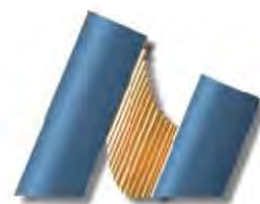




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
NANOESTRUCTURAS

SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE LA
FUNCIONALIZACIÓN DE SILICENO Y SILICANO
CON BENZALDEHÍDO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

RUBÍ ZARMIENTO GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS

DR. NOBORU TAKEUCHI TAN
DR. JONATHAN GUERRERO SÁNCHEZ

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA JUNIO 2018



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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Rubí Zarmiento García

Resumen

Ante el continuo avance de los dispositivos electrónicos y la disminución en el tamaño de sus componentes, los nanomateriales han sido propuestos como la siguiente generación de materiales. Una propuesta es funcionalizarlos con moléculas orgánicas para aplicaciones en el área de la electrónica o como sensores moleculares. En este sentido, es importante estudiar los procesos de adsorción de moléculas orgánicas en estos nanomateriales como primer paso hacia la construcción de dispositivos de nueva generación.

Teniendo en cuenta esto, en la presente tesis se estudió la funcionalización de siliceno y silicano con benzaldehído por medio de simulaciones computacionales basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Se determinó cual era el sitio de adsorción preferencial en siliceno. La viabilidad de una reacción autopropagante en silicano, la cual es iniciada por un enlace suelto, se determinó a través de la descripción del camino de mínima energía usando la Teoría de Bandas Elásticas Apretadas (NEB, por sus siglas en inglés). Los resultados demostraron que la funcionalización de silicano con benzaldehído es viable, con una barrera de energía de 0.81 eV.

Durante el proceso de adsorción del benzaldehído en silicano y siliceno hay cambios estructurales debidos a la formación y rompimiento de enlaces. Se estudió la variación de la longitud de los enlaces entre átomos implicados en la reacción, el cambio en la densidad de estados, los sitios donde aparecen nuevos estados debido a la presencia de radicales libres o vacancias. Además, se analizó la densidad total de espín para conocer como era la distribución de la carga remanente y confirmar que la reacción propuesta para el silicano era autopropagante.

Para Isabel, Inés y Tania.

Agradecimientos

Quiero agradecer a las personas que me apoyaron durante mi formación académica, a mis profesores y compañeros de la IV generación de la Licenciatura en Nanotecnología. A la UNAM por darme acceso a educación gratuita y de calidad desde la preparatoria.

Agradezco a la DGAPA-UNAM proyecto IN100516, por apoyo financiero parcial. Los cálculos fueron realizados en los clusters Kumiai del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) y en el Centro de Supercómputo de la DGCTIC-UNAM, proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-051.

Al Dr. Noboru Takeuchi por la oportunidad de realizar la presente tesis y al Dr. Jonathan Guerrero por su ayuda y comentarios durante todo el proceso. Al Lic. Emiliano Ventura y Dr. Noé Fernández que me brindaron su apoyo, resolvieron mis dudas y hicieron que el ambiente de trabajo entre amigos fuera muy bueno. A la Dra. Guadalupe Moreno, el Dr. Eduardo Murillo y al M. en C. Aldo Rodríguez por los comentarios puntuales. Al Dr. Armando Reyes, por introducirme al mundo de las simulaciones y darme la primera oportunidad de hacer investigación.

A mi mamá Isabel y mi hermana Inés por sus consejos y apoyo fundamental, por ser mi inspiración y modelo a seguir siempre. A Tania, compañera de infancia que tengo siempre en mis pensamientos. A mis tíos, primos y a mi abuelita por los consejos.

A mis amigos que alegraron mis días en Ensenada: Adriana, la mejor compañera y amiga; Alicia, la más divertida; Bryan el multidisciplinario; Brenda, la persona más amable del mundo; Eréndira, la que siempre te escucha; Emiliano, el que siempre quiere salir; Keila, la que siempre nos cuida; Mariela, la mejor escuchando y cantando; Misael, las pláticas más profundas; Óscar, las pláticas más profundas, raras y divertidas; Nydia por el apoyo incondicional y las pláticas profundas.

A mis personas especiales: Ana, por las pláticas, risas y aventuras interminables; Aileen, por ser la mejor amiga, consejera y el ser humano más adorable; Diana, por ser mi apoyo durante los últimos 8 años y ser una hermana para mí, que me

inspira a siempre ser mejor persona. A Jesús, mejor amigo, parte esencial de mi vida desde hace 10 años, inspiración para superarme como persona y estar siempre para escucharme y acompañarme. A Alexis, por ser mi amigo desde la secundaria e influenciar la manera que tengo de ver el mundo. A Mildred, por el apoyo incondicional, los consejos, las risas, las aventuras, los viajes, la música, las pinturas, por todos los momentos compartidos y ser una persona tan especial para mí.

.

Índice general

Resumen	II
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Índice general	VII
Índice de figuras	IX
1. Los nanomateriales en la microelectrónica	1
1.1. La revolución de la microelectrónica	1
1.1.1. La Ley de Moore y sus limitaciones.	1
1.2. Nanomateriales bidimensionales	2
1.2.1. Grafeno	3
1.2.2. Siliceno	3
1.2.3. Siliceno hidrogenado: Silicano	4
1.3. Funcionalización de nanomateriales bidimensionales con moléculas orgánicas	5
1.3.1. Benzaldehído	6
1.4. Antecedentes	7
1.5. Hipótesis	8
1.6. Objetivo general	8

1.7. Objetivos específicos	8
2. Marco teórico	9
2.1. Simulaciones con mecánica cuántica	9
2.2. Fundamentos de mecánica cuántica	9
2.2.1. La Ecuación de Schrödinger	10
2.2.2. Sistemas de muchos cuerpos.	10
2.3. La teoría del funcional de la densidad	12
2.3.1. El primer teorema de Hohenberg-Kohn: La prueba de existencia	13
2.3.2. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn: El principio varia-	
cional.	14
2.3.3. La aproximación de Kohn-Sham	15
2.3.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham	16
2.3.5. Teoría del funcional de espín polarizado	18
2.3.6. Aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación	18
2.3.7. Aproximación de densidad local	19
2.3.8. Aproximación del gradiente generalizado	19
2.3.9. Ondas planas y el espacio recíproco	20
2.3.10. Pseudopotenciales	20
2.3.11. Interacciones de tipo van der Waals	20
2.4. Camino de mínima energía	21
2.4.1. Teoría de bandas elásticas apretadas	21
3. Funcionalización de siliceno con benzaldehído	23
3.1. Detalles computacionales	23
3.2. Adsorción de benzaldehído sobre siliceno	24
3.2.1. Análisis estructural y energético	25
3.2.2. Análisis de la densidad total de espín	27

3.2.3. Análisis de la densidad de estados	27
3.3. Conclusión	29
4. Funcionalización de silicano con benzaldehído	30
4.1. Detalles computacionales	30
4.2. Adsorción de benzaldehído sobre silicano	31
4.2.1. Análisis estructural	32
4.2.2. Camino de mínima energía	33
4.2.3. Análisis de la densidad de espín total	34
4.2.4. Análisis de la densidad de estados	35
4.3. Conclusión	36
5. Conclusiones generales	37
Bibliografía	37

Índice de figuras

1.1. Gráfica donde se muestra la tendencia descrita por la Ley de Moore, en donde, aproximadamente cada dos años se duplica el número de transistores dentro de los circuitos integrados. Figura adaptada de [7]	2
1.2. Estructura cristalina del (a) grafito y (b) grafeno. El grafito puede ser descrito como un material compuesto por capas de grafeno unidas por enlaces del tipo van der Waals. Figura adaptada de [15]	3
1.3. (a) Estructura cristalina del siliceno y (b) vista transversal. El siliceno es análogo al grafeno pero no es completamente plano, es un material bidimensional a base de silicio.	4
1.4. (a) Estructura cristalina del silicano y (b) vista transversal. El silicano es la forma hidrogenada del siliceno, es un material semiconductor y es análogo al grafano.	5
1.5. Molécula de benzaldehído, compuesta por un grupo aldehído y un grupo aromático.	6
2.1. Forma molecular tridimensional representada por una superficie de densidad electrónica constante (0.002 u.a.) [50]	13
2.2. Superficie de energía bidimensional con dos mínimos locales separados por un estado de transición, que es el punto de intersección de las dos curvas oscuras. Las curvas discontinuas indican contornos con energías diferentes a la energía del estado de transición. El camino de mínima energía se indica con la línea que une los puntos enumerados, que son las imágenes utilizadas en el cálculo de NEB.	22
2.3. Ejemplo de la subestimación de valor del la energía del estado de transición al usar pocas imágenes, el camino de mínima energía no es exacto.	22

3.1. Sitios preferenciales de adsorción en el siliceno: cresta, valle, puente y hueco.	24
3.2. Adsorción del benzaldehído en sitios de alta simetría del siliceno.	25
3.3. Estructura del sistema siliceno-benzaldehído.	26
3.4. Isosuperficies de la densidad de espín total para el estado final del proceso de adsorción de benzaldehído en el sitio cresta.	27
3.5. Densidad de estados total del benzaldehído, siliceno y el estado final cuando ha ocurrido el proceso de adsorción.	28
4.1. Reacción propuesta entre benzaldehído y silicano.	31
4.2. Imagen simplificada del Estado Final de la adsorción de benzaldehído en silicano donde se muestran átomos de interés para el análisis de los cambios estructurales durante la reacción.	32
4.3. Energía de reacción a través del camino de mínima energía para la adsorción de benzaldehído en silicano.	33
4.4. Isosuperficies de la densidad de espín total para los estados inicial, intermedio y final del proceso de adsorción de benzaldehído en silicano.	34
4.5. Densidad de estados total del benzaldehído, los estados inicial, intermedio y final para la adsorción de benzaldehído en silicano. Para los estados intermedio y final se muestran las densidades de estados proyectadas para el radical de carbono y el silicio con la vacancia de hidrógeno, respectivamente.	35

Capítulo 1

Los nanomateriales en la microelectrónica

1.1. La revolución de la microelectrónica

Los principales avances tecnológicos se deben en gran parte al descubrimiento de nuevos materiales que han sido responsables de grandes transformaciones en la civilización humana. En la actualidad, las innovaciones en materiales son la clave para abordar algunos de los desafíos sociales más importantes, como el cambio climático global y el suministro de energía en el futuro.

El gran impulso al sector tecnológico actual comenzó en la década de los 50's, con la revolución de la microelectrónica [1,2]. Gracias a esto, contamos con una gran diversidad de aparatos electrónicos como lo son las computadoras, los celulares y los electrodomésticos [3]. La rapidez con que la industria microelectrónica ha avanzado no tiene precedentes y se estima que para el año 2020 su mercado mundial sea de 2.9 mil millones de dólares [4].

1.1.1. La Ley de Moore y sus limitaciones.

Los circuitos integrados, los cuales son los componentes principales de los dispositivos electrónicos, están formados por transistores, diodos y resistencias. Estos se han fabricado e interconectado eléctricamente en una pequeña pastilla plana (o chip) de material semiconductor. Los semiconductores son una clase de materiales con propiedades eléctricas que se encuentran entre los aislantes y los conductores. El más utilizado es el silicio, debido a su combinación de propiedades y bajo costo.

Los transistores fueron inventados en 1947 por John Bardeen y Walter Brattain y están directamente relacionados con el poder de cómputo [5]. Mientras más transistores contenga un circuito integrado, mayor será la funcionalidad de los dispositivos electrónicos.

En 1965, el cofundador de Intel, Gordon Moore predijo que el número de transistores dentro de los circuitos integrados se duplicaría aproximadamente cada dos años y como consecuencia, gradualmente habría una reducción en su tamaño. Esta declaración posteriormente fue conocida como la “*Ley de Moore*”, y ha sido usada en la industria de la microelectrónica para guiar las inversiones, establecer la planeación a largo plazo y los objetivos de investigación y desarrollo en esta área [6]. El aumento en el número de transistores a través del tiempo descrito por la Ley de Moore se muestra en la Figura 1.1.

