



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES FOTORREFRACTIVAS DE UN
CLUSTER DE TITANATO DE BARIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

MANUEL MIJAÍL MARTÍNEZ RAMOS

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS



MÉXICO, D.F., 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

A mi familia, mi novia y mis amigos.

Reconocimientos

Gracias a todas las personas que, con sus maltratos, regaños y hazañas inspiradoras me hicieron creer en mí... Nunca concebiría mi vida sin mi querida Martha Ramos, mi madre y principal motivación. Nunca olvidaría a mis amados hermanos, que siempre me ofrecieron sus consejos para saber vivir. Quiero ser como Barry, un excelente profesor y buen padre. Quiero estar siempre con mi chula Denise, que con su ternura, inteligencia y chinos azabache me hace sentir radiante. Quiero reflejar a toda costa la personalidad y alegría de mis amigos: Chucho, Bill, Mampo, Celia, Flamas, los PMs (Sinus, Waldo, Chango, Diego, Yon, Leo y Leyva), Suzuki, Rebeca, Sucurí, Tiare, Cecilia y, principalmente, Lloni. Tengo que ser un gran capoeirista, como Diego 'Choco', David 'Aramilk' y Ricardo 'Simpi', mis mestres, y como toda la pandilla de Odara Sur. Quiero hablar ruso como Victoria Nístor, Laura Gasparián y Ekaterina Lárina, las mejores profesoras de lenguas extranjeras de todo México.

Gracias a la UNAM, por acogerme y educarme. Todo lo que tengo es gracias a la máxima casa de estudios del país.

Gracias al Dr. Luis Fernando Magaña por el increíble apoyo, paciencia y confianza que me ha dado, fruto de su generosidad e integridad; a Mónica Canales, por ser mi mentora en DFT (y por presionarme para escribir la tesis); y a Ángel Santiago, por ser mi gurú computacional.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

MANUEL MIJAÍL MARTÍNEZ RAMOS. MÉXICO, D.F., 2015

Resumen

Mediante la Teoría del Funcional de la Densidad se crearon y estudiaron cúmulos moleculares (o *clusters*) de Titanato de Bario. Se calcularon las brechas energéticas HOMO-LUMO de los clusters y se estudiaron las semejanzas del material con la fase cristalina (de tipo perovskita). Se dieron condiciones necesarias, aunque insuficientes, para la fotorrefracción dentro de los clusters creados.

Índice general

Índice de figuras	XI
Índice de tablas	XIII
1. Introducción	1
2. Materiales Fotorrefractivos	3
2.1. Efecto Fotorrefractivo	3
2.1.1. Modelo de Un Centro	4
2.1.2. Modelo de Dos Centros	5
2.2. Propiedades Fotorrefractivas del BaTiO ₃	6
2.2.1. Estructura de Bandas	7
3. Teoría del Funcional de la Densidad	11
3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	11
3.2. Teoremas de Kohn-Hohenberg y ecuaciones de Kohn-Sham	12
3.2.1. Teoremas de Kohn y Hohenberg	12
3.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham	13
3.3. Funcional de Intercambio-Correlación	16
3.3.1. Aproximación de Densidad Local	17
3.3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado	18
3.3.3. Híbridos locales y globales	19
3.4. Conjuntos Base	20
3.4.1. Bases de Tipo Gaussiano	20
3.4.2. Bases de Ondas Planas	21
3.5. Pseudopotenciales	22
4. Construcción del Cluster de Titanato de Bario	23
4.1. Optimización Geométrica en el Marco de la DFT	23
4.1.1. Localización de Mínimos en Superficies de Energía Potencial	24
4.1.2. Criterios de Convergencia	25
4.1.3. Cálculo de frecuencias de vibración	25
4.2. Niveles de Energía de los Orbitales Moleculares de Kohn y Sham	25

ÍNDICE GENERAL

4.3. Construcción del Cluster	26
4.3.1. Metodología	26
5. Resultados y Discusión	29
6. Conclusiones	33
A. Prueba de los Teoremas de Kohn y Hohenberg	35
A.1. Primer Teorema KH	35
A.2. Segundo Teorema KH	36
B. Descripción del Funcional y Base Utilizados en la Construcción del Cluster de BaTiO₃	39
B.1. Base LANL2DZ	39
B.2. Funcional B3LYP	39
Bibliografía	41

Índice de figuras

2.1. Diagrama de bandas para el modelo estándar (un centro) del efecto fotorrefractivo	4
2.2. Diagrama de bandas para el modelo de dos centros del efecto fotorrefractivo. BC=Banda de Conducción, VB=Banda de Valencia, C_1 =Centro 1, C_2 =Centro 2	5
2.3. Celda unitaria del BaTiO_3	7
2.4. Estructura de bandas del BaTiO_3 en su forma de perovskita, escogida para algunas direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin, y calculada utilizando el funcional B3PW. La escala energética está en unidades atómicas (Hartree), y la línea punteada representa el nivel de Fermi. . .	8
2.5. Dependencia de la brecha con los tamaños de muestra de BaTiO_3 . La línea sólida muestra la brecha teórica de las nanopartículas en la base del confinamiento cuántico. La línea punteada muestra el resultado de un ajuste por mínimos cuadrados (coeficiente de correlación de 0.906) como función de r^{-2} de los datos experimentales (círculos blancos). . . .	9
4.1. Superficie de energía potencial de un sistema con dos grados espaciales de libertad	24
4.2. Molécula de Titanato de Bario optimizada. La esfera gris representa un átomo de titanio, la café de bario, y las rojas de oxígeno.	27
4.3. Gradientes de carga de la molécula optimizada de Titanato de Bario. El color rojo indica carga negativa, y el verde, positiva.	27
4.4. Construcciones sucesivas y optimizadas de clusters de Titanato de Bario. De izquierda a derecha, y de arriba abajo, se añadió una molécula del compuesto básico.	28
5.1. Comparación del tamaño de las brechas HOMO-LUMO de la Tabla 5.1 en los diferentes clusters, con el valor experimental de la brecha directa.	30
5.2. Comparación del cluster de 11 moléculas con el cristal en su fase de perovskita.	30

5.3.	Comparación de clusters sucesivos con fragmentos del cristal de BaTiO ₃ . En (A) hay 2 moléculas, en (B) hay 3, y en (C) hay 4. Los cúmulos que están a la izquierda son los obtenidos mediante <i>Gaussian 09</i> y la metodología del capítulo anterior; a la derecha se encuentran aquellos fragmentos del cristal (Figura 5.2) que más se asemejaban a las moléculas relajadas.	31
5.4.	De izquierda a derecha y de arriba abajo se muestran los clusters sucesivos, de 5 a 11 moléculas. Comparándose con el último cúmulo (que representa algunas celdas unitarias del cristal de BaTiO ₃), no hay sugerencia inmediata de convergencia a la fase cristalina.	32

Índice de tablas

2.1. Brecha energética (eV) calculada con distintos métodos <i>ab-initio</i> y en diversos recorridos de la zona de Brillouin. (14)	7
5.1. Tamaño de las brechas HOMO-LUMO como función del número de moléculas en el cúmulo estudiado. La fila 'No. Mol.' indica el número de moléculas constituyentes del cluster en cuestión, mientras que ΔE representa la correspondiente brecha.	29

Introducción

Uno de los problemas básicos en Física y Química Teórica es la descripción de la estructura y dinámica de sistemas de varios electrones. Estos sistemas pueden ser átomos, moléculas, cúmulos (*clusters*) o sólidos (4, Cap. 1). Una característica importante es la *estructura de capas electrónicas* (o *estructura de bandas*, en el caso de cristales), que determina tanto la estabilidad del sistema, como otras propiedades: conductividad eléctrica, propiedades ópticas, momentos eléctricos o magnéticos, etc. Estas propiedades tienen en común el hecho de poder ser calculadas siempre que se conozca el estado base de los electrones constituyentes. El espectro de excitación electrónica es la propiedad dinámica más importante; su conocimiento es necesario para la comprensión de las propiedades ópticas del sistema físico en cuestión. Para el estudio teórico de estas propiedades, se pueden distinguir varios enfoques:

1. **Cálculos *ab-initio*.** Este enfoque se basa en resolver la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano real del sistema. Aunque se puedan utilizar algunas aproximaciones, éstas no introducen parámetros adicionales ajustables.
2. **Modelos.** Se utiliza un modelo para el Hamiltoniano del sistema, basado en consideraciones teóricas y, sobre todo, experimentales del sistema. Sus principales ventajas son que la solución de la ecuación de Schrödinger es mucho más simple que en el enfoque *ab-initio*, así como el hecho de que el Hamiltoniano modelo contiene los aspectos físicos esenciales.

Hay un considerable interés en aplicar los métodos *ab-initio* en el estudio de cúmulos moleculares. En primer lugar, como nanopartículas constituyen los intermediarios entre las moléculas (con estados energéticos claramente definidos: electrónico, vibracional, etc.) y la materia condensada (donde estos estados forman *bandas*). Es de clara importancia saber cómo las propiedades macroscópicas se generan a medida que crece el tamaño del cluster; esto es, importa responder: ¿qué tan grande debe ser un cluster para que sus propiedades se asemejen a las del sistema condensado? Además, los clusters pueden tener otras propiedades eléctricas, magnéticas, etc., que no existan en los estados moleculares o macroscópicos. (10, p. 1)

Materiales Fotorrefractivos

Los materiales fotorrefractivos han sido objeto de muchos estudios, debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen en la transmisión y manipulación de información óptica. Algunos de ellos, como en el BaTiO_3 , han sido utilizados en el procesamiento óptico de señales, holografía dinámica, óptica de fase conjugada e interconexión óptica de redes.

2.1. Efecto Fotorrefractivo

El efecto fotorrefractivo es una combinación del efecto fotoconductor y el efecto electro óptico, en el que se da un cambio del índice de refracción que depende de las variaciones espaciales de la intensidad con que se ilumina. Se trata de un proceso no local, puesto que el cambio del índice de refracción no depende de la magnitud de la intensidad que produce dicho cambio. (12, p. 444).

En cristales de tipo perovskita, como LiNbO_3 , KNbO_3 o BaTiO_3 , los efectos fotorrefractivos están basados en la transposición de un patrón de luz en uno de índice de refracción. Bajo una iluminación no uniforme, los portadores de carga (electrones o huecos) son excitados (efecto fotoconductor) y atrapados en nuevos sitios energéticos, dando lugar a campos eléctricos carga-hueco que modulan el índice de refracción (efecto electro óptico). La carga atrapada puede regresar a su estado original mediante iluminación o calor.

Las características principales del efecto fotorrefractivo son:

1. Dependencia crítica de las imperfecciones del material, y en consecuencia, del dopaje intencional.
2. Una alta sensibilidad que hace al efecto observable a intensidades de mW/cm^2 .
3. Tiempo de respuesta relativamente largo (que depende de la intensidad de la iluminación, así como la movilidad de los portadores).

