



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**Amorfización de Estructuras Cúbicas de Carbono**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E  
INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**HÉCTOR BARRÓN ESCOBAR**

Tutor: Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

México, D.F

2009





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.

## **Agradecimientos**

A mi mamá por su ejemplo, cariño y apoyo. Gracias por tu apoyo en todo momento.

A mi papá por todo lo que me ha enseñado.

A mi hermana por ser la mejor hermana del mundo.

Un reconocimiento especial para el Dr. Ariel Valladares por todo lo que aprendí a lo largo de este trabajo.

A los doctores Renela Valladares, Gerardo Vázquez, Juan Carlos Alonso y José Manuel Hernández por sus comentarios y correcciones que sirvieron para mejorar este trabajo.

A Martín por su apoyo incondicional y a todos mis amigos y compañeros del Instituto.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, a la DGAPA y a Conacyt por el apoyo brindado.

A la UNAM.

## Resumen

Recientemente hemos extendido un procedimiento para amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores partiendo de superceldas cúbicas desarrollado en nuestro grupo. Este procedimiento se basa en un código computacional *ab initio* fundamentado en la funcional de Harris que se aplica a superceldas cristalinas de 64 átomos. Dichas celdas son sometidas a un proceso térmico en el cual la muestra se calienta hasta justo por debajo del punto de fusión. Hemos logrado amorfizar estructuras de carbono partiendo de celdas *cúbicas simples* para densidades tipo grafito  $\rho_m=2.238 \text{ g/cm}^3$  y para densidades tipo diamante  $\rho_m=3.516 \text{ g/cm}^3$  utilizando un conjunto de bases minimales y estándar. La coraza electrónica se toma como llena. Las funciones de onda se tomaron con un radio de corte de  $3 \text{ \AA}$ . El tiempo por paso (*time step*) usado fue de 4 fs.

Las funciones de distribución radial (FDR) obtenidas en este trabajo se comparan favorablemente con los resultados experimentales para el carbono amorfo así como con otros trabajos teóricos en la literatura, encontrando que la estructura amorfa final no depende de la estructura cristalina inicial.

# ÍNDICE GENERAL

	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Descripción de los Sólidos Cristalinos y Amorfos</b>	<b>3</b>
	1.1 Estructura de los Sólidos Cristalinos .....	3
	1.1.1 Concepto de Red .....	3
	1.1.2 Red Recíproca .....	5
	1.1.3 Difracción de Ondas Electromagnéticas .....	6
	1.2 Estructura de los Sólidos Amorfos .....	8
	1.2.1 Desorden de un Material .....	8
	1.2.2 Patrón de Difracción .....	9
	1.2.3 Difracción de Neutrones .....	13
	1.3 Propiedades del Carbono .....	15
	1.3.1 Enlace Covalente .....	15
	1.3.2 Hibridación .....	16
	1.3.3 Fuerzas de van der Waals .....	19
	1.3.4 Formas Alotrópicas del Carbono .....	20
<b>2</b>	<b>Teoría de las Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular</b>	<b>23</b>
	2.1 Funcionales de la Densidad .....	23
	2.1.2 Principio Variacional .....	23
	2.1.3 Aproximación de Hartree-Fock .....	24
	2.1.4 Funcional de Thomas-Fermi .....	25
	2.1.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	27
	2.1.6 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	29
	2.1.7 Aproximación Local de la Densidad .....	32
	2.1.8 Funcional de Harris .....	33
	2.2 Dinámica Molecular .....	34
	2.2.1 El Proceso de DM .....	34
	2.2.2 El Método de Lin-Harris .....	37
<b>3</b>	<b>Resultados para a-C</b>	<b>39</b>
	3.1 Preliminares de la Simulación de a-C .....	39
	3.1.2 Condiciones a la Frontera y Parámetros de Simulación .....	39
	3.1.3 Optimización de la Energía .....	43
	3.2 Funciones de Distribución Radial para a-C .....	43
	3.2.1 FDR Experimentales .....	43
	3.2.2 FDR Teóricas .....	45
	3.3 Resultados .....	48
	3.3.1 Resultados para a-C partiendo de Superceldas Cúbicas Simples .....	48

3.3.2 Comparación con las FDR Experimentales y Teóricas .....	50
--	----

<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
---------------------	-----------

<b>Referencias</b>	<b>59</b>
--------------------	-----------

## Introducción

El estudio de nuevos materiales que sirvan para el desarrollo tecnológico es de suma importancia en la actualidad ya que la demanda tecnológica moderna requiere de materiales con una gran variedad de propiedades, a un bajo costo y con una alta gama de aplicaciones. Es por ello que en países como el nuestro los conocimientos que nos lleven a la elaboración de nuevos materiales cobran gran importancia no solo por el avance tecnológico que representan sino también para el desarrollo económico del país. La ciencia de materiales ha sido una herramienta que en los últimos años ha contribuido al entendimiento y diseño de muchos de ellos. Los materiales amorfos cuentan con un amplio atractivo desde el punto de vista teórico y tecnológico debido al enorme cúmulo de perspectivas que se han generado como resultado de los recientes trabajos teóricos y experimentales, pese a que la mayoría del conocimiento teórico se encuentra restringido a los materiales cristalinos; en la naturaleza las formas más comunes son las desordenadas y su desarrollo requiere de menor cantidad de recursos energéticos, siendo éste último un sugestivo más de estos materiales.

Las estructuras de carbono amorfo resultan ser muy versátiles debido a la variedad de enlaces que presentan, que van de  $sp^1$  a  $sp^3$ , hibridaciones de  $sp^2$  pueden generar grafito,  $sp^3$  diamante y carbono tetraedral, así como sus combinaciones pueden formar nanotubos. Esto implica que el tipo de estructura atómica depende del porcentaje de enlaces  $sp^1$ ,  $sp^2$ , o  $sp^3$ . El estudio de este tipo de estructuras son de gran interés por su aplicación en la elaboración de nuevos materiales, principalmente en la elaboración de componentes electrónicos y nanoestructuras; es por ello que el estudio de la estructura amorfa es fundamental para el análisis de sus propiedades ópticas y electrónicas. Sin embargo, la realización de modelos teóricos que nos permita obtener esta información del material amorfo no es sencillo. Afortunadamente al tratarse de materiales amorfos estos presentan un orden de corto alcance el cual puede ser “medido” por la Función de Distribución Radial (FDR) [5]; con lo que se abre la posibilidad de generar computacionalmente modelos que permitan el análisis de fenómenos tales como difusión, conductividad, topología atómica y propiedades optoelectrónicas, entre otros.

Las simulaciones computacionales pueden generar información a nivel microscópico como posiciones y velocidades de los átomos y moléculas. La Dinámica Molecular (DM) se concentra en la dinámica de muchos cuerpos y del cómo interactúan, y es el método más determinístico dentro de la simulación computacional, ya que las posiciones de las moléculas dependen del tiempo. El modelo de dinámica molecular de Car-Parrinello [45], así como el proceso de elevar y disminuir la temperatura de muestras con no más de 125 átomos en superceldas cúbicas han sido maneras comunes para obtener estructuras amorfas para semiconductores de primeros principios. Esto trae algunos problemas en las funciones de distribución radial (FDR) que reproducen, en el mejor de los casos, los primeros dos picos de los resultados experimentales y ocasionalmente coinciden con algún otro.

Estos métodos fueron primeramente aplicados a silicio amorfo, a-Si, un semiconductor amorfo que ha sido estudiado durante las últimas tres décadas, tanto teórica como experimentalmente. Estos conocimientos luego fueron usados para generar carbono amorfo [14, 27].

Nuestro objetivo es generar estructuras amorfas de carbono a partir de estructuras cúbicas cristalinas, para saber si la estructura (FDR) final depende de la estructura cristalina inicial. Para obtenerlas realizaremos una serie de simulaciones computacionales de los procesos de amorfización de las celdas cristalinas iniciales.

Estas celdas se someten a un proceso térmico donde la muestra es calentada hasta *justo por debajo* de su temperatura de fusión [35]. El proceso térmico es simulado mediante el código computacional Fast Structure Simulated Annealing [31], el cual está basado en la funcional de Harris [29], conjuntamente con otras técnicas de optimización, las cuales permiten el estudio del recocido y templado molecular por medio del cálculo de fuerzas cuánticas, que se obtienen al derivar la energía en la funcional de Harris. De esta manera se genera un material amorfo caracterizado por las funciones de distribución radial (FDR) para bases minimales y estándar. Una vez concluida esta parte se digitalizan las FDR de cada base obtenidas por este método para así poder compararlas con las FDR experimentales. Las funciones de distribución radial (FDR) obtenidas mediante las simulaciones hechas en este trabajo se comparan favorablemente con lo reportado experimentalmente así como con otras simulaciones.

En el grupo de trabajo donde participo, bajo la dirección del Dr. Ariel A. Valladares Clemente, se han generado estructuras de carbono amorfo partiendo de celdas iniciales cristalinas cúbicas tipo diamante [34] y no cúbicas hexagonales y romboedrales [14, 27], obteniendo resultados muy halagadores por lo que con el presente trabajo de tesis se busca ampliar los conocimientos que en la actualidad se tienen sobre este tipo de estructuras amorfas de carbono, amorfizando estructuras cristalinas cúbicas simples, mostrando de esta manera que el resultado final de la amorfización es independiente de la estructura inicial cristalina.



## Capítulo 1

# DESCRIPCIÓN DE LOS SÓLIDOS CRISTALINOS Y AMORFOS

### 1.1 Estructura de los Sólidos Cristalinos

La clasificación de los materiales en estado sólido se puede hacer en función de la disposición geométrica de los átomos constituyentes del material [1]. Si los átomos son colocados de manera que reproduzcan un arreglo espacial periódico, el sólido será un cristal. En este capítulo abordaremos la importancia que tiene la periodicidad en los sólidos cristalinos para determinar su estructura. También definiremos el concepto de sólido amorfo a partir del concepto de desorden en un material y se explicará cómo mediante la difracción de ondas electromagnéticas es posible encontrar experimentalmente la estructura del cristal así como el empleo de estas técnicas para la obtención del orden de corto alcance en materiales amorfos.

#### 1.1.1 Concepto de Red

La descripción de los cristales se puede hacer en términos de su red, con un conjunto de átomos asociado a cada punto de ésta.

Una red se define [2] como un sistema infinito de puntos discretos cuya orientación y arreglo se ven exactamente igual desde cualquier punto de la red. Esta consiste de todos los puntos con vectores de posición  $\mathbf{R}$  de la forma:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (1.1)$$

donde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son vectores de traslación, y  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  números enteros cualesquiera. Los vectores  $\mathbf{a}_i$  de la ecuación (1.1) reciben el nombre de vectores primitivos y son los que generan la red espacial. Al arreglo atómico, iónico o molecular dentro de una celda primitiva se le llama base y cuando se repite espacialmente esta misma unidad física, localizada en todos los puntos de la red, se forma la estructura cristalina.

El número de átomos en la base pueden ser uno o más. La posición del centro de un átomo  $j$  de la base relativo a un punto asociado de la red se define de la siguiente manera:

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3, \quad (1.2)$$

donde los  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  son los vectores de traslación. Los coeficientes  $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  toman valores entre cero y uno, es decir, para una base de  $s$  átomos se tienen a lo más  $s$  vectores  $r_j$ .

De esta manera la estructura cristalina se forma al adjuntar una base de átomos para cada punto de la red.

**red + base = estructura cristalina**

El paralelepípedo construido con los vectores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  (vectores primitivos de traslación) forma la *celda primitiva* o *celda unitaria primitiva de la red*. Una celda primitiva contiene un punto de la red.

El volumen de esta celda cuyos ejes son  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  está dado por:

$$\mathbf{V}_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|. \quad (1.3)$$

No hay celda alguna que contenga un volumen menor al de la primitiva, además una celda unitaria es una región que llena el espacio sin traslaparse cuando se traslada mediante un subconjunto de vectores de la red.

Una celda primitiva especial es la celda de *Wigner-Seitz*, la cual se construye trazando líneas de un punto dado de la red hacia todos los puntos de la red cercanos. Enseguida se trazan líneas normales (planos en 3 dimensiones) en el punto medio de estas líneas, el volumen encerrado por estas líneas (planos) normales será el volumen de la celda primitiva.

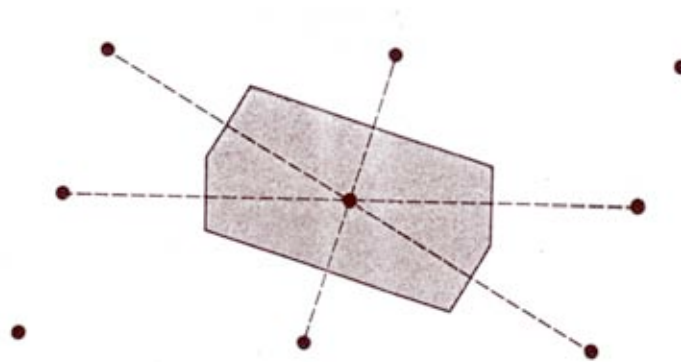


Figura 1.1: Celda primitiva de Wigner-Seitz de una red bidimensional.

Como acabamos de ver, el concepto de celda primitiva nos sirve para construir el cristal mediante su traslación. Para ello definimos el operador de traslación de la red por el vector de traslación:

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.4)$$

cualesquiera dos puntos de la red están conectados por un vector de esta forma, donde  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son números enteros cualesquiera.

En el sistema cúbico existen tres tipos de red: la *cúbica simple* (sc), la *cúbica centrada en el cuerpo* (bcc) y la *cúbica centrada en las caras* (fcc). La celda (sc) contiene únicamente un punto de la red, la celda (bcc) contiene dos puntos de la red, y la celda (fcc) contiene cuatro puntos de la red (ver figura 1.2).

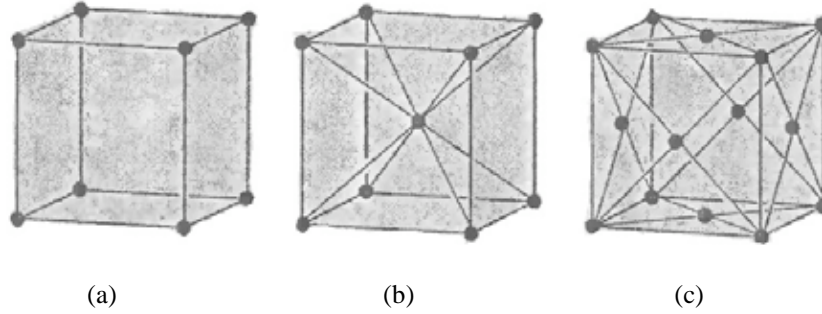


Figura 1.2: Celdas (a) Cúbica Simple (sc), (b) Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc) y (c) Cúbica Centrada en las Caras (fcc)

### 1.1.2 Red Recíproca

Una vez definido el concepto de red espacial y celda primitiva podemos introducir ahora el concepto de *red recíproca*. En esencia esta red es semejante a la red espacial, sin embargo, está descrita en el espacio de los vectores de onda  $k$ .

La construcción de los ejes vectoriales  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  de la red recíproca se hace de la siguiente manera:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (1.5)$$

Los vectores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  son los vectores primitivos de la red cristalina y  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  son los vectores primitivos de la red recíproca, estos vectores tienen la siguiente propiedad:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.6)$$

La red recíproca de un cristal en el espacio  $k$  es el conjunto infinito de puntos determinados por los vectores de la misma red; es decir:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.7)$$

donde  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  son números enteros y  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  son los vectores elementales de la red recíproca, relacionados con los vectores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  de las traslaciones principales de la red, a través de la ecuación (1.5)

El vector  $\mathbf{G}$  construido de esta manera es un vector de la red recíproca. El volumen de la celda básica en el espacio recíproco (en comparación con el espacio real) es:

$$\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (1.8)$$

El paralelepípedo de la celda básica de la red recíproca, así como la celda primitiva de la red espacial, suelen no reflejar las propiedades de simetría de la red. Por ello se elige una celda en forma de poliedro cuyas caras son planos que pasan perpendicularmente por los puntos medios de las rectas que unen el punto  $\mathbf{k} = 0$  con los próximos de la red recíproca. A esta celda se le llama la *primera zona de Brillouin*, análoga a la celda primitiva de *Wigner-Seitz* en el espacio real.

### 1.1.3 Difracción de ondas electromagnéticas

Ya que un cristal es un arreglo periódico tridimensional, caracterizado por su red, éste debe propiciar fenómenos de interferencia. Esto lo podemos ver al hacer incidir una onda electromagnética en el cristal de longitud de onda del orden de los espaciamientos de la red, obteniendo un patrón de difracción en el que se observa un conjunto de puntos bien definidos para un arreglo monocristalino o anillos bien definidos para uno policristalino. Parte de la información que podemos obtener de un cristal mediante los experimentos de difracción es el factor de estructura.

Si nos fijamos en la forma de los vectores de onda en el espacio recíproco y la periodicidad de éste, es posible saber como es la estructura de la red recíproca gracias a la difracción de ondas electromagnéticas. Esto es, mediante el conjunto de los vectores  $\mathbf{G}$  de la red recíproca se determinan las reflexiones posibles de las ondas electromagnéticas [3].

Lo anterior se puede ejemplificar al suponer un cristal en donde a cada átomo de la red se le asigna una densidad de electrones  $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle$  de manera que dicha densidad sea periódica bajo una traslación. Ahora supóngase que se hace incidir luz sobre el cristal de forma tal que los vectores de onda de los rayos incidente y dispersados sean  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$ . Se sabe [3] que la amplitud de la onda dispersada del elemento de volumen es proporcional a la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$ . La amplitud de los vectores del campo eléctrico o magnético (amplitud de dispersión total) en la onda dispersada es proporcional a la siguiente integral, la cual define la cantidad  $F$  llamada *amplitud de dispersión*:

$$F = \int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V} = \int e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V}, \quad (1.9)$$

donde  $\Delta\mathbf{k}$  es el vector de dispersión y mide el cambio en el vector de onda, es decir, la diferencia de fase entre la radiación incidente y la reflejada dispersada por la densidad local electrónica  $n(\mathbf{r})$ .

Dado que  $\mathbf{G} = \Delta\mathbf{k}$  (condición de difracción) e integrando la ecuación (1.9) a lo largo de una celda primitiva para un cristal con  $N$  celdas, la amplitud de dispersión queda escrita de la siguiente manera:

$$F_G = N \int e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V} = NS_G. \quad (1.10)$$

A la cantidad  $S_G$  se le llama *factor de estructura*, esta integral corre a lo largo de una celda con el origen en uno de los vértices. La concentración electrónica  $n(\mathbf{r})$  puede escribirse también como la superposición de funciones de la concentración electrónica  $n_j$  asociada con cada átomo  $j$  de la celda. Si  $\mathbf{r}_j$  es el vector al centro del átomo  $j$ , entonces la función  $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  define la contribución de ese átomo a la concentración electrónica en  $\mathbf{r}$ . La concentración electrónica total en  $\mathbf{r}$  debida a todos los átomos de la celda está dada por la siguiente suma:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (1.11)$$

Con esta definición de densidad obtenemos el factor de estructura de la base al sustituirla en la ecuación (1.10):

$$S_G = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}. \quad (1.12)$$

La función

$$f_j = \int e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} n_j(\mathbf{R}) d\mathbf{V}, \quad (1.18)$$

recibe el nombre de *factor de estructura atómico* [3];  $\mathbf{R}$  se define como:  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ .

La función  $f_j$  mide la dispersión ocasionada por el átomo  $j$  en la celda unitaria. El valor de  $f$  involucra el número y la distribución de los electrones atómicos, así como la longitud de onda y el ángulo de la radiación dispersada.

Si se integra sobre todas las variables angulares se obtiene [3]:

$$f_j = 4\pi \int n_j(r) r^2 \frac{\text{sen}(Gr)}{Gr} dr. \quad (1.19)$$

Suponiendo que la densidad electrónica se concentra en el origen, entonces  $f_j = Z$ , donde  $Z$  es el número de electrones atómicos. Esto significa que  $f_j$  mide la razón de la amplitud de la onda dispersada por la densidad electrónica en un átomo, entre la amplitud dispersada por un electrón.

