

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

AMORFIZACIÓN DE ESTRUCTURAS NO CÚBICAS DEL CARBONO: EL CASO DEL GRAFITO ROMBOEDRAL

Tesis de Licenciatura para obtener el grado de
FÍSICO

PRESENTA

Cristina Romero Rangel

TUTOR DE TESIS: DR. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

FACULTAD DE CIENCIAS



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

División de Estudios Profesionales

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:
"Amorfización de estructuras no cúbicas del carbono: el caso del grafito romboedral".

realizado por Romero Rangel Cristina

con número de cuenta 40009294-8 , quien cubrió los créditos de la licenciatura en Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Tutor (a)
Propietario Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Propietario Fís. María Luisa Marquina Fábrega

Suplente Dra. Renela María Valladares McNelis

Suplente Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca

Mauricio Aguilar González

Héctor Murrieta Sánchez

María Luisa Marquina Fábrega

Renela María Valladares McNelis

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., a 20 de septiembre del 2006.
CONSEJO DEPARTAMENTAL DE FÍSICA

Alicia Zarzosa Pérez
M. en C. Alicia Zarzosa Pérez



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por el tiempo, dedicación, dirección y observaciones a esta tesis ya que sin su apoyo hubiera sido imposible concretar este trabajo.

Al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, la Fís. María Luisa Marquina Fábrega, al Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca y a la Dra. Renela María Valladares McNelis por aceptar revisar la tesis, y por las observaciones y comentarios hechos para el desarrollo y la mejora de la misma.

A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero brindado mediante el proyecto IN101798 y IN100500.

A DGSCA-UNAM por el tiempo de computo proporcionado para generar las simulaciones necesarias.

Finalmente, pero no menos importante, a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme un espacio y recursos para adquirir conocimiento, así como a todos aquellos maestros que durante toda la carrera con sus grandes clases me ayudaron a terminar mi carrera.

Contenido

Introducción	1
1 Descripción de las fases cristalina y amorfa del carbono	
1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	3
1.1.1 Fundamentos de un arreglo periódico	3
1.1.2 Enlace covalente	5
1.1.3 Hibridación	6
1.1.4 Fuerzas de van der Waals	7
1.1.5 El grafito	8
1.2 ESTRUCTURA AMORFA	11
1.2.1 Descripción de la estructura de sistemas amorfos	11
1.2.2 Determinación de la estructura de amorfos por difracción de neutrones	15
2 Teoría de las Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular	
2.1 TEORÍA DE LAS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	19
2.1.1 La ecuación de Schrödinger	19
2.1.2 El método variacional	21
2.1.3 Desarrollo de las funcionales de la densidad	22
2.1.4 Aproximación Local de la Densidad	28
2.1.5 La funcional de Harris	29
2.2 DINÁMICA MOLECULAR	30
2.2.1 Consideraciones básicas en la Dinámica Molecular	30
2.2.2 Algoritmo de integración temporal	32
2.2.3 El esquema de orbitales localizados	34
3 Método y Resultados para el grafito amorfo partiendo de su estructura romboedral	
3.1 EL CÓDIGO <i>FASTSTRUCTURE</i>	38
3.1.1 Antecedentes a la simulación del grafito amorfo	38
3.1.2 Optimización de la energía	41
3.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL PARA EL CARBONO AMORFO	42

3.2.1	FDR experimentales	42
3.2.2	FDR teóricas	43
3.3	RESULTADOS	46
3.3.1	Resultados para el grafito amorfo desde su variedad romboedral	46
3.3.2	Análisis de las estructuras amorfas	52
	Conclusiones	56
	Referencias	58

RESUMEN

Por medio de cálculos *ab initio* y un proceso térmico que simula un calentamiento gradual hasta por debajo de la temperatura de fusión de una celda cristalina *no cúbica*, periódicamente continua de 108 átomos, se han generado estructuras amorfas de grafito con densidad de 2.23 g/cm^3 . Para el proceso de amorfización se escogió primero un conjunto de bases mínima y posteriormente un conjunto de bases estándar para los electrones de valencia y para la densidad electrónica. En este último conjunto de bases, los orbitales dan la posición correcta (comparada con el experimento) del primer pico de la función de distribución radial (FDR) para la estructura amorfa resultante, mientras que el conjunto de bases mínima no lo reproduce adecuadamente. Se encuentra que las funciones de distribución radial se comparan favorablemente con resultados experimentales de carbono amorfo a baja densidad y con otros resultados simulacionales en la literatura, dejando ver que la estructura final no parece depender de la estructura cristalina inicial que se amorfiza.

Introducción

La forma en que se distribuyen en el espacio los átomos o las moléculas de un material nos habla de las propiedades macroscópicas del mismo. La estructura de las moléculas se basa en los enlaces químicos, que son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos.

Los materiales en el estado sólido se clasifican de tres formas, dependiendo del ordenamiento de sus átomos: cristalinos, amorfos y semicristalinos. Los materiales cristalinos han sido ampliamente estudiados, y son aquellos en los que átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos, formando estructuras tridimensionales periódicas, por ejemplo los metales. Los materiales amorfos, como nos lo indica su raíz griega α' (sin) y $\mu\omicron\rho\phi\eta'$ (forma), son aquellos en los que no existe un ordenamiento periódico; su estructura carece de ordenamiento de largo alcance; algunos ejemplos son el vidrio y el poliestireno. Los materiales semicristalinos presentan una parte amorfa y otra cristalina, materiales plásticos como el polietileno y polipropileno son ejemplos de este tipo de materiales.

El carbono es un material especialmente fascinante, esto se debe a la gran variedad de propiedades estructurales y electrónicas que exhibe en sus formas alotrópicas. La habilidad de este elemento para estar doblemente, triplemente y cuádruplemente coordinado no solamente conduce a las conocidas formas de diamante y grafito, sino también a grandes variaciones en estructura como función de la temperatura y a sólidos desordenados metaestables. Desde un punto de vista tecnológico, las formas desordenadas tienen una atracción particular como lo son las películas con propiedades semiconductoras relacionadas al grafito.

El grafito, afirman Villaquirán *et al.* (2000), es una estructura semimetálica de los átomos de carbono con una fuerte anisotropía y con forma laminar asociada a una hibridación sp^2 ($s-p_x-p_y$) de los orbitales atómicos. Esto genera un enlace covalente dentro de las capas de los átomos de carbono, mientras que la no-hibridación de los orbitales p_z sustenta el débil enlace entre capas. La secuencia de las capas apiladas de los átomos de carbono permite diferenciar varios tipos de carbono: a) grafito hexagonal, con capas apiladas del tipo ABAB, la cual es la estructura gráfica más estable, con cuatro átomos en la celda unitaria; b) grafito romboedral, con capas apiladas tipo ABCABC y dos átomos por celda unitaria o seis por celda convencional; y c) grafito hexagonal simple, el cual es una estructura de monocapas de átomos de carbono arregladas en dos dimensiones y cuya secuencia es de la forma AAA, con dos átomos por celda unitaria.

La importancia del estudio de estructuras amorfas gráficas radica en que México es uno de los principales países productores de grafito amorfo, así se reporta en *Mineral Commodity Summaries* (2006). Los usos del grafito han cambiado ampliamente¹. El grafito reúne propiedades tanto metálicas como no metálicas, que lo hacen apto para muchas aplicaciones industriales. Las propiedades metálicas son: buen conductor de electricidad y térmico; las propiedades no metálicas son: inerte, alta resistencia térmica y lubricante. La combinación lubricante y alta estabilidad térmica permiten al grafito ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones como refractarios, baterías y celdas de energía. Estas propiedades lo convierten en un excelente material para aplicaciones a altas temperaturas.

Además, en el grupo de investigación donde trabajo se ha generado carbono amorfo de diversas densidades, pero siempre partiendo de una estructura cristalina cúbica. Es la intención ahora generar carbono amorfo para densidades gráficas partiendo de estructuras romboedrales, mostrando así que el resultado final es independiente de la estructura cristalina inicial.

Mientras que la estructura atómica del grafito en su forma cristalina ha sido ampliamente estudiada, su variedad amorfa no ha corrido con tanta suerte. Así los cálculos *ab-initio* descritos en la dinámica molecular tipo Car-Parrinello y el enfriamiento desde arriba del punto de fundido en celdas periódicamente continuas de no más de 108 átomos, ha sido el procedimiento seguido para producir estructuras amorfas de semiconductores de primeros principios. En este trabajo se usa *Fast Structure Simulated Annealing*, un código que utiliza funcionales de densidad basado en la funcional de Harris, y técnicas de optimización basadas en un generador de fuerza rápido que permite simular estudios de dinámica molecular o de recocido (*annealing*) con cálculos de “fuerza” cuánticos. La coraza se toma como llena, lo cual significa que se realiza un cálculo electrónico de estos orbitales, y para el proceso de amorfización se escogió primero un conjunto de bases mínimas para los electrones de valencia y para densidad electrónica, y posteriormente se escogió un conjunto de bases estándar.

Las funciones de distribución radial encontradas en este trabajo se comparan favorablemente con los experimentos y con otras simulaciones, lo que indica que la estructura final no parece depender de la estructura cristalina inicial que se amorfiza.

¹ El primer uso del grafito está perdido en el tiempo. Este fue utilizado por el hombre primitivo para hacer pinturas en las paredes de las cavernas y por los egipcios para decorar cerámica.

Descripción de las fases cristalina y amorfa del carbono

1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Los materiales en estado sólido, apunta Smith (1993), se pueden clasificar en función de cómo es la disposición de los átomos que los forman. Si éstos se colocan ordenadamente siguiendo un modelo que se repite en las tres direcciones del espacio, se dice que el material es cristalino.

En los materiales cristalinos existe un ordenamiento atómico de largo alcance que puede ser estudiado con mayor o menor dificultad. Pero, realmente ¿necesitamos estudiar los materiales a nivel atómico?. Para responder esta cuestión, podemos pensar en las principales propiedades de dos materiales tan conocidos como el grafito y el diamante. El grafito es uno de los materiales más blandos, es opaco (suele tener color negro), es un buen lubricante en estado sólido y conduce bien la electricidad. Por el contrario, el diamante es el material más duro que existe, es transparente, muy abrasivo y buen aislante eléctrico.

Estos dos materiales tienen propiedades que son antagónicas, pero si pensamos en sus componentes, podemos ver que tanto uno como el otro están formados por carbono. Entonces ¿a qué se debe que tengan propiedades tan diferentes? La respuesta está en el diferente modo que tienen los átomos de carbono de enlazarse y ordenarse cuando forman grafito y diamante, es decir, éstos tienen distintas estructuras cristalinas.

1.1.1 Fundamentos de un arreglo cristalino

Una *red cristalina* la define Ashcroft (1976) como un arreglo infinito de puntos con una disposición y orientación que se ve exactamente igual, desde cualquiera de los puntos que el arreglo sea observado. A este tipo de redes se les conoce también como redes de Bravais. Una red es una construcción matemática que sintetiza sólo la geometría de la estructura periódica fundamental. En la perspectiva de Harrison (1980), el rasgo característico de estas estructuras es la invariancia de traslación, lo que significa que existe un gran número de traslaciones

$$\mathbf{T} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1.1)$$

que la estructura puede experimentar y permanecer sin cambio; además que \mathbf{T} da la posición de los puntos en la red. Los m_i son cualquier entero (positivo, cero o negativo), y los \mathbf{a}_i son tres vectores de la red que forman las aristas de un paralelepípedo. El número infinito de puntos finales de estos vectores son puntos de una red. Para obtener la descripción más completa de la invariancia de traslación se seleccionan los \mathbf{a}_i más chicos para los cuales se cumple la ecuación (1.1.1). Estos vectores entonces son llamados vectores primitivos de traslación. La figura 1-1 (a) muestra los vectores primitivos en una red tridimensional y en la figura 1-1 (b) se muestra un arreglo de puntos que no es una red bidimensional dado que no se forma de ninguna de las cinco redes de Bravais en dos dimensiones (véase Kittel 1996).

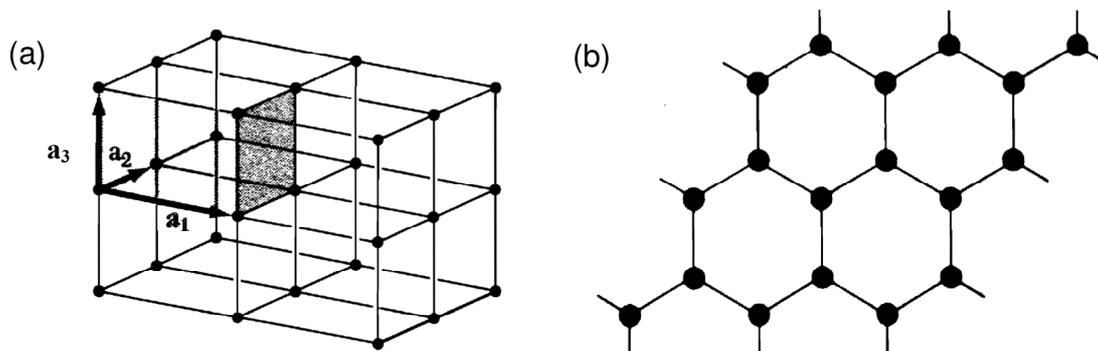


Figura 1-1. (a) Vectores primitivos de traslación en una red tridimensional (Kittel, 1996).
(b) Ejemplo de un arreglo de puntos que no forma una red bidimensional (Burns 1985).

La construcción del paralelepípedo formado por los vectores primitivos \mathbf{a}_i , encierra un volumen $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ el cual, si es continuamente trasladado por \mathbf{T} paralelo a sí mismo, llenará todo el espacio. El volumen que contiene sólo un punto de red, se llama *celda primitiva unitaria*. Cuando decimos que “contiene” un punto de red, debemos entender que para una red cúbica simple, por ejemplo, un punto de red en la intersección de ocho celdas primitivas unitarias se considera que contribuye 1/8 a cada celda.

Por otro lado, definimos el término de *celda unitaria* tridimensional como una celda a su vez formada por tres vectores de manera similar a la descrita arriba, la cual llenará todo el espacio cuando es trasladada por múltiplos de estos vectores. La diferencia es que mientras una celda primitiva unitaria contiene un punto de red, una celda unitaria puede contener más. Celdas como éstas son conocidas como *celdas no-primitivas unitarias*. Entonces, por todo lo

detallado anteriormente, la estructura de un cristal consiste de las copias idénticas de la misma unidad física, llamada la *base*, que está localizada en todos los puntos de la red o, equivalentemente, trasladada a través de todos los vectores de la red.

Los átomos en una red cristalina que están más cercanos a un átomo dado se dice que son los primeros vecinos. Dada la naturaleza periódica de una red cristalina, cada átomo tiene el mismo número de primeros vecinos. Este número es así una propiedad de la red, y se refiere a lo que conocemos como *número de coordinación* de la red. Por ejemplo, la red cúbica simple tiene un número de coordinación 6, el de la red cúbica centrada en el cuerpo es 8, y finalmente, la red cúbica centrada en las caras tiene 12 primeros vecinos (véase Ashcroft 1976).

1.1.2 Enlace covalente

Una molécula se puede entender como una colección de átomos unidos entre sí por electrones compartidos, los que provienen de los orbitales atómicos en la capa de valencia de cada átomo. Pero lo que mantiene unidos a los átomos en una molécula son los distintos tipos de enlace presentes en esa ligadura: enlace iónico, enlace covalente, enlace metálico, enlace de hidrógeno y combinación de los anteriores. No obstante, nos enfocaremos a explicar el enlace covalente ya que es el tipo de enlace presente en la unión de átomos del elemento bajo estudio, el carbono.

El enlace covalente ocurre, como lo señala Tilley (2004), cuando un electrón no apareado en el orbital atómico de un átomo interactúa con un electrón desapareado de otro átomo y se genera, cito a Casabó (1999), “por el traslape de los dos orbitales atómicos que superponen sus dos zonas de mayor probabilidad de encontrar a sus respectivos electrones”. Los electrones, los cuales inicialmente están localizados en un determinado orbital de su átomo original, ahora comparten “una misma región del espacio en la que existe una gran probabilidad de encontrarlos juntos, y que está bajo la atracción de los núcleos simultáneamente”. Entonces dado que ninguno de los elementos que participan en el enlace querrán ganar electrones, los compartirán para llenar sus capas de valencia. Los enlaces covalentes son más fuertes cuando hay un máximo traslape entre los orbitales atómicos que participan en la unión, son altamente direccionales (existen entre átomos específicos y sólo en la dirección que hay electrones compartidos), y explican satisfactoriamente la geometría de las moléculas.

En el caso del carbono, cuando la energía de apareamiento de los electrones en el mismo orbital es del orden de la energía de promoción necesaria para desaparearlos, enviando uno de ellos al orbital vacío más próximo, se llega a tener un número mayor de electrones desapareados. El

fenómeno de promoción lo explicaremos con más detalle en la siguiente sección.



1.1.3 Hibridación

Cuando un átomo se encuentra aislado en ausencia de excitación energética, presenta una configuración electrónica de mínima energía conocida como *estado base*. Si el átomo recibe excitación energética exterior de baja intensidad, como la producida por la aproximación de otros átomos, se puede producir el fenómeno de *promoción* de electrones, que consiste en el desapareamiento de un orbital atómico totalmente ocupado, de tal modo que un electrón ocupa otro orbital atómico. La promoción de electrones a otros orbitales atómicos, conduce al establecimiento de las configuraciones electrónicas que conocemos como *estados de excitación* de los átomos.

La hibridación nos permite describir la distribución electrónica respecto a un átomo enlazado en términos de un conjunto particular de funciones que se prefiere usar dado que es conveniente energéticamente hacerlo de esta manera. Lo denota ya, explícitamente, Casabó (1999) cuando dice: “toda combinación lineal de funciones de onda degeneradas es otra función de onda, que es también una solución de la propia ecuación de Schrödinger, y que tiene la misma energía que las originales”. Enseguida se expondrá en detalle el fenómeno de la hibridación para el carbono en el sentido que lo hacen Casabó (1999) y Sebera (1964).

La configuración del estado base de carbono es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Al presentar este elemento sólo dos electrones no apareados, era de esperarse que fuese capaz de formar únicamente dos enlaces. Sin embargo, cada átomo de carbono puede ser tetravalente, y por consiguiente, tener cuatro electrones desapareados con los cuales formar cuatro enlaces. Esta discrepancia la explicó L. Pauling considerando que los átomos de carbono son capaces de hibridar los orbitales de valencia 2s y 2p en una de tres maneras diferentes. Este proceso de hibridación es precedido, como se mencionó arriba, por la formación de un estado excitado del carbono ($1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$) cuando un electrón 2s es promovido a un orbital 2p.