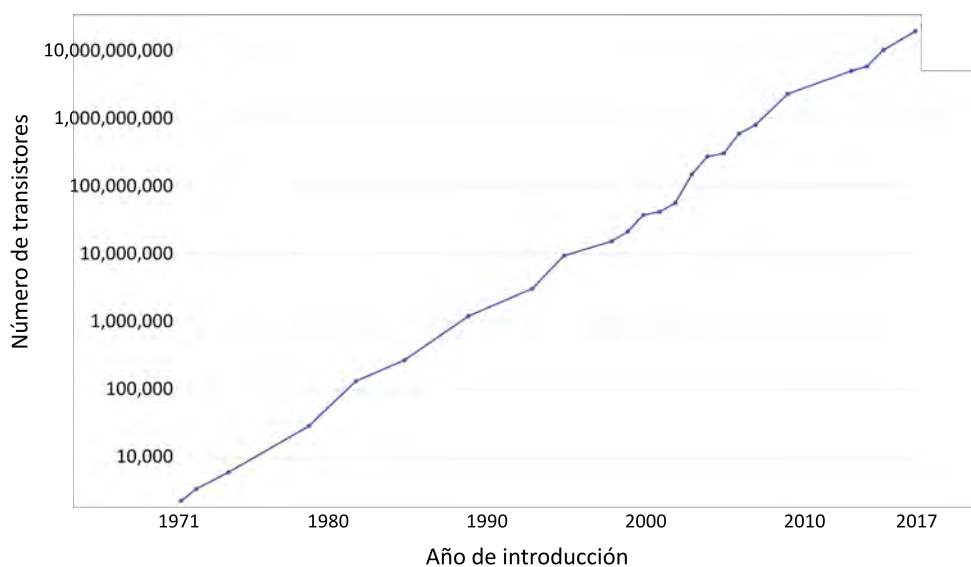


Figura 1.1: Gráfica donde se muestra la tendencia descrita por la Ley de Moore, en donde, aproximadamente cada dos años se duplica el número de transistores dentro de los circuitos integrados. Figura adaptada de [7]

La Ley de Moore se ha cumplido fielmente a lo largo de los años y actualmente el tamaño de los transistores se encuentra en la escala de los nanómetros ($1\text{nm} = 0.000000001\text{ m}$) [8]. Por esta razón, los nanomateriales han sido propuestos como la base de la siguiente generación de dispositivos electrónicos [3].

1.2. Nanomateriales bidimensionales

Los nanomateriales bidimensionales son aquellos que tienen una de sus dimensiones a escala nanométrica [9]. Anteriormente, se pensaba que eran termodinámicamente inestables [10–12]. Fue hasta 2004 que su estudio se convirtió en un fo-

co renovado de investigación gracias al descubrimiento del grafeno. La obtención por primera vez de este material y la demostración de sus propiedades, hicieron que Andre Geim y Konstantin Novoselov recibieran el Premio Nobel de Física en 2010 [13]. [13].

1.2.1. Grafeno

El grafeno puede obtenerse a partir del grafito, un material común del que están fabricadas las puntas de los lápices. El grafito tiene una estructura compuesta de capas de átomos de carbono unidos hexagonalmente separadas por enlaces débiles del tipo van der Waals, haciendo fácil que se deslicen entre sí y puedan separarse. El grafeno es una sola de estas capas, como se muestra en la Figura 1.2 [14].

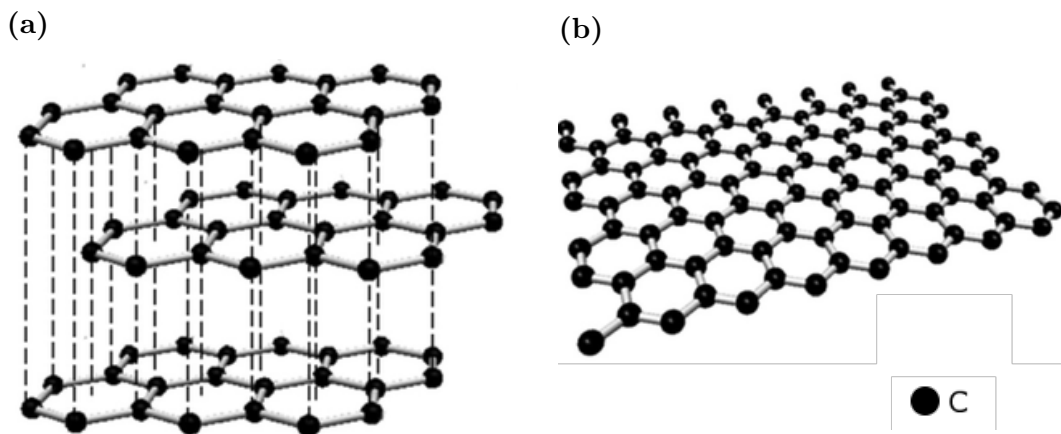


Figura 1.2: Estructura cristalina del (a) grafito y (b) grafeno. El grafito puede ser descrito como un material compuesto por capas de grafeno unidas por enlaces del tipo van der Waals. Figura adaptada de [15]

Los átomos de carbono en el grafeno están unidos por enlaces sp^2 que son extremadamente fuertes, pero lo suficientemente flexibles para permitir que se doble. Es transparente, químicamente inerte, y además, es el material más duro, con la mejor conductividad térmica y eléctrica que se conozca [14]. Esta última propiedad se debe a que los electrones dentro del material se comportan como si no tuvieran masa (llamados electrones de Dirac), mientras que los electrones en los semiconductores como el silicio, se comportan como electrones con masa [13].

1.2.2. Siliceno

Después de la obtención del grafeno, creció el interés por estudiar otros sistemas bidimensionales que también tuvieran átomos del grupo IV de la tabla periódica,

como el silicio, el germanio y el estaño [13, 16–18].

El siliceno, análogo del grafeno, está compuesto por átomos de silicio dispuestos en una red hexagonal, como se muestra en la Figura 1.3. Una ventaja natural de siliceno sobre el grafeno es que tiene una mejor compatibilidad e integración más fácil a la industria de la microelectrónica basada en silicio.

Una de las diferencias estructurales entre el grafeno y el siliceno es que este último no es completamente plano. La “corrugación” da como resultado una hibridación mixta sp^2 - sp^3 que hace que este material sea altamente reactivo [19].

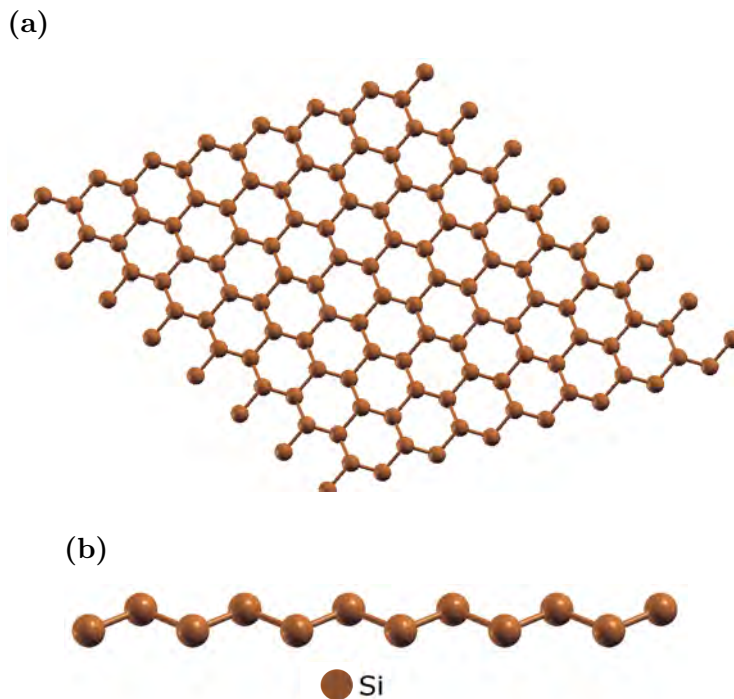


Figura 1.3: (a) Estructura cristalina del siliceno y (b) vista transversal. El siliceno es análogo al grafeno pero no es completamente plano, es un material bidimensional a base de silicio.

El siliceno ha sido ampliamente estudiado teóricamente, probando que tiene propiedades muy similares al grafeno [20–24]. Muy recientemente se ha comprobado la formación de siliceno en varios sustratos metálicos, como Ag(111) [25–27], ZrB₂(0001) [28] e Ir(111) [29].

1.2.3. Siliceno hidrogenado: Silicano

Aunque el grafeno y el siliceno tienen propiedades extraordinarias, por sí solos, su aplicación en dispositivos lógicos como los transistores es limitada, debido a que

se necesita controlar el flujo de corriente eléctrica que pasa a través del material para generar estados de “encendido” y “apagado”. El grafeno y el siliceno siempre dejan pasar corriente y se encuentran en estado de “encendido”, al contrario de los semiconductores [30]. La hidrogenación es un método prometedor para modificar las propiedades de estos materiales.

El siliceno hidrogenado se llama *silicano*, tiene una estructura similar al siliceno pero con átomos de hidrógeno alternando de dirección en el plano, como se muestra en la Figura 1.4 [31].

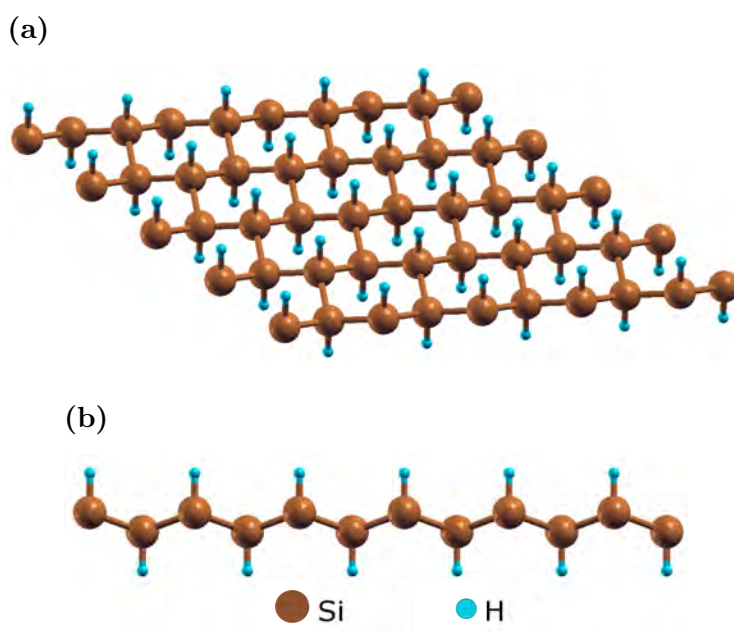


Figura 1.4: (a) Estructura cristalina del silicano y (b) vista transversal. El silicano es la forma hidrogenada del siliceno, es un material semiconductor y es análogo al grafano.

Se han realizado estudios teóricos donde se demuestra que el silicano es un material semiconductor con un ancho de banda de 3 eV [32], y además, puede presentar interesantes propiedades ferromagnéticas [33] y optoelectrónicas [34].

1.3. Funcionalización de nanomateriales bidimensionales con moléculas orgánicas

Las moléculas orgánicas a base de carbono comprenden más del 95% de todos los compuestos químicos conocidos [35]. Los compuestos orgánicos ofrecen una gran flexibilidad en el diseño de materiales y sus propiedades pueden ser explotadas para proporcionar nuevas propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas, así como en la

actividad química y biológica [36].

Un área que se ha investigado extensamente en los últimos años, es la funcionalización de la superficie de materiales semiconductores con moléculas orgánicas. La motivación proviene del deseo de inducir alguna propiedad del material orgánico al dispositivo semiconductor [3]. Algunas de las aplicaciones esperadas incluyen sensores químicos y biológicos, electrónica molecular, dispositivos micro-electromecánicos (MEMS), deposición selectiva de área y pasivación de dispositivos electrónicos [8].

Con esta motivación, en este trabajo se busca estudiar la funcionalización orgánica del siliceno y el siliceno con benzaldehído.

