



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ADSORCIÓN MOLECULAR EN SILICIO POROSO DECORADO CON PLATA”

PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FÍS. BIO. ESTÍBALIZ MARGARITA RAMÍREZ VÁZQUEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. CHUMIN WANG CHEN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES **DR. LUIS ANTONIO PÉREZ LÓPEZ**
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2022



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.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por el apoyo incondicional que ha tenido conmigo, por compartir conmigo su conocimiento y experiencia durante mis estudios de maestría, por dedicarme tanto tiempo para avanzar en mis estudios y la paciencia que dedicó a la revisión de este protocolo. Sin su ayuda la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

A los miembros de mi comité tutor, la Dra. Vicenta Sánchez Morales y al Dr. Luis Antonio Pérez López, por su apoyo y tiempo proporcionado durante mis estudios de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por ser mi casa de estudios por tantos años y por brindarle sustento a mi familia. Orgullosamente UNAM, siempre.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por brindarme los recursos y permitirme usar sus instalaciones durante mis estudios de maestría.

A los proyectos 252943 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y PAPIIT-IN110020 de la UNAM, así como a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM por el uso de la supercomputadora Miztli.

Al Mtro. Alberto López Vivas y al Lic. Omar Alejandro Pompa García, así como a la M. I. Yolanda Flores de la DGTIC por su buena disposición y gran ayuda para resolver todos los problemas relacionados con los aspectos técnicos computacionales.

Al Dr. Omar Novelo Peralta y a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz por su asistencia en la obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM).

Al CONACYT por la beca proporcionada para la realización de mis estudios de posgrado (No. Beca: 1043965).

Resumen

Silicio poroso (PSi) es un material con estructura esponjosa que conserva el orden de posiciones atómicas de largo alcance, confirmado por ejemplo en muestras de PSi sin sustrato por el pico agudo $\langle 400 \rangle$ alrededor de 70° en la difracción de rayos X [Cisneros, 2010]. El silicio mesoporoso presenta una alta relación superficie-volumen de $300 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual puede ser la base de aplicaciones como acarreadores de medicamentos, sensores y catalizadores compactos. En general, las propiedades electrónicas y ópticas del PSi pueden modificarse bajo diseño a través de los parámetros del método de síntesis, donde el espesor del material entre poros desempeña un papel decisivo en el comportamiento de las excitaciones electrónicas, fotónicas y fonónicas, ya que las interfaces silicio-aire introducen nodos en la función de onda de dichas excitaciones.

El PSi se obtiene tradicionalmente vía anodización en ácido fluorhídrico a partir de silicio cristalino (c-Si). Un método alternativo no electroquímico es mediante ataque químico asistido por metales (MACE por sus siglas en inglés), el cual es atractivo por su sencillez del procedimiento, bajo costo, capacidad en generar muestras de gran tamaño para aplicaciones como celdas solares, así como un posible medio para la fabricación de nanoalambres de silicio [Huang, 2011].

En este protocolo estudiaremos la participación de plata en la adsorción molecular desde dos vertientes: teoría cuántica y verificación experimental. El estudio teórico se llevará a cabo dentro del formalismo de dinámica molecular *ab-initio* y el modelo de superceldas incluyendo la presencia de átomos de plata, mientras que la parte experimental consiste en la obtención de muestras de silicio poroso mediante el método MACE a partir de silicio cristalino tipo *p* en un electrolito de HF y AgNO_3 , así como la medición de propiedades eléctricas y ópticas en muestras con y sin moléculas adsorbidas.

Los primeros resultados de dinámica molecular muestran que la presencia de átomos de plata favorece la adsorción de moléculas en la superficie de PSi, tales como CO, O₂, NO, N₂O y NH₃ entre los gases más comunes en la atmósfera terrestre. Asimismo, los resultados de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) sugieren que su presencia podría verificarse por medio de espectroscopías de absorción infrarroja y de dispersión inelástica Raman, así como del cambio en el índice de refracción. Por otro lado, hemos avanzado en la elaboración de PSi mediante el método MACE, cuyas primeras muestras obtenidas en nuestro laboratorio muestran nanoalambres paralelos de silicio de alrededor de 100 nm de diámetro y 15 μm de longitud. Paralelamente, estamos construyendo un sistema de medición *in-situ* con cierto grado de automatización para buscar las alteraciones provocadas por la adsorción de las moléculas y predichas por la teoría cuántica.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	II
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. SEMICONDUCTORES POROSOS	4
1.1 FÍSICA DE SEMICONDUCTORES	5
1.2 SÍNTESIS DEL SILICIO POROSO	11
1.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	12
CAPÍTULO 2. MODELADO A PRIMEROS PRINCIPIOS	27
2.1 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	30
2.2 TEORÍA PERTURBATIVA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.....	39
2.3 DINÁMICA MOLECULAR <i>AB-INITIO</i>	42
CAPÍTULO 3. AVANCES DE INVESTIGACIÓN	53
3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN MOLECULAR.....	53
3.2 PREDICCIÓN DE PROPIEDADES CON MOLÉCULAS ADSORBIDAS.....	57
3.3 ATAQUE QUÍMICO ASISTIDO POR METALES	60
3.4 VERIFICACIÓN DE ADSORCIÓN MOLECULAR EN SILICIO POROSO	61
CAPÍTULO 4. PERSPECTIVA Y CRONOGRAMA	62
REFERENCIAS.....	64

Introducción

Uno de los más grandes retos en la Ciencia de Materiales ha sido el de crear nuevos materiales a partir de un diseño racional derivado de la comprensión de propiedades macroscópicas a partir del arreglo atómico. En los últimos 100 años, la mecánica cuántica ha brindado herramientas para entender los materiales existentes, mientras que el vertiginoso desarrollo de cómputo actual nos da la posibilidad de predecir sus propiedades. Por ejemplo, en el 2004, mediante el método de dinámica molecular, se predijo un nuevo inhibidor de la transferencia de las hebras de la integrasa [Schames, 2004], el cual condujo a la aprobación del medicamento Isentress® de Merck & Co., en el 2007, por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) para el tratamiento del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) [Sun, 2010].

Hoy en día, el semiconductor constituye un componente indispensable en la vida moderna, mientras que sus dispositivos son basados principalmente en silicio, siendo el segundo elemento más abundante del 27.7% en la corteza terrestre y su fase cristalina tiene una brecha energética de 1.1 eV apropiada para operar la microelectrónica a temperatura ambiente. Entre los nuevos semiconductores se encuentra el silicio poroso (PSi), el cual se distingue por su eficiente foto y electroluminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente, en contraste con la escasa actividad óptica del silicio cristalino derivada de una brecha energética indirecta. Otra de sus características es la extensa área superficial de 1000 m²/g en silicio microporoso, la cual aunado con su compatibilidad con el cuerpo humano y con la microelectrónica actual podría emplearse como sensores y acarreadores de medicamentos capaces de controlar su dosificación [Cahnam, 2018].

En virtud de la alta relación de superficie-volumen en PSi, se han estudiado sus propiedades ópticas y eléctricas en presencia de moléculas adsorbidas. Por ejemplo, J. Harper y M. J. Sailor reportaron una disminución lineal de I_0/I con el decremento de la concentración adsorbida de monóxido de nitrógeno (NO), donde I e I_0 son respectivamente las intensidades de fotoluminiscencia con y sin moléculas de NO adsorbidas, mientras que la presencia de dichas moléculas fue verificada a través del espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) [Harper, 1996]. Recientemente, se ha observado la reducción de la resistencia eléctrica en sensores de dióxido de nitrógeno (NO₂) basados en PSi, así como la influencia de la humedad y temperatura en el comportamiento de dichos sensores [Choi, 2019].

En el ámbito de la predicción teórica, se han estudiado la orientación preferencial de los poros en PSi [Arcos, 2017] y la expansión estructural cuando se pasiva con átomos de hidrógeno en consistencia con resultados experimentales [Vázquez, 2002], así como efectos de dopaje molecular en la concentración de portadores de carga debido a la adsorción de amoníaco (NH₃) o NO₂ [Amato, 2016]. Asimismo, un estudio comparativo basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) de las pasivaciones con

átomos de hidrógeno, oxígeno e hidroxilo (OH) revela modos vibracionales confirmados mediante la espectroscopía FTIR [Alfaro, 2014], mientras que la adsorción de moléculas CO, NO, SO₂ y NO₂ muestran propiedades electrónicas similares entre PSi y nanoalambres de silicio (SiNW), excepto para el caso CO cuya adsorción genera una banda semillena alrededor de la energía de Fermi en PSi, contrario a lo sucedido en SiNW [De Santiago, 2019]. Recientemente, la adsorción de NO₂ y sus efectos en portadores de carga fueron detalladamente reexaminados, cuyos resultados han sido sustentados por cálculos basados en Gaussian 09 [Ptashchenko, 2018].

En los últimos años, se ha reportado un nuevo método para obtener PSi o SiNW conocido como ataque químico asistido por metales (MACE por sus siglas en inglés), teniendo la virtud de requerir menos equipo y en consecuencia es más económico y viable para la producción en masa. Dicho método en su versión de un solo paso consiste en simplemente sumergir las obleas de c-Si tipo *p* en una solución compuesta de ácido fluorhídrico (HF) y nitrato de plata (AgNO₃) por aproximadamente una hora. Posteriormente se remueve el exceso de plata con ayuda de ácido nítrico (HNO₃) [Huang, 2011]. Las muestras obtenidas a través de este método muestran un arreglo de PSi columnar y/o SiNW, además una respuesta en resistencia eléctrica como sensor de NO₂, la cual se mejora a través de la funcionalización de óxido de zinc (ZnO) [Liao, 2016]. Uno de los problemas del método MACE es la existencia de nanopartículas de plata en el fondo de los poros, la cual puede tener efectos adversos en las propiedades ópticas de PSi. Sin embargo, pensamos que su presencia no necesariamente es perjudicial para la adsorción molecular. En este proyecto estudiaremos en detalle la participación de átomos de plata durante la adsorción molecular.

Este protocolo de investigación se estructura en cuatro capítulos. El primero hace una revisión de la física de semiconductores haciendo énfasis en el PSi, tanto su síntesis como estructura microscópica. El segundo capítulo introduce la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en el cual se discuten los funcionales de intercambio y correlación, la aproximación de pseudopotencial, así como la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) para las propiedades vibracionales de sólidos. También se revisa el método de Dinámica Molecular (MD) ab-initio, incluyendo el algoritmo de Verlet, los termostatos y barostatos. En el tercer capítulo, se presentan los códigos DMol³ y CASTEP, así como los avances de investigación, incluyendo un estudio de la adsorción molecular en PSi decorado con plata mediante la MD ab-initio y un análisis de las propiedades ópticas, la absorción infrarroja y dispersión inelástica Raman de PSi con y sin molécula adsorbida en la superficie. Asimismo, se presentan algunas muestras de PSi obtenidas con el método MACE y el diseño del sistema a utilizar para la observación de adsorción molecular. Finalmente, en el cuarto capítulo se establecen los objetivos y el cronograma de trabajo para los cuatro años de doctorado.

Capítulo 1. Semiconductores porosos

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo con su conductividad como conductores, semiconductores o aislantes, así como superconductores con una resistencia eléctrica nula y un diamagnetismo perfecto. Los semiconductores pueden definirse como un material cuya resistividad eléctrica (ρ) se encuentra en el rango de 10^{-2} – $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ entre aislantes y metales. Sin embargo, existe una definición microscópica más precisa cuando la brecha energética alrededor de la energía de Fermi se encuentra entre cero y tres electronvoltios (eV) [Yu, 2010]. Este tipo de materiales pueden ser puros o aleaciones, presentando variados arreglos estructurales. Los semiconductores se emplean en la fabricación de dispositivos electrónicos como diodos, transistores y circuitos integrados, los cuales han sido la base de comunicación móvil, generación de energía limpia, iluminación y transporte moderno.

En la Figura 1.1 se muestran la conductividad eléctrica (σ) y la resistividad correspondiente ($\rho = 1/\sigma$) de algunos ejemplos de las tres clases de materiales que son conductores, semiconductores y aislantes. Estos últimos, como el cuarzo fundido y el vidrio, tienen una conductividad entre 10^{-18} – 10^{-10} Siemens por centímetro (S/cm), mientras que los conductores, tales como cobre y aluminio, tienen una alta conductividad eléctrica, típicamente de 10^4 a 10^6 S/cm, siendo 1 Siemen = $1 \Omega^{-1}$. Las conductividades de los semiconductores se encuentran entre estos valores extremos y son generalmente sensibles a la temperatura, la iluminación y pequeñas cantidades de átomos de impurezas. Por ejemplo, la adición de un átomo de boro (llamado dopante) por millón de átomos de silicio puede aumentar su conductividad eléctrica cuarenta mil veces [Thurber, 1980], lo cual explica la amplia variabilidad de la resistividad eléctrica del c-Si desde $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ mostrada en la Figura 1.1.

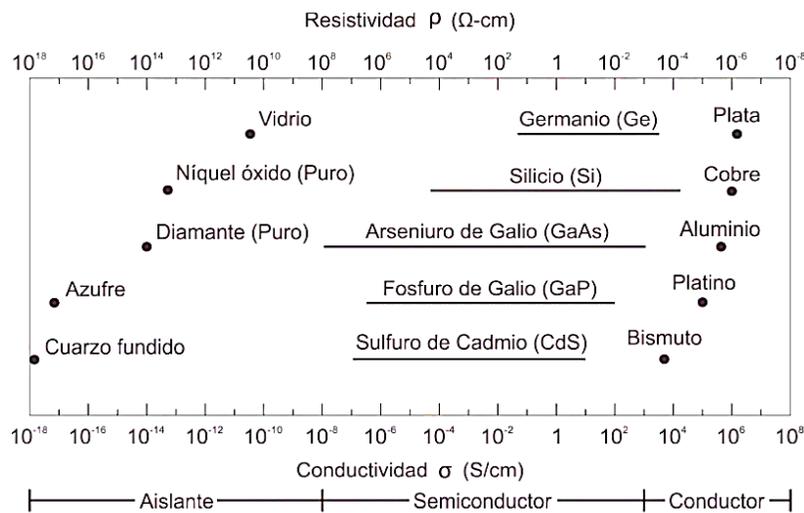


Figura 1.1. Clasificación de algunos elementos y compuestos por su resistividad eléctrica (ρ) y conductividad eléctrica (σ) [Sze, 2012].