Cada uno de los cuatro orbitales parcialmente llenados (uno 2s y tres 2p) puede sufrir una hibridación para formar cuatro enlaces de carbono con igual fuerza referidos como orbitales híbridos sp^3 . Cada uno de los cuatro orbitales sp^3 tiene un electrón desapareado, explicando así la tetravalencia del carbono. Estos orbitales híbridos se encuentran dispuestos alrededor del núcleo del átomo de carbono como si éste fuese el centro de un tetraedro regular y la dirección de los enlaces fuese la de cada uno de los vértices, formando un ángulo de separación

entre orbitales de 109.47 grados. Las funciones de onda correspondientes son:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y + p_z)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y + p_z)$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z)$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y - p_z)$$

Otro tipo de hibridación incluye sólo la combinación de tres orbitales, el orbital 2s y dos de los orbitales 2p, para constituir orbitales híbridos sp^2 cuya orientación es trigonal plana con ángulos de separación de 120 grados. Escogiendo los orbitales 2s, $2p_x$ y $2p_y$ pueden formarse tres combinaciones lineales, linealmente independientes y normalizadas, de la forma:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_x$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

Una tercera manera de enlazar los átomos de carbono es mezclando sólo un orbital 2s con un orbital 2p, de modo que los orbitales híbridos están orientados linealmente con una separación de 180 grados. Con los orbitales atómicos 2s y $2p_x$ pueden formarse las combinaciones lineales siguientes:

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$$

$$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$$

dada la superposición de la función de onda del orbital 2s, que posee simetría esférica, y la función de onda del orbital $2p_x$, el cual posee dos lóbulos de signos opuestos.

1.1.4 Fuerzas de van der Waals

Este tipo de enlace es más débil y es referido como un enlace secundario, no obstante, tiene un efecto importante sobre las propiedades de los materiales.

Las fuerzas de van der Waals son muy importantes en estructuras que forman capas, como son las arcillas, grafito y nitruro de boro hexagonal. Estas fuerzas mantienen las capas unidas. El siguiente fragmento de Sánchez (2003) es ilustrativo para entender el efecto de estas fuerzas en el grafito:

En el caso de las moléculas homonucleares que participan en enlaces covalentes, en las que los átomos sitúan a los electrones de enlace en orbitales compartidos en posición intermedia entre ellos, los átomos son en promedio neutros y no existe un momento dipolar resultante. Sin embargo en este tipo de moléculas, éstas se atraen unas a otras. La razón para esta atracción es doble; por un lado, la concentración de carga negativa entre dos cargas positivas iguales genera en el enlace un momento cuadrupolar, que permite mediante la orientación adecuada de las mismas una atracción entre ellas, aunque más débil que la correspondiente a los dipolos, y además disminuye mucho más rápidamente con la distancia. En segundo lugar, el flujo de carga de ida y vuelta entre los átomos hace que cada uno sea alternativamente positivo y negativo, con lo que aparece en el enlace un momento dipolar oscilante. Si estas oscilaciones tienen fases adecuadas en moléculas próximas, éstas pueden atraerse.

Todavía hay otro efecto electrostático que puede contribuir a la ligadura entre moléculas. Aunque una molécula o un átomo no posea un momento dipolar permanente, puede polarizarse debido a la presencia de una carga (un ion, por ejemplo), ya que al interactuar con ella se modificarán ligeramente las posiciones de sus centros de carga positiva y negativa, adquiriendo un momento dipolar que no poseía en ausencia del ion. Estos momentos dipolares inducidos pueden dar lugar a fuerzas entre ellos y también con el ion que los induce y así producir enlaces tanto intra como intermoleculares. Colectivamente este tipo de fuerzas se conocen como fuerzas de van der Waals y deben distinguirse de las fuerzas que generan tanto los enlaces iónicos como los covalentes.

Las fuerzas de van der Waals son cohesivas y su acción atractiva varía con respecto al inverso de la sexta potencia de la distancia. Es decir que las interacciones son dominantes en donde la proximidad es importante y se clasifican en: interacciones dipolo-dipolo, interacciones dipolo-dipolo inducido e interacciones dipolo inducido-dipolo inducido. Las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido, también conocidas como fuerzas de London, son las que se describieron en el fragmento anterior.

1.1.5 El grafito

La forma alotrópica del grafito corresponde a una hibridación sp^2 , la cual forma tres orbitales híbridos alrededor del núcleo de carbono, manteniendo un orbital 2p puro (sin hibridar). Cada uno de los tres orbitales híbridos y el orbital puro tienen un electrón sin aparear, lo cual explica la tetravalencia de un carbono trigonal. Estos tres orbitales pueden traslaparse con otros tres orbitales justificando tres enlaces, pero ¿qué sucede con el cuarto enlace? El orbital 2p que no sufre hibridación será perpendicular al plano donde se encuentran los orbitales híbridos, y entonces, este orbital p puede traslaparse con otro orbital p

de otro carbono híbrido sp^2 . Así se produce, por este segundo enlace entre átomos, un doble enlace covalente. A este último enlace se le asocia con lo que se conoce como enlace π mientras que el traslape entre orbitales sp^2 entre dos carbonos se presenta como enlace σ .

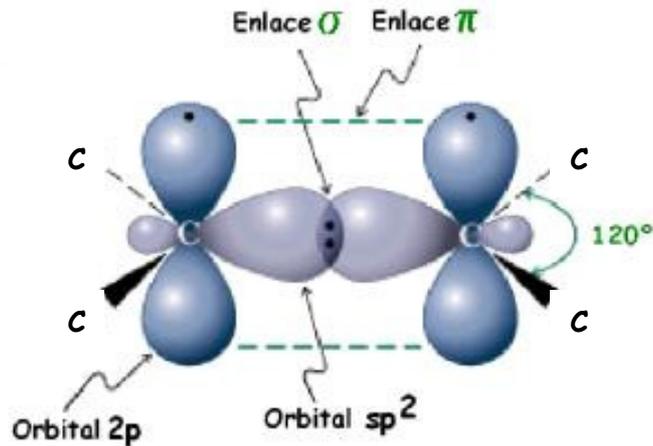


Figura 1-2. Hibridación sp^2 . Tres regiones de densidad electrónica alrededor del carbono.

El grafito natural se presenta en dos estructuras cristalinas: la más común, la estructura hexagonal o Bernal, y la estructura romboedral¹. Ambas formas del grafito, como explican Fahy *et al*, consisten de átomos de carbono en un sistema de anillos que dan lugar a planos paralelos entre si formando una red hexagonal, en donde la distancia al vecino más cercano es de 1.42 Å, y con una distancia entre planos de 3.35 Å. Pero estas estructuras difieren en la secuencia de apilamiento de sus planos. La estructura hexagonal tiene una secuencia de apilamiento de láminas ABAB (veáse figura 1-3a), con parte de los átomos justo encima unos de los otros en planos adyacentes y la otra parte exactamente encima del centro del anillo hexagonal en el plano adyacente. La estructura romboedral (figura 1-3b) tiene una secuencia de apilamiento ABCABC; la cual se puede construir de la estructura hexagonal deslizando cada tercer plano.

¹ Una tercera estructura podría ser la hexagonal simple, cuya secuencia de capas es de la forma AAA y parece haber sido encontrada en meteoritos (Sclar y Squiller, 1979) a pesar de su baja estabilidad con respecto a la secuencia ABAB.

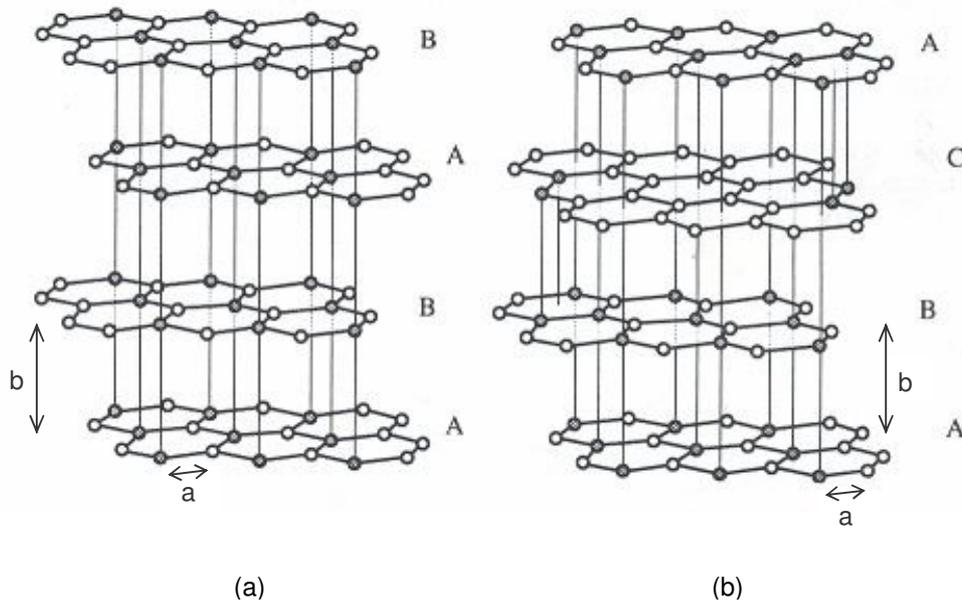


Figura 1-3. Estructura cristalina del grafito (a) hexagonal y (b) romboedral mostrando la diferente secuencia de apilamiento de sus capas.

Las propiedades físicas del grafito, como las reporta Pierson (1993), se presentan en la Tabla 1-1. Se debe recalcar que obtener mediciones precisas de las propiedades de los materiales por encima de los 3000 K es una difícil tarea. En el caso del grafito, muchas de estas mediciones están basadas en experimentos con arco de carbono los cuales son difíciles de llevar a cabo e interpretar. Los resultados se deben considerar como corresponde y algunos de estos resultados y conclusiones son aún asunto de controversia.

Forma cristalina: hexagonal y romboedral
Parámetros de red: $a = 1.42 \text{ \AA}$
$b = 3.35 \text{ \AA}$
Color: negro
Densidad a 300 K: 2.26 g/cm^3
Volumen atómico: $5.315 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Punto de sublimación (estimado): 4000 K
Punto de fusión (estimado) ² : 4200 K
Punto de ebullición (estimado): 4560 K

Tabla 1-1. Propiedades físicas del grafito.

² El punto de fusión "normal" ocurre a presión de una atmósfera. El grafito no tiene un punto de fusión normal ya que, a una atmósfera, éste no se funde, se sublima cuando la temperatura alcanza aproximadamente los 4000 K. Para observar fusión se necesitan una presión de 100 atmósferas y una temperatura de 4200 K.

1.2 ESTRUCTURA AMORFA

Para un sólido amorfo o no cristalino, comenta Adler (1985), el aspecto substancial que lo distingue en su estructura con respecto a un sólido cristalino es la ausencia de un orden a largo alcance, no hay periodicidad de traslación. Sin embargo estos materiales sí presentan un orden local, de corto alcance, del cual se puede conseguir información sobre la estructura de los sólidos amorfos por medio de funciones matemáticas que se obtienen de datos de difracción.

1.2.1 Descripción de la estructura de un sistema amorfo

La descripción de la distribución atómica en un material no cristalino frecuentemente emplea el concepto de función de distribución. En particular, se usa la función de distribución de pares $g(r)$, la cual corresponde a la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia r de un átomo origen (en el punto $r = 0$). La construcción de dicha función la expone Waseda (1980) como se muestra en lo subsecuente.

Supóngase que se tiene un átomo localizado en la posición x_1 sobre la línea (Fig. 1-4a), entonces se puede comprobar la siguiente relación en la función de densidad numérica $\nu^1(x)$ para un cuerpo como:

$$\begin{aligned} \nu^1(x) &= 0 & x \neq x_1 \\ \int_a^b \nu^1(x) dx &= 1 & a < x_1 < b. \end{aligned} \quad (1.2.1)$$

Esta relación corresponde a las propiedades de la función delta sugerida por Dirac, es decir,

$$\int_a^b \delta(x - x_1) dx = \begin{cases} 0 & x_1 : \text{fuera de la región } (a, b) \\ 1 & a < x_1 < b \end{cases} \quad (1.2.2)$$

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_1) dx = f(x_1). \quad (1.2.3)$$

Usando esta función, la densidad numérica $\nu^1(x)$ para un cuerpo se puede reescribir como

$$\nu^1(x) = \delta(x - x_1). \quad (1.2.4)$$

Por consiguiente, en el caso donde hay N átomos sobre la línea (Fig. 1-4b), la densidad numérica para un cuerpo a una posición arbitraria se da como sigue:

$$v^1(x) = \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i). \quad (1.2.5)$$

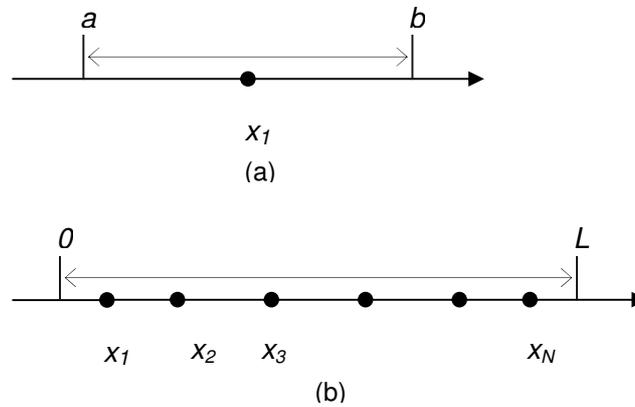


Figura 1-4. Diagrama esquemático de la densidad numérica de un cuerpo.

En el caso donde N átomos están localizados en las posiciones $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$, se pueden considerar pares de átomos tales como $(x_1, x_2), (x_1, x_3), \dots, (x_2, x_3)$, etc. Usando el mismo procedimiento que para un cuerpo, definimos la densidad numérica para dos cuerpos $v^2(x, x')$ de la manera siguiente:

$$v^2(x, x') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(x - x_i) \delta(x' - x_j). \quad (1.2.6)$$

Ahora consideremos la función de densidad numérica en el espacio de tres dimensiones. Expresando la posición de los átomos por $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$, la función de densidad numérica para uno y dos cuerpos la escribimos como:

$$v^1(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (1.2.7)$$

$$v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j). \quad (1.2.8)$$

Dado que los N átomos están incluidos en el volumen V , tenemos

$$\int_V v^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.2.9)$$

$$\int_V \int_V v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1). \quad (1.2.10)$$

En la discusión anterior solamente se considera un conjunto con valores fijos $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$. Ahora consideremos el caso en donde las cantidades $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ tienen varios valores. En tal caso, se adopta la energía potencial de este sistema con la forma

$$\Phi = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1.2.11)$$

De acuerdo con la mecánica estadística, la probabilidad de encontrar las posiciones atómicas $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ en un volumen pequeño $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, d\mathbf{r}_3, \dots, d\mathbf{r}_N$ a una temperatura T es proporcional al factor

$$\exp\{-\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) / k_B T\} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.2.12)$$

donde k_B es la constante de Boltzman. Usando este factor de probabilidad, se considera el promedio térmico de las cantidades en las ecuaciones (1.2.9) y (1.2.10) de tal modo que

$$\langle v^1(\mathbf{r}) \rangle = n^1(\mathbf{r}) \quad (1.2.13)$$

$$\langle v^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rangle = n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.2.14)$$

Aquí $n^1(\mathbf{r})$ es la función de densidad promedio (numérica) para un cuerpo y $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función de densidad promedio para dos cuerpos. Así, se obtienen las siguientes relaciones:

$$\int_V n^1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.2.15)$$

$$\int_V \int_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1). \quad (1.2.16)$$

Al combinar las dos últimas ecuaciones se obtiene la siguiente relación:

$$\int_V n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = (N-1)n^1(\mathbf{r}). \quad (1.2.17)$$

Enseguida, se define la función $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ en la ecuación

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^1(\mathbf{r})n^1(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.2.18)$$

En el caso de sistemas homogéneos, la función de densidad para un cuerpo es independiente de \mathbf{r} , y así

$$n^1(\mathbf{r}) = n^1(\mathbf{r}') = \rho_0, \quad \rho_0 = N/V. \quad (1.2.19)$$

De esta relación, $n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es sólo una función de $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, y podemos reescribir la ecuación (1.2.18) como

$$n^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\rho_0)^2 g(r). \quad (1.2.20)$$

En un sistema con una densidad numérica promedio $\rho_0 = N/V$, la probabilidad de encontrar otro átomo a una distancia r desde un átomo origen corresponde a $\rho_0 g(r)$. La función $g(r)$ es conocida como la *función de distribución de pares* y es frecuentemente usada en la discusión de sistemas amorfos. La información dada por $g(r)$ es únicamente unidimensional, pero da información cuantitativa de los sistemas no cristalinos.

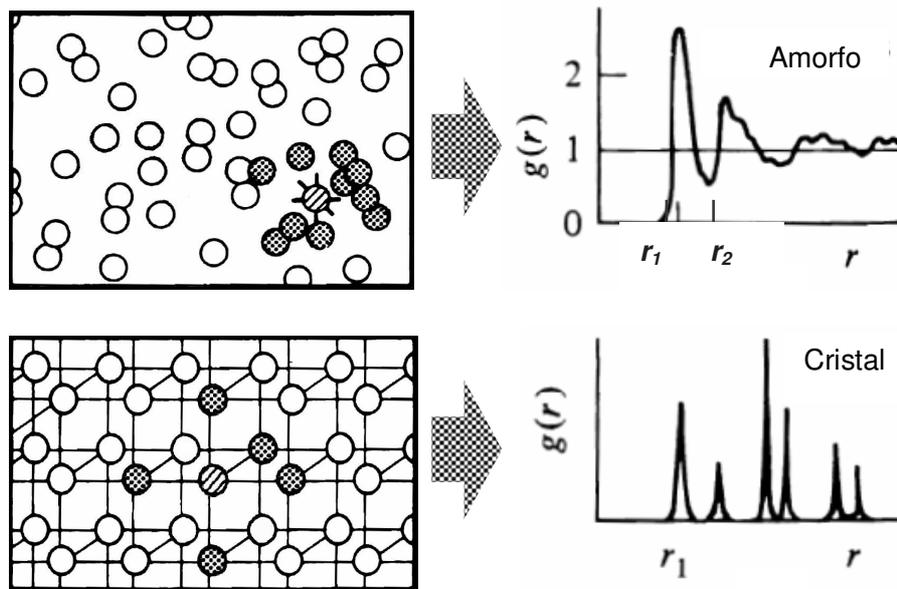


Figura 1-5. Diagrama esquemático de la estructura atómica y la función de distribución de pares en las fases amorfa y cristalina (Waseda, 1980).