## 1.2 Estructura de los Sólidos Amorfos

En la sección anterior se hizo una breve descripción de los materiales cristalinos, ahora toca el turno para los materiales amorfos. Como vimos en la sección anterior un cristal ideal se puede definir como un conjunto de átomos (o grupos de átomos) los cuales están arreglados en un modelo que se repite periódicamente en tres dimensiones de manera infinita [3].

En este capítulo definiremos el concepto de sólido amorfo y veremos la manera en la que se determina la estructura de corto alcance del material amorfo en forma experimental. Finalmente veremos las técnicas más significativas de dispersión que nos permite determinar la estructura de corto alcance de los sólidos amorfos.

El conocimiento del arreglo estructural de los átomos de un sólido es esencial para el entendimiento de sus propiedades físicas y químicas; esto es cierto tanto para sólidos amorfos como para sólidos cristalinos.

### 1.2.1 Desorden de un material

Para un sólido amorfo, el aspecto esencial con el cual difiere su estructura respecto a un sólido cristalino es *la ausencia de orden de largo alcance* [4]. El desorden en los materiales amorfos se puede definir [5] a partir del grado de aleatoriedad que presentan en su arreglo atómico. Esto conlleva la pérdida de la estructura cristalina y del concepto de celda unitaria del cristal. Este desorden puede presentarse en diferentes formas; los más importantes son los desórdenes topológicos, magnético o de espín (en un arreglo periódico), sustitucional y desorden térmico (vibracional). Ver figura 1.3.

En el desorden topológico (geométrico) se pierde por completo la simetría de traslación y el concepto de periodicidad al no tener una celda unitaria que pueda repetirse. Sin embargo, los átomos no pueden estar en cualquier lugar en el espacio, éstos se acomodan manteniendo un orden de corto alcance (orden local) característico de los sólidos amorfos.

En el desorden de tipo magnético (de espín), la red cristalina perfecta se preserva, sin embargo cada sitio atómico posee un momento magnético o espín, orientado aleatoriamente. Los momentos magnéticos locales se “congelan” manteniendo una cierta orientación particular, pero aleatoriamente. Los materiales que presentan desorden topológico y además poseen una orientación aleatoria de sus espines, reciben el nombre de “vidrios de espín”.

Otro tipo más de desorden es el desorden sustitucional, en el cual, aunque se preserva la periodicidad de la red cristalina, el material se considera una aleación con un tipo de átomo sustituido aleatoriamente por algún otro en la red original.

El desorden de tipo vibracional de una red cristalina se debe a efectos térmicos, donde los átomos que conforman el material no permanecen en su posición de equilibrio a temperatura igual a 0 K.

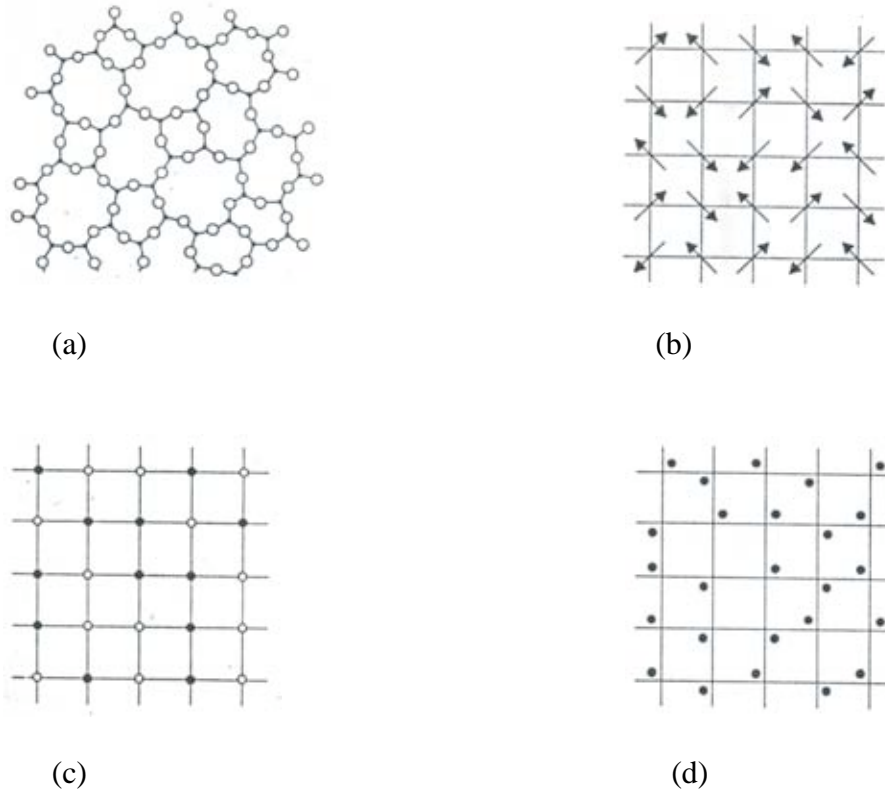


Figura 1.3: Tipos de Desorden (a) topológico, (b) magnético (espín), (c) sustitucional y (d) vibracional

El hecho de que un material sea amorfo no implica que la forma en que se distribuyen los átomos en él sea de manera aleatoria, existe un orden a corto alcance el cual abarca distancias del orden de unos cuantos angstroms alrededor de cada átomo.

### 1.2.2 Patrón de difracción

La *difracción* es un fenómeno característico de las ondas que consiste en la dispersión de las ondas cuando encuentran un obstáculo. Cuando estos obstáculos son comparables con el tamaño de las longitudes de onda, la difracción es más notoria. Los métodos de difracción [6] pueden ser usados para determinar las distancias interatómicas en una muestra amorfa. El patrón de difracción de rayos X o de neutrones por un material amorfo [3] consiste en uno o más anillos difusos. Este patrón es muy similar al patrón de difracción producido por sólidos policristalinos, los cuales muestran anillos más intensos y nítidos, por lo que no es posible hacer una descripción unívoca de la muestra. Sin embargo, podemos determinar la *Función de Distribución Radial* [5] (FDR), de donde obtenemos la información de la estructura atómica de corto alcance ya que da el número promedio de átomos que se encuentran a cualquier distancia de un átomo dado. Una evidencia directa de la existencia de orden de corto alcance en amorfos es la presencia del primer y segundo pico bien definidos en la función de distribución radial.

La función de distribución radial es ampliamente usada para caracterizar la estructura de materiales amorfos. Esta se obtiene a partir de un análisis de Fourier del factor de estructura determinado por la difracción de rayos X (o de electrones o de neutrones).

La FDR,  $J(r)$ , se define como el número de átomos que se encuentran a distancias entre  $r$  y  $r + dr$  del centro de un átomo dado:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho_a(r), \quad (1.20)$$

donde  $\rho_a(r)$  es la función de correlación de pares atómicos [5]; es decir, el número promedio de átomos a una distancia  $r$  de un átomo cualquiera en el material. Si el valor de  $r$  es muy pequeño en relación al promedio de la separación interatómica  $r_1$  a primeros vecinos,  $\rho_a(r)$  tomará el valor de cero; para valores muy grandes de  $r$  la función valdrá  $\rho_{a0}$  (densidad atómica promedio). Entre esos valores límites la FDR exhibirá un comportamiento oscilatorio, donde al determinar el área de un pico dado, se obtiene el número de coordinación para dicho pico. El problema es que conforme  $r$  crece, se vuelve mas difícil definir un pico. Esto lo podemos ver en la figura 1.4:

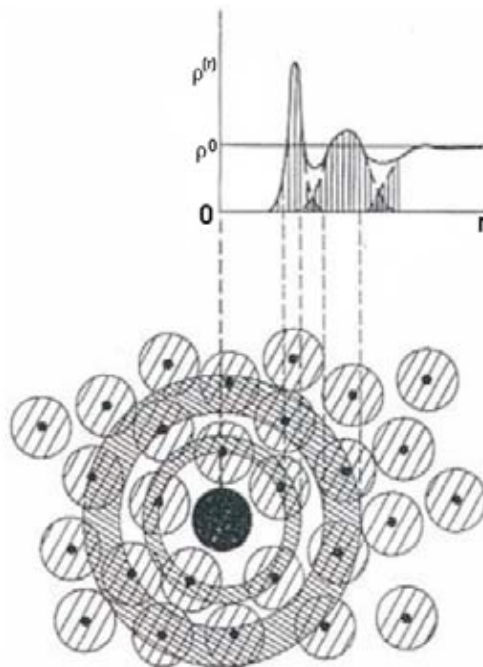


Figura 1.4: Forma típica de la FDR para un sólido amorfo [5].

Para tener una función adimensional cuya interpretación es la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia  $r$  de otro átomo cualquiera en el material, se divide la  $J(r)$  entre  $4\pi r^2 \rho_{a0}$ , para tener así una nueva función  $g(r) = \rho_a(r) / \rho_{a0}$ . La interpretación de dicha función sería la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia  $r$  de otro átomo del material [7] pudiéndose obtener información de la estructura de corto alcance que puede ser independiente de la densidad el material, es decir, independiente



del método experimental de la *amorfización*, ya que la densidad del material depende del método de preparación.

Cabe destacar que la FDR es una representación unidimensional de una estructura tridimensional, y como tal es espacialmente promediada.

Para hacer el análisis del patrón de difracción y así determinar la forma de la FDR es necesario recordar la ecuación  $S_G = \sum_j f_j e^{-iG \cdot r_j}$ . En este caso el vector de onda

dispersado no puede describirse en términos de los vectores  $\mathbf{G}$  de la red recíproca (ecuación 1.7), ya que ésta no está definida para un material amorfo, por ello consideraremos vectores arbitrarios de dispersión  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ .

De esta manera la amplitud de dispersión de un material amorfo queda descrita por:

$$S(\Delta \mathbf{k}) = \sum_m f_m e^{-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m}, \quad (1.21)$$

donde  $f_m$  es el factor de estructura atómico de un átomo. La intensidad de difracción dispersada está descrita por:

$$I = S * S = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{i\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)}. \quad (1.22)$$

Ahora bien, si  $\phi$  es el ángulo entre  $\Delta \mathbf{k}$  y  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$  entonces:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{(ikr_{mn} \cos \phi)}, \quad (1.23)$$

donde  $k$  es la magnitud de  $\Delta \mathbf{k}$  y  $r_{mn}$  denota la distancia  $|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$ . Dado que el material que está dispersando la onda es un amorfo entonces el vector  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$  se puede tomar en todas direcciones, es por ello que se debe considerar el valor promedio del factor de fase sobre una esfera de radio constante  $r_{mn}$ ; esto es:

$$\begin{aligned} \langle e^{ikr_{mn} \cos \phi} \rangle &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{r_{mn}} e^{ikr_{mn} \cos \phi} r^2 \sin \phi dr d\alpha d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{r_{mn}} r^2 \sin \phi dr d\alpha d\phi} \\ &= \frac{\text{sen}kr_{mn}}{kr_{mn}}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Combinando las ecuaciones (1.23) y (1.24) obtenemos la *Ecuación de Debye* para un grupo de átomos dispersores en una estructura atómica, esto es:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen}kr_{mn}}{kr_{mn}} \quad (1.25)$$

Si tenemos un ensamble atómico formado por  $N$  átomos de un solo tipo se cumple que  $f_m = f_n = f$  e introduciendo el término  $[\rho_a(r) - \rho_{a0}]$  podemos pasar de una sumatoria a una integral [5] entonces la ecuación (1.25) puede reescribirse como:

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_a(r) - \rho_{a0}] \frac{\text{sen}kr}{kr} dr, \quad (1.26)$$

donde, como se mencionó anteriormente,  $\rho_{a0}$  es la densidad promedio del material. Debido a que la intensidad  $I$  es función de  $k$  es necesario definir nuevas cantidades [7] como la *intensidad de dispersión reducida*,  $F(k)$ , mediante las cuales es posible obtener una interpretación en el espacio real:

$$F(k) = k \left[ \frac{I / N - f^2}{f^2} \right], \quad (1.27)$$

y la *función de distribución radial reducida*,  $D(r)$ , definida como:

$$D(r) = 4\pi r [\rho_a(r) - \rho_{a0}] = J(r) / r - 4\pi r \rho_{a0}; \quad (1.28)$$

con esta definición podemos reescribir a  $F(k)$  de la siguiente manera:

$$F(k) = \int_0^\infty D(r) \text{sen}kr dr. \quad (1.29)$$

Con esta expresión podemos obtener una representación en el espacio real a partir de cantidades conocidas experimentalmente al observar que es posible obtener a  $D(r)$  mediante una transformada de Fourier:

$$D(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(k) \text{sen}kr dk; \quad (1.30)$$

sin embargo, es más común encontrar dentro de la literatura una representación del material en términos de la  $g(r)$ :

$$g(r) = \frac{\rho_a(r)}{\rho_{a0}} = \frac{D(r)}{4\pi r \rho_{a0}} + 1$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 r \rho_{a0}} \int_0^\infty F(k) \text{sen} kr dk + 1. \quad (1.31)$$

Esta  $g(r)$ , es la *Función de Distribución Radial* y es una cantidad que no depende de la densidad específica del material y por lo tanto solo nos da información estructural del mismo, pues la función  $g(r)$  tiende a la unidad cuando  $r$  alcanza distancias mayores a las de cuartos vecinos, no importando el material en cuestión.

### 1.2.3 Difracción de Neutrones

Las técnicas comúnmente más usadas para determinar la estructura de la materia han sido la difracción de rayos X, de neutrones y de electrones [5]. Ya que el trabajo experimental con el cual se comparan nuestros resultados utiliza la técnica de difracción de neutrones a continuación se expondrá brevemente esta técnica de difracción.

Una técnica alternativa para el estudio de la estructura de sólidos es la difracción de neutrones. Los neutrones utilizados en este método de difracción [5], emergen de la fuente<sup>1</sup> a longitudes de onda en un intervalo de  $\lambda \approx 0.1$  a  $1 \text{ \AA}$ , con energías correspondientes 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 fenómeno de dispersión, generalmente se exhibe una transferencia de energía:

$$\hbar\omega = E_0 - E, \quad (1.32)$$

y una transferencia de momento lineal entre la onda incidente y el objeto dispersor dada por:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}). \quad (1.33)$$

Para el caso de los neutrones térmicos, su energía característica es del mismo orden de magnitud que el de las vibraciones de una red en sólidos y de esta manera es posible una transferencia considerable de energía (eventos inelásticos). Es así que la dispersión de neutrones puede aplicarse de dos maneras completamente diferentes. Dado que en la dispersión elástica hay conservación de energía y conservación del momento lineal, la

<sup>1</sup> La fuente normalmente utilizada para producir este tipo de neutrones es la pila de un reactor nuclear [5].

dispersión elástica se relaciona con la distribución espacial de los centros (átomos); mientras que la dispersión inelástica, donde la energía no se conserva, está relacionada con la dinámica de los átomos.

La relación de dispersión de neutrones se expresa en términos del factor de estructura  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , el cual es función del momento y de la energía de transferencia, y está relacionado con una función generalizada de correlación de pares atómicos  $G(\mathbf{r}, t)$  mediante una doble transformada de Fourier [5]:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt \quad (1.34)$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega) e^{i(\omega t - \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})} d\mathbf{Q} d\omega . \quad (1.35)$$

En el arreglo experimental convencionalmente utilizado para la difracción de neutrones (espectrómetro de ejes gemelos), todos los neutrones son detectados después de ser dispersados a cierto ángulo independientemente de su energía; a este fenómeno se le conoce como dispersión total. Esto involucra una integración sobre todos los valores de  $\omega$ , lo cual por concordancia es equivalente a tomar  $t = 0$ . Así en este caso, la llamada aproximación estática, reduce la ecuación (1.35) a:

$$G(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} S(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{Q}, \quad (1.36)$$

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 [8] nos conduce a la siguiente expresión para la intensidad de dispersión total de neutrones por un sistema isotrópico monoatómico en la aproximación estática:

$$I_N^T(\mathbf{Q}) = N\bar{b}^2 + N\bar{b}^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_a(r) \frac{\text{sen}(Qr)}{Qr} dr, \quad (1.37)$$

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.

En la tabla 1.2.1 se muestran las desventajas y ventajas de la utilización de las técnicas de difracción de rayos X , neutrones y electrones.

<b>Técnica</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Rayos X ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable)	Existe el equipo necesario en casi cualquier laboratorio para emplear esta técnica. Muestras en polvo o películas gruesas pueden ser usadas. Se puede calcular el factor de estructura atómico.	Los valores de $k_{\max}$ son pequeños para muchos tipos de fuentes. Las FDRP son difíciles de obtener para sistemas multicompuestos. El factor de estructura atómico decrece tan rápido como decrece $k$ .
Neutrones ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable para eje doble o triple)	La longitud de dispersión es independiente del vector $k$ . La FDRP es fácil de obtener para sistemas multicompuestos.	Se requiere de un reactor nuclear como fuente. Se requieren volúmenes grandes de material. La longitud de dispersión debe ser determinada experimentalmente para cada isótopo.
Electrones ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable)	Se utiliza un microscopio electrónico de transmisión o de barrido. Se puede examinar el crecimiento de películas delgadas <i>in situ</i> .	La dispersión es muy fuerte, debido a esto al aumentar el grosor (mayor o igual a 100 nm) se tiene dispersión múltiple.

Tabla 1.2.1: Ventajas y desventajas de las técnicas de dispersión comúnmente utilizadas [5].

### 1.3 Propiedades del Carbono

El carbono es un elemento muy versátil debido a la variedad de sus estados de hibridación lo que conduce a una multiplicidad de enlaces permitiendo la formación de compuestos con una variedad de estructuras. Es por ello que en la siguiente sección haremos una breve descripción de las propiedades más importantes de este elemento comenzando con el tipo de enlace que presenta hibridación y finalmente la descripción de sus fases alotrópicas.

#### 1.3.1 Enlace Covalente

Las propiedades físicas generales que exhiben los átomos y moléculas depende en gran medida del tipo de enlace. El primer principio que sirvió para comprender la formación de las moléculas fue el principio de formación del enlace químico, el cual implica que los átomos compartan electrones.

Los enlaces se encargan de mantener unidos a los átomos en una molécula o en un sólido, estos pueden ser de distintos tipos: enlace iónico, enlace covalente, enlace

metálico, enlace de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Dado que lo que nos importa en este trabajo es el tipo de enlaces en el carbono desviaremos nuestra atención hacia la formación del enlace covalente y en las fuerzas de van der Waals.

El enlace covalente ocurre cuando dos (o más) elementos comparten electrones. Cuando un electrón no apareado en el orbital atómico de uno de los átomos interactúa con el electrón desapareado del otro átomo, se genera el enlace debido al traslape de los dos orbitales atómicos que superponen sus dos zonas de mayor probabilidad de encontrar a sus respectivos electrones. Los electrones, 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. Ya que ninguno de los átomos que participan en el enlace querrán ganar electrones, estos átomos compartirán electrones para poder llenar sus capas de valencia. Los enlaces covalentes son altamente direccionales y son más fuertes cuando hay un máximo traslape entre los orbitales atómicos que participan en la unión. Con el enlace covalente se puede explicar satisfactoriamente la geometría de las moléculas [9].

Existen distintos tipos de enlaces covalentes. En un **enlace sencillo**, *dos átomos se unen por medio de un par de electrones*. En muchos compuestos se forman **enlaces múltiples**, es decir, *cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones*. Si *dos átomos comparten dos pares de electrones*, el enlace covalente se denomina **enlace doble**. Un **triple enlace** surge *cuando dos átomos comparten tres pares de electrones* [10].

### 1.3.2 Hibridación

Los átomos de carbono poseen una estructura electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  en su estado base, lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

Con los orbitales atómicos  $2s$  y  $2p_x$  del carbono pueden formarse las siguientes combinaciones lineales, linealmente independientes y normalizadas [9]:

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

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

Estas funciones forman una hibridación tipo  $sp$ . Los dos orbitales híbridos,  $\Phi_+$  y  $\Phi_-$ , orientan las zonas de máxima densidad electrónica linealmente según el eje  $x$  y en sentidos diametralmente opuestos.

Cabe señalar que pueden construirse pares de funciones de onda híbridos  $sp$  en las tres direcciones del espacio utilizando el orbital  $s$  y el orbital  $p$  adecuado. Los otros dos orbitales  $p$  no implicados en la hibridación continúan manteniendo su identidad, conservándose perpendiculares entre sí y con los dos orbitales híbridos generados [9].