1.1 Física de semiconductores

El estudio de los materiales semiconductores inició a principios del siglo XIX. Los semiconductores elementales son aquellos que contienen una sola especie de átomos, como el silicio (Si), germanio (Ge) y estaño (Sn) en la columna IV y selenio (Se) y telurio (Te) en la columna VI de la tabla periódica. Existen también semiconductores compuestos de dos o más elementos y los semiconductores binarios se forman comúnmente al combinar elementos de las familias III y V, entre ellos destaca el arseniuro de galio (GaAs). Se han sintetizado semiconductores binarios con elementos de las familias II y VI, I y VII [Edwards, 1961]. En las últimas décadas se han descubierto semiconductores en óxidos, materiales orgánicos y magnéticos e incluso formados por tres o más elementos de distintas familias. Los compuestos ternarios pueden estar formados por elementos de tres columnas diferentes, por ejemplo, telururo de mercurio indio (CuInSe_2), un compuesto I-III-VI [Yarema, 2018].

En general, los semiconductores basados en la estructura tetraédrica poseen una alta rigidez estructural debido a los enlaces covalentes sp^3 . Esta rigidez permite en su fase porosa la formación de esqueletos con espesor nanométrico y una porosidad mayor al 90%, lo que conduce a un confinamiento cuántico que altera significativamente la estructura de bandas electrónica. El silicio es el material más importante para la microelectrónica actual, mientras que los compuestos binarios III-V son los más importantes para la emisión de luz. Además, el silicio (Si) es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre [Mosby, 2009], encontrándose en la naturaleza como parte de compuestos, principalmente con oxígeno como el dióxido de silicio (SiO_2), los cuales se hallan en minerales como el sílice y silicato.

El silicio (Si) es un semiconductor en el grupo IV-A de la tabla periódica con número atómico 14, peso atómico de 28.086, densidad de 2330 kg/m^3 y un punto de fusión de 1414°C en su fase cristalina. La configuración electrónica del átomo de silicio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ y tiene un radio atómico de 0.132 nm. Las propiedades químicas del elemento se deben a los electrones más externos, llamados electrones de valencia, los cuales al interactuar con los de sus átomos vecinos permiten formar sólidos tanto regulares como irregulares, es decir, en forma cristalina (c-Si) o amorfa (a-Si). Por ejemplo, cuando tenemos múltiples átomos de silicio acercándose, se forman cuatro orbitales híbridos sp^3 en cada uno de ellos, como lo muestra la Figura 1.2, generando una estructura tetraédrica que puede visualizarse como una red cúbica centrada en las caras (FCC) con una base de dos átomos.

Un cristal puede representarse como una base más una red de puntos, donde la base está constituido por un conjunto de átomos, mientras que la red se refiere al arreglo de puntos matemáticos donde ubica la base. Una celda unitaria es un conjunto de puntos o bases que mediante operaciones de traslación genera una red periódica de puntos o un cristal periódico. Cualquier punto de la red tridimensional se puede expresar como una combinación lineal de tres vectores base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 de la forma $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, donde los n_1 , n_2 y n_3 son números enteros.

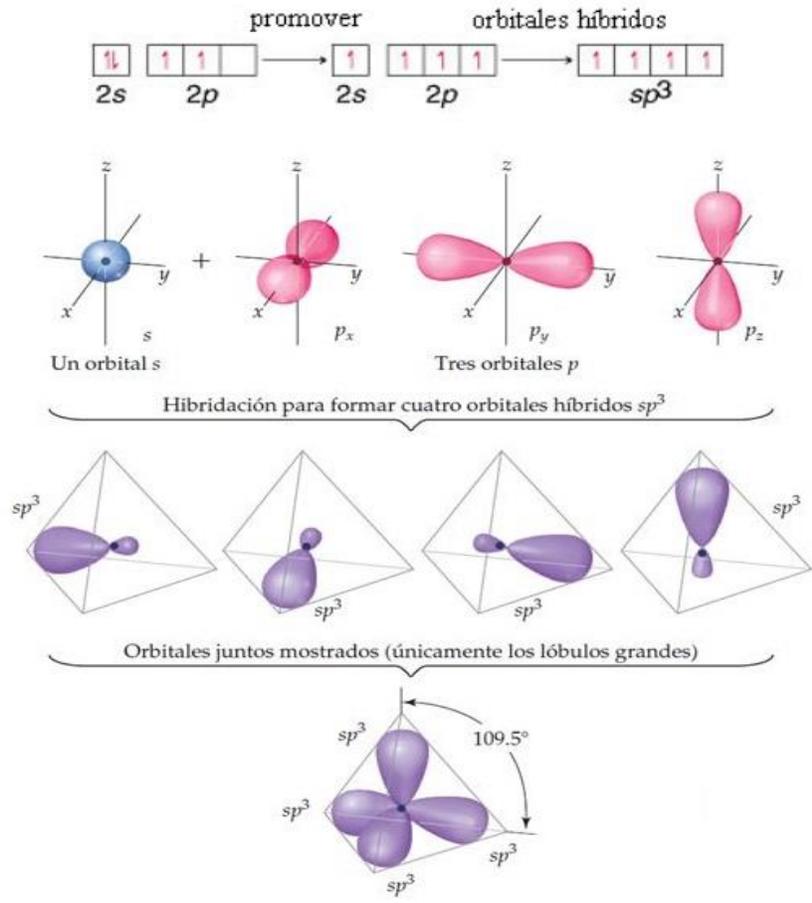


Figura 1.2. Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 dirigidos hacia los vértices del tetraedro, a partir de los orbitales s , p_x , p_y y p_z .

Dado que la celda unitaria no es única, la de mínimo volumen se denomina celda unitaria primitiva conteniendo sólo un punto o una base, cuyo volumen está dado por $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$, siendo éstos los vectores primitivos. Otra manera de obtener la celda primitiva es por medio de la celda de Wigner-Seitz, la cual se obtiene al trazar líneas que conecten con sus vecinos y dibujar un plano perpendicular a dicha línea cortándola en su punto medio. El menor volumen encerrado es la *celda de Wigner-Seitz* [Kittel, 2005]. La Figura 1.3 muestra la celda de Wigner-Seitz para el caso de una red triangular en dos dimensiones.

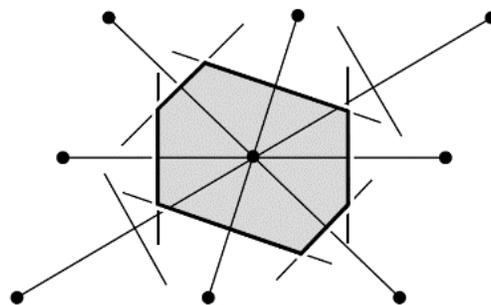


Figura 1.3. Celda unitaria primitiva de Wigner-Seitz para una red triangular.

Se puede demostrar que en un espacio tridimensional existen únicamente 14 redes periódicas de puntos, o mejor conocidas como *redes de Bravais* [Kittel, 2005], cuyas estructuras son invariantes bajo traslaciones y rotaciones. Los vectores base asociada a la celda primitiva se denomina base primitiva. Para cada red de Bravais se puede definir una red recíproca con vectores

$$\mathbf{G} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3, \quad (1.1)$$

donde los h_1 , h_2 y h_3 son números enteros,

$$\mathbf{b}_1 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad \mathbf{b}_2 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad \text{y} \quad \mathbf{b}_3 \equiv 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (1.2)$$

son los vectores base de dicha red. Las redes de Bravais pueden clasificarse en siete grupos: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, cúbico, trigonal y hexagonal. Por ejemplo, en el grupo cúbico hay tres redes: la cúbica simple (SC, por sus siglas en inglés), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y la cúbica centrada en las caras (FCC), cuya longitud de los lados se conoce como *parámetro de red* a .

La primera zona de Brillouin (FBZ por sus siglas en inglés) puede obtenerse mediante la celda de Wigner-Seitz en el espacio recíproco y contiene toda la información del cristal. Por ejemplo, para una celda BCC se tienen vectores recíprocos primitivos $\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{j} + \mathbf{k})/a$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{i} + \mathbf{k})/a$ y $\mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{i} + \mathbf{j})/a$, mientras que para una celda FCC se tienen $\mathbf{b}_1 = 2\pi(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})/a$, $\mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})/a$ y $\mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})/a$. Cabe mencionar que la red recíproca de una BCC es una red FCC y viceversa.

El c-Si presenta una estructura FCC con una base de dos átomos representada por un punto de red, donde uno de los átomos se encuentra en un vértice de la celda cúbica y el otro está desplazado por un cuarto de a sobre la dirección $[111]$. Este tipo de estructura se denomina tipo zinc-blenda, cuya celda unitaria cúbica mínima contiene 8 átomos y su parámetro de red a es de 5.43 Å, como lo muestra la Figura 1.4.

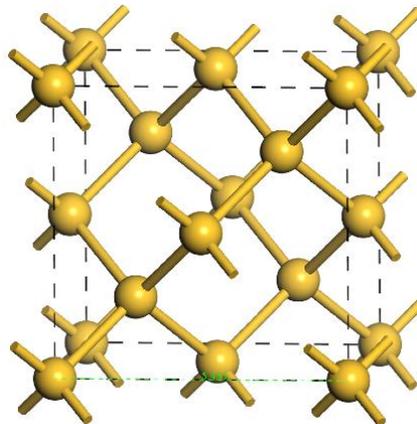


Figura 1.4. Celda unitaria cúbica centrada en las caras (FCC) con una base de dos átomos de silicio (esferas amarillas) y un parámetro de red $a = 5.43 \text{ \AA}$ en silicio cristalino (c-Si).

El silicio monocristalino se puede obtener fundiendo el material, seguido por un enfriamiento lento a partir de una semilla cristalina y una rotación, conocido como el método Czochralski [Aleksic, 2002], con el cual se obtienen lingotes cilíndricos de c-Si y posteriormente se cortan para obtener obleas de c-Si con una pureza química hasta del 99.999999999% [Hashim, 2007].

En el c-Si se agrupan del orden de 10^{23} átomos de silicio, los cuales tienen el mismo espectro de energía atómico si éstos se encuentran lejos. Cuando dichos átomos se acercan, cada nivel del espectro originalmente 10^{23} veces degenerado se desdobra para formar una banda cuasi-continua que se denominan bandas electrónicas, como se muestra en la Figura 1.5. En semiconductores, existen una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC) alrededor de la energía de Fermi (E_F), que es la máxima energía que puede tener un electrón a temperatura cero dentro del sólido. La máxima energía de BV es E_V y la mínima de la BC es E_C , las cuales limitan la banda prohibida caracterizado por la brecha energética ($E_G \equiv E_C - E_V$).

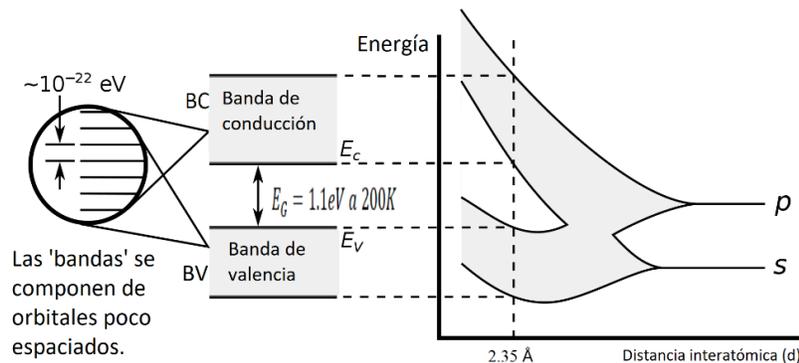


Figura 1.5. Esquema de la formación de bandas de energía en silicio, donde los niveles atómicos son altamente degenerados cuando la distancia interatómica $d \gg a_0$, siendo a_0 el radio de Bohr, mientras que existe una estructura de bandas cuando $d = 2.35$ Å que es la distancia interatómica de equilibrio en c-Si.

En general, la E_F puede encontrarse en una banda permitida o en una prohibida. Para el primer caso el material es conductor, debido a que habiendo estados desocupados arriba de E_F y los electrones sobre la superficie de Fermi pueden aumentar su energía cinética bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Por el contrario, si la E_F se encuentra en una brecha energética, el material es un aislante eléctrico, puesto que los electrones no pueden incrementar su energía cinética a menos que el campo eléctrico externo sea mayor que el de ruptura dieléctrica. Se sabe que a temperatura $0K$ existen únicamente aislantes o conductores. Sin embargo, a temperatura ambiente ($T \approx 300K$) si el material tiene una $E_G < 3$ eV se considera como semiconductor, ya que existe un número importante de electrones en la banda de conducción. En su forma intrínseca sin dopantes tiene una densidad electrónica en la banda de conducción del orden de $n \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad eléctrica

del orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ [Sutton, 1993]. Para el caso del c-Si, los experimentos confirman que hay una disminución de la brecha energética con el aumento de la temperatura, lo que es consistente con el hecho de que la distancia interatómica de equilibrio (2.35 \AA) es menor que la distancia donde se cruzan sus bandas energéticas, como se muestra en la Figura 1.5.

En la Figura 1.6 se muestra la estructura de bandas del silicio cristalino como función del vector de onda (\mathbf{k}) obtenida a partir de cálculos de primeros principios [Yu, 2010], la cual esencialmente está confirmada por la técnica de espectroscopía de fotoemisión con resolución angular (ARPES por sus siglas en inglés) [Kheifets, 2003]. La zona delimitada entre las líneas punteadas horizontales representa la banda de energía prohibida, la cual para c-Si es de 1.1 eV, mientras que la brecha óptica en el punto Γ es de 3.2 eV.