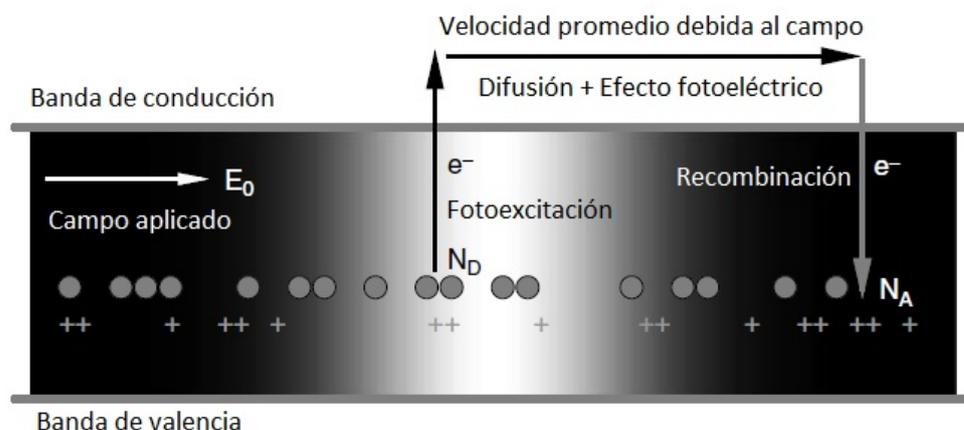


Figura 2.1: Diagrama de bandas para el modelo estándar (un centro) del efecto fotorrefractivo

4. Desfasamiento entre la luz y el patrón de índice de refracción, que lleva a efectos de amplificación.
5. Baja o alta persistencia en la obscuridad, dependiendo del material.
6. Borrable bajo una iluminación uniforme.

2.1.1. Modelo de Un Centro

El efecto fotorrefractivo depende críticamente de las imperfecciones del material (dopaje o vacancias). El material electro óptico tiene centros donador y receptor N_D y N_A , respectivamente, que pueden corresponder a, por ejemplo, a dos estados de valencia de la misma impureza (o defecto), como Fe^{2+} (donador) y Fe^{3+} (aceptador). La iluminación no uniforme con luz de una cierta longitud de onda ioniza a los donadores y genera portadores libres de carga (electrones y/o huecos). Éstos se mueven por la banda de conducción y/o de valencia y son atrapados, finalmente, como receptores. Como resultado, se tiene una distribución de carga entre las regiones iluminadas y oscuras. El campo eléctrico asociado causa un patrón oscilante de índice de refracción vía el efecto fotoeléctrico (8). El tiempo de respuesta de este proceso está determinado por el tiempo necesario para formar la configuración espacial de cargas y su campo eléctrico, y esto, a su vez, está determinado por la intensidad de la iluminación o la movilidad de los portadores de carga.

El modelo de transporte de banda fue propuesto por primera vez por Nikolai Kukhtarev, y es el más utilizado para explicar el efecto fotorrefractivo. Aunque implica varias aproximaciones, contiene la física del comportamiento de los materiales fotorrefractivos. Las aproximaciones consisten en considerar un sólo tipo de portadores de carga

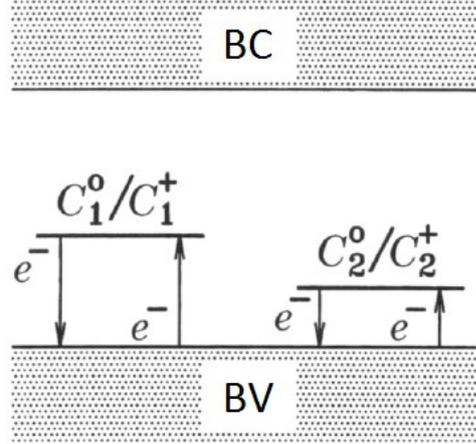


Figura 2.2: Diagrama de bandas para el modelo de dos centros del efecto fotorrefractivo.

BC=Banda de Conducción, VB=Banda de Valencia, C_1^0 =Centro 1, C_1^+ =Centro 2

(electrones) y un sólo tipo de centros involucrados en la donación y captura de los portadores de cargas eléctricas. La descripción del proceso de excitación, transporte y recombinación que ocurre en los materiales fotorrefractivos, al ser iluminados por dos haces de luz coherente linealmente polarizados, y que forman un patrón de interferencia de tipo sinusoidal, se modela mediante un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales y acopladas.

2.1.2. Modelo de Dos Centros

Un paso importante para la comprensión de las propiedades fotorrefractivas de las perovskitas ferroeléctricas fue el descubrimiento, por Motes y Kim, de la absorción fotoinducida en el BaTiO₃. El incremento de la absorción bajo iluminación ha sido interpretado en términos de dos centros activos donde ocurre tanto la fotoionización como la recombinación. Además, es un hecho que la fotoconductividad de las perovskitas ferroeléctricas (como es el caso del BaTiO₃) está dominada por los huecos en la banda de valencia (19, Cap. 2, p. 28).

El transporte de carga puede describirse así: Se consideran dos diferentes centros fotorrefractivos, C_1 y C_2 . Para cada especie hay fuentes y trampas de huecos. La concentración de fuentes C_i^+ se denota con N_i^+ , y la concentración de trampas C_i^0 por N_i^0 ($i \in \{1, 2\}$). La concentración total de centros del tipo i es $N_i := N_i^+ + N_i^0$. La conservación de carga impone:

$$N_1^+ + N_2^+ + N_h = N_c$$

donde N_h es la concentración de huecos en la banda de valencia, y N_c es una concentración constante.

El primer centro tiene que ser una impureza de nivel profundo (por ejemplo, el hierro), y el segundo una trampa con respecto a la brecha de la banda de valencia. El centro C_2 tiene una energía de activación térmica relativamente baja, de tal modo que se cumple $N_2^0 \gg N_2^+$ en las regiones oscuras. La carga se transporta mediante el siguiente mecanismo: Ante la iluminación, se generan huecos como producto de la excitación de electrones de la banda de valencia en los centros C_1^+ . Los huecos migran a la banda de valencia y son atrapados por cualquiera de los centros C_1^0 o C_2^0 . El atrapamiento en el último caso crea centros C_2^+ . Al incrementar la intensidad de la iluminación, se generan más y más huecos, y también N_2^+ crece. De este modo, los procesos de absorción se vuelven posibles, lo que resulta de las excitaciones ópticas de los electrones de la banda de valencia hacia los centros C_2^+ . Esto conduce a cambios en la absorción fotoinducidos, si C_1^+ y C_2^+ tienen diferentes absorbanancias fotónicas

2.2. Propiedades Fotorrefractivas del BaTiO₃

El Titanato de Bario (BaTiO₃) fue uno de los primeros materiales ferroeléctricos en ser descubiertos, y también uno de los primeros en ser reconocidos como fotorrefractivos. La primera observación del efecto fotorrefractivo en este material fue reportada por Townsend y LaMacchia en 1970, cuando fueron grabados patrones holográficos sinusoidales a 514.5 nm en muestras condensadas, y leídos a 632.8 nm. (9, Cap. 8, p. 241).

Durante 10 años no hubo progreso en la investigación del BaTiO₃, debido al mayor interés en el Niobato de Litio (LiNbO₃) para aplicaciones en memoria holográfica, y a la escasez de muestras de BaTiO₃ de alta calidad óptica. Fue en 1980 que se renovó el interés en este material, gracias al trabajo de Krätzig et al., en el que se demostraron muchas aplicaciones de tiempo real y se midieron varios parámetros importantes.

El BaTiO₃ es un miembro de las perovskitas de la forma ABO₃, que incluye otros materiales como KNbO₃, KTaO₃, PbTiO₃ y SrTiO₃. La estructura del BaTiO₃ (y otras perovskitas) en la fase cúbica es simple, con iones de Ba²⁺ en las esquinas del cubo, iones de Ti⁴⁺ en el centro, y iones de O²⁻ en los centros de las caras. (Figura 2.3)

La estructura puede considerarse como un agrupamiento rígido de octaedros de oxígeno, en cuyas esquinas hay oxígenos compartidos. Los iones Ti⁴⁺ están, así, en el centro de cada octaedro, mientras que los iones de Ba²⁺ están afuera de éstos. Muchas de las propiedades dieléctricas y ópticas del BaTiO₃ están determinadas por las características del octaedro básico de TiO₆⁸⁻. Por ejemplo, la estructura de bandas del BaTiO₃ cerca de la brecha está determinada por los orbitales 3d del titanio (los cuales son responsables de los niveles bajos de la banda de conducción) y los orbitales 2p del oxígeno (que son responsables de los niveles altos en la banda de valencia).

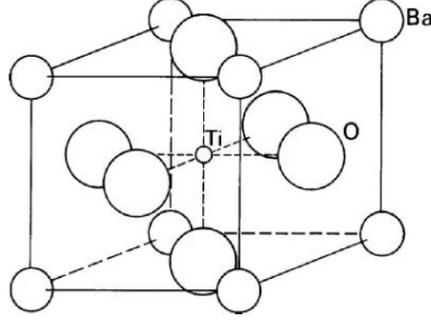


Figura 2.3: Celda unitaria del BaTiO₃

Brecha Óptica	LDA	PWGGA	PBE	BLYP	B3PW	B3LYP	HF	Experimento
$\Gamma - \Gamma$	1.98	1.97	1.99	1.91	3.55	3.49	11.73	3.2
$X - X$	2.85	2.73	2.74	2.57	4.39	4.26	12.83	
$M - M$	3.81	3.47	3.50	3.24	5.39	5.19	14.11	
$R - R$	4.45	4.03	4.07	3.76	6.12	5.89	15.22	
$X - \Gamma$	2.64	2.55	2.57	2.44	4.20	4.10	12.57	
$M - \Gamma$	2.01	1.93	1.95	1.84	3.60	3.51	11.95	
$R - \Gamma$	1.92	1.84	1.86	1.76	3.50	3.42	11.85	

Tabla 2.1: Brecha energética (eV) calculada con distintos métodos *ab-initio* y en diversos recorridos de la zona de Brillouin. (14)

2.2.1. Estructura de Bandas

Además de las impurezas con que se dope al material fotorrefractivo, es importante que haya una brecha estrecha entre la banda de conducción y la banda de valencia. Esto permite la excitación óptica, el transporte y la reabsorción de los portadores de carga, según los modelos de uno y dos centros del efecto fotorrefractivo. En las perovskitas ferroeléctricas, se han medido (14) brechas de 3.2 eV a 3.8 eV.

Los materiales de tipo perovskita han estado bajo investigación intensiva por al menos medio siglo, pero desde un punto de vista teórico, una descripción propia de sus propiedades electrónicas es todavía un área de investigación activa. Diversos artículos (5, 14) analizan, mediante distintos métodos *ab-initio*, cuál es la estructura de bandas a lo largo de distintos sitios de simetría de la zona de Brillouin. Aquellos que se apegan más a los datos experimentales utilizan la Teoría del Funcional de la Densidad con funcionales híbridos (ver Capítulo 3 y Figura 2.4).