Cuando se combinan átomos de carbono con **hibridación sp** dan lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo, los orbitales híbridos están orientados linealmente con una separación de 180 grados, esto lo podemos ver en la siguiente figura<sup>2</sup>:

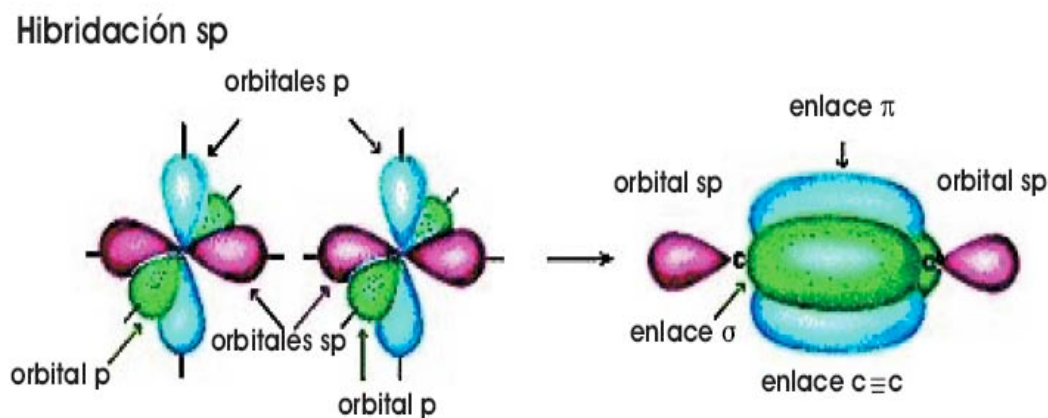


Figura 1.5: Hibridación sp

Otra forma de hibridación del carbono consiste en la combinación de tres orbitales, el orbital 2s y dos de los orbitales 2p, obteniendo orbitales híbridos  $sp^2$ . Escogiendo el  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  pueden formarse tres combinaciones lineales, linealmente independientes y normalizadas, de la forma:

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

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

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

Las regiones de mayor densidad electrónica tienen una orientación trigonal plana formando entre sí ángulos de  $120^\circ$ . Cuando se combinan átomos de carbono con

<sup>2</sup> Los enlaces sigma ( $\sigma$ ) son enlaces covalentes formados por el traslape de orbitales, por los extremos; la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados. En tanto que los enlaces pi ( $\pi$ ) también son enlaces covalentes formados por el traslape lateral de los orbitales, la densidad electrónica se concentra arriba y abajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados.

**hibridación  $sp^2$** , cada átomo de carbono se une a otros 3 en una estructura plana que da lugar a la forma alotrópica del grafito (figura 1.6).

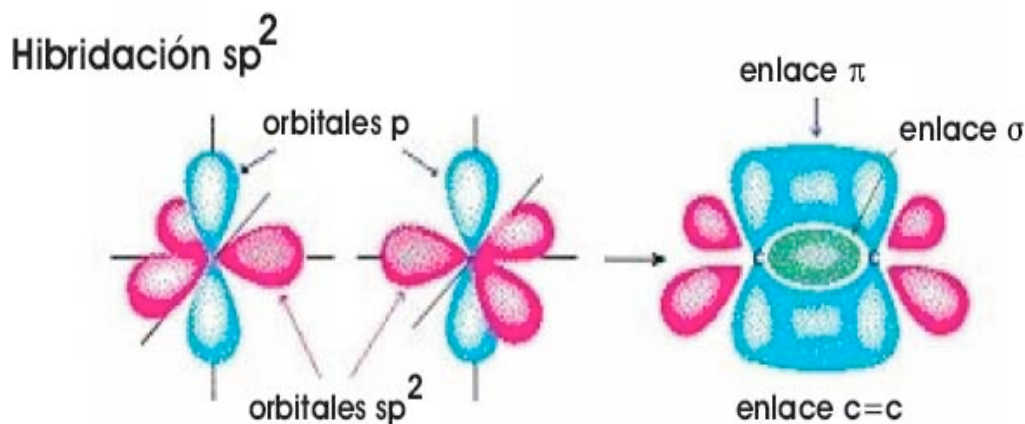


Figura 1.6: Hibridación  $sp^2$

Un orbital 2s y tres 2p, parcialmente llenos, pueden sufrir una hibridación formando así cuatro enlaces de carbono referidos como orbitales híbridos  $sp^3$ . Los cuatro orbitales  $sp^3$  tienen un electrón desapareado cada uno, dando lugar a la propiedad tetravalente del carbono. Los orbitales híbridos  $sp^3$  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  $109.47^\circ$ . Las funciones de onda correspondientes son [9]:

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

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

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

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

Cuando se combinan átomos de carbono con **hibridación  $sp^3$**  cada átomo de carbono se une a otros 4 formando una estructura tridimensional que da lugar a la forma alotrópica del diamante (figura 1.7).



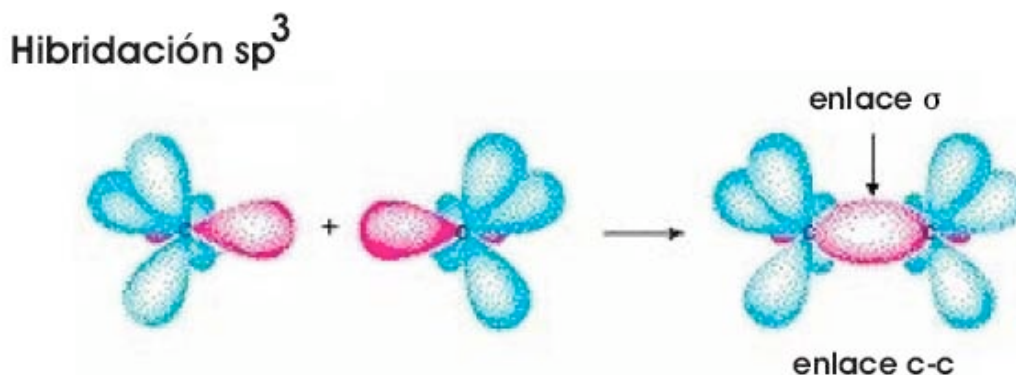


Figura 1.7: Hibridación  $sp^3$

Los orbitales híbridos son el resultado de cualquier combinación lineal de funciones de onda degeneradas<sup>3</sup>. Mediante los orbitales híbridos es posible explicar la estequiometría de las moléculas complejas.

### 1.3.3 Fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals generan enlaces más débiles en comparación a los enlaces antes mencionados. Sin embargo este tipo de enlace es de gran importancia en la determinación de las propiedades de los materiales, sobre todo en aquellos que forman estructuras en forma de capas como el grafito.

Todos los átomos forman pequeños dipolos debidos al movimiento de los electrones en torno al núcleo. La presencia de este dipolo transitorio hace que los átomos contiguos también se polaricen, de tal manera que se producen pequeñas fuerzas de atracción electrostática entre los dipolos que forman todos los átomos. Lo que se denomina la relación dipolo instantáneo - dipolo inducido (Fuerzas de London)

Otra fuerza importante dentro de este esquema [9] es la debida a la interacción dipolo instantáneo-dipolo instantáneo. Aparecen en todos los compuestos moleculares, siendo la única fuerza intermolecular que aparece entre moléculas apolares. Se produce por la aparición de una distribución asimétrica de la carga en una molécula (dado el movimiento de los electrones). Este fenómeno induce la aparición de un dipolo instantáneo en la molécula que se aproxima, estableciéndose una interacción muy débil e instantánea. La intensidad de esta interacción depende del tamaño de la molécula (a mayor número de electrones, mayor posibilidad de la aparición de un dipolo instantáneo).

A estas fuerzas se opone la repulsión electrostática entre las capas electrónicas de dos átomos contiguos. La resultante de estas fuerzas opuestas es una distancia mínima permitida entre los núcleos de dos átomos contiguos.

<sup>3</sup> Una función de onda degenerada es también una solución de la ecuación de Schrödinger que tiene la misma energía que otras funciones de onda.

Las fuerzas de van der Waals son cohesivas y su acción atractiva varía con el inverso de la sexta potencia de la distancia. Es decir que las interacciones son dominantes en donde la proximidad es importante.

### 1.3.4 Formas Alotrópicas del Carbono

El carbono (C) es un elemento químico con número atómico 6 y con 4 electrones externos capaces de establecer multi enlaces ( $sp$ -lineal,  $sp^2$ -anillos y  $sp^3$ -como el diamante) [11]. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante. Las propiedades físicas de las tres formas difieren considerablemente a causa de las diferencias en su estructura cristalina. En el diamante cada átomo está unido a otros cuatro en una estructura tridimensional, mientras que el grafito consiste en láminas débilmente unidas de átomos dispuestos en hexágonos.

#### Grafito

A presión normal, el carbono adopta la forma del grafito, esta forma básica del carbono está constituida por enlaces aromáticos tipo  $sp^2$  los cuales forman ciclos hexagonales que dan lugar a láminas paralelas entre sí en las que cada átomo está unido a otros tres en un plano compuesto de celdas hexagonales, teniendo 3 electrones de valencia en orbitales híbridos planos  $sp^2$  y el cuarto en el orbital p [13].

La densidad del grafito hexagonal es  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y su temperatura de fusión es de  $4200 \text{ K}^4$  [12]. La distancia entre dos átomos de carbono enlazados es de  $1.42 \text{ \AA}$ , con una distancia entre planos de  $3.35 \text{ \AA}$ .

Los enlaces químicos en las láminas son covalentes entre orbitales híbridos  $sp^2$ , mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el **grafito hexagonal**, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el **grafito romboédrico**, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC.

---

<sup>4</sup> El punto de fusión “normal” ocurre a presión de 1 atmósfera, sin embargo el grafito no posee un punto de fusión normal debido a que a 1 atmósfera de presión éste no se funde, se sublima cuando la temperatura alcanza los  $4000 \text{ K}$  aproximadamente. Para observar fusión es necesario contar con una presión de 100 atmósferas y una temperatura de  $4200 \text{ K}$  [14].

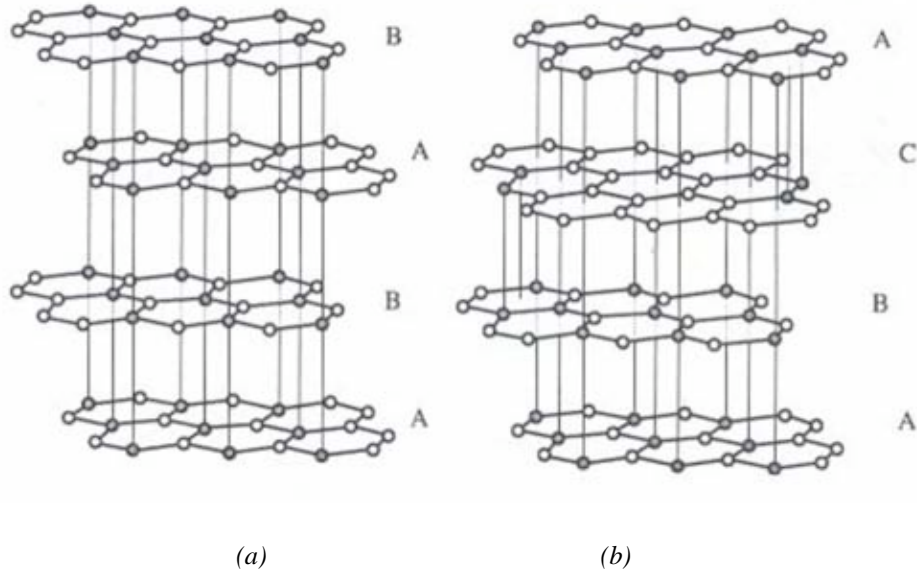


Figura 1.7: Estructuras de (a) grafito hexagonal (ABAB) y (b) de grafito romboédrico(ABCA)

## Diamante

El diamante tiene una densidad de  $3.51\text{g/cm}^3$ . Las distancias de enlace entre átomos es de  $1.54\text{ \AA}$  y su temperatura de fusión es de  $4700\text{ K}$ [12].

En una estructura cristalina de diamante cada átomo de carbono se encuentra rodeado de otros cuatro átomos de carbono en cada esquina de un tetraedro regular formando fuertes enlaces covalentes tipo  $sp^3$ . Este tipo de estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc). Esta estructura se puede ver en la siguiente figura:

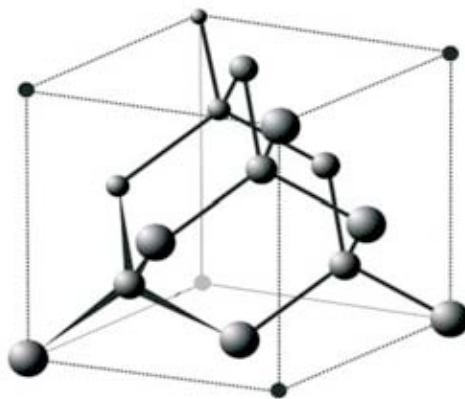


Figura 1.8: Estructura del Diamante

A lo largo de este capítulo vimos la importancia que juega la periodicidad para determinar la estructura en los sólidos cristalinos, también se mostró como el concepto de desorden en un material nos sirve para estudiar la topología de un sólido amorfo y cómo mediante la difracción de neutrones somos capaces de caracterizarlos. Además exhibimos algunas propiedades del carbono que nos serán de gran utilidad para comprender el proceso de amorfización que describiremos más adelante.

## Capítulo 2

# TEORÍA DE LAS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD Y DINÁMICA MOLECULAR

### 2.1 Funcionales de la Densidad

Uno de los principales problemas dentro de la física y química cuánticas es el de encontrar una solución para sistemas donde interactúan muchas partículas. La solución a estos problemas está sujeta a la resolución de la ecuación de Schrödinger para dicho sistema, sin embargo esta predicción se ve limitada por el hecho de que sus ecuaciones son demasiado complejas de resolver. No obstante esto ha llevado al desarrollo de nuevas teorías y herramientas como el supercómputo mediante las cuales se han podido hacer aproximaciones cuyos resultados son comparables con los resultados experimentales.

La *Teoría de Funcionales de la Densidad* (DFT por sus siglas en inglés) establece una relación para determinar la energía total de un sistema atómico o molecular a partir de su densidad electrónica en el estado base, en vez de utilizar la función de onda total del sistema.

DFT tiene una ventaja muy importante ya que al usar la densidad electrónica del sistema, en vez de usar la función de onda para determinar las propiedades del estado base, se reduce el número de variables de  $3N$  a sólo 3 coordenadas espaciales ( $x, y, z$ ) del punto donde se evalúa la densidad, en vez de las coordenadas de cada una de las  $N$  partículas del sistema. Usar 3 variables resulta ser computacionalmente mucho menos demandante. La desventaja es que no conocemos de manera exacta las ecuaciones de la teoría de las funcionales de la densidad y debemos aproximarlas.

En este capítulo daremos una breve descripción del desarrollo de DFT.

#### 2.1.2 Principio Variacional

Las propiedades de un sistema en su estado de mínima energía pueden ser calculadas (en principio) resolviendo la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo para ese sistema:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0, \quad (2.1)$$

la cual es soluble para unos cuantos casos. Sin embargo es posible abordar este mismo problema en términos variacionales. Suponiendo que  $E_0, E_1, E_2, \dots, E_N$  son las eigenenergías asociadas a los eigenestados  $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$  donde  $E_0$  es la eigenenergía del estado base  $\Psi_0$  y  $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$ , con  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . El principio variacional establece que dada una función de estado de prueba  $\Psi$ , la cual es una combinación lineal de las eigenfunciones normalizadas del sistema:

$$\Psi = \sum_i C_i \Psi_i, \quad (2.2)$$

donde por normalización  $\sum_i C_i^2 = 1$ . Con lo anterior el valor esperado de la energía  $\langle E \rangle$ , cumple con lo siguiente:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_i C_i \Psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_j C_j \Psi_j \right\rangle \\ &= \sum_{ij} C_i^* C_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i |C_i|^2 E_i \\ &\geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

De lo expuesto anteriormente, se concluye que dada cualquier función de prueba el valor esperado de la energía siempre será *mayor o igual a la energía del estado base*, es decir:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.4)$$

Esta ecuación es conocida como el principio variacional de Rayleigh-Ritz.

### 2.1.3 Aproximación de Hartree-Fock

Como se mencionó en la sección anterior la ecuación (2.1) es soluble para unos cuantos casos utilizando funciones de estado  $\Psi(x_i)$  de N partículas interactuantes. Es por ello que necesitamos encontrar un método conveniente, que ofrezca una aproximación física razonable a la solución exacta y que sea manejable. Una de estas aproximaciones fue desarrollada por Hartree y Fock [15,16]. Este método hace una aproximación a la función de estado  $\Psi(x_i)$  mediante el producto *antisimétrico* (introducido por Fock y Slater) de funciones de estado monoeléctricas de partículas no interactuantes. Este producto es usualmente referido como *determinante de Slater* [16]:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Aplicando el principio variacional con la restricción de ortogonalidad de las funciones de estado  $\Psi(x_i)$  [16] obtenemos una ecuación de una sola partícula que satisface la ecuación:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(x) + \Phi_i \right] \psi_i(x) = \varepsilon_i \psi_i(x), \quad (2.6)$$

donde  $V_{ext}(x)$  es cualquier potencial externo dependiente de la posición y  $\Phi_i$  es el potencial coulombiano entre electrones. La principal desventaja del esquema de Hartree-Fock es que la función de estado de un sistema de partículas interactuantes, en este caso electrones, no puede ser representada exactamente por una función determinantal o una combinación lineal de estas funciones haciendo que la energía de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) difiera de la energía “exacta”  $E$  del sistema. A este error en la energía se le llama *energía de correlación*, la cual se define como:

$$E_{HF}^{corr} = E - E_{HF}. \quad (2.7)$$

Otra desventaja es la manipulación de las ecuaciones, pues debido a que el sistema está descrito por la función de estado  $\Psi(x_i)$  se tiene que trabajar con todas las coordenadas  $x_i$ , lo cuál hace el problema computacionalmente muy demandante. Esto motivó a buscar otra manera de describir a un sistema en términos de otra cantidad que dependiera de un número menor de variables. Esta cantidad resultó ser la densidad electrónica  $\rho_e(x, y, z)$ ; la cual reduce el número de variables de  $3N$  a solo 3 al reemplazar a la función de estado por la densidad.

### 2.1.4 Funcional de Thomas-Fermi

Algunos modelos que se han ideado para describir a la energía como una funcional de la densidad, datan desde los inicios de la mecánica cuántica. Uno de los primeros modelos desarrollados es el de Thomas-Fermi en 1927 [7]. En esta teoría se afirma que los electrones en un sistema determinado se encuentran uniformemente distribuidos en el espacio y que su movimiento es no correlacionado, lo que significa que las partículas son totalmente independientes. Mediante la aplicación de métodos estadísticos Thomas-Fermi encontraron que la energía cinética de los electrones se puede describir localmente por

$T_{TF}[\rho_e(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho_e^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , obteniendo así una energía total del sistema con la forma:

$$E_{TF}[\rho_e(\mathbf{r})] = C_{TF} \int \rho_e^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_e(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_e(\mathbf{r}_1) \rho_e(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.8)$$

donde  $C_{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$  y  $r_{12}$  es la distancia entre el electrón en  $\mathbf{r}_1$  y el electrón en  $\mathbf{r}_2$ .

Podemos ver que  $E_{TF}$  es una funcional de  $\rho_e(r)$ , esta funcional recibe el nombre de funcional de Thomas-Fermi. El primer término de la ecuación (2.8) corresponde a la energía cinética del sistema de partículas independientes, el segundo es la energía producto de la interacción entre la densidad  $\rho_e(\mathbf{r})$  y algún agente externo a ella (como los iones atómicos) y el tercero corresponde a la interacción coulombiana entre las densidades electrónicas.