1.3.1. Benzaldehído

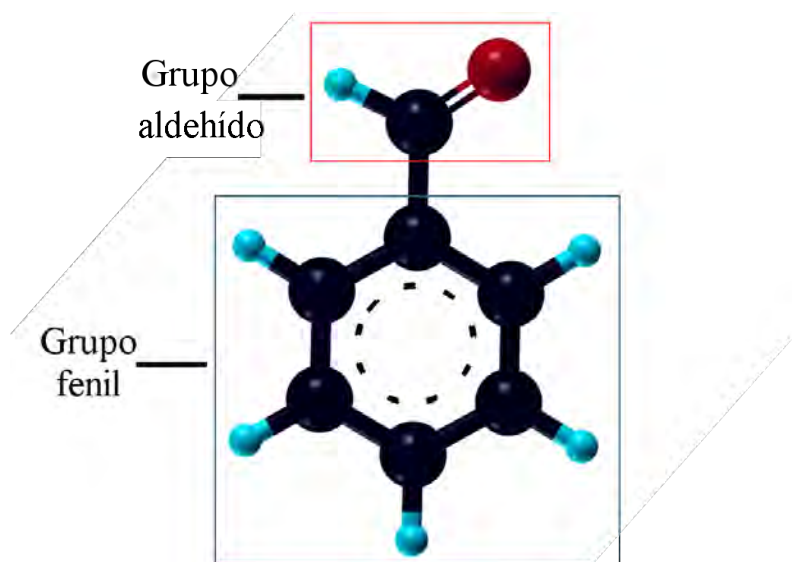


Figura 1.5: Molécula de benzaldehído, compuesta por un grupo aldehído y un grupo aromático.

El benzaldehído (C_7H_6O) es el aldehído aromático más simple e industrialmente más importante, su estructura se muestra en la Figura 1.5. Es un material de partida importante para la fabricación de colorantes y saborizantes. Es el compuesto responsable del olor a aceite de almendras amargas naturales y se incorpora directamente en perfumes, jabones, alimentos, bebidas y otros productos.

El comportamiento químico del benzaldehído corresponde en gran medida a los aldehídos alifáticos, pero la reactividad del grupo aldehído es menor porque los electrones p de este grupo están incluidos en el sistema de resonancia del anillo aromático [37].

1.4. Antecedentes

El grupo de Takeuchi ha estudiado la funcionalización de materiales bidimensionales con moléculas orgánicas por métodos computacionales, usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Se ha investigado la funcionalización de materiales con átomos del grupo IV de la tabla periódica, como el grafano, el silicano y el germanano con moléculas como el acetileno, etileno, estireno [38–42], propanaldehído [43] y formaldehído [43, 44]. Los resultados han mostrado que el grafano no es un buen sustrato para estas moléculas, con excepción del propanaldehído en el que aún no se han realizado estudios. Por otro lado, el silicano y el germanano han mostrado resultados positivos para la adsorción de dichas moléculas, con excepción del estireno en el germanano.

Una forma de crear una capa de material orgánico sobre el silicano es con una reacción autopropagante. El primer paso es generar una vacancia de hidrógeno que permitirá la adsorción de la primera molécula. Esto se puede lograr experimentalmente con gran precisión mediante el uso microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés) o con luz ultravioleta [3].

1.5. Hipótesis

Mediante cálculos por primeros principios, se establecerá la viabilidad de la adsorción de benzaldehído en siliceno y en silicano.

1.6. Objetivo general

Determinar la viabilidad de la funcionalización de siliceno y silicano con benzaldehído analizando la energía de adsorción y la trayectoria de reacción usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y la Teoría de Bandas Elásticas apretadas (NEB, por sus siglas en inglés), respectivamente.

1.7. Objetivos específicos

1. Realizar cálculos de energía total para determinar la energía de adsorción del benzaldehído en siliceno y silicano.
2. Determinar las propiedades estructurales y electrónicas de los principales estados de las reacciones.
3. Determinar el sitio de adsorción del benzaldehído en el siliceno.
4. Obtener la trayectoria de mínima energía para la reacción entre silicano y benzaldehído.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Simulaciones con mecánica cuántica

Para el estudio de la adsorción de benzaldehído sobre siliceno y siliceno es necesario realizar simulaciones basadas en mecánica cuántica. El software que se utilizó para la obtención de los resultados mostrados en esta tesis se basa en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Esta permite estudiar reacciones químicas donde existen procesos de formación y rompimiento de enlaces, representando de manera explícita a los electrones [45].

La Teoría del Funcional de la Densidad es un método ampliamente usado y de gran impacto en la investigación científica. En 2014, 12 de los 100 artículos más citados en la historia fueron en esta área, incluyendo 2 en el top 10. La DFT permite estudiar las propiedades electrónicas de manera sencilla, por ejemplo, si se quisiera estudiar un cristal de silicio considerando cómo cada electrón/núcleo interactúa con otro núcleo y electrón se necesitaría analizar 10^{21} Tbytes de datos, muy lejos de la capacidad de las computadoras actuales. La DFT reduce la cantidad de datos requeridos para este sistema a unos cuantos kilobytes, la forma para realizar esta simplificación se explicará en la siguiente sección [46].

2.2. Fundamentos de mecánica cuántica

La diferencia fundamental entre la mecánica clásica y la mecánica cuántica radica en lo que describen. En mecánica clásica, el comportamiento de una partícula está determinado por su posición inicial, momento y las fuerzas que actúan sobre ella. En los fenómenos macroscópicos cotidianos, estas cantidades pueden ser deter-

minadas con la suficiente exactitud que se concuerda con lo que observamos.

En la mecánica cuántica, el principio de incertidumbre establece que mientras más sabemos sobre la posición de una partícula, menos sabemos sobre su momento y viceversa. Este comportamiento es significativo a nivel atómico y la certeza con la que podemos conocer estas dos cantidades al mismo tiempo desaparece.

Es el ente matemático fundamental en la mecánica cuántica es la función de onda (Ψ). No tiene interpretación física, pero su valor absoluto elevado al cuadrado $|\Psi|^2$ evaluado a una posición x y tiempo t determinado es la probabilidad de encontrar al objeto en estudio en cierta posición [47].

2.2.1. La Ecuación de Schrödinger

La función de onda Ψ puede ser obtenida a partir de la ecuación de Schrödinger, que en su forma independiente del tiempo en una dimensión esta definida como:

$$\hat{H}\Psi(x) = E_n\Psi(x) \quad (2.1)$$

Donde E_n es un valor de energía permitido (Eigenvalor) y \hat{H} es el operador Hamiltoniano que representa la energía total del sistema. Un operador es una regla que indica qué hacer a una función $f(x)$. Por ejemplo, el operador x nos indica que se debe multiplicar una función por x , mientras que el operador $5\frac{d}{dx}$ nos dice que debemos de diferenciar una función respecto a x y luego multiplicarla por 5. El operador Hamiltoniano para una partícula en una dimensión tiene un término para la energía cinética (\hat{T}) y otro para la energía potencial (\hat{V}):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \quad (2.3)$$

Donde \hat{p} es el operador de momento, m es la masa y \hbar la constante de Planck dividida entre 2π [48].

2.2.2. Sistemas de muchos cuerpos.

Para sistemas de muchos cuerpos, como un sólido compuesto de muchos átomos interactuando entre sí, la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que

describe la interacción entre electrones e iones tiene la siguiente forma:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

donde \hat{H} es el operador de Hamilton, que es más complejo y tiene cinco términos principales: el primero representa la energía cinética de los iones, el segundo la energía cinética de los electrones, el tercero la energía potencial de repulsión entre electrones, el cuarto es la energía potencial de atracción electrostática entre iones y electrones y el quinto es la energía potencial de repulsión electrostática entre iones. El Hamiltoniano para este sistema de muchos cuerpos es el siguiente:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde M_I y m_e son las masas del ión y el electrón, R_I y R_J son las posiciones de dos iones distintos, r_i y r_j son las posiciones de dos electrones distintos, e es la carga del electrón, Z_I y Z_J son las cargas de dos iones distintos [49]. El operador Laplaciano ∇^2 está definido en coordenadas cartesianas como la suma de los operadores diferenciales:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

La ecuación 2.6 para muchos cuerpos puede simplificarse si se toma en cuenta la diferencia entre las masas de los núcleos y los electrones. Incluso el núcleo más liviano pesa aproximadamente 1800 veces más que un electrón, y para un núcleo típico como el carbono, la relación de masa supera los 20000. Por lo tanto, los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones y se les puede considerar fijos. Esta es la famosa aproximación de *Born-Oppenheimer*.

Si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, su energía cinética es cero y la energía potencial debida a la repulsión núcleo-núcleo es una constante. Por lo tanto, el Hamiltoniano completo, ecuación 2.6, se reduce al llamado Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.8)$$

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (2.9)$$

La energía total del sistema E_{tot} es entonces la suma de la contribución electrónica

E_{elec} y el término de repulsión nuclear constante E_{nuc} :

$$E_{nuc} = \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{2|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.10)$$

$$E_{tot} = E_{nuc} + E_{elec} \quad (2.11)$$

Aún con estas simplificaciones, encontrar $\Psi(\mathbf{r}_i)$ es extremadamente difícil, debido a la naturaleza de los electrones. Si dos electrones del mismo espín intercambian posiciones, Ψ debe cambiar de signo, esto es conocido como la propiedad de *intercambio*, y es la manifestación del principio de exclusión de Pauli. Además, cada electrón es afectado por el movimiento otro electrón del sistema, esto es conocido como la propiedad de *correlación*.

A pesar de la complejidad del problema de muchos cuerpos, es posible construir un modelo simple en donde se describe al sistema como una colección de iones clásicos y partículas individuales que reproducen el comportamiento de los electrones. Esto se puede lograr al usar como variable la densidad en vez de la función de onda, como se explicará en las siguientes secciones.

2.3. La teoría del funcional de la densidad

La función de onda es una cantidad complicada que depende de cuatro variables por electrón, tres espaciales y una correspondiente al espín. Los sistemas de interés en química, biología y ciencia de materiales contienen muchos átomos y electrones, por lo cual, al estudiarlos con ecuaciones basadas en la función de onda rápidamente se vuelven problemas muy complicados. Es por eso que la densidad electrónica es una buena opción para resolver la ecuación de Schrödinger, ya que sólo depende de tres variables espaciales.

El concepto de densidad electrónica nos dice que tan probable es encontrar a un electrón con espín arbitrario en un elemento de volumen particular. Como ejemplo, en la Figura 2.1 se muestra la densidad electrónica para la molécula de agua en un valor específico. Los primeros intentos para usar la densidad electrónica en vez de la función de onda datan desde los inicios de la mecánica cuántica. En 1927, Thomas y Fermi hicieron un modelo usando la densidad electrónica como variable fundamental. Sin embargo, este modelo sólo tiene importancia histórica ya que, entre los resultados más devastadores, estaba la prueba rigurosa de que ningún sistema molecular es estable con respecto a sus fragmentos, es decir, que los enlaces químicos no pueden existir.

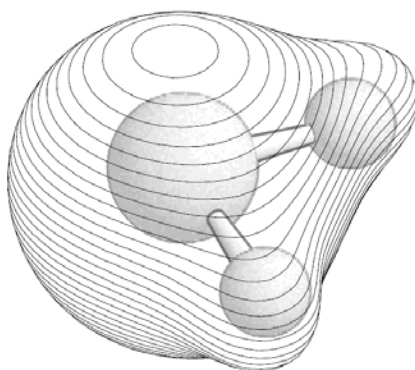


Figura 2.1: Forma molecular tridimensional representada por una superficie de densidad electrónica constante (0.002 u.a.) [50]

Fue hasta 1964 que la Teoría del Funcional de la Densidad, como la conocemos hoy, nació con un artículo publicado por Hohenberg y Kohn en *Physical Review*, casi 40 años después del modelo de Thomas-Fermi. Los teoremas probados en esta publicación y una sucesiva, representan la base de la DFT. Walter Kohn ganó en 1998 el premio Nobel en química por sus aportaciones en el desarrollo de esta teoría.

2.3.1. El primer teorema de Hohenberg-Kohn: La prueba de existencia

Antes de comenzar la discusión sobre la DFT, es necesario introducir el concepto de *funcional*, el cual es una función cuyo argumento es en sí mismo otra función. Para distinguir una función de un funcional por escrito, generalmente se emplean corchetes para el argumento. Por lo tanto, $f(x)$ es una función de la variable x , mientras que $F[f]$ es una función de la función f .

El primer teorema de Hohenberg-Kohn establece que conociendo la densidad del estado fundamental podemos obtener el potencial externo y que no puede haber dos potenciales externos que describan a la misma densidad electrónica. Citando el artículo de Hohenberg y Kohn: “*el potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ es un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ y debido a que V_{ext} determina completamente el operador hamiltoniano, \hat{H} , la energía del estado base del sistema polielectrónico es también un funcional único de $\rho(\mathbf{r})$* ”.