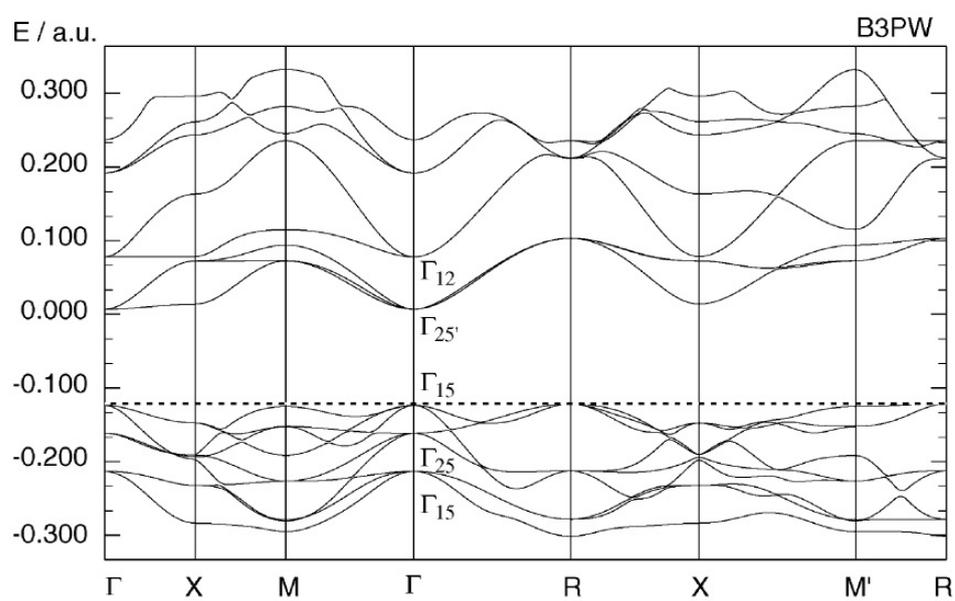


Figura 2.4: Estructura de bandas del BaTiO₃ en su forma de perovskita, escogida para algunas direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin, y calculada utilizando el funcional B3PW. La escala energética está en unidades atómicas (Hartree), y la línea punteada representa el nivel de Fermi.

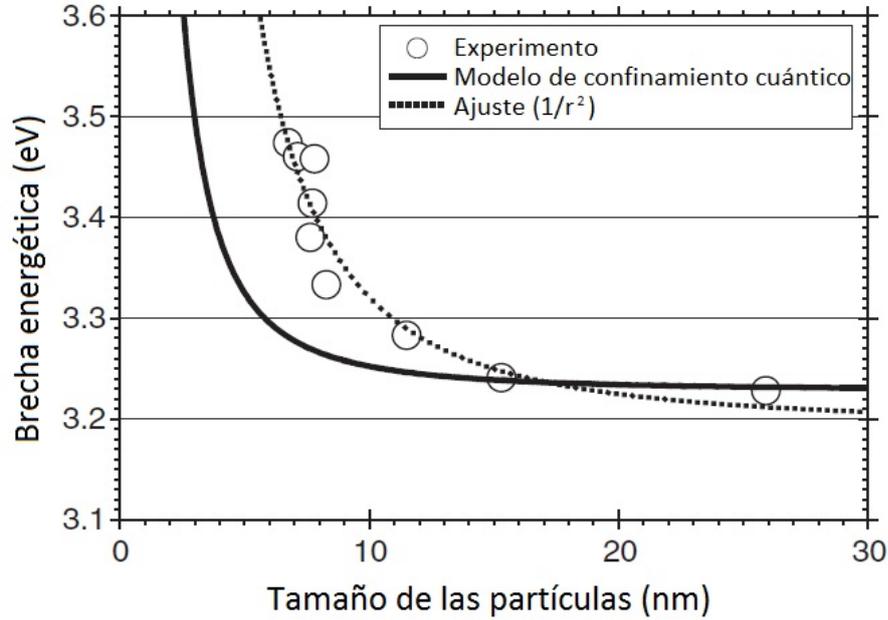


Figura 2.5: Dependencia de la brecha con los tamaños de muestra de BaTiO₃. La línea sólida muestra la brecha teórica de las nanopartículas en la base del confinamiento cuántico. La línea punteada muestra el resultado de un ajuste por mínimos cuadrados (coeficiente de correlación de 0.906) como función de r^{-2} de los datos experimentales (círculos blancos).

Otros artículos (18) establecen una relación entre el tamaño de muestras nanoscópicas de BaTiO₃, y la brecha energética, comparando los resultados con la brecha del cristal puro. En (18) se concluye que la brecha incrementaba gradualmente, a medida que el tamaño de la muestra decrecía a menos de 11.5 nm; de aquí, se observó que la brecha para partículas de 6.7 nm es de 3.47 eV, aproximadamente 0.25 eV más que el BaTiO₃ macroscópico (ver Figura 2.5). Además, en tamaños de partículas de más de 15.3 nm se observó que la brecha no cambiaba (era aproximadamente igual a 3.2 eV), y a partir de partículas más grandes que 15 nm se confirmó que las brechas eran prácticamente iguales a las del cristal macroscópico. La relación entre el tamaño de la muestra y la brecha es, según este estudio, cuadráticamente inversa, más una constante que iguala al tamaño de la brecha en el material macroscópico

Teoría del Funcional de la Densidad

A lo largo de este capítulo se expondrán los hechos básicos de la Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*, o *DFT*), herramienta ampliamente utilizada para el cálculo de estados cuánticos de átomos, moléculas y sólidos. Esta teoría fue iniciada por Thomas y Fermi en 1927. A mediados de los años 60's, Hohenberg, Kohn y Sham establecieron los fundamentos matemáticos rigurosos de la *DFT* basados en la Mecánica Cuántica, y crearon un método aproximativo llamado *Aproximación de Densidad Local (LDA)* que permitía calcular el estado base de un sistema de varios cuerpos.

3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Para un sistema de N electrones y n núcleos, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo representa un problema de valores propios:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (3.1)$$

En el sistema de unidades atómicas, donde $\hbar = e = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$, el operador \hat{H} es:

$$\hat{H} := -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \frac{1}{M_j} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (3.2)$$

en donde \mathbf{r}_i , \mathbf{R}_I denotan a los operadores de posición de los electrones i y los núcleos I , respectivamente; M_I y Z_I indican la masa y carga del núcleo I ; $r_{ij} := \|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\|$ y $r_{iI} := \|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i\|$.

La ecuación 3.2 posee un problema técnico sumamente complicado: el tamaño de los sistemas de interés llega a ser de varios órdenes de magnitud. Un primer paso para tratar este problema consiste en desacoplar el comportamiento de los electrones del movimiento nuclear, comparando las escalas de posición y tiempo del movimiento de

3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

ambos constituyentes. La aproximación de *Born-Oppenheimer* toma en cuenta el hecho de que la masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones y, por lo tanto, las velocidades típicas de éstos son mucho mayores que las velocidades iónicas. De este modo, la función de onda total se puede escribir como el producto de una parte electrónica y una nuclear:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) = \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_{nuc}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (3.3)$$

donde la función ψ_{el} depende *paramétricamente* de las posiciones $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n$ de los núcleos, y satisface la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_e \psi_{el}; \quad \hat{H}_{el} := \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.4)$$

con las siguientes definiciones:

$$\hat{T} := \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right); \quad \hat{V}_{ne} := \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^n \left(-\frac{Z_I}{r_{iI}} \right); \quad \hat{V}_{ee} := \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$$

En 3.4, los términos $\sum_{I=1}^n \left(-\frac{Z_I}{r_{iI}} \right) =: v(\mathbf{r}_i)$ son los *potenciales externos* (cada uno de los cuales actúa sobre el electrón i) y determinan completamente al hamiltoniano \hat{H}_{el} .

La solución de 3.4 representa un problema computacional extremadamente complicado, incluso fijando las posiciones de los núcleos, por lo que es necesario obtener soluciones aproximadas.

3.2. Teoremas de Kohn-Hohenberg y ecuaciones de Kohn-Sham

3.2.1. Teoremas de Kohn y Hohenberg

En la Teoría del Funcional de la Densidad se deja de lado a la función de onda que resuelve a la ecuación 3.4 y, en lugar de ella, se emplea la *densidad electrónica* $\rho(\mathbf{r})$, igual a la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen d^3r (los otros $(N - 1)$ electrones tendrán posiciones arbitrarias, determinadas por la ecuación de onda), en un estado dado (15, Cap. 9)

$$\rho(\mathbf{r}) := N \int \cdots \int \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_1 \cdots d^3r_{N-1} \quad (3.5)$$

Hay que notar que, ya que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en la posición \mathbf{r} será N veces la probabilidad correspondiente para un electrón particular. A diferencia de la función de onda, la densidad electrónica es observable y puede medirse experimentalmente utilizando, por ejemplo, difracción

de rayos X. De este modo, la densidad resulta más efectiva y atractiva para explicar las propiedades físicas del sistema de átomos en cuestión. Además, sólo depende de tres variables espaciales. La idea de que las propiedades del estado base sean funcionales de la densidad electrónica ρ , fue introducida por Pierre Hohenberg (Francia, 1934) y Walter Kohn (Austria, 1923) en 1964. Entre estas propiedades se encuentra la energía total del estado base, la cual es mínima si la densidad corresponde a la densidad exacta del estado base. Los teoremas de Hohenberg y Kohn (cuya demostración se da en el Apéndice A) son una prueba de la existencia del funcional $E_0 = E_0(\rho)$, y es la base para una *teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos*; sin embargo, estos teoremas no dan la forma exacta de ese funcional. (11, Cap. 6)

Teorema 3.2.1. *Para cualquier sistema de partículas que interactúan bajo la influencia de un potencial externo V_{ext} , ése potencial está determinado, salvo una constante, por la densidad de partículas ρ del estado base.*

Corolario 3.2.1. *Ya que el hamiltoniano está completamente determinado, salvo una constante energética, es inmediato que las funciones de onda para todos los estados (base y excitados) están unívocamente determinadas. En consecuencia, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas por la densidad de partículas ρ del estado base.*

Teorema 3.2.2. *Es posible definir un funcional universal para la energía $E = E(\rho)$ en términos de la densidad ρ , válido para cualquier potencial externo V_{ext} . La energía exacta del estado base corresponde al mínimo global de dicho funcional, y la densidad $\rho = \rho_0$ que minimiza a ese funcional es la densidad exacta del estado base.*

Corolario 3.2.2. *El funcional $E = E(\rho)$ es suficiente para determinar la densidad y energía exactas del estado base. En general, los estados excitados de los electrones deben ser determinados por otros medios*

3.2.2. Ecuaciones de Kohn y Sham

En 1965, Walter Kohn y Lu Sham (China, 1938) crearon una alternativa a la solución de la ecuación 3.4, asumiendo que la densidad del estado base del sistema electrónico original es igual a la de *algún sistema* en donde los electrones no interactúan entre sí, es decir, en donde se evade el término \hat{V}_{ee} de la ecuación 3.4. Esto lleva a un sistema de ecuaciones que representan electrones independientes, y que se puede resolver de manera

3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

exacta (al menos en principio, valiéndose en todo caso de métodos numéricos); estas ecuaciones incluyen los términos complicados de interacción electrónica *promediados* en un funcional de *intercambio-correlación*. El Hamiltoniano de este sistema no interactivo consiste en la suma del operador de energía cinética, así como de un potencial efectivo $V_{ef}^\sigma(\mathbf{r})$ que actúa sobre un electrón de espín σ en la posición \mathbf{r} :

$$\hat{H}_{aux}^\sigma := -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}^\sigma \quad (3.6)$$

Para un sistema de $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ electrones independientes (donde las flechas indican la proyección de espín correspondiente) expuestos al hamiltoniano 3.6, el estado base tiene un electrón en cada uno de los N^σ orbitales $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N^\sigma}$ con valor propio energético mínimo igual a ϵ_i^σ . Por lo tanto, la densidad del sistema auxiliar está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_\sigma \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2; \quad (3.7)$$

la energía cinética T_s de cada partícula independiente por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\nabla \psi_i^\sigma|^2; \quad (3.8)$$

y la energía clásica de interacción de Coulomb de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que interactúa consigo misma (conocida por razones históricas como potencial de *Hartree*), por:

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.9)$$

El enfoque de Kohn-Sham para el problema de varios electrones interactuando consiste en reescribir la ecuación A.1 en la expresión:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[\rho] + E_{nuc} + E_{ic}[\rho] \quad (3.10)$$

(Cabe señalar que, en la ecuación 3.8, $T_s = T_s[\rho]$ como una consecuencia de los teoremas de Hohenberg y Kohn.)