Debido a que la energía cinética del modelo Thomas-Fermi es para un sistema de partículas independientes, se obtiene únicamente una aproximación a la energía cinética total real del sistema. Sin embargo, en un sistema de electrones existe un efecto de correlación en el movimiento electrónico debido a que el comportamiento de un electrón se ve alterado por la presencia de otros electrones. Este problema fue solucionado por Dirac, al tomar en cuenta la naturaleza fermiónica de los electrones, logrando que la función de onda total sea antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de partículas. La antisimetría espacial de la función de onda para electrones con el mismo espín provoca una separación espacial entre los electrones, lo que lleva a una reducción de la energía coulombiana del sistema. Es precisamente esta reducción en energía a la que se le da el nombre de *energía de intercambio Exc*, por lo tanto la corrección entre espines implica la corrección a la energía. A la funcional que contiene esta corrección se le conoce como la funcional de Thomas-Fermi-Dirac, la cual se encuentra dada por:

$$E_{TFD}[\rho_e(\mathbf{r})] = E_{TF}[\rho_e(\mathbf{r})] - C_x \int \rho_e^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

donde  $C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^2$ . La funcional  $E_{TFD}[\rho_e(\mathbf{r})]$  no necesariamente cumple con un principio variacional para la densidad  $\rho_e(\mathbf{r})$ , por lo que es necesario generalizar dicha funcional a una funcional  $E[\rho_e(\mathbf{r})]$  exacta, con un principio variacional asociado a ella, en el cual se empleó a  $\rho_e(\mathbf{r})$  como variable básica que represente la densidad electrónica del sistema.

Sin embargo en 1964 Hohenberg y Kohn [17] mostraron que la funcional  $E_{TFD}$  para el estado base del sistema es una aproximación a una funcional universal  $E[\rho_e(\mathbf{r})]$  para el estado base, así como la existencia de un principio variacional asociado a la energía del estado base de dicho sistema. La evaluación de la funcional  $E_{TFD}[\rho_e(\mathbf{r})]$  presupone en primer lugar que la densidad del estado base hace mínima a esta funcional y en segundo lugar que esta funcional describe totalmente al sistema.



### 2.1.5 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg y Walter Kohn fueron los primeros en establecer de manera formal a la densidad electrónica como una variable válida para describir al sistema. Para tal efecto se considera un gas de electrones encerrado en un volumen grande [18], moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $V(\mathbf{r})$  y sintiendo repulsión coulombiana. La variable del sistema será ahora la *densidad electrónica* definida como:

$$\rho_{e0}(\mathbf{r}) = \int \gamma(x'_1, \dots, x'_n, x_1, \dots, x_n) dx'_1 \dots dx'_n dx_1 \dots dx_n = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (2.10)$$

con  $\gamma = \gamma(x'_1, \dots, x'_n, x_1, \dots, x_n) = \Psi_0^*(x'_1, \dots, x'_n) \Psi_0(x_1, \dots, x_n)$ , donde la función de estado para el estado base del sistema es  $\Psi_0$  para un sistema *no degenerado* (un sistema es degenerado cuando en la ecuación de Schrödinger existen dos o más funciones de estado asociadas a la misma energía). Lo anterior se demuestra en dos teoremas conocidos como teoremas de Hohenberg–Kohn.

#### Primer Teorema

Si denotamos por  $E_0$  a la energía del estado base, entonces se afirma que:

*La densidad electrónica  $\rho_{e0}$  determina el potencial externo  $V_{ext}$  excepto por una constante aditiva (funcional universal)*

$$\int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho_{e0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_{e0}(\mathbf{r})] = E_0. \quad (2.11)$$

Este potencial externo no se restringe únicamente a los potenciales coulombianos. El teorema puede demostrarse por reducción al absurdo. Para ello consideremos un par de sistemas con  $N$  electrones cuyos hamiltonianos cumplen con la relación  $\hat{H} = (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) + \hat{V}_{ext}$ , donde  $\hat{T}$  es la energía cinética,  $\hat{V}_{ee}$  es la energía de interacción electrón-electrón y  $\hat{V}_{ext}$  es el potencial externo que actúa sobre los electrones. Si las funciones de estado para el estado base de ambos sistemas son normalizadas a uno, entonces las energías de dicho estado están dadas por:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \\ E'_0 &= \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Si dividimos estas ecuaciones en dos términos, el término electrónico  $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$  y al término de interacción “externo”  $\hat{V}_{ext}$ . Al primer término se le conoce como la *funcional universal*  $F[\rho_e(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle$ . Entonces la ecuación (2.12) puede reescribirse como:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho_{e0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi'_0 \rangle + \int V'_{ext}(\mathbf{r}) \rho_{e0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

Supongamos ahora que las funciones de estado  $\Psi_0$  y  $\Psi'_0$  generan la misma densidad electrónica a pesar de que provienen de hamiltonianos distintos,

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \Psi'_0 \rangle, \quad (2.14)$$

y partiendo del hecho de que existe un principio variacional para estas funciones de estado, entonces se cumple la siguiente relación:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle > \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \quad (2.15)$$

(donde  $\Psi_0$  no es una función de estado para el estado base del sistema descrito por el hamiltoniano  $\hat{H}'$ ) dado que la funcional universal es la misma para ambos sistemas, se puede eliminar de ambos lados de la desigualdad obteniendo así<sup>1</sup>:

$$E'_0 > E_0 + \int (\hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})) \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Si tomamos la función de estado  $\Psi'_0$  como función de prueba para el hamiltoniano  $\hat{H}$ , se obtiene que la energía del estado base del sistema no primado es:

$$E_0 > E'_0 + \int (\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})) \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

sumando las ecuaciones (2.16) y (2.17) tenemos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.18)$$

llegando así a una contradicción; esto nos lleva a la conclusión de que *la densidad electrónica determina al potencial externo*, por lo que no pueden existir dos potenciales externos que generen la misma densidad electrónica y, en consecuencia, *la energía es únicamente una funcional de la densidad*.

---

<sup>1</sup> Cabe mencionar que la funcional F es la misma en ambos sistemas entonces:  $\hat{H} \neq \hat{H}' \Rightarrow \hat{V}_{ext} \neq \hat{V}'_{ext}$

## Segundo Teorema

Este teorema establece que:

“Existe un principio variacional en términos de la densidad electrónica, el cual determina la energía  $E[\rho_e(\mathbf{r})]$  y la densidad electrónica  $\rho_{e0}(\mathbf{r})$  del estado base”.

$$E[\rho_e(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_e(\mathbf{r})] \geq E_0, \quad (2.19)$$

estableciendo así la existencia de un principio variacional para esta funcional.

La demostración de este teorema parte de suponer una densidad de prueba  $\tilde{\rho}_e(\mathbf{r})$  tal que  $\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$  donde  $N$  es el número total de electrones del sistema. Por el teorema anterior sabemos que determina de manera unívoca al potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  así como al hamiltoniano del sistema; por lo que determina también a la función de estado  $\tilde{\Psi}$ , es decir existe una relación unívoca entre  $\tilde{\Psi}$ ,  $\tilde{\rho}_e(\mathbf{r})$  y el potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  [19]. Tomamos la función  $\tilde{\Psi}$  como función de prueba del hamiltoniano (con potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ) de igual manera que para el caso de la densidad del estado base aplicamos el principio variacional a esta función obteniendo la siguiente ecuación:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.20)$$

Si reescribimos la ecuación (2.20) como una funcional de la densidad, es decir utilizando la forma de la funcional universal  $F[\rho_e(\mathbf{r})]$  obtenemos:

$$E_0 = E_{V_{ext}}[\rho_{e0}(\mathbf{r})] = F[\rho_{e0}(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho_{e0}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leq F[\tilde{\rho}_e(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\tilde{\rho}_e(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

donde  $E_{V_{ext}}[\rho_e(\mathbf{r})]$  indica que es una funcional de la energía con respecto a un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .

El problema de utilizar los teoremas de Hohenberg y Kohn es que a pesar de que nos indican la existencia de una funcional que refleja fielmente al sistema y que tiene asociada un principio variacional, no nos dan la forma explícita de la funcional universal  $F[\rho_e(\mathbf{r})]$  por lo que es necesario realizar aproximaciones para determinarla.

### 2.1.6 Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965 W. Kohn y J. Sham (KS) [20] desarrollaron un esquema para expresar a la funcional universal  $F[\rho_e(r)]$ , en términos de la energía cinética de partículas no

interactuantes que reproducen la densidad exacta del estado base  $\rho_{e0}(r)$  (en términos de la energía de repulsión electrostática entre los electrones; y finalmente en la energía de intercambio y correlación). De esta manera el problema de N electrones interactuantes se traduce en el de N ecuaciones de partículas independientes en donde cada partícula se mueve en forma independiente de las demás, experimentando un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás partículas. Lo que hicieron KS fue introducir orbitales en los problemas en que la energía cinética puede calcularse de forma sencilla, manteniendo un término de corrección el cuál es tratado de manera independiente.

La energía cinética de un sistema puede expresarse como:

$$\hat{T} = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.22)$$

los kets  $|\psi_i\rangle$  representan orbitales moleculares. Ahora la densidad total de electrones para un sistema electrónico está dada por:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.23)$$

El *potencial efectivo* de KS se define como [20]:

$$v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

El último término de este potencial se obtiene de la energía de intercambio y correlación y se expresa de la siguiente manera:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

Para un valor de  $v_{eff}^{KS}$  dado obtenemos la densidad  $\rho_e(\mathbf{r})$ . Las ecuaciones monoeléctricas tienen la siguiente forma:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

de manera que se cumple que la densidad electrónica del sistema  $\rho_e(\mathbf{r})$  se puede obtener de la ecuación (2.23). Como podemos ver  $v_{eff}^{KS}$  se relaciona con el término de la densidad en la ecuación (2.24); por consiguiente las ecuaciones (2.26), (2.25) y (2.23) se deben resolver de manera *autoconsistente*.

La energía total del sistema tiene la siguiente forma:

$$E_{Total} [\rho_e(\mathbf{r})] = \sum_{i,ocupados} \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} [\rho_e(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

La forma autoconsistente de resolver las ecuaciones anteriores se esquematiza en la siguiente figura [21]

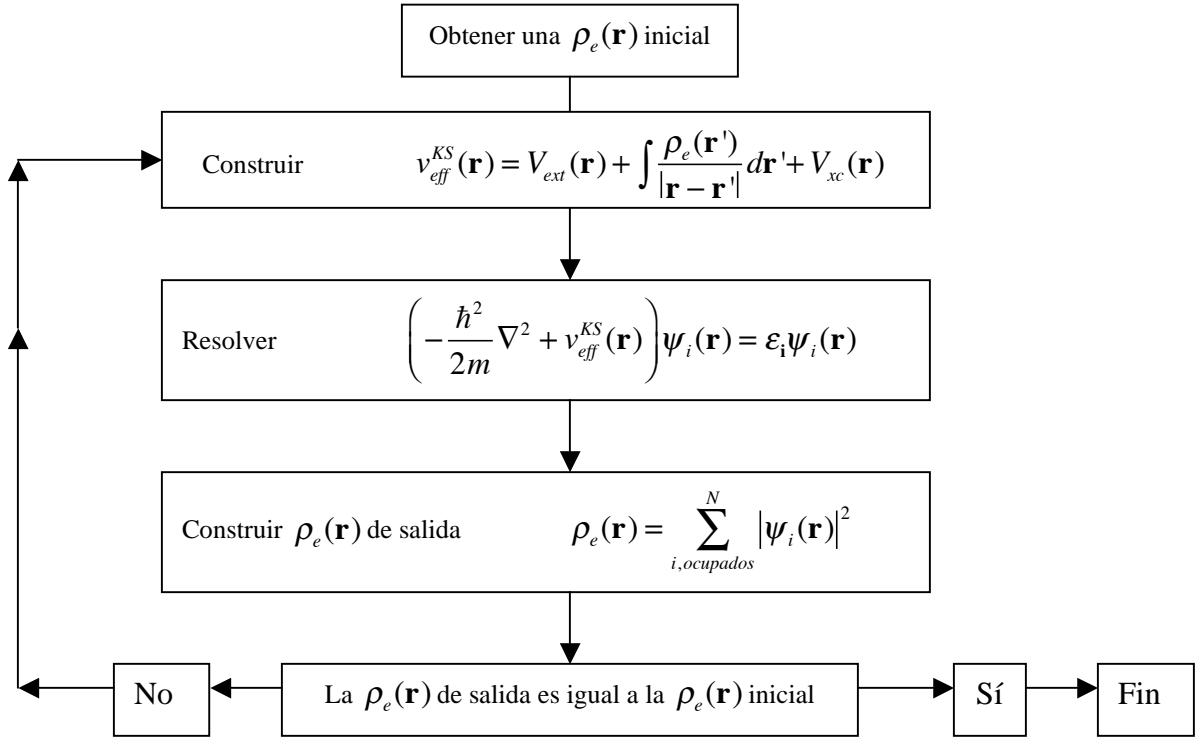


Figura 2.1: Proceso autoconsistente de Kohn y Sham.

Pese a que el formalismo en el esquema de Kohn y Sham es en principio exacto, su aplicación se hace inexacta ya que la funcional que representa a la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})]$ , es desconocida. Es por ello que se deben utilizar aproximaciones que la puedan describir lo mejor posible dependiendo del sistema.

Ya que en el presente trabajo se utilizó la aproximación LDA, en la siguiente sección se hará una breve revisión de ésta, sin que eso implique la suposición de que es la mejor; sin embargo para algunos casos la aproximación LDA es adecuada [7, 18, 20].

### 2.1.7 Aproximación Local de la Densidad

En el esquema de Kohn y Sham el problema de aproximar la funcional universal  $F[\rho_e(\mathbf{r})]$  se traslada al problema de calcular el término de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})]$ . En la formulación de KS el término  $E_{xc}[\rho_e(\mathbf{r})]$  no es explícito, por lo tanto, el esquema autoconsistente no nos permite conocer ni la energía total del sistema ni la densidad del mismo, al no conocer la energía de correlación e intercambio.

En la *aproximación local de la densidad* (LDA), se asume que la densidad puede ser tratada localmente como la densidad de un gas uniforme de electrones, es decir que se toma a la densidad como una función que varía muy lentamente con la posición. De esta forma se traslada el problema de tener que aproximar la funcional de la energía total a sólo tener que aproximar la energía de intercambio y correlación. La energía de intercambio y correlación en LDA está dada por la siguiente ecuación:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_e(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) \rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho_e(\mathbf{r}))$  es la energía de correlación por partícula en un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho_e(\mathbf{r})$  [22]. El potencial de correlación e intercambio se puede expresar de la siguiente manera:

$$v_{xc}^{LDA}(\bar{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho_e(\bar{r})} E_{xc}^{LDA}[\rho_e(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho_e(r)] + \frac{\delta}{\delta \rho_e(\mathbf{r})} \varepsilon_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})), \quad (2.29)$$

por lo tanto, el esquema de KS adquiere la siguiente forma:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Esta ecuación define el esquema de aproximación local de la densidad de Kohn-Sham (KS-LDA). Sin embargo la aproximación local no nos da la forma explícita de la energía de correlación e intercambio  $\varepsilon_{xc}(\rho_e(\mathbf{r}))$ , por lo que el problema se traslada ahora a aproximar dicho término.

Si retomamos la aproximación hecha por Thomas-Fermi-Dirac [18], se tiene una aproximación de la energía de intercambio dada por el segundo término de la ecuación (2.9); de esta manera la energía de intercambio y correlación puede separarse como:

$$\varepsilon_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho_e(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho_e(\mathbf{r})), \quad (2.31)$$

entonces por la ecuación (2.11) se tiene que el potencial de la energía de intercambio está dado por:

$$v_x^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho_e(\mathbf{r})} E_x(\mathbf{r}) = -\frac{4}{3} C_x \rho_e^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

La energía de correlación ha podido ser aproximada mediante los trabajos de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [23], quienes realizaron un análisis basado en la aproximación de fase aleatoria [7]. Esta es la funcional que se utilizó en este trabajo ya que el costo computacional es relativamente bajo, en comparación de las aproximaciones no locales, además de haberse obtenido buenos resultados en trabajos anteriores [24-28].

### 2.1.8 Funcional de Harris

Otra forma de calcular la energía y la fuerza es vía una funcional alternativa desarrollada por Harris en 1985 [29]. Esta aproximación consta del cálculo de la energía de densidades electrónicas poco interactuantes mediante la linealización del esquema autoconsistente de Kohn y Sham.

Para ello suponemos a la densidad  $\rho_e(\mathbf{r})$  como la suma de las densidades de dos átomos interactuantes más un término de corrección  $\delta\rho_e(\mathbf{r})$ , de manera que el valor de este último término sea pequeño, es decir:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_{1+2}(\mathbf{r}) + \delta\rho_e(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

donde  $\rho_{e1+2}(\mathbf{r}) = \rho_{e1}(\mathbf{r}) + \rho_{e2}(\mathbf{r})$ . Los potenciales de coulomb así como el de intercambio y correlación se evalúan en términos de la densidad total del sistema  $\rho_{e1+2}$  [30]. Sabiendo que la ecuación monoelectrónica a resolver en el esquema de Harris es:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}_{eff}(\rho_{e1+2}(\mathbf{r})) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

donde el potencial efectivo queda [29]:

$$\tilde{V}_{eff} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{e1+2}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta}{\delta\rho_{e1+2}(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho_{e1+2}(\mathbf{r})] + V_{ext}, \quad (2.35)$$

el potencial externo está dado principalmente por la interacción entre los núcleos, así tenemos que la energía del sistema descrito por la densidad (2.33) es [29]:

$$E_H = \sum_n \tilde{\epsilon}_n - \int \rho_{e1+2}(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{e1+2}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{e1+2}(\mathbf{r})]}{\delta\rho_{e1+2}(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_{e1+2}(\mathbf{r})]. \quad (2.36)$$

El desarrollo hecho por Harris hace notar el carácter variacional de esta funcional [29]; y afirma que no se debe considerar esta funcional como una substitución de  $\rho_{e1+2}$  en el esquema de KS, dado que el potencial de la ecuación (2.35) no es generado por la densidad de prueba.

El proceso que más consume tiempo de cómputo es determinar las soluciones de la ecuación (2.34). Para su solución cada orbital  $\psi_i$  se expande en una base de orbitales

atómicos  $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ . Dada esta representación, el problema de resolver una ecuación diferencial se reduce al problema algebraico de encontrar los eigenvalores de una ecuación secular<sup>2</sup> que involucra matrices de traslape [29].

La energía de Harris  $E_H$  es una aproximación a la energía de KS  $E_{KS}$ , ya que  $E_H[\rho_{e0}(\mathbf{r})] = E_{KS}[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$  en la densidad del estado base  $\rho_{e0}$ . Cabe señalar que la densidad de prueba  $\rho_{e1+2}$  es arbitraria, por lo que dicha densidad no es en general la misma densidad generada en la ecuación (2.34), es decir dicha densidad no es generada por el potencial  $\tilde{V}_{eff}$  haciéndolo un método no autoconsistente.

La curvatura de  $E_H[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$  alrededor de un punto estacionario es menor que la curvatura de  $E_{KS}[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$ . Lo cual implica que, en la práctica, la evaluación de  $E_H[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$  para una densidad de prueba  $\rho_{e1+2}$  da resultados suficientemente buenos, además  $E_H[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$  es igual a  $E_{KS}[\rho_{e0}(\mathbf{r})]$  para la densidad del estado base.

## 2.2 Dinámica Molecular

Las simulaciones computacionales pueden generar información a nivel microscópico como posiciones y velocidades de los átomos o moléculas. La *dinámica molecular* (DM) se concentra en la dinámica de muchos cuerpos y del cómo interactúan, y es el método más determinístico dentro de la simulación computacional, ya que las posiciones de las moléculas dependen del tiempo.

Una vez creado el modelo del sistema de interés, mediante la simulación por dinámica molecular se obtienen las trayectorias atómicas, con las que, después de un análisis, se calculan los valores de las propiedades que escogimos. La DM ofrece una evaluación eficiente de propiedades del sistema en equilibrio, como capacidades caloríficas, compresibilidades, y propiedades de interfases, pero además se obtiene información sobre cantidades dinámicas como los coeficientes de transporte y funciones de correlación temporal.

A continuación haremos una breve descripción de los procesos de la (DM).

### 2.2.1 El proceso de DM

Los procesos de *dinámica molecular* (DM) son procesos de simulación numérica que describen la evolución temporal y espacial de un conjunto de átomos mediante la integración de las ecuaciones de movimiento que lo rigen. Para ello se consideran los grados de los núcleos atómicos independientemente de los grados de libertad de los electrones. Por ello, la aproximación de Born-Openheimer es necesaria puesto que ésta separa los grados de libertad de los electrones de los grados de libertad de los núcleos.