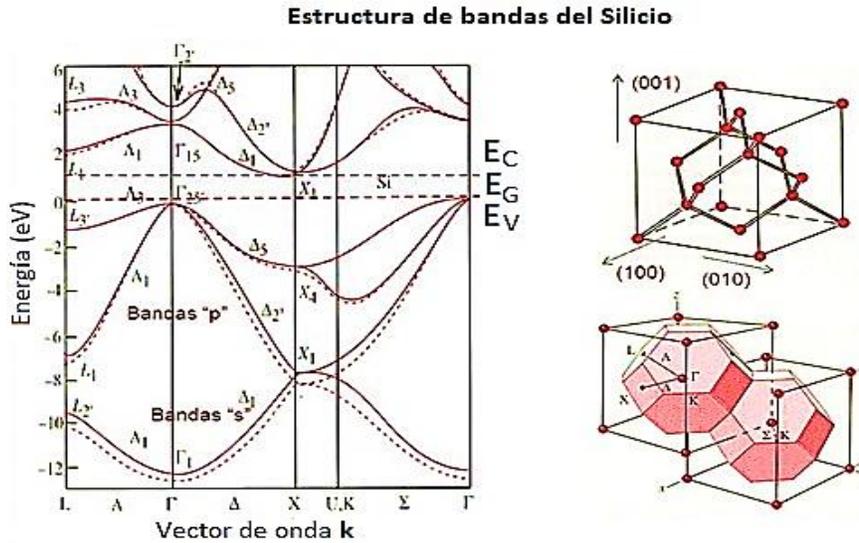


Figura 1.6. Estructura de bandas electrónicas del c-Si, donde las líneas punteadas y sólidas son obtenidas usando la Teoría del Funcional de la Densidad con pseudopotenciales locales y no locales, respectivamente. En el panel derecho superior se ilustra la celda unitaria de 8 átomos y en el inferior la primera zona de Brillouin.

Para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción es necesario que adquiera al menos la energía del tamaño de la brecha energética (E_G). En un proceso de excitación óptica se debe conservar además el momento lineal cristalino

$$\hbar \mathbf{k}_{\text{fotón}} + \hbar \mathbf{k}_v = \hbar \mathbf{k}_c, \quad (1.3)$$

donde $\mathbf{k}_{\text{fotón}}$ es el vector de onda del fotón, \mathbf{k}_v y \mathbf{k}_c son los vectores de onda del electrón cuando se encuentra en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. No obstante, la magnitud de $k_{\text{fotón}} \approx 2\pi/5000 \text{ \AA}^{-1}$ para la luz visible es aproximadamente mil veces menor que un típico vector de onda de un electrón en la FBZ, lo que significa que $k_v \approx k_c$. Cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se localizan sobre el mismo punto del vector \mathbf{k} de la zona de Brillouin ($\mathbf{k} = 0$), se dice que el material es de banda directa; pero cuando no es así ($\mathbf{k} \neq 0$) dicha transición requiere un

cambio en el vector de onda, como en el caso del silicio, por lo que se denomina transición indirecta, como se muestra en las Figuras 1.6 y 1.7. En las transiciones directas existe conservación de energía y momento, esto no sucede en las transiciones indirectas, donde la conservación del momento se lleva a cabo a través de la interacción de los electrones con la red, es decir, absorción o emisión de un fonón. Esto hace que la probabilidad de transición óptica en semiconductores de brecha indirecta sea mucho menor que en los semiconductores de brecha directa [Sutton, 1993].

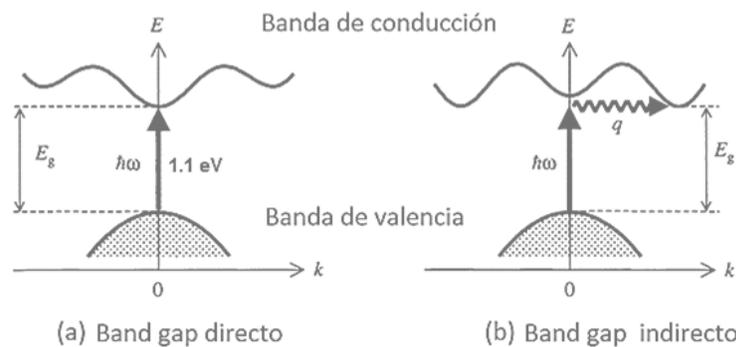


Figura 1.7. a) Transición electrónica directa; y b) Transición electrónica indirecta con asistencia de un fonón.

Al dopar el silicio con elementos del grupo III de la tabla periódica como boro, aluminio, galio o indio, se puede aumentar el número de portadores de carga positiva (huecos) dentro de la BV. Por otro lado, al dopar con elementos del grupo V como nitrógeno, fósforo, arsénico o antimonio, se incrementa el número de electrones en la banda de conducción. Cuando un semiconductor tiene mayoría de portadores positivos se le denomina de tipo *p*, mientras que, al tener mayoría de portadores negativos se le denomina de tipo *n*.

Se pueden obtener obleas de silicio monocristalino dopado con boro (tipo *p*) o con arsénico (tipo *n*), las cuales tienen un diámetro desde una a doce pulgadas y un espesor de aproximadamente medio milímetro con una resistencia eléctrica que va desde los 20000 $\Omega \cdot \text{cm}$ en obleas intrínsecas hasta los 0.001 $\Omega \cdot \text{cm}$ en altamente dopadas. Las direcciones cristalinas preferenciales en las que se cortan son [100], [110] y [111].

Un semiconductor en fase amorfa no presenta un orden a largo alcance [Ziman, 1979]. El desorden estructural en un sólido puede presentarse en diversas formas, como por ejemplo el desorden sustitucional donde el amorfo mantiene su estructura reticular, excepto que la naturaleza de los átomos puede ser aleatoria entre diferentes átomos de la misma familia. Otro ejemplo es el desorden topológico como en el silicio amorfo, donde no se forma una red cristalina.

Las aplicaciones de los materiales amorfos son muy variadas, por ejemplo, la regla de selección de momentos en los amorfos para las transiciones ópticas se relaja, aumentando la actividad óptica y utilizándolo como un material base para celdas solares y dispositivos electrónicos. Otra de sus ventajas principales es que su proceso de fabricación es más

económico comparándolo con el de c-Si. A continuación, estudiaremos el silicio poroso, así como sus métodos de síntesis y caracterización.

1.2 Síntesis del silicio poroso

El silicio poroso (PSi) es un material con una estructura esponjosa de nanocristales conectados entre sí. Los poros son huecos de aire cuyo diámetro puede ir desde 5 hasta 100 nanómetros, aunque también se pueden formar sistemas macroporosos de varias micras. La morfología y tamaño de los poros dependen directamente de los parámetros de síntesis como tipo de oblea, la composición del electrolito, la densidad de corriente y el tiempo de ataque. Los poros más comunes en PSi se muestran en la Figura 1.8.

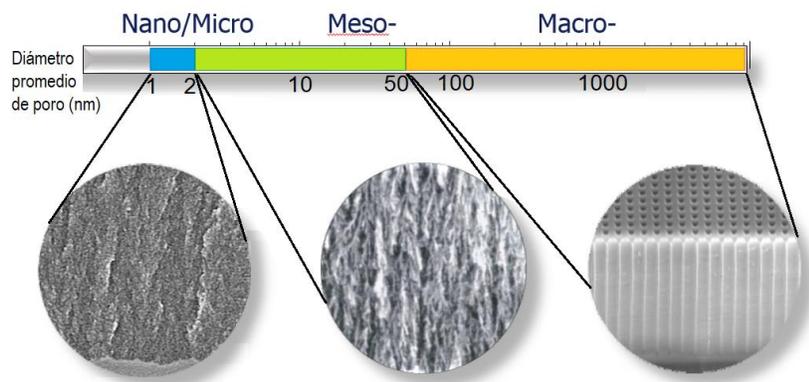


Figura 1.8. Clasificación de poros dependiendo sus diámetros: Nano/Micro (< 2 nm), Meso (2-50 nm) y Macro (>50 nm).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica los poros según su diámetro en escala de nanómetros (nm): a) Microporoso: poros menores a 2 nm; b) Mesoporoso: poros entre 2 y 50 nm; y c) Macroporoso: poros mayores a 50 nm. Sus áreas superficiales son $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ para el microporoso, $170 \text{ m}^2/\text{g}$ para el mesoporoso y $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ para el macroporoso [Canham, 2018]. En la Figura 1.8 se muestran micrografías electrónicas que ejemplifican la clasificación de poros por parte de la IUPAC. Particularmente, se forman poros cilíndricos orientados a lo largo de la dirección preferencial [100] para el caso macroporoso de tipo p^+ , mientras que los micro y mesoporos se pueden ramificar e interconectar cuando el sustrato es de tipo p^- o n . Cabe mencionar que este último requiere luz para crear huecos útiles en la formación de poros.

La síntesis de PSi se puede llevar a cabo mediante la anodización electroquímica de una oblea de c-Si tipo p^+ con orientación [100] cortadas en forma cuadrada de aproximadamente $3 \times 3 \text{ cm}^2$ con una punta de diamante. El óxido de silicio superficial -siendo un aislante eléctrico- es removido sumergiendo la oblea en ácido fluorhídrico (HF) por 30 minutos. Luego se recubre con oro una de las caras de la oblea mediante depósito por pulverización, para tener el contacto eléctrico. Después se hace circular una corriente eléctrica entre el contacto eléctrico de oro (ánodo) y una malla de platino (cátodo), el cual junto con la oblea

se encuentran dentro de un electrolito de HF y etanol, contenida en una celda electroquímica compuesta por una base de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) y un empaque en forma de anillo (O-ring) que sella el área circular del ataque, como se muestra en la Figura 1.9.

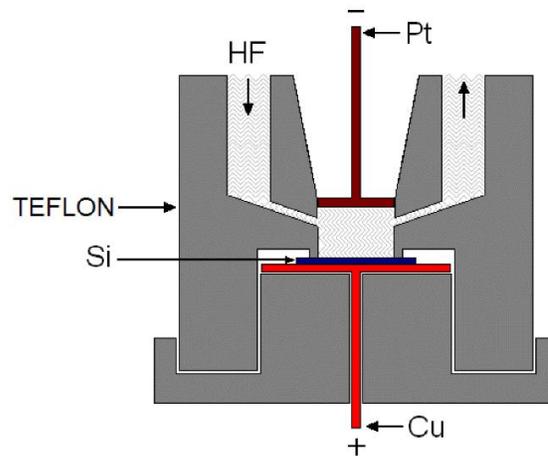


Figura 1.9. Vista lateral de una celda electroquímica con recirculación de ácido fluorhídrico [Cisneros, 2007].

El ataque químico inicia en forma aleatoria sobre la superficie del c-Si y continúa principalmente en el fondo de los poros donde hay una acumulación de carga positiva (huecos), formando poros preferencialmente a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$. Después del ataque la superficie se satura principalmente con átomos de hidrógeno y al estar en contacto con el aire, los átomos de hidrógeno son gradualmente sustituidos por oxígeno, lo cual produce cambios importantes en sus propiedades eléctricas y ópticas [Cisneros, 2010].

Un método alternativo para obtener PSi es el de ataque químico asistido por metales (MACE, por sus siglas en inglés *Metal Assisted Chemical Etching*), donde se puede utilizar el mismo tipo de obleas de c-Si utilizadas vía anodización. En el método de ataque químico asistido por metales se puede hacer uso de metales nobles, donde los más utilizados son Ag, Au, Pt y Pd. En este caso, primero se limpian las obleas de c-Si con acetona y HF, luego se sumerge en una solución de AgNO_3 , agua y HF por 90 minutos. Posteriormente, se remueve la capa de plata con ácido nítrico (HNO_3) y finalmente se enjuaga la muestra con agua para detener el ataque del ácido.

Las propiedades ópticas del silicio mesoporoso dependen directamente de la porosidad, ya que la longitud de onda de luz visible o IR es mucho mayor que las dimensiones de los poros, por lo que se puede construir espejos o cavidades Fabry-Perot basados en PSi [Palavicini, 2020].

1.3 Métodos de caracterización

Una vez hechas las muestras de PSi, nos interesa conocer su morfología, así como sus propiedades. Para la porosidad de las muestras utilizaremos el método de gravimetría y para propiedades de transporte mediremos la resistividad eléctrica DC y AC, así como la

fotoconductividad. La morfología de los poros se determinará usando Microscopías Óptica, de Fuerza Atómica (AFM), Electrónicas de Transmisión (TEM) y de Barrido (SEM). Para las propiedades ópticas se utilizan técnicas como la espectrofotometría UV-visible, absorción infrarroja (IR) y dispersión inelástica Raman.

- **Gravimetría**

La gravimetría es el método que determina la cantidad de sustancia a través del peso de ésta, cuyo análisis cuantitativo se realiza comúnmente mediante una balanza analítica. Para la medición de la porosidad de PSi, se utiliza una balanza con resolución de microgramos y se pesa la muestra antes (m_i) y después (m_f) del ataque químico. La porosidad (P) se define como la fracción del volumen de los poros V_p con respecto al volumen total V_{PSi} de la zona atacada [Lehmann, 2003], expresado como

$$P \equiv \frac{V_p}{V_{PSi}} = \frac{\Delta m}{\rho_{c-Si} A d}, \quad (1.4)$$

donde los volúmenes pueden calcularse como $V_p = (m_i - m_f) / \rho_{c-Si}$ y $V_{PSi} = A d$, siendo A y d el área y el espesor de la capa porosa, respectivamente. En la ecuación (1.4), la densidad del c-Si es $\rho_{Si} = 2.328 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta m = m_i - m_f$ [Hull, 1999].

- **Termogravimetría**

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica donde se mide la masa de un material como función de la temperatura o el tiempo mientras la muestra es sometida a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada [Earnest, 1988]. En la Figura 1.10 se muestran curvas de TGA para el compuesto monohidrato de oxalato de calcio (panel izquierdo) y PSi en atmósfera de oxígeno (panel derecho).

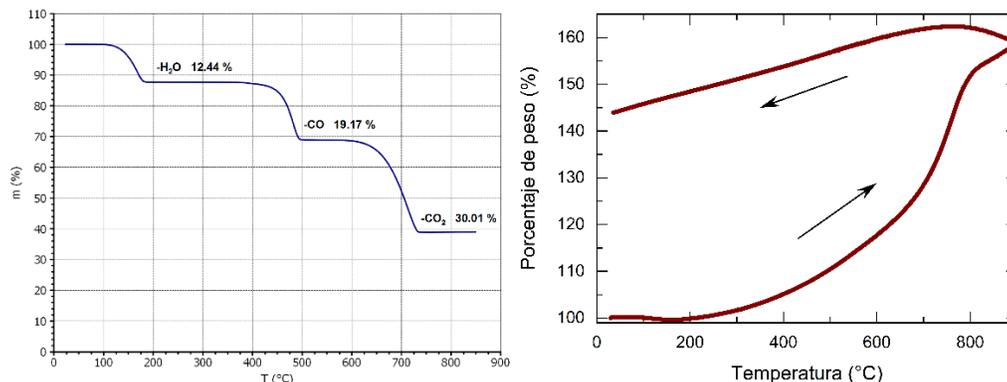


Figura 1.10. Curvas TGA dinámica de monohidrato de oxalato de calcio (panel izquierdo) [Girija, 1998] y de PSi sin sustrato (panel derecho) [Cisneros, 2010].