Todos los efectos de varios cuerpos de intercambio y correlación están agrupados en la energía E_{ic} ; formalmente, combinando las ecuaciones A.1 y 3.10,

$$E_{ic}[\rho] := F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]) = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{ee} \rangle - E_{Hartree}[\rho] \quad (3.11)$$

Esto es, la energía E_{ic} es igual a la diferencia entre la suma de las energías cinética y de interacción del sistema real de electrones, con la energía del sistema ficticio de electrones independientes, cuya energía de interacción electrón-electrón es reemplazada por la energía $E_{Hartree}$.

Si se conociera la forma exacta de $E_{ic}[\rho]$, entonces se podría encontrar la energía exacta del estado base y la densidad electrónica del problema de varios electrones, a partir de la solución de la ecuación 3.10. En efecto, derivando (funcionalmente) la ecuación 3.10 respecto a los orbitales $\{\psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N^\sigma}$ e igualando a cero (para así encontrar el mínimo), se tiene:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{ic}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} \quad (3.12)$$

donde $E_{ext} := \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$. Además, se impone la condición de ortonormalidad:

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \quad (3.13)$$

Partiendo de las ecuaciones 3.7 y 3.8, se puede demostrar que:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

Las ecuaciones 3.12 y 3.13, la observación 3.14 y el método de los multiplicadores de Lagrange llevan a las *ecuaciones de Kohn-Sham*:

$$H_{KS}^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \doteq \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad i \in \{1, \dots, N^\sigma\} \quad (3.15)$$

donde

$$V_{KS}^\sigma := V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{ic}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} \doteq V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{ic}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

y ϵ_i^σ son los valores propios del hamiltoniano efectivo H_{KS}^σ . Las ecuaciones 3.15 tienen la forma de ecuaciones de Schrödinger de partículas independientes, con un potencial que debe ser *autoconsistente* con la densidad resultante. Además, estas ecuaciones son independientes de cualquier aproximación al funcional E_{ic} , y darían la densidad exacta del estado base, así como su energía, si se conociera la forma exacta de E_{ic} . Más aún, es una consecuencia de los teoremas de Hohenberg-Kohn que la densidad del estado base determina unívocamente al potencial en su mínimo (salvo una constante aditiva), de modo que el potencial 3.16 se relaciona con aquel del hamiltoniano 3.6:

$$V_{ef}^\sigma(\mathbf{r})|_{\min} \equiv V_{KS}^\sigma(\mathbf{r})$$

En otras palabras, hay un único potencial $V_{KS}(\mathbf{r})$ de Kohn-Sham asociado con un sistema de electrones interactores dado. La manera de resolver las ecuaciones 3.15 y romper la circularidad ¹ consiste en un método iterativo, resumido en el siguiente algoritmo (16, Cap. 1):

¹Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham se necesita el potencial de Hartree, el cual está definido en términos de la densidad electrónica. Pero para conocer la densidad electrónica, se necesitan las funciones de onda, las cuales se pueden obtener sólo resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham

1. Se define una densidad inicial de prueba $\rho(\mathbf{r})$.
2. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham definidas por la densidad del punto anterior, obteniéndose así las funciones de onda $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N^\sigma}$.
3. Se calcula la nueva densidad $\rho_{KS}(\mathbf{r})$ de acuerdo a la ecuación 3.7.
4. Se comparan $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho_{KS}(\mathbf{r})$. Si resultan ser la misma (hecho llamado *autoconsistencia*), entonces se tiene la densidad del estado base buscada, y con ella se calcula la energía total dada por 3.10; si son distintas, entonces debe actualizarse la densidad de prueba y repetirse el algoritmo.

3.3. Funcional de Intercambio-Correlación

La forma exacta del funcional E_{ic} , cuya existencia está garantizada por los teoremas de Kohn-Sham, es desconocida. Sin embargo, existe un caso en el que este funcional puede calcularse de manera exacta: el gas de electrones homogéneo. En este caso, la densidad de electrones $\rho(\mathbf{r})$ resulta ser constante en todo el espacio. Pero esto no es de interés físico en material alguno, puesto que son las variaciones en la densidad electrónica las que definen los enlaces químicos, y que hacen a los materiales interesantes. Para superar esto, la energía potencial E_{ic} se define *localmente* como aquella implicada por el modelo del gas de electrones (un sistema de varios electrones moviéndose bajo la influencia del campo de un medio cargado de la misma densidad de carga que el promedio de la carga electrónica) en la posición correspondiente:

$$E_{ic}(\mathbf{r}) := E_{ic}^{gas-elec}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

Esta aproximación usa sólo la densidad local para definir el funcional de intercambio-correlación de manera aproximada, por lo que es llamada *Aproximación de Densidad Local* (en inglés: *Local Density Approximation*, o *LDA*). La LDA da una manera de definir completamente las ecuaciones de Kohn-Sham; sin embargo, las funciones de onda resultantes no corresponden a las soluciones *exactas* de la ecuación de Schrödinger, puesto que no se utiliza la funcional de intercambio-correlación verdadera.

El desarrollo de funcionales más allá de la LDA es una de las áreas de investigación más activas dentro de la comunidad de la Química Cuántica. Uno de ellos usa la información sobre la densidad electrónica local y su *gradiente*; este esquema es conocido como *Aproximación de Gradiente Generalizado* (en inglés: *Generalized Gradient Approximation*, o *GGA*). Puesto que hay muchas maneras de incluir la información del gradiente de la densidad electrónica, hay una gran variedad de funcionales GGA. Entre los más utilizados, se encuentran el PW91 (Perdew-Wang) y el PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (16, p. 15). Los resultados de los cálculos con estos funcionales muestran que se reducen los errores en las energías de intercambio, de un 10% en LDA, hasta un 1%; y errores en la energía de correlación, de un 100% a un 10%.

El objetivo central de la DFT en el marco de Kohn-Sham es obtener aproximaciones precisas al funcional de intercambio y correlación. Estas aproximaciones suelen expresarse en términos de integrales del tipo

$$E_{ic}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{ic}(\rho, \dots) \quad (3.18)$$

donde ε_{ic} es una funcional de $\rho(\mathbf{r})$ y de otras funciones dependientes de la densidad. Ya que la dimensión de ε_{ic} es de energía por unidad de volumen, se suele llamar *densidad de energía de intercambio y correlación*.

3.3.1. Aproximación de Densidad Local

La aproximación de densidad local impone (13, Cap. 7, p. 153):

$$E_{ic}^{LDA}(\mathbf{r}) := \int d^3r \varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho) \quad (3.19)$$

donde $\varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho)$ representa la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas uniforme de electrones de densidad ρ . De este modo, el término $V_{ic}^\sigma(\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{ic}}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}$ de la ecuación 3.16 se convierte en:

$$V_{ic}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta \varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho} \quad (3.20)$$

En consecuencia, las ecuaciones 3.15 se convierten en:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta \varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho} \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

donde $i \in \{1, \dots, N^\sigma\}$.

La función $\varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho)$ puede dividirse en dos contribuciones: una de intercambio y otra de correlación:

$$\varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_i^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (3.22)$$

donde

$$\varepsilon_i^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3}$$

No se conocen formas analíticas para la densidad de energía de correlación $\varepsilon_c^{LDA}(\rho)$, excepto en los límites de densidades altas o bajas. Sin embargo, estudios numéricos que utilizan el método Monte Carlo han dado versiones paramétricas, como la siguiente (17, p. 128):

$$\varepsilon_c^{LDA}(\rho) = -A \rho(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right]$$

donde $r_s := (3/4\pi\rho)^{1/3}$; y $A, \alpha_1, \{\beta_j\}_{j=1}^4$ son parámetros fijos.

En átomos y moléculas reales, la densidad electrónica está lejos de ser uniforme (es, de hecho, exponencial por trozos). Pese a esto, la LDA da resultados muy precisos para la energía de intercambio-correlación. Predice en excelente aproximación distancias de enlace y constantes de red, pero sobre estima energías de atomización para moléculas y sólidos.

3.3.2. Aproximación de Gradiente Generalizado

La forma más natural de tomar en cuenta la heterogeneidad de la densidad electrónica en átomos y moléculas es construir una funcional aproximada en términos de ρ y su gradiente $\nabla\rho$. Puesto que se tienen que satisfacer condiciones de carácter dimensional, es conveniente hacer que la densidad de energía de intercambio y correlación ε_{ic}^{GGA} dependa del *gradiente de densidad reducido*:

$$s := \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (3.23)$$

El gradiente reducido s es una cantidad adimensional, ya que las dimensiones de ρ y $|\nabla\rho|$ son *longitud*⁻³ y *longitud*⁻⁴, respectivamente.

Ahora, se puede intentar mejorar la LDA imponiendo una funcional de la forma:

$$E_{ic}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho) [1 + \mu(\rho)s^2 + \dots] \quad (3.24)$$

donde $\mu(\rho)$ es una funcional de la densidad que se reduce a una constante para la componente de intercambio. Las aproximaciones de este tipo son llamadas *expansiones de gradiente de la densidad*.

Resulta que este tipo de expansiones son menos precisas que la LDA para átomos y moléculas. En particular, la adición del término $\mu(\rho)s^2$ hace que las energías de correlación sean positivas, lo cual no tiene sentido físico. Además, el potencial de intercambio $V_x(\mathbf{r}) = \delta E_x[\rho] / \delta\rho(\mathbf{r})$ diverge para densidades de la forma $\rho(r) = e^{-br}$ (encontradas en las colas de todas las distribuciones de carga atómicas y moleculares):

$$s := \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} = \frac{|\partial\rho/\partial r|}{\rho^{4/3}} = \frac{be^{-br}}{e^{-4br/3}} = be^{br/3} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \infty$$

Para remediar estos y otros problemas, John P. Perdew (Estados Unidos, 1943), Axel D. Becke (Alemania, 1953) y otros propusieron cambiar la serie truncada en la variable s de la ecuación 3.24 por una función amortiguadora $F_{ic}(\rho, s)$ tal que E_{ic}^{GGA} permanezca finita para $r \rightarrow \infty$:

$$E_{ic}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{ic}^{LDA}(\rho) F_{ic}(\rho, s) \quad (3.25)$$

La forma analítica de $F_{ic}(\rho, s)$ varía de un caso a otro. Por ejemplo, el funcional de intercambio de Becke de 1986, así como la GGA de Perdew-Becke-Ernzerhof (PBE), emplean funciones amortiguadoras de la forma

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \frac{as^2}{1 + bs^2} \quad (3.26)$$

mientras que el funcional de intercambio de Becke de 1988 (B88) utiliza

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{as^2}{1 + bs \ln(s + \sqrt{1 + s^2})} \quad (3.27)$$

En ambos casos, a y b son constantes determinadas por las propiedades conocidas de $E_x[\rho]$, o bien, por ajuste a datos experimentales. Las aproximaciones de gradiente generalizado para la energía de correlación tienen formas más complicadas, pero también utilizan funciones amortiguadoras para asegurar que la densidad de energía de correlación tenga un comportamiento no divergente en los límites físicos relevantes (17, p. 130).