---

<sup>2</sup>Dicha ecuación secular es de la forma:  $\{H_{ij} - \tilde{\epsilon}_n O_{ij}\} C_n^j = 0$ , donde  $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{T} + \tilde{V}_{eff} | \psi_j \rangle$ ,

$O_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$ . Además  $C_n^j$  son los coeficientes que resuelven dicha ecuación.



Debido a este tratamiento independiente la función de onda total del sistema, bajo este tratamiento independiente, puede describirse como el producto de la función de onda electrónica  $\Psi^e(\mathbf{r})$  por la función de onda nuclear  $\Psi^n(\mathbf{r})$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^e(\mathbf{r})\Psi^n(\mathbf{r}). \quad (2.37)$$

Podemos hacer esta aproximación dado que la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones, los cuales responden casi instantáneamente a los movimientos del núcleo. Para cada conjunto de posiciones nucleares es factible resolver la ecuación de Schrödinger determinando la contribución energética electrónica, que junto con la repulsión entre los núcleos atómicos determina la energía del sistema. Por lo tanto se tendrá una superficie energética  $V(\mathbf{r})$  para cada configuración de núcleos atómicos, a partir de la cuál se pueden determinar las fuerzas que actúan sobre éstos.

Las fuerzas interatómicas pueden determinarse considerando al sistema como un medio conservativo el cual cumple con las ecuaciones de movimiento de Newton para resolver las posiciones de los núcleos atómicos, es decir:

$$F = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

en donde la fuerza  $F$  se obtiene de la superficie energética  $V(\mathbf{r})$ . Esta ecuación diferencial se puede resolver numéricamente con lo que se determinan las trayectorias de los núcleos en la superficie energética. De la ecuación (2.38), podemos ver que la obtención de dichas fuerzas se relaciona directamente con la forma de la superficie energética  $V(\mathbf{r})$ . Existen principalmente tres formas de obtener las fuerzas interatómicas a partir de estas superficies de energía:

- 1) Utilizar aproximaciones analíticas a la forma de  $V(\mathbf{r})$  basados en formas de funcionales clásicas *ad hoc*.
- 2) Utilizar aproximaciones analíticas de  $V(\mathbf{r})$  derivadas de la mecánica cuántica que contienen parámetros empíricos por determinar.
- 3) Fuerzas obtenidas directamente de cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica que no requiere la determinación de parámetros empíricos.

El proceso más comúnmente usado en 1) y 2) consiste en elegir alguna forma funcional y ajustar los parámetros con base en algunas propiedades del sistema o fundamentado en cálculos *ab initio*. Por otro lado la parte 3) elimina la necesidad de elegir una forma funcional, sin embargo es más demandante de recursos computacionales además de tener

que elegir algunos otros parámetros atómicos<sup>3</sup>. El enfoque 3) es el utilizado en este trabajo. Una vez que se han determinado las fuerzas interatómicas en el sistema, pasamos al problema de transformar la ecuación diferencial (2.38), en una ecuación de diferencias finitas que pueda ser resuelta iterativamente. El tiempo es discretizado en una red finita en la que a la distancia entre puntos consecutivos se le conoce como *tiempo por paso de simulación*  $\Delta t$ . Los pasos para resolver la ecuación (2.38) son los siguientes:

Primero se expande el término  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  en series de Taylor alrededor de  $\Delta t$  pequeño:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{\partial^{(n)}}{\partial t^{(n)}} \mathbf{r}(t) (\Delta t)^n = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3} \mathbf{a}(t) + O(\Delta^3 t), \quad (2.39)$$

despejando la aceleración de la ecuación anterior y sustituyéndola en la ecuación (2.38) obtenemos:

$$F = m\mathbf{a}(t) = \frac{3m}{(\Delta t)^2} \left[ \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) \right], \quad (2.40)$$

reacomodando nos queda:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3m} F. \quad (2.41)$$

Así, dada la fuerza  $F$ , la velocidad y la posición actual podemos determinar la posición al tiempo  $t + \Delta t$ . Mediante un proceso iterativo, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos. Este tipo de aproximaciones trabaja de mejor manera para  $\Delta t$  pequeños, los cuales son típicamente del orden de 1 a 10 fs [24-28].

Ya establecida la dinámica del sistema, se tiene que considerar ahora que esta dinámica sea capaz de reflejar los procesos de interés real. Uno de los problemas más comunes en la DM es el de determinar la temperatura asociada a un termostato. Por medio del teorema de equipartición de la energía, se tiene que por grado de libertad se asigna el valor  $\frac{kT}{2}$  (donde

$k$  es la constante de Boltzmann), entonces:

$$E_K = \frac{3}{2} kT, \\ E_K = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i \rangle \quad (2.42)$$

<sup>3</sup>Por ejemplo, el tipo de base atómica a usar

De lo anterior, la función principal de un termostato es agregar o mover calor al sistema lo cual se puede lograr mediante el proceso de reescalamiento de las velocidades que incrementa o decrementa la temperatura, pudiéndose llevar a cabo en cada paso de simulación.

### 2.2.2 El método de Lin-Harris

El método que se utilizó en este trabajo fue desarrollado por Z. Lin y J. Harris (LH) [31] en 1992. Este método emplea una expansión de orbitales moleculares esféricos de la densidad electrónica, además de utilizar la funcional de Harris, ecuación (2.36), la cual puede ser evaluada para cualquier densidad de prueba arbitraria. La dinámica del sistema se introduce a través de un lagrangiano que depende de los grados de libertad iónicos y electrónicos. Si denotamos como  $\lambda_i$  al conjunto de parámetros de la densidad electrónica pertenecientes al sitio  $i$ , entonces dicho lagrangiano será:

$$L[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E_H(\mathbf{R}_i, \lambda_i, \alpha_i), \quad (2.43)$$

El carácter adiabático (utilizando la aproximación Born-Oppenheimer) durante el proceso de DM se obtiene al tratar los parámetros  $\lambda_i$  y  $\alpha_i$  como variables dinámicas, las cuales son asociadas a sus respectivas masas. Este lagrangiano conduce a las siguientes ecuaciones dinámicas del sistema:

$$\begin{aligned} M_i \ddot{\mathbf{R}}_i &= -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_H \\ M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i &= \frac{\partial E_H}{\partial \lambda_i} \\ M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i &= -\frac{\partial E_H}{\partial \alpha_i} \end{aligned} \quad (2.44)$$

Este esquema permite reflejar en forma simultánea todos los grados de libertad involucrados en el sistema, al conocer tanto las fuerzas reales (sobre los iones  $\mathbf{R}_i$ ) como ficticias (sobre  $\lambda_i$  y  $\alpha_i$ ). De esta manera es posible, en el marco de la DM, actualizar las fuerzas de los iones atómicos, dadas las coordenadas de estos en cada paso.

Dentro de este esquema, se dan primeramente las coordenadas iniciales –como por ejemplo- las coordenadas de las posiciones de la malla de un cristal conocido. Posteriormente se evalúa la funcional de Harris  $E_H$ , y después se calculan las fuerzas de los cuerpos interactuantes, esto es, la ecuación (2.44). Los iones se mueven en la dirección de las fuerzas durante un tiempo  $\Delta t$  con las restricciones del proceso (recocido, fundido, templado) hasta llegar a las nuevas coordenadas, reiniciándose una vez más el proceso.

Como acabamos de ver en este capítulo, encontrar una solución al problema de la interacción de muchos cuerpos ha sido uno de los problemas más grandes que ha enfrentado la física a lo largo de su historia, sin embargo, el desarrollo de nuevas teorías así como el desarrollo del supercómputo han permitido hacer aproximaciones que generan datos comparables con los resultados experimentales. Con la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y el método de dinámica molecular desarrollado por Lin y Harris expuestos en este capítulo, hemos sentado las bases teóricas para realizar nuestras simulaciones, las cuales expondremos en el siguiente capítulo.

## Capítulo 3

# RESULTADOS PARA a-C

### 3.1 Preliminares de la Simulación de a-C

Un aspecto fundamental en la caracterización de un material amorfo es su estructura topológica la cual está relacionada con la función de distribución radial FDR. Es por ello que el objetivo de realizar las simulaciones computacionales mediante un procedimiento térmico desarrollado recientemente por el grupo de trabajo del cual formo parte es obtener las FDR's de las estructuras amorfas.

#### 3.1.2 Condiciones a la Frontera y Parámetros de Simulación

Para generar la estructura amorfa se utilizó el código Fast Structure Simulated Annealing [31], el cual emplea el método desarrollado por Lin y Harris [32]. Un punto importante que se tiene que definir antes de llevar a cabo las simulaciones son las condiciones a la frontera que se van a seguir. Una posibilidad es no tomar condiciones a la frontera, es decir, tomar un sistema finito. Sin embargo, esto implica que los átomos en la frontera (o cerca de ella) tengan menos átomos vecinos que aquellos que se encuentran en el interior, ocasionando que la estructura de corto alcance se vea afectada. Una manera de remediar este problema es mediante la saturación de los átomos de la frontera con hidrógeno lo que implica que un agente externo esté dentro del sistema que queremos simular. Otra posibilidad es considerar condiciones a la frontera periódicas eliminando así la necesidad de saturar con el hidrógeno. Esta última condición es la que se consideró en este trabajo dado que lo que nos interesa es reproducir la estructura de bulto.

Parte fundamental en la generación de las estructuras amorfas es la construcción de las celdas cristalinas. En este trabajo se construyeron dos tipos de superceldas periódicas cúbicas simples cristalinas para densidades diferentes, tipo grafito  $\rho_m = 2.23 \text{ g/cm}^3$  y tipo diamante  $\rho_m = 3.51 \text{ g/cm}^3$ , cuyas aristas tienen un valor de  $8.29 \text{ \AA}$  y  $7.13 \text{ \AA}$  respectivamente. Ambas celdas contienen un total de 64 átomos. Ver figura 3.1. Una vez que se cuenta con el sistema inicial es necesario establecer los parámetros de la simulación, los cuales pueden ser divididos de dos maneras. La primera consta de los parámetros mediante los cuales se determinan las fuerzas interatómicas en el sistema, las cuales se obtienen a partir del valor esperado de la energía  $\langle E \rangle$ ; la segunda consta de los parámetros que involucra la dinámica molecular. Para calcular la energía 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) [23]. Debido a la implementación computacional del código Fast Structure dada en parte por el método de Lin y Harris [32], los elementos de la matriz Hamiltoniana son calculados numéricamente mediante la integración por mallas en la celda. En este trabajo se utilizó una malla de integración media, la cual arrojó buenos resultados.

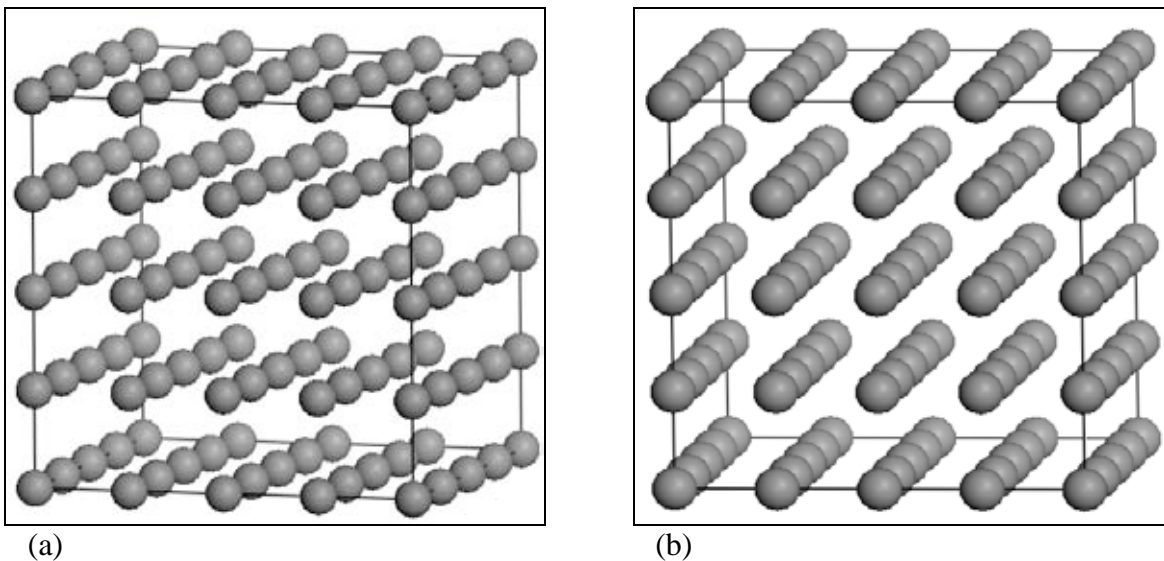


Figura 3.1: Superceldas cristalinas en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y volumen de  $569.72 \text{ \AA}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$  y volumen de  $362.47 \text{ \AA}^3$ .

Otro punto importante a considerar en la evaluación de  $\langle E \rangle$  es el tipo de base atómica que se debe escoger para la solución de la ecuación monoeléctrica de Schrödinger y así obtener el término de la ecuación (2.36) relacionado con los eigenvalores de la energía para cada densidad. Para este fin se puede escoger entre dos tipos de bases atómicas; el primer tipo se refiere a un conjunto de bases minimal, la cual consiste de orbitales atómicos ocupados en el átomo neutro, 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 la cual agrega a cada electrón de valencia una función base, haciendo el cálculo de la energía más lento computacionalmente pero más preciso. En este trabajo se consideró primero un conjunto de bases minimales para los electrones de valencia y para la densidad; y posteriormente se escogió para el mismo par un conjunto de bases estándar. Debido a que los electrones de la coraza se les da la misma importancia que a los electrones de valencia se utilizó una aproximación de coraza llena (*full core approximation*). La ocupación de los orbitales se realiza partiendo de la energía más baja, llenando cada uno de ellos con un máximo de 2 electrones (principio de exclusión de Pauli) hasta completar el número total de electrones que se involucran en el cálculo. Es de suma importancia tomar en cuenta en la simulación el radio de corte que se le debe asignar a las funciones de onda de las bases atómicas; éste se define como la distancia desde un ión atómico a partir de la cual el orbital se vuelve cero. En nuestro caso tomamos un radio de corte de  $3 \text{ \AA}$  [24]. En la tabla 3.1.1 se muestran los parámetros utilizados en nuestras simulaciones.

<i>Método</i>	<i>Recocido Simulado</i>
Opciones del Método	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Funcional de intercambio = VWN</li> <li>• Malla de integración = Media</li> <li>• Ocupación de los orbitales = Mínima energía</li> </ul>
Bases	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coraza = Completa</li> <li>• Base orbital = Minimal y estándar</li> <li>• Base densidad = Minimal y estándar</li> </ul>

Tabla 3.1.1: Parámetros electrónicos usados en las simulaciones.

En el proceso térmico de amorfización se ven involucrados los parámetros concernientes a la DM, como es el tiempo por paso (*time step*) y las temperaturas. El proceso térmico de amorfización que se lleva a cabo está constituido por 430 pasos de simulación para la celda con densidad tipo grafito y de 429<sup>1</sup> para la celda con densidad tipo diamante, en donde cada paso de simulación es separado por un tiempo por paso. Este tiempo por paso es de suma importancia ya que éste debe escogerse [18] de manera tal 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 tiempo por paso físico por omisión (*default*) es de 1.6 fs y está dado por  $(m_{\min} / 5)^{1/2}$  [25], en donde  $m_{\min}$  es el valor de la masa más pequeña en el sistema. Con el afán de mejorar el proceso dinámico que ocurre en la amorfización y de optimizar el tiempo de cómputo se utilizaron tiempos de paso de 4.0 fs. La mayoría de las técnicas utilizadas para generar estructuras amorfas utilizando la DM consisten en llevar la estructura cristalina hasta el estado líquido, de donde se enfría rápidamente obteniendo así la estructura amorfa. Sin embargo en este trabajo se siguió un camino diferente de simulación, el cual consta de un procedimiento térmico recientemente desarrollado para amorfizar estructuras de algunos elementos semiconductores, partiendo de superceldas cúbicas, calentando las muestras hasta *justo por debajo* de su temperatura de fusión [33, 35], a este proceso se le conoce coloquialmente en nuestro grupo como “Proceso San Diego”. En este proceso se calienta linealmente la celda de 300 K a 4050 K, *justo por debajo* de lo que nosotros consideramos como su temperatura de fusión<sup>2</sup> de 4200 K, en 100 pasos de 4 fs, para que se muevan los átomos y se pierda la estructura cristalina e inmediatamente después se enfría hasta 0 K en 108 pasos. Luego la muestra es sometida a una serie de ciclos de recocido a 700 K en 30 pasos seguido de lapsos intermedios de enfriamiento a 0 K en 7 pasos permitiendo el relajamiento de la estructura; este ciclo se repite 6 veces, esto es para la muestra con densidad grafito. El proceso térmico para la muestra con densidad diamante constó de 429 pasos donde la celda fue calentada linealmente de 300K a 4690K, *justo por debajo* de su temperatura de fusión

<sup>1</sup> El número de pasos en la simulación varía entre la muestra tipo grafito y la muestra tipo diamante debido a que sus temperaturas de fusión son distintas.

<sup>2</sup> El punto de fusión “normal” ocurre a presión de 1 atmósfera, sin embargo el grafito no posee un punto de fusión normal debido a que a 1 atmósfera de presión éste no se funde, se sublima cuando la temperatura alcanza los 4000 K aproximadamente. Para observar fusión es necesario contar con una presión de 100 atmósferas y una temperatura de 4200 K [14].

de 4700 K, en 100 pasos de 4 fs, enfriándola hasta 0 K en 107 pasos sometiéndola a ciclos de recocido de igual manera que en la muestra con densidad grafito. En las tablas 3.1.2 y 3.1.3 mostramos estos procesos además de sus representaciones gráficas en las figuras 3.2 y 3.3.

<i>Pasos de Simulación</i>	<i>Temperatura Inicial (K)</i>	<i>Temperatura Final (K)</i>
100	300	4050
108	4050	0
30*	700*	700*
7*	700*	0*

Tabla 3.1.2: Proceso de amorfización para la muestra tipo grafito, en donde los procesos con \* se repiten seis veces.

<i>Pasos de Simulación</i>	<i>Temperatura Inicial (K)</i>	<i>Temperatura Final (K)</i>
100	300	4690
107	4690	0
30*	700*	700*
7*	700*	0*

Tabla 3.1.3: Proceso de amorfización para la muestra tipo diamante, en donde los procesos con \* se repiten seis veces.

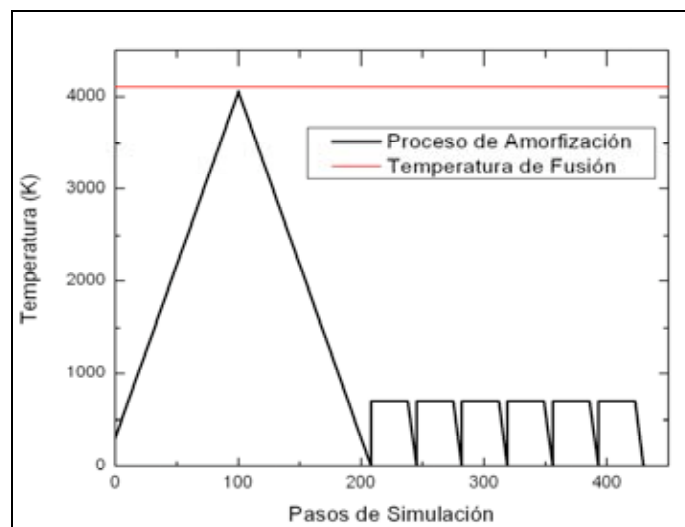


Figura 3.2: Proceso de amorfización para la muestra tipo grafito.



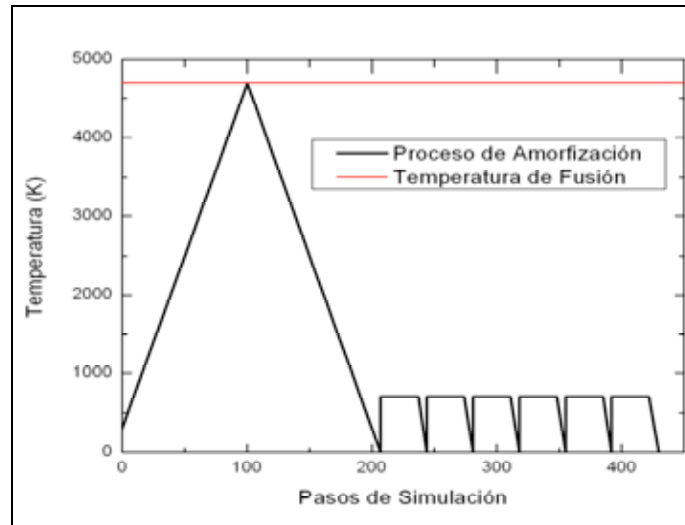


Figura 3.3: Proceso de amorfización para la muestra tipo diamante.

