobre la superficie. Hay muchas posibilidades para las orientaciones, pero solo se considerarán los casos de campos normal y paralelo al eje del cono.

En particular, la carga en el ápice del cono cambia de signo dependiendo de si el campo externo es paralelo o antiparalelo al eje, de acuerdo con las consideraciones electrostáticas

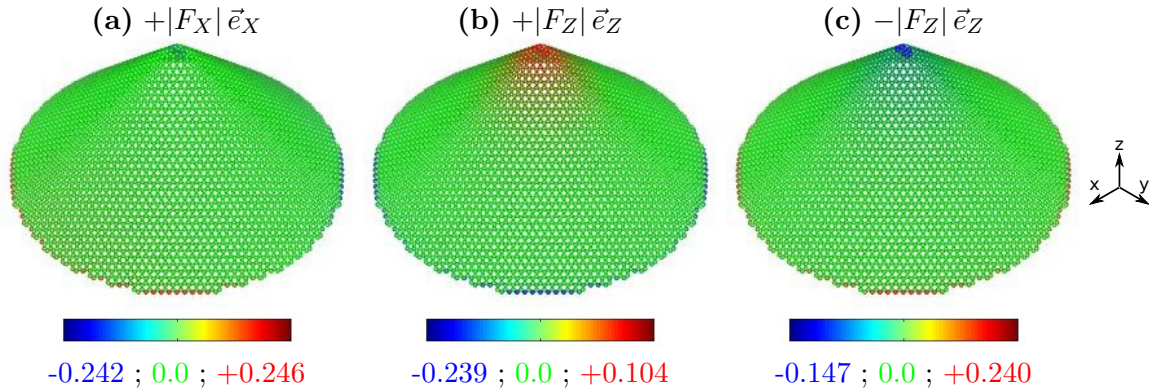


Figura 4.28: Distribución espacial de la carga eléctrica en un nanocono de carbono con 2 pentágonos apicales y 5002 átomos; en presencia de campo eléctrico (a) lateral, con $F_X = |t|/(l_x e)$ o paralelo al eje en el sentido (b) base \rightarrow ápice, con $F_Z = |t|/(l_z e)$ o (c) ápice \rightarrow base.

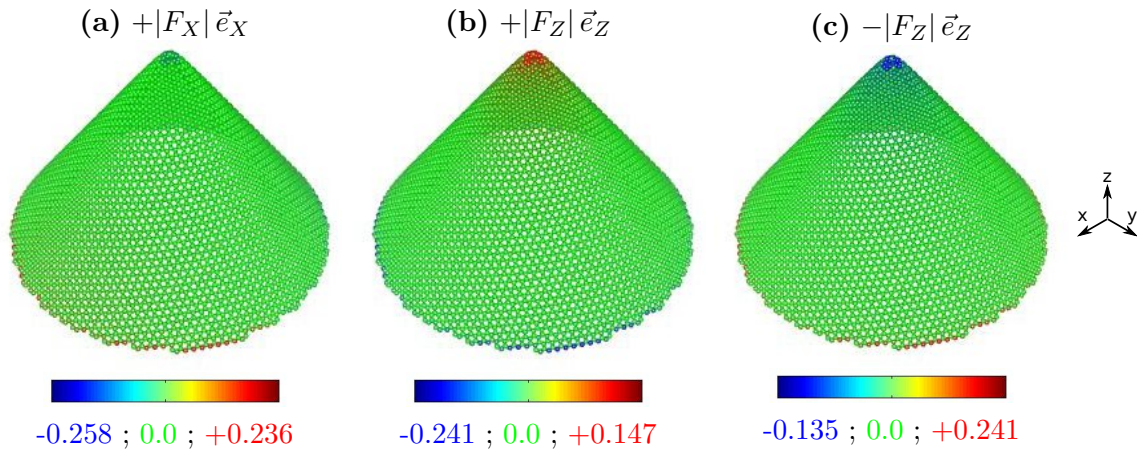


Figura 4.29: Distribución espacial de la carga eléctrica en un nanocono de carbono con $n_p = 3$ pentágonos apicales y $N_C = 5011$ átomos; en presencia de campo eléctrico (a) lateral, con $F_X = |t|/(l_x e)$ o paralelo al eje en el sentido (b) base \rightarrow ápice, con $F_Z = |t|/(l_z e)$ o (c) ápice \rightarrow base.

clásicas. Lo que es relevante es que en el ápice se encuentra un valor extremo de carga y que la región cercana presenta un gradiente de carga que se acerca a la neutralidad en la medida que los átomos están más alejados del ápice. El tamaño de la zona en que es apreciable la desviación de la neutralidad, es mucho mayor que solo unos cuantos átomos cercanos al ápice, y corresponde a un régimen en que la influencia del campo es mayor que la de los defectos en la red.

Se presenta una única dirección lateral para el campo en todos los sistemas, suponiendo que la susceptibilidad eléctrica cambia poco al rotar el cono [debido a que el borde del los conos tiene simetría D_{6-n_p} , se estima que la susceptibilidad se repite periódicamente al rotar al cono una cantidad $\Omega_{n_p} = 2\pi/(6 - n_p)$ de radianes, dependiente del número n_p de disclinaciones]. En caso de campo lateral [cf. figuras 4.27.(a), 4.28.(a) y 4.29.(a)], las principales desviaciones de la neutralidad eléctrica ocurren en la base del cono y se alojan en los bordes de tipo zigzag. Al igual que en el caso de nanodiscos, las desviaciones absolutas son del orden del 25 % de la carga fundamental. Sin embargo la carga apical (de magnitud menor a $0.1e$) se mantiene prácticamente igual a la que tenía en ausencia de campos externos [cf. tabla 3.5 para valores sin campos y la columna $+F_X$ de la tabla 4.2 para valores con campo], a pesar de las considerables variaciones de carga eléctrica en el borde de la estructura.

Para campos eléctricos en la dirección del eje del cono, la carga apical puede variar considerablemente e incluso ser positiva para un campo en dirección \vec{e}_Z [cf. figuras 4.27.(b,c), 4.28.(b,c) y 4.29.(b,c)]. Respecto a la carga en los sitios interiores del cono, hay un suave tendencia hacia la neutralidad al alejarse del ápice, aunque cerca de los bordes zigzag de la base es más abrupta. La carga en la base del cono se distribuye sin romper la simetría D_{6-n_p} del arreglo de átomos del borde. En el mejor de los casos, el campo levanta la degenerancia del nivel de Fermi, y entonces la expresión para la carga eléctrica mantiene la misma simetría del Hamiltoniano [cf. sección 3.5.4].

Respecto al sentido del campo axial, solo en forma aproximada se invierte la carga eléctrica de los sitios cuando se invierte el campo, i.e.

$$Q(\vec{R}, -F_z \vec{e}_z) \approx -Q(\vec{R}, +F_z \vec{e}_z). \quad (4.23)$$

Las situaciones mostradas para dos sentidos opuestos de campo, $\pm F_Z$, en las figuras 4.27–4.29(b,c), parecen indicar que hay un cambio de signo en la carga de los sitios [cf. valores extremos de la carga en la barra de colores de tales figuras]. Solo en forma aproximada habrá inversión de la carga, i.e.

$$\min_{1 < i < N_C} \left\{ Q(\vec{R}_i, \pm F_z \vec{e}_z) \right\} \approx - \max_{1 < i < N_C} \left\{ Q(\vec{R}_i, \mp F_z \vec{e}_z) \right\}. \quad (4.24)$$

(a) $n_p = 1, N_C = 5005$				(b) $n_p = 2, N_C = 5002$			
	Q/e				Q/e		
sitio	$+F_X$	$+F_Z$	$-F_Z$	sitio	$+F_X$	$+F_Z$	$-F_Z$
1	-0.072	+0.137	-0.139	1	-0.049	+0.099	-0.140
2	+0.014	+0.079	-0.059	2	-0.070	+0.095	-0.147
3	-0.006	+0.093	-0.070	3	-0.070	+0.104	-0.134
min	-0.257	-0.237	-0.139	min	-0.242	-0.239	-0.147
max	+0.255	+0.144	+0.239	max	+0.246	+0.104	+0.240

(c) $n_p = 3, N_C = 5011$			
	Q/e		
sitio	$+F_X$	$+F_Z$	$-F_Z$
1	+0.031	+0.066	-0.016
2	-0.089	+0.147	-0.135
3	-0.084	+0.131	-0.123
min	-0.259	-0.241	-0.135
max	+0.236	+0.147	+0.241

Cuadro 4.2: Carga neta por sitio (en unidades de la carga fundamental e), cuando el sistema se encuentra en su estado base ($T = 0^\circ\text{K}$). Los sitios apicales 1,2,3, están definidos de manera gráfica en la figura 3.6. Se indican los valores extremos (max, min) de carga en el cono, que dependiendo de la dirección del campo ocurren en el borde basal o en alguno de los defectos apicales. El valor de la carga en ausencia de campos está resumida en la tabla 3.5. Parámetros geométricos: (a) $n_p = 1, N_C = 5005$, (b) $n_p = 2, N_C = 5002$, (c) $n_p = 3, N_C = 5011$.

4.5.5. Susceptibilidad eléctrica

Una distribución espacial de cargas eléctricas tiene asociado un momento dipolar^{xxv}

$$\vec{P}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_C} (\vec{R}_i - \vec{r}) Q(\vec{R}_i) \quad (4.25)$$

el cual es independiente de las coordenadas de observación \vec{r} , siempre que la carga neta de la distribución sea igual a cero.