3.3.3. Híbridos locales y globales

Es útil descomponer el funcional de intercambio y correlación $E_{ic}[\rho]$ en una parte de intercambio ($E_i[\rho]$) y otra de correlación ($E_c[\rho]$). Es un resultado conocido de la teoría de Hartree-Fock (4, Cap. 4) que la parte de intercambio está dada *exactamente* por

$$E_i^{exacta}[\rho] = \sum_{\sigma} \sum_{\alpha, \beta} \Theta_{\alpha\sigma} \Theta_{\beta\sigma} \int d^3r \int d^3r' \frac{\psi_{\alpha}^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_{\beta}^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\beta}^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_{\alpha}^{\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.28)$$

donde $\Theta_{\alpha\sigma}$ está dada por

$$\Theta_{\alpha\sigma} = \begin{cases} 1 & \text{para } \epsilon_{\alpha}^{\sigma} < \epsilon_{Fermi}^{\sigma} \\ 0 \leq \Theta_{\alpha\sigma} \leq 1 & \text{si } \epsilon_{\alpha}^{\sigma} = \epsilon_{Fermi}^{\sigma} \\ 0 & \text{para } \epsilon_{\alpha}^{\sigma} > \epsilon_{Fermi}^{\sigma} \end{cases}$$

En 1993 Becke mostró que se puede superar la precisión de la GGA representando la contribución de intercambio con una *mezcla* del funcional de intercambio exacto anterior, más una aproximación semilocal. Este descubrimiento llevó al desarrollo de los llamados *funcionales híbridos*, tales como el B3PW91, B3LYP y PBEh. La forma básica de este funcional es:

$$E_{ic} = aE_i^{exacta} + (1 - a)E_i + E_c \quad (3.29)$$

donde E_i y E_c son aproximaciones semilocales, funcionales de la densidad, y a ($0 \leq a \leq 1$) es un parámetro universal llamado *fracción de mezcla*. El valor de a suele determinarse con ajuste a datos experimentales, de tal modo que se reproduzcan energías experimentales de atomización, energías exactas (no relativistas), energías de reacción y otros datos.

Este esquema tiene una base teórica que no sólo explica por qué funciona mejor que la GGA, sino también predice el valor óptimo de a en varias situaciones. Desde

el punto de vista computacional, los funcionales híbridos representaron una enorme mejoría respecto a los funcionales LDA y GGA, puesto que representaban el primer método cuántico en ser preciso, confiable y computacionalmente poco costoso.

La energía 3.29 puede reescribirse en términos de densidades

$$E_{ic} = \int d^3r a \varepsilon_i^{exacta}(\mathbf{r}) + (1 - a)\varepsilon_i(\mathbf{r}) + \varepsilon_c(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

lo cual permite hacer la siguiente generalización, que convierte al término de mezcla a en una función de la posición

$$E_{ic} = \int d^3r a(\mathbf{r}) \varepsilon_i^{exacta}(\mathbf{r}) + (1 - a)\varepsilon_i(\mathbf{r}) + \varepsilon_c(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

Tales formas son llamadas *híbridos locales*. En este método, el objetivo central consiste en encontrar una fracción de mezcla $a(\mathbf{r})$ que se adapte al entorno químico en cuestión. Los requisitos mínimos son que $a(\mathbf{r})$ esté entre 0 y 1, y que se reduzca a 1 para cualquier densidad monoeléctronica.

3.4. Conjuntos Base

Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham 3.15 de manera práctica, es necesario definir los orbitales $\{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N^\sigma}$ utilizando una cantidad de información finita, pues no es posible describir una función continua arbitraria en una computadora. Esto se puede lograr utilizando un conjunto finito de funciones $\{\phi_j(\mathbf{r})\}_{j=1}^K$, llamado *conjunto base*, de tal modo que para ciertos coeficientes $\{\alpha_{ij}^\sigma/i \in \{1, \dots, N^\sigma\}, j \in \{1, \dots, K\}\}$ pueda escribirse

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^K \alpha_{ij}^\sigma \phi_j(\mathbf{r}), \quad i \in \{1, \dots, N^\sigma\}, \sigma \in \{\uparrow, \downarrow\} \quad (3.32)$$

Intuitivamente hablando, el aumentar K incrementará la precisión del cálculo en cuestión, pero también aumentará el esfuerzo necesario para encontrar una solución. E igualmente, escoger funciones base que se parezcan a los orbitales del material estudiado mejorará la precisión de los cálculos. Las funciones base suelen centrarse en los núcleos atómicos, además de elegirse normalizadas.

3.4.1. Bases de Tipo Gaussiano

Las funciones base gaussianas tienen la forma general (6, p. 261):

$$g(\alpha, \mathbf{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.33)$$

donde n, m y l son números naturales, y α es una constante que determina la extensión radial de la función. La constante c está determinada por la condición:

$$\int d^3r [g(\alpha, \mathbf{r})]^2 = 1$$

(esto es, $c = c(\alpha, n, m, l)$).

3.4.2. Bases de Ondas Planas

Al tratar de resolver la ecuación de Schrödinger en un arreglo de átomos que es periódico en el espacio, se encuentra que se debe satisfacer una propiedad fundamental conocida como *Teorema de Bloch*: la solución puede expresarse como una suma de términos de la forma (16, p. 61):

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.34)$$

donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es periódica en el espacio. Esto implica que es posible escribir:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.35)$$

donde la suma es sobre todos los vectores definidos por $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$, con $m_i \in \mathbb{Z}$ y $\{\mathbf{b}_i\}_{i=1}^3$ la base de vectores del espacio recíproco.

Combinando las dos ecuaciones anteriores, se tiene

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.36)$$

De acuerdo a esta expresión, evaluar la solución (incluso en un sólo punto del espacio \mathbf{k}) implica realizar una suma sobre un número infinito de valores de \mathbf{G} , lo cual no resulta factible computacionalmente hablando. Sin embargo, al analizar la ecuación 3.36 puede verse que estas funciones son soluciones a la ecuación de Schrödinger con energía cinética

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$$

Es razonable esperar que las soluciones con las energías más bajas son físicamente más importantes que aquellas con energías altas. Por esta razón, es usual truncar la suma infinita hasta aquellas soluciones cuya energía cinética no sobrepase el valor

$$E_{corte} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{corte}^2$$

Así, la suma infinita de la ecuación 3.36 se reduce a

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < G_{corte}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.37)$$

3.5. Pseudopotenciales

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse mucho si los electrones se dividen en dos grupos: electrones de valencia y electrones internos o nucleares. Los electrones en las capas internas están fuertemente ligados al núcleo, y no juegan un papel significativo en el enlace químico de los átomos; ellos, además, *apantallan* al núcleo, formando en conjunto un centro inerte. Las propiedades de enlace se deben casi exclusivamente a los electrones de valencia, especialmente en metales y semiconductores. Esta separación sugiere que los electrones internos pueden ignorarse en una gran parte de los casos, reduciendo así el átomo a un centro ionizado que interacciona con los electrones de valencia. El uso de una interacción efectiva, es decir, un *pseudopotencial* (también llamados *Potenciales Nucleares Efectivos*, o en inglés *Effective Core Potentials*, ECPs), aproxima el potencial sentido por los electrones de valencia.

Conceptualmente hablando, un pseudopotencial reemplaza la densidad electrónica de un conjunto fijo de electrones internos con una densidad suavizada, escogida de tal modo que reproduzca varias de las propiedades físicas y matemáticas de la parte interna real de los átomos. Las propiedades de los electrones internos son, de este modo, fijadas en todos los cálculos subsecuentes. Idealmente, un pseudopotencial es desarrollado considerando un átomo aislado del elemento en cuestión, mas el pseudopotencial resultante puede usarse con seguridad para cálculos que sitúen al átomo en cualquier ambiente químico, sin hacer otro ajuste adicional. (16, p. 63)

Construcción del Cluster de Titanato de Bario

Un cluster es un agregado de entre 2 y 10^7 átomos o moléculas. (10, Cap. 1). Las partículas constituyentes pueden ser idénticas (conformando lo que se conoce como clusters *homo-atómicos* u *homo-moleculares*) o distintas (constituyendo un cluster *hetero-atómico* o *hetero-molecular*).

El estudio teórico y experimental de la evolución de la geometría y estructura electrónica de los clusters, como función del tamaño, así como el de sus propiedades físicas y químicas, permite responder las siguientes preguntas:

1. ¿En qué medida se parecen las propiedades del cluster a las de la molécula o del sólido infinito?
2. ¿Qué tan rápido convergen la estructura y otras propiedades, a aquellas de la materia condensada, a medida que crece el cluster?
3. ¿Puede detectarse la evolución de la estructura de bandas del sólido a partir del crecimiento del cluster?

El primer paso para estudiar una molécula mediante técnicas computacionales es la *optimización geométrica*, la cual trata de predecir las estructuras de equilibrio de los sistemas moleculares, caracterizadas tener una energía mínima. (Incluso es posible localizar estructuras intermedias y de transición). La geometría de una molécula determina muchas de sus propiedades físicas y químicas.