### 3.1.3 Optimización de la Energía

El proceso de recocido no es garantía de que nuestras estructuras amorfas se encuentren en sus estados de mínima energía local, por lo que es necesario someterlas a un proceso de optimización de la energía que nos lleve a obtener geometrías de las estructuras más estables. Al igual que el proceso de recocido, se utilizan los mismos parámetros electrónicos, pero ahora el proceso ya no es de DM, sino que es un método conocido como *método BFGS* [36,37]. Este método consiste [14] 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. Una vez obtenidas las estructuras amorfas se calculan las funciones de distribución radial.

## 3.2 Funciones de Distribución Radial para a-C

A continuación haremos una breve revisión de los trabajos experimentales y teóricos más representativos sobre el estudio del carbono amorfo, ya que estos a su vez presentan cálculos de las FDR's, las cuales nos servirán como punto de comparación con las obtenidas bajo nuestro proceso de simulación.

### 3.2.1 FDR Experimentales

Los trabajos experimentales en la fase amorfa del carbono (a-C) comenzaron desde antes de los años sesenta mediante estudios de rayos X, de difracción de electrones y de neutrones, obteniendo una gran variedad de estructuras, sin embargo éstas dependían en gran medida del procedimiento utilizado en su preparación. En primer lugar se encuentra el trabajo realizado en 1960 por Kakinoki *et al.* [38] en el cual llevan a cabo un estudio de difracción

de electrones en películas delgadas de carbono amorfo evaporado con una densidad de  $2.4 \text{ g/cm}^3$  para la muestra bajo estudio. Estructuralmente reportan que la posición del primer pico en la FDR se localiza en  $1.50 \text{ \AA}$  y la distancia del segundo pico se encuentra a  $2.53 \text{ \AA}$ . En este caso la muestra representa una estructura de carbono de baja densidad, sin embargo, la posición del primer pico es muy similar a la posición que presentaría una estructura de alta densidad o tipo diamante como en los trabajos reportados por Gaskell *et al.* [40] y Gilkes *et al.* [41], haciendo que estos datos experimentales no sean confiables para comparar con la teoría. Posteriormente en la década de los noventa se realizaron trabajos utilizando la difracción de neutrones, obteniendo resultados experimentales favorables para comparar con la teoría. En 1990 Li y Lannin [39] llevaron a cabo estudios para carbono de baja densidad,  $2.44 \text{ g/cm}^3$ , preparando películas delgadas de carbono amorfo por espurreo. El primer pico en la FDR se localiza en  $1.46 \text{ \AA}$  y el segundo pico a una distancia de  $2.46 \text{ \AA}$ . Las FDR's obtenidas en los trabajos realizados por [38] y [39] se muestran en la figura 3.4.

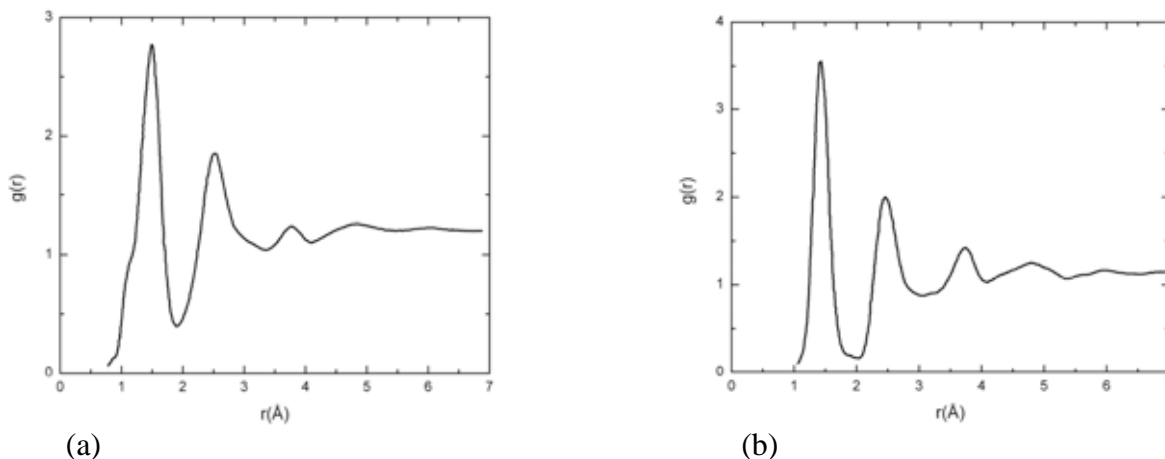


Figura 3.4: FDR's obtenidas por (a) Kakinoki *et al.* y por (b) Li y Lannin mediante difracción de electrones y neutrones respectivamente.

En lo que se refiere al estudio de carbono amorfo a altas densidades están los trabajos que hicieron en 1991 Gaskell *et al.* [40] y Gilkes *et al.* [41] en 1995, con densidades de  $3.07 \text{ g/cm}^3$  y  $2.98 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. En el primero la estructura del a-C fue preparado mediante la técnica de deposición por arco de plasma logrando obtener resultados favorables para carbono amorfo tetraedral (ta-C), el primer pico se localiza a una distancia de  $1.52 \text{ \AA}$  y el segundo pico a  $2.48 \text{ \AA}$ . En el estudio realizado por Gilkes *et al.* [41] el material se preparó mediante deposición en sustratos de vidrio, obteniendo la posición del primer pico de la FDR en  $1.52 \text{ \AA}$  y de  $2.48 \text{ \AA}$  para el segundo pico, estos valores son los mismos que en los reportados por Gaskell *et al.* [40]. En la figura 3.5 mostramos las FDR obtenidas por [40] y [41].

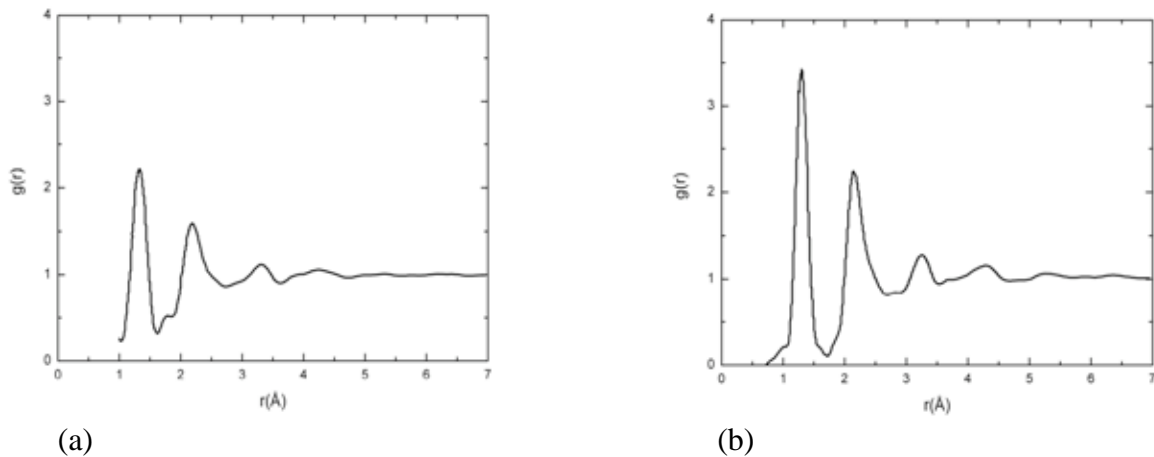


Figura 3.5: FDR's para carbono de alta densidad obtenidas por (a) Gaskell et al. y por (b) Gilkes ambas mediante difracción de neutrones.

Ninguno de los trabajos experimentales aquí descritos reporta incertidumbres en sus mediciones.

### 3.2.2 FDR Teóricas

La dificultad que implica la simulación de estructuras amorfas de a-C físicamente razonables impulsó el desarrollo de diversos métodos que fueran capaces de generar datos para ser comparados con los experimentales. El avance en estos métodos se dio a la par del desarrollo tecnológico el cual permitió contar con mejores recursos de cómputo, desde hace aproximadamente tres décadas. Las estructuras amorfas construidas en forma computacional pueden ser generadas a partir de un proceso estático o un proceso dinámico. En los procesos estáticos las estructuras se construyen empleando un conjunto predeterminado de reglas geométricas que son relajadas mediante un procedimiento de minimización de la energía usando la técnica de Monte Carlo Inversa, como en el trabajo desarrollado por Gereben y Pusztai [42], donde construyen estructuras amorfas de alta densidad  $\rho_m = 3.07 \text{ g/cm}^3$ . Dentro del proceso dinámico se pueden generar estructuras mediante un método que utiliza potenciales clásicos o el método que recurre a potenciales cuánticos. El potencial de Tersoff [43] es un potencial clásico de las simulaciones dinámicas que fue desarrollado inicialmente para simulaciones que involucran al silicio y posteriormente aplicado a estructuras de carbono. Cabe señalar que la mayoría de estos métodos fueron aplicados primeramente a silicio amorfo logrando establecer la validez de esta técnica por lo cual posteriormente fueron extendidos a estudios de carbono amorfo. Este potencial da una forma rápida y eficiente en la generación de estructuras amorfas de carbono, el modelo que recurre a este potencial utiliza celdas con condiciones a la frontera periódicas de 216 átomos cuya densidad es de  $2.38 \text{ g/cm}^3$ . La estructura amorfa se obtiene al enfriar rápidamente la muestra desde la fase líquida, desde 12000 K a 300 K. Las FDR's generadas por los trabajos [42] y [43] se muestra en la figura 3.6.

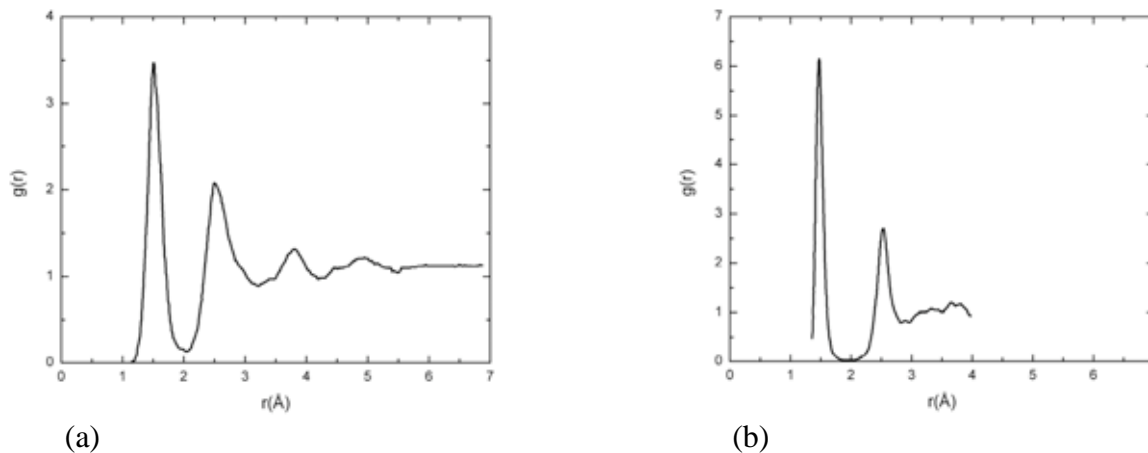


Figura 3.6: FDR's generadas por (a) proceso estático (Gereben y Pusztai) y por (b) potencial clásico de Tersoff.

Un punto intermedio entre los métodos clásicos y cuánticos es el dado por los métodos semiempíricos. Estos métodos obtienen el valor esperado de la energía mediante cálculos de amarre fuerte; este tipo de técnicas toma la mejor aproximación de ambas perspectivas y se puede aplicar a sistemas constituidos por un gran número de átomos sin demasiado consumo de recursos computacionales. Esto lo podemos ver en el trabajo desarrollado por Krajčí y Hafner [44] al generar estructuras de carbono amorfo mediante la combinación de cálculos de amarre fuerte y simulaciones Monte Carlo, para ello emplean celdas tipo diamante con 512 átomos y densidades de  $2.00 \text{ g/cm}^3$  y de  $4.40 \text{ g/cm}^3$ . La técnica de amorfización consiste en tomar la muestra en su fase líquida a 5000 K enfriándola enseguida hasta 1000 K. En la figura 3.7 se observa la FDR obtenida.

Por último se encuentran los procesos dinámicos basados en el enfoque cuántico *ab initio* o de primeros principios. En este tipo de métodos la función de onda del sistema se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas o como una combinación lineal de orbitales atómicos. Dentro del primer conjunto se encuentra el trabajo desarrollado por Car y Parrinello [45] aplicado a carbono amorfo por Galli *et al.* [46]. En sus simulaciones emplean una celda tipo diamante de 54 átomos con condiciones de frontera periódicas y densidad de  $2.00 \text{ g/cm}^3$ . La estructura es sometida a un enfriado rápido desde la fase líquida a 5000 K hasta la temperatura ambiente a una razón de  $10^{16} \text{ K/seg}$ . El segundo conjunto emplea orbitales localizados, que en el trabajo desarrollado por Álvarez *et al.* [47] lo aplica a celdas cúbicas de carbono con 64 átomos recurriendo a la llamada funcional de Harris [29] para el cálculo del valor esperado de la energía. En este trabajo la celda cuenta con una densidad de  $2.60 \text{ g/cm}^3$  y se somete a un proceso térmico en el que la estructura es calentada hasta una temperatura *justo por debajo* del punto de fusión a 4100 K y luego se enfría a 0 K para finalmente ser sometida a ciclos de recocido. La figura 3.7 muestra las FDR's obtenidas mediante métodos semiempíricos y métodos *ab initio*.

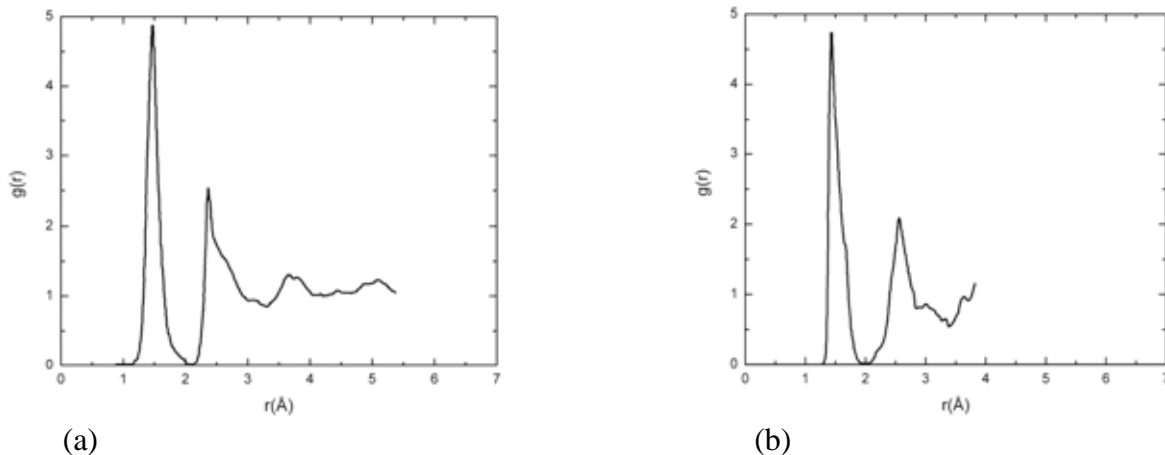


Figura 3.7: FDR's generadas por (a) método semiempírico (Krajci y Hafner) y (b) por simulación *ab initio* Galli.

Las estructuras antes mencionadas parten de estructuras cúbicas del carbono en los procesos de amorfización al igual que en nuestro trabajo. También utilizamos el conjunto de orbitales atómicos en el método *ab initio* de DM para generar las estructuras amorfas y al igual que en el caso de Álvarez *et al.* [47] se emplea la funcional de Harris. En la tabla 3.2.1 mostramos un esquema general de las posiciones del primer y segundo pico en las FDR's, así como las densidades utilizadas en diversas simulaciones para el carbono amorfo.

<b>Proceso</b>	<b>Densidad <math>\rho_{m0}</math> (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	<b>Distancia primer pico <math>r_1</math> (Å)</b>	<b>Distancia segundo pico <math>r_2</math> (Å)</b>	<b>Referencia</b>
Estático	3.07	1.49	2.48	Gereben y Pusztai [42]
Potencial clásico	2.38	1.47	2.52	Tersoff [43]
Semiempírico	2.00	1.47	2.36	Krajci y Hefner [44]
<i>Ab initio</i>	2.00	1.44	2.56	Galli <i>et al.</i> [46]
<i>Ab initio</i>	2.60	1.52	2.52	Álvarez <i>et al.</i> [47]

Tabla 3.2.1: Información de los parámetros de densidad y sus respectivas distancias a primeros y segundos vecinos en los distintos procesos de amorfización.

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Resultados para a-C partiendo de Superceldas Cúbicas Simples

En nuestras simulaciones las celdas cristalinas iniciales (ver figura 3.1) con densidad tipo grafito  $\rho_m = 2.23 \text{ g/cm}^3$  y las celdas cristalinas con densidad tipo diamante  $\rho_m = 3.51 \text{ g/cm}^3$ , fueron sometidas al proceso térmico de amorfización utilizando en primera instancia un conjunto de bases minimales como una primera aproximación dado que estas bases realizan un cálculo más burdo usando menos tiempo de cómputo. Las estructuras amorfas que se obtuvieron de esta manera se muestran a continuación (figura 3.8):

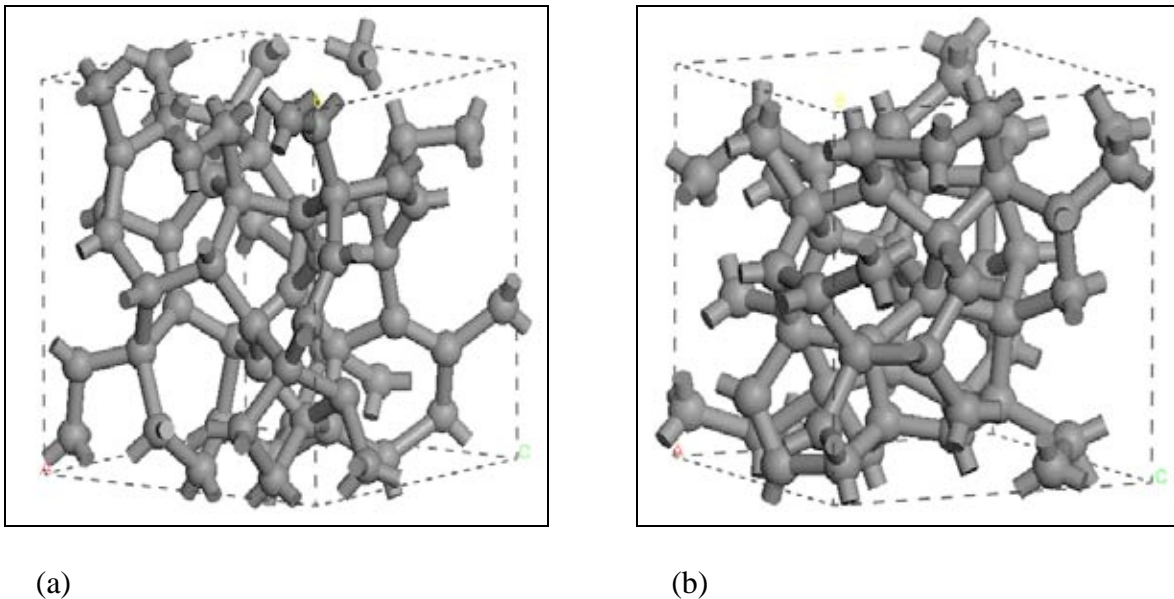


Figura 3.8: Celdas amorfas para el conjunto de bases minimales en (a) celda amorfa tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) celda amorfa tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Posteriormente se hizo un cálculo de las FDR's correspondientes a cada estructura con la intención de obtener la información topológica de cada sistema. En la figura 3.9 se muestran las curvas generadas para las muestras con densidad tipo grafito y con densidad tipo diamante usando un conjunto de bases minimales.