Nótese en la Figura 1.10 que el panel izquierdo muestra tres etapas de degradación en atmósfera inerte: (1) Evaporación del agua $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ con

$\Delta m = 12.33\%$. (2) Liberación de monóxido de carbono y formación de carbonato cálcico $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ con $\Delta m = 19.17\%$. (3) Liberación de dióxido de carbono y formación de óxido de calcio $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ con $\Delta m = 30.12\%$. En el panel derecho se muestra una curva TGA dinámica para PSi en un ambiente de oxígeno, cuya pendiente es positiva derivada de una adsorción y absorción simultánea.

Un analizador termogravimétrico típico consiste en una balanza de precisión con una bandeja de muestras ubicada dentro de un horno con una temperatura de control programable. La temperatura generalmente se aumenta a velocidad constante para incurrir en una reacción térmica, la cual puede ocurrir en una gran variedad de gases o presiones. Los rangos de temperatura TGA comerciales van de los 25°C a los 1000°C o incluso más elevada para aplicaciones específicas. Existen tres tipos de termogravimetría: (1) Termogravimetría isotérmica o estática, en la que el peso de la muestra se registra en función del tiempo a temperatura constante. (2) Termogravimetría cuasiestática, en la que la temperatura de la muestra se eleva en pasos secuenciales separados por intervalos isotérmicos, permitiendo que la muestra llegue a un equilibrio antes de la siguiente rampa de temperatura. (3) Termogravimetría dinámica, donde la muestra se calienta en un ambiente cuya temperatura cambia de forma lineal.

• Adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K

El tamaño de los poros y el área superficial específica de las muestras de PSi pueden obtenerse mediante un analizador de adsorción y desorción de gas de nitrógeno a 77 Kelvin. En la Figura 1.11 se muestran isotermas de adsorción y desorción de una muestra de silicio poroso como función de la presión normalizada por la presión de saturación (P_0). A partir de estos datos, el área superficial específica del material se determinan por medio de la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [Rouquerol, 1999] y la distribución del tamaño de poros se obtiene utilizando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

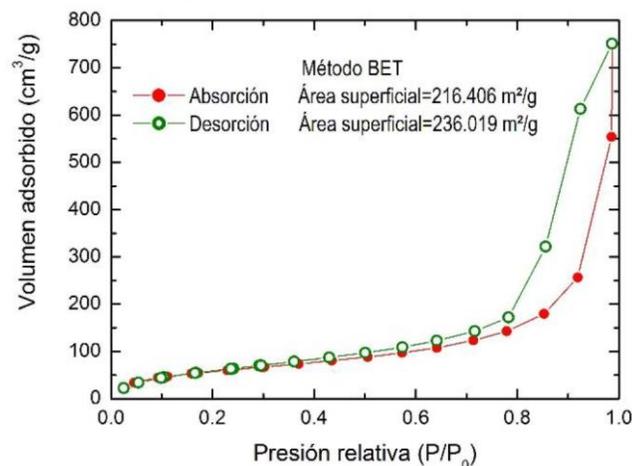


Figura 1.11. Curva de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K de una muestra de PSi obtenida de un analizador Quantachrome NOVAe1000 [Palavicini, 2020].

- **Microscopía Óptica**

Los primeros microscopios ópticos datan del siglo XIII y fueron lupas de una sola lente con aumento limitado. Los microscopios compuestos por varias lentes aparecieron alrededor de 1620 en Europa, mientras que los actuales tienen un diseño como el de la Figura 1.12.

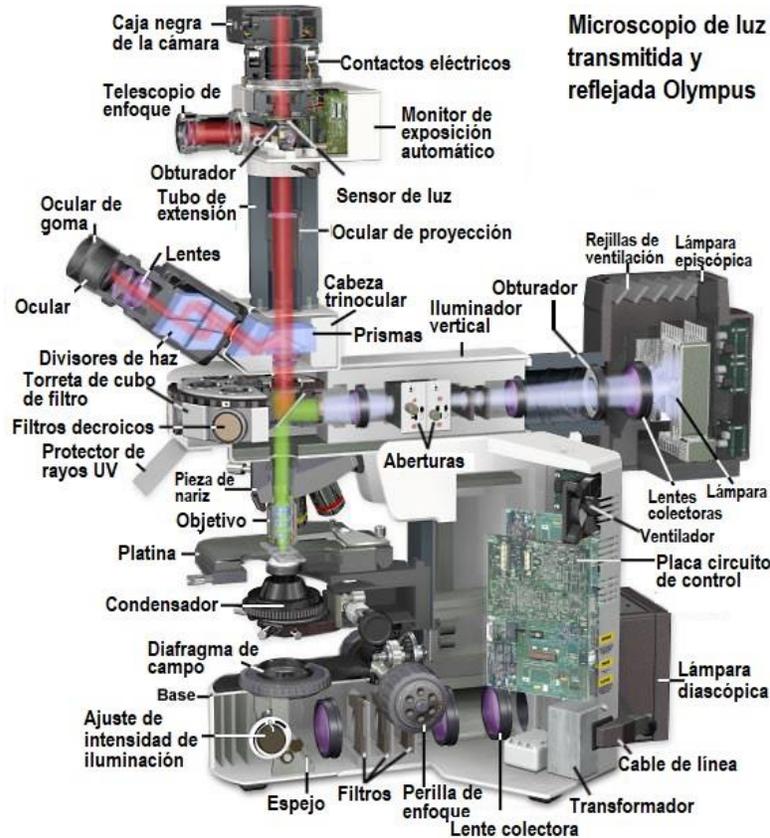


Figura 1.12. Microscopio óptico con fluorescencia, compuesto por dos fuentes (una de luz visible y otra de ultravioleta), un carrusel de filtros, un binocular y una cámara digital.

En un microscopio óptico las muestras pueden ser iluminadas desde abajo si éstas son transparentes, mientras que los objetos sólidos se observan mediante luz reflejada iluminando por arriba, como se ilustra en la Figura 1.11. Se puede también utilizar luz polarizada para determinar la orientación de los objetos. Las imágenes por contraste de fase pueden utilizarse para aumentar el contraste de la imagen resaltando pequeños detalles por medio de diferentes índices de refracción. El poder de aumento máximo de un microscopio óptico compuesto es el producto del aumento del ocular y el del lente objetivo, proporcionando una resolución espacial del orden de la longitud de onda de la luz [Van Putten, 2011]. En particular, el microscopio óptico con fluorescencia permite evaluar la homogeneidad de porosidad en el PSi, ya que el color de la luz fotoluminiscente depende fuertemente de la porosidad y morfología de los poros. Cabe mencionar que los nuevos microscopios confocales proveen una imagen tridimensional de la muestra con un mayor contraste, lo cual sería útil para el análisis de la morfología de PSi.

- **Microscopía electrónica**

En 1926 Hans Busch desarrolló la primera lente electromagnética, mientras que el primer prototipo de microscopio electrónico capaz de ampliar hasta 400× fue desarrollado por el físico Ernst Ruska y el ingeniero eléctrico Max Knoll en 1931. La microscopía electrónica utiliza un haz de electrones acelerados como fuente de iluminación para formar las imágenes, cuya longitud de onda (λ) puede estimarse mediante

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}, \quad (1.5)$$

donde $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ es la constante de Planck y $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ es la masa del electrón. Los electrones que atraviesan una diferencia de potencial de 20 kV adquieren una energía cinética de $E = 20 \text{ keV}$, y de la ecuación (1.5) se obtiene la longitud de onda $\lambda \approx 8.65 \times 10^{-10} \text{ m} = 8.65 \text{ \AA}$, la cual es mucho menor que la de los fotones de luz visible $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$. Por lo que se puede obtener una resolución nanométrica en escala de grises mediante la microscopía electrónica, pero se requiere que las muestras sean conductoras, ya que la acumulación de carga eléctrica en la superficie de la muestra impide una buena resolución de imagen. Para muestras no conductoras se puede evaporar una capa delgada de oro sobre la muestra. Existen básicamente dos tipos de microscopios electrónicos, el de transmisión (TEM) y el de barrido (SEM).

- **Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscope) es una técnica para obtener imágenes de la estructura interna de los sólidos utilizando un haz de electrones de alta energía atravesando el sólido. Se muestra un equipo TEM y sus componentes en la Figura 1.13.

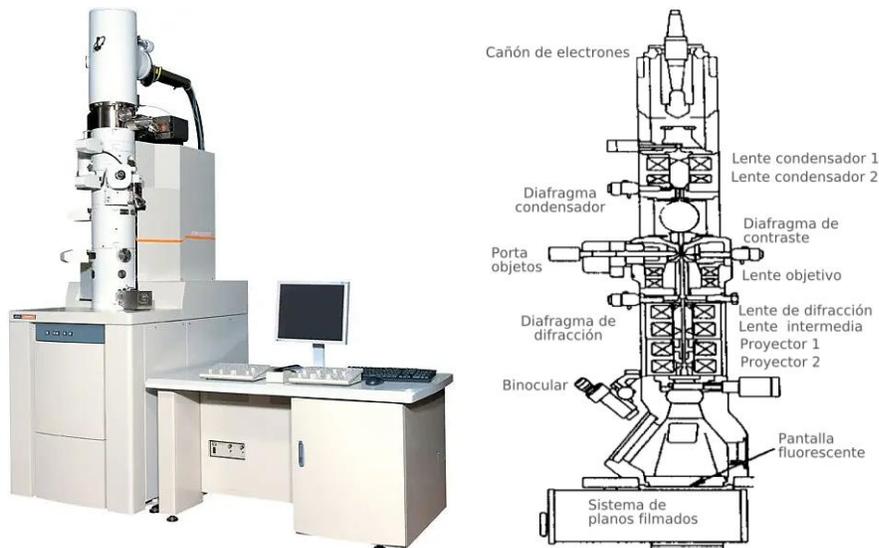


Figura 1.13. Panel izquierdo: imagen de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y panel derecho: esquema de componentes de un TEM.

El equipo TEM cuenta con un cañón de electrones con un filamento termoiónico y se encuentra en una columna vertical que acelera los electrones con voltajes entre los 40 kV y los 1000 kV, viajando en alto vacío y pasando por las lentes condensadoras hasta atravesar la muestra y llegar a la pantalla. El equipo TEM presenta múltiples modos de funcionamiento que incluyen imágenes convencionales, imágenes TEM de escaneo (STEM), difracción, espectroscopía o la combinación de ellas. La muestra suele ser una sección ultrafina de menos de 100 nm de espesor, la cual es atravesada por electrones irradiados y proyectan una imagen bidimensional sobre una pantalla fluorescente.

- **Microscopía electrónica de barrido**

En contraste con TEM, la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) tiene resolución nanométrica y requiere únicamente que la superficie sea conductora. En esta técnica se generan imágenes de la superficie de la muestra y puede realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes. El microscopio SEM cuenta con un cañón con filamento de Tungsteno acelera un haz de electrones con una energía de 5 a 30 kV y un diámetro de 0.1 a 10 μm , pasando a través de las lentes condensadoras para reducir el diámetro del haz, como se muestra en la Figura 1.14. La muestra, generalmente conductora y pegada a una placa móvil de aluminio o cobre mediante cinta conductora, se coloca en la cámara de alto vacío. Luego los detectores crean una imagen ampliada a partir de la captación de electrones secundarios (colisiones inelásticas con baja energía), retrodispersados (reflejados), rayos X y catoluminiscencia. También cuenta con un detector formado por lentes basadas en electronimanes que mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante una imagen digitalizada. Cabe resaltar que SEM normalmente ofrece imágenes en blanco y negro puesto que no utiliza luz visible.

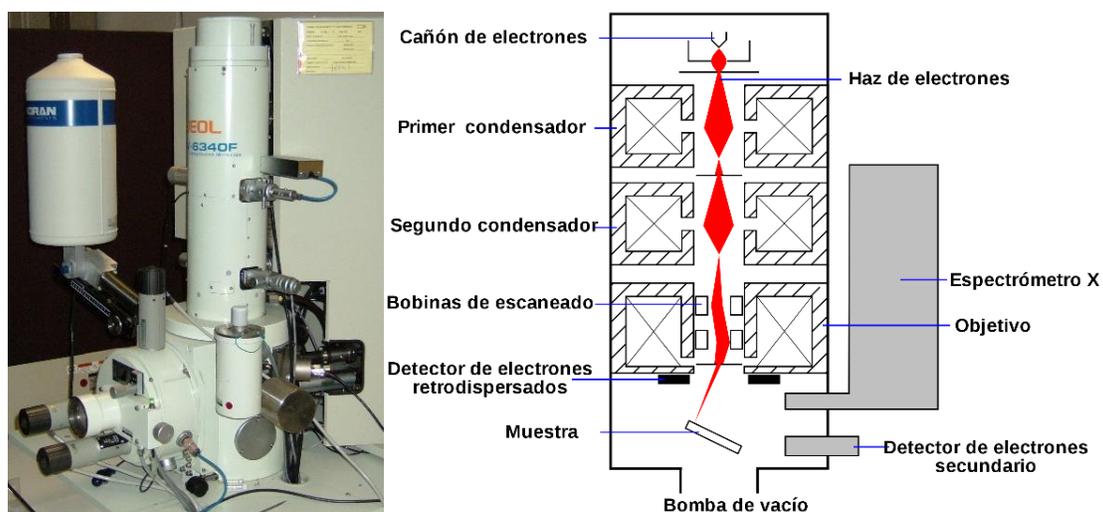


Figura 1.14. Panel izquierdo muestra un equipo de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y el panel derecho el diagrama de componentes en un SEM.

- **Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica importante en el campo de los materiales para identificar la estructura de los sólidos cristalinos, así como los componentes del material. El sistema se compone de una fuente de rayos X, un portamuestras, un detector y un sistema giratorio para variar el ángulo de incidencia, como lo muestra la Figura 1.15.