En lugar de la función de distribución de pares $g(r)$, también se usa ampliamente una función distinguida como *función de distribución radial* (FDR) en la discusión de la estructura de sistemas amorfos. Esta función corresponde al número de átomos en un cascarón esférico entre R y $R + dR$ cuando $dR \rightarrow 0$, y se expresa como

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad \rho(r) = \rho_0 g(r). \quad (1.2.21)$$

El promedio del número n de átomos localizados en la región entre r_1 y r_2 estará dado por,

$$n = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (1.2.22)$$

1.2.2 Determinación de la estructura de amorfos por difracción de neutrones

Los rayos X, los neutrones y los electrones se han usado para determinar la estructura de la materia. En particular, la difracción de rayos X es el método más popular y el más importante en el análisis de la estructura de los materiales amorfos, se puede encontrar variadas aplicaciones de esta técnica en la literatura (Warren, 1990). Los diferentes mecanismos de dispersión representan ventajas y desventajas, de las que hace mención Waseda (1980), sobre la respectiva técnica de difracción. Se hace especial énfasis en la dispersión de neutrones porque es la técnica que se utiliza en el trabajo experimental con el cual se compara el presente trabajo.

Elliot (1990) explica que los neutrones utilizados en este método de difracción, se obtienen de la pila de un reactor nuclear cuyos valores de longitud de onda típicamente caen en el intervalo $\lambda \approx 0.1$ a 1 \AA o mayor, correspondiente a energías de 8 eV a 80 meV, siendo los neutrones térmicos los últimos en producirse vía el moderador con energías menores a 80 meV. En cualquier evento de dispersión, existe generalmente una transferencia de energía,

$$\hbar\omega = E_0 - E, \quad (1.2.23)$$

y una transmisión de momento lineal \mathbf{Q} entre la onda incidente y el objeto dispersor,

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}). \quad (1.2.24)$$

Para el caso de los neutrones térmicos, su energía característica está dentro del intervalo de las vibraciones de una red en sólidos dado el espectro fonónico (veáse Valladares *et al* 2006) y de esta manera es posible una transferencia considerable de energía (eventos inelásticos). Así, la dispersión de neutrones puede aplicarse de dos maneras completamente diferentes. Puesto que en la dispersión elástica hay conservación de energía y conservación del momento lineal, entonces la dispersión elástica se relaciona con la distribución espacial de los centros (iones); mientras que la dispersión inelástica, donde la energía no se conserva, está relacionada con la dinámica de los iones.

La relación de dispersión de neutrones se expresa en términos del factor de estructura dinámico $S(\mathbf{Q}, \omega)$, el cual es función del momento y de la energía de transferencia, y está relacionado a una función generalizada de correlación de pares atómicos $G(\mathbf{r}, t)$ por una doble transformada de Fourier (Elliot 1990):

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (1.2.25)$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty S(\mathbf{Q}, \omega) e^{i(\omega t - \mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})} d\mathbf{Q} d\omega. \quad (1.2.26)$$

En el arreglo experimental tradicionalmente usado en la difracción de neutrones, conocido como espectrómetro de ejes gemelos, *todos* los neutrones son detectados después de ser dispersados a cierto ángulo sin tener en cuenta su energía; este fenómeno se conoce como dispersión total. Así, supone una integración sobre todos los valores de ω , lo cual por concordancia es equivalente a tomar $t=0$. En este caso, la llamada aproximación estática, reduce la ecuación (1.2.26) a

$$G(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty S(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{Q}, \quad (1.2.27)$$

donde $S(\mathbf{Q}) = \int_{-\infty}^\infty S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega$ y $G(\mathbf{r}, 0)$ es la función instantánea de correlación de pares atómicos. Un cálculo completo mecánico-cuántico de la dispersión (veáse, por ejemplo, Wright 1974) conduce a la expresión siguiente para la intensidad de dispersión total de neutrones por un sistema isotrópico monoatómico en la aproximación estática:

$$I_N^T(\mathbf{Q}) = N\bar{b}^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}(Qr)}{Qr} dr \right], \quad (1.2.28)$$

donde \bar{b} es el promedio de la amplitud de dispersión de neutrones sobre todos los isótopos del elemento de particular interés y N es el número de átomos.

Ahora consideremos algunas ventajas y desventajas de la técnica de difracción de neutrones sobre otras técnicas. Ya que la extensión de los electrones distribuidos alrededor del núcleo atómico es del orden de magnitud de la longitud de onda de los rayos X que se utilizan en otros experimentos de dispersión, la fase de los rayos X dispersados depende de la posición del electrón que causa la dispersión en los átomos. Así, el factor de dispersión

atómico disminuye de manera drástica con un incremento en el ángulo de dispersión (o Q). En contraste, la longitud de onda de los neutrones térmicos usados en los experimentos de difracción es considerablemente mayor que el tamaño de los núcleos ($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Å). Por consiguiente, esto significa que la amplitud de dispersión es independiente del ángulo de dispersión.

Ventajas del método de difracción de neutrones sobre otras técnicas se establecen a la vez por lo anterior, y por el hecho de que su absorción por la mayoría de los materiales usados para elaborar recipientes portamuestras y para calentar películas, es débil. Por ejemplo, la intensidad de dispersión en neutrones se acerca casi a un valor constante para valores grandes de Q , como se muestra en la figura 1-6.

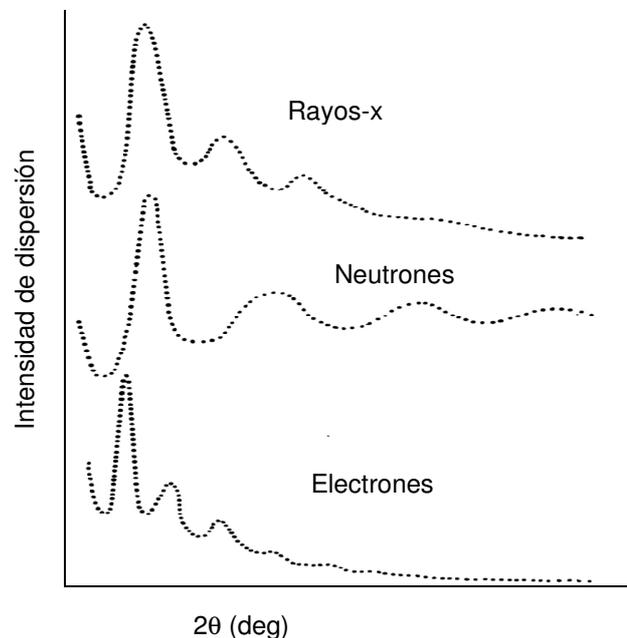


Figura 1.6. Diagrama cualitativo que esquematiza las curvas de dispersión para diferentes radiaciones (Waseda, 1980).

Además, las amplitudes de dispersión de neutrones observadas experimentalmente manifiestan cambios irregulares cuando se grafica contra el número atómico Z , mientras que se observa un cambio regular en la dispersión de rayos X y electrones. Es decir, la amplitud de dispersión de neutrones b varía de manera aleatoria entre los diferentes elementos (figura 1-7), mientras que en rayos X la amplitud de dispersión varía de manera sistemática de elemento a elemento con el incremento del número atómico. Este cambio irregular es también uno de los méritos de la técnica de difracción de neutrones, ya que es

indistinto si se consideran átomos ligeros o átomos pesados, lo que evita hacer correcciones a la intensidad desde este punto de vista.

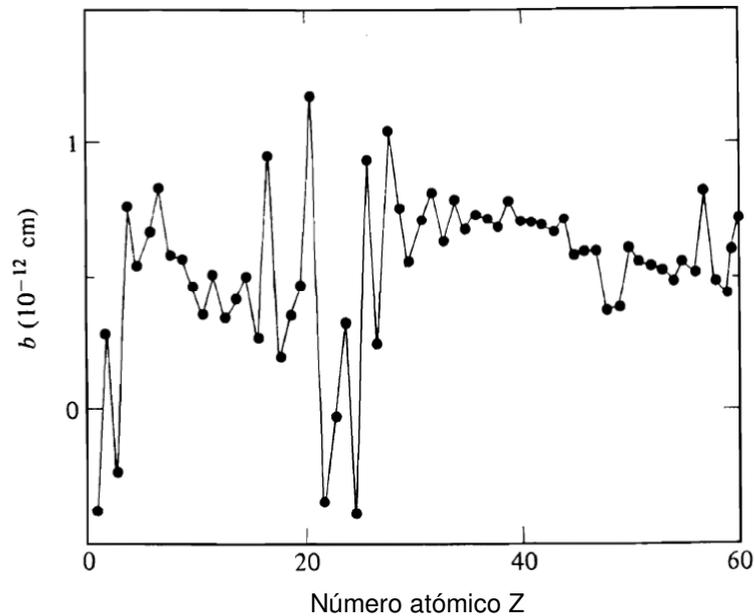


Figura 1.7. Amplitudes de dispersión de neutrones de los elementos (Waseda, 1980).

El efecto de dispersión múltiple es notorio en los experimentos de difracción de neutrones comparado con la difracción de rayos X. Generalmente, la corrección en la dispersión múltiple se lleva a cabo suponiendo que la intensidad de dispersión múltiple es isotrópica o independiente del ángulo de dispersión. Pero su magnitud es considerablemente mayor que el valor del factor de estructura mismo en la región baja de Q . Por otro lado, como el flujo de densidad de neutrones emitidos no es muy grande, se necesita una muestra de tamaño considerable. Estas representan algunas desventajas de la técnica de dispersión de neutrones sobre las técnicas de difracción de rayos X y electrones, además de que en términos generales la técnica de dispersión de neutrones resulta ser bastante costosa en comparación con las otras dos.

Teoría de las Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular

2.1 TEORÍA DE LAS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Diversos problemas de la física y química cuántica implican la descripción de sistemas de muchas partículas. La forma convencional de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas multielectrónicos considera a la función de onda como cantidad principal, dado que una vez que se le conoce, se obtiene toda la información del sistema bajo estudio. Sin embargo, hacerlo de esta manera resulta muy complicado por la dependencia que tiene con $3N$ variables. La simplificación a este problema se logra al introducir a la densidad electrónica como cantidad fundamental en la solución de la ecuación de Schrödinger, la cual depende de tres variables además de ser una observable. Con base en esta idea, en conjunto con la metodología del principio variacional, la cual considera al estado base del sistema, nace la teoría de funcionales de la densidad.

2.1.1 La ecuación de Schrödinger

La meta fundamental de muchas de las aproximaciones de la física y química cuántica, explican Koch y Holthausen (2001), es la solución de la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E_i \Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (2.1.1)$$

donde \hat{H} es el operador de Hamilton para un sistema compuesto de M núcleos y N electrones en la ausencia de campos magnéticos o eléctricos. \hat{H} es un operador diferencial que representa la energía total, que al emplear el sistema de unidades atómicas se escribe como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.2)$$

Aquí, A y B corren sobre los M núcleos mientras i y j denotan los N electrones en el sistema. Los dos primeros términos describen la energía

cinética de los electrones y los núcleos respectivamente, y M_A es la masa de los núcleos A en múltiplos de la masa de un electrón. Los tres términos restantes definen la parte potencial del hamiltoniano y representan la interacción electrostática atractiva entre el núcleo y los electrones y el potencial de repulsión debido a las interacciones electrón - electrón y núcleo - núcleo, respectivamente. $\Psi_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ representa la función de onda del i-ésimo estado del sistema, el cual depende de las $3N$ coordenadas espaciales $\{\mathbf{r}_i\}$, y las N coordenadas de espín $\{s_i\}$ de los electrones, las cuales colectivamente se nombran $\{\mathbf{x}_i\}$ y las $3M$ coordenadas espaciales del núcleo, $\{\mathbf{R}_i\}$. La función de onda Ψ_i contiene toda la información que posiblemente se puede conocer sobre el sistema cuántico bajo estudio. Finalmente, E_i es el valor numérico de la energía del estado descrito por Ψ_i .

La ecuación de Schrödinger se puede simplificar más si se saca ventaja de la significativa diferencia entre la masa del núcleo y los electrones: el núcleo se mueve mucho más lento que los electrones. La consecuencia práctica es que se puede (al menos en una buena aproximación) tomar el punto de vista extremo y considerar los electrones en el campo de un núcleo fijo. Esta es la famosa aproximación Born–Oppenheimer. Por supuesto, si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es simplemente una constante. Así el hamiltoniano completo dado en la ecuación (2.1.2) se reduce al llamado hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.1.3)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con \hat{H}_{elec} es la función de onda electrónica Ψ_{elec} y la energía electrónica E_{elec} . Ψ_{elec} depende de las coordenadas del electrón, mientras que las coordenadas nucleares se introducen sólo paramétricamente y no aparecen explícitamente en Ψ_{elec} . La energía total E_{tot} es entonces la suma de E_{elec} y el término constante de repulsión nuclear,

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.1.4)$$

y

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}. \quad (2.1.5)$$

El potencial atractivo ejercido sobre los electrones debido a los núcleos se le llama frecuentemente potencial externo, V_{ext} , en la teoría de funcionales de la densidad. De ahora en adelante sólo consideraremos el problema electrónico y el subíndice “elec” será omitido.

2.1.2 El método variacional

Lo que se necesita para resolver la ecuación de Schrödinger (2.1.4) en átomos multielectrónicos y moléculas es primero construir el operador de Hamilton específico del sistema en cuestión. En el segundo paso se tienen que encontrar las funciones propias Ψ_i y los correspondientes valores propios E_i de \hat{H} . Una vez que se han determinado las Ψ_i , todas las propiedades de interés se pueden obtener aplicando los operadores adecuados a la función de onda. Desafortunadamente, este simple e inocuo método es de casi ninguna eficacia práctica, ya que aparte de unas pocas excepciones triviales, no hay modo de resolver exactamente la ecuación de Schrödinger para sistemas atómicos y moleculares.

Empero, como apuntan Koch y Holthausen (2001), esta posición no es completamente desalentadora. Existe una receta para aproximar sistemáticamente la función de onda del estado base Ψ_0 , es decir, el estado en el cual se alcanza la mínima energía E_0 . Este es el *principio variacional*. El valor esperado de un observable particular representado por \hat{H} usando cualquier función de onda prueba normalizada Ψ_p , está dado por

$$\langle \hat{H} \rangle = \int \cdots \int \Psi_p^* \hat{H} \Psi_p d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \equiv \langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle. \quad (2.1.6)$$

El principio variacional afirma entonces que la energía calculada por medio de la ecuación (2.1.6) como el valor esperado del operador de Hamilton \hat{H} a partir de una supuesta Ψ_p será una cota superior a la verdadera energía del estado base, es decir,

$$\langle \Psi_p | \hat{H} | \Psi_p \rangle = E_p \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.1.7)$$

donde la igualdad es válida si y sólo si Ψ_p es idéntica a Ψ_0 . La demostración de la ecuación (2.1.7) es directa y puede encontrarse en varios libros (consulte Szabo & Ostlund, 1989).

En las ecuaciones (2.1.6) y (2.1.7) se encuentra por primera vez el concepto matemático fundamental de la teoría de las funcionales de la densidad. Una medida tal como la que se da a través de estas dos ecuaciones, la cual asigna un número E_p a una función Ψ_p es conocida como *funcional*. Dicho de otro modo, una funcional es una función cuyo argumento es así mismo una función.

La estrategia para encontrar la energía y la función de onda del estado base consiste en minimizar la funcional $E[\Psi]$ buscando a través de todas las N funciones electrónicas aceptables. Que sean aceptables significa que las funciones prueba deben cumplir ciertos requisitos los cuales aseguran que estas funciones tienen sentido físico; por ejemplo, deben ser continuas y finitas en todo punto. La función que proporcione la energía menor será Ψ_0 y la energía será la verdadera energía del estado base E_0 . Esto lo podemos expresar como

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.1.8)$$

donde $\Psi \rightarrow N$ indica que Ψ es una de las N funciones de onda permitidas. Mientras que una inspección sobre todas las funciones elegibles no es posible, se puede aplicar también el principio variacional a un subconjunto de todas las posibles funciones. Es importante darse cuenta que al restringir la búsqueda a un subconjunto, la función de onda exacta en sí puede no ser identificada (al menos que la función de onda exacta esté incluida en el subconjunto, lo cual es bastante improbable). Un ejemplo típico es la aproximación de Hartree–Fock, donde el subconjunto consiste de todos los productos antisimétricos (determinantes de Slater) compuestos de los N orbitales de espín.

Vamos a resumir lo que se ha mostrado hasta el momento: una vez que se conocen N y V_{ext} , se puede construir \hat{H} . A través del precepto de la ecuación (2.1.8) se puede entonces (al menos en principio) obtener la función de onda del estado base, la cual alternativamente permite determinar la energía del estado base y el resto de las propiedades del sistema.

De esta manera, N y V_{ext} determinan completa y únicamente Ψ_0 y E_0 . Se dice que la energía del estado base es una funcional del número de electrones N y el potencial nuclear V_{ext} ,

$$E_0 = E[N, V_{ext}]. \quad (2.1.9)$$

2.1.3 Desarrollo de las funcionales de densidad

Los métodos tradicionales de cálculo de estructura electrónica, como la teoría de Hartree–Fock (HF) están basados en complicadas funciones de onda de muchos electrones. La función de onda Ψ_{HF} se obtiene usando el determinante de Slater formado por las N funciones de onda electrónicas de espín $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ situadas en las N posiciones de los N electrones,

$$\Psi_{HF} = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)|. \quad (2.1.10)$$

La función de onda antisimétrica más sencilla, la cual se puede usar para describir el estado base de un sistema de N electrones, es un renglón o columna del determinante de Slater

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle. \quad (2.1.11)$$

El método variacional señala que la mejor función de onda es la que da la menor energía posible. Minimizando E_0 con respecto a los orbitales de espín elegidos, uno puede derivar una ecuación que se conoce como ecuación de Hartree–Fock, la cual determina los orbitales de espín óptimos. La ecuación de Hartree–Fock es una ecuación de valores propios de la forma

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \epsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (2.1.12)$$

donde $f(i)$ es un operador efectivo de un electrón, llamado operador de Fock, de la forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (2.1.13)$$

donde $V_{HF}(i)$ es el potencial promedio experimentado por el i -ésimo electrón debido a la presencia de todos los demás electrones. El potencial de Hartree–Fock depende de los orbitales de espín de los otros electrones. Así la ecuación de Hartree–Fock es no lineal y debe resolverse iterativamente. El procedimiento para resolver esta ecuación se llama método del campo autoconsistente.

La idea básica del método autoconsistente es simple. Se hace una suposición inicial de los orbitales de espín y entonces se puede calcular el campo promedio (es decir, V_{HF}) visto por cada electrón y luego se resuelve la ecuación de valores propios (2.1.12) para obtener un nuevo conjunto de orbitales de espín. Usando este nuevo conjunto de orbitales de espín, se pueden obtener nuevos campos y repetir el procedimiento hasta llegar a la autoconsistencia (es decir, hasta que ya no cambie el campo y los orbitales de espín utilizados para construir el operador de Fock sean iguales a las funciones propias tomando en cuenta el parámetro de convergencia).