Nanodiscos y nanoconos, electricamente neutros, se polarizan en la misma dirección en que es aplicado el campo externo, a pesar de lo irregular del borde. La susceptibilidad a polarizarse en presencia de un campo se puede estimar como una función polinomial en las componentes del campo, donde los coeficientes de los términos de grado k -ésimo son conocidos como las componentes del tensor de susceptibilidad de orden k . Utilizando la convención de Einstein para la sumatoria sobre índices repetidos, el polinomio sería

$$P_\eta(\vec{F}) = P_{0\eta} + \chi_\eta^{(1)\mu} F_\mu + \chi_\eta^{(2)\mu\nu} F_\mu F_\nu + \chi_\eta^{(3)\mu\nu\kappa} F_\mu F_\nu F_\kappa + \chi_\eta^{(4)\mu\nu\kappa\lambda} F_\mu F_\nu F_\kappa F_\lambda + \dots \quad (4.26)$$

A diferencia de los nanodiscos, los nanoconos tienen polarización intrínseca, por lo que en

^{xxv}En la sección 3.5.6 se utilizó el símbolo μ_\parallel^e para referirse a la polarización a lo largo del eje del nanocono (la cual es distinta a cero en ausencia de campo). A continuación se utilizará el símbolo P_η para referirse a la componente $\eta \in \{x, y, z\}$. El símbolo μ , junto a otras letras griegas, se utilizará como índice tensorial.

su caso se debe incluir un término $P_{0z} \neq 0$. Usualmente cuando los campos son pequeños, bastaría con el tensor $\chi^{(1)}$ de rango 2 para aproximar la susceptibilidad; sin embargo si el sistema carece de simetría de inversión, se debería incorporar por lo menos al tensor $\chi^{(2)}$ de rango 3 ponderando términos de orden cuadrático en el campo. Los términos de orden superior se incorporan cuando se intenta abarcar varios órdenes de magnitud ya que se espera que la respuesta sea no lineal.

Cuando la amplitud del término de energía potencial eléctrica $|U_{\text{ext}}|$ se hace comparable a $|t|$, el efecto del campo es enorme, cambia el espectro de energías y entonces la aproximación polinomial solo resulta confiable dentro de un pequeño rango, aun cuando el número de parámetros sea alto. En el caso del disco solo interesan $\text{dim}=2$ componentes, mientras que en los conos son $\text{dim}=3$. El número de datos necesarios para ajustar las componentes de $\chi^{(n)}$ crece como dim^n , donde n es el orden de la expansión polinomial; e.g. para nanodiscos, la expresión (4.26) requiere que el número de parámetros (sin contar a \vec{P}_0) sea $2 \times (2 + 2^2 + 2^3 + 2^4) = 60$, mientras que para nanoconos es $3 \times (3 + 3^2 + 3^3 + 3^4) = 360$.

Se puede disminuir el número de incógnitas por despejar, sabiendo cuales componentes son idénticas entre sí [e.g. $\chi_z^{(3)xyx} = \chi_z^{(3)yxx}$] y suponiendo la ausencia de respuesta para las componentes de la polarización que sean normales al campo [e.g. $\chi_x^{(1)y} = 0$]. Aún así el número de incógnitas sigue siendo elevado como para encontrar a todas las que requiere (4.26), por lo que en su lugar solo se presentarán las componentes más representativas, que en el caso del nanodisco serán a lo largo de las líneas zigzag y armchair, mientras que para nanoconos serán a lo largo del eje.

No conocemos una expresión analítica para la susceptibilidad, aunque sí hay datos (numéricos) de la polarización versus campo $P_k = \vec{P}(\vec{F}_k)$, por lo que se estimará la susceptibilidad, dentro del rango de magnitud de los campos F_k utilizados para construir al modelo

$$F_\mu \in \{0, \pm 10^{-4}, \pm 10^{-3}, \pm 10^{-2}, \pm 10^{-1}, \pm 1\} \times |t|/(l_\mu e)$$

en resumen, las componentes serían

- para nanodiscos:

$$\begin{aligned} \chi_x^{(1)x} &= +5.1 \cdot 10^4 \frac{e^2 a_{cc} l_x}{|t|}; & \chi_y^{(1)y} &= +5.6 \cdot 10^4 \frac{e^2 a_{cc} l_y}{|t|}; \\ \chi_x^{(3)xxx} &= -4.5 \cdot 10^6 \frac{e^4 a_{cc} l_x^3}{|t|^3}; & \chi_y^{(3)yyy} &= -4.9 \cdot 10^6 \frac{e^4 a_{cc} l_y^3}{|t|^3}; \\ \chi_x^{(5)xxxxx} &= +4.5 \cdot 10^6 \frac{e^6 a_{cc} l_x^5}{|t|^5}; & \chi_y^{(3)yyyyy} &= +4.9 \cdot 10^6 \frac{e^6 a_{cc} l_y^5}{|t|^5}; \end{aligned} \quad (4.27)$$

- para nanoconos con 1 pentágono:

$$\begin{aligned} P_{0z} &= -12 e a_{cc}; & \chi_z^{(1)z} &= 2.8 \cdot 10^2 \frac{e^2 a_{cc} l_z}{|t|} \\ \chi_z^{(2)zz} &= 3 \cdot 10^1 \frac{e^3 a_{cc} l_z^2}{|t|^2}; & \chi_z^{(3)zzz} &= 3 \cdot 10^2 \frac{e^4 a_{cc} l_z^3}{|t|^3} \end{aligned} \quad (4.28)$$

- para nanoconos con 2 pentágonos:

$$\begin{aligned} P_{0z} &= -24 e a_{cc}; & \chi_z^{(1)z} &= 6.6 \cdot 10^2 \frac{e^2 a_{cc} l_z}{|t|} \\ \chi_z^{(2)zz} &= 6 \cdot 10^1 \frac{e^3 a_{cc} l_z^2}{|t|^2}; & \chi_z^{(3)zzz} &= 2 \cdot 10^2 \frac{e^4 a_{cc} l_z^3}{|t|^3} \end{aligned} \quad (4.29)$$

- para nanoconos con 3 pentágonos:

$$\begin{aligned} P_{0z} &= -75 e a_{cc}; & \chi_z^{(1)z} &= 4.7 \cdot 10^2 \frac{e^2 a_{cc} l_z}{|t|} \\ \chi_z^{(2)zz} &= 1 \cdot 10^2 \frac{e^3 a_{cc} l_z^2}{|t|^2}; & \chi_z^{(3)zzz} &= 7 \cdot 10^2 \frac{e^4 a_{cc} l_z^3}{|t|^3} \end{aligned} \quad (4.30)$$

En el caso de los nanodiscos solo están involucradas potencias impares, debido a que este posee simetría especular tanto para las direcciones zigzag como armchair; es decir, una inversión en el campo implica una inversión de la polarización $P_x(-F_x) = -P_x(F_x)$. Para que las funciones $P_x(F_x)$ y $P_y(F_y)$ sean impares en sus argumentos, se requiere que solo hayan potencias impares de estos en la aproximación polinomial. Que las componentes tensoriales de la susceptibilidad para la dirección armchair sean mayores que para la dirección zigzag [nótese que en (4.27) $\chi_x^{(n)x^n} < \chi_y^{(n)y^n}$, para $n = \{1, 3, 5\}$.] está en concordancia con la distribución de carga en los bordes del disco que son diametralmente opuestos en la dirección del campo [cf. figura 4.26].

En el caso de los nanoconos, un campo axial tiene un efecto asimétrico en la polarización $P_z(-F_z) \neq -P_z(F_z)$, involucrando potencias pares e impares en la aproximación polinomial de la susceptibilidad axial [cf. (4.28), (4.29), (4.30)]. El término debido a la polarización intrínseca del cono P_{0z} , fuera de ser negativo, es mayor mientras más agudo es el cono, no solo porque hay más defectos pentagonales (con carga negativa) sino porque además hay una mayor distancia a la base, que es donde se acumulan las cargas de signo opuesto. Las componentes tensoriales de $\chi_z^{(1)}$, $\chi_z^{(2)}$ y $\chi_z^{(3)}$ resultan tener un tamaño mucho menor en conos con campo axial que en discos con campo lateral. A diferencia de los discos que solo acumulan carga en los bordes zigzag, en los conos se puede además acumular carga eléctrica en la región cercana al ápice alcanzando un menor grado de polarización que si ésta se encontrara concentrada en unos pocos átomos en los defectos apicales y en el borde basal.

Conclusiones

Se describieron los estados electrónicos y algunos observables físicos de nanodiscos y nanoconos de carbono de pared simple dentro del formalismo de enlace fuerte y considerando solo un orbital por sitio. La simplicidad del modelo, con dos parámetros fenomenológicos, permite estudiar estructuras con más de 5000 átomos, obteniendo el espectro de energías de las bandas más cercanas a la energía de Fermi. Se hizo una corrección a los operadores de posición, tomando en cuenta que los orbitales atómicos con traslape entre sitios vecinos, no son adecuados para satisfacer las propiedades algebraicas que se exigen a una base de posición discreta, particularmente porque los orbitales vecinos no son ortogonales entre sí. En el proceso se modificó la forma de representar la amplitud de probabilidad, a partir de los coeficientes en la expansión de la función de onda. Los operadores que se obtuvieron, dan cuenta del efecto del traslape entre orbitales vecinos por medio de una corrección de orden lineal en el valor $s \neq 0$ de la integral de traslape. El Hamiltoniano, en ausencia de campos, tiene los mismos vectores propios sin importar que haya o no traslape, cambiando solamente el factor de normalización. Lo anterior permitió conocer como se modifican todos los niveles de energía y encontrar analíticamente como se mueven en energía los hitos más importantes del espectro (e.g. valor de las energías mínima y máxima, singularidades de Van Hove y nivel de Fermi) cuando se considera el traslape.

La densidad de estados queda definida a partir del espectro de energías y en esencia es una función discreta. Al incorporar un factor de ensanchamiento, que representa la incertidumbre en energía de los estados, se consigue un espectro de tipo pseudocontinuo, que será más suave en la medida que el sistema sea más grande. Al observar la DOS de distintos sistemas con un número mayor de átomos, hasta 5 mil, se encuentra que la DOS de nanoconos y nanodiscos se torna similar a la predicha analíticamente para el grafeno, hallándose una concordancia asintótica de nuestros resultados numéricos con el límite esperado para los hitos más representativos del espectro. Cuando se considera que la integral de traslape es distinta a cero, desaparece la simetría electrón–hueco, angostándose la banda de valencia y ensanchándose la banda de conducción; dado que ambas bandas contienen el mismo número de estados, aumenta la DOS de la banda de valencia y disminuye la de la banda de conducción. El resultado anterior condujo una descripción analítica de la variación de la DOS, en términos del valor

que se considere para la integral de traslape, la cual además explica porque el cambio en la DOS es más importante en los extremos del espectro mientras que es casi imperceptible cerca del nivel de Fermi.

El nivel de Fermi se encuentra levemente desplazado del centro del espectro. En sistemas con pocos átomos ($N_C \approx 250$) se puede apreciar su verdadera posición y no se encuentran estados cuya energía sea exactamente ε_{2p} ; mientras que al aumentar el número de átomos, se tenderá *por abajo* al límite $\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon_{2p}$. Cuando el sistema tiene más de 5000 átomos, la diferencia es menor que la millonésima parte (del valor absoluto) de la integral de transferencia, i.e. $0 < \varepsilon_{2p} - \varepsilon_F \lesssim |t|/10^6$, muchísimo menor que el valor de la incertidumbre de los niveles ($\Gamma = |t|/50$).