Figura 1.15. Difractómetro de rayos X (XRD) compuesto por una fuente en su lado izquierdo, el portamuestras en la parte central y su detector en la parte derecha de la imagen.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, se presenta una difracción como resultado de la interferencia entre haces dispersados de diferentes átomos de un sólido cristalino, puesto que las distancias entre planos de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación ($\sim 1.54 \text{ \AA}$ para ánodo de cobre) y las redes tridimensionales periódicas actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos. Cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único del sólido ordenado de acuerdo con la ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.6)$$

donde n es el número entero de orden de difracción, λ es la longitud de onda de radiación emitida, d es la distancia interplanar cristalina y θ el ángulo entre el rayo incidente con respecto a la superficie de la muestra. Cabe mencionar que la preparación de muestras para la difracción de rayos X es más simple en comparación con las de SEM y TEM.

- **Espectroscopía ultravioleta-visible y fluorescencia**

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) está basada en el proceso de absorción de la radiación UV-Vis (200-400 nm en el UV y de 400-800 en el visible) por una molécula o un sólido. En la Figura 1.16 se muestra un esquema de los componentes de un espectrofotómetro, incluyendo la fuente, un colimador, un monocromador y el detector.

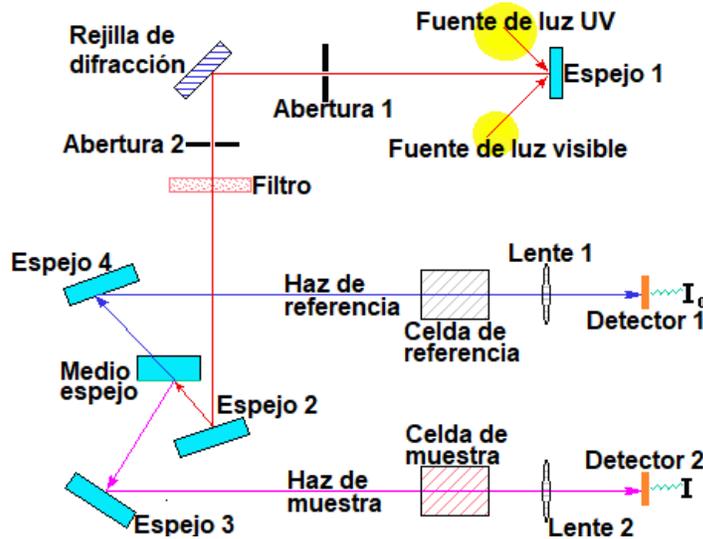


Figura 1.16. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-Vis.

La absorción de la radiación causa la promoción de un electrón de enlace en las moléculas a un estado excitado, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a eso, se utiliza esta técnica para identificar grupo funcionales en las moléculas, la forma, el tamaño, la distancia entre partículas y la agregación de nanopartículas.

La técnica se basa en la medición de absorbancia o transmitancia de soluciones o sólidos que permiten pasar un intervalo de longitudes de onda. Cuando se hace incidir luz monocromática sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida por el medio y otra transmitida. Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de fotones absorbidos de cada frecuencia.

Por otro lado, la fluorescencia o fotoluminiscencia consiste en la absorción de radiación electromagnética de una longitud de onda y luego emitida parte de esa energía en la misma forma, pero de otra longitud de onda. La Figura 1.17 muestra un esquema de espectrofluorimetría, el cual se compone de una lámpara de Xenon, dos monocromadores y un detector. Esta técnica nos proporciona el espectro de fotoluminiscencia del PSi.

En general, la longitud de onda emitida por una sustancia fluorescente es mayor que la recibida y la duración de todo el proceso es de unos nanosegundos, por lo que se considera instantáneo. Esta técnica consiste en excitar la muestra mediante absorción de un fotón, donde los electrones pasan de un estado base a uno excitado. Dichos electrones excitados

pierden energía en forma vibracional hasta alcanzar el estado electrónico excitado más bajo, luego el electrón desciende al estado electrónico basal emitiendo un fotón. Como los electrones pueden caer a cualquiera de los niveles basales, los fotones emitidos tienen diferentes energías. De esta forma se miden las distintas frecuencias de luz fluorescente emitidas por una muestra, formando un espectro de emisión. Cabe mencionar que el doble monocromador permite elegir la longitud de onda del fotón de entrada y generar el espectro de emisión usando el segundo monocromador.

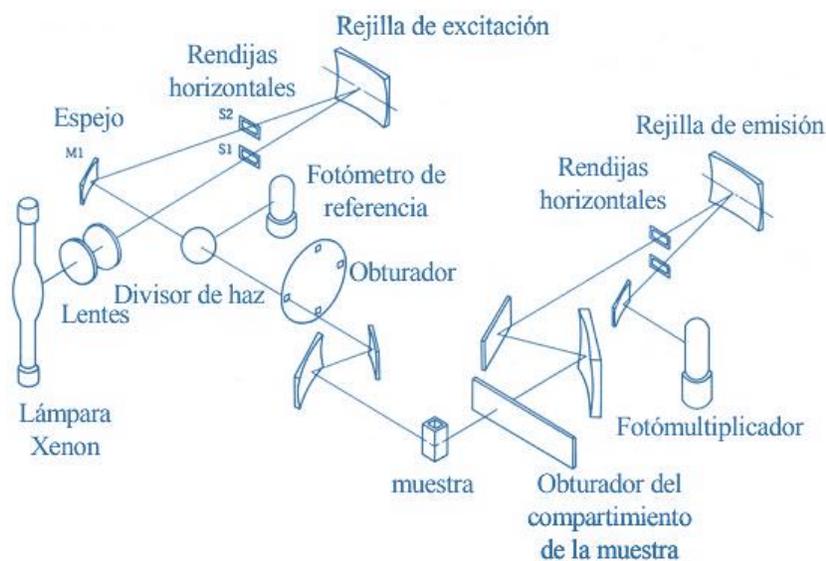


Figura 1.17. Diagrama interno de un espectrofluorómetro con dos monocromadores basados en rejillas tanto de excitación como de emisión [Rosas, 2019].

- **Espectroscopía de absorción infrarroja**

Para estudiar e identificar sustancias químicas o grupos funcionales en forma sólida, líquida o gaseosa se utiliza la espectroscopía infrarroja (IR), la cual mide la interacción de la radiación infrarroja con la materia por su absorción, emisión o reflexión, cuyos espectros muestran absorbancia o transmitancia en el rango infrarrojo como función de la frecuencia o longitud de onda. Cuando los fotones inciden en un material, dependiendo de su energía, promueven los electrones del estado base a estados excitados debidos a rotaciones y vibraciones moleculares, siempre y cuando se cumpla las reglas de selección que incluyen conservación de la energía, momento lineal y momento angular. La absorción de microondas permite obtener información de los niveles rotacionales, mientras que los cambios en los niveles de energía vibracional son provocados por radiación infrarroja [Atkins, 2006].

Existen dos tipos de espectrómetros de IR, los dispersivos y los de transformada de Fourier (FTIR). Estos últimos son los más usados actualmente y fueron desarrollados para disminuir el tiempo de medición. El espectrómetro FTIR consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa basada en cuerpo negro, un interferómetro de Michelson y un detector, como se ilustra en la Figura 1.18. El panel derecho de la figura muestra las componentes de un interferómetro de Michelson, el cual consta de un divisor que separa el haz incidente en dos

haces perpendiculares de igual intensidad, los cuales son reflejados por dos espejos, uno fijo y otro móvil. Este último permite modificar la composición espectral del haz de salida del interferómetro en cada momento de la medición. Cuando este haz pasa por la muestra se mide la respuesta de diferentes longitudes de onda al mismo tiempo.

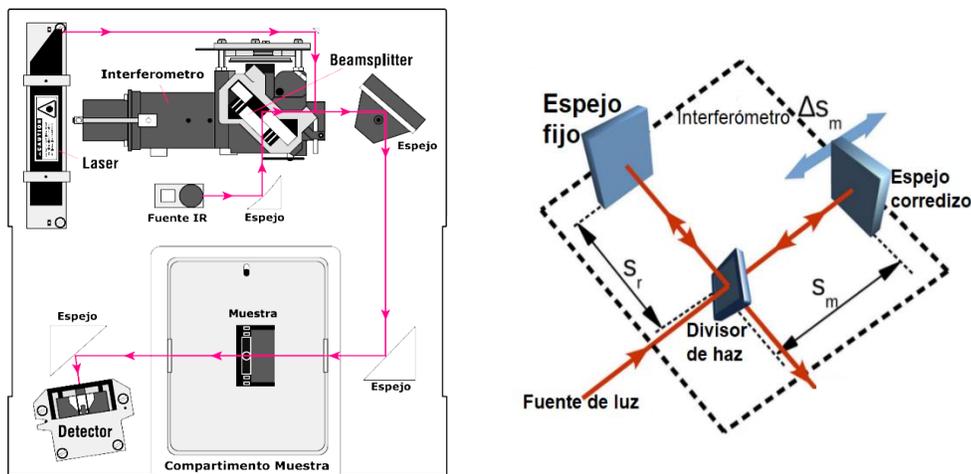


Figura 1.18. Lado izquierdo: Esquema de un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Lado derecho: Interferómetro de Michelson con una fuente IR, un divisor de haz, espejos fijos y móviles.

La espectroscopía IR aprovecha el hecho de que las moléculas absorben radiaciones con frecuencias que coinciden con la vibratoria, es decir, entra en resonancia. Para que un modo vibratorio sea activo IR, éste debe estar asociado con cambios en el momento dipolar. Por ejemplo, para el caso de dos átomos enlazados a un átomo fijo, existen seis tipos de movimiento, los cuales se pueden clasificar como estiramientos radiales simétricos y asimétricos (*stretching*), flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* y *rocking* respectivamente), además de flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* y *twisting* respectivamente), estos modos se ilustran en la Figura 1.19 [Rodríguez, 2016].

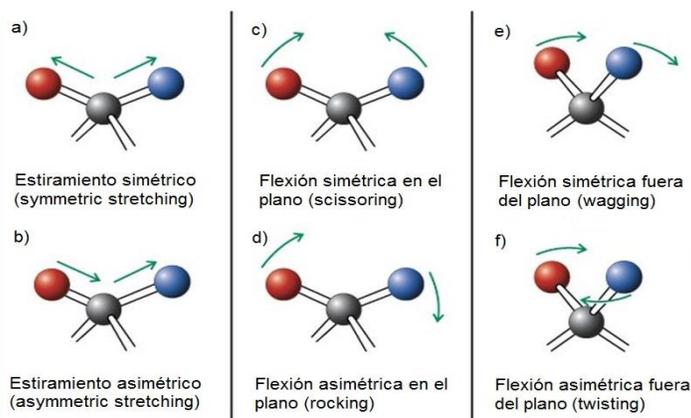


Figura 1.19. Esquemas de los modos vibracionales para el caso de dos átomos enlazados a un átomo en la superficie de un sólido: (a) estiramiento simétrico, (b) estiramiento asimétrico, (c) flexión simétrica en el plano, (d) flexión asimétrica en el plano, (e) flexión simétrica fuera del plano y (f) flexión asimétrica fuera del plano.

- **Dispersión inelástica Raman**

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, por lo cual recibió el premio Nobel de Física dos años después. La espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra y examinar la luz dispersada inelásticamente. En la Figura 1.20 se muestra un esquema de un microscopio Raman, compuesto por una fuente láser incidiendo un haz color verde, el cual es absorbido por la muestra y reemitido en color amarillo recolectado a través de una rejilla de espectrómetro y un detector CCD (dispositivo de carga acoplada), el cual convierte la señal óptica en una corriente eléctrica procesada por una computadora. El cambio de energía fotónica, por ejemplo, de verde a amarillo, se le conoce como frecuencia o corrimiento Raman y proporciona información sobre los modos vibratorios del sistema, generalmente complementarios a la información de IR.

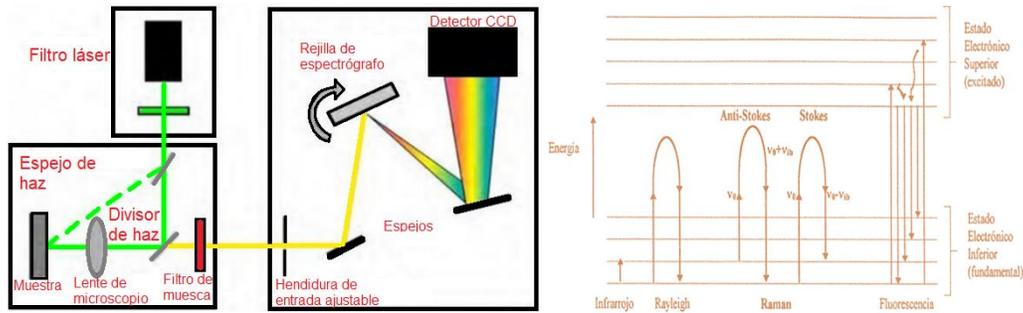


Figura 1.20. Panel izquierdo: Esquema de un microscopio Raman. Panel derecho: Excitación electrónica estimulada por láser y su decaimiento emitiendo un fotón con una energía igual (Rayleigh), menor (Stokes) o mayor (anti-Stokes) que la incidente.

Existen 3 tipos de dispersión fotónica en una muestra: (1) La de Rayleigh cuando la interacción fotón-molécula produce un fotón dispersado a la misma frecuencia que el incidente, por lo que no hay variación de estados energéticos. (2) Dispersión Raman Stokes cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, produciendo transferencia de una parte de energía del fotón a la molécula. (3) Dispersión Raman anti-Stokes cuando el fotón al ser dispersado tiene una frecuencia mayor que la incidente.

Cada material tiene su espectro Raman característico derivado de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces. Las diferencias entre espectroscopía Raman e IR se pueden visualizar desde dos perspectivas, una macroscópica donde la frecuencia infrarroja debe coincidir con algún modo vibracional del material a diferencia de que en la espectroscopía Raman la frecuencia del fotón incidente, en principio, no afecta el resultado del corrimiento. En la perspectiva microscópica, la intensidad de la espectroscopía IR se determina por la susceptibilidad eléctrica χ , mientras que la intensidad Raman es proporcional a $\partial\chi/\partial Q$ [Cardona, 1983].