La densidad electrónica del estado base (ρ_0) nos permite determinar las propiedades del sistema que estamos estudiando al conocer el número de electrones, la carga de valencia de los iones y sus posiciones. Con esto se puede definir el Hamiltoniano del sistema, la función de onda del estado base y la energía del estado base,

que se resume de la siguiente manera:

$$\rho_0 \Rightarrow N, Z_A, R_A \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (2.12)$$

La energía del estado base es un funcional de la densidad del estado base y se puede expresar como:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] \quad (2.13)$$

Es conveniente en este punto separar la expresión de la energía del estado base en las partes que dependen del sistema y las que no. En este caso, la energía potencial de atracción entre núcleo-electrón (E_{ne}) es dependiente del sistema, mientras que las contribuciones restantes son universales, en el sentido en el que no dependen de N, Z_A, R_A , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E_0[\rho] = \underbrace{\int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r}}_{\text{dependiente del sistema}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universalmente válido}} \quad (2.14)$$

Los términos universalmente válidos de la ecuación anterior conforman el funcional de Hohenberg-Kohn (F_{HK}), por lo cual la ecuación 2.14 se puede escribir como:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.15)$$

Si conocemos el funcional $F_{HK}[\rho]$ podemos establecer la solución exacta a la ecuación de Schrödinger y ya que un funcional completamente independiente del sistema, aplica de manera igual para los átomos de hidrógeno que para moléculas muy grandes, como el ADN. $F_{HK}[\rho]$ contiene el funcional para la energía cinética $T[\rho]$ y para la interacción entre electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$. Desafortunadamente, la forma explícita de estos funcionales no es conocida aún. Encontrar expresiones para estos funcionales representa uno de los mayores desafíos en la Teoría del Funcional de la Densidad.

2.3.2. El segundo teorema de Hohenberg-Kohn: El principio variacional.

Hasta este punto, se ha establecido que la densidad del estado base (ρ_0) es un principio con el que se pueden obtener todas las propiedades de interés del sistema. Para asegurar que la densidad que obtenemos es realmente la del estado base podemos usar el *principio variacional*, que fue primero formulado con base en la función de onda Ψ , pero puede ser extendido a la densidad electrónica ρ . El princi-

pio variacional es un método para aproximar el estado base Ψ_0 , es decir, el estado que entrega la menor energía del sistema E_0 . El valor esperado de una observable es representado por el operador apropiado \hat{O} usando una función de onda Ψ_{prueba} dada por:

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \Psi_{prueba}^* \hat{O} \Psi_{prueba} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \equiv \langle \Psi_{prueba} | \hat{O} | \Psi_{prueba} \rangle \quad (2.16)$$

En la ecuación anterior se usa la notación de brackets de Dirac, conveniente para representar integrales. El principio variacional establece que la energía calculada con la ecuación 2.16 va a ser mayor o igual que la energía del estado base, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\langle \Psi_{prueba} | \hat{H} | \Psi_{prueba} \rangle = E_{prueba} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (2.17)$$

donde E_{prueba} es igual a E_0 sólo si Ψ_{prueba} es idéntica a Ψ_0 .

Continuando con la descripción enfocada a la DFT, el principio variacional usando una densidad de prueba $\tilde{\rho}$ puede ser expresado como:

$$\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext} d\mathbf{r} + \hat{T}[\tilde{\rho}] + \hat{V}_{ee}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] \quad (2.18)$$

donde $E[\tilde{\rho}]$ es igual a $E_0[\rho_0]$ sólo si $\tilde{\rho}$ es idéntica a ρ_0 . Para encontrar ρ_0 se debe de recurrir a un proceso de minimización de $\tilde{\rho}$.

2.3.3. La aproximación de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn nos permiten construir una teoría de muchos cuerpos utilizando la densidad electrónica como cantidad fundamental, la aproximación de Kohn-Sham plantea las ecuaciones para resolver este problema.

Para un sistema irreal de N electrones no interactuantes, en donde se comportan como Fermiones (partículas con espín semientero) sin carga que no tienen interacción de repulsión coulombica, la función de onda del estado base es representada por una determinante de Slater Θ :

$$\Theta_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

donde los orbitales de espín (ϕ_i) son determinados por:

$$\hat{f}^{KS}\phi = \epsilon_i\phi_i \quad (2.20)$$

con el operador de un electrón de Kohn-Sham (\hat{f}^{KS}) está definido como:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

La conexión de este sistema artificial con el que estamos interesados realmente está establecido al escoger un potencial efectivo V_S en el que, la densidad resultante de la suma del modulo elevado al cuadrado de los orbitales de como resultado la densidad del estado base de nuestro sistema de electrones interactuantes, expresado como sigue:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i^N(\mathbf{r}, s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

2.3.4. Las ecuaciones de Kohn-Sham

La fórmula para conocer la energía cinética de un sistema de referencia no interactuante con la misma densidad que la real es:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.23)$$

Debido a que la energía cinética de un sistema no interactuante no es la misma que la de un sistema interactuante, Kohn y Sham introdujeron la siguiente separación en el funcional $F[\rho]$:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

donde $J[\rho]$ es la repulsión electrostática entre electrones, E_{XC} es llamada la *energía de intercambio y correlación*, que está definida por la ecuación:

$$E_{XC} \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncI}[\rho] \quad (2.25)$$

La parte residual de la energía cinética T_C , que no es cubierta por T_S , es simplemente añadida a las contribuciones electrostáticas no clásicas. En otras palabras, la energía de intercambio y correlación es el funcional que contiene todo lo que es desconocido en el sistema. Para determinar los orbitales del sistema no interactuante, es decir, el potencial V_S que proporcione la determinante de Slater que caracterice la densidad del estado base, se escribe la expresión de la energía del sistema no interactuante en

términos de la separación descrita anteriormente en la ecuación 2.25, destacando la dependencia de los orbitales de Kohn-Sham:

$$\begin{aligned}
 E[\rho(r)] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ne}[\rho] \\
 &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{ne}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.26) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1
 \end{aligned}$$

El único término de la ecuación anterior que no tiene una forma explícita es la energía de intercambio y correlación. Al aplicar el principio variacional y resolver las condiciones que deben cumplir los orbitales ϕ_i para minimizar esta expresión de energía, el resultado es:

$$\begin{aligned}
 &\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i \\
 &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_1) \right) \phi_i \\
 &= \epsilon_i \phi_i
 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Al comparar esta ecuación con la de una partícula del sistema de referencia que no interactúa, V_{eff} , es idéntico a V_S de la ecuación 2.21:

$$V_S(\mathbf{r}) \equiv V_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.28)$$

Por lo tanto, una vez que conocemos las diversas contribuciones en la ecuación 2.28, tenemos un control sobre el potencial V_S que necesitamos en las ecuaciones de una partícula, que a su vez determinan los orbitales, la densidad del estado fundamental y la energía del estado base mediante el uso de la expresión de energía 2.26. La forma exacta para expresar la energía de intercambio y correlación E_{XC} no se conoce, por lo tanto, V_{XC} se define como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ :

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (2.29)$$

El enfoque de Kohn-Sham es en principio exacto, las aproximaciones empiezan cuando tenemos que decidir sobre una forma explícita del funcional para la energía de correlación e intercambio E_{XC} y el potencial V_{XC} correspondiente.

2.3.5. Teoría del funcional de espín polarizado

Los funcionales aproximados generalmente también se expresan en una versión no restringida, donde no se utiliza la densidad de electrones, sino que las dos densidades de espín. Aunque desde un punto de vista teórico, el funcionamiento exacto no dependerá de las densidades del espín (siempre que el potencial externo sea independiente del espín), las aproximaciones al mismo se beneficiarán de la flexibilidad adicional de tener dos variables en lugar de una variable. En particular, para situaciones de electrones desapareados, los funcionales de las dos densidades de espín conducen consistentemente a resultados más precisos [50].

La diferencia de espín entre la densidad de electrones con espín hacia arriba $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ y la diferencia de espín hacia abajo $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ da como resultado la densidad de espín neta $\sigma(\mathbf{r})$:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

La densidad electrónica total es la suma de las densidades de los dos tipos de electrones en función de su espín. De esta forma, se generan dos conjuntos de ecuaciones de Kohn-Sham descritos por la variable $\sigma = \alpha, \beta$ [45].

2.3.6. Aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación

El formalismo de Kohn-Sham, que permite un tratamiento exacto de la mayoría de las contribuciones a la energía electrónica de un sistema atómico o molecular, incluida la fracción principal de la energía cinética. Todas las partes restantes, desconocidas, se pliegan colectivamente en el funcional de correlación e intercambio E_{XC} . Estos incluyen la parte no clásica de la interacción electrón-electrón junto con la corrección de la auto-interacción y el componente de la energía cinética no cubierto por el sistema de referencia no interactuante.

El objetivo central de la teoría funcional de la densidad moderna es encontrar mejores aproximaciones a estas dos cantidades. En todas las aplicaciones reales, se tiene que recurrir a aproximaciones para el funcional E_{XC} . A continuación, se discutirán dos de las aproximaciones principales para este funcional, haciendo énfasis en que dentro de los cálculos realizados en esta tesis se usa la aproximación del gradiente generalizado.

2.3.7. Aproximación de densidad local

La aproximación de la densidad local (LDA, por sus siglas en inglés) es la base de los modelos para la energía de correlación e intercambio. En el centro de este modelo está la idea de un hipotético gas uniforme de electrones que se mueven en una distribución positiva de carga, de manera que el conjunto total es eléctricamente neutro. Se considera que el número de electrones N y el volumen V del gas se aproximan al infinito, mientras que la densidad de electrones (N/V) permanece finito y alcanza un valor constante en todas partes. Físicamente, tal situación se asemeja al modelo de un metal idealizado que consiste en un cristal perfecto de electrones de valencia y núcleos positivos.

El modelo LDA está bastante lejos de cualquier situación realista en átomos o moléculas, que generalmente se caracterizan por densidades que varían rápidamente. La razón por la cual el gas uniforme de electrones tiene un lugar tan prominente en la DFT es que es el único sistema para el que se conoce la forma de los operadores de energía de intercambio y correlación exactamente o al menos con una precisión muy alta.

Un aspecto central de este modelo es la suposición de que podemos escribir E_{XC} de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

2.3.8. Aproximación del gradiente generalizado

La aproximación del gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) utiliza no solo la información sobre la densidad en un punto particular \mathbf{r} sino que la complementa con información sobre el gradiente de la densidad de carga, para tomar en cuenta la no homogeneidad de la verdadera densidad de electrones.

Se puede ver a la aproximación del gradiente generalizado como una expansión de Taylor donde el primer término es la LDA y se espera obtener mejores aproximaciones de la función de correlación de intercambio extendiendo la serie al siguiente término más bajo. Este modelo aplica a un sistema donde la densidad no es uniforme pero varía muy lentamente. La aproximación del gradiente generalizado puede escribirse de manera general como [50]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho \epsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} d(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.32)$$

2.3.9. Ondas planas y el espacio recíproco

Gran parte de los problemas matemáticos planteados por la DFT son más convenientes de resolver en términos de \mathbf{k} (el vector de onda relacionado al momento) de lo que son para resolver en términos de \mathbf{r} (la posición). Las funciones $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ se llaman ondas planas y dependen de vectores \mathbf{k} dentro del llamado *espacio recíproco* [51].

Para calcular la energía total de los sólidos, es muy útil realizar una expansión de ondas planas de las funciones de onda de Kohn-Sham, ya que se aprovecha la periodicidad de los cristales. Para sistemas finitos, como átomos, moléculas y clusters, las ondas planas también se pueden usar en un enfoque de *superceldas*. En este método, el sistema finito se coloca en una celda unitaria de un cristal ficticio, y esta celda se hace lo suficientemente grande como para evitar las interacciones entre las celdas vecinas.

2.3.10. Pseudopotenciales

Las funciones de onda de valencia de los átomos grandes oscilan fuertemente en la proximidad del núcleo, para describirlas se requiere un gran número de ondas planas, lo que dificulta el cálculo de la energía total. Sin embargo, los electrones internos son casi inertes y no participan significativamente en los enlaces. Los *pseudopotenciales* dan una descripción de los átomos basados únicamente en sus electrones de valencia, que sienten un potencial efectivo que incluye tanto la atracción nuclear como la repulsión de los electrones internos [52].

2.3.11. Interacciones de tipo van der Waals

Las fuerzas de van der Waals entre moléculas o dentro de ellas son no covalentes y no hay intercambio de electrones. Las fuerzas de van der Waals son la interacción dominante de largo alcance que determina la estabilidad de muchos procesos químicos. Estas se originan a partir de las interacciones entre dipolos inducidos, permanentes o transitorios [53] y son muy débiles (0.01-0.10 eV ó 0.20-2.30 kcal/mol) [54].