Para energías cercanas al nivel de Fermi, incluyéndolo, aparecen *estados de borde*, los que consisten en estados electrónicos que concentran casi la totalidad de su amplitud de probabilidad en los átomos más externos de las terminaciones de tipo zigzag. El correspondiente peak en la DOS para el nivel de Fermi es más importante en la medida que la relación entre el perímetro y el área del sistema es grande. En caso que el sistema fuese de tamaño mesoscópico, i.e. de diámetro micrométrico y con millones de átomos, la altura del peak en la energía de Fermi sería despreciable y se encontraría un carácter semimetálico como el visto en grafeno. La altura de dicho peak, respecto al resto del espectro, depende del número de disclinaciones hechas al construir el cono, ya que aunque el número de átomos sea casi el mismo el perímetro disminuye con las disclinaciones. Se encontraron relaciones matemáticas simples para la altura del peak en el nivel de Fermi, en términos del número de disclinaciones cuando los sistemas poseen el mismo número de átomos, las que son adecuadas para comparar entre distintos tipos de conos.

La densidad local de estados electrónicos fue calculada en forma numérica, incluyendo un parámetro fenomenológico para la incertidumbre energética de los estados. Tanto en discos como en conos, se encontraron patrones espaciales que emulaban simetría de rotación continua para los estados energéticos de mínima y máxima energía del espectro; mientras que para el resto de las energías, la LDOS muestra en forma más explícita su simetría de tipo diedral. Para energías cercanas a las singularidades de Van Hove se presenta un patrón de surcos, donde la LDOS alcanza sus máximos valores, los cuales siguen a las direcciones zigzag interiores. En el caso de los discos estas atraviesan diametralmente a la estructura en líneas rectas, mientras que en los conos describen parábolas en el espacio.

Se encontró que la energía en que ocurre el principal peak de absorción aumenta levemente cuando se considera que la integral de traslape es distinta de cero, y su corrimiento se puede calcular analíticamente. El coeficiente de absorción de nanodiscos es casi idéntico al del grafeno, acercándose más en la medida que el sistema tenga más átomos. Se obtuvo una regla de transición para nanoconos, en la que las transiciones de baja energía son suprimidas cuando la polarización de la radiación electromagnética es paralela al eje de la estructura,

la cual es debida a que los estados cercanos al nivel de Fermi se localizan en el borde de la estructura. En forma semiclásica se explicó la dependencia del valor medio del coeficiente de absorción respecto a la abertura del cono para las posibles polarizaciones eléctricas de la onda y entre otras cosas se implica que el coeficiente de absorción para radiación polarizada a lo largo del eje del cono va haciéndose más importante cuando el cono es más agudo, mientras que para polarización perpendicular al eje la absorción es mayor cuando la abertura angular es grande.

La distribución de carga en la estructura fue calculada suponiendo ocupación hasta el nivel de Fermi. En general habrá un llenado parcial del nivel de Fermi y si se hace una descripción real de las funciones de onda, se encuentra una ruptura en la simetría de la distribución de carga. La representación compleja de los estados es simétrica, pero cuando se utiliza una representación real se pierde la simetría diedral y entre otras cosas también se pierde la simetría en la densidad de probabilidad espacial de los estados individuales dentro de los subespacios de degeneración energética, particularmente la del nivel de Fermi que puede quedar semilleno. Se demostró que lo anterior afecta a la simetría de la distribución de carga solo en el borde de la estructura y que en el resto del cono la distribución de carga posee la misma simetría que la del arreglo de átomos. Se encontró que los nanodiscos son homogéneamente neutros, mientras que los nanoconos poseen un exceso de carga negativa en los defectos pentagonales de su ápice y carga positiva en la base, justamente en los bordes zigzag. Se encontró un orden de magnitud para la carga en los defectos, el cual se acerca a los valores calculados en forma numérica, considerando en su estimación que en los defectos pentagonales convergen las ondas que se propagan por la red hexagonal del manto del cono. Se demostró que, en ausencia de campos externos, los valores calculados de la LDOS son independientes de que el modelo considere o no el traslape entre orbitales vecinos y que por ende la carga eléctrica por sitio también será la misma.

En presencia de campo eléctrico externo, disminuye el número de elementos de simetría de los sistemas, reduciéndose a solo un plano especular en las condiciones más favorables de orientación respecto a la dirección cristalográfica de los ejes zigzag /armchair de la estructura. Debe notarse que la importancia de un campo externo fijo, es mayor dependiendo del tamaño de las estructuras ya que el término de energía potencial eléctrica depende de las coordenadas espaciales y alcanza valores más grandes para un mismo campo mientras más extenso sea el diámetro de este. El orden de magnitud de la energía electrostática se encuentra haciendo el producto del campo por la carga fundamental y el diámetro del cono (en la dirección del campo), $|U_{\text{ext}}| = e\vec{F} \cdot \vec{l}_F$. Si el valor es comparable a la integral de transferencia los efectos eléctricos se harán considerables.

En general aumenta el ancho del espectro de energías en una cantidad que es levemente menor que $|U_{\text{ext}}|$. La DOS en el centro del espectro se va haciendo cada vez más alta con el campo y llega a superar en magnitud al peak debido a los estados de borde (haciéndolo

desaparecer). Las singularidades de Van Hove se pierden, en el sentido que dejan de ser agudas y se convierten en máximos suaves y cada vez más anchos. En forma global el espectro se suaviza.

La elección del punto del espacio en que se asigna un potencial eléctrico igual a cero es arbitraria, aunque vale la pena decir que su elección podría hacerse en el centro de gravedad del sistema tanto para discos como para conos; ya que el promedio, sobre todos los estados, de los valores de espectación del potencial eléctrico equivale al producto punto del campo eléctrico por el vector posición del centro de masa (y multiplicado por la carga fundamental), $\langle\langle U_{\text{ext}} \rangle\rangle = e\vec{F} \cdot \vec{r}_{\text{cg}}$.

El efecto del campo sobre la LDOS es notable como función de la energía considerada. En el caso de los estados en los extremos del espectro, la LDOS es un solo lóbulo, cuya posición media esta desplazada en tal forma que el valor medio del operador de energía potencial electrostática es negativo para los estados de menor energía y positivos para los estados de mayor energía. Para energías en torno al nivel de Fermi, la LDOS se convierte en dos lóbulos simétricos, donde la línea nodal pertenece a la superficie isopotencial que contiene al centro de gravedad del cono. Para energías cercanas a las singularidades de Van Hove, la LDOS consiste en una franja que ocupa el espacio donde ocurriría la línea nodal de la LDOS del nivel de Fermi, y con un leve corrimiento en contra de la dirección en que se encuentra el lóbulo de la LDOS del nivel del extremo del espectro más cercano a él. La observación anterior es coherente con el hecho que todos los estados energéticos son ortogonales entre sí y que entonces la LDOS de distintos hitos del espectro se espera distribuida de tal forma que entre ellas tengan el mínimo traslape. A diferencia del centro de los discos, en los cono está presente un ápice que rompe la regularidad de la red hexagonal, el cual juega un papel de nodo o antinodo de la LDOS y que depende tanto del número de defectos pentagonales como de la energía considerada. En términos simples, la condición de máxima interferencia ocurrirá cuando la longitud de onda de los estados estacionarios sea comparable con el tamaño de la región en que se encuentran los defectos (pentágonos) de la red (que es hexagonal). En el caso de los estados del extremo del espectro, la longitud de onda es la máxima posible y para las ondas el pequeño ápice pasa desapercibido, observandose que la LDOS es similar a la de los discos; en cambio para el resto de los estados (cuya longitud de onda más corta, podría compararse al tamaño del ápice), se observara que hay algún grado de interferencia (constructiva/antinodo o destructiva/nodo) en la pequeña región donde se encuentran los defectos y que en el caso de los discos no ocurre.

Respecto a la distribución de carga, esta alcanza sus valores extremos en los bordes del cono, según lo que se esperararía en forma clásica; salvo por que hay una preferencia por los bordes zigzag para alojar al exceso de cargas, mientras que los bordes armchair se mantienen neutros para campos de intensidad moderada, sin importar la dirección que tiene el campo respecto a los ejes cristalográficos. En el caso de los disco, la distribución era homogéneamente neutra en ausencia de campo, pero esta situación cambia precisamente con el campo

externo aplicado. En el caso de los conos, cuando el campo es lateral, hay pocos cambios en la distribución de carga en el interior de la estructura, i.e. la carga apical es casi la misma que en ausencia de campos y el resto de la superficie sigue siendo neutra; solamente en los bordes de tipo zigzag se encuentra redistribución de carga, con signo en concordancia con la orientación del campo. Cuando el campo es axial al cono, hay una redistribución de carga que forma un gradiente más bien continuo a lo largo de la estructura mostrando que el efecto del campo no está relacionado solo con la presencia de defectos o con el borde, sino que es global, llegando a cambiar significativamente su valor. Al menos desde el punto de vista clásico las observaciones anteriores son coherentes con la geometría del sistema y la dirección del campo aplicado.

La susceptibilidad del cono a polarizarse en presencia de campo externo fue estimada considerando que la energía electrostática fuese menor que el valor de la integral de transferencia, $0 \leq |U_{\text{ext}}| \leq |t|$, haciéndose necesario recurrir a órdenes mayores al lineal para describir a las componentes tensoriales de la susceptibilidad. Los resultados numéricos concordaron en la paridad de los términos presentes en la expansión polinomial de la susceptibilidad, la cual es impuesta por los elementos de simetría del Hamiltoniano del cono en presencia del campo eléctrico. En el caso de los discos, solo están involucrados términos impares, mientras que en los conos el sistema es asimétrico a lo largo de su eje, apareciendo términos pares y positivos lo que significa que a pesar de tener una polarización intrínseca orientada desde el ápice hacia su base, los mayores cambios en la polarización ocurrirán cuando el campo apunte en sentido de la base hacia el ápice. Se pueden encontrar las componentes del tensor de susceptibilidad eléctrica, siempre que se disponga de los valores de polarización para distintas direcciones y magnitudes del campo externo. En forma numérica, se encuentra que el tensor es anisotrópico, y que además no basta con las componentes de rango menor o igual a 2 para ajustar de manera confiable un conjunto de datos de polarizaciones versus campos. Sin embargo en todos los ajustes se encontró que las componentes del tensor, para discos, en las direcciones armchair son levemente mayores que en las zigzag, mientras que para conos la susceptibilidad axial es mayor mientras más agudo sea el cono.