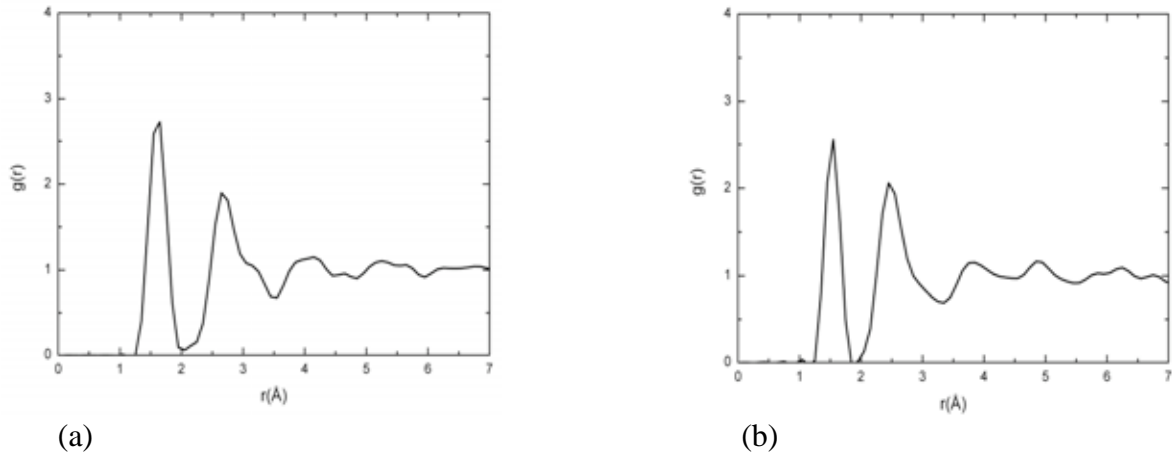


Figura 3.9: FDR's simuladas con un conjunto de bases minimales en (a) para la muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) para la muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Para tener un estudio más amplio del proceso de amorfización, se realizaron simulaciones con un conjunto de bases estándar, el cual hace un cálculo más completo de los orbitales atómicos. Las estructuras generadas con las bases estándar se muestran en la figura 3.10.

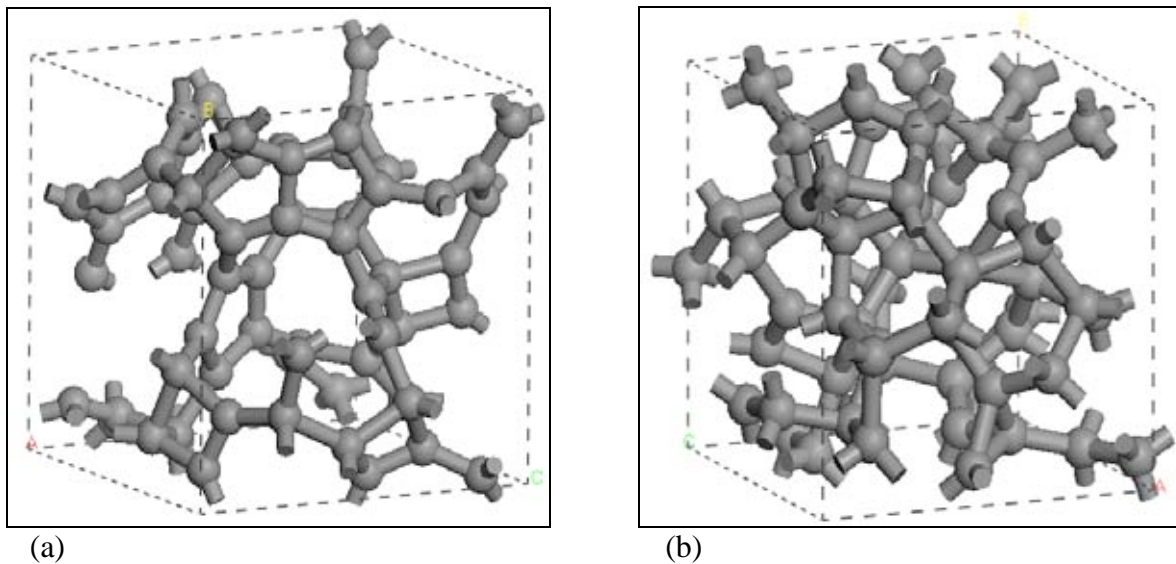


Figura 3.10: Celdas amorfas para el conjunto de bases estándar en (a) celda amorfa tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) celda amorfa tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Las FDR's correspondientes a estas estructuras se muestran en la siguiente figura:

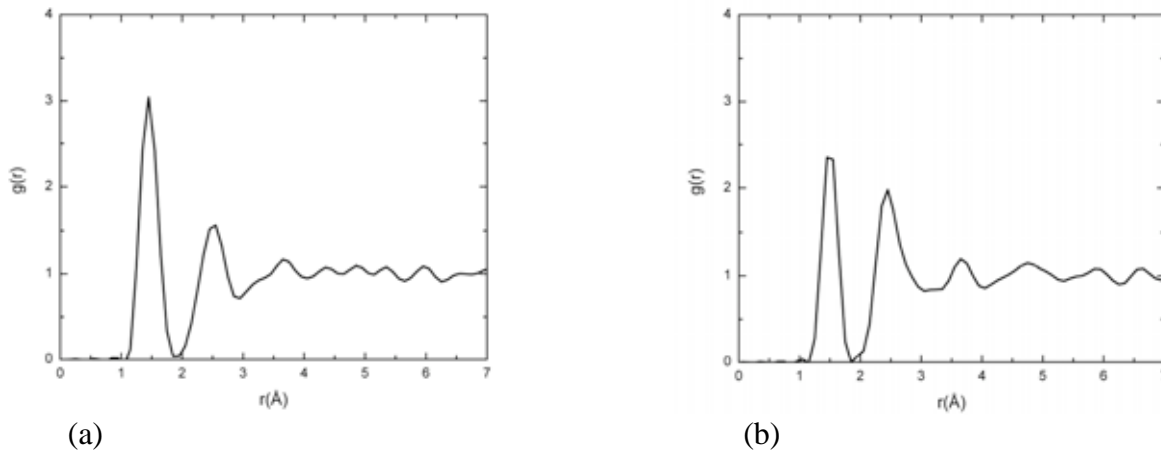


Figura 3.11: FDR's simuladas con un conjunto de bases estándar en (a) para la muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) para la muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Tipo de celda	Distancia primer pico $r_1$ (Å) (bases minimales)	Distancia segundo pico $r_2$ (Å) (bases minimales)	Distancia primer pico $r_1$ (Å) (bases estándar)	Distancia segundo pico $r_2$ (Å) (bases estándar)
Tipo grafito $\rho_m = 2.23 \text{ g/cm}^3$	1.65	2.65	1.45	2.55
Tipo diamante $\rho_m = 3.51 \text{ g/cm}^3$	1.55	2.45	1.45	2.45

Tabla 3.3.1: Posiciones del primer y segundo pico para las muestras simuladas tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.3.2 Comparación con las FDR Experimentales y Teóricas

Para poder hacer una buena comparación entre las FDR's obtenidas con nuestro modelo y las obtenidas experimentalmente así como con las obtenidas siguiendo otros modelos teóricos, es necesario establecer las diferencias que existen entre usar un conjunto de bases minimales y un conjunto de bases estándar. Por esta razón se superpusieron nuestras funciones de distribución radial correspondientes a los conjuntos minimales y estándar tanto para la muestra con densidad tipo grafito como para la muestra con densidad tipo diamante. Podemos observar en la figura 3.12 que los picos del conjunto de bases minimales presentan un desplazamiento a la derecha en relación a las posiciones de los picos de las bases estándar para la muestra con densidad tipo grafito. Al medir las posiciones del primer y segundo pico para el conjunto de bases minimales obtuvimos las distancias de  $1.65 \text{ Å}$  y de  $2.65 \text{ Å}$ , mientras que para el conjunto de bases estándar obtuvimos  $1.45 \text{ Å}$  para el primer pico y  $2.55 \text{ Å}$  para el segundo pico. Si comparamos estos



valores con las distancias a primeros y segundos vecinos en la estructura del grafito, las cuales son de 1.42 Å y 2.46 Å, podemos concluir que el conjunto de bases estándar en la muestra con densidad tipo grafito, es la que mejor representa las propiedades topológicas del material, al ser el que realiza un cálculo más completo en los orbitales atómicos.

A su vez se superpusieron las funciones de distribución radial para la muestra con densidad tipo diamante, donde los valores de la posición del primer y segundo pico en la FDR para las bases minimales fueron de 1.55 Å y 2.45 Å, y para las bases estándar las distancias del primer y segundo pico fueron de 1.45 Å y 2.45 Å. La estructura del diamante presenta una distancia para primeros y segundos vecinos de 1.54 Å y 2.54 Å respectivamente, por lo que el conjunto de bases minimales es el que mejor representa las propiedades topológicas del material. Podemos concluir entonces, que para la muestra con densidad tipo grafito el conjunto de bases estándar es el que mejor representa las propiedades topológicas de la estructura amorfa y para la muestra con densidad tipo diamante el conjunto de bases minimales es la que mejor representa a la estructura amorfa, por lo que serán las FDR con estas bases las que se utilicen para comparar con las FDR generadas experimental y teóricamente para el carbono amorfo.

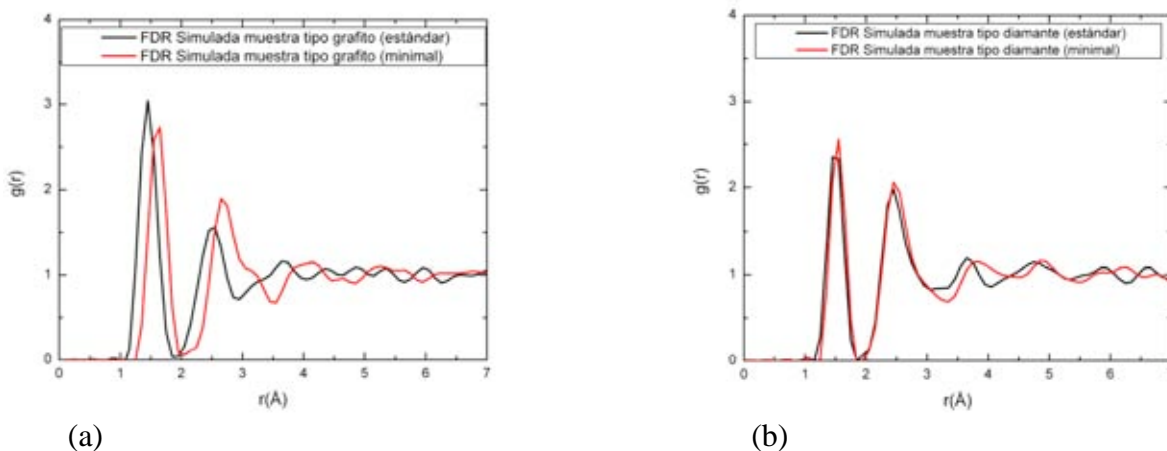


Figura 3.12: FDR's simuladas con un conjunto de bases minimales y estándar en (a) muestra tipo grafito con densidad de 2.23 g/cm<sup>3</sup> y en (b) muestra tipo diamante con densidad de 3.51 g/cm<sup>3</sup>.

A continuación haremos una comparación de nuestras muestras con las muestras experimentales y teóricas. La primera comparación que se hizo de nuestras simulaciones fue con las muestra experimental de baja densidad correspondiente al trabajo realizado por Li y Lannin ( $\rho_m = 2.44$  g/cm<sup>3</sup>). Ver figura 3.13.

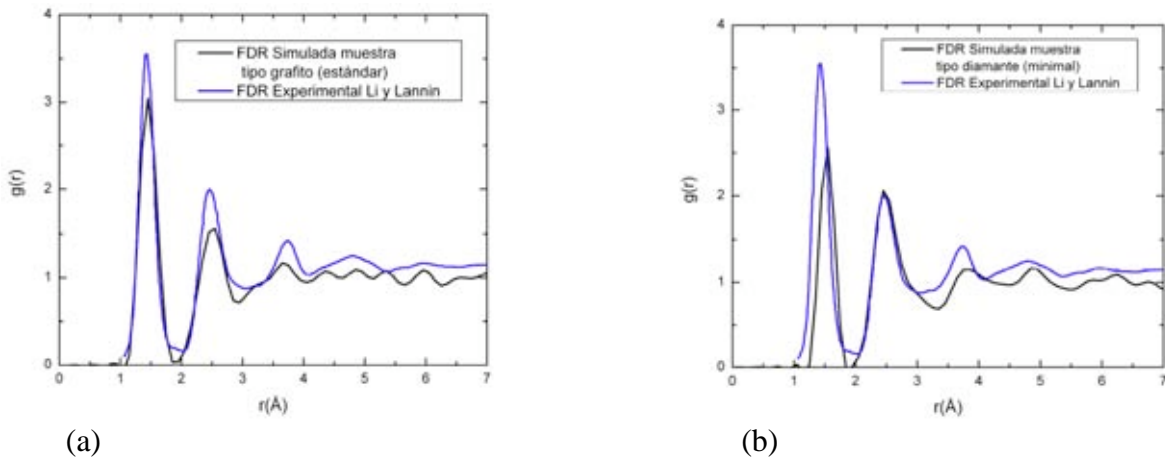


Figura 3.13: Comparación entre las FDR's simuladas y la experimental obtenida por Li y Lannin con densidad de  $2.44 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

La segunda comparación experimental se hizo para una muestra de alta densidad que corresponde al trabajo realizado por Gaskell *et al.* ( $\rho_m = 3.07 \text{ g/cm}^3$ ). Ver figura 3.14.

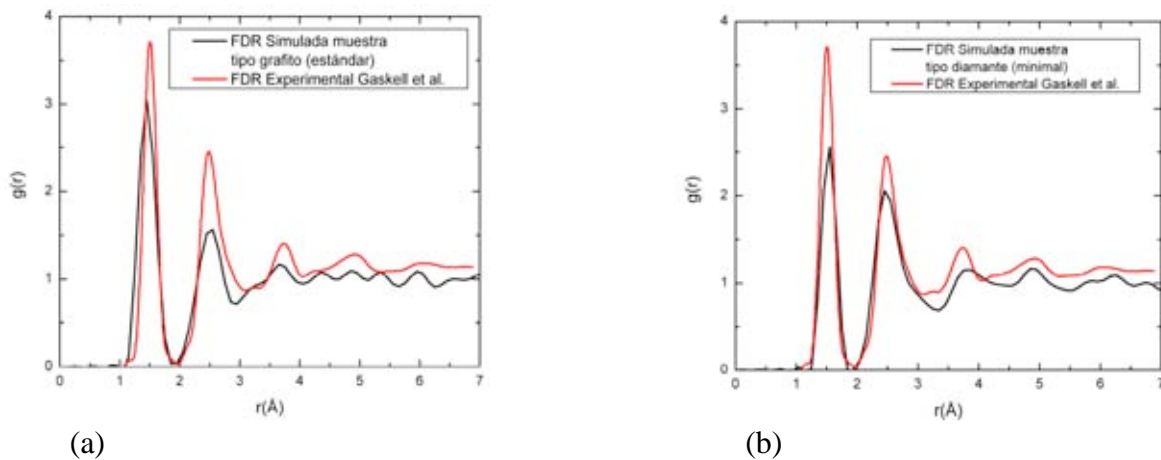


Figura 3.14: Comparación entre las FDR's simuladas y la experimental obtenida por Gaskell *et al.* con densidad de  $3.07 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Al comparar nuestra muestra con densidad tipo grafito con la muestra de Li y Lannin podemos observar que la posición de los primeros vecinos en ambas es esencialmente la misma, en cambio nuestra muestra tipo diamante tiene un desplazamiento. De la comparación con la muestra de Gaskell *et al.* nuestra muestra con densidad tipo grafito presenta una posición de los picos ligeramente distinta, no así para el caso de la muestra con densidad tipo diamante. La elocuencia de este comportamiento se debe a que el carbono a baja densidad tiene mayormente una concentración de enlaces tipo  $sp^2$  en su

estructura, es decir, la función de distribución radial presentará una distribución característica de una estructura amorfa de grafito. En cambio para el carbono a alta densidad la concentración mayoritaria de enlaces corresponderá a los tipo  $sp^3$ , la cual es característica de una estructura amorfa tetraedral o amorfa tipo diamante. Es por ello que la posición de los picos en nuestra simulación para la muestra con densidad tipo grafito coincide con la posición de los picos en la muestra presentada por Li y Lannin, mientras que en la muestra tipo diamante la posición de los picos en la FDR coincide con la muestra presentada por Gaskell *et al*; se escogieron estos trabajos experimentales para comparar nuestro trabajo debido a que las densidades de las muestras que ellos reportan son las que más se aproximan a las densidades que utilizamos para las muestras tipo grafito ( $\rho_m = 2.23 \text{ g/cm}^3$ ) y para las muestras tipo diamante ( $\rho_m = 3.51 \text{ g/cm}^3$ ).

Ahora haremos una comparación con simulaciones teóricas dinámicas realizadas siguiendo los métodos de potencial clásico, semiempírico y *ab initio*. El primer trabajo teórico con el que se compararon nuestras muestras corresponde al trabajo realizado por Tersoff bajo el esquema del potencial clásico. Ver figura 3.15.

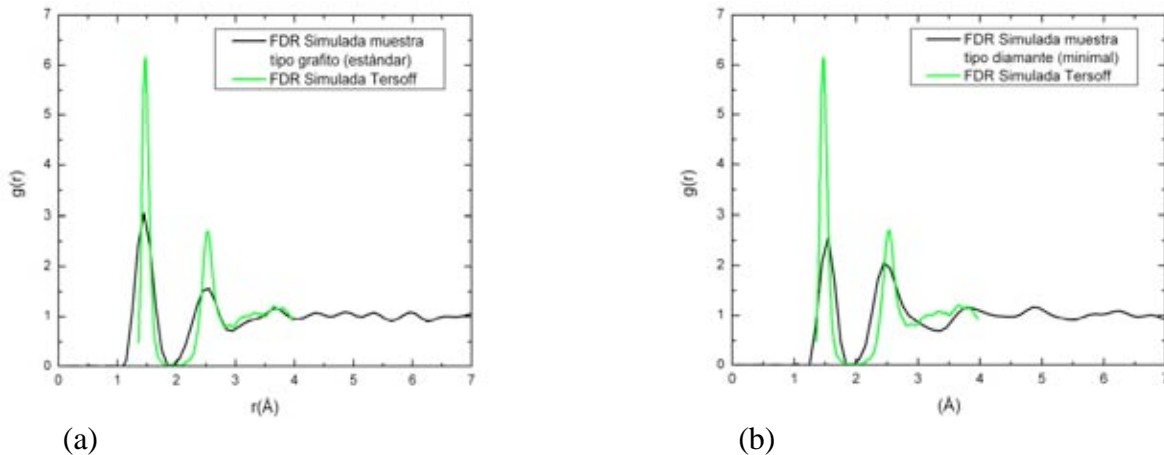


Figura 3.15: Comparación entre las FDR's simuladas y la obtenida por Tersoff en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

En la figura 3.16 se muestra la comparación entre nuestras simulaciones y el trabajo realizado por Krajčí y Hafner ( $\rho_m = 2.00 \text{ g/cm}^3$ ) siguiendo el método semiempírico.