La inclusión de las fuerzas de van der Waals juega un papel decisivo en la química entre moléculas orgánicas y superficies semiconductoras al desplazar los estados de energía mínimos locales a lo largo del camino de mínima energía de la reacción y al mejorar la estabilidad estructural del sistema resultante [55]. Por lo anterior, en los cálculos realizados en esta tesis se consideran este tipo de interacciones.

Una forma de incluir el cálculo de estas fuerzas dentro de la teoría funcional de la densidad es a través de las correcciones de dispersión empírica de Grimme (el funcional DFT-D2) [56]. Este enfoque consiste en agregar un potencial de dispersión semi-empírico construido con una corrección de dispersión de largo alcance a la energía Kohn-Sham convencional. El resultado es un funcional semiempírico de densidad de tipo GGA. En el potencial de dispersión semiempírico, las fuerzas de van der Waals se describen mediante un campo de fuerza simple por pares [46].

2.4. Camino de mínima energía

En una reacción química en donde se tienen que transformar de reactivos a productos, se encuentra un estado de transición. El camino de reacción en donde la energía durante el movimiento es minimizada se llama *camino de mínima energía*.

2.4.1. Teoría de bandas elásticas apretadas

El método que se usa para encontrar estados de transición en cálculos de DFT es el método de bandas elásticas apretadas (NEB, por sus siglas en inglés). Este método fue desarrollado por Hannes Johnsson y sus colaboradores como un refinamiento de los métodos que se usaban anteriormente de “cadena de estados”. El objetivo de un cálculo de cadena de estados, es definir el camino de mínima energía entre dos mínimos locales.

Se puede pensar en las ubicaciones etiquetadas en la Figura 2.2 como diferentes conjuntos de coordenadas para los átomos en el sistema en el que estamos interesados, estas ubicaciones se conocen como *imágenes*. El método de NEB se basa en el concepto de que las imágenes a lo largo del camino de mínima energía deben tener la menor cantidad de energía para pasar del estado inicial al estado final. Las imágenes deben ser espaciadas uniformemente a lo largo de la trayectoria. La función objetivo no incluye los estado iniciales y finales porque esas imágenes se mantienen fijas en los mínimos de energía, es decir, son definidas antes de hacer la simulación.

El método NEB tiene un problema conocido como “corte de esquina”, que se ilustra en la Figura 2.3. Esta figura muestra un conjunto de imágenes que minimiza la función objetivo definida anteriormente que no establece una ruta que pasa por el estado de transición. La dificultad aquí es que el verdadero camino de mínima energía sigue una trayectoria más larga que la localizada por el método de NEB, lo que lleva a una sobre estimación de la energía de activación para el proceso.

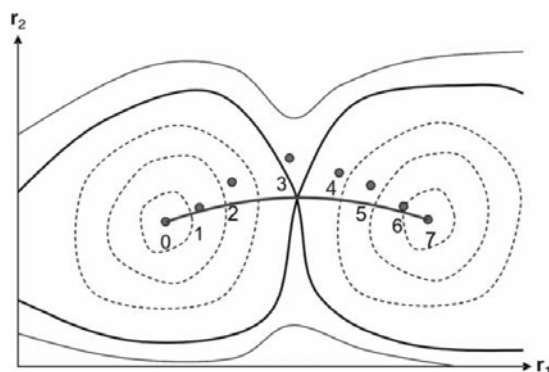


Figura 2.2: Superficie de energía bidimensional con dos mínimos locales separados por un estado de transición, que es el punto de intersección de las dos curvas oscuras. Las curvas discontinuas indican contornos con energías diferentes a la energía del estado de transición. El camino de mínima energía se indica con la línea que une los puntos enumerados, que son las imágenes utilizadas en el cálculo de NEB.

El NEB con imagen escalada (Climbing Image, por sus siglas en inglés) está diseñado para asegurar que se encuentre el verdadero estado de transición, este ajusta un conjunto de imágenes para moverlas hacia el camino de mínima energía. En resumen, el objetivo de un cálculo de NEB es definir una serie de coordenadas

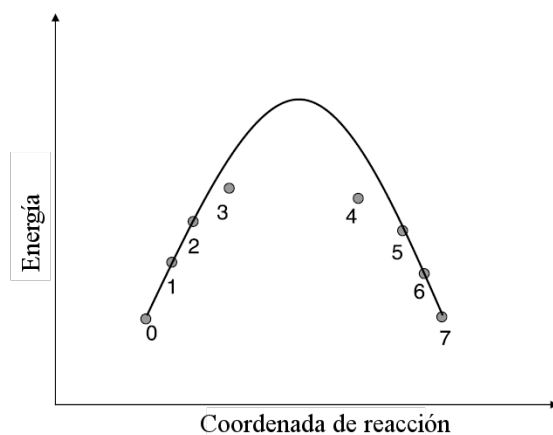


Figura 2.3: Ejemplo de la subestimación de valor de la energía del estado de transición al usar pocas imágenes, el camino de mínima energía no es exacto.

atómicas (imágenes) que definen un camino de mínima energía que conecta dos mínimos en la superficie de energía. Usar más imágenes para representar el camino, dará una descripción más precisa del proceso pero también con esto, se aumenta el tiempo de cálculo computacional [51].

Capítulo 3

Funcionalización de siliceno con benzaldehído

3.1. Detalles computacionales

Para determinar si la funcionalización de siliceno con benzaldehído es viable, se realizaron cálculos de energía total para conocer la energía de adsorción. Para ello, se hicieron simulaciones computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT) con las siguientes especificaciones:

- Se utilizó el código PWscf del paquete Quantum ESPRESSO, este es de licencia libre y gratuita [57].
- Se empleó DFT con polarización de espín.
- Se consideraron interacciones de van der Waals usando el funcional DFT-D2 [56].
- Los orbitales de Kohn Sham y la función de densidad fueron expandidos con ondas planas, con energías de corte de 40 y 300 Ry, respectivamente.
- La energía de correlación e intercambio fue modelada con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) según Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [58].
- Se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves de Rappe, Rabe, Kaxiras y Joannopoulos [59].
- Para la integración de los orbitales de Kohn-Sham sobre la zona de Brillouin se empleó un esquema de cuadrícula de puntos k propuesta por Monkhorst-Pack

con un tamaño de $4 \times 4 \times 1$ para los cálculos de energía total y $8 \times 8 \times 1$ para las densidades de estados y de espín [60].

- Para la optimización de la estructura del siliceno y de la reacción de adsorción se utilizó una supercelda de 5×5 con 50 átomos de silicio y con un espacio vacío en z de 15 Å.

Los cálculos fueron realizados en los clusters Kumiai del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) y en la supercomputadora Mitzli de la UNAM.

3.2. Adsorción de benzaldehído sobre siliceno

Existen 4 sitios donde se pueden adsorber moléculas (ó átomos) en el siliceno, estos son:

1. **Sitio cresta:** Como se mencionó en el Capítulo 1, el siliceno no es completamente plano. Este sitio está arriba de los átomos de silicio que se encuentran en la parte superior del plano.
2. **Sito valle:** Se encuentra arriba de los átomos de silicio que están en la parte inferior del plano.
3. **Sitio puente:** Se encuentra arriba del enlace Si-Si.
4. **Sitio hueco:** Está en el centro de los anillos hexagonales de silicio [61].

En la Figura 3.1 se muestran los sitios de adsorción preferenciales en el siliceno. De los

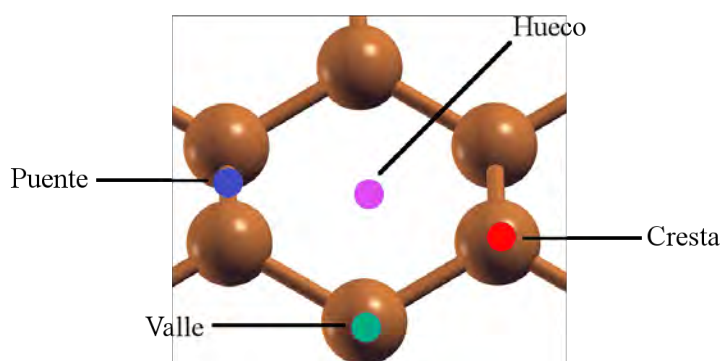


Figura 3.1: Sitios preferenciales de adsorción en el siliceno: cresta, valle, puente y hueco.

átomos que contiene el benzaldehído (C_7H_6O), el oxígeno es el más electronegativo, es decir, es el que tiene mayor capacidad de atraer electrones y es donde se forma el enlace químico entre siliceno y benzaldehído.

3.2.1. Análisis estructural y energético

Se realizaron cálculos de relajación estructural en cada sitio de adsorción preferencial del siliceno y las estructuras finales se muestran en la Figura 3.2, con excepción del sitio puente debido a que este sitio es inestable.

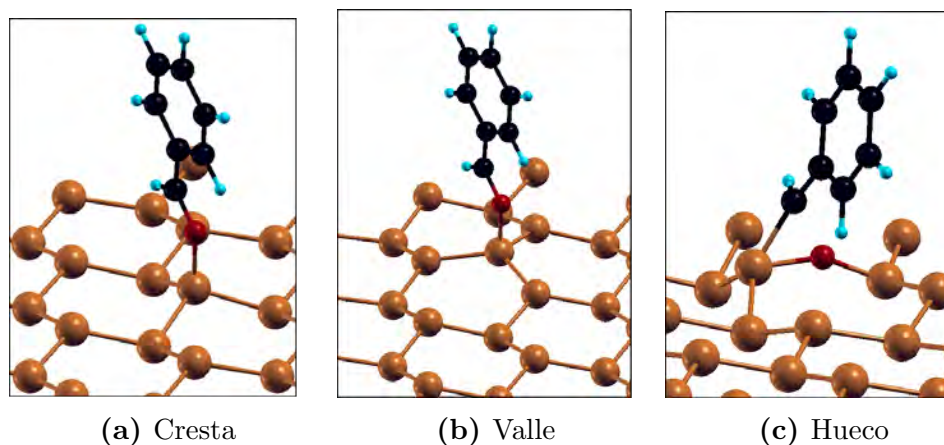


Figura 3.2: Adsorción del benzaldehído en sitios de alta simetría del siliceno.

En la Figura 3.2a se muestra la adsorción del benzaldehído en el sitio cresta, el silicio que forma un enlace con el oxígeno se levantó con respecto al resto del sustrato, pero los anillos adyacentes no sufrieron un cambio estructural significativo. En la adsorción en el sitio valle, mostrada en la Figura 3.2b, se observó un cambio estructural muy parecido al del sitio cresta, en donde el silicio enlazado al oxígeno también se levantó con respecto al sustrato. En la Figura 3.2c se muestra la adsorción en el sitio hueco, que siguió un proceso diferente al de los anteriores. En este sitio, se creó un enlace Si-O-Si que deformó el anillo y el resto de la molécula se unió al sitio valle que también se elevó.

Para evaluar cual de las tres configuraciones era más estable, se determinó la energía de adsorción, que es igual a la energía total del siliceno y el benzaldehído sin interactuar (Estado Inicial) menos la energía del benzaldehído enlazado al siliceno (Estado Final). Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Energía de adsorción del benzaldehído en los sitios preferenciales del siliceno.

Sitio	Energía de adsorción (eV)
Cresta	-0.55
Valle	-0.27
Hueco	0.35

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.1, la adsorción de benzaldehído en siliceno es más favorable en el sitio cresta y el sistema gana 0.55 eV al ocurrir esta reacción, con respecto al sustrato y la molécula sin interactuar. Por otro lado, la adsorción en el sitio hueco no es posible por que se tienen valores de energía positivos y por lo tanto, la molécula no se enlaza en esta zona y la configuración mostrada en la Figura 3.2c no es estable.

La adsorción del benzaldehído genera cambios estructurales en el sistema, en la Figura 3.3 se muestra una imagen simplificada de la molécula adsorbida en el sitio cresta del siliceno, enumerando los átomos de interés.