Cuando la luz interactúa con la materia, el campo electromagnético (EM) oscilante perturba la distribución de carga en la materia, lo que puede conducir al intercambio de energía y momento, dejando la materia en un estado modificado. Cuando un fotón incidente

interactúa con una red o molécula cristalina, se puede dispersar de forma elástica o inelástica. Predominantemente, la luz se dispersa elásticamente, cuyo fenómeno se le asigna el nombre de dispersión Rayleigh, mientras que un ejemplo de la dispersión inelástica de la luz es la espectroscopía Raman. Este proceso inelástico deja a la molécula en un estado rotacional-vibratorio (ro-vibracional) modificado. En el caso de una red cristalina, la transferencia de energía crea un cuanto de vibración en la red conocido como fonón. El cambio en la frecuencia angular de la luz dispersada se puede determinar mediante [Jones, 2019]

$$\omega_f = \omega_i \pm \omega_{ph}, \quad (1.7)$$

donde los subíndices ph denota el fonón, i y f indican respectivamente el fotón incidente y el dispersado. Además, la conservación de momento puede expresarse como

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (1.8)$$

donde \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_f y \mathbf{q} son respectivamente los vectores de onda de la luz incidente, dispersada y del fonón.

En moléculas y cristales, la distribución de carga se encuentra en un estado de equilibrio y un campo externo aplicado puede modificarla o perturbarla, pero depende directamente de la capacidad del material para formar dipolos que pueden ser anisotrópicos, cuyo coeficiente de proporcionalidad se denomina polarizabilidad en moléculas o susceptibilidad dieléctrica en cristales. Consideremos el vector de polarización (\mathbf{P}) de un material con los sufijos j y s como las componentes del vector en dirección x , y y z , la cual se relaciona con el vector de campo eléctrico oscilante \mathbf{E} de la luz por

$$P_j = \chi_{j,s} E_s \quad (1.9)$$

donde $\chi_{j,s}$ es la susceptibilidad dieléctrica del material, la cual depende del estado vibracional cuyos desplazamientos de los átomos pueden escribirse como

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}(\mathbf{q}, \omega_{ph}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{ph} t). \quad (1.10)$$

Entonces, una expansión de Taylor de $\chi_{j,s}$ en términos de los desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ es

$$\chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \approx \chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i)_{\mathbf{u}=0} + \sum_l u_l \left(\frac{\partial \chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i)}{\partial u_l} \right)_{\mathbf{u}=0} + \dots \quad (1.11)$$

Si escribimos el campo eléctrico de la luz incidente de la siguiente manera

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \quad (1.12)$$

el vector de polarización de (1.9) puede reescribirse como

$$P_j = P_j^{(0)} + P_j^{(1)}, \quad (1.13)$$

donde

$$P_j^{(0)} = \chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i)_{\mathbf{u}=0} E_s(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1.14)$$

y

$$P_j^{(1)} = \sum_l \left(\frac{\partial \chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i)}{\partial u_l} \right)_{\mathbf{u}=0} U_l(\mathbf{q}, \omega_{ph}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{ph} t) E_s(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) . \quad (1.15)$$

El primer término de la Ec. (1.13) corresponde a la dispersión Rayleigh y el segundo se relaciona con la dispersión inelástica Raman, cuyo vector de polarización (1.15) puede reescribirse como

$$P_j^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\partial \chi_{j,s}(\mathbf{k}_i, \omega_i)}{\partial u_l} \right)_{\mathbf{u}=0} U_l(\mathbf{q}, \omega_{ph}) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{ph} t) E_s(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \times \left\{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_{ph}) t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_{ph}) t] \right\}, \quad (1.16)$$

la cual contiene frecuencias de la luz dispersada ($\omega_i \pm \omega_{ph}$) cuya suma y resta corresponden respectivamente a dispersiones inelásticas anti-Stokes y Stokes.

La dispersión Raman entre ciertos estados cuánticos está prohibida. En materiales con simetría de inversión, los estados inicial y final deben tener la misma paridad y son mutuamente exclusivos con las transiciones de absorción ópticas. En otras palabras, las transiciones pueden ser activas Raman u activas ópticas. Para moléculas lineales, los modos de estiramiento simétrico de vibración o flexión son activos Raman e inactivos ópticos, en cambio los modos antisimétricos tienen un comportamiento contrario. Esta regla es general para moléculas lineales y para la no lineales, la exclusión mutua se relaja, provocando que los materiales sin simetría de inversión puedan ser tanto activos Raman como activos ópticos.

La señal de Stokes es más intensa que la de anti-Stokes, ya que la población de estados de energía se rige por estadísticas térmicas. Por ejemplo, para los fonones, la probabilidad de ocupación de un estado vibratorio está determinada por la estadística de Bose-Einstein. Para la dispersión Raman no resonante y en equilibrio térmico, la relación de intensidades de dispersión Stokes-antiStokes está dada por

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_i + \omega_{ph}}{\omega_i - \omega_{ph}} \right)^4 e^{\left(\frac{\hbar \omega_{ph}}{k_B T} \right)}, \quad (1.17)$$

donde I_S y I_{aS} son respectivamente las intensidades de la luz Stokes y anti-Stokes y T es la temperatura. Esta ecuación puede usarse para medir la temperatura vía espectroscopía Raman.

Con frecuencia se observa que las bandas más intensas en el espectro IR de un material corresponden a las bandas más débiles en el espectro Raman, ya que, si un enlace está fuertemente polarizado, un cambio en su longitud debido a la vibración provocará únicamente un pequeño cambio en su polarización. De hecho, existe el *principio de mutua exclusión* entre modos activos Raman e IR para moléculas con centro de simetría [Hollas, 2004]. Por ejemplo, enlaces muy polares como C-O, N-O y O-H tienen espectros Raman débiles, ya que la carga de los enlaces muy polares se desplaza durante la vibración. En cambio, dichas vibraciones producen un dipolo eléctrico grande y por lo tanto una banda IR intensa. Por otro lado, los enlaces neutros como C-C, C-H y C=C sufren mayores cambios

en la polarización durante la vibración, por lo que los modos Raman son más activos; en cambio, el momento dipolar no se ve afectado por lo que las intensidades IR son menos intensas. Un ejemplo claro de la regla de mutua exclusión es lo ocurrido con molécula de CO₂ mostrada en la Figura 1.21.

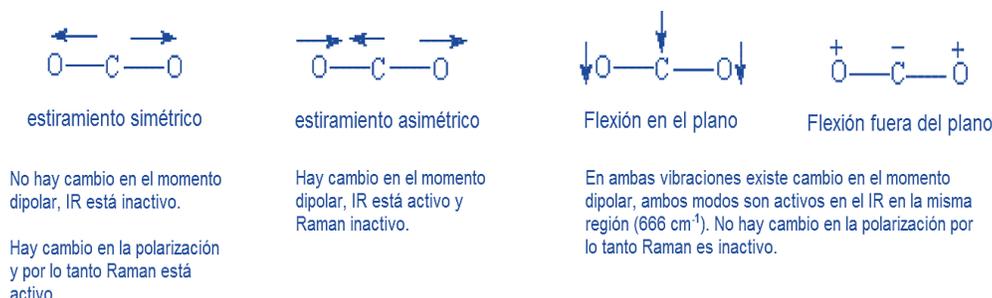


Figura 1.21. Regla de mutua exclusión para la molécula de CO₂ para estiramientos simétricos y antisimétricos, así como flexiones dentro y fuera del plano [Hollas, 2004].

• Imagen hiperespectral

En los últimos años, una técnica alternativa de caracterización es el escaneo hiperespectral (HSI por sus siglas en inglés de HyperSpectral Imaging), el cual puede recopilar y procesar información de un amplio espectro electromagnético en cada píxel de una escena, con el propósito de detectar objetos, identificar materiales y analizar procesos. Esta técnica proporciona imágenes 2D del mismo objeto en diferentes longitudes de onda, las cuales son recogidas por los sensores hiperespectrales, creando así un cubo de datos tridimensional llamado hipercubo, como se muestra en la Figura 1.21. Estas imágenes están compuestas por píxeles vectoriales que contienen información de la composición y morfología del objeto analizado. La técnica HSI tiene aplicaciones en astronomía, agricultura, biología molecular, entre otras.

En la Figura 1.22 se muestran los componentes básicos de un sistema actual HSI: una fuente de luz, un conjunto de lentes objetivas para ajustar el rango de luz, un hiperespectrógrafo que dispersa la luz de reflexión o transmisión con diferentes longitudes de onda enviando señales a una superficie fotosensible del detector, del cual se obtiene información tanto espectral como espacial simultáneamente, una mesa de objetivos fijada a una cinta transportadora y una computadora para almacenar la información del hipercubo tridimensional.

La versatilidad de HSI radica en su posible uso combinado con otras técnicas de caracterización antes mencionadas. Por ejemplo, materiales como los nanotubos de carbono poseen una excelente fotoluminiscencia (PL) y se ha encontrado que el HSI de PL es una herramienta útil para caracterizar dichos nanotubos, así como películas ultradelgadas de disulfuro de molibdeno (MoS₂) [Dong, 2019]. Asimismo, las imágenes Raman hiperespectrales se están utilizando para analizar la composición química de las semillas de maíz y para su control de calidad [Yang, 2018].

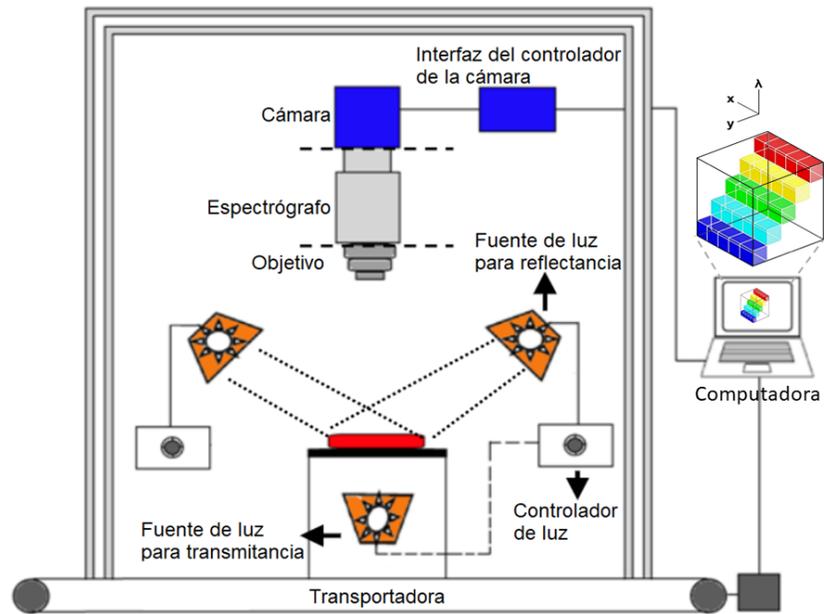


Figura 1.22. Configuración de un sistema de imagen hiperespectral típico, compuesto por varias fuentes de luz, lentes objetivas, una cámara hiperespectral, una banda transportadora y una computadora [Huang, 2014].

En esta sección hemos revisado algunos métodos de caracterización útiles para el estudio del PSi. En el siguiente capítulo se presentan la teoría del funcional de la densidad (DFT), la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) y la dinámica molecular *ab-initio* para el modelaje computacional de materiales.

Capítulo 2. Modelado a primeros principios

El modelaje a escala atómica del PSi puede llevarse a cabo esencialmente en dos niveles: métodos semi-empíricos y de primeros principios. El primero tiene la virtud de ser simple y capaz de abordar la morfología compleja de los poros. Sin embargo, los parámetros contenidos en el método requieren resultados experimentales para su determinación y son particularmente difícil de conocer su variación durante el proceso de adsorción molecular. Una alternativa sería el método de primeros principios, el cual permite predecir propiedades de materiales antes de su existencia. La teoría del funcional de la densidad (DFT) es actualmente el método ab-initio más utilizado debido principalmente a su eficiencia computacional y precisión predictiva del estado base. En este capítulo estudiaremos los detalles de la DFT, que permite investigar la estructura electrónica en sistemas de muchos cuerpos, dando lugar al cálculo de propiedades estructurales y electrónicas de los materiales en su estado fundamental. En la segunda sección se complementa con la teoría de la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT), la cual ha permitido predecir muchas de las cantidades observables experimentalmente a partir de la segunda derivada de la energía total con respecto al desplazamiento atómico. Finalmente, se estudia con detalle la dinámica molecular (DM), introduciendo algunos conceptos de factores aleatorios que utiliza, así como implementación de la temperatura por medio de termostatos.

El cálculo mecánico-cuántico de las propiedades de un sólido implica la solución del hamiltoniano de un sistema de D núcleos y N electrones, escrito en unidades del sistema internacional como

$$\hat{H}_T = -\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^D \sum_{j=1}^N \frac{Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|}, \quad (2.1)$$

donde $-e$ es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, \mathbf{r}_j es la posición del j -ésimo electrón, \mathbf{R}_l denota la posición del l -ésimo núcleo, m es la masa de los electrones y M_l es la masa del l -ésimo núcleo. Los primeros dos términos de Ec. (2.1) son la energía cinética de los núcleos y de los electrones, mientras que los siguientes tres términos son la interacción electrón-núcleo, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente.

- **Aproximación de Born-Oppenheimer**

La solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria $\hat{H}_T \Psi = E_T \Psi$ puede escribirse como $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$, donde ψ es la solución de

$$\left(-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^D \sum_{j=1}^N \frac{Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \right) \psi = E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) \psi. \quad (2.2)$$

Entonces, la ecuación $\hat{H}_T \Psi = E \Psi$ se convierte a

$$\left(-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) \right) \Psi = E_T \Psi. \quad (2.3)$$

Dado que

$$\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} \Psi = \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} (\psi \Phi) = \psi \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \mathbf{R}_l^2} + 2 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{R}_l} + \Phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{R}_l^2}, \quad (2.4)$$

la ecuación (2.3) puede reescribirse como

$$\psi \left(-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + E_e \right) \Phi - \sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{R}_l} + \Phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{R}_l^2} \right) = E_T \Psi. \quad (2.5)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en suponer que

$$2 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{R}_l} + \Phi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{R}_l^2} \approx 0, \quad (2.6)$$

en consecuencia, la ecuación (2.5) se simplifica a

$$\left(-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} + E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) \right) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) = E_T \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D), \quad (2.7)$$

la cual describe la dinámica de los núcleos. El término $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ introduce una interacción núcleo-núcleo vía electrones del sistema que puede ser atractiva, por lo que la ecuación (2.7) en su versión dependiente del tiempo derivada de la ecuación de Schrödinger completa podría conducir a los modos normales de vibración o fonones.