4.1. Optimización Geométrica en el Marco de la DFT

La manera en que la energía de un sistema molecular varía con pequeños cambios en su estructura geométrica, está dada por la *superficie de energía potencial*. Por ejemplo,

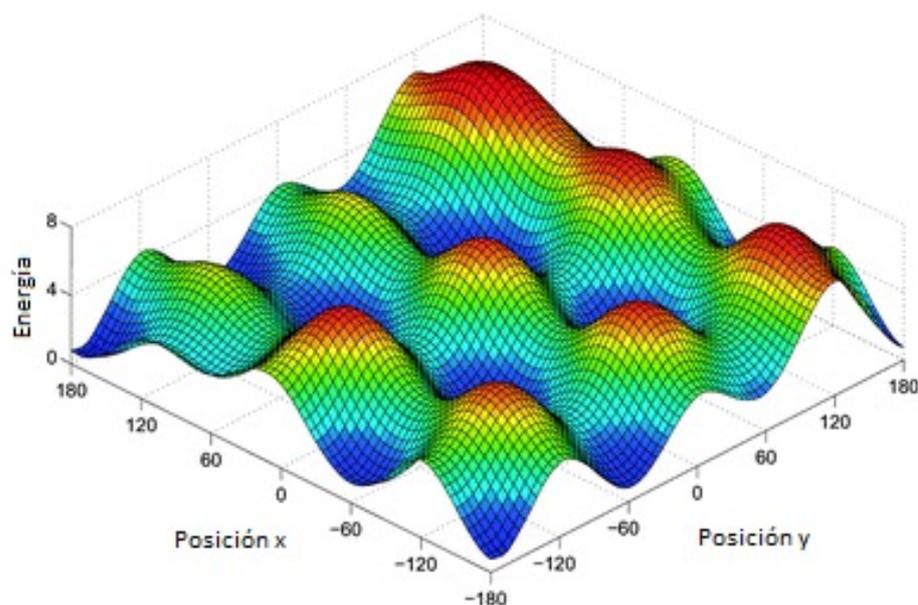


Figura 4.1: Superficie de energía potencial de un sistema con dos grados espaciales de libertad

para una molécula diatómica, la superficie de energía potencial está dada por una gráfica bidimensional, cuyo eje x representa la separación internuclear (la única manera en que la estructura geométrica de la molécula puede cambiar), y cuyo eje y representa la energía como función de la separación. Para sistemas más grandes, la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad geométricos dentro de la molécula. (6, Cap. 3)

4.1.1. Localización de Mínimos en Superficies de Energía Potencial

Una optimización geométrica trata de localizar mínimos (ya sean locales o globales) en la superficie de energía potencial. En estos puntos el gradiente de la energía es nulo, y por lo tanto, las fuerzas también se anulan.

Las optimizaciones geométricas comienzan con una configuración geométrica inicial dada, y calculan la energía y su gradiente mediante la Teoría del Funcional de la Densidad. El gradiente indica la dirección, a lo largo de la superficie, en la cual la energía decrece más rápidamente con respecto al punto inicial. Esta información (además de la proporcionada por la matriz hessiana, compuesta por derivadas parciales de segun-

do orden) actualiza las coordenadas geométricas iniciales, para así repetir el algoritmo hasta alcanzar la minimización (6, p. 40).

Todas las optimizaciones geométricas localizan puntos estacionarios, aunque no siempre los que se buscaban: las optimizaciones localizan, usualmente, aquellos puntos estacionarios más cercanos a la geometría inicial. Así, puede haberse encontrado un mínimo local, o bien, un mínimo global. (15, Cap. 12, p. 243)

4.1.2. Criterios de Convergencia

Los criterios de convergencia entre un paquete de química computacional y otro pueden ser ligeramente distintos. En la mayoría de los casos, estos criterios pueden resumirse así:

1. Las fuerzas deben ser nulas.
2. La media cuadrática de las fuerzas debe ser nula.
3. El desplazamiento calculado para el siguiente paso debe ser cero, o bien, estar por debajo de un *valor de corte* fijo.
4. La media cuadrática del desplazamiento calculado para el siguiente paso debe ser cero (o estar por debajo de un valor de corte fijo)

4.1.3. Cálculo de frecuencias de vibración

Una optimización geométrica no puede, por si sola, determinar la naturaleza del punto estacionario al que llega. Para eso, es necesario llevar a cabo un cálculo de frecuencias sobre el cúmulo con coordenadas optimizadas.

Un cálculo completo de frecuencias incluirá frecuencias, intensidades, los modos normales asociados, la energía de punto cero de la estructura, así como varias propiedades termodinámicas. (15, p. 245). De haber frecuencias cuyo cuadrado es negativo, se tendrían *frecuencias imaginarias*. El número de éstas indica el tipo de punto estacionario en el que se encuentra el cúmulo: una estructura con n frecuencias estacionarias corresponde a un punto silla de orden n . Así, un mínimo tendrá cero frecuencias imaginarias, y una estructura de transición ordinaria tendrá una frecuencia imaginaria.

4.2. Niveles de Energía de los Orbitales Moleculares de Kohn y Sham

En los libros de texto sobre la DFT suele hacerse hincapié en que los orbitales y energías de Kohn-Sham (ecuaciones 3.15) no tienen sentido físico (a excepción de la energía del HOMO, que está relacionada, por el *teorema de Koopman*, con la primera

energía de ionización del sistema molecular). Sin embargo, en diversos artículos se concluye que la diferencia entre las energías orbitales HOMO-LUMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* y *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) en el modelo de Kohn-Sham de la DFT no carece de sentido físico, sino que es una aproximación físicamente esperada a la energía de excitación y, de hecho, resulta numéricamente precisa. Más aún, el orden, simetría y forma de los orbitales de Kohn-Sham son útiles para racionalizar fenómenos químicos, e incluso para dar predicciones teóricas confiables sobre los potenciales de ionización (módulo una *transformación lineal* de las energías KS).

4.3. Construcción del Cluster

4.3.1. Metodología

Para construir el cluster de BaTiO₃ se utilizó el programa de Química Computacional *Gaussian 09* (Frisch et al.), junto con su entorno gráfico *Gauss View 5.0*. Este software utiliza orbitales gaussianos como conjuntos base que, comparados con los cálculos del método Hartree-Fock, da lugar a resultados mucho más rápidamente (1). Los pasos seguidos se describen a continuación:

1. Mediante la interfaz gráfica de Gaussian (Gauss View) se dibujó una molécula de BaTiO₃; ésta se optimizó utilizándose el funcional B3LYP y la base LANL2DZ, populares en la comunidad de la Química Cuántica por dar resultados apegados a buena parte de los experimentos (ver el Apéndice B y la Figura 4.2).
2. Utilizándose dos copias de la molécula anterior se dibujó un nuevo cúmulo bimolecular, optimizado y comprobado libre de frecuencias de vibración negativas. Para su optimización se utilizaron la misma base y funcional de correlación-intercambio del paso anterior, y para determinar la configuración geométrica inicial (es decir, a partir de cuál geometría debía iniciarse la nueva optimización) de ambas moléculas se revisaron los gradientes de carga (ver Figura 4.3) y se buscó juntar cargas positivas con negativas.
3. Al cúmulo anterior se le agregó la molécula del paso 1 con el mismo criterio del paso 2. Se realizó una tercera optimización con la misma base y funcional.
4. Repitiéndose este mismo procedimiento, se creció el cúmulo hasta tenerse un total de 11 moléculas (ver Figura 4.4). En todos los pasos se revisó la ausencia de frecuencias negativas.

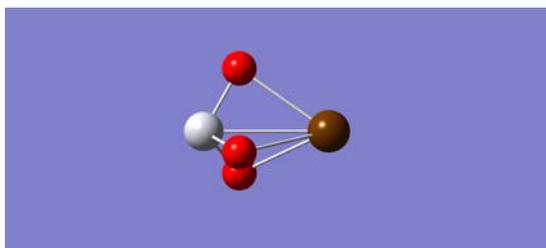


Figura 4.2: Molécula de Titanato de Bario optimizada. La esfera gris representa un átomo de titanio, la café de bario, y las rojas de oxígeno.

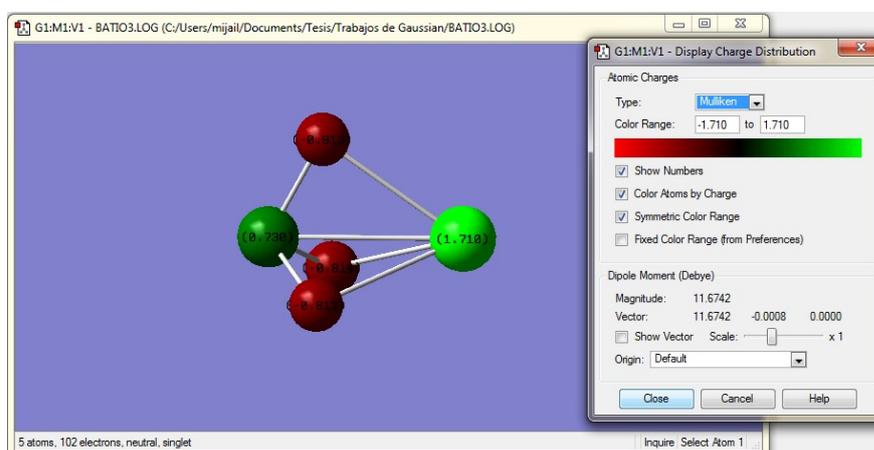


Figura 4.3: Gradientes de carga de la molécula optimizada de Titanato de Bario. El color rojo indica carga negativa, y el verde, positiva.

4. CONSTRUCCIÓN DEL CLUSTER DE TITANATO DE BARIO

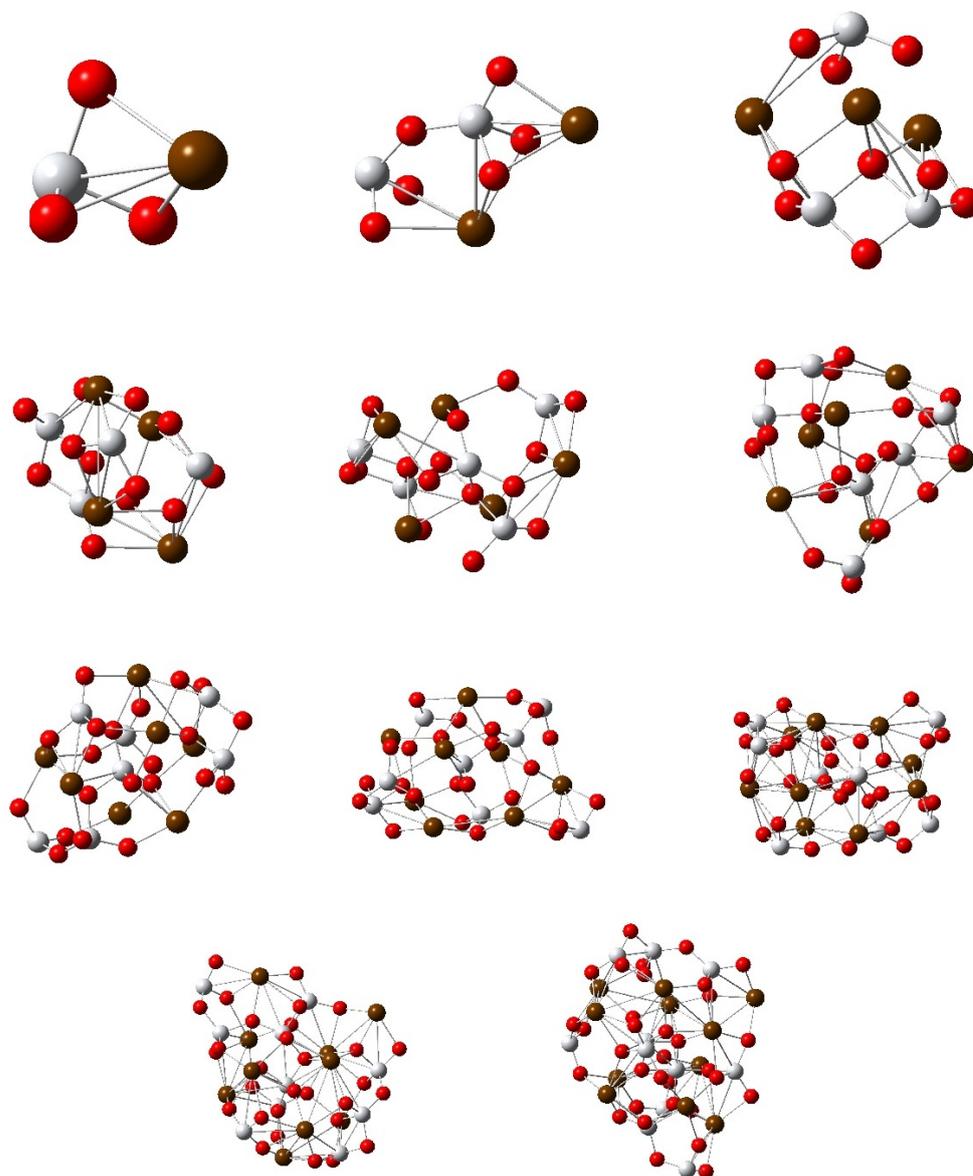


Figura 4.4: Construcciones sucesivas y optimizadas de clusters de Titanato de Bario. De izquierda a derecha, y de arriba abajo, se añadió una molécula del compuesto básico.