Por tanto, la restricción en la forma de la función de onda de Hartree–Fock provoca que el modelo explique sólo la interacción de un electrón con una densidad promedio de los otros electrones, por tanto no existe correlación con el movimiento de los electrones. Aquí es donde entra la teoría de las funcionales de la densidad (TDF).

En TDF tenemos que encontrar la densidad del estado base ρ_0 que minimice la funcional $F[\rho]$. La funcional $F[\rho]$ se particiona en los siguientes términos

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.14)$$

en donde $T[\rho]$ es la energía cinética asociada con una densidad dada, $V_{ext}[\rho]$ es la energía potencial relacionada con un campo externo (el cual incluye la atracción nuclear), $E_{ee}[\rho]$ es el término correspondiente a la repulsión coulombiana electrón-electrón y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de correlación e intercambio.

El objetivo principal de la teoría de las funcionales de la densidad es reemplazar la función de onda electrónica de muchos cuerpos (dependiente de $3N$ variables) con la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como cantidad fundamental, la cual solo depende de tres variables. Además, a diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es un observable y se puede medir experimentalmente, por ejemplo por difracción de rayos X.

La teoría funcional de la densidad tiene sus raíces conceptuales en el modelo desarrollado por Thomas-Fermi en 1927. De acuerdo con la ecuación (2.1.14), veamos primero la funcional de energía cinética Thomas-Fermi como la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes en una caja,

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (2.1.15)$$

que al juntarla con los términos de la atracción nuclear y la repulsión electrónica, se obtiene la expresión de la funcional de Thomas-Fermi para la energía de un átomo,

$$E_{TF} = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.1.16)$$

Sin embargo, a esta ecuación hay que añadir una restricción en la densidad tal que la integral de la densidad sea igual al número de electrones:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.1.17)$$

así se expande la densidad en un conjunto de funciones base conocido y cambia los coeficientes de tal modo que se alcanza el mínimo en la funcional (2.1.16). Esta restricción en (2.1.17) está incluida en la ecuación al usar el método del multiplicador de Lagrange llevando a la siguiente ecuación por optimizar

$$L = E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right). \quad (2.1.18)$$

Entonces, el modelo de Thomas-Fermi es interesante pero los resultados son cuestionables, tal que el método se ha considerado como un modelo

simplificado sin mucha importancia real para predicciones cuantitativas en la física del estado sólido, pues no considera la correlación electrónica en absoluto.

Fueron Hohenberg y Kohn (1964) los primeros en establecer de manera estricta la teoría de funcionales de la densidad. En su publicación instituyen dos teoremas de significativa importancia. En el primer teorema, Hohenberg-Kohn (HK) establecen que el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ es una funcional única de $\rho(\mathbf{r})$. La demostración prosigue por reducción al absurdo. Se empieza por considerar dos potenciales externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ y $V'_{ext}(\mathbf{r})$ los cuales difieren por no más de una constante pero ambos dan lugar a la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ asociada con el correspondiente estado base no degenerado de N partículas. Estos potenciales externos son parte de dos operadores de Hamilton, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$ y $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$. Claramente, los dos operadores de Hamilton \hat{H} y \hat{H}' generan dos funciones de onda del estado base diferentes, Ψ y Ψ' , y a las correspondientes energías del estado base, E_0 y E'_0 , respectivamente, con $E_0 \neq E'_0$. Entonces tenemos por virtud del principio variacional que

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.1.19)$$

o, dado que los dos operadores de Hamilton sólo difieren en el potencial externo

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (2.1.20)$$

lo que conduce a

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r} . \quad (2.1.21)$$

Intercambiando las cantidades primadas por no primadas, se encuentra exactamente de la misma manera que

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\mathbf{r} . \quad (2.1.22)$$

Finalmente, se suman las ecuaciones (2.1.21) y (2.1.22), lo cual lleva a la inconsistencia

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad \text{o} \quad 0 < 0 . \quad (2.1.23)$$

De este modo se concluye que no pueden existir dos potenciales externos $V_{ext}(\mathbf{r})$ diferentes que produzcan la misma densidad electrónica, o en otras palabras, que la densidad del estado base especifica el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ de manera unívoca. Entonces, este teorema se enuncia como:

El potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ se determina, excepto por una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn dice que la funcional $F_{HK}[\rho]$ que genera la energía del estado base del sistema, conduce a la energía mínima si y sólo si la densidad de entrada es la verdadera densidad del estado base ρ_0 . Este por supuesto no es más que el principio variacional que en el presente contexto se puede expresar como

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}], \quad (2.1.24)$$

en donde E_{Ne} es la energía potencial debida a las atracciones núcleo-electrón. Dicho en otras palabras esto significa que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ -la cual satisface las condiciones de frontera necesarias tales como $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, y que están asociadas a algún potencial externo \tilde{V}_{ext} - la energía obtenida del funcional dado en la ecuación siguiente

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0], \quad (2.1.25)$$

representa una cota superior a la verdadera energía del estado base E_0 . E_0 resulta si y sólo si se inserta la densidad exacta del estado base en la ecuación

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0]. \quad (2.1.26)$$

Por tanto el teorema concluye que:

Existe un principio variacional asociado a esta funcional, esto es, al conocer $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ se puede determinar una cota superior de la energía del estado base definida como $E_0[\rho_0]$.

En resumen, los teoremas de Hohenberg-Kohn demuestran la existencia de un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica del estado base y la función de onda del estado base de un sistema de muchas partículas, y más aún, prueban que la densidad del estado base minimiza la energía electrónica total del sistema. Sin embargo, como la teoría de Hohenberg-Kohn sólo se mantiene para el estado base y afirma que el mapeo existe pero sin dar uno exacto, entonces se requiere utilizar métodos de aproximación para obtener el mapeo.

En la práctica el teorema HK no es usado para hacer directamente cálculos. El método más usado en la teoría de las funcionales de la densidad es

el propuesto por Kohn y Sham (1965). Con la DFT de Kohn-Sham (KS), la imposibilidad de tratar un problema de muchos cuerpos de electrones que interactúan en potencial externo estático se reduce a un problema que se puede tratar como electrones que no interactúan al moverse en un potencial efectivo. El potencial efectivo incluye el potencial externo y los efectos de interacción coulombiana entre los electrones. Para este método, el operador de Hamilton se escribe como

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{eff}(\mathbf{r}_i). \quad (2.1.27)$$

Esto significa que la función de onda se representa como un determinante de Slater, donde los orbitales de espín se determinan por

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.1.28)$$

con el operador de un electrón de Kohn-Sham \hat{f}_{KS} definido como

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (2.1.29)$$

Mas aún, la densidad electrónica total expresada en términos de los orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \rho_0(\mathbf{r}), \quad (2.1.30)$$

la cual por construcción es exactamente igual a la densidad del estado base de nuestro sistema real de electrones en interacción.

La ventaja principal de la representación autoconsistente de Kohn-Sham es que los términos de la ecuación (2.1.14) pueden ser tratados como se hace en la teoría de Hartree-Fock con excepción del término de intercambio y correlación $V_{XC}[\rho]$. En particular la funcional de energía cinética produce resultados mucho más precisos que los métodos anteriores. Entonces, dado que no sabemos cómo calcular la energía de intercambio y correlación, no tenemos ni idea de la forma explícita del potencial correspondiente. Por tanto, $V_{XC}[\rho]$ se define simplemente como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ , es decir

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (2.1.31)$$

Para el término E_{XC} existen varias aproximaciones que permiten el cálculo del mismo con cierta precisión. La aproximación más comúnmente usada es la de densidad local, según la cual la funcional sólo depende de la densidad.

2.1.4 Aproximación Local de la Densidad

En esta sección se introduce el sistema modelo en el cual muchas aproximaciones de la funcional de intercambio y correlación están basadas. La base de este modelo se centra en la idea hipotética de un gas uniforme de electrones. Este es un sistema en el cual los electrones se mueven en una distribución de carga positiva tal que el ensamble total es eléctricamente neutro. El número de electrones N así como el volumen V del gas se consideran que tienden a infinito, mientras que la densidad electrónica $N/V = \rho$ permanece finita y alcanza un valor constante en cualquier lugar. Debemos enfatizar que este modelo de un gas homogéneo de electrones, está muy lejano de cualquier situación real en átomos y moléculas, los cuales usualmente están caracterizados por fuertes variaciones de la densidad. La razón por la cual el gas uniforme de electrones ocupa un lugar importante en la teoría de las funcionales de la densidad es que este es el único sistema para el cual conocemos las funcionales de la energía de intercambio y correlación con mayor precisión.

La idea principal de este modelo parte de la suposición de que se puede escribir la energía de intercambio y correlación E_{XC} de la siguiente forma

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.1.32)$$

donde $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta energía por partícula está pesada con la probabilidad $\rho(\mathbf{r})$ donde existe de hecho un electrón en esta posición del espacio. Escribir E_{XC} de esta manera define la aproximación local de la densidad (LDA por sus siglas en inglés). Además, la cantidad $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ se puede dividir en las contribuciones de intercambio y de correlación

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.1.33)$$

La parte de intercambio, ε_X , la cual representa la energía de intercambio de un electrón en un gas uniforme de electrones de una densidad particular es, aparte del factor fuera de la raíz, igual a la forma encontrada por Slater en la aproximación de intercambio de Hartree-Fock y fue originalmente derivada por Bloch y Dirac a finales de los años veinte,

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}}. \quad (2.1.34)$$

Insertando la ecuación (2.1.34) en la ecuación (2.1.32) se registra una dependencia $\rho^{4/3}$ en la energía de intercambio. Pero no se conoce una expresión funcional para la parte de correlación ε_C . Sin embargo, simulaciones numéricas cuánticas de Monte-Carlo para el gas homogéneo de electrones están disponibles en el trabajo de Ceperley y Alder (1980). Con base en estos resultados varios autores han presentado expresiones analíticas de ε_C basados en sofisticados esquemas de interpolación. Las representaciones más ampliamente usadas de ε_C son las desarrolladas por Vosko, Wilk y Nusair (1980). En su publicación dan a entender que la energía de correlación del gas homogéneo de electrones con espín polarizado se obtiene en la aproximación de fase aleatoria, la cual arroja datos con un máximo error de 1mRy y de esta manera se determina fidedignamente la magnitud de las correcciones no locales a la aproximación local de la densidad en sistemas reales.

2.1.5 La funcional de Harris

La funcional desarrollada por John Harris (1985) da un método para calcular en forma aproximada la energía de acoplamiento entre fragmentos poco interactuantes como una versión simplificada de la teoría de Kohn-Sham. Este método se aplica siempre y cuando la densidad electrónica de los fragmentos acoplados no difiera notablemente de la suma de densidades de los fragmentos aislados. La energía de acoplamiento se expresa directamente en términos de las propiedades de los fragmentos aislados. Para el sistema acoplado no se requiere del método autoconsistente ni de la solución a la ecuación de Poisson.

Para derivar la expresión de la funcional de energía de Harris se parte del esquema de Kohn-Sham el cual está basado en la expresión

$$E = T_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] + E_{XC} + E_N \quad (2.1.35)$$

en donde E es la energía total para N electrones en un campo nuclear $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ y $\phi(\mathbf{r})$ son la densidad electrónica y el potencial de Poisson asociado respectivamente, E_N es la repulsión internuclear, T_0 es la energía cinética de un sistema de electrones independientes con densidad $\rho(\mathbf{r})$, y E_{XC} es la energía de intercambio y correlación. La energía del sistema se determina variando $\rho(\mathbf{r})$ en la ecuación (2.1.35) para minimizar E , de tal modo que bajo ciertas suposiciones se llega a la expresión

$$E_H = \sum_n a_n \tilde{\varepsilon}_n - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) + \mu_{XC}^{\rho}(\mathbf{r}) \right] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_N. \quad (2.1.36)$$

donde E_H es la funcional de Harris, $\tilde{\epsilon}_n$ son los valores propios de la ecuación de Schrödinger para una partícula bajo la acción de un potencial que considera las densidades de los fragmentos aislados y $\mu_{XC}^p(\mathbf{r})$ es la relación entre las perturbaciones de la energía de intercambio-correlación y de la densidad. Esta funcional es estacionaria a la misma densidad que la funcional de Kohn-Sham y ambas tienen el mismo valor en este punto. Sin embargo, la funcional de Harris tiene un punto de inflexión donde la funcional de Kohn-Sham tiene un mínimo absoluto.

Algunas de las ventajas de usar la funcional de Harris en lugar de la funcional de Kohn-Sham para el cálculo de la energía entre partículas interactuantes se listan a continuación como lo puntualiza Álvarez (2002):

- A diferencia de E_{KS} , la funcional E_H se define en el espacio de los orbitales que usamos para la combinación lineal y se puede evaluar para cualquier densidad de referencia. Además como la densidad no es generada por el potencial efectivo entonces no es un método autoconsistente, y resulta ser más económico computacionalmente.
- $E_H[\rho_0(r)] = E_{KS}[\rho_0(r)]$ para la densidad del estado base.
- Como E_H es correcta a segundo orden en las perturbaciones de la densidad $\rho(r)$ y en el potencial efectivo $V_{ef}(r)$ en comparación con E_{KS} , la primera arroja resultados más precisos para una densidad mayor a la densidad del estado base.

2.2 DINÁMICA MOLECULAR

En el argumento de Ercolessi (1997) se le llama dinámica molecular a la técnica de simulación computacional donde la evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes se sigue por la integración de sus ecuaciones de movimiento. En un cálculo de dinámica molecular de primeros principios la obtención de la estructura electrónica es un elemento importante. La teoría de la estructura electrónica debe de ser lo suficientemente precisa y de poca demanda computacional, siendo la teoría de funcionales de la densidad la mejor herramienta para esta tarea.

2.2.1 Consideraciones básicas en la Dinámica Molecular

En dinámica molecular se siguen las leyes de la mecánica clásica, y la más notable Ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.2.1)$$

para cada átomo i en un sistema constituido por N átomos. Aquí m_i es la masa del átomo, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ su aceleración, y \mathbf{F}_i la fuerza actuando sobre éste debido a las interacciones con los otros átomos. La dinámica molecular es una

técnica determinista: dando un conjunto de posiciones y velocidades iniciales, la subsiguiente evolución temporal está en principio completamente determinada.

La física estadística es el puente entre el comportamiento microscópico y la termodinámica. En el límite de tiempos de simulación muy largos, uno podría esperar que el espacio fase esté completamente determinado, y en el límite este proceso promedio deberá establecer las propiedades termodinámicas. En la práctica, las corridas son siempre de longitud finita, y se debe de tener cuidado en saber cuándo la muestra es buena (sistema en equilibrio) o no. En este sentido, las simulaciones de dinámica molecular se pueden usar para determinar propiedades termodinámicas. Más allá de este uso tradicional, la dinámica molecular se usa actualmente para otros propósitos, y es una herramienta eficiente para optimización de estructuras atómicas (recocido simulado o *simulated annealing*).

El ingrediente principal para una simulación es el esquema conceptual en que se basa el sistema físico. Para una simulación de dinámica molecular en un material ordenado, se escoge un potencial: una función $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ de las posiciones de los núcleos, representando la energía potencial del sistema. Esta función es de invariancia traslacional y rotacional, y usualmente se construye con base en las posiciones relativas de los átomos, más que en las posiciones absolutas.

Las fuerzas se obtienen como el gradiente del potencial con respecto a los desplazamientos atómicos

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2.2)$$

Esta forma contiene implícita la presencia de una ley de conservación de la energía total $E = K + V$, donde K es la energía cinética instantánea.

Ahora veamos como se consideran las condiciones de frontera de nuestro sistema simulado. Una posibilidad es considerar que la muestra está limitada por superficies, lo que querrá decir que los átomos cerca de la frontera tendrán un menor número de primeros vecinos que los átomos interiores. Al menos que queramos simular cúmulos de átomos, esta situación no es realista. No importando cuan grande sea el sistema simulado, el número de átomos N será despreciable en comparación con el número de átomos contenidos en un sistema macroscópico de la materia (del orden de 10^{23} átomos), y la razón entre el número de átomos superficiales y el número total de átomos será mucho mayor que en la realidad, provocando que los efectos de superficie sean mucho más importantes de lo que deberían de ser.

Una solución a este problema es usar condiciones de frontera periódicas. Cuando se utilizan condiciones a la frontera periódicas, las partículas se encierran en una caja, y se puede imaginar que esta caja se replica al infinito por

traslaciones rígidas en las tres direcciones cartesianas, llenando completamente el espacio. En otras palabras, si una de las partículas se localiza en una posición \mathbf{r} en la caja, se supone que esta partícula realmente representa un conjunto de partículas localizadas en

$$\mathbf{r} + m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.2.3)$$

donde m_1, m_2, m_3 son números enteros, y $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ son los vectores correspondientes a las aristas de la caja. Todas estas partículas imagen se mueven juntas, y de hecho sólo una de ellas está representada en el programa computacional.

El punto clave es que ahora cada partícula i de la caja se tendrá que pensar como que interacciona no sólo con otras partículas j en la caja, sino también con sus imágenes en las cajas próximas. Esto es, las interacciones pueden ocurrir a través de las fronteras de la caja. Se puede ver que virtualmente se han eliminado los efectos de superficie del sistema y la posición de las fronteras de la caja no tiene efectos (es decir, la traslación de la caja deja las fuerzas intactas).

2.2.2 Algoritmo de integración temporal

El motor del programa de dinámica molecular es su algoritmo de integración temporal, requerido para integrar la ecuación de movimiento de las partículas en interacción y seguir su trayectoria.

Los algoritmos de integración temporal están basados en métodos de diferencias finitas, donde el tiempo es discretizado en una red finita, siendo el tiempo de paso Δt (*time step*) la distancia entre dos puntos consecutivos en la red. Si se conocen las posiciones y algunas de sus derivadas temporales al tiempo t , el esquema de integración da estas mismas variables a un tiempo posterior $t + \Delta t$. Por iteración del proceso, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos.

Por supuesto, estos esquemas son aproximados y existen errores asociados a ellos. En particular uno puede distinguir entre;

- Errores de truncado: relacionados con la precisión del método de diferencias finitas con respecto a la solución real. Los métodos de diferencias finitas están basados usualmente en una expansión de Taylor truncada en algún término, de aquí el nombre. Estos errores no dependen de la aplicación, son intrínsecos al algoritmo.
- Errores de redondeo: relacionado a los errores asociados a la aplicación particular del algoritmo. Por ejemplo, el número finito de dígitos tomados en las computadoras aritméticas.