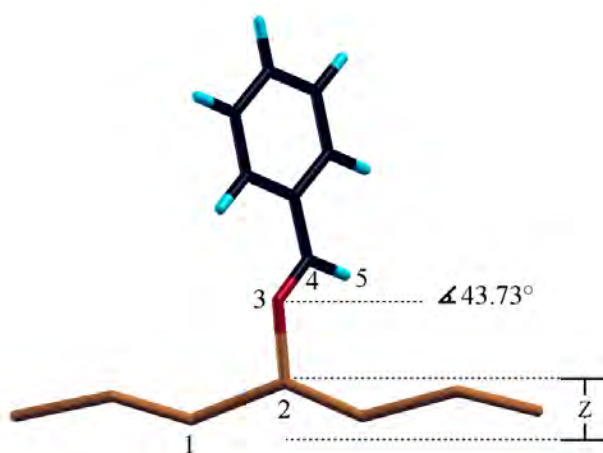


Figura 3.3: Estructura del sistema siliceno-benzaldehído.

El enlace O-C hace un ángulo de 43.73° con respecto al plano xy . Los cambios en la longitud de enlace en el estado inicial y final se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Longitudes de enlace del sistema benzaldehído-siliceno.

Distancia	Tipo de enlace	Longitud en el Estado Inicial (Å)	Longitud en el Estado Final (Å)	ΔL (Å)
d_{12}	Si-Si	2.28	2.32	0.04
d_{23}	Si-O	...	1.79	...
d_{34}	O-C	1.23	1.29	0.06
d_{45}	C-H	1.12	1.1	-0.02
z	...	0.45	0.81	0.36

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.2, la mayor modificación estructural en el siliceno ocurre en la dirección z cuando se forma el enlace Si-O. En enlace Si-Si cerca del punto de unión se hace ligeramente más largo y el enlace O-C también. Por otro lado, el enlace C-H del grupo aldehído se acorta.

3.2.2. Análisis de la densidad total de espín

En la Figura 3.4 se muestra la densidad de espín $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para el estado final de la adsorción de benzaldehído en el sitio cresta del siliceno. No se muestra la densidad de espín para el estado inicial porque no es significativa.

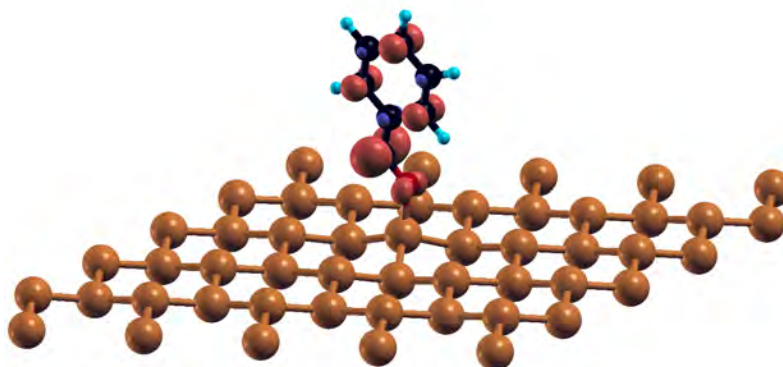


Figura 3.4: Isosuperficies de la densidad de espín total para el estado final del proceso de adsorción de benzaldehído en el sitio cresta.

En la Figura 3.4, se observa que existe una carga remanente en la molécula, con una nube más grande en el carbono que está unido al oxígeno. Esto se debe a que en la reacción, se rompe el enlace doble del grupo aldehído que se une al siliceno, dejando un carbono radical con tres enlaces simples. Si se agregan más moléculas al sustrato, se espera que exista una competencia, ya que el radical de carbono también tiene la capacidad de formar enlaces.

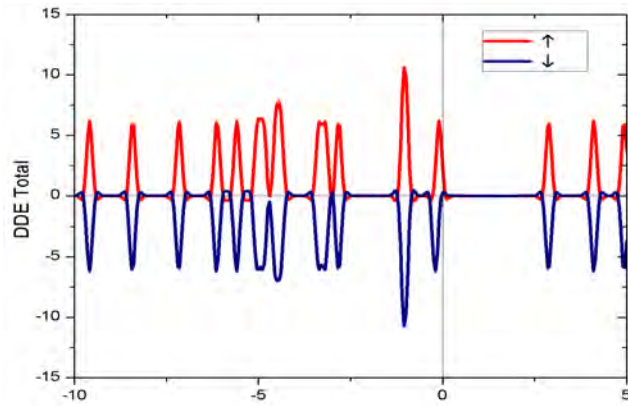
3.2.3. Análisis de la densidad de estados

En la Figura 3.5 se muestra la densidad de estados (DDE) Total del benzaldehído, del siliceno y del estado final del proceso de adsorción en el sitio cresta en siliceno. Los estados de valencia están en los valores de energía negativos cercanos al cero (nivel de Fermi) y los estados de conducción están en los valores de energía positivos.

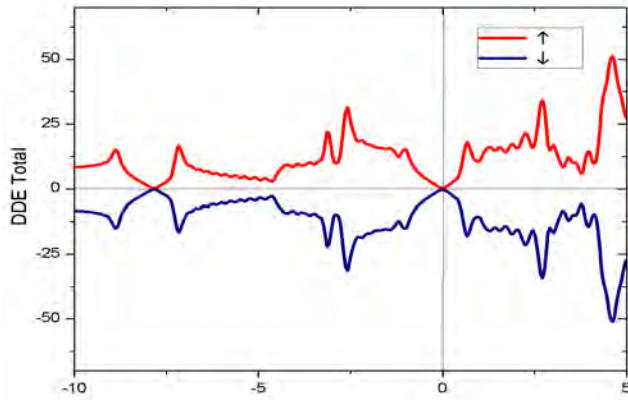
En la Figura 3.5a se muestra la densidad de estados del benzaldehído, que tiene picos de estados altamente localizados, característicos en las moléculas. Los estados de espín arriba y espín abajo son simétricos pero no cerca del nivel de Fermi, donde se aprecia una pequeña diferencia, atribuida a los electrones deslocalizados del grupo fenil y aldehído.

En la Figura 3.5b se muestra la densidad de estados del siliceno donde se puede observar que en este caso no hay picos tan localizados como en el benzaldehído.

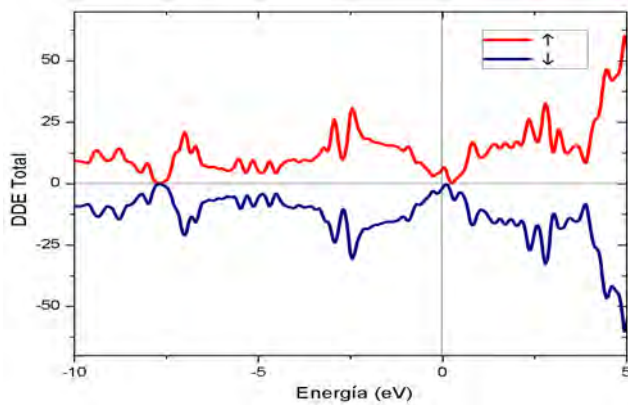
Además, no hay una diferencia entre los estados de espín arriba y espín abajo así como tampoco existe una brecha de energía entre los estados de conducción y los de valencia. La densidad de estados del siliceno presenta el característico cono de Dirac.



(a) Benzaldehído



(b) Siliceno



(c) Estado Final

Figura 3.5: Densidad de estados total del benzaldehído, siliceno y el estado final cuando ha ocurrido el proceso de adsorción.

En la Figura 3.5c se muestra la densidad de estados cuando la molécula se ha adsorbido al siliceno. Esta gráfica tiene una forma parecida a la de la Figura 3.5b

pero con nuevos picos asociados al benzaldehído. También se observa que hay una ligera diferencia en los estados de espín arriba y espín abajo cerca del nivel de Fermi, asociada a la presencia del carbono radical en la molécula. Además, este sistema tiene las propiedades de un conductor porque no existe una brecha de energía entre los estados de conducción y de valencia.

3.3. Conclusión

Mediante cálculos de energía total, se estudió la funcionalización de siliceno con benzaldehído y se determinó que el lugar de adsorción preferencial es el sitio cresta, con una energía de adsorción de -0.55 eV. En el estado final de la reacción, se genera un radical de carbono en el grupo aldehído de la molécula, que se refleja en la densidad total de espín y en la densidad de estados total. Al unirse el benzaldehído con el siliceno, ocurre un cambio en la densidad de estados pero no existe una brecha de energía entre los estados de conducción y los estados de valencia, por lo que el sistema sigue teniendo propiedades electrónicas de un conductor.

Capítulo 4

Funcionalización de silicano con benzaldehído

4.1. Detalles computacionales

Para determinar si la funcionalización del silicano con benzaldehído es viable, se realizaron cálculos para determinar la energía de adsorción y el camino de mínima energía para la reacción. Para ello, se realizaron simulaciones computacionales basadas DFT y NEB con las siguientes especificaciones:

- Se utilizó el código PWscf de paquete Quantum ESPRESSO, el cual es de acceso libre. [57].
- Se empleó la DFT con polarización de espín.
- Se consideraron interacciones de van der Waals usando el funcional DFT-D2 [56].
- Los orbitales de Kohn Sham y la función de densidad fueron expandidos con ondas planas, con energías de corte de 40 y 300 Ry.
- La energía de correlación e intercambio fue modelada con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [58].
- Se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves de Rappe, Rabe, Kaxiras y Joannopoulos [59].
- Para la determinación del camino de mínima energía con la teoría de bandas elásticas apretadas (NEB, por sus siglas en inglés), se utilizaron 15 imágenes con el método de imagen escalada (Climbing Image, por sus siglas en inglés)

- Para la integración de los orbitales de Kohn-Sham sobre la zona de Brillouin se empleó un esquema de cuadrícula de puntos k propuesta por Monkhorst-Pack con un tamaño de $4 \times 4 \times 1$ para los cálculos de energía total y NEB; $8 \times 8 \times 1$ para las densidades de estado y de espín [60].
- Para la optimización de la estructura del silicano y de la reacción de adsorción se utilizó una supercelda de 5×5 con 50 átomos de silicio y 50 átomos de hidrógeno, con un espacio vacío en z de 15 Å.

Los cálculos fueron realizados en los clusters Kumiai del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) y en la supercomputadora Mitzli de la UNAM.

4.2. Adsorción de benzaldehído sobre silicano

A diferencia del siliceno, se busca estudiar que la funcionalización de silicano con benzaldehído inicie una reacción autopropagante. La reacción propuesta para la adsorción de benzaldehído en silicano tiene tres estados principales:

1. **Estado inicial:** El silicano tiene una vacancia de hidrógeno, señalada con un círculo rojo, de hidrógeno en donde se va a unir la molécula, ambos están separados y no hay interacción entre ellos, como se muestra en la Figura 4.1a.
2. **Estado intermedio:** El benzaldehído se une al sustrato y se genera un radical de carbono en la molécula, señalado en un círculo en la Figura 4.1b.
3. **Estado final:** El hidrógeno más cercano, es atraído hacia el radical de carbono y se une a él para neutralizar la carga. Cuando esto sucede, se genera una nueva vacancia de hidrógeno en el silicano, señalada con un círculo en la Figura 4.1c.

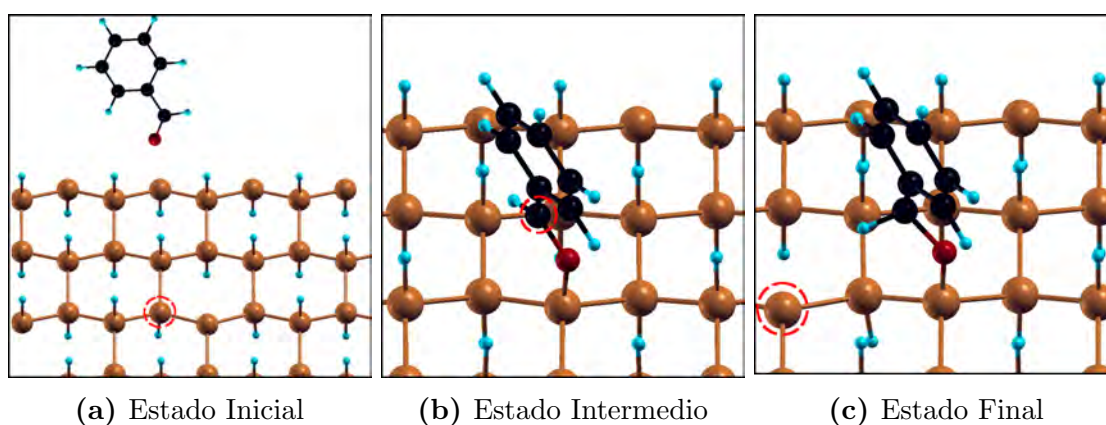


Figura 4.1: Reacción propuesta entre benzaldehído y silicano.