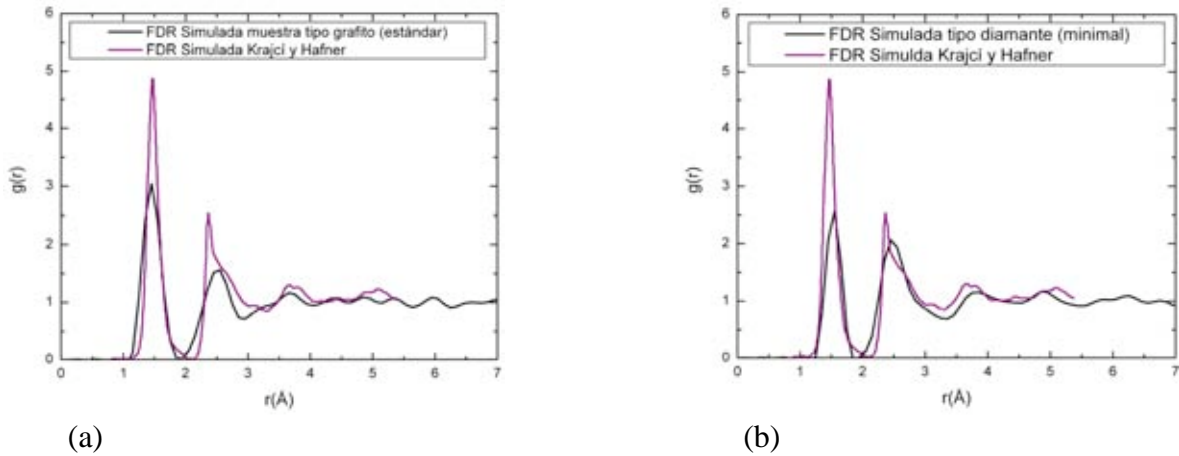


Figura 3.16: Comparación entre las FDR's simuladas y la obtenida por Krajci y Hafner con densidad de  $2.00 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

La comparación entre nuestras simulaciones con los trabajos desarrollados con métodos *ab initio* se muestran en las figuras 3.17 y 3.18.

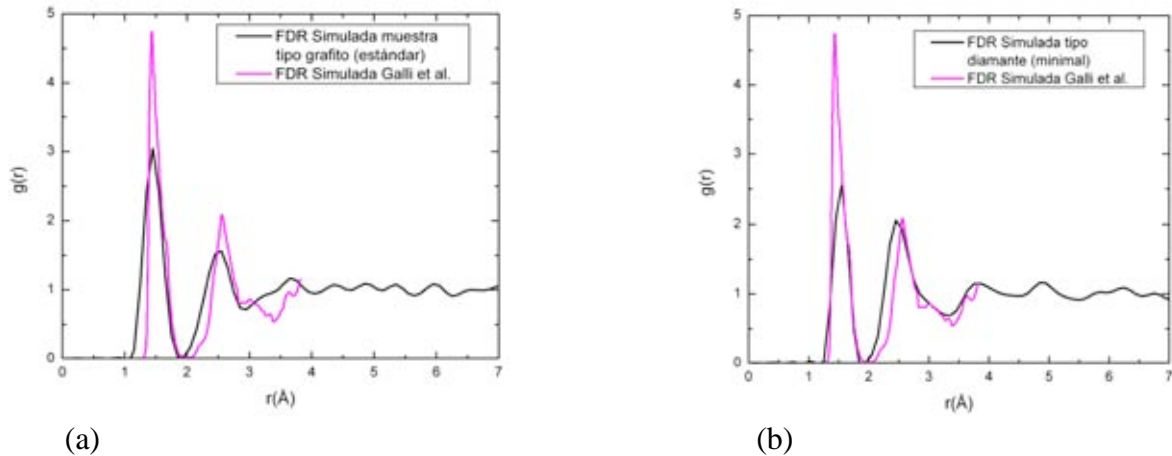


Figura 3.17: Comparación entre las FDR's simuladas y la obtenida por Galli et al. con densidad de  $2.00 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

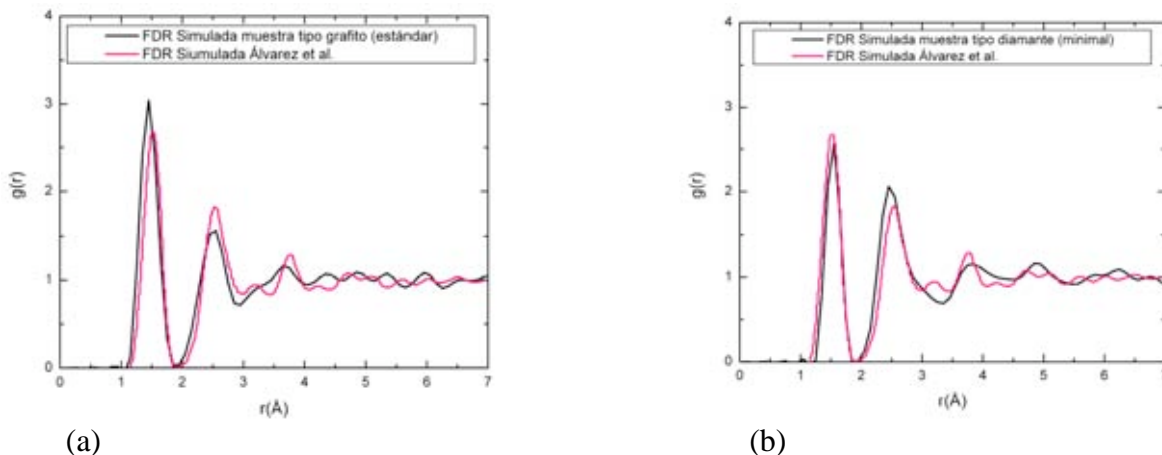


Figura 3.18: Comparación entre las FDR's simuladas y la obtenida por Álvarez et al. con densidad de  $2.60 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Se puede observar que las muestras con baja densidad concuerdan mejor con nuestra muestra con densidad tipo grafito, en tanto que nuestra muestra con densidad tipo diamante presenta un leve desplazamiento debido a la concentración de enlaces  $\text{sp}^3$ . También podemos observar que existen diferencias en las alturas de los picos entre nuestras simulaciones, con densidad tipo grafito y con densidad tipo diamante, y las diferentes simulaciones teóricas, otras diferencias notorias se da en el ancho de los mismos picos. En nuestras simulaciones el pico es más bajo pero más ancho, mientras que en las otras simulaciones la descripción es precisamente a la inversa. Al igual que en la comparación con los trabajos experimentales de carbono amorfo, las estructuras que presentan baja densidad tienen mayor coincidencia en la posición del primer pico con nuestra muestra con densidad tipo grafito, y para nuestra muestra con densidad tipo diamante la coincidencia en la posición del primer pico se da con las muestras de alta densidad.

A manera de complemento en el estudio de la generación de estructuras amorfas de carbono se hizo una última comparación con el trabajo realizado por Romero *et al.*[27], en el que se utiliza el mismo método que aquí presentamos pero aplicado a estructuras no cúbicas. En este trabajo<sup>3</sup> se utilizaron celdas cristalinas de grafito romboedral y hexagonal con densidades de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  con 108 y 72 átomos respectivamente, además de un conjunto de bases estándar y una temperatura de calentamiento de 4800 K. Las FDR's comparadas con la muestra romboedral se pueden ver en la figura 3.19, mientras que la comparación de las FDR's con la muestra hexagonal se encuentran en la figura 3.20.

<sup>3</sup> En el trabajo realizado por Romero *et al.*[26], se llevan a cabo una serie de simulaciones con distintas temperaturas, aquí solo tomamos los resultados que obtuvieron para las muestras con temperatura de 4800 K y un conjunto de bases estándar.

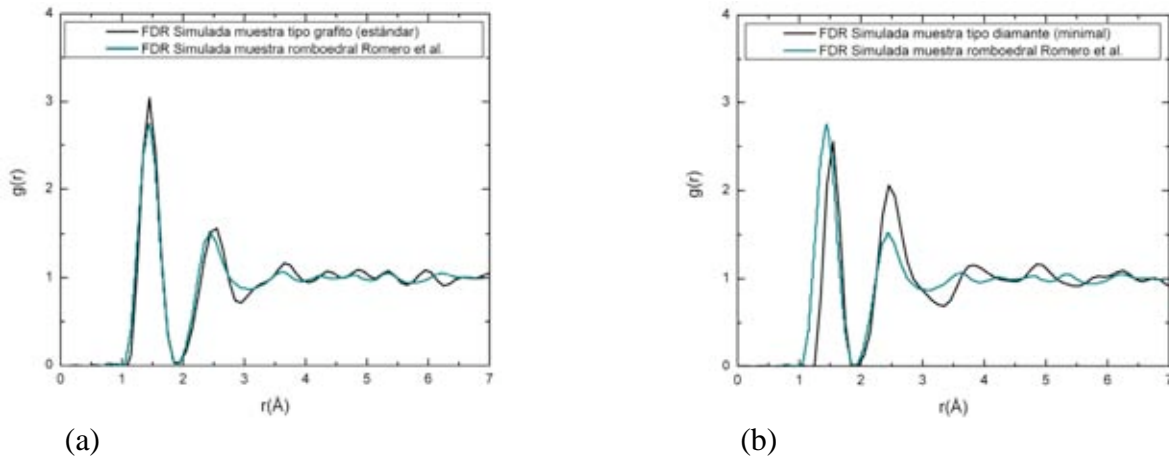


Figura 3.19: Comparación entre las FDR's simuladas y la muestra romboedral obtenida por Romero et al. con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

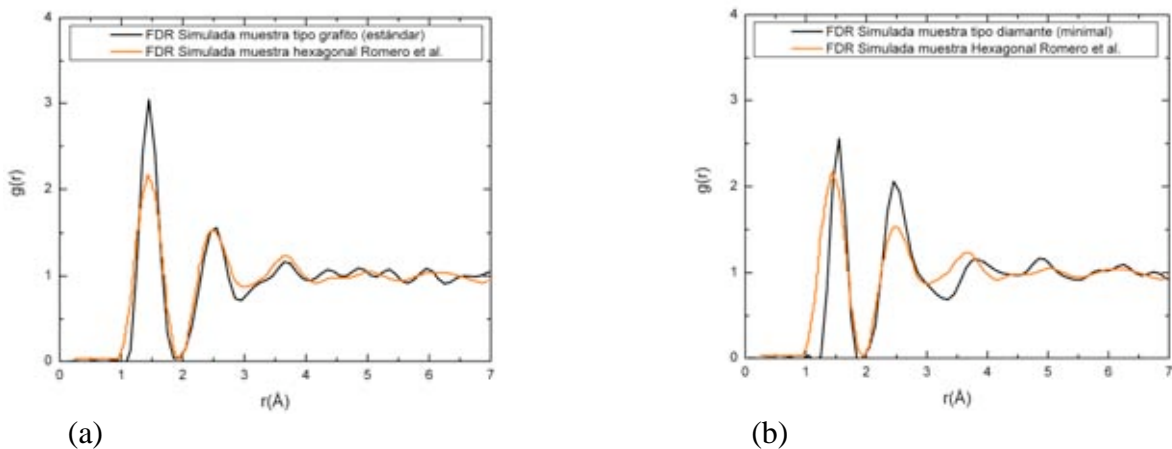


Figura 3.20: Comparación entre las FDR's simuladas y la muestra hexagonal obtenida por Romero et al. con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  en (a) muestra tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  y en (b) muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$ .

Podemos observar la coincidencia en la posición de los picos en nuestra muestra con densidad tipo grafito con las muestras romboedral y hexagonal, lo cual concuerda para estructuras a baja densidad. En tanto que nuestra muestra con densidad tipo diamante presenta el mismo comportamiento en la posición de los picos que en las FDR's experimentales y FDR's teóricas anteriores debido a que la muestra tipo diamante es una muestra con alta densidad.

## Conclusiones

En este trabajo hemos realizado un estudio de la topología atómica para dos superceldas cristalinas cúbicas simples de a-C con densidad tipo grafito  $\rho_m = 2.23 \text{ g/cm}^3$  y densidad tipo diamante  $\rho_m = 3.51 \text{ g/cm}^3$ , mediante un proceso térmico de amorfización realizado con métodos computacionales *ab initio* fundamentados en la funcional de Harris [29], con el objetivo de saber si la estructura (FDR) final amorfa dependía de la estructura cristalina inicial. Este método fue desarrollado por Valladares y Álvarez [33] para el silicio y posteriormente fue aplicado a germanio, carbono tipo diamante y a celdas no cúbicas de carbono (romboedrales y hexagonales) obteniendo resultados muy satisfactorios, hecho por el cual surgió la motivación de aplicarlo en estructuras cúbicas simples presentadas en este trabajo. El proceso térmico consiste en calentar linealmente las celdas cristalinas de 64 átomos hasta *justo por debajo* de su temperatura de fusión para luego enfriarlas. Finalmente las celdas se someten a un proceso de minimización de energía, obteniéndose buenos resultados en cuanto a las estructuras atómicas comparadas con los resultados experimentales.

Hemos hecho un análisis del proceso térmico de amorfización en nuestras simulaciones, encontrando algunas especificaciones para los parámetros electrónicos (tabla 3.1.1 capítulo 3 sección 3.1.1) y para el propio proceso térmico destacando que el mejor valor del tiempo por paso (*time step*) de simulación en nuestras muestras fue de 4 fs, con radio de corte de 3 Å. Cabe destacar, además, que se realizaron cálculos bajo un conjunto de bases minimales y bajo un conjunto de bases estándar. Una vez concluida esta etapa de la simulación, es decir, una vez que se obtuvieron las estructuras amorfas, éstas se someten a un proceso de optimización de la energía con el propósito de obtener las estructuras más estables localmente.

Una vez que se cuenta con las estructuras amorfas finales de a-C, se calculan las funciones de distribución radial (FDR) obteniendo la información de la estructura atómica del material. Dentro de la comparación del conjunto de bases minimales y de bases estándar en la muestra tipo grafito se encontró que éste último es el que mejor representa la estructura amorfa para esta densidad dado que la posición del primero y segundo pico presentan valores cercanos a los valores de las posiciones de los picos en el grafito cristalino, mientras que el conjunto de bases minimales arroja posiciones para el primer y segundo pico más alejadas. En la comparación con la FDR experimental para baja densidad reportada por Li y Lannin [39] las posiciones del primero y segundo pico coinciden favorablemente. Para la muestra tipo diamante se encontró que el conjunto de bases minimales es el que mejor se aproxima a los valores de las posiciones del primero y segundo pico en el diamante cristalino por lo que este conjunto representa mejor la estructura amorfa para esta densidad, no siendo así para el conjunto de bases estándar. Al ser comparada con la FDR experimental para alta densidad reportada por Gaskell *et al.* [40] las posiciones del primero y segundo pico coinciden satisfactoriamente.

De lo anterior podemos concluir que nuestras FDR's no dependen de la estructura cristalina inicial ya sea esta tipo diamante, romboedrales, hexagonales o cúbica simple ya que coinciden

favorablemente con los resultados experimentales y teóricos para estructuras de carbono amorfo a bajas y altas densidades a partir de estructuras cúbicas, y aún más, de la comparación hecha con el trabajo de Romero *et al.* [27] en el que se obtienen estructuras amorfas de carbono partiendo de estructuras no cúbicas, podemos establecer que *la estructura amorfa final es independiente de la estructura cristalina de inicio* dependiendo únicamente de la densidad de la celda que se amorfiza, validando una vez más el método de amorfización utilizado en nuestro grupo de trabajo. También encontramos que los parámetros que mejor reproducen la estructura tipo grafito con densidad de  $2.23 \text{ g/cm}^3$  corresponde al conjunto de bases estándar mientras que para la muestra tipo diamante con densidad de  $3.51 \text{ g/cm}^3$  corresponde al conjunto de bases minimales. Además queremos hacer énfasis al mencionar que las simulaciones no pretenden reproducir el experimento en sí, sino más bien es una manera de generar estructuras amorfas, afines con la evidencia experimental. De la comparación de las FDR's generadas mediante simulaciones con las FDR's experimentales, obtenemos la información que nos indica el probable arreglo de los átomos en el sistema real.

El hecho de que nuestros cálculos concuerden con los resultados experimentales nos hace sentir razonablemente optimistas de que nuestro método es adecuado para el entendimiento y estudio de las propiedades atómicas, electrónicas y ópticas en este tipo de materiales, además de estimular el estudio teórico y experimental en esta área.



## REFERENCIAS

- [1] J. I. Gersten & S. W. Frederick, **The Physics and Chemistry of Materials**, John Wiley and Sons (2001).
- [2] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, **Solid State Physics**, Philadelphia: Saunders College (1976).
- [3] C. Kittel, **Introduction to Solid State Physics**, 7<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons (1996).
- [4] J. M. Ziman, **Models of Disorder**, Cambridge University Press (1979).
- [5] S. R. Elliot, **Physics of Amorphous Materials**, 2<sup>nd</sup> edition, New York: Longman Scientific & Technical (1990).
- [6] A. Feltz, **Amorphous Inorganic Materials and Glasses**, VCH (1993).
- [7] F. Álvarez, Tesis doctoral, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2001).
- [8] A. C. Wright, *Adv. Struct. Res. Diffr. Meth.* **5**, 1 (1974).
- [9] J. Casabó, **Estructura Atómica y Enlace Químico**, Editorial Reverté, España (1999).
- [10] R. Chang, **Química**, McGraw-Hill (2002).
- [11] H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso, **Activated Carbon**, Elsevier (2006).
- [12] D. Hultgren, H. Gleiser, K. Wagman, **Selected Values of the Thermodynamic Properties of the elements**, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973).
- [13] P. Delhaés, **Graphite and Precursors**, **World of Carbon**, Centre de recherche Paul Pascal-CNRS, Pessac, France (2001).
- [14] C. Romero, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2007).
- [15] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phylos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [16] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 64-84 (1951).
- [17] P.C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 3B 864 (1964).
- [18] L. M. Mejía, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2006).

- [19] R. M. Dreizler & E. Gross, **Density Functional Theory**, Ed. Springer-Verlag (1990).
- [20] W. Kohn, J. Sham, Phys. Rev. **140** 4A, 1133 (1965).
- [21] M. C. Payne, Rev. Mod. Phys. The American Physical Society **64**, 1045 (1992).
- [22] D. M. Ceperley, B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [23] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [24] F. Álvarez, C. C. Díaz, A. A. Valladares, R. M. Valladares, Phys. Rev. B **65**, 113108 (2002).
- [25] F. Álvarez, A. A. Valladares, Phys. Rev. B **68**, 205203 (2003).
- [26] E. Y. Peña, M. Mejía, J. A. Reyes, R. M. Valladares, F. Álvarez, A. A. Valladares, Journal of Non-Cryst. Sols. **338-340**, 258-261 (2004).
- [27] C. Romero, Z. Mata, M. Lozano, H. Barrón, R. M. Valladares, F. Álvarez, A. A. Valladares, Journal of Non-Cryst. Sols. **338-340**, 513 (2004).
- [28] E. R. L. Loustau, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Journal of Non-Cryst. Sols. **338-340**, 416-420 (2004).
- [29] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [30] F. W. Averill, G. S. Painter, Phys. Rev. B **41**, 10344 (1990).
- [31] FastStructure SimAnn, User Guide, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc. (1996).
- [32] Z. Lin, J. Harris, Phys. Condens. Matter **5**, 1055 (1992).
- [33] F. Álvarez, A. A. Valladares, J. Non- Crystalline Solids **229-302**, 259-264 (2002).
- [34] F. Álvarez, C. C. Díaz, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Diamond and Related Materials **11**, 1015 (2002).
- [35] A. A. Valladares, F. Álvarez, Z. Liu, J. Stich, J. Harris, Eur. Phys. J. B **22**, 443 (2001).
- [36] C. G. Broyden, J. of the Institute of Mathematics and Its Applications **6**, 76-90 (1970).
- [37] R. Fletcher, Comput. J. **7**, 149-154 (1964); D. F. Shanno, Math. Oper. Res. **3**, 244-256 (1978).

- [38] J. Kakinoki, K. Katada, T. Hanawa, T. Ino, *Acta Crys.* **13**, 171 (1960).
- [39] F. Li, J. S. Lannin, *Phys. Rev. Lett* **65**, 1905 (1990).
- [40] P. H. Gaskell, A. Saeed, P. Chieux, D. R. McKenzie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1286 (1991).
- [41] K. W. R. Gilkes, P. H. Gaskell, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **51**, 12303 (1995).
- [42] O. Gereben, L. Pusztai, *Phys. Rev. B* **50**, 14136 (1994).
- [43] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [44] M. Krajcí, J. Hafner, *J. Non-Crystalline Solids* **205-207**, 846 (1996).
- [45] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 204 (1988).
- [46] G. Galli, R. M. Martin, R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 555 (1989).
- [47] F. Álvarez, C. C. Díaz, A. A. Valladares, R. M. Valladares, *Phys. Rev. B* **65**, 113120 (2001).