En dinámica molecular, el algoritmo de integración temporal que se usa con mayor frecuencia es probablemente el algoritmo de Verlet (1967). La idea básica es escribir dos expansiones de Taylor de tercer orden para las posiciones $\mathbf{r}(t)$, una que avanza y otra que retrocede en el tiempo. Llamando \mathbf{v} a las velocidades, \mathbf{a} a las aceleraciones, y \mathbf{b} la tercera derivada de \mathbf{r} con respecto a t , se tiene

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Sumando estas dos expresiones resulta

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.2.5)$$

Esta es la forma básica del algoritmo de Verlet. Como estamos integrando sobre las ecuaciones de Newton, $\mathbf{a}(t)$ es justo la fuerza dividida por la masa, y la fuerza es una función de las posiciones $\mathbf{r}(t)$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla V(\mathbf{r}(t)) \\ F = m\mathbf{a} &= \frac{m}{\Delta t^2}(\mathbf{r}(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)) \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Como se puede ver, el error de truncado del algoritmo cuando el sistema evoluciona por Δt es del orden de Δt^4 , ya que la tercera derivada no aparece explícitamente. Este algoritmo es al mismo tiempo simple de aplicar, preciso y estable, explicando su gran popularidad entre los simuladores de dinámica molecular.

Medir cantidades en dinámica molecular generalmente significa obtener promedios de las propiedades físicas sobre la trayectoria del sistema. Las propiedades físicas en general son una función de las coordenadas y velocidades de la partícula. Así, por ejemplo, uno puede definir el valor instantáneo de una propiedad genérica A al tiempo t

$$A(t) = f(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)) \quad (2.2.7)$$

y entonces obtener su promedio

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t) \quad (2.2.8)$$

donde t es un índice que corre sobre los tiempos de paso desde 1 hasta el número total de pasos N_T . $A(t)$ se calcula a cada tiempo de paso por el programa de dinámica molecular mientras está corriendo. La suma $\sum_t A(t)$ también se actualiza a cada paso. Al final de la corrida el promedio se obtiene inmediatamente al dividir por el número total de pasos. Este método es el que se prefiere usar cuando la cantidad es sencilla de calcular ó es particularmente importante. Un ejemplo es la temperatura.

La temperatura T está directamente relacionada con la energía cinética por el bien conocido teorema de equipartición, asignando una energía cinética $k_B T / 2$ por cada grado de libertad

$$K = \frac{3}{2} N k_B T . \quad (2.2.9)$$

Un estimado de la temperatura se obtiene directamente del promedio de la energía cinética

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2 . \quad (2.2.10)$$

2.2.3 El esquema de orbitales localizados

La combinación de la dinámica molecular y la teoría de funcionales de la densidad en la aproximación de Lin y Harris (1992) se lleva a cabo cuando se toma como punto de partida la funcional de Harris E_H , que está íntimamente relacionada con la funcional de Kohn-Sham pero que tiene algunas ventajas, si la base que se usa para resolver la ecuación de Schrödinger de una sola partícula consiste de orbitales localizados. E_H es estacionaria a la misma densidad del estado base que para E_{KS} pero, a diferencia de esta funcional, se le puede asignar un valor para una densidad arbitraria, en particular una densidad construida como la suma de las densidades de sitio con simetría esférica centradas en los átomos. La densidad de prueba se representa como una suma sobre los sitios, de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_{\lambda_i}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \quad (2.2.11)$$

donde ρ_{λ_i} es una densidad de sitio dependiente de un parámetro λ_i .

Denotamos a λ_i como el conjunto de todos los parámetros pertenecientes a la densidad de sitio i . Con este espacio restringido, la funcional E_H se transforma en una función $E(\lambda_i, \mathbf{R}_i)$ de variables discretas incluyendo los

parámetros de la densidad de prueba y las coordenadas nucleares. Los cálculos adiabáticos (aproximación Born-Oppenheimer) en el proceso de dinámica molecular se llevan a cabo al tratar las λ_i como variables dinámicas con masa negativa $-M_{\lambda_i}$ de tal modo que conducirán consecutivamente hacia el máximo de E .

Ahora demos un paso atrás y solicitemos una representación de los vectores propios. Estos se pueden formar mediante la combinación lineal de orbitales atómicos que incluyen funciones localizadas en los sitios $|i\rangle^3$ y que dependen de parámetros α_i en las funciones exponenciales que los describen. Entonces la energía depende ahora de un conjunto de variables discretas mayor y como el único término en la energía que depende de estos parámetros es la energía del estado base, $E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i)$ presenta un mínimo global con respecto a la variación de los α_i . Si las exponenciales ahora se consideran como variables dinámicas con masa positiva M_{α_i} , su propagación junto con la masa negativa de los λ_i grados de libertad dará como resultado un punto de inflexión local.

La dinámica adiabática se puede llevar a cabo usando el lagrangiano

$$L[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i) \quad (2.2.12)$$

junto con la elección adecuada de las masas auxiliares que aseguran que el movimiento de λ y α sea mayor que el movimiento de las coordenadas nucleares. Las ecuaciones de movimiento,

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E \quad M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i = \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} \quad M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} \quad (2.2.13)$$

incluyen fuerzas que se determinan con facilidad por diferenciación directa de $E(\lambda_i, \alpha_i, \mathbf{R}_i)$, la cual se calcula cuánticamente lo que da lugar a las llamadas “fuerzas cuánticas”.

Una vez revisados los fundamentos físicos y matemáticos de la teoría de las funcionales de la densidad y dinámica molecular, podemos dar una revisión general de la instrumentación computacional que utiliza el programa en el que hemos basado nuestro trabajo. Este programa es Cerius2, creado por Molecular

³ Con la base definida por $|i\rangle$, los vectores propios de la ecuación de Schrödinger están representados por los coeficientes C_i^n que resuelven el problema de valores propios $\{H_{ij} - \varepsilon_n \delta_{ij}\} C_j^n = 0$, con $H_{ij} = \langle i | \hat{T} + V_{eff} | j \rangle$.

Simulation Inc., el cual proporciona una interfaz gráfica diseñada especialmente para sistema UNIX en computadoras Silicon Graphics y permite que se desplieguen una serie de paquetes para hacer simulaciones de sistemas químicos periódicos y no periódicos a través de cálculos de la estructura electrónica, y con dinámica molecular. Así por medio de este programa interactivo se construye la estructura cristalina periódica y se amorfiza.

Método y Resultados para el grafito amorfo partiendo de su estructura romboedral

3.1 EL CÓDIGO *FASTSTRUCTURE*

Para generar las estructuras amorfas partiendo del grafito romboedral se utiliza *Fast Structure Simulated Annealing* (1996), un código que usa funcionales de la densidad basado en la funcional de Harris para determinar la energía de sistemas de muchos cuerpos, y técnicas de optimización basadas en un generador de fuerza, que permite simular estudios de dinámica molecular o recocido con cálculos cuánticos de fuerza. La forma de la funcional de intercambio y correlación usada en la aplicación de la teoría de funcional local de la densidad es una expresión analítica que aproxima los resultados de simulaciones numéricas de un gas homogéneo de electrones debida a Vosko *et al.* (1980).

3.1.1 Antecedentes a la simulación del grafito amorfo

Como punto inicial en la generación de las estructuras amorfas empleamos la interfaz de *FastStructure* para construir la celda unitaria cristalina del grafito romboedral. Esta celda básica se conforma por seis átomos de carbono que se acoplan en un volumen de $(2.459 \text{ \AA})^2$ de base por 10.200 Å de altura.

Sin embargo, como en *FastStructure* se resuelve la ecuación de Schrödinger para una partícula “solamente” para un punto $q=0$, que en el lenguaje de teoría de bandas se conoce como el punto Γ o centro de la zona (véase Ashcroft 1976), el tamaño de la celda es fundamental en el cálculo de la estructura electrónica, puesto que el volumen de la celda unitaria en el espacio recíproco es inversamente proporcional al volumen de la celda unitaria en el espacio real. Entonces para llevar a cabo un cálculo representativo en el espacio recíproco de la estructura electrónica se necesita construir una supercelda cristalina lo suficientemente grande tal que se pueda aproximar al punto Γ .

A partir de la celda unitaria cristalina se construye la supercelda cristalina del grafito romboedral como se muestra en la figura 3-1. Esta supercelda consta

de 108 átomos de carbono que se acoplan en un volumen de $(7.379 \text{ \AA})^2$ de base por 20.400 \AA de altura manteniendo una densidad de 2.23 g/cm^3 .

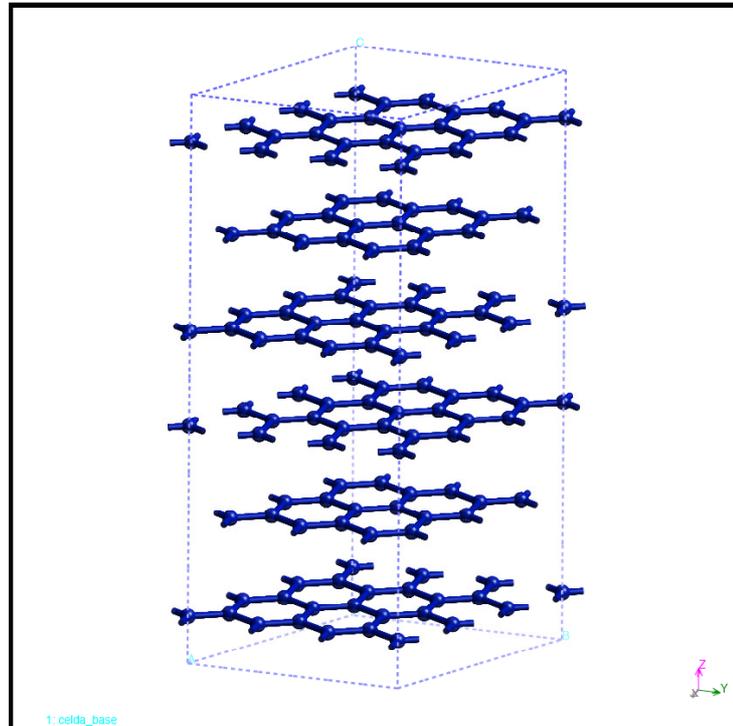


Figura 3-1. Estructura cristalina de grafito romboedral.

Una vez construido el sistema inicial se establecen los parámetros de la simulación. Las condiciones de frontera de nuestro sistema simulado se consideran en un esquema de superceldas periódicas, ya que no interesan los efectos de superficie en el material sino la estructura amorfa del material en bulto. Para la determinación del valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ en la teoría de funcionales de la densidad es necesario seleccionar una funcional de intercambio y correlación, para la cual se toma la parametrización de Vosko, Wilks y Nusair (VWN). Para reducir costos computacionales la aplicación de la teoría de funcionales de la densidad emplea técnicas de enrejado para representar las funciones de base atómicas, las densidades atómicas, y los potenciales coulombiano y de intercambio y correlación las cuales se incluyen al integrar numéricamente los elementos de la matriz hamiltoniana en puntos tales que forman una malla poco fina. La ocupación de los orbitales se realiza partiendo de la energía más baja llenándolos ascensionalmente hasta completar el número total de electrones del sistema. La coraza se toma como llena, lo cual significa que se realiza un cálculo electrónico completo de los orbitales tanto para electrones de valencia como para electrones de la coraza.

Para el proceso de amorfización, como se señaló en la aproximación de Lin-Harris, se requiere hacer una expansión de los orbitales en una base de orbitales atómicos. Se puede escoger entre dos tipos de bases orbitales: el primer tipo se refiere a un conjunto de bases mínima en donde los orbitales atómicos tienen una configuración electrónica neutra, es decir hay un orbital atómico para cada orbital ocupado en el átomo libre o neutro; y el segundo tipo se refiere a un conjunto de bases estándar en donde se incluyen orbitales atómicos suplementarios para los estados de valencia atómicos ocupados y en general equivale a doblar el sistema numérico del conjunto de bases. Para cada átomo, una función se usa para representar la parte de densidad de la coraza y otra para representar la densidad de valencia. En nuestros cálculos se escogió primero un conjunto de bases mínimas para los electrones de valencia y para la densidad; y posteriormente se escogió para el mismo par un conjunto de bases estándar. Un punto importante a considerar es el radio de corte que se le debe asignar a las funciones de onda de bases atómicas, el cual se define como la distancia desde un ión atómico a partir de la cual el orbital se vuelve cero, ya que en sistemas periódicos cada átomo se puede traslapar con un gran número de átomos. Por esta razón a ambos conjuntos de bases de orbitales atómicos se les asigna un radio de corte de 5 Å, que es el que se da por omisión en el código para garantizar que el traslape entre orbitales se desprece si los átomos están lo suficientemente apartados. En la tabla 3-1 se muestra la colección de parámetros electrónicos empleados en las simulaciones de grafito romboedral.

Opciones del método	<ul style="list-style-type: none"> • Funcional de intercambio = VWN • Malla de integración = Poco fina • Ocupación de los orbitales = Mínima energía
Bases	<ul style="list-style-type: none"> • Coraza = Llena • Base orbital = Mínima y estándar • Base densidad = Mínima y estándar

Tabla 3-1. Parámetros electrónicos usados en las simulaciones.

El proceso térmico de amorfización que se lleva a cabo está constituido por 429 pasos de simulación, en donde cada uno de ellos es separado por un tiempo de paso (*time step*). Este tiempo de paso es de gran importancia ya que se debe escoger, a decir de Mejía (2006), de tal modo que “el tiempo sea suficientemente grande para que el sistema se desarrolle y el tiempo sea suficientemente pequeño para que las integrales de movimiento converjan”. El *time step* físico por omisión (*default*) es de 1.6 fs y está dado, escriben Álvarez y Valladares (2003), por $(m_{\min}/5)^{1/2}$, en donde m_{\min} es el valor de la masa más pequeña en el sistema. Sin embargo, con la intención de mejorar el proceso

dinámico que ocurre en la amorfización utilizando un tiempo de cómputo razonable, se usan tiempos de paso de 4.0 fs para el conjunto de bases mínima y, de 4.0, 4.1 y 4.2 fs para el conjunto de bases estándar.

El procedimiento térmico recientemente desarrollado para amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores, partiendo de superceldas cúbicas, consiste en calentar las muestras hasta justo por debajo de su temperatura de fusión (Álvarez y Valladares 2002, Álvarez *et al.* 2002, Valladares *et al.* 2001) y se conoce coloquialmente como el “Proceso San Diego” en el grupo de trabajo. Aquí se realiza un calentamiento lineal lento de la supercelda cristalina hexagonal desde la temperatura ambiente de 300K hasta cinco diferentes temperaturas: 3900, 4500, 4580, 4700 y 4800 K para el conjunto de bases mínima y para el conjunto de bases estándar. Enseguida se enfría el sistema variando linealmente la temperatura hasta 0 K. Esto se logra simplemente adaptando las velocidades de los átomos, las cuales originalmente se toman de manera aleatoria de la distribución de Boltzman a una temperatura inicial, de tal modo que el promedio de la energía cinética sea proporcional a la temperatura local. Finalmente se ejecutan una serie de procesos de recocido para relajar la estructura del sistema partiendo de una temperatura de 300 K y sometándose después a un enfriado hasta 0 K, este proceso se ejecuta seis veces. Es decir, si la temperatura es constante, entonces las velocidades de los átomos se reescalan tal que la temperatura se mantiene. En la tabla 3-2 se muestra este proceso con su respectiva representación gráfica en la figura 3-2.

Proceso	Temperatura inicial (K)	Temperatura final (K)	Pasos de simulación
Calentado	300	4500,4580,4700,4800	100
Enfriado	4500,4580,4700,4800	0	107
Temperatura Constante ^a	300	300	30
Enfriado ^b	300	0	7

Tabla 3-2. Proceso de amorfización, en donde los procesos a y b se repiten seis veces.

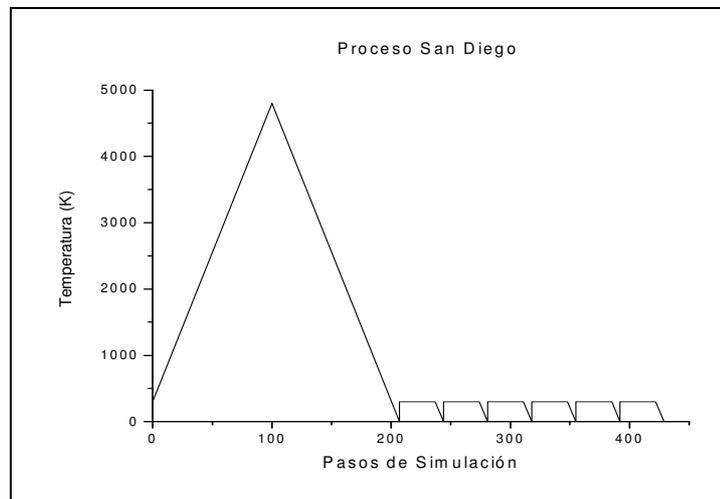


Figura 3-2. Proceso térmico de amorfización para la supercelda cristalina del grafito romboedral.

3.1.2 Optimización de la energía

Como el proceso de recocido no garantiza que las estructuras amorfas generadas por el programa se encuentren en el mínimo local de energía, entonces éstas se someten a un proceso de optimización de energía para llevar el modelo a la geometría de las estructuras más estables, de tal modo que se localiza el mínimo más próximo en la superficie energética de las estructuras.

El esquema que se utiliza en la determinación de la mínima energía en el código *FastStructure* es el que proporcionan la matemática de Broyden (1970), Fletcher (1964), Goldfarb (1970) y Shano (1978); por lo que el método de optimización de la energía a seguir se conoce como método BFGS. El método BFGS consiste en aplicar un algoritmo cuasi-newtoniano de diferencias finitas que acelera los pasos y genera una secuencia de aproximaciones a la matriz hessiana inversa, de tal modo que se pueda encontrar el punto mínimo de la superficie equipotencial. Para el proceso de optimización por medio del método BFGS se consideran los mismos parámetros electrónicos que para el proceso de recocido. Una vez obtenidas las estructuras amorfas de grafito romboedral se calculan las funciones de distribución radial.

3.2 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL PARA EL CARBONO AMORFO

Como hemos mencionado en el primer capítulo, los materiales amorfos presentan un orden de corto alcance, y la herramienta que nos permite conocer las propiedades topológicas de una estructura amorfa es la función de distribución radial (FDR). Por esta razón es importante hacer una revisión de los trabajos experimentales y teóricos que han realizado estudios de carbono amorfo, y que a su vez presentan cálculos de las FDR ya que es la mejor fuente de información a nuestro alcance a pesar de que utiliza una visión unidimensional para caracterizar la estructura tridimensional del material.

3.2.1 FDR experimentales

Antes de los años sesenta se determinaron una gran variedad de estructuras en la llamada fase de carbono amorfo (a-C) por medio de estudios de rayos X. Aquí hay que enfatizar que el término “amorfo” es un poco ambiguo ya que no indica una estructura definida; sino se refiere a todo material que no es ordenado, es decir, es aquel que presenta un desorden en su estructura atómica, lo cual incluye a los denominados vidrios y a los líquidos. Sin embargo, estas estructuras variadas dependían fuertemente del material inicial y del procedimiento que se utilizaba en su preparación.