Al adsorberse el benzaldehído en silicano, se genera una vacancia de hidrógeno nueva y se abre la posibilidad de que otra molécula se una, genere otra vacancia de hidrógeno y empiece una reacción autopropagante para la unión de múltiples moléculas.

4.2.1. Análisis estructural

Durante el proceso de reacción, ocurren cambios estructurales en la molécula y el sustrato. En la Figura 4.2 se muestra una imagen simplificada de los átomos de interés en la reacción.

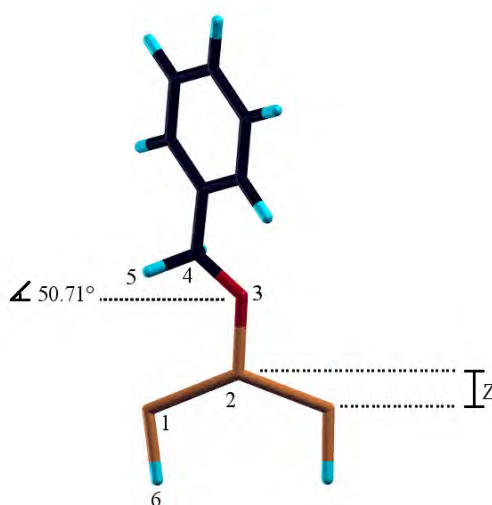


Figura 4.2: Imagen simplificada del Estado Final de la adsorción de benzaldehído en silicano donde se muestran átomos de interés para el análisis de los cambios estructurales durante la reacción.

En la Tabla 4.1 se muestran las longitudes de enlace entre los átomos de interés durante la reacción y el ángulo del enlace O-C respecto al plano xy .

De acuerdo a los datos de la Tabla 4.1, no hay cambios significativos durante la reacción en los enlaces Si-Si, Si-H, Si-O y C-H. Mientras que, el enlace O-C tiene un cambio de 0.19 Å entre el estado inicial y el estado final, producto de los procesos de formación y rompimiento de enlaces. Además, en el sitio de adsorción el sustrato se levanta 0.19 Å respecto al eje xy entre el estado inicial y final. Finalmente, el enlace O-C rota 6.97° entre el estado intermedio y final respecto al plano xy .

Tabla 4.1: Longitudes de enlace durante en los principales estados de la adsorción de benzaldehído en silicano y ángulo del enlace O-C con el plano xy

Distancia	Tipo de enlace	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado Final
d_{12} (Å)	Si-Si	2.35	2.36	2.37
d_{16} (Å)	Si-H	1.50	1.49	1.50
d_{23} (Å)	Si-O	...	1.69	1.67
d_{34} (Å)	O-C	1.23	1.36	1.42
d_{45} (Å)	C-H	1.12	1.09	1.11
z (Å)	...	0.58	0.69	0.77
Ángulo	43.68°	50.71°

4.2.2. Camino de mínima energía

Para evaluar si la reacción era energéticamente favorable, se determinó el camino de mínima energía. En el proceso de extracción del hidrógeno entre el Estado Intermedio (EI) y el Estado Final (EF) se necesita superar una barrera de energía, mostrada en la Figura 4.3. El valor de cero en la gráfica corresponde a cuando la molécula y el sustrato están separados y no hay interacción entre ellos (Estado Inicial), el punto máximo corresponde al estado de transición (ET).

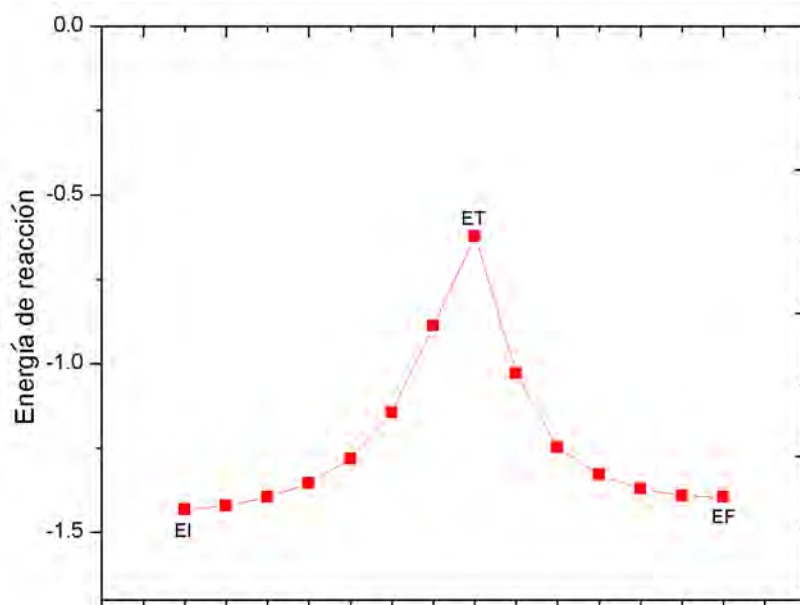


Figura 4.3: Energía de reacción a través del camino de mínima energía para la adsorción de benzaldehído en silicano.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de energía para los estados de interés y calor de adsorción durante la extracción del hidrógeno (ΔH_A), que es la diferencia de energía entre el estado intermedio y el final.

Los estados EI, ET y EF son energéticamente más favorables que el estado inicial, es decir, que la molécula puede ser adsorbida. El valor de la energía en el estado EF es mayor que la del estado EI por 0.04 eV. Por lo que, dicha reacción puede ir de EI a EF y viceversa, practicante con la misma probabilidad. Dicha reacción es viable, ya que la barrera de energía que se debe vencer para ir de EI a EF es menor que la energía necesaria que se debe proveer al sistema para desorber la molécula de benzaldehído.

Tabla 4.2: Energías para los estados inicial, intermedio, de transición, final, barrera de energía para la extracción de hidrógeno entre el estado intermedio y final y calor de adsorción.

	Estado Inicial	Estado Intermedio	Estado de Transición	Barrera energética	Estado Final	ΔH_A
Energía (eV)	0.00	-1.43	-0.62	0.81	-1.39	0.04

4.2.3. Análisis de la densidad de espín total

En la Figura 4.4 se muestra la densidad de espín $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ para los estados principales de la adsorción de benzaldehído en una vacancia de hidrógeno en silicano. En la Figura 4.4a se observa que la isosuperficie está alrededor de la vacancia de

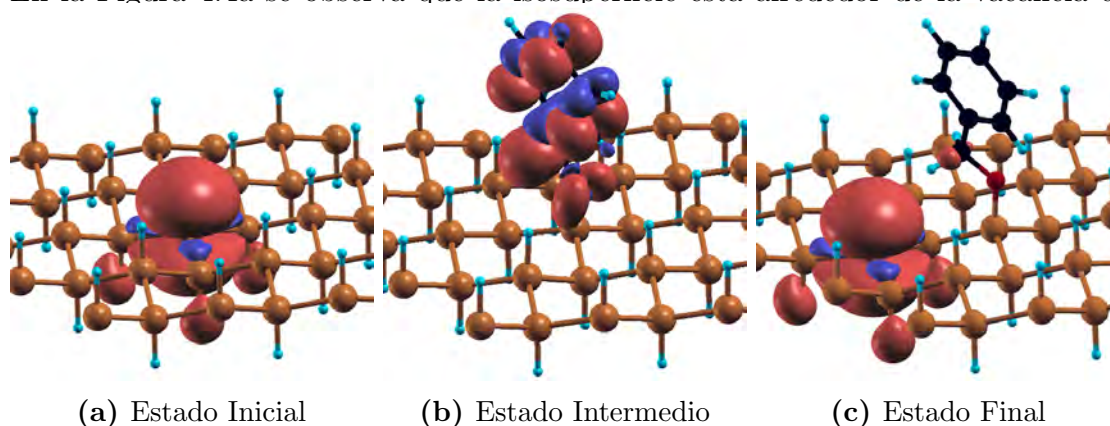


Figura 4.4: Isosuperficies de la densidad de espín total para los estados inicial, intermedio y final del proceso de adsorción de benzaldehído en silicano.

hidrógeno en el estado inicial, antes de que la molécula se adsorba. Después, en el estado intermedio mostrado en la Figura 4.4b, la isosuperficie ahora está alrededor de la molécula y la nube más grande corresponde al radical de carbono. Finalmente, en la Figura 4.4c cuando ocurre la extracción de hidrógeno la carga en la molécula se neutraliza y aparece la nueva vacancia de hidrógeno que tiene la misma forma que la mostrada en la Figura 4.4a. Con ello, se prueba que en la reacción propuesta aparece una vacancia de hidrógeno que puede permitir la adsorción de una nueva molécula y así seguir con una reacción autopropagante.

4.2.4. Análisis de la densidad de estados

En la Figura 4.5 se muestra la densidad de estados total del benzaldehído, el estado inicial, intermedio y el final, así como la densidad de estados proyectada para el radical de carbono en el estado intermedio y el silicio con la vacancia de hidrógeno en el estado final.

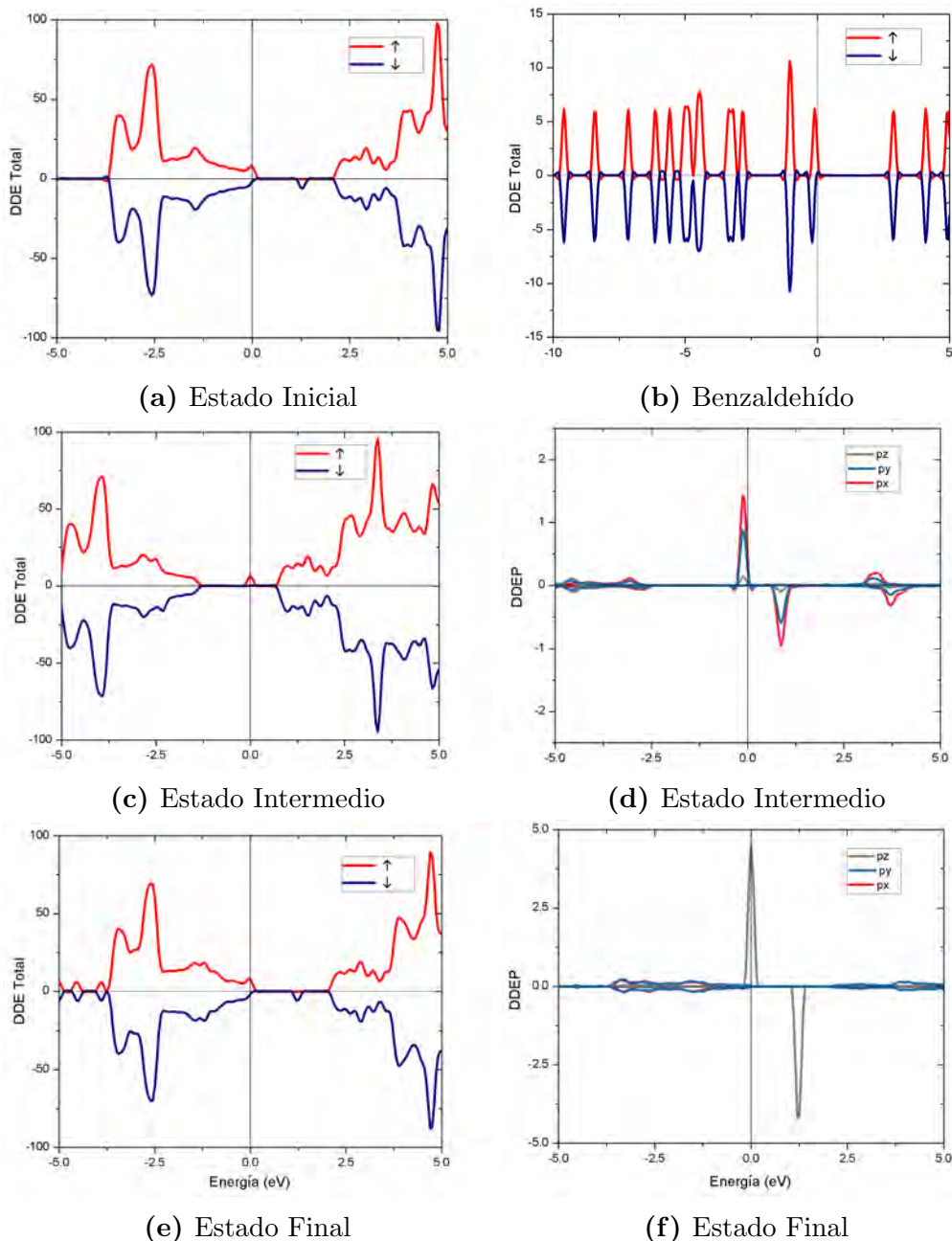


Figura 4.5: Densidad de estados total del benzaldehído, los estados inicial, intermedio y final para la adsorción de benzaldehído en silicano. Para los estados intermedio y final se muestran las densidades de estados proyectadas para el radical de carbono y el silicio con la vacancia de hidrógeno, respectivamente.