Resultados y Discusión

La Tabla 5.1 resume las brechas HOMO-LUMO para cada uno de los cúmulos moleculares, mientras que la Gráfica 5.1 compara estos valores con la brecha directa experimental del BaTiO₃. A partir de esto, puede observarse que desde con 7 moléculas del compuesto se tiene una brecha semejante a la brecha directa de la muestra macroscópica. Así, se tiene una condición necesaria (mas no suficiente) para obtener un cluster fotorrefractivo; tendría que verse si se satisface el efecto electro-óptico, lo que podría lograrse haciendo crecer el cluster, y examinando la función dieléctrica del compuesto resultante. Esto puede ser un tema de estudios subsecuentes, en los que el tiempo y poder de cómputo sean suficientemente grandes. (Cabe resaltar que, para la optimización geométrica del último cluster, se tomó un tiempo aproximado de 3 semanas).

La Figura 5.2 muestra la comparación del cluster final con algunas celdas unitarias del BaTiO₃ en su fase de perovskita. A medida que fue creciendo el cluster, se daban similitudes fuertes entre las optimizaciones geométricas hechas y algunos segmentos del cristal(ver Figura 5.4). Las distancias de enlace obtenidas resultan comparables con aquellas medidas experimentalmente. Y aunque estas distancias de enlace se mantengan equiparables, es a partir del cluster de 5 moléculas que dejan de hacerse claras las mismas simetrías del cristal.

Es posible que tengan que repetirse los cálculos a partir de la quinta molécula, para verificar la aparente desviación de la simetría cúbica.

No. Mol.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ΔE (eV)	1.434	1.347	2.190	2.528	3.897	3.601	3.188	1.940	2.071	2.288	2.339

Tabla 5.1: Tamaño de las brechas HOMO-LUMO como función del número de moléculas en el cúmulo estudiado. La fila 'No. Mol.' indica el número de moléculas constituyentes del cluster en cuestión, mientras que ΔE representa la correspondiente brecha.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

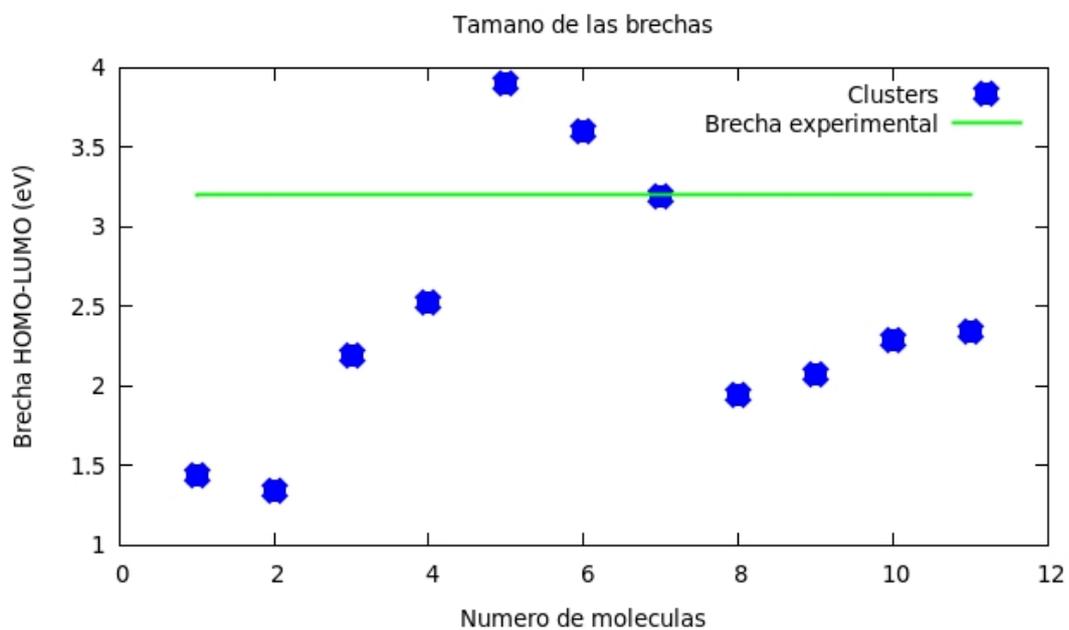


Figura 5.1: Comparación del tamaño de las brechas HOMO-LUMO de la Tabla 5.1 en los diferentes clusters, con el valor experimental de la brecha directa.

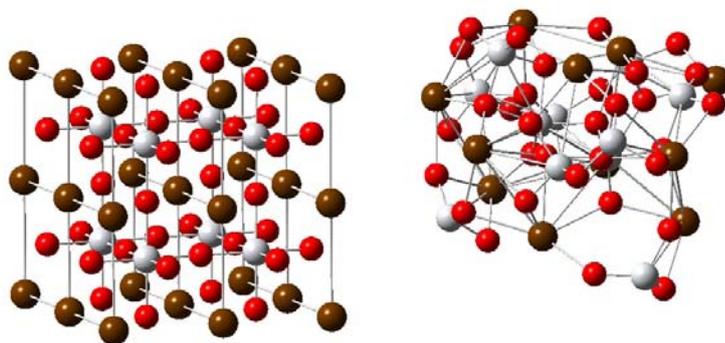


Figura 5.2: Comparación del cluster de 11 moléculas con el cristal en su fase de perovskita.

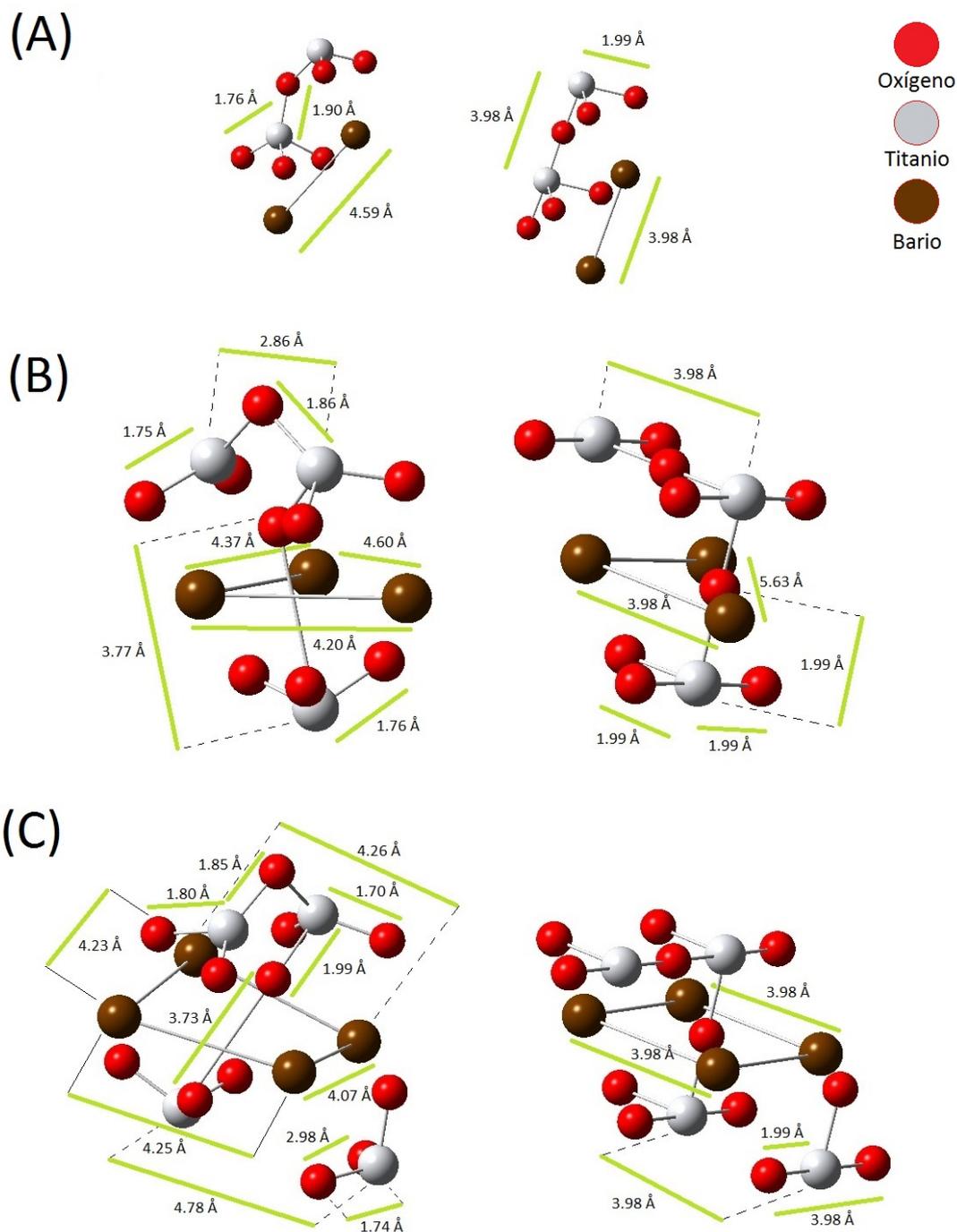


Figura 5.3: Comparación de clusters sucesivos con fragmentos del cristal de BaTiO_3 . En (A) hay 2 moléculas, en (B) hay 3, y en (C) hay 4. Los cúmulos que están a la izquierda son los obtenidos mediante *Gaussian 09* y la metodología del capítulo anterior; a la derecha se encuentran aquellos fragmentos del cristal (Figura 5.2) que más se asemejaban a las moléculas relajadas.