Dentro de los trabajos que utilizan la técnica de difracción de electrones en el estudio de películas de carbono amorfo evaporado está el realizado por Kakinoki *et al.* (1960), cuya densidad determinada en el material bajo estudio resulta ser de 2.4 g/cm^3 . Estructuralmente se reporta que la distancia del primer pico en la función de distribución radial se localiza a 1.50 \AA y la distancia del segundo pico se encuentra a 2.53 \AA . No obstante, debemos notar que es carbono de baja densidad y el pico que se reporta se acerca más a una estructura de alta densidad o tipo diamante, por lo que los datos experimentales no son confiables para comparar con la teoría. La FDR calculada en este experimento se muestra en la figura 3-3.

Trabajos más recientes utilizan la técnica de difracción de neutrones, cuyos resultados experimentales resultan favorables para comparar con la teoría. Para carbono a baja densidad, 2.44 g/cm^3 , tenemos el experimento de Li y Lannin (1990) donde se preparan películas delgadas de carbono amorfo por espurreo. La función de distribución radial experimental produce el primer pico a una distancia de 1.46 \AA y el segundo pico a una distancia de 2.46 \AA . La FDR se muestra en la figura 3-4. Por otro lado, estudios para carbono a alta densidad incluyen trabajos como los de Gaskell *et al.* (1991) y Gilkes *et al.* (1995), con densidades de 3.07 g/cm^3 y 2.98 g/cm^3 respectivamente. El primero estudió la estructura del a-C preparado por el método de deposición por arco de plasma arrojando resultados favorables para carbono amorfo tetraedral, el primer pico se localiza a una distancia de 1.52 \AA y el segundo pico a 2.48 \AA . En el caso de

Gilkes *et al.* (1995) el material se preparó por deposición en sustratos de vidrio dando los mismos valores que en Gaskell *et al.* (1991) de 1.52 Å y 2.48 Å en el primero y segundo picos respectivamente. En la figura 3-5 mostramos las FDR obtenidas por los autores anteriores.

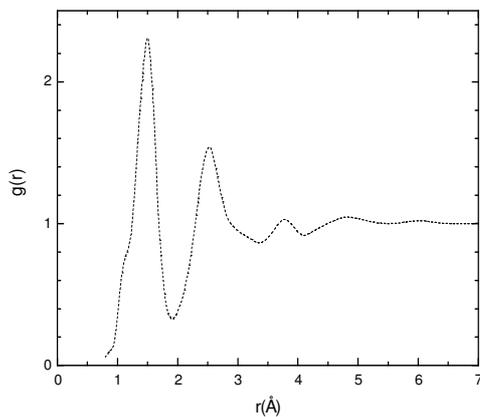


Figura 3-3. FDR obtenida por Kakinoki *et al.* (1960) por difracción de electrones.

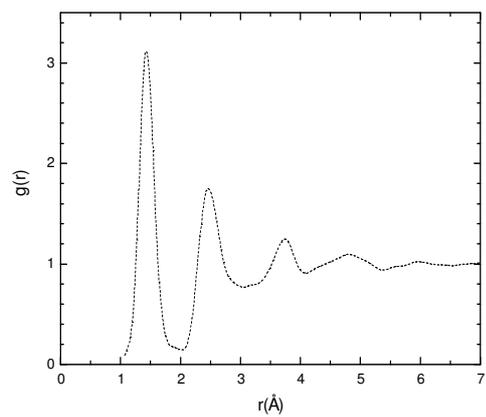


Figura 3-4. FDR obtenida por Li y Lannin (1990) por difracción de neutrones.

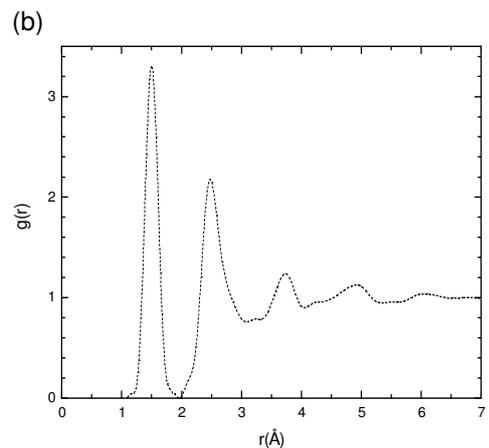
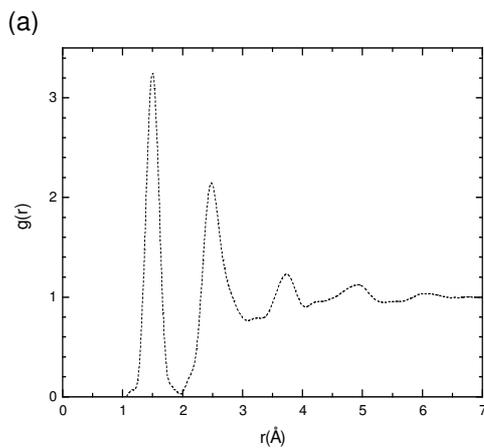


Figura 3-5. FDR obtenidas por difracción de neutrones para carbono de alta densidad por (a) Gaskell *et al.* (1991) y (b) Gilkes *et al.* (1995).

Conviene mencionar que ninguno de los trabajos experimentales especifica límites o incertidumbres en sus mediciones.

3.2.2 FDR teóricas

La dificultad que implica simular estructuras amorfas, las cuales tengan un sentido físico, ha llevado al desarrollo de diversos métodos cuyos resultados

arrojen datos que puedan ser comparados con los datos experimentales. El progreso en estos métodos comenzó esencialmente hace tres décadas, ya que con el avance tecnológico se puede disponer de buenos recursos de cómputo. Dentro de las estructuras de carbono amorfo que se generan en forma computacional están aquellas que siguen un proceso estático o un proceso dinámico. En el proceso estático encontramos las simulaciones desarrolladas por Gereben y Pusztai (1994), en donde las estructuras de carbono amorfo, en este caso de alta densidad $\rho=3.07 \text{ g/cm}^3$, se construyen empleando un conjunto predeterminado de reglas geométricas que son relajadas mediante un proceso de minimización de la energía usando la técnica de Monte Carlo Inversa. Entre las estructuras que siguen un proceso dinámico encontramos aquellas que se generan mediante un método de potenciales clásicos o las que se generan siguiendo un enfoque cuántico. La FDR generada por el proceso estático se presenta en la figura 3-6.

El potencial de Tersoff es un potencial clásico de simulaciones dinámicas que fue desarrollado inicialmente para estructuras de silicio y posteriormente aplicado a estructuras de carbono. De hecho la mayoría de los modelos que presentamos fueron previamente aplicados a silicio amorfo para establecer la precisión de sus métodos, y ya una vez establecida la eficacia de los mismos, fueron entonces extendidos a estudios del carbono amorfo, el cual es relativamente poco entendido. Este potencial propuesto por Tersoff (1988), da una forma rápida y eficiente para generar estructuras amorfas de carbono, el cual se emplea en celdas de 216 átomos con condiciones de frontera periódicas y una densidad de 2.38 g/cm^3 . El amorfo se constituye al enfriar rápidamente la muestra desde la fase líquida, desde 12000 K a 300 K (el punto de fusión para este potencial parece ser del orden de 6000 K comparado con el valor experimental de 4200 K). La FDR generada se muestra en la figura 3-7.

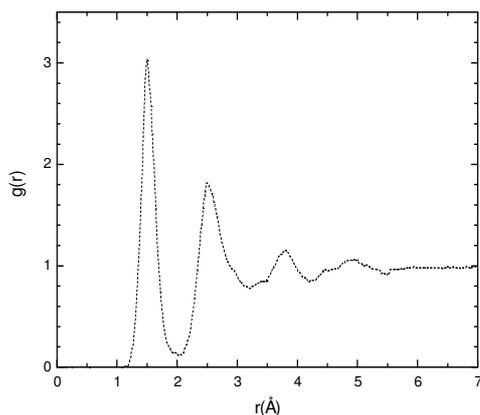


Figura 3-6. FDR generada de un proceso estático por Gereben y Pusztai (1994).

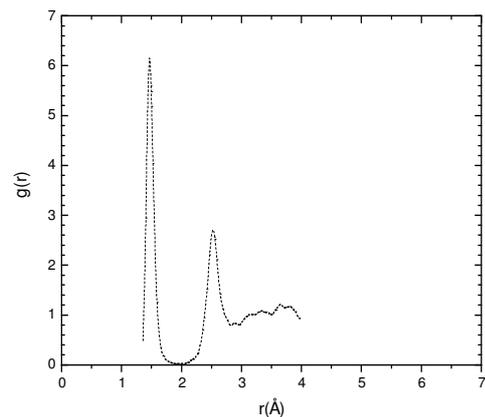


Figura 3-7. FDR generada por potencial clásico de Tersoff (1998).

En un punto intermedio encontramos las simulaciones que utilizan tanto los métodos clásicos como los cuánticos, denominados así como métodos

semiempíricos. En éstos, el valor esperado de la energía se obtiene mediante cálculos de amarre fuerte, y al tomar lo mejor de ambas perspectivas, se puede aplicar a sistemas que contienen un gran número de átomos sin tantos gastos computacionales. El trabajo de Krajčí y Hafner (1996) toma esta visión para generar a-C mediante una combinación de cálculos de amarre fuerte y simulaciones Monte Carlo en celdas tipo diamante con 512 átomos y densidades de 2.00 g/cm^3 y 4.40 g/cm^3 . El proceso de amorfización consiste, como en el caso anterior, en tomar la muestra en forma líquida a 5000 K para posteriormente enfriarla hasta 1000 K. En la figura 3-8 se observa la FDR obtenida.

Finalmente encontramos los procesos dinámicos que siguen el enfoque cuántico también conocidos como métodos *ab initio* o de primeros principios. En ellos la función de onda se expande como una combinación lineal de ondas planas o como una combinación de orbitales atómicos. En el primer conjunto encontramos la teoría desarrollada por Car y Parrinello aplicada a carbono amorfo por Galli *et al.* (1989) a una celda tipo diamante de 54 átomos con condiciones de frontera periódicas y densidad de 2.00 g/cm^3 . La estructura se somete a un enfriado rápido desde el estado líquido a 5000 K hasta la temperatura ambiente a una razón de 10^{16} K/seg . El segundo conjunto emplea orbitales localizados, que en los trabajos de Koivusaari *et al.* (2000) y Alvarez *et al.* (2001) se aplica a celdas cúbicas de carbono con 64 átomos al emplear la llamada funcional de Harris en el cálculo del valor esperado de la energía. En el primer trabajo se toman celdas con densidades de 2.00 g/cm^3 y 3.54 g/cm^3 y se les somete a un proceso de calentamiento y enfriado líquido-amorfo desde 6300 K a 300 K. En el segundo trabajo la celda tiene una densidad de 2.60 g/cm^3 y se somete a un proceso térmico en el que se calienta la estructura hasta una temperatura justo por debajo del punto de fusión de 4100 K y luego se enfría a 0 K para finalmente someterse a ciclos de recocido. Un ejemplo de FDR obtenida mediante procesos *ab initio* se encuentra en la figura 3-9.

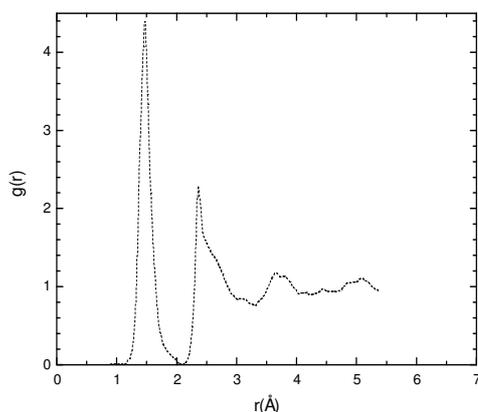


Figura 3-8. FDR generada por Krajčí y Hafner (1996) por método semiempírico.

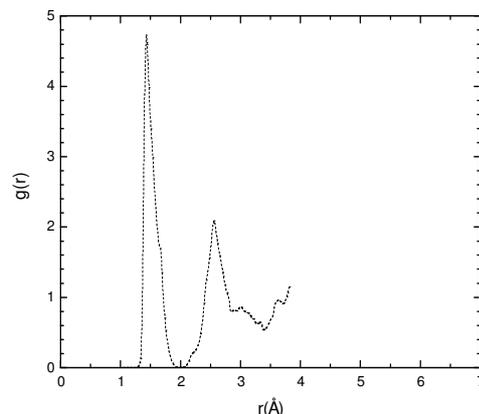


Figura 3-9. FDR generada de una simulación *ab initio* por Galli *et al.* (1989).

Debemos enfatizar que en todas las estructuras antes mencionadas se parte de estructuras cúbicas del carbono en los procesos de amorfización. Sin embargo, en nuestro trabajo partimos de una estructura no cúbica y empleamos el conjunto de orbitales atómicos en el método *ab initio* de dinámica molecular para generar nuestras estructuras amorfas, que al igual que en Koivusaari y Alvarez se emplea la funcional de Harris. En la tabla 3-3 mostraremos las posiciones de los primeros y segundos picos que arrojan cada una de las FDR calculadas en todos los trabajos teóricos a los que nos hemos referido.

Referencia	Método	Densidad ρ_0 (g/cm ³)	Distancia primer pico r_1 (Å)	Distancia segundo pico r_2 (Å)
Gereben y Pusztai	Estático	3.07	1.49	2.48
Tersoff	Potencial clásico	2.38	1.47	2.52
Krajčí y Hafner	Semiempírico	2.00	1.47	2.36
Galli <i>et al.</i>	<i>Ab initio</i>	2.00	1.44	2.56
Koivusaari <i>et al.</i>	<i>Ab initio</i>	2.00	1.41	-
Alvarez <i>et al.</i> ^b	<i>Ab initio</i>	2.60	1.52	2.52

Tabla 3-3. Parámetros asociados con los picos y densidades en diversas simulaciones de carbono amorfo.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Resultados para grafito amorfo desde su variedad romboedral

Como una ampliación en el estudio de estructuras amorfas de carbono, se generaron una serie de estructuras amorfas de grafito partiendo de una supercelda con geometría romboedral. En tales procesos de amorfización se tomó como variable principal a la temperatura. Puesto que en la literatura no se han encontrado precedentes en el objeto de este trabajo, el cual consiste en partir de estructuras no cúbicas en simulaciones computacionales para la amorfización del carbono, es importante establecer una relación entre los parámetros usados en nuestras simulaciones y la topología encontrada al final del proceso.

Como se mencionó en la sección 3.1.1, la celda cristalina de grafito romboedral con densidad de 2.23 g/cm³ se sometió a un proceso térmico de amorfización, primero utilizando un conjunto de bases mínimas, simplemente porque en este conjunto se requiere un menor gasto en tiempo de cómputo puesto que los cálculos son más burdos. Así pues este proceso arrojó las siguientes estructuras amorfas para las temperaturas de calentamiento utilizadas en el proceso térmico correspondientes a 4500, 4580, 4700 y 4800 K.

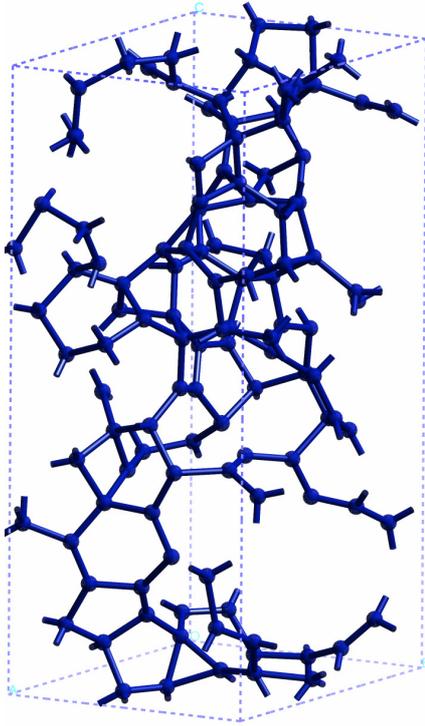


Figura 3-10. Celda amorfa, bases mínima con temperatura de calentado a 4500 K.

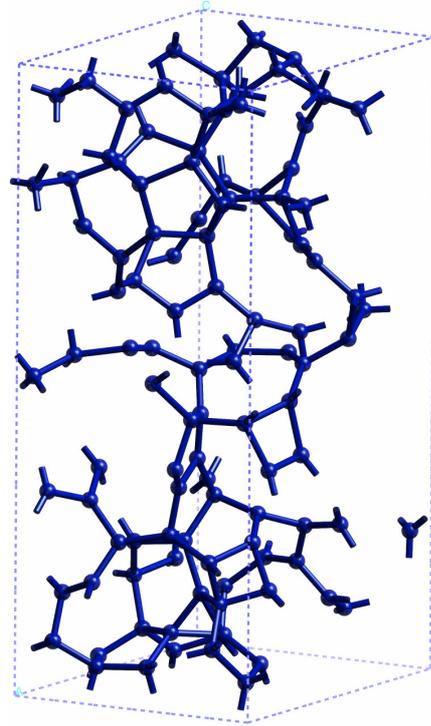


Figura 3-11. Celda amorfa, bases mínima con temperatura de calentado a 4580 K.

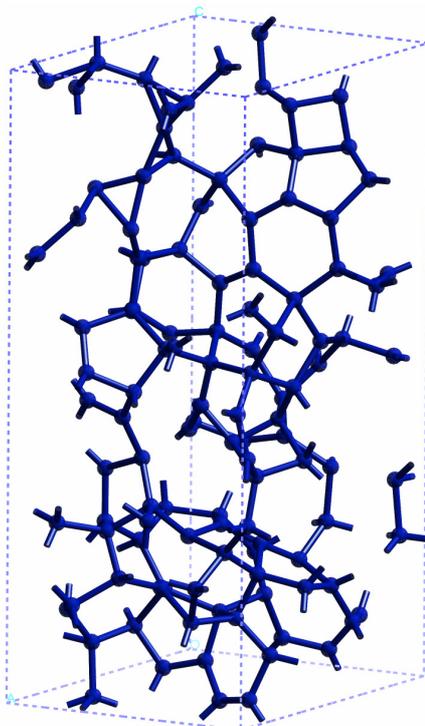


Figura 3-12. Celda amorfa, bases mínima con temperatura de calentado a 4700 K.

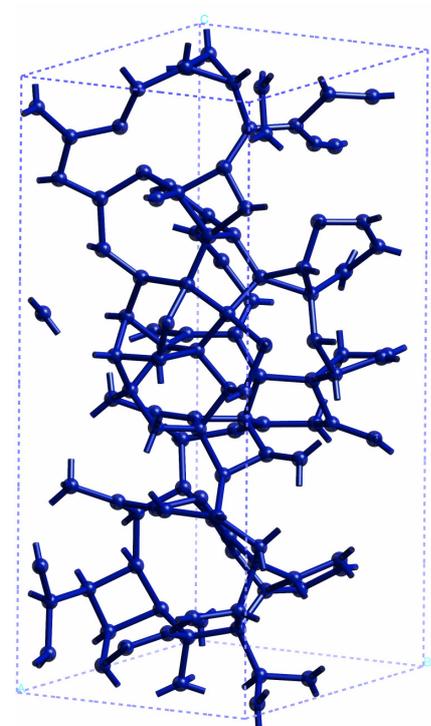


Figura 3-13. Celda amorfa, bases mínima con temperatura de calentado a 4800 K.