Una conclusión a la que se llega después de observar los espectros de absorción es que el efecto del campo es mayor sobre los estados que están más cerca del nivel de Fermi; lo cual tiene razón de ser en que el término electrostático es comparable a la energía total de los estados en el rango $\varepsilon_F \pm |t|$ (en los casos considerados, el espectro abarca un rango entre $-2|t|$ y $+5|t|$ aproximadamente, mientras que el término electrostático se consideró del orden de $|t|$). En particular habrá un peak a bajas energías y a continuación una disminución en la absorción, la cual abarca un rango del mismo orden de magnitud que el término electrostático. Se encontró que la densidad de estados conjunta, por sí sola, no era representativa de los cambios en los espectros de absorción en presencia de campo, es decir, las reglas de transición deben involucrar al valor medio de la posición de los estados inicial/final y la polarización

de la onda electromagnética (además de la diferencia de energía y la JDOS). Vale la pena mencionar que en ausencia de campos, las posiciones medias de la gran mayoría de los estados ocurren en el centro de masa, pero en presencia de un campo externo ellas se desplazan en dirección del campo o en contra del campo según de que estado se trate. Para explicar los cambios que aparecen en el espectro de absorción, peaks y valles, debidos a campos externos, se investigó en que condiciones la probabilidad de transición entre estados alcanza su máximo y mínimo valor respectivamente, aunque para ello solo se hizo un análisis visual del *gráfico de dispersión* de la posición media (en realidad de energía electrostática) versus energía de cada uno de los estados. Solo se pudieron estimar en forma gruesa las energías en que debían aparecer los nuevos hitos del espectro de absorción, ya que la información necesaria para hacer la estimación (i.e. los rangos en que se satisfacen las condiciones exigidas por las reglas de transición involucradas para observar incremento o disminución de la absorción), proviene de un gráfico de dispersión en el cual el límite de los rangos es difuso.

Apéndice A

Trabajos Científicos

Relacionadas con la tesis:

Optical transitions in carbon nanoncones: Effect of an external electric field.

M. Pacheco, P. Ulloa, A. Latgé.

POSTER: Graphene Brazil 2013, Septiembre 22–25.

Electronic and optical properties of carbon nanodisks and nanocones.

P. Ulloa, M. Pacheco, L. E. Oliveira and A. Latgé.

PUBLICACIÓN: Nanoscale Research Letters **8** (2013) 834.

No relacionadas con la tesis:

Effects of applied electric and magnetic fields on a donor impurity in laterally-coupled quantum dots.

P. Ulloa , M. Pacheco , Z. Barticevic and L. E. Oliveira.

PUBLICACIÓN: Journal of Physics: Condensed Matter **23** (2011) 325301.

Capacitance of a highly ordered array of nanocapacitors: Model and microscopy.

A. Cortés, C. Celedón, P. Ulloa, D. Kepaptsoglou, and P. Häberle.

PUBLICACIÓN: Journal of Applied Physics **110** (2011) 104312.

Apéndice B

Nivel de Fermi Semilleno a $T = 0^\circ$

Cuando el sistema posee un número impar de orbitales π , ocurre un llenado parcial del nivel de Fermi cuando el sistema se encuentra en su estado base a $T = 0^\circ\text{K}$. La asignación del estado $1 < \dots < (j = n_F) < \dots < N_C$ que es el nivel de Fermi considera la paridad de N_C ,

$$n_F = \begin{cases} N_C/2 & , \quad N_C \text{ es par} \\ (N_C + 1)/2 & , \quad N_C \text{ es impar.} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Para tomar en cuenta esto al calcular propiedades globales del sistema (absorción electromagnética, distribución local de carga eléctrica y densidad de corriente), conviene incluir un factor correctivo

$$g_{N_C}(i) = \begin{cases} 2; & (i < N_F) \vee (i = N_F \wedge \text{mod}_2(N_C) = 0) \\ 1; & (i = N_F) \wedge \text{mod}_2(N_C) = 1 \\ 0; & \text{en otro caso.} \end{cases}, \quad (\text{B.2})$$

e incluirlo en la expresión para el coeficiente de absorción, en la forma

$$\alpha_{\vec{\epsilon}}(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{i=1}^{N_F} g_{N_C}(i) \sum_{j=N_F+1}^{N_C} |\langle \Psi^i | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi^j \rangle|^2 \delta_{\Gamma}(\varepsilon^j - \varepsilon^i - \hbar\omega). \quad (\text{B.3})$$

Una alternativa al proceso anterior es seguir utilizando la expresión (3.9), pero restándole la cantidad

$$\frac{1/2}{\hbar\omega} \sum_{j=N_F+1}^{N_C} |\langle \Psi^{n_F} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi^j \rangle|^2 \delta_{\Gamma}(\varepsilon^j - \varepsilon^{n_F} - \hbar\omega) \quad (\text{B.4})$$

cuando N_C es impar.

En el caso de la LDOC, ya no es aplicable la forma simple (3.14) para el nivel de Fermi

semilleno y en su lugar es mejor utilizar una expresión menos compacta

$$\text{LDOC}(\vec{R}_i) = e \left[1 - 2 \sum_{j=1}^{n_F} |\langle \pi_i^0 | \Psi^j \rangle|^2 + \gamma |\langle \pi_i^0 | \Psi^{n_F} \rangle|^2 \right], \quad (\text{B.5})$$

donde $\gamma = 0$ para N_C par y $\gamma = 1$ para N_C impar.

Apéndice C

Programas

Se escribieron alrededor de 300 KB de código^I y se generaron alrededor de 42 GB de información. Dentro del directorio raíz, se crearon las carpetas

```
algoritmos/  
datos/
```

Las funciones y los procedimientos (scripts) se guardaron en `algoritmos` dentro de 9 subdirectorios (6 librerías y 3 de scripts clientes), mientras que la información de conectividad, coordenadas espaciales, matrices^{II}, espectro de energías y de vectores propios, densidad de estados total y local, espectro de absorción y carga eléctrica por sitio fué almacenada en `datos` dentro de 8 subdirectorios.

Se identificaron 3 cuellos de botella especialmente relevantes cuando se ejecutaban los algoritmos para conos con 5000 átomos:

- diagonalización del Hamiltoniano,
- espectro de absorción electromagnética y
- distribución de carga por sitio a $T = 0^\circ\text{K}$.

Se disminuyó su impacto guardando los datos, para reutilizarlos en caso que volvieran a ser requeridos y no volver a calcularlos, por lo que fue necesario crear rutinas que automatizaran la creación del nombre de los archivos, su escritura en el subdirectorio adecuado y la búsqueda de la información.

^IEn lenguaje interpretable por octave, matlab y scilab.

^{II}Los términos del Hamiltoniano en las bases π y π^0

Contenido de las librerías de programas:

logDis

D1_____n5_Nacc.m
 distOrig____n1n2.m
 Gacc_____Nacc.m
 invT2.m
 invT3.m
 k0n1n2m0____n5_Nacc.m
 k0n1n2_SD__Nacc.m
 k123_k0____relax2____Nacc.m
 k123_k0____relax3____Nacc.m
 k123_relajacion.m
 k1k2k3_k0____n5_Nacc.m
 kSD_nSD____Nacc.m
 n1n2m0____N1N2.m
 N1N2_____n1n2m0.m
 NC_KC_____n5_Nacc.m
 numvecInt___n1_n2_Nacc.m
 VV1VV2VV3___N1N2.m

geoEsp

bisector.m
 lxlylz_____m
 RhoPhyTheta_n5RhoPhy.m
 RhoPhy_____XY.m
 rH_zH_____rC_rCmin_rCmax_a_l0_z0.m
 XO_YO_ZO___xyz.m
 XY_rigido____n5_Nacc.m
 XYZinvZminZ_XYZ.m
 xyz__relajacion.m
 XYZ_____RhoPhyTheta.m
 z0_b_____l0_a_rCmin_rCmax.m

algQua/

E_C_____dUxyz.m
 EE_Ue_V1_med___dUxyz.m
 H_S_____dUxyz.m
 Xs_Ys_Zs____.m

figExp

iso_X.m
 iso_Z.m
 LDOC_VESTA.m
 LDOS_VESTA.m
 MATLAB_xyzw_VESTA.m
 mean__EE_Uext_V1.m
 reutilizador_alfaXY_Fxy_0_5016.m
 reutilizador_alfaXY_Fxy_1_5005.m
 reutilizador_alfaXY_Fxy_2_5002.m
 reutilizador_alfaXY_Fxy_3_5011.m
 stack1x4__meanUe.m
 stack2x2__meanUeD1.m
 stack2x3__meanUeD1.m
 stack2x3__meanUe.m
 stackALFA4x3.m
 stack_DOS1x4_LDOS3x4.m
 stackDOS2x4.m
 stackDOS_dUxyz.m
 textIndex.m
 zoom005t_alfaI_FJ.m

dat_IO/

E_C_____dUxyz__IO.m
 E_DOS_____dUxyz__IO.m
 EEalfaXYZ___dUxyz__IO.m
 lxlylz_____IO.m
 XsYsZs_____IO.m
 XYZ_LDOS___EE_dUxyz__IO.m
 XYZ_LEC_____dUxyz_IO.m
 xyz__relajacion__IO.m

obsFis

E_DOS_____dUxyz.m
 EEalfaXYZ___dUxyz.m
 F_____dUxyz.m
 XYZ_LDOS___EE_dUxyz.m
 XYZ_LEC_____dUxyz.m