Por otro lado, la ecuación (2.2) determina la función de onda electrónica para $\{\mathbf{R}_l\}$ dada. En otras palabras, las ecuaciones (2.2) y (2.7) deben resolverse simultáneamente, es decir, para cada $\{\mathbf{R}_l\}$ se obtiene $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ y $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ resolviendo la ecuación (2.2). Al sustituir $E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ en (2.7) se obtienen nuevas posiciones de los núcleos $\{\mathbf{R}_l\}$. Así sucesivamente hasta que las nuevas posiciones nucleares coincidan con las previas, lo cual se conoce como la optimización geométrica de una molécula o sólido.

- **Método de Hartree-Fock**

Para un sólido, la ecuación (2.2) contiene un número macroscópico ($N \sim 10^{23}$) de electrones, cuyo hamiltoniano en unidades atómicas puede escribirse como [Parr,1989]

$$\hat{H} = -\sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \sum_{j'=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_j|} \quad (2.8)$$

donde $v(\mathbf{r}_j) = -\sum_l Z_l / |\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|$ es el potencial externo que actúa sobre el j -ésimo electrón. La ecuación (2.8) comúnmente se resuelve en forma aproximada. Uno de los primeros

métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de N electrones es el de Hartree-Fock, cuya función de onda multielectrónica se expresa como un determinante de Slater de la forma

$$\Psi_{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.9)$$

donde $\psi_j(\mathbf{x}) = \phi_j(\mathbf{r})\sigma_j(s)$ es la j -ésima función de onda ortonormalizada de una sola partícula con $\phi_j(\mathbf{r})$ orbital espacial y $\sigma_j(s) = \alpha(s)$ o $\beta(s)$ de espín. El determinante (2.9) constituye una función de prueba antisimétrica para el método variacional, el cual establece que la energía obtenida dentro del método de Hartree-Fock (E_{HF}) siempre será mayor o igual que la energía del estado base (E_0), es decir

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \leq E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N (J_{jj'} - K_{jj'}), \quad (2.10)$$

donde

$$H_j = \int \psi_j^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (2.11)$$

$$J_{jj} = \iint \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.12)$$

y

$$K_{jj} = \iint \psi_j^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \quad (2.13)$$

Las integrales J_{jj} y K_{jj} se conocen como la integral de Coulomb y la de intercambio respectivamente. En general, $J_{jj} \geq K_{jj} \geq 0$ y $J_{jj} = K_{jj}$.

Por otro lado, se define el operador de Fock (\hat{F}) como

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{J} - \hat{K}, \quad (2.14)$$

donde

$$\hat{J}(\mathbf{x}_1) f(\mathbf{x}_1) \equiv \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} f(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (2.15)$$

y

$$\hat{K}(\mathbf{x}_1) f(\mathbf{x}_1) \equiv \sum_l \psi_l^*(\mathbf{x}_2) f(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_l(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (2.16)$$

con $f(\mathbf{x}_1)$ una función arbitraria. La minimización de E_{HF} consiste en encontrar un conjunto $\{\psi_j\}$ bajo la constricción de ortonormalización dada por $\int \psi_j^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{jj}$, es decir,

$$\delta \left[E_{\text{HF}} - \varepsilon_j \langle \psi_j | \psi_j \rangle \right] = 0 \quad (2.17)$$

donde δ indica la derivada funcional respecto al conjunto $\{\psi_j\}$ y ε_j representa a los multiplicadores de Lagrange. Esta minimización genera las ecuaciones de Hartree-Fock dadas por [Evarestov, 2007]

$$\hat{F}\psi_j = \varepsilon_j \psi_j \quad (2.18)$$

las cuales se resuelven mediante un campo autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés Self Consistent Field) que parte de un $\{\psi_j\}$ inicial generando el operador \hat{F} mediante las ecuaciones (2.14)-(2.16), el cual conduce a un nuevo conjunto de $\{\psi_j\}$ como soluciones de la ecuación (2.18). Este último $\{\psi_j\}$ sirve como entrada para el siguiente ciclo y este proceso se concluye hasta que los conjuntos $\{\psi_j\}$ inicial y final difieren por menos de un valor determinado.

En general, el método de Hartree-Fock tiene un alto costo computacional principalmente debido a la autoconsistencia de la fase en la función de onda. Esta fase desaparece al calcular la densidad electrónica asociada a la función de onda. Por lo que es conveniente desarrollar una teoría cuántica basada en la densidad de partículas en lugar de la función de onda.

El método más utilizado para abordar el hamiltoniano (2.8) es el de la interacción de configuraciones, el cual consiste en escribir la función de onda multielectrónica como una combinación lineal de determinantes de Slater correspondientes a diferentes estados base y excitados. Este método requiere una gran cantidad de recursos computacionales y es particularmente útil para determinar los estados excitados.

2.1 Teoría del funcional de la densidad

Dado que sistemas clásicos o cuánticos de tres o más cuerpos no tienen solución cerrada en la física actual, por lo que es necesario recurrir a métodos numéricos y aproximaciones. Para el caso de sólidos, tenemos un problema de 10^{23} partículas y la capacidad de cómputo actual no tiene memoria suficiente para almacenar sus coordenadas espaciales. El método cuántico *ab-initio* más utilizado hoy en día para el estudio de materiales es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), en la cual la densidad electrónica

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_s |\psi_j(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.19)$$

constituye la cantidad fundamental en lugar de la función de onda (ψ) como en la mecánica cuántica tradicional. La principal diferencia entre ambos abordajes, basado en densidad electrónica o basado en función de onda, es la fase de dicha función de onda, cuya determinación mediante cálculo autoconsistente tiene un alto costo computacional a pesar de su limitada participación en la energía total del sistema.

- **Trabajos pioneros de Thomas-Fermi**

Los primeros intentos de utilizar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para estudiar sistemas atómicos y moleculares se remontan a los trabajos de Llewellyn Thomas y de Enrico Fermi en 1927 con un enfoque estadístico cuántico de electrones.

Consideremos un espacio dividido en pequeñas celdas cúbicas con un volumen $\Delta V = L^3$ y un número fijo de electrones ΔN con una energía cinética [Parr, 1989]

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.20)$$

donde el factor de 2 se debe al espín,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (2.21)$$

es la función de distribución de Fermi-Dirac y

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} L^3 m_e^{3/2}}{2 \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} = C \sqrt{\varepsilon} \quad \text{con} \quad C = \frac{\sqrt{2} L^3 m_e^{3/2}}{2 \pi^2 \hbar^3} \quad (2.22)$$

es la densidad de estados de electrones libres a energía ε . Para la temperatura de 0 K, la ecuación (2.20) se puede reescribir como

$$\Delta E = 2C \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{4}{5} C \varepsilon_F^{5/2}, \quad (2.23)$$

donde ε_F es la energía de Fermi. Por otro lado, el número de electrones en la celda es

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4}{3} C \varepsilon_F^{3/2}. \quad (2.24)$$

Eliminando ε_F de la Ec. (2.23) usando la Ec. (2.24), se obtiene

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F = \frac{3}{5} \Delta N \left(\frac{3 \Delta N}{4C} \right)^{2/3} = \frac{3 \hbar^2}{10 m_e} (3 \pi^2)^{2/3} \Delta V \left(\frac{\Delta N}{\Delta V} \right)^{5/3}. \quad (2.25)$$

La Ec. (2.25) es una relación entre la energía cinética y la densidad electrónica $\rho = \Delta N / \Delta V$ para cada celda. Integrando sobre todo el espacio se obtiene la energía cinética total (T_{TF}) dentro del modelo Thomas-Fermi expresada en unidades atómicas ($m_e = \hbar = 1$) como

$$T_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.26)$$

donde $C_F = 0.3 \times (3 \pi^2)^{2/3} \approx 2.871$. Esta es la famosa energía cinética funcional de Thomas-Fermi, la cual constituye la base de la DFT moderna, por ejemplo, de la aproximación de la densidad local (LDA). A partir de la Ec. (2.26), la energía total como un funcional de la densidad dentro del modelo de Thomas-Fermi puede escribirse como

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.27)$$

- **Teoremas de Hohenberg-Kohn**

En 1964 Pierre Hohenberg y Walter Kohn demostraron la existencia de un funcional universal, $F[\rho(\mathbf{r})]$, independiente del potencial externo $v(\mathbf{r})$, tal que la expresión $E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$ tiene como su valor mínimo la energía del estado base correcta de un gas de electrones interactuantes [Hohenberg, 1964]. Los siguientes dos teoremas de Hohenberg-Kohn legitiman el uso de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ como la variable básica.

Teorema uno El potencial externo $v(\mathbf{r})$ es un funcional único de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, exceptuando una constante aditiva trivial.

Demostración Sean $v(\mathbf{r})$ y $v'(\mathbf{r})$ dos potenciales externos que difieren por más que una constante, asociados a la misma $\rho(\mathbf{r})$. Entonces, se tienen dos hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' distintos derivados de los respectivos potenciales externos, los cuales conducen a dos funciones de onda del estado base Ψ y Ψ' distintas. En consecuencia, tomando la función de prueba Ψ' para el hamiltoniano \hat{H} se tiene

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

donde $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ y $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ son respectivamente las energías del estado base para \hat{H} y \hat{H}' . Análogamente, si se toma la función de prueba Ψ para \hat{H}' se tiene

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Sumando las ecuaciones (2.28) y (2.29) obtenemos $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$, la cual es una contradicción y por lo tanto, no pueden existir dos $v(\mathbf{r})$ diferentes con la misma $\rho(\mathbf{r})$ para el estado base.

Teorema dos Existe un funcional universal de la densidad $F[\rho(\mathbf{r})]$ independiente del potencial externo $v(\mathbf{r})$, tal que $E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$ tiene como su valor mínimo la correcta energía del estado base asociada a $v(\mathbf{r})$.

Demostración Consideremos un número arbitrario de electrones encerrados en una caja grande, cuya dinámica se rige bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y la repulsión coulombiana mutua [Hohenberg, 1964]. La energía de dichos electrones tiene la forma

$$E = T + V + U, \quad (2.30)$$

donde en unidades atómicas

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad V = \int v(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

y

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi^*(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.32)$$

Dado que Ψ es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, entonces la energía cinética (T) y la de interacción (U) también son funcionales de $\rho(\mathbf{r})$, por lo que

$$F[\rho(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + U)\Psi), \quad (2.33)$$

es un funcional universal para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo $v(\mathbf{r})$. En consecuencia, para un potencial $v(\mathbf{r})$ dado se tiene el funcional de la energía

$$E_v[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho], \quad (2.34)$$

cuyo valor mínimo es la energía del estado base para la correcta $\rho(\mathbf{r})$, bajo la restricción de

$$N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.35)$$

- **Método de Kohn-Sham**

En 1965 Walter Kohn y Lu Jeu Sham desarrollaron un esquema para determinar el funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ y efectuar cálculos basados en la idea del funcional de la densidad [Kohn, 1965]. La energía del estado base de un gas de electrones interactuantes inhomogéneo en un potencial estático $v(\mathbf{r})$ en unidades atómicas puede escribirse como

$$E = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (2.36)$$

donde

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.37)$$

es la densidad electrónica y $G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]$ es un funcional universal de la densidad, siendo $T_s[\rho]$ la energía cinética de un sistema de electrones no interactuante y $E_{xc}[\rho]$ es la energía de intercambio y correlación para un sistema interactuante con densidad $\rho(\mathbf{r})$. Para una $\rho(\mathbf{r})$ con variación suficientemente lenta en el espacio, se puede demostrar que [Hohenberg, 1964]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.38)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas uniforme de electrones con densidad ρ .

A partir de la Ec. (2.36), sujeto a la restricción de sistema cerrado dada por

$$\delta N = \delta \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.39)$$

se obtiene

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.40)$$

donde

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.41)$$

y

$$\mu_{xc}(\rho) = d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))/d\rho \quad (2.42)$$

es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de densidad ρ .

Las ecuaciones (2.39) y (2.40) son precisamente las mismas que se obtuvieron en [Hohenberg, 1964] para un sistema de electrones no interactuantes moviendo en el potencial dado por $\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$. Entonces, para φ y μ dadas, se obtiene $\rho(\mathbf{r})$ a partir de la ecuación (2.37) y la de Schrödinger de una sola partícula dada por

$$\hat{H}_e^{KS} \psi_j(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.43)$$

la cual se conoce como la ecuación de Kohn-Sham. Las ecuaciones (2.37), (2.42) y (2.43) deben resolverse de forma autoconsistente, es decir, se parte de una $\rho(\mathbf{r})$ propuesta, se construye $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ mediante (2.42) y se obtiene una nueva $\rho(\mathbf{r})$ de (2.43) y (2.37).

En general, la energía total (E) se puede escribir como un funcional de la densidad electrónica de la forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.44)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ son respectivamente la energía potencial de interacción electrón-electrón y la del potencial externo al que están sometidos los electrones. En la ecuación (2.44) puede reescribirse como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho], \quad (2.45)$$

donde $T_s[\rho(\mathbf{r})] \approx C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ es la energía cinética de electrones no interactuantes,

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.46)$$

es la de interacción coulombiana y $E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$ es la energía residual de intercambio y correlación.

- **Funcionales de intercambio y correlación**

En principio, el método de Kohn-Sham es exacto, excepto que el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ es desconocido y, por lo tanto, se requieren modelos aproximados a dicho funcional. Los funcionales de intercambio-correlación más usuales son el de

aproximación de densidad local (LDA) y el de aproximación por gradiente generalizado (GGA) [Parr, 1989].

La LDA considera que la energía de intercambio y correlación por electrón, dada por $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, es la de un gas uniforme de electrones con densidad $\rho(\mathbf{r})$ igual a la del sistema real en cada punto \mathbf{r} , denotada por $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ [Kohn, 1965]. Por lo anterior, el funcional de la energía de intercambio y correlación dentro de la LDA está dado por

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

Entonces, el potencial de intercambio y correlación es

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.48)$$

Por lo que las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de la LDA son

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right\} \psi_j = \varepsilon_j \psi_j, \quad (2.49)$$

las cuales se resuelven de manera autoconsistente.