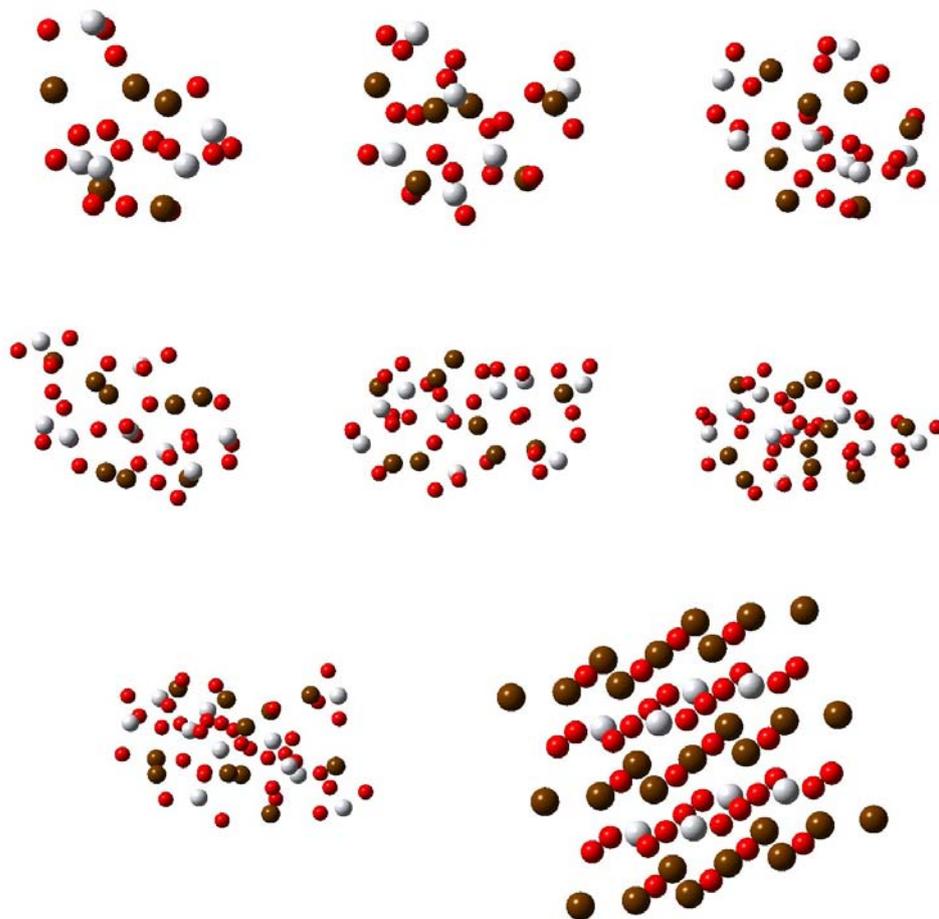


Figura 5.4: De izquierda a derecha y de arriba abajo se muestran los clusters sucesivos, de 5 a 11 moléculas. Comparándose con el último cúmulo (que representa algunas celdas unitarias del cristal de BaTiO_3), no hay sugerencia inmediata de convergencia a la fase cristalina.

Conclusiones

A partir de la Gráfica 5.1 puede decirse que hay brechas HOMO-LUMO comparables a la brecha directa del BaTiO_3 en su fase cristalina, cuando se tienen 6 y 7 moléculas (especialmente 7). Hablando del modelo descrito por la Figura 2.5, no se satisface una dependencia inversamente cuadrática del tamaño de la brecha energética, con el tamaño del cluster, lo que, sumado a la clara desviación de la brecha desde 8 moléculas, así como a la pérdida de simetría geométrica, hace pensar que es necesario verificar el cálculo a partir de la quinta molécula. De este modo, haciendo crecer un poco más el cluster, se podría saber si los valores de las brechas energéticas se estabilizan alrededor de 3.2 eV.

Además, como se ha dicho, tendría que estudiarse la función dieléctrica del material resultante. También puede ser un objeto de estudios subsecuentes el agregar a los clusters una imperfección (ya sea mediante dopaje con hierro, o vacancias de oxígeno), para estudiar cómo cambia el espectro energético de Kohn-Sham, y satisfacer las hipótesis de los modelos de uno y dos centros del efecto fotorrefractivo.

Prueba de los Teoremas de Kohn y Hohenberg

A.1. Primer Teorema KH

Teorema A.1.1. *Para cualquier sistema de partículas que interactúan bajo la influencia de un potencial externo V_{ext} , ése potencial está determinado, salvo una constante, por la densidad de partículas ρ del estado base.*

Demostración. Supóngase que existen dos potenciales, $V_{ext}^{(1)}$ y $V_{ext}^{(2)}$, que difieren por más que una constante y que inducen la misma densidad ρ del estado base. Los dos potenciales inducen, respectivamente, dos hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$ con funciones de onda básicas Ψ^1 y Ψ^2 . (Por hipótesis, estas funciones de onda inducen la misma densidad). Ahora, si se toma $i \neq j$, entonces Ψ^j no es el estado base de $\hat{H}^{(i)}$, por lo que

$$\begin{aligned} E^{(i)} &= \langle \Psi^{(i)} | \hat{H}^{(i)} | \Psi^{(i)} \rangle < \langle \Psi^{(j)} | \hat{H}^{(i)} | \Psi^{(j)} \rangle = \langle \Psi^{(j)} | \hat{H}^{(j)} | \Psi^{(j)} \rangle + \langle \Psi^{(j)} | \hat{H}^{(i)} - \hat{H}^{(j)} | \Psi^{(j)} \rangle \\ &= E^{(j)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(i)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(j)}(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Si se suma la anterior ecuación para los distintos valores de i , se llega a $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$. Esta contradicción demuestra que no puede haber dos potenciales externos distintos que difieran por más de una constante, y que induzcan la misma densidad de estado base. En otras palabras, la densidad determina unívocamente, salvo una constante, el potencial externo.

□

A.2. Segundo Teorema KH

Teorema A.2.1. *Es posible definir un funcional universal para la energía $E = E(\rho)$ en términos de la densidad ρ , válido para cualquier potencial externo V_{ext} . La energía exacta del estado base corresponde al mínimo global de dicho funcional, y la densidad $\rho = \rho_0$ que minimiza a ese funcional es la densidad exacta del estado base.*

Demostración. Puesto que todas las propiedades (tales como la energía cinética, etc.) quedan determinadas una vez que se da la densidad ρ , entonces, en particular, la energía total (según el esquema HK, Hohenberg-Kohn) es representable como:

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{nuc} \quad (\text{A.1})$$

donde

$$F_{HK}[\rho] := T[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

corresponde a la suma de algunos de los observables definidos en 3.4, correspondientes a la interacción electrónica; y el término E_{nuc} se refiere a la parte nuclear de la ecuación 3.3:

$$E_{nuc} = \langle \psi_{nuc} | \hat{H}_{nuc} | \psi_{nuc} \rangle$$

Considérese ahora un sistema con densidad básica $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$, correspondiente a un potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$. Entonces se tiene la igualdad:

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$$

Si ahora se considera una densidad $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ distinta, ésta debe corresponder necesariamente a otra función de onda $\Psi^{(2)}$. Se sigue entonces que la energía $E^{(2)}$ de este estado satisface:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}$$

Así, de conocerse el funcional $F_{HK}[\rho]$, entonces al minimizar $E_{HK} = E_{HK}[\rho]$ variando la densidad ρ , se obtendrá la densidad del estado base, así como la energía básica correspondiente. □

Descripción del Funcional y Base Utilizados en la Construcción del Cluster de BaTiO₃

B.1. Base LANL2DZ

Para átomos de núcleos grandes, los electrones cerca del núcleo son tratados de una manera aproximada, vía los *Potenciales Nucleares Efectivos* (ECPs, *Effective Core Potentials*, por sus siglas en inglés), o Pseudopotenciales. Este tratamiento incluye algunos efectos relativistas, importantes en estos átomos. El conjunto base LANL2DZ (*Los Alamos National Laboratory*) es el mejor conocido, y uno de los que ha dado mejores resultados con respecto a los experimentos.

Esta base está disponible para una variedad de elementos, junto con una base apropiada para los electrones de valencia en cuestión. La *DZ* significa *Double Zeta*, y hace referencia a la calidad y combinación total de ECPs.

El uso de ECPs más conjuntos base de valencia lleva a optimizaciones geométricas con resultados similares a los dados por métodos Ab-Inicio que utilizan aproximaciones a las funciones de onda reales de la ecuación de Schrödinger (3).

B.2. Funcional B3LYP

Hay muchos *funcionales híbridos* que definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de los funcionales de Hartree-Fock, LDA y GGA. El más conocido de estos funcionales es el B3LYP (*Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr*), cuya expresión es:

B. DESCRIPCIÓN DEL FUNCIONAL Y BASE UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCIÓN DEL CLUSTER DE BATIO₃

$$E_{ic}^{\text{B3LYP}} = E_i^{\text{LDA}} + a_0(E_i^{\text{HF}} - E_i^{\text{LDA}}) + a_i(E_i^{\text{GGA}} - E_i^{\text{LDA}}) + E_c^{\text{LDA}} + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}})$$

donde $a_0 = 0.20$, $a_i = 0.72$, $a_c = 0.81$; E_i^{GGA} , E_c^{GGA} son aproximaciones de gradiente generalizado; y E_c^{LDA} es una aproximación del funcional de correlación en la aproximación de densidad local.

Los parámetros a_0 , a_i , a_c no son un ajuste experimental, sino una optimización teórica que toma en cuenta energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energías atómicas totales. (2)

Bibliografía

- [1] Datos sobre el Software Gaussian. http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_%28software%29. Visto el 12-Nov-2014. 26
- [2] Descripción de algunos funcionales híbridos dentro de la DFT. http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_functional. Visto el 4-Dic-2014. 40
- [3] Tablas y comparaciones que muestran el desempeño de LANL2DZ. <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/los-alamos-national-laboratory-lanl-ecps.html>. Visto el 2-Dic-2014. 39
- [4] Engel, E.; Dreizler, R. M. (2011). *Density Functional Theory. An Advanced Course*. Springer. 1, 19
- [5] Feng, H.; Liu, F. (1998). Electronic structure of barium titanate. An abinitio DFT study. *Arxiv*, 1:123–125. 7
- [6] Foresman, J. B.; Frisch, A. (1996). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc. 20, 24, 25
- [Frisch et al.] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009. 26

BIBLIOGRAFÍA

- [8] Günter, P.; Huignard, J. P. (2006). *Photorefractive Materials and Their Applications I. Basic Effects*. Springer. 4
- [9] Günter, P.; Huignard, J. P. (2007). *Photorefractive Materials and Their Applications II. Materials*. Springer. 6
- [10] Johnston, R. L. (2002). *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor-Francis. 1, 23
- [11] Martin, R. M. (2004). *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge. 13
- [12] Papadopoulos, M. G.; Leszczynski, J. (2008). *Non-Linear Optical Properties of Matter. From Molecules to Condensed Phases*. Springer. 3
- [13] Parr, R. G.; Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. 17
- [14] Piskunov, S.; Heifets, E. et al. (2004). Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites. An ab initio HF/DFT study. *Computational Material Science*, 29:165–178. XIII, 7
- [15] Ramachandran, K. I.; Deepa, G. (2008). *Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications*. Springer. 12, 25
- [16] Sholl, J. A.; Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory. A practical Introduction*. Wiley. 15, 16, 21, 22
- [17] Staroverov, V. N. (2012). *Density-functional approximations for exchange and correlation*. John Wiley and Sons. 17, 19
- [18] Suzuki, K.; Kijima, K. (2005). Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by RF-plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44:2081–2082. 9
- [19] Yu, F.; Yin, S. (2000). *Photorefractive Optics. Materials, Properties and Applications*. Academic Press. 5