Una vez que se obtuvieron las estructuras amorfas se calcularon las correspondientes FDR's para de esta manera obtener la información topológica sobre el sistema de interés. Así se encontró que para cada una de las temperaturas indicadas se generan las siguientes curvas.

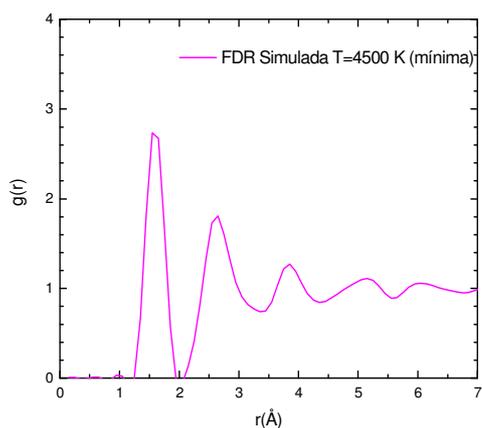


Figura 3-14. FDR teórica con conjunto de bases mínima para T=4500 K.

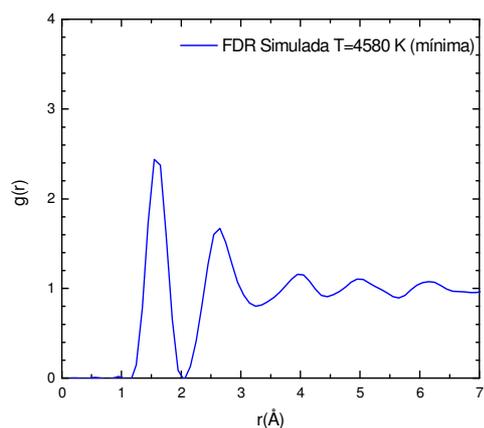


Figura 3-15. FDR teórica con conjunto de bases mínima para T=4580 K.

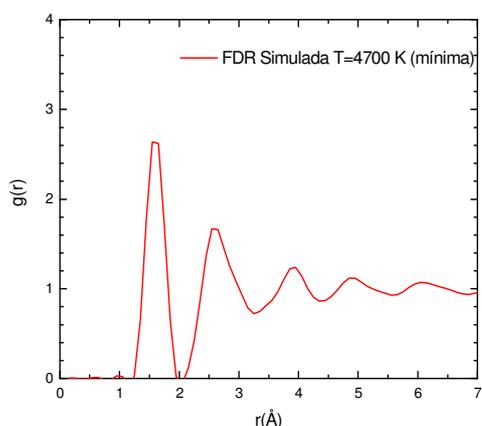


Figura 3-16. FDR teórica con conjunto de bases mínima para T=4700 K.

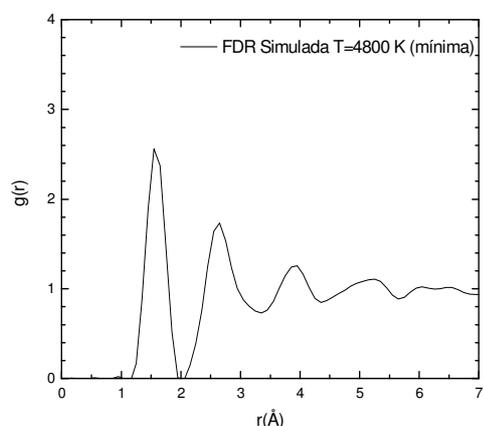


Figura 3-17. FDR teórica con conjunto de bases mínima para T=4800 K.

Para comprobar la validez del proceso de amorfización, éste se aplica al conjunto de bases estándar ya que en él se hace un cálculo más completo en los orbitales atómicos. De este modo se forman las estructuras expuestas a continuación.

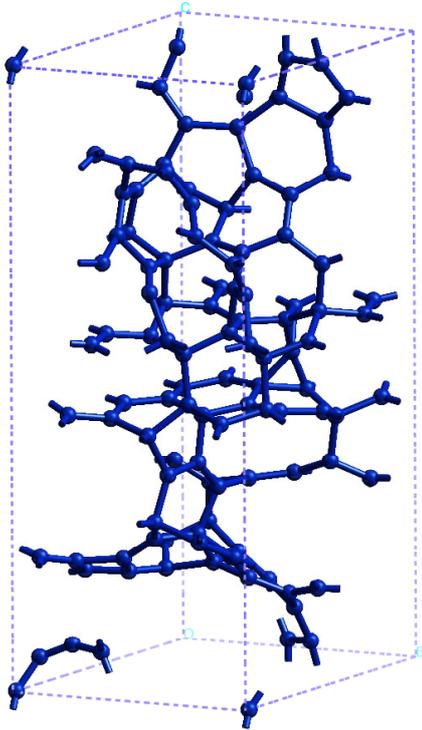


Figura 3-18. Celda amorfa bases estándar con temperatura de calentado a 4500 K.

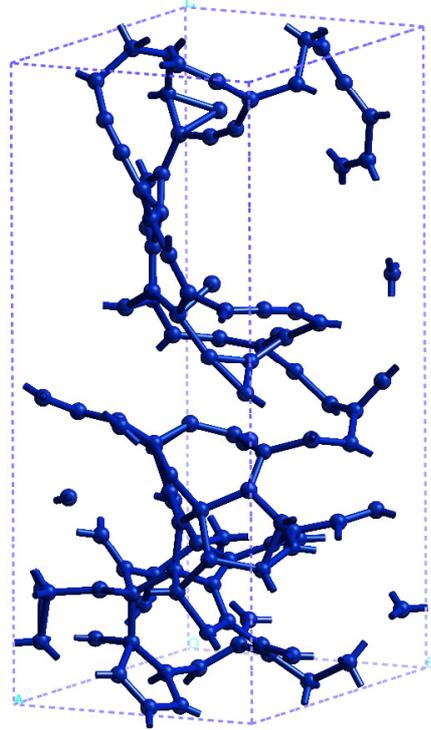


Figura 3-19. Celda amorfa bases estándar con temperatura de calentado a 4580 K.

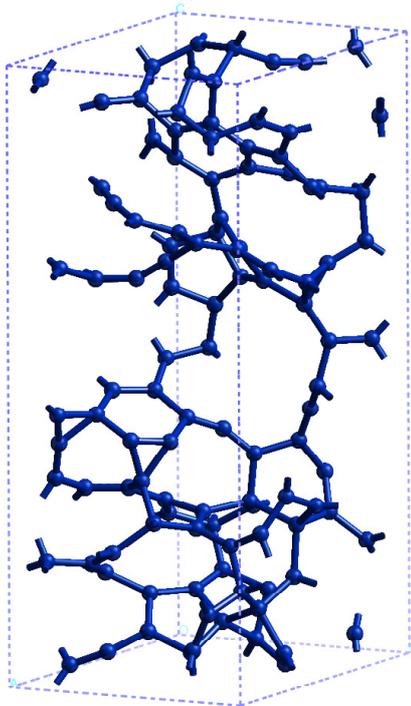


Figura 3-20. Celda amorfa bases estándar con temperatura de calentado a 4700 K.

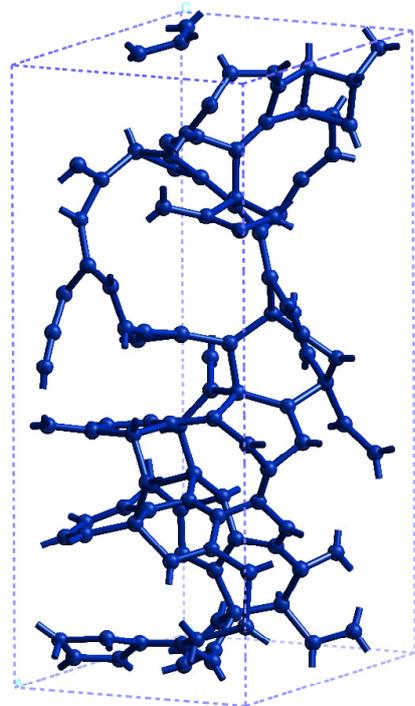


Figura 3-21. Celda amorfa bases estándar con temperatura de calentado a 4800 K.

Y sus correspondientes funciones de distribución radial se presentan a continuación.

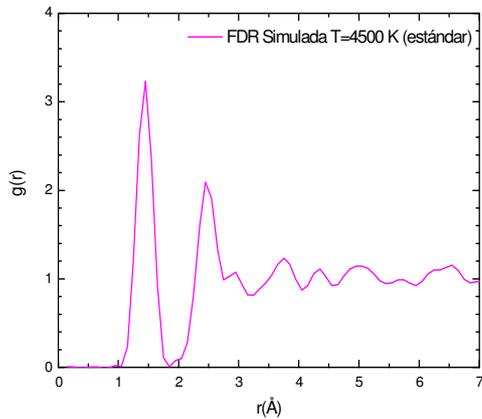


Figura 3-22. FDR teórica con conjunto de bases estándar para T=4500 K.

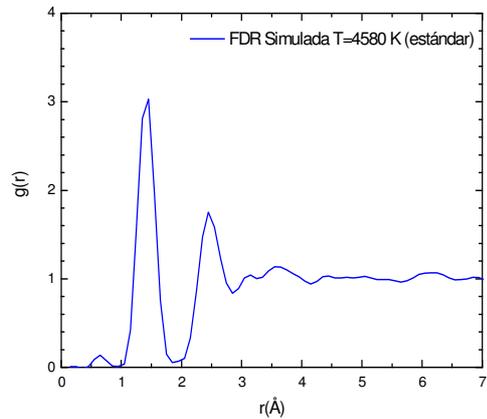


Figura 3-23. FDR teórica con conjunto de bases estándar para T=4580 K.

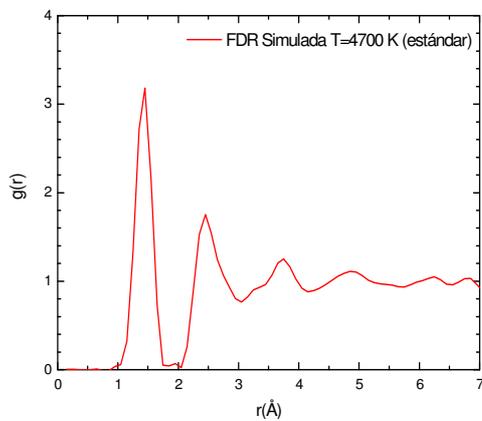


Figura 3-24. FDR teórica con conjunto de bases estándar para T=4700 K.

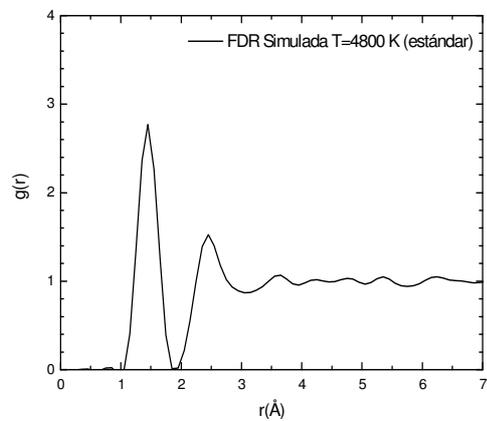


Figura 3-25. FDR teórica con conjunto de bases estándar para T=4800 K.

Para completar el trabajo quisimos hacer una amorfización tomando una temperatura por debajo del punto de sublimación reportado experimentalmente (~ 4000 K), la cual corresponde a tomar una temperatura de 3900 K. Se presentan entonces las estructuras amorfas generadas por el conjunto de bases mínima y estándar con sus correspondientes FDR's.

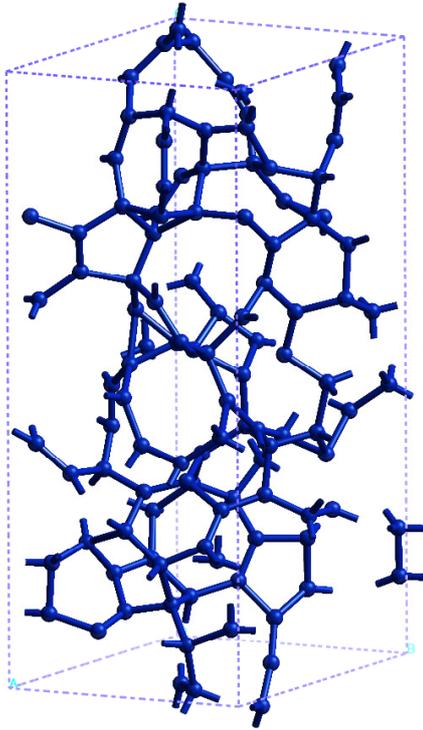


Figura 3-24. Celda amorfa bases mínima con temperatura de calentado a 3900 K.

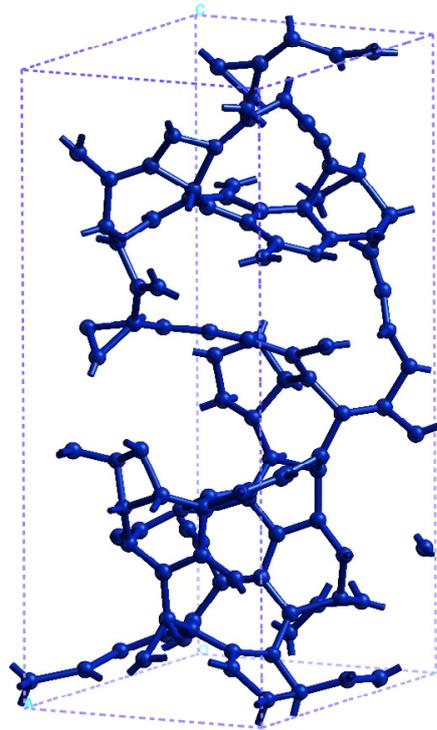


Figura 3-25. Celda amorfa bases estándar con temperatura de calentado a 3900 K.

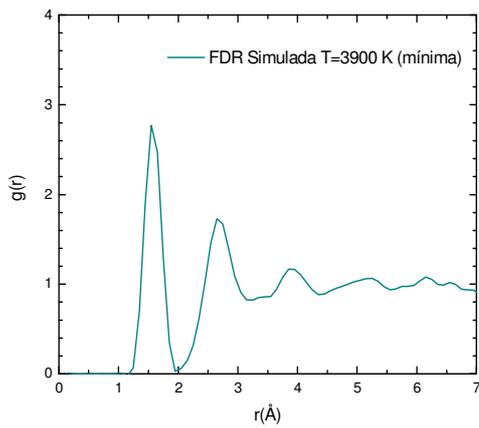


Figura 3-26. FDR teórica con conjunto de bases mínima para T=3900 K.

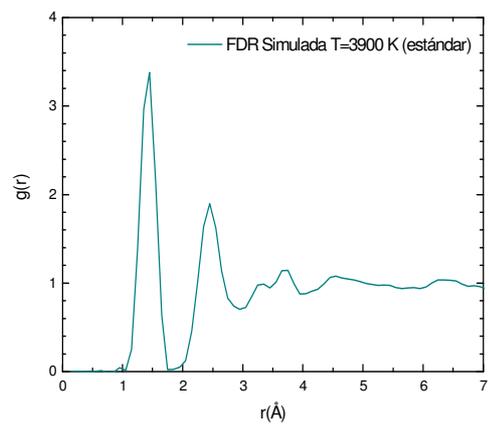


Figura 3-2. FDR teórica con conjunto de bases estándar para T=3900 K.

3.3.2 Análisis de las estructuras amorfas

El primer punto a considerar es conocer la diferencia que existe al tomar un conjunto de bases mínima y un conjunto de bases estándar. Al superponer por ejemplo las funciones de distribución radial correspondientes a la temperatura de calentamiento de 4800 K de ambos conjuntos, se puede observar un desplazamiento a la derecha en las posiciones de los picos del conjunto de bases mínima con respecto a los del conjunto estándar. Para saber que conjunto representa mejor la física del problema, medimos la distancia a la que se encuentran el primer y el segundo pico en ambos. El conjunto de bases mínima arroja las posiciones para estos picos en 1.55 Å y 2.65 Å mientras que para el conjunto de bases estándar da valores de 1.45 Å y 2.45 Å. Al recordar que los valores en las distancias para primeros y segundos vecinos en la estructura del grafito son de 1.42 Å y 2.46 Å, podemos concluir que el conjunto de bases estándar representa mejor las propiedades topológicas del material, lo cual tiene sentido ya que como se ha mencionado éste hace un cálculo más preciso en los orbitales atómicos.

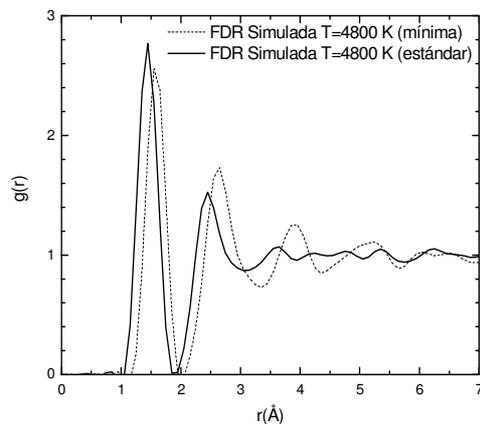


Figura 3-29. Comparación entre las FDR's simuladas con bases mínima y estándar.

Una vez establecido que el conjunto de bases estándar es la mejor representación del sistema, nos interesa hacer una superposición de todas las funciones de distribución radial calculadas para este conjunto con diferentes temperaturas en su punto de calentamiento. La superposición saca a relucir que la topología en las estructuras amorfas es similar, es decir, cualitativamente las cuatro gráficas son iguales puesto que los picos correspondientes a los primeros y segundos vecinos de todas las temperaturas están centrados en la misma posición, 1.45 Å y 2.45 Å respectivamente.

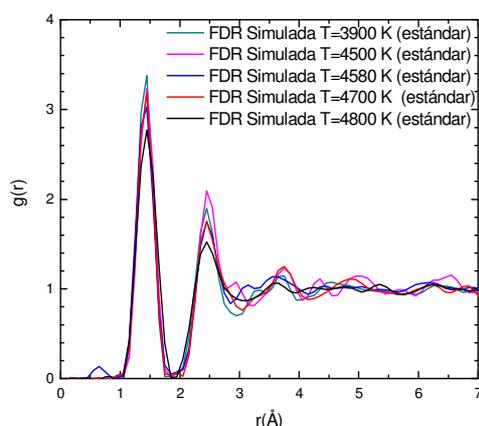


Figura 3-30. Comparación entre las FDR's Simuladas en el conjunto estándar a todas las temperaturas.