El código para generar las componentes tensoriales de rango 2 y 3 de la susceptibilidad en conos.

```
orden=input('orden hasta [chi1/chi2] : ','s');
np = input('np = ');

%% resolver el problema lineal con minimizacion cuadratica del error
% dPx = Px -P0x ; dPy = Py -P0y ; dPz = Pz -P0z ;
%
% dPx(k) = [Fx(k) Fy(k) Fz(k)]*[chi1x.x chi1x.y chi1x.z].
% dPy(k) = [Fx(k) Fy(k) Fz(k)]*[chi1y.x chi1y.y chi1y.z].
% dPz(k) = [Fx(k) Fy(k) Fz(k)]*[chi1z.x chi1z.y chi1z.z].
%
% si k>3, entonces la solucion
% dP = F*chi;
% se encuentra con minimos cuadrados del error, usando:
% chi = inv(F.'*F)*(F.'*dP)
% donde size(F)==[8,3];

%% alternativamente, incluir a chi2
%
% dPx = [Fx Fy Fz, Fx^2 Fy^2 Fz^2, 2*Fx*Fy 2*Fy*Fz 2*Fz*Fx]*chiX;
% dPy = [Fx Fy Fz, Fx^2 Fy^2 Fz^2, 2*Fx*Fy 2*Fy*Fz 2*Fz*Fx]*chiY;
% dPz = [Fx Fy Fz, Fx^2 Fy^2 Fz^2, 2*Fx*Fy 2*Fy*Fz 2*Fz*Fx]*chiZ;
%
% chiX=[chi1_x.x chi1_x.y chi1_x.z , chi2_x.xx chi2_x.yy chi2_x.zz , chi2_x.xy chi2_x.yz chi2_x.zx].';
% chiY=[chi1_y.x chi1_y.y chi1_y.z , chi2_y.xx chi2_y.yy chi2_y.zz , chi2_y.xy chi2_y.yz chi2_y.zx].';
% chiZ=[chi1_z.x chi1_z.y chi1_z.z , chi2_z.xx chi2_z.yy chi2_z.zz , chi2_z.xy chi2_z.yz chi2_z.zx].';
%
% si k>9, entonces la solucion se obtiene con el mismo procedimiento que en
% el caso k>3, solo que ahora size(F)==[26,9];

%% crear todas las posibilidades
[Fx Fy Fz]=ndgrid([-0.1 0 +0.1]);
% en dos arreglos tipo columna y exceptuando al Fx=0=Fy
Fx=Fx([1:13,15:27]).';
Fy=Fy([1:13,15:27]).';
Fz=Fz([1:13,15:27]).';

switch orden
case 'chi1'
    F = [Fx Fy Fz];
case 'chi2'
    F = [Fx Fy Fz , Fx.^2 Fy.^2 Fz.^2 , 2*Fx.*Fy 2*Fy.*Fz 2*Fz.*Fx];
otherwise
    error('No consideramos otros casos')
end%switch
```

```
%% momentos dipolares

% en ausencia de campos:
[X,Y,Z,LEC00] =LDOC_VESTA(np,[ 0 0 0 ]);
P0x=LEC00.'*X;
P0y=LEC00.'*Y;
P0z=LEC00.'*Z;

% en presencia de campos hay que declarar los arreglos Px,Py
Px=zeros(26,1);
Py=zeros(26,1);
Pz=zeros(26,1);

% invocar todas las posibilidades
for k=1:26
    [~,~,~,LEC] =LDOC_VESTA(np,[Fx(k),Fy(k),Fz(k)]);
    Px(k)=LEC.'*X;
    Py(k)=LEC.'*Y;
    Pz(k)=LEC.'*Z;
end

%% resolver el sistema sobreespecificado dP=F*chi
chi_x = (F.'*F)\(F.'*(Px-P0x));
chi_y = (F.'*F)\(F.'*(Py-P0y));
chi_z = (F.'*F)\(F.'*(Pz-P0z));

%% aunque no es necesario, el error absoluto es
Ex = Px - (P0x+F*chi_x);
Ey = Py - (P0y+F*chi_y);
Ez = Pz - (P0z+F*chi_z);

%% los Fx,Fy,Fz tienen unidades
lx = max(X)-min(X);
ly = max(Y)-min(Y);
lz = max(Z)-min(Z);

t=-1;
e=+1;
FOX = abs(t)/(lx*e);
FOY = abs(t)/(ly*e);
FOZ = abs(t)/(lz*e);

%% aclaraci'on para \latex: "chi2_x.xy" <-> $\chi_x^{\{2\}xy}$
% donde $p_{\eta-p_{\{0\}\eta}}= \chi_{\eta}^{\{1\}\mu}F_{\mu} + \chi_{\eta}^{\{2\}\mu\nu}F_{\mu}F_{\nu}$
```

```

%chi1_x:
chi1_x.x = chi_x(1)/FOX;
chi1_x.y = chi_x(2)/FOY;
chi1_x.z = chi_x(3)/FOZ;
%chi1_y:
chi1_y.x = chi_y(1)/FOX;
chi1_y.y = chi_y(2)/FOY;
chi1_y.z = chi_y(3)/FOZ;
%chi1_z:
chi1_z.x = chi_z(1)/FOX;
chi1_z.y = chi_z(2)/FOY;
chi1_z.z = chi_z(3)/FOZ;

if strcmp(orden,'chi2')
    %chi2_x:
    chi2_x.xx = chi_x(4)/(FOX^2);
    chi2_x.yy = chi_x(5)/(FOY^2);
    chi2_x.zz = chi_x(6)/(FOZ^2);
    chi2_x.xy = chi_x(7)/(FOX*FOY);
    chi2_x.yz = chi_x(8)/(FOY*FOZ);
    chi2_x.zx = chi_x(9)/(FOZ*FOX);
    %chi2_y:
    chi2_y.xx = chi_y(4)/(FOX^2);
    chi2_y.yy = chi_y(5)/(FOY^2);
    chi2_y.zz = chi_y(6)/(FOZ^2);
    chi2_y.xy = chi_y(7)/(FOX*FOY);
    chi2_y.yz = chi_y(8)/(FOY*FOZ);
    chi2_y.zx = chi_y(9)/(FOZ*FOX);
    %chi2_z:
    chi2_z.xx = chi_z(4)/(FOX^2);
    chi2_z.yy = chi_z(5)/(FOY^2);
    chi2_z.zz = chi_z(6)/(FOZ^2);
    chi2_z.xy = chi_z(7)/(FOX*FOY);
    chi2_z.yz = chi_z(8)/(FOY*FOZ);
    chi2_z.zx = chi_z(9)/(FOZ*FOX);
end%if

%% comparar los resultados con los datos
fprintf('[Fx Fy Fz , Px Py Pz , P0x+F*chi_x P0y+F*chi_y P0z+F*chi_z]\n');
disp([Fx Fy Fz , Px Py Pz , P0x+F*chi_x P0y+F*chi_y P0z+F*chi_z]);
fprintf('[Fx Fy Fz , Ex Ey Ez]\n');
disp([Fx Fy Fz , Ex Ey Ez]);
fprintf('Vx=%g\nVy=%g\nVz=%g\n',sum(Ex.^2),sum(Ey.^2),sum(Ez.^2));
%% fin del programa

```

A continuación el código para calcular el coeficiente de absorción y la JDOS

```
function [EE,alfaX,alfaY,alfaZ] = EEalfaXYZ__dUxyz(dUxyz,parametros)
%% coeficientes de absorcion alfa segun polarizacion X,Y,Z de la O.E.M.
%% --- cargar y salir ---
[EE,alfaX,alfaY,alfaZ,archivo] = EEalfaXYZ__dUxyz__IO(dUxyz,parametros);
if isempty(EE) || isempty(alfaX) || isempty(alfaY) || isempty(alfaZ)
    [EE,alfaX,alfaY,alfaZ] = metodo(dUxyz,parametros);
    dlmwrite(archivo,[EE;alfaX;alfaY;alfaZ].','delimiter','\t','precision','%+10.3e');
end
return;

function [EE,alfaX,alfaY,alfaZ] = metodo(dUxyz,parametros)
%% avisar que se esta ejecutando
[NC,~]= NC_KC_____n5_Nacc(parametros.n5,parametros.Nacc);
fprintf('ejecutando metodo alfaXYZ, con NC=%4d\n',NC);
disp(parametros);
%% ----- programa -----
Eini= parametros.Eini;
Efin= parametros.Efin;
ND = parametros.ND;
g = parametros.gama;
n5 = parametros.n5;
Nacc= parametros.Nacc;

[NC,~] = NC_KC_____n5_Nacc(n5,Nacc);

%% vectores propios del sistema
% voy a explicitar que el vector propio esta representado en la base s~=0,
% mientras que la representacion en la base de posicion discreta tiene s=0
% y conviene llamarle C0. Notemos que la funcion de onda puede ser
% representada con ambas bases:
% i.e. |Psi> = sum C_j(s)*|pi^j(s)> = sum C_j(0)*|pi^j(0)>
% componentes del vector Campo Electrico, F=(Fx,Fy,Fz)
[E_ixNC,Cs] = E_C_____dUxyz(dUxyz,parametros);

%% subrutina : [EE,alfaX,alfaY,alfaZ] = (...)
%{
    adaptado de "nw_Nacc_s_gama_Emin_Emax_NX__EminEmax_alfaXYZ_hbwMIN.m"
    es necesario que las energias de cada banda vengan ordenaditas
    para evitar el caso patologico sin GAP: nF(v)->nF(c) donde w=0; debe
    cuidarse de no incluir dicho estado en ambas bandas simultaneamente
    [NC,nv]' * [NC,NC] * [NC,nc] = [nv,nc];
    _osx_ = (PSI_vale'*_PX_*PSI_cond).*transpose(PSI_cond'*_PX_*PSI_vale) ;
    _osx_ = abs( (PSI_iv'*_PX_*PSI_jc).^2;
    _osx_ = (Ec-Ev)^2 * abs( (PSI_iv'*_X_*PSI_jc).^2;
%}
```

```

%% tamaño de los arreglos de energías y estados de las BV y BC
% tamaño de la banda de valencia
nF = ceil(NC/2);
nv = nF;
% tamaño de la banda de conducción
nc = NC-nF;

%% banda de valencia, dimensión [1 x nv]
Ebv_1_nv = E_1xNC(1,1:1:nv);
if ~issorted(Ebv_1_nv); error('ordenar las energías de la BV !'); end;
PSI_vale = Cs(:,1:1:nv);

%% banda de conducción, dimensión [1 x nc]
Ebc_1_nc = E_1xNC(nF+1:end);
if ~issorted(Ebc_1_nc), error('ordenar las energías de la BC !'); end;
PSI_cond = Cs(:,nF+1:end);

%% --- comprobación de dimensiones de BV y BC ---
if size(Ebc_1_nc,2) ~= nc, error('hay un problema con las dimensiones - nc'); end

%% Energía Evc = Ec-Ev > 0, de la transición ( Ev -> Ec )
% size(Evc_nv_nc) = [nv,nc];
% Evc_iv_jc = Ec(j)-Ev(i)
% Ec -> "nv filas Ec_1_nc apiladas"
% Ev -> "nc columnas Ev_1_nv.' pareadas"
disp('repmat[nv x nc]');
Evc_nv_nc = repmat(Ebc_1_nc,nv,1) - repmat(Ebv_1_nv.',1,nc) ;

%% --- oscilator strength, usando coordenadas en lugar de momentums ---
% matrices Xs, Ys, Zs de los operadores de coordenadas, calculados en la
% base de orbitales traslapantes, i.e. con s~=0
disp('calculando: Xs Ys Zs');
[Xs,Ys,Zs] = Xs_Ys_Zs____(parametros);

% elementos de matriz de los operadores de coordenadas, pero utilizando
% los estados de las bandas de valencia y conducciones
% <iv|pz|jc>=(2*m)/(i*hb)<iv|[z,H]|jc>=(2*m)/(i*hb)(Ejc-Eiv)<iv|z|jc>
% oscstr(i,j) = Px_ij^2+...
disp('calculando: x2_nv_nc');
x2_nv_nc = abs( PSI_vale' * Xs * PSI_cond ).^2 ;
disp('calculando: y2_nv_nc');
y2_nv_nc = abs( PSI_vale' * Ys * PSI_cond ).^2 ;
disp('calculando: z2_nv_nc');
z2_nv_nc = abs( PSI_vale' * Zs * PSI_cond ).^2 ;