En la Figura 4.5b se muestra la densidad de estados total para el benzaldehído, discutida en el capítulo anterior, con estados con picos definidos en intervalos de energía discretos.

En la Figura 4.5a se muestra la densidad de estados total para el estado inicial en donde hay una vacancia de hidrógeno en el silicano, la cual genera una ligera diferencia entre los estados de espín arriba y espín abajo cerca del nivel de Fermi y un pico a 1.23 eV.

En la Figura 4.5c se muestra la densidad de estados total para el estado intermedio, que es similar a la del estado inicial pero los estados están recorridos hacia la derecha. En el nivel de Fermi se encuentra un pico que corresponde al radical de carbono, como se muestra en la densidad de estados de la Figura 4.5d proyectada para este átomo, donde la mayor contribución se debe a los orbitales p_x y p_y

En el estado final, la densidad de estados total mostrada en la Figura 4.5e tiene una estructura similar a la de los estados anteriores, casi idéntica al estado inicial, con excepción de pequeños picos atribuidos a los estados del benzaldehído. En el nivel de Fermi y a 1.20 eV hay una diferencia entre los estados de espín arriba y espín abajo, atribuidos a la presencia de la nueva vacancia de hidrógeno. La densidad de estados proyectada para el silicio con la vacancia indica que la mayor contribución a estos picos es debida a los enlaces p_z de este átomo, como se muestra en la Figura ??.

4.3. Conclusión

Se estudió la adsorción de benzaldehído en silicano mediante con una propuesta de reacción autopropagante. Durante el proceso de reacción hay cambios estructurales debido a la variación en la longitud de algunos enlaces y en el sitio de unión de la molécula el sustrato se levanta ligeramente en la dirección z . Se determinó el camino de mínima energía y la barrera de energía para la extracción de un hidrógeno en el silicano y generar una vacancia. Los estados intermedio, de transición y final son más favorables energéticamente que el estado inicial, donde la molécula y el sustrato están separados y no hay interacción entre ellos. El estado final e inicial de la reacción son muy similares en energía, por lo que la reacción autopropagante se puede llevar a cabo con bajas probabilidades de desorción del benzaldehído.

Capítulo 5

Conclusiones generales

Se estudió la funcionalización siliceno y silicano con benzaldehído por medio de simulaciones computacionales basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad. Para el siliceno, se determinó que el lugar de adsorción preferencial es el sitio cresta, con una energía de adsorción de -0.55 eV. Para el silicano, se estudió la adsorción de benzaldehído mediante una propuesta de reacción autopropagante, se determinó que la energía de adsorción tiene un valor de -1.39 eV. Se obtuvo el camino de mínima energía usando la Teoría de Bandas Elásticas Apretadas y se encontró que los estados intermedio, de transición y final son más favorables energéticamente que el estado inicial, donde la molécula y el sustrato están separados y no hay interacción entre ellos. Ya que el estado intermedio y final de la reacción son muy parecidos en energía, la reacción autopropagante se puede llevar a cabo. Esto se debe a que la energía necesaria para ir del estado intermedio al final es mucho menor que la energía necesaria para remover la molécula de la superficie del silicano.

Durante el proceso de las reacciones hay cambios estructurales debido a la formación y rompimiento de enlaces. Se estudió la variación de la longitud de los átomos implicados en la reacción, el cambio en la densidad de estados, en donde aparecen nuevos picos debido a la presencia de radicales libres o vacancias. Además, se analizó la densidad total de espín para conocer como era la distribución de la carga remanente y confirmar que la reacción propuesta es de carácter autopropagante.

Bibliografía

- [1] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, *et al.*, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *Apl Materials*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2013.
- [2] S. L. Moskowitz, *The advanced materials revolution: technology and economic growth in the age of globalization*. John Wiley & Sons, 2014.
- [3] S. F. Bent, “Organic functionalization of group iv semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects,” *Surface science*, vol. 500, no. 1-3, pp. 879–903, 2002.
- [4] P. M. Research, “Global market study on consumer electronics: Consumer electronic device segment to retain its dominance throughout the forecast period,” 2016.
- [5] M. P. Groover, “Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas,” tech. rep., 2007.
- [6] A. Mulay, “Sustaining moore’s law: Uncertainty leading to a certainty of iot revolution,” *Synthesis Lectures on Emerging Engineering Technologies*, vol. 1, no. 1, pp. 1–109, 2015.
- [7] K. Rupp, M. Horovitz, F. Labonte, O. Shacham, K. Olukotun, L. Hammond, and C. Batten, “Years of microprocessor trend data,” *Figure available on webpage <http://www.karlrupp.net/wp-content/uploads/2015.06/40-years-processor-trend.png>*, 40.
- [8] A. Nilsson, L. G. Pettersson, and J. Norskov, *Chemical bonding at surfaces and interfaces*. Elsevier, 2011.
- [9] V. K. Thakur and M. K. Thakur, *Chemical functionalization of carbon nano-materials: Chemistry and applications*. CRC Press, 2015.

-
- [10] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2009.
- [11] L. D. Landau, “On the theory of phase transitions,” *Ukr. J. Phys.*, vol. 11, pp. 19–32, 1937.
- [12] R. Peierls, “Quelques proprietes typiques des corps solides,” *Ann. IH Poincare*, vol. 5, pp. 177–222, 1935.
- [13] L. L. Y. Voon and G. Guzmán-Verri, “Is silicene the next graphene?,” *MRS bulletin*, vol. 39, no. 4, pp. 366–373, 2014.
- [14] C. W. D Jr, “Materials science and engineering: an introduction,” *John Wiley & Sons. Inc.—New York, USA*, 2014.
- [15] A. Kumar and C. H. Lee, “Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends,” in *Advances in graphene science*, InTech, 2013.
- [16] A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. L. Y. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, and H. Oughaddou, “A review on silicene—new candidate for electronics,” *Surface science reports*, vol. 67, no. 1, pp. 1–18, 2012.
- [17] D. Jose and A. Datta, “Structures and chemical properties of silicene: unlike graphene,” *Accounts of chemical research*, vol. 47, no. 2, pp. 593–602, 2013.
- [18] S. Balendhran, S. Walia, H. Nili, S. Sriram, and M. Bhaskaran, “Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene,” *small*, vol. 11, no. 6, pp. 640–652, 2015.
- [19] M. Houssa, A. Dimoulas, and A. Molle, “Silicene: a review of recent experimental and theoretical investigations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 25, p. 253002, 2015.
- [20] G. G. Guzmán-Verri and L. L. Y. Voon, “Electronic structure of silicon-based nanostructures,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 7, p. 075131, 2007.
- [21] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, “Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 23, p. 236804, 2009.
- [22] M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas’ev, and A. Stesmans, “Can silicon behave like graphene? a first-principles study,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 11, p. 112106, 2010.

-
- [23] M. Ezawa, “Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene,” *Physical review letters*, vol. 109, no. 5, p. 055502, 2012.
- [24] L. Matthes, O. Pulci, and F. Bechstedt, “Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles,” *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 10, p. 105007, 2014.
- [25] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, “Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon,” *Physical review letters*, vol. 108, no. 15, p. 155501, 2012.
- [26] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, “Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on ag (111),” *Nano letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3507–3511, 2012.
- [27] D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle, “Local electronic properties of corrugated silicene phases,” *Advanced Materials*, vol. 24, no. 37, pp. 5088–5093, 2012.
- [28] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, “Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films,” *Physical review letters*, vol. 108, no. 24, p. 245501, 2012.
- [29] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W. A. Hofer, *et al.*, “Buckled silicene formation on ir (111),” *Nano letters*, vol. 13, no. 2, pp. 685–690, 2013.
- [30] Q. Peng, A. K. Dearden, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, and S. De, “New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology,” *Nanotechnology, science and applications*, vol. 7, p. 1, 2014.
- [31] R.-w. Zhang, C.-w. Zhang, W.-x. Ji, S.-j. Hu, S.-s. Yan, S.-s. Li, P. Li, P.-j. Wang, and Y.-s. Liu, “Silicene as an inert substrate of silicene: a promising candidate for fet,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 43, pp. 25278–25283, 2014.
- [32] L. Lew Yan Voon, E. Sandberg, R. Aga, and A. Farajian, “Hydrogen compounds of group-iv nanosheets,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 16, p. 163114, 2010.
-

-
- [33] F.-b. Zheng and C.-w. Zhang, “The electronic and magnetic properties of functionalized silicene: a first-principles study,” *Nanoscale research letters*, vol. 7, no. 1, p. 422, 2012.
- [34] B. Huang, H.-X. Deng, H. Lee, M. Yoon, B. G. Sumpter, F. Liu, S. C. Smith, and S.-H. Wei, “Exceptional optoelectronic properties of hydrogenated bilayer silicene,” *Physical Review X*, vol. 4, no. 2, p. 021029, 2014.
- [35] J. W. Hill, D. K. Kolb, and C. S. Hill, *Chemistry for changing times*. No. QD33 H54 2001, Prentice Hall, 2015.
- [36] J. T. Yates, “A new opportunity in silicon-based microelectronics,” *Science*, vol. 279, no. 5349, pp. 335–336, 1998.
- [37] F. Brühne and E. Wright, “Benzaldehyde,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [38] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, “Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene,” *The Journal of chemical physics*, vol. 138, no. 19, p. 194702, 2013.
- [39] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, “Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated graphene,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 36, pp. 18738–18745, 2013.
- [40] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, “Adsorption of organic molecules on the hydrogenated germanene: a dft study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 50, pp. 27995–28004, 2015.
- [41] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, “Van der waals molecular interactions in the organic functionalization of graphane, silicane, and germanane with alkene and alkyne molecules: a dft-d2 study,” *Journal of molecular modeling*, vol. 22, no. 8, p. 175, 2016.
- [42] P. Rubio-Pereda and N. Takeuchi, “Surface reactivity of ge [111] for organic functionalization by means of a radical-initiated reaction: A dft study,” *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 14–22, 2016.
- [43] D. Morachis-Galindo, P. Rubio-Pereda, and N. Takeuchi, “Organic functionalization of silicane with formaldehyde and propanaldehyde,” *Applied Surface Science*, vol. 392, pp. 841–848, 2017.
- [44] E. Ventura-Macias, J. Guerrero-Sánchez, and N. Takeuchi, “Formaldehyde adsorption on graphane,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1117, pp. 119–123, 2017.
-

-
- [45] P. Rubio-Pereda, *Simulaciones por computadora de la adsorción de moléculas orgánicas y biológicas sobre superficies*. PhD thesis, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, Baja California, México, Junio 2016. .
- [46] R. Van Noorden, B. Maher, and R. Nuzzo, “The top 100 papers,” *Nature News*, vol. 514, no. 7524, p. 550, 2014.
- [47] A. Beiser, *Concepts of modern physics*. Tata McGraw-Hill Education, 2003.
- [48] D. J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2016.
- [49] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [50] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [51] D. Sholl and J. A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2011.
- [52] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. Marques, *A primer in density functional theory*, vol. 620. Springer Science & Business Media, 2003.
- [53] V. A. Parsegian, *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press, 2005.
- [54] P. Hobza and K. Müller-Dethlefs, *Non-covalent interactions: theory and experiment*, vol. 2. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [55] P. H. King, J. C. Corsi, B.-H. Pan, H. Morgan, M. R. de Planque, and K.-P. Zauner, “Towards molecular computing: Co-development of microfluidic devices and chemical reaction media,” *Biosystems*, vol. 109, no. 1, pp. 18–23, 2012.
- [56] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of computational chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [57] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.

- [58] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [59] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. Joannopoulos, “Optimized pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 2, p. 1227, 1990.
- [60] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [61] H. Sahin and F. M. Peeters, “Adsorption of alkali, alkaline-earth, and 3d transition metal atoms on silicene,” *Physical Review B*, vol. 87, no. 8, p. 085423, 2013.