Se hará ahora una comparación de la estructura amorfa correspondiente a la temperatura de 4800 K con las FDR tanto experimentales como teóricas publicadas en los trabajos de carbono amorfo. En este punto debemos decir que se escoge arbitrariamente la temperatura de 4800 K, ya que como se ha dicho en el párrafo anterior todas presentan sus picos a la misma distancia y solamente presentan pequeñas variaciones en la altura, lo que se traduce en que es indistinto tomar cualquiera de las estructuras porque presentan el mismo tipo de propiedades topológicas.

Las muestras experimentales que se compararon con esta simulación corresponden a estructuras de carbono amorfo con densidades de 2.44 g/cm^3 (figura 3-31) y 3.07 g/cm^3 (figura 3-32).

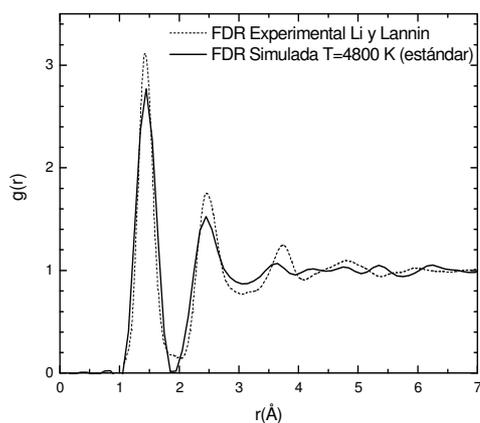


Figura 3-31. Comparación entre la FDR simulada en el conjunto estándar y la experimental obtenida por Li y Lannin (1990).

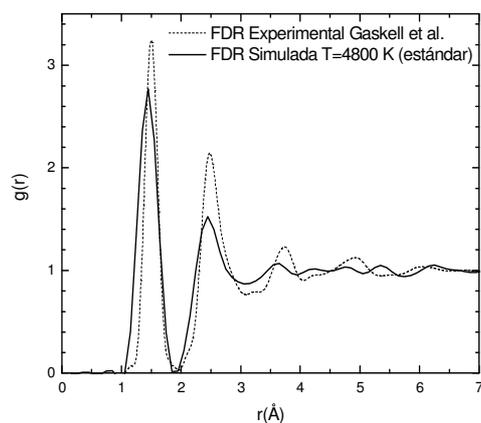


Figura 3-32. Comparación entre la FDR simulada en el conjunto estándar y la experimental obtenida por Gaskell *et al.* (1991).

De la comparación con la muestra de Li y Lannin (baja densidad) se puede observar que los picos de los primeros vecinos caen prácticamente en la misma posición, mientras que en la muestra de Gaskell *et al.* (alta densidad) hay una diferencia notoria entre los picos. Esto tiene sentido, dado que el carbono a baja densidad tiene una mayor cantidad de enlaces sp^2 en su estructura por lo que la función de distribución radial presentará la forma de una distribución característica a una estructura amorfa de grafito. En la tabla 3-4 se dan las discrepancias entre las posiciones de los picos con ambas densidades y nuestra simulación.

Referencia	Densidad ρ_0 (g/cm ³)	Discrepancia primer pico (%)
Li y Lannin	2.44	0.68
Gaskell <i>et al</i>	3.07	4.82

Tabla 3-4. Comparación entre la discrepancia de la posición del primer pico en la muestra calentada a T=4800 K y las muestras experimentales de Li y Lannin, y Gaskell *et al.*

Ahora se hará la comparación con algunas de las simulaciones dinámicas realizadas por los métodos de potencial clásico (figura 3-33), semiempírico y *ab initio* (figura 3-34). No hay que olvidar que en todas estas simulaciones se parte de una estructura cúbica.

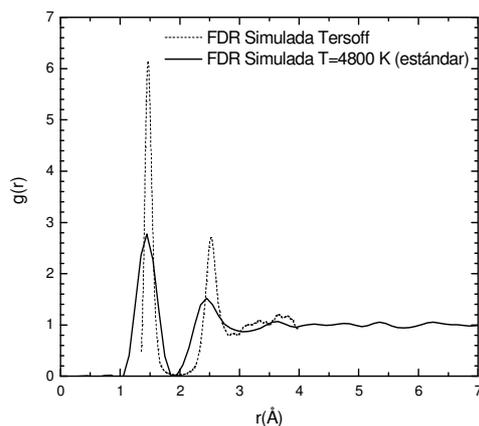


Figura 3-33. Comparación entre la FDR simulada en el conjunto estándar y la simulada por potencial clásico de Tersoff con densidad de 2.38 g/cm³.

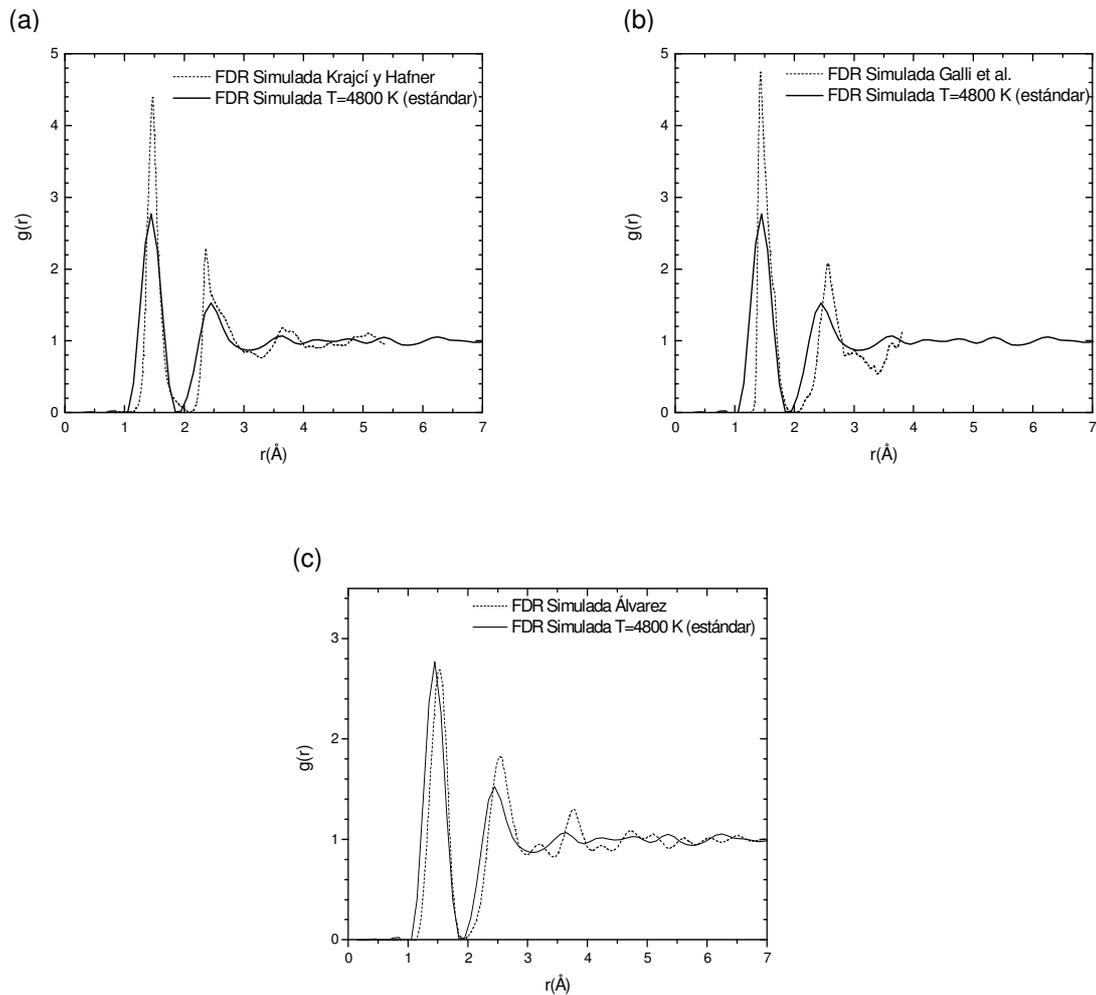


Figura 3-34. Comparación entre la FDR simulada en el conjunto estándar y las simuladas con enfoque cuántico (a) semiempírico con densidad 2.00 g/cm^3 (Krajčí y Hafner, 1996), (b) *ab initio* con densidad 2.00 g/cm^3 (Galli *et al.*, 1989) y (c) *ab initio* con densidad 2.60 g/cm^3 (Álvarez *et al.*, 2001).

Podemos observar que la simulación que se ha realizado partiendo de una estructura romboedral (no cúbica), concuerda en gran medida con los trabajos que utilizan estructuras tipo diamante en su proceso de amorfización. Hay diferencias en las alturas de los picos entre la simulación de grafito amorfo realizada con el conjunto estándar y las diferentes simulaciones teóricas de carbono amorfo de baja densidad, pero también se presentan diferencias en el ancho de los mismos picos. En nuestra simulación el pico es más bajo pero más ancho, mientras que en las otras simulaciones la descripción es precisamente a la inversa. A su vez también se observa, al igual que en la comparación con los trabajos experimentales de carbono amorfo, que para estructuras a baja densidad hay mayor coincidencia en la posición del primer pico.

Conclusiones

A partir de un proceso térmico de amorfización, realizado con un código *ab-initio* basado en la funcional de Harris, se ha hecho un estudio de la topología en una estructura de grafito romboedral sometida a simulaciones de dinámica molecular. El método en el proceso térmico de amorfización fue propuesto por Valladares y Álvarez (2002) en silicio, el cual consiste en calentar linealmente la celda cristalina por debajo de su punto de fusión para luego enfriarla y finalmente someterla a un proceso de minimización de energía, obteniendo buenos resultados en cuanto a la estructura atómica al ser comparadas con los resultados experimentales. Luego este mismo proceso se aplicó a germanio y carbono tipo diamante, ahora este proceso se extiende en la presente tesis a *estructuras no cúbicas* del carbono con 108 átomos y densidad de 2.2 g/cm^3 .

Entre las especificaciones que se hace en los parámetros electrónicos y el proceso térmico de amorfización en dichas simulaciones hay que destacar que se realiza una expansión de orbitales en una base de orbitales atómicos mínima y estándar, y se toma como principal variable a la temperatura al tomar distintos puntos de calentamiento. El tiempo de paso (tiempo en que se deja evolucionar el sistema bajo la acción de las fuerzas entre átomos) también es una variable a la que debemos de poner particular atención, ya que juega un papel muy importante en nuestras simulaciones, el cual detallaremos enseguida. Ya que se obtienen las estructuras amorfas, estas mismas estructuras se someten a un proceso de optimización de la energía para obtener de ellas la estructura más estable localmente.

Entonces una vez que se generan las estructuras finales amorfas del grafito romboedral, se calculan las funciones de distribución radial (FDR) para conseguir información sobre la estructura atómica del material. Al efectuar una comparación entre los conjuntos de bases mínima y estándar se encuentra que el último conjunto es el que da la posición correcta del primero y segundo picos de la estructura amorfa resultante en la FDR. Esto se fundamenta en dos cosas, la primera es que la distancia a primeros vecinos en el conjunto de bases mínima no la reproduce con valores cercanos a la que se reporta dentro de las propiedades para la estructura de grafito cristalino; la segunda recae en el hecho de que el conjunto estándar se compara favorablemente con los resultados experimentales para carbono amorfo de baja densidad de Li y Lannin (1993). Además, al hacer una superposición de las funciones de distribución radial a diferentes temperaturas del conjunto de bases estándar, se encuentra que la topología en las estructuras amorfas es similar puesto que el primer pico está centrado en la misma posición en todas las estructuras.

Sin embargo, debemos decir que fue bastante más difícil amorfizar la estructura gráfica romboedral del carbono usando un conjunto de bases estándar que un conjunto de bases mínima. Por ejemplo, en algunas simulaciones las capas del grafito únicamente se desplazaban unas con respecto a otras, o en otras ocasiones las capas centrales se amorfizaban mientras las exteriores permanecían en su forma cristalina, o a veces no se encontraba una estructura estable al salir algunos átomos disparados fuera de la supercelda. Este problema se corrigió cuando se escogió el tiempo de paso adecuado. Si éste no era lo suficientemente grande, simplemente la estructura no se amorfizaba al suceder las dos primeras situaciones anteriores, si este era grande entonces ocurría la última situación. Además se encontró una dependencia directa con la temperatura, para 4800 K y 4700 K se requería un tiempo de paso de 4.2 fs, para 4580 y 4500 un tiempo de 4.1 fs, y finalmente para la temperatura de 3900 K se necesitó 4 fs.

El hecho de que las FDR se comparen favorablemente con los resultados experimentales y teóricos en amorfos que se obtienen a partir de estructuras tipo diamante, nos deja ver que las muestras representan adecuadamente la topología a baja densidad de carbono amorfo. Por otro lado, simultáneamente al estudio de la amorfización del grafito romboedral, Barrón (2005) realizó la amorfización del grafito hexagonal, cuya comparación de resultados se muestra en la publicación de Romero *et al.* (2004). En estos trabajos, al igual que en esta tesis, se demuestra que *la estructura final parece no depender de la estructura de inicio* y solo depende de la densidad de la celda que se amorfiza, validando de esta manera los resultados reportados por nuestro grupo con anterioridad.

Debemos recalcar finalmente que el enfoque simulacional no representa un experimento, sino simplemente es una manera de generar estructuras amorfas de materiales, acordes con la evidencia experimental. Una vez obtenidas las estructuras amorfas, se pueden utilizar para estudiar las propiedades físicas de estos materiales.

Referencias

Adler, David, Schwartz Brian B. & Steele Martin C. (1985); *Physical Properties of Amorphous Materials*, New York: Plenum.

Álvarez, F. & Valladares, Ariel A. (2003); *Phys. Rev. B*, **68**, 205203.

Álvarez, F. & Valladares, Ariel A. (2002); *J. Non- Crystalline Solids* **229-302**, 259-264.

Álvarez, F.; Díaz, C.C; Valladares, A.A. & Valladares, R.M. (2001); *Phys. Rev. B* **65**, 113120.

Álvarez, F; Díaz; C. C.; Valladares, R.M. & Valladares, A.A. (2002); *Diamond and Related Materials* **11**, 1015.

Álvarez, Fernando (2002); Tesis doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM.

Ashcroft, Neil W. & Mermin N. David (1976).; *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College.

Barrón, Hector (2005); Servicio Social, Facultad de Ciencias, UNAM. Proyecto desarrollado en el grupo de trabajo donde participo.

Broyden, C. G. (1970); *J. Inst. Math. Appl.* **6**, 222.

Burns, Gerald (1985); *Solid State Physics*, Orlando: Academic.

Casabó i Gispert, Jaume (1999); *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Editorial Reverté, España.

Ceperley, D. M. & Alder B. J. (1980); *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566.

Elliot, S.R. (1990); *Physics of Amorphous Materials*, 2nd edition, New York: Longman Scientific & Technical.

Ercolessi, Furio (1997); *A molecular dynamics primer*, Spring College in Computational Physics, Italia.

Fahy, S., Louie, Steven G. & Cohen, Marvin L. (1986).; *Phys. Rev. B* **34**, 1191.

FastStructure SimAnn (1996); User Guide, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc.

- Fletcher, R. (1964); *Computer J.* **7**, 149.
- Galli, G.; Martin, R.M.; Car, R. & Parrinello, M. (1989); *Phys. Rev. Lett.* **62**, 555.
- Gaskell, P.H.; Saeed, A.; Chieux, P. & McKenzie, D.R. (1991); *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1286.
- Gereben, O. & Pusztai, L. (1994); *Phys. Rev. B* **50**, 14136.
- Gilkes, K.W.R.; Gaskell, P.H. & Robertson, J. (1995); *Phys. Rev. B* **51**, 12303.
- Goldfarb, D (1970); *Math. Comp* **24**, 23.
- Harris, J. (1985); *Phys. Rev. B* **31**, 1770.
- Harrison, Walter A. (1980); *Solid State Theory*, Dover Publications, New York.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964); *Phys. Rev.* **136**, B864.
- Kakinoki, J.; Katada, K.; Hanawa, T. & Ino, T. (1960); *Acta Cryst.* **13**, 171.
- Kittel, Charles (19); *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition, New York.
- Koch, Wolfram & Holthausen, Max C. (2001); *A Chemist Guide to Density Functional Theory*, 2nd edition, Wiley Verlag.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965); *Phys. Rev.* **140**, A1133.
- Koivusaari, K.J.; Rantala, T.T. & Leppävuori, S. (2000); *Diamond and Related Materials* **9**, 736.
- Krajčí, M. & Hafner, J. (1996); *J. Non-Crystalline Solids* **205-207**, 846.
- Li, F. & Lannin, J.S. (1990); *Phys. Rev. Lett* **65**, 1905.
- Lin, Z. & Harris, J. (1992); *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1055.
- Mejía, Luis Martin (2006); Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM.
- Mineral Commodity Summaries (2006); U.S. Geological Survey.
- Pierson, Hugh O. (1993); *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications.
- Romero, C.; Mata, Z.; Lozano, M.; Barrón, H.; Valladares, R.M.; Álvarez, F. & Valladares, A.A. (2004); *J. Non-Crystalline Solids* **338-340**, 513.
- Sánchez del Río, Carlos (2003); *Física cuántica*, Ediciones Pirámide, España.

Sclar C. B. & Squiller S. F. (1979); *Meteoritic* **11**, 360.

Sebera, Donald K. (1964); *Electronic Structure and Chemical Bonding*, Blaisdell Publishing Company.

Shanno, D. F. (1978); *Math. Oper. Res.* **3**, 244.

Smith, William F. (1993); *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill.

Szabo, Attila & Ostlund, Neil S. (1989); *Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced: Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill.

Tersoff, J. (1988); *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879.

Tilley, Richard (2004); *Understanding Solids, The Science of Materials*, John Wiley & Sons.

Valladares, A.; Valladares, R.M. ; Álvarez, F. & Valladares, A.A. (2006), *J. Non-Crystalline Solids* **352**, 1032.

Valladares, Ariel A.; Álvarez, F.; Liu, Z.; Stich, J. & Harris, J. (2001); *Eur. Phys. J. B.* **22**, 443.

Verlet, L.. (1967); *Phys. Rev.* **159**, 98.

Villaquirán, C.; Gómez, M. & Luiggi, N. (2000); *Phys. Stat. Sol.* **220**, 691.

Vosko, S. H.; Wilk, L. & Nusair M. (1980); *Can. J. Phys.* **58**, 1200.

Warren B. E. (1990); *X-Ray Diffraction*, Dover, New York.

Waseda, Yoshio (1980); *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and amorphous solids*, McGraw-Hill.

Wright, A. C. (1974); *Adv. Struct. Res. Diffr. Meth.* **5**, 1.