```

```
%% calculo de alfaXYZ en cada una de las energias del rango [Emin,Emax]
% --- rango de energias ---
EE = linspace( Eini , Efin , ND ) ;
% --- inicializacion ---
alfaX = zeros(1,ND);
alfaY = zeros(1,ND);
alfaZ = zeros(1,ND);
% --- loop de la absorcion ---
n=0;
for hbw = EE
    n=n+1;
    if ~mod(n,ND/100)
        fprintf('avance : %3d/100\n',100*n/ND);
    end;
    L_nv_nc = (g/pi) ./ ( (Evc_nv_nc - hbw).^2 + g^2 );
    alfaX(n) = hbw * sum(sum( x2_nv_nc .* L_nv_nc ));
    alfaY(n) = hbw * sum(sum( y2_nv_nc .* L_nv_nc ));
    alfaZ(n) = hbw * sum(sum( z2_nv_nc .* L_nv_nc ));
end

return; % metodo

%% comprobacion
%{
alfa_1campo;
%}
```

A continuación el programa que renumera los sitios cuando se incorporan defectos pentagonales.

```
function k1k2k3_k0 = k1k2k3_k0___n5_Nacc(n5,Nacc)
%% Descripcion
%  dado el atomo k0-esimo, entrega los 3 vecinos k1,k2,k3
%  dentro del arreglo rigido para el cono.
%  obviamente solo para el disco y el cono con solo pentagono el asunto
%  coincide, pero para 2 o mas pentagonos sera necesario un cambio

%%
%{
(1)
Generar las coordenadas n1n2m0_k0 (y tambien k0_n1n2m0)
[k0_n1n2m0,n1n2m0_k0]=k0n1n2m0___n5_Nacc(n5,Nacc);
(2)
convertir a coordenadas N1N2
N1N2=N1N2_____n1n2m0(n1n2m0_k0);
(3)
encontrar los vecinos en el sistema plano
VV1VV2VV3=VV1VV2VV3___N1N2(N1N2);
(4)
retornar a la representacion extendida n1n2, m0
incluir un (4to argumento) <--> (3er indice)
que indique cual de los 3 vecinos es
n1n2m0_v123=n1n2m0_____N1N2(VV1VV2VV3);
(5)
corregir los vecinos en los bordes entre m0=1 y m0=(6-n5)
n1n2m0=n1n2m0_____n1n2m0_n5(n1n2m0,n5);
(6)
utilizar k0_n1n2m0 de la invocacion anterior
[k0_n1n2m0,n1n2m0_k0]=k0n1n2m0___n5_Nacc(n5,Nacc);
y barrer sobre todos los vecinos para encontrara sus coordenadas,
i.e. n1n2m0_v123 -> k1k2k3_k0

(NOTA1)
Inclui la condicion n5~=0 solo para evitar una operacion de escritura en
memoria. Obviamente el algoritmo igual funcionaria considerando n5==0
porque en el caso de un disco se reemplazaria mV=6 con (6-n5)=6 el mismo
valor.
%}

%NC = NC_____n5_Nacc(n5,Nacc);
%k1k2k3_k0 = zeros(NC,3);

%% (1)
[k0_n1n2m0,n1n2m0_k0]=k0n1n2m0___n5_Nacc(n5,Nacc);
```

```

%% (2)
N1N2=N1N2_____n1n2m0(n1n2m0_k0);
%% (3)
VV1VV2VV3=VV1VV2VV3___N1N2(N1N2);
%% (4) notar que KC ~ = NC porque es sobre el arreglo rigido
KC=size(n1n2m0_k0,1);
n1n2m0_v123=zeros(KC,3,3);
n1n2m0_v123(:, :, 1)=n1n2m0_____N1N2(VV1VV2VV3(:,1:2));
n1n2m0_v123(:, :, 2)=n1n2m0_____N1N2(VV1VV2VV3(:,3:4));
n1n2m0_v123(:, :, 3)=n1n2m0_____N1N2(VV1VV2VV3(:,5:6));
%% (5) corregir vecinos de los borde (1),(6) y (6-n5),(6-n5+1)
for v123=1:3
    for k0=1:KC
        m0=n1n2m0_k0(k0,3);
        mV=n1n2m0_v123(k0,3,v123);
        %borde (6-n5),(6-n5+1)
        if m0==(6-n5) && mV==(6-n5+1)
            %mV=1
            n1n2m0_v123(k0,3,v123) = 1 ;
        end
        %borde (1),(6)
        if m0==1 && mV==6 && n5~=0
            %(NOTA1)
            n1n2m0_v123(k0,3,v123) = (6-n5);
        end
    end
end
end
%% (6), utilizar k0_n1n2m0, KCx3
k1k2k3_k0 = zeros(KC,3);
[~,nSD]=kSD_nSD_____Nacc(Nacc);
for v123=1:3
    for k0=1:KC
        n1n2m0 = n1n2m0_v123(k0, :, v123);
        n1=n1n2m0(1);
        n2=n1n2m0(2);
        m0=n1n2m0(3);
        if n1<=nSD && n2<=nSD
            k1k2k3_k0(k0,v123)=k0_n1n2m0(n1,n2,m0);
        end
    end
end
end
%% (7), dejar los ceros para el final del arreglo k1k1k2_k0(kc,1:3)
for k0=1:KC
    k1k2k3=k1k2k3_k0(k0,:);
    % comprobar que k0 tenga numvec ={2 o 3} numero de vecinos
    numvec = sum(k1k2k3 ~= 0);

```

```
    if numvec==3
        k1k2k3_k0(k0,:)=sort(k1k2k3);
    elseif numvec==2
        k1k2k3_k0(k0,:)= [ sort(k1k2k3(k1k2k3~=0)) , 0 ];
    else
        error('fallo la condicion de numero de vecinos');
    end
end
%% salir del programa
return;

%% comprobaciones
%{
[~,KC]=NC_KC_____n5_Nacc(n5,Nacc);
%[(1:KC).' k1k2k3_k0]
k0=input('ingrese k0=');
k1k2k3=k1k2k3_k0(k0,1:3);
k1=k1k2k3(1);k2=k1k2k3(2);k3=k1k2k3(3);
fprintf('vecinos de k0=%4d son: k01=%4d, k02=%4d y k03=%4d\n',k0,k1,k2,k3);
fprintf('vecinos de k1=%4d son: k11=%4d, k12=%4d y k13=%4d\n', k1, k1k2k3_k0(k1,1:3));
fprintf('vecinos de k2=%4d son: k21=%4d, k22=%4d y k23=%4d\n', k2, k1k2k3_k0(k2,1:3));
numvec = sum(k1k2k3 ~= 0);
if numvec==3
    fprintf('vecinos de k3=%4d son: k31=%4d, k32=%4d y k33=%4d\n', k3, k1k2k3_k0(k3,1:3));
end
%}
```


Apéndice D

Abreviaciones y Acrónimos

En esta sección se incluyen los significados de abreviaciones y acrónimos utilizados a lo largo del documento.

CND Carbonanodisco
CNC Carbonanocono

DOS Densidad de Estados
LDOS Densidad Local de Estados
LEC Carga Electrica Local
JDOS Densidad de Estados Conjunta

STM *Scanning Tunneling Microscopy*
AFM *Atomic Force Microscopy*
TEM *Transmission Electron Microscopy*
SEM *Scanning Electron Microscopy*
FESEM *Field Emission Scanning Electron Microscopy*

Apéndice E

Nomenclatura y Símbolos matemáticos

A continuación se ofrece una lista de los símbolos matemáticos utilizados en este libro. Todos ellos ya han sido definidos en su primera aparición. Se incluyen, algunas variables cuyo significado puede variar según el contexto. Vienen ordenados de acuerdo con su aparición en el texto.

- n_p : número de sectores circulares de $\pi/3$ eliminados de un disco de grafeno, equivale al número de pentágonos apicales de un cono relajado.
- θ, θ_n : ángulo entre un vector y el eje z , en el caso de un cono equivale al ángulo que existe entre su eje y su manto.
- ρ_0 : distancia entre el centro de un disco de grafeno y un átomo de carbono.
- N_0 : radio de un disco de grafeno en unidades de a_{CC}
- a_{CC} : distancia de equilibrio entre los átomos de carbono adyacentes que pertenecen a una red de grafeno, aproximadamente 1.41Å .
- D_{6h} : grupo de operaciones de simetría puntual del grafeno, eligiendo como punto invariante al centro de una celda hexagonal.
- D_5 : grupo puntual de operaciones de simetría de un nanocono de carbono cuyo ápice es un pentágono. Deja invariante al eje del cono.
- D_2 : grupo puntual de operaciones de simetría de nanoconos de carbono cuyos ápices tienen 2 o 4 pentágonos. Deja invariante al eje.

- D_3 : grupo puntual de operaciones de simetría de un nanocono de carbono cuyo ápice tiene tres pentágonos. Deja invariante al eje.
- \mathcal{T} : transformación de coordenadas para obtener la distancia al eje en nanoconos relajados, bajo la aproximación de manto hiperboloide.
- $|\pi\rangle$: orbital hidrogenoide $2P$ centrado en un átomo de carbono, con sus lóbulos perpendiculares al manto de la estructura. Su extensión abarca a los átomos vecinos.
- $|\pi^0\rangle$: orbital de las mismas características que $|\pi\rangle$, pero su amplitud sobre los átomos vecinos es despreciable.
- S : matriz de traslapes en la base $|\pi\rangle$.
- \hat{I} : operador identidad en forma abstracta.
- $\Delta^{(0)}$: matriz identidad.
- $\Delta^{(1)}$: matriz de condición de primeros vecinos.
- s : integral de traslape entre orbitales $2P$ localizados en sitios inmediatamente vecinos. Elegida igual a 0,13.
- t : integral de transferencia entre orbitales $2P$ localizados en sitios inmediatamente vecinos. Elegida igual a -2.25eV .
- \vec{R}_i : posición de equilibrio del átomo de carbono i -ésimo.
- N_C : número de átomos de carbono presentes en la estructura.
- $|\Psi\rangle$: Función de onda una sola partícula. Representa al estado bajo la aproximación de electrones independientes.
- \hat{H}^{at} : Hamiltoniano de átomos independientes.
- \hat{V} termino de transferencia en el hamiltoniano de enlace fuerte, corrección debida a la influencia de orbitales vecinos.
- \hat{U}_{ext} : término de energía potencial debida a campos externos.
- ε_{2p} : energía de un electrón ocupando un orbital $2p$ del átomo de carbono libre.
- \vec{C}, \vec{C}^0 : vectores columna con los coeficientes utilizados para expandir la función de onda $|\Psi\rangle$ en las bases $|\pi\rangle$ y $|\pi^0\rangle$ respectivamente. El último caso corresponde a las amplitudes de probabilidad por sitio.

- Γ : incertidumbre en la energía de los estados. Elegida igual a $|t|/100$.
- $\delta_{\Gamma}(\varepsilon - \varepsilon_k)$: distribución de probabilidad de tipo Lorentziana, con ancho Γ y centrada en ε_k .
- $\rho_{\Gamma}(\varepsilon)$: operador densidad de estados energéticos.
- $\alpha_{\vec{\varepsilon}}(\omega)$: coeficiente de absorción de radiación electromagnética linealmente polarizada a lo largo del vector $\vec{\varepsilon}$.
- N_{F} : índice para definir al nivel de Fermi, toma uno de los valores $N_C/2$ o $(N_C + 1)/2$.
- T : temperatura en escala Kelvin.
- \hat{p} : operador de cantidad de momentum lineal.
- ε_{F} : energía de Fermi.
- $\varepsilon_{\text{min}}, \varepsilon_{\text{max}}$: mínimo y máximo del espectro de energía, respectivamente.
- $\varepsilon_{\text{vH}}^v, \varepsilon_{\text{vH}}^c$ energía en que ocurren las singularidades de Van Hove para los estados de la banda de valencia y de conducción, respectivamente.
- \vec{n} : vector normal al manto de un cono.
- \vec{F} : vector campo eléctrico.
- $\varphi(\vec{R})$: potencial eléctrico en el punto \vec{R} .
- $\vec{P}, \vec{\mu}^e$: vector polarización eléctrica.
- $\chi_{\eta}^{(1)\mu}, \chi_{\eta}^{(2)\mu\nu}$: componentes tensoriales de rango 2 y 3 de la susceptibilidad eléctrica
- $\chi_x^{(3)xxx}, \chi_x^{(5)xxxxx}, \chi_y^{(3)yyy}, \chi_y^{(5)yyyyy}$: componentes tensoriales de rango 4 y 6 de la susceptibilidad para campos y polarizaciones en la misma dirección (zigzag o armchair) del disco.
- $\chi_z^{(1)z}, \chi_z^{(2)zz}, \chi_z^{(3)zzz}$: componentes tensoriales de rango 2, 3 y 4 de la susceptibilidad para campos y polarizaciones en la dirección axial del cono.

Bibliografía

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(14):162–163, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [4] Maohui Ge and Klaus Sattler. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, 220(35):192 – 196, 1994.
- [5] A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynam, and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, 388:451–454, 1997.
- [6] Cheng-Te Lin, Chi-Young Lee, Hsin-Tien Chiu, and Tsung-Shune Chin. Graphene structure in carbon nanocones and nanodiscs. *Langmuir*, 23(26):12806–12810, 2007.
- [7] Stine Nalum Naess, Arnljot Elgsaeter, Geir Helgesen, and Kenneth D Knudsen. Carbon nanocones: wall structure and morphology. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10:065002, 2009.
- [8] Kyle A. Ritter and Joseph W. Lyding. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature Mater.*, 8:235–242, 2009.
- [9] W. Zhang, M. Dubois, K. Guérin, P. Bonnet, E. Petit, N. Delpuech, D. Albertini, F. Masin, and A. Hamwi. Effect of graphitization on fluorination of carbon nanocones and nanodiscs. *Carbon*, 47:2763–2775, 2009.
- [10] Valeria del Campo, Ricardo Henríquez, and Patricio Häberle. Effects of surface impurities on epitaxial graphene growth. *App. Surf. Sci.*, 264(0):727–731, 2013.
- [11] Eduardo B. Barros, Ado Jorio, Georgii G. Samsonidze, Rodrigo B. Capaz, Antônio G. Souza Filho, Josué Mendes Filho, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431:261–302, 2006.

- [12] I. Božović, N. Božović, and M. Damnjanović. Optical dichroism in nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62(11):6971–6974, 2008.
- [13] I. Milošević, T. Vuković, S. Dmitrović, and M. Damnjanović. Polarized optical absorption in carbon nanotubes: A symmetry-based approach. *Phys. Rev. B*, 67(16):165418, 2003.
- [14] Eldrid Svåsand, Kai de Lange Kristiansen, Ørjan G. Martinsen, Geir Helgesen, Sverre Grimnes, and Arne T. Skjeltorp. Behavior of carbon cone particle dispersions in electric and magnetic fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339(13):211 – 216, 2009.
- [15] J. A. Bakken, R. Jensen, B. Monsen, O. Raanes, and A. N. Wærnes. Thermal plasma process development in norway. *Pure & Appl. Chem.*, 70(6):1223–1228, 1998.
- [16] S. Zhang, Z. Yao, S. Zhao, and E. Zhang. Buckling and competition of energy and entropy lead conformation of single-walled carbon nanocones. *Appl. Phys. Lett.*, 89:131923, 2006.
- [17] T. Garberg, S. N. Naess, G. Helgesen, K. D. Knudsen, G. Kopstad, and A. Elgsaeter. A transmission electron microscope and electron diffraction study of carbon nanodisks. *Carbon*, 46:1535–1543, 2008.
- [18] K. Sattler. Scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes and nanocones. *Carbon*, 33:915–920, 1995.
- [19] John A. Jaszczak, George W. Robinson, Svetlana Dimovski, and Yury Gogotsi. Naturally occurring graphite cones. *Carbon*, 41(11):2085–2092, 2003.
- [20] A. D. Lueking, H. R. Gutierrez, D. A. Fonseca, and E. Dickey. Structural characterization of exfoliated graphite nanofibers. *Carbon*, 45:751–759, 2007.
- [21] Jose Vera-Agullo, Helena Varela-Rizo, Juan A. Conesa, Cristina Almansa, César Merino, and Ignacio Martin-Gullon. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon*, 45(14):2751–2758, 2007.
- [22] Yukie Saito and Takanori Arima. Features of vapor-grown cone-shaped graphitic whiskers deposited in the cavities of wood cells. *Carbon*, 45(2):248–255, 2007.
- [23] Cheng-Te Lin, Wen-Chao Chen, Ming-Yu Yen, Lung-Shen Wang, Chi-Young Lee, Tsung-Shune Chin, and Hsin-Tien Chiu. Cone-stacked carbon nanofibers with cone angle increasing along the longitudinal axis. *Carbon*, 45(2):411–415, 2007.
- [24] Hong-Ye Cheng, Yi-An Zhu, Zhi-Jun Sui, Xing-Gui Zhou, and De Chen. Modeling of fishbone-type carbon nanofibers with cone-helix structures. *Carbon*, 50(12):4359–4372, 2012.

- [25] K. Kobayashi. Superstructure induced by a topological defect in graphitic cones. *Phys. Rev. B*, 61:8496, 2000.
- [26] O. A. Shenderova, B. L. Lawson, D. Areshkin, and D. W. Brenner. Predicted structure and electronic properties of individual carbon nanocones and nanostructures assembled from nanocones. *Nanotechnology*, 12:191–197, 2001.
- [27] Yusuke Kasahara, Ryo Tamura, and Masaru Tsukada. Structure and electronic states of capped carbon nanotubes by a tight-binding approach. *Phys. Rev. B*, 67(11):115419, 2003.
- [28] K. M. Liew, J. X. Wei, and X. Q. He. Carbon nanocones under compression: Buckling and post-buckling behaviors. *Phys. Rev. B*, 75(19):195435, 2007.
- [29] Yan-Gao Hu, K.M. Liew, X.Q. He, Zhengliang Li, and Jun Han. Free transverse vibration of single-walled carbon nanocones. *Carbon*, 50(12):4418–4423, 2012.
- [30] G. Alfieri and T. Kimoto. Structural stability and electronic properties of sic nanocones: First-principles calculations and symmetry considerations. *Appl. Phys. Lett.*, 98:123102, 2011.
- [31] Chen Ming, Zheng-Zhe Lin, Rong-Gen Cao, Wei-Feng Yu, and Xi-Jing Ning. A scheme for fabricating single wall carbon nanocones standing on metal surfaces and an evaluation of their stability. *Carbon*, 50(7):2651–2656, 2012.
- [32] Mauricio Terrones, Andrés R. Botello-Méndez, Jessica Campos-Delgado, Florentino López-Urías, Yadira I. Vega-Cantú, Fernando J. Rodríguez-Macías, Ana Laura Elías, Emilio Muñoz Sandoval, Abraham G. Cano-Márquez, Jean-Christophe Charlier, and Humberto Terrones. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5:251–372, 2010.
- [33] Ryo Tamura and Masaru Tsukada. Electronic states of the cap structure in the carbon nanotube. *Phys. Rev B*, 52(8):6015–6026, 1995.
- [34] Yahachi Saito, Koichi Hata, and Tsunetaka Murata. Field emission patterns originating from pentagons at the tip of a carbon nanotube. *Jpn. Appl. Phys.*, 39:L271–L272, 2000.
- [35] Juan Manuel Jiménez-Soto, Soledad Cárdenas, and Miguel Valcárcel. Carbon nanocones/disks as new coating for solid-phase microextraction. *J. Chromatogr.y A*, 1217:3341–3347, 2010.
- [36] Paul E. Lammert and Vincent H. Crespi. Graphene cones: Classification by fictitious flux and electronic properties. *Phys. Rev. B*, 69:035406, 2004.

- [37] Y. A. Sitenko and N. D. Vlasii. On the possible induced charge on a graphitic nanocone at finite temperature. *J. Phys. A: Math. Theor.*, 41:164034, 2008.
- [38] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54(24):17954–17961, 1996.
- [39] J. Jiang, W. Lu, and J. Bernholc. Edge states and optical transition energies in carbon nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 101(24):246803, 2008.
- [40] M. Wimmer, A. R. Akhmerov, and F. Guinea. Robustness of edge states in graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, 82:045409, 2010.
- [41] M. Grujić, M. Zarenia, A. Chaves, M. Tadić, G. A. Farias, and F. M. Peeters. Electronic and optical properties of a circular graphene quantum dot in a magnetic field: Influence of the boundary conditions. *Phys. Rev. B*, 84(20):205441, 2011.
- [42] J. C. Charlier and G. M. Rignanese. Electronic structure of carbon nanocones. *Phys. Rev. B*, 86(26):5970–5973, 2001.
- [43] H. Heiberg-Andersen, A.T. Skjeltorp, and K. Sattler. Carbon nanocones: A variety of non-crystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:5247–5249, 2008.
- [44] Chao Qun Qu, Liang Qiao, Chun Wang, Shan Sheng Yu, Wei Tao Zheng, and Qing Jiang. Electronic and field emission properties of carbon nanocones: A density functional theory investigation. *IEEE Trans. Nanotech.*, 8(2):153–158, 2009.
- [45] Shuichi Tasaki, Koji Maekawa, and Tokio Yamabe. π -band contribution to the optical properties of carbon nanotubes: Effects of chirality. *Phys. Rev. B*, 57(15):9301–9318, 1998.
- [46] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79(2):677–732, 2007.
- [47] Abbas Zarifi and Thomas Garm Pedersen. Universal analytic expression of electric-dipole matrix elements for carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 80(19):195422, 2009.
- [48] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94(6):1498–1524, 1954.
- [49] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structures of graphene tubules based on C_{60} . *Phys. Rev. B*, 46(3):1804–1811, 1992.

- [50] R. Tamura and M. Tsukada. Disclinations of graphite monolayers and their electronic states. *Phys. Rev. B*, 49(11):7697–7708, 1994.
- [51] R. Tamura, K. Akagi, M. Tsukada, S. Itoh, and S. Ihara. Electronic properties of polygonal defects in graphitic carbon sheets. *Phys. Rev. B*, 56(3):1404–1411, 1997.
- [52] J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze, and J.-P. Vigneron. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. *Phys. Rev. B*, 44(24):13237–13249, 1991.
- [53] J. L. Chen, M. H. Su, C. C. Hwang, J. M. Lu, and C. C. Tsai. Low-energy electronic states of carbon nanocones in an electric field. *Nano-Micro Lett.*, 2:121–125, 2010.
- [54] Esther Jódar, Antonio Pérez-Garrido, and Fernando Rojas. Electronic and transport properties in circular graphene structures with a pentagonal disclination. *Nanoscale Research Letters*, 8:258, 2013.
- [55] J. Bornhöft, G. Brinkmann, and J. Greinus. Pentagonhexagon-patches with short boundaries. *European Journal of Combinatorics*, 24:517–529, 2003.
- [56] B. Ekşioğlu and A. Nadarajah. Structural analysis of conical carbon nanofibers. *Carbon*, 44:360–373, 2006.
- [57] G. Brinkmann and N. Cleemput. Classification and generation of nanocones. *Discrete Applied Mathematics*, 159:1528–1539, 2011.
- [58] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, M. Terrones, and H. Terrones. Ground-state electronic structure of nanoscale carbon cones. *Phys. Rev. B*, 72:235403, 2005.
- [59] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [60] G. Brinkmann, U.v. Nathusius, and A. H. R. Palser. A constructive enumeration of nanotube caps. *Discrete Applied Mathematics*, 116:55–71, 2002.
- [61] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tománek. Electronic and structural properties of carbon nanohorns. *Phys. Rev. B*, 62(4):R2291–R2294, 2000.
- [62] William I. F. David, Richard M. Ibberson, Judy C. Matthewman, Kosmas Prassides, T. John S. Dennis, Jonathan P. Hare, Harold W. Kroto, Roger Taylor, and David R. M. Walton. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} . *Nature*, 353:147–149, 1991.
- [63] O. B. Karpenko, V. V. Trachevskij, O. V. Filonenko, V. V. Lobanov, M. V. Avdeev, T. V. Tropin, O. A. Kyzyma, and S. V. Snegir. NMR study of non-equilibrium state of fullerene C_{60} in n-methyl-2-pyrrolidone. *Ukr. J. Phys.*, 57(8):860–863, 2012.

- [64] N. Kaur, S. Gupta, K. Dharamvir, and V. K. Jindal. Behaviour of a bucky-ball under extreme internal and external pressures. *26th International Symposium on Shock Waves*, 2:1017–1022, 2009.
- [65] J. Kou, H. Qian, H. Lu, Y. Liu, Y. Xu, F. Wu, and J. Fan. Optimizing the design of nanostructures for improved thermal conduction within confined spaces. *Nanoscale Research Letters*, 6:422, 2011.
- [66] D. Baowan, B. J. Cox, and J. M. Hill. Modelling the joining of nanocones and nanotubes. *J Math Chem*, 49:475–488, 2011.
- [67] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B*, 66(3):035412, 2002.
- [68] Cristina Bena and Gilles Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New Journal of Physics*, 11:095003, 2009.
- [69] David J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 1995.
- [70] M. Graf and P. Vogl. Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory. *Phys. Rev. B*, 51(8):4940–4949, 1995.
- [71] Z. Z. Zhang, Kai Chang, and F. M. Peeters. Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, 77(23):235411, 2008.
- [72] P. L. Lai, S. C. Chen, and M. F. Lin. Electronic properties of single-walled carbon nanotubes under electric and magnetic fields. *Physica E*, 40:2056–2058, 2008.
- [73] Igor Romanovsky, Constantine Yannouleas, and Uzi Landman. Unique nature of the lowest landau level in nite graphene samples with zigzag edges: Dirac electrons with mixed bulk-edge character. *Phys. Rev. B*, 83(4):045421, 2011.
- [74] Wei L. Wang, Sheng Meng, and Efthimios Kaxiras. Graphene nanoflakes with large spin. *Nano Lett.*, 8(1):241–245, 2008.
- [75] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, and R. A. Ballinger. *Electronic States and Optical Transitions in Solids*. Pergamon Press, 1975.
- [76] Takahiro Yamamoto, Tomoyuki Noguchi, and Kazuyuki Watanabe. Edge-state signature in optical absorption of nanographenes: Tight-binding method and time-dependent density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 74(12):121409, 2006.
- [77] T. G. Pedersen. Tight-binding theory of Faraday rotation in graphite. *Phys. Rev. B*, 68:245104, 2003.

- [78] Z. F. Wang, Q. W. Shi, Qunxiang Li, Xiaoping Wang, J. G. Hou, Huaixiu Zen, Yao Yao, and Jie Chen. Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot device. *App. Phys. Lett.*, 91(5):053109, 2007.
- [79] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109–162, 2009.
- [80] S. E. Stein and R. L. Brown. π -electron properties of large condensed polyaromatic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3721–3729, 1987.
- [81] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoto Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7):1920–1923, 1996.
- [82] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [83] A. R. Akhmerov and C. W. J. Beenakker. Boundary conditions for Dirac fermions on a terminated honeycomb lattice. *Phys. Rev. B*, 77(8):085423, 2008.
- [84] Yingying Wang, Zhenhua Ni, Lei Liu, Yanhong Liu, Chunxiao Cong, Ting Yu, Xiaojun Wang, Dezhen Shen, and Zexiang Shen. Stacking-dependent optical conductivity of bilayer graphene. *ACS Nano*, 4(7):4074–4080, 2010.
- [85] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320:1308, 2008.
- [86] S. Gupta and A. Saxena. Geometrical interpretation and curvature distribution in nanocarbons. *J. Appl. Phys.*, 109(7):074316, 2011.
- [87] Y. Wang, K. Kempa, B. Kimball, J. B. Carlson, G. Benham, W. Z. Li, T. Kempa, J. Rybczynski, A. Herczynski, and Z. F. Ren. Receiving and transmitting light-like radio waves: Antenna effect in arrays of aligned carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 85:2607–2609, 2004.
- [88] Jin Hao and George W. Hanson. Infrared and optical properties of carbon nanotube dipole antennas. *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 5(6):766–775, 2006.
- [89] Jin Hao and George W. Hanson. Optical scattering from a planar array of finite-length metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75:165416, 2007.
- [90] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel. Universal optical conductance of graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 100(11):117401–117404, 2008.

-
- [91] Kin Fai Mak, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Seeing many-body effects in single- and few-layer graphene: Observation of two-dimensional saddle-point excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 106(4):046401, 2011.
- [92] A. Gruneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 67:165402, 2003.
- [93] Volker Heine. *Group Theory in Quantum Mechanics: An Introduction to its Present Usage*. Dover Publications, 1993.
- [94] Matti Knaapila, Jean Patrick Pinheiro, Mark Buchanan, Arne T. Skjeltorp, and Geir Helgesen. Directed assembly of carbon nanocones into wires with an epoxy coating in thin films by a combination of electric field alignment and subsequent pyrolysis. *Carbon*, 49:3171–3178, 2011.
- [95] Matti Knaapila, Ola T. Rømoen, Eldrid Svåsand, Jean Patrick Pinheiro, Ørjan G. Martinsen, Mark Buchanan, Arne T. Skjeltorp, and Geir Helgesen. Conductivity enhancement in carbon nanocone adhesive by electric field induced formation of aligned assemblies. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3:378–384, 2011.
- [96] X. Blase, Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley, and Steven G. Louie. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 72(12):1878–1881, 1994.