La función $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ puede separarse en dos términos,

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.50)$$

donde el primero $\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio de Dirac dado por

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.51)$$

y el funcional de correlación electrónica $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ fue propuesto Ceperley y Alder dado por [Ceperley, 1980]

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}, \quad (2.52)$$

donde $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ y r_s es el radio de Wigner-Seitz relacionado con la densidad electrónica a través de

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.53)$$

Los parámetros A , x_0 , b y c en (2.52) se determinan a partir de los resultados de Monte Carlo cuántico.

En general, la LDA se utiliza para calcular las propiedades ópticas, ya que obedece la regla de suma para transiciones ópticas. Sin embargo, subestima la brecha de energía prohibida de los semiconductores en un 30%-50% [Bonder, 2006].

Por otro lado, se sabe que la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ varía espacialmente, por lo que la GGA toma en cuenta este efecto considerando que los funcionales de intercambio y correlación dependen no sólo de la densidad sino también de su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Los funcionales GGA tienen variantes, los cuales reciben el nombre de los autores y siguen dos principales líneas [Sousa, 2007].

La primera línea es de naturaleza empírica, la cual está basada en el ajuste numérico de parámetros, algunos ejemplos de este tipo de funcionales son Becke88 (B) [Becke, 1988], Perdew-Wang (PW) [Perdew, 1986a] y Perdew-Wang modificado (mPW) [Adamo, 1998]. Este tipo de funcionales calcula con precisión energías de activación para reacciones químicas moleculares, sin embargo, es deficiente para el cálculo de propiedades de los sólidos. La segunda línea considera el desarrollo de funcionales desde primeros principios basados en mecánica cuántica, los cuales han predicho con precisión propiedades de los sólidos, dentro de este tipo de funcionales se encuentra Becke86 (B86) [Becke, 1986], Perdew86 (P) [Perdew, 1986b] y Perdew-Burke-Ernzenhof (PBE) [Perdew, 1996]. Este último propone separar las contribuciones de los funcionales de intercambio y correlación de manera análoga a la LDA, cuyo funcional de correlación está dado por

$$E_c^{GGA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, s)] d\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

donde $\xi = [\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})] / \rho(\mathbf{r})$ es la polarización de espín relativa, r_s es el radio de Wigner-Seitz definido anteriormente y

$$s = \sqrt{\frac{\mathbf{k}_F}{\pi a_0}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\phi \rho(\mathbf{r})} \quad (2.55)$$

es el gradiente de la densidad en forma adimensional, siendo $\phi = \phi(\xi) = \frac{1}{2}[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]$ un factor de escalamiento para el espín. Asimismo, el factor $H(r_s, \xi, s)$ se construye a partir de tres condiciones, la primera es que cuando $s \rightarrow 0$, es decir, cuando la densidad cambia lentamente, H se aproxima como la expansión en el gradiente a segundo orden

$$H(r_s, \xi, s) \propto \phi^3 s^2, \quad (2.56)$$

la segunda cuando se toma el límite $s \rightarrow \infty$, es decir, cuando la densidad varía rápidamente, se tiene que el término de correlación desaparece, ya que

$$H(r_s, \xi, s) \rightarrow -\varepsilon_c^{\text{hom}}. \quad (2.57)$$

La tercera condición es que en el límite de alta densidad la energía de correlación debe escalar a una constante, estas tres condiciones se satisfacen si

$$H(r_s, \xi, s) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} s^2 \left[\frac{1 + A s^2}{1 + A s^2 + A^2 s^4} \right] \right), \quad (2.58)$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(-\frac{\varepsilon_c^{\text{hom}} a_0}{\gamma \phi^3 e^2} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (2.59)$$

$\beta \approx 0.066725$ y $\gamma = (1 - \ln 2) / \pi^2 \approx 0.031091$. La función H comienza desde $s=0$ y crece monótonamente cuando $s \rightarrow \infty$, por lo tanto, $E_c^{GGA} \leq 0$.

Por otro lado, la energía de intercambio dentro la aproximación GGA-PBE está dada por

$$E_x^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.60)$$

donde $F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa)$, $\mu = \beta \pi^2 / 3$ y $\kappa = 0.804$. Notemos que cuando $F_x(0) = 1$ se recupera la expresión para el gas homogéneo [Perdew, 1996].

A nivel molecular los funcionales GGA tienen cierta ventaja sobre los de LDA, ya que calculan bien las energías totales, energía de disociación, las diferencias estructurales de energía. Los de GGA también dan buenos resultados en la descripción de enlaces covalente, metálicos, iónicos y puentes de hidrógeno, sin embargo, fallan en la descripción de interacciones tipo Van der Waals. En el caso de los sólidos, los resultados obtenidos con funcionales GGA no tienen una mejora significativa en comparación con los obtenidos con LDA. Sin embargo, entre los resultados obtenidos con métodos GGA modificados sí pueden ser considerablemente diferentes [Sousa, 2007].

Existen otro tipo de funcionales, llamados metafuncionales (MF), los cuales agregan un término extra correspondiente a la densidad de energía cinética, algunos de ellos están basados en la GGA –se denominan meta GGA (MGGA)– e incluyen información adicional al utilizar órdenes superiores de los gradientes de la densidad, además de involucrar derivadas de los orbitales de Kohn-Sham. Las consideraciones que se añaden a estos funcionales sirven para obtener una mayor semejanza con datos experimentales y por lo general los cálculos requieren un mayor tiempo computacional que al usar los métodos LDA y GGA. Existen dos enfoques para los MF, un enfoque semi-empírico que requiere del ajuste de parámetros como el funcional Bc95 [Becke, 1996] y el enfoque no empírico tal es el caso de los metafuncionales TPSS [Tao, 2003]. Estos métodos representan una mejora significativa al cálculo de propiedades tales como la energía de disociación para moléculas. Sin embargo, aún existen dificultades técnicas en su implementación, así como errores en la estabilidad numérica.

También existen los funcionales híbridos o hiperfuncionales (HiF), que combinan la forma de calcular la energía de intercambio y correlación de la GGA convencional con un porcentaje del término de intercambio obtenido mediante Hartree-Fock (H-F), aunque algunos de estos métodos toman por el completo la energía de intercambio de H-F. El factor de peso de cada componente se fija de manera empírica considerando datos experimentales como los potenciales de ionización o la energía de disociación. Este tipo de funcionales ha sido ampliamente usado en química cuántica, pero desde el punto de vista del estado sólido ha tenido dificultades en el cálculo de la energía de intercambio a partir de una base de ondas

planas. Algunos ejemplos comunes de este tipo de funcionales incluyen el B3LYP derivado por Becke, el cual ha tenido gran éxito desde su introducción [Becke, 1993].

- **Pseudopotenciales**

Los electrones externos de un átomo son los responsables de formar los enlaces químicos, mientras que los electrones internos se comportan en forma inerte en la mayoría de los procesos químicos. La aproximación del pseudopotencial se basa en este hecho y reemplaza al potencial causado por el núcleo y los electrones internos por un pseudopotencial (V_{pseudo}), el cual se asocia a un conjunto de pseudofunciones (ψ_{pseudo}), en lugar de las funciones reales de los electrones externos [Payne, 1992], como se muestra en la Figura 2.1. Las pseudofunciones de onda son suaves y fáciles de expandir en términos de las ondas planas, además de ser iguales a las reales para radios mayores a r_c .

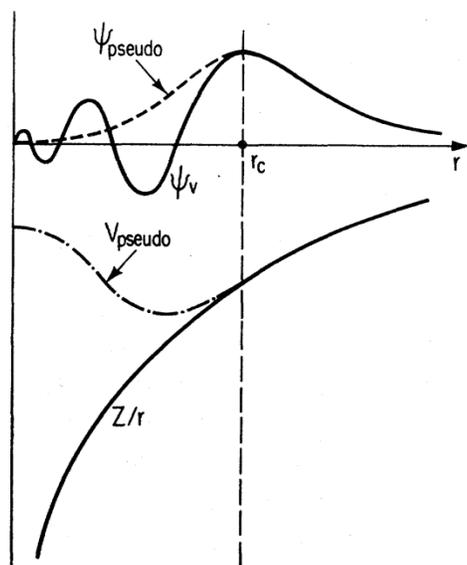


Figura 2.1. Ilustración esquemática del potencial real (línea continua) y de un pseudopotencial (línea punteada), así como de sus correspondientes funciones de onda (línea continua y punteada) [Payne, 1992].

El pseudopotencial debe construirse de tal forma que, para distancias al centro del núcleo mayores al radio de corte r_c , los pseudopotenciales coincidan con el potencial real y las pseudofunciones con la función de onda real. En la región interna del átomo, la función de onda real tiene una gran cantidad de nodos, los cuales requieren de muchos puntos en la red recíproca para la expansión de ondas planas, haciendo que el cálculo sea extremadamente lento. Las pseudofunciones son suaves por lo general, expandiéndose con un número relativamente pequeño de ondas planas para poder ahorrar tiempo de cómputo.

Por la forma en la que se construyen, los pseudopotenciales se pueden clasificar en tres grupos: (1) empíricos, (2) semiempíricos y (3) generados a partir de primeros principios. Por otra parte, cuando los pseudopotenciales se comportan frente a la dispersión igual que el

potencial original, son llamados pseudopotenciales conservadores de norma (*norm conserving*). Este nombre proviene de cumplir con la condición de que la integral de 0 a r_c de la norma al cuadrado de sus correspondientes pseudofunciones de onda es igual a la misma integral para la función de onda real. Además, se les llama locales cuando usan el mismo potencial para todas las componentes del momento angular de la función de onda y únicamente dependen de la distancia al centro del núcleo. En este trabajo se utilizan pseudopotenciales no-locales, conservadores de norma, generados a primeros principios conocidos como Troullier-Martins [Troullier, 1991].

A pesar de que la energía total de un sistema es la cantidad central que se busca calcular mediante DFT, la respuesta de dicha energía ante perturbaciones externas hace posible la comparación con los datos experimentales. Dicha respuesta se puede obtener mediante la teoría perturbativa del funcional de la densidad descrita a continuación.

2.2 Teoría perturbativa del funcional de la densidad

Las mediciones de propiedades físicas son generalmente respuestas de un sistema ante una perturbación externa. Por ejemplo, los espectros de absorción infrarroja y de dispersión inelástica Raman son comúnmente respuestas de las vibraciones atómicas ante perturbaciones térmicas o electromagnéticas. La teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) desarrollada dentro del formalismo de respuesta lineal, es una herramienta para determinar las propiedades vibracionales a partir de la DFT.

Dentro de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer, las propiedades dinámicas de la red están determinadas por la ecuación de Schrödinger (2.7) reescrita como

$$\left(-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = E_T \Phi(\mathbf{R}), \quad (2.61)$$

donde M_l y \mathbf{R}_l son respectivamente la masa y la coordenada del l -ésimo núcleo, $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D\}$ denota el conjunto de coordenadas de D núcleos y

$$E(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + E_N(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} \quad (2.62)$$

que es la *superficie energética de Born-Oppenheimer*. Además, $E(\mathbf{R})$ es el eigenvalor del hamiltoniano de Born-Oppenheimer

$$\hat{H}_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^D \sum_{j=1}^N \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (2.63)$$

donde Z_l es la carga del l -ésimo núcleo, $-e$ es la carga del electrón y $E_N(\mathbf{R})$ es la interacción electrostática entre diferentes núcleos

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|}. \quad (2.64)$$

Cuando un sólido se encuentra en equilibrio mecánico, las fuerzas que actúan sobre los núcleos se anulan, es decir,

$$\mathbf{F}_l \equiv -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} = 0. \quad (2.65)$$

Las frecuencias vibratorias ω alrededor de las posiciones de equilibrio están determinadas por la hessiana de energía de Born-Oppenheimer escalada por las masas nucleares como

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_l M_{l'}}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.66)$$

La geometría de equilibrio y las propiedades vibracionales de un sistema se encuentran a partir de la primera y segunda derivadas de su superficie de energía de Born-Oppenheimer. La herramienta básica para lograr este objetivo es el teorema de Hellmann-Feynman [Hellman, 1937] [Feynmann, 1939] dado por

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle, \quad (2.67)$$

donde Ψ_λ es la eigenfunción de \hat{H}_λ correspondiente para el eigenvalor E_λ . Entonces, la fuerza que actúa sobre el l -ésimo núcleo en el estado base es

$$\mathbf{F}_l = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} = -\left\langle \Psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right| \Psi(\mathbf{R}) \right\rangle, \quad (2.68)$$

donde $\Psi(\mathbf{R})$ es la función de onda del estado base correspondiente al hamiltoniano de Born-Oppenheimer. Entonces, de la Ec. (2.63) se tiene

$$\mathbf{F}_l = -\int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \quad (2.69)$$

donde

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^D \sum_{j=1}^N \frac{Z_l}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|} \quad (2.70)$$

es la interacción electrón-núcleo y $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es la densidad de carga de electrones en el estado base correspondiente a la configuración nuclear \mathbf{R} . La hessiana de la superficie de energía de Born-Oppenheimer en la Ec. (2.66) se obtiene diferenciando las fuerzas de Hellmann-Feynman con respecto a las coordenadas nucleares, es decir,

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} = -\frac{\partial \mathbf{F}_l}{\partial \mathbf{R}_{l'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{l'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l} d\mathbf{r} + \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}}. \quad (2.71)$$

Dado que cada término en el potencial (2.70) depende únicamente de un solo \mathbf{R}_l , la derivada $\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'} \neq 0$ si $l = l'$, entonces la Ec. (2.71) puede reescribirse como

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{l'}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l} d\mathbf{r} + \delta_{l,l'} \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l \partial \mathbf{R}_{l'}}. \quad (2.72)$$

La ecuación (2.71) establece que el cálculo de la hessiana de Born-Oppenheimer requiere la evaluación de la densidad de carga $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, así como de su respuesta lineal a una distorsión de la geometría nuclear $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_l$.

Dado que se pueden acomodar dos electrones con espín opuesto en cada orbital, la densidad de carga del estado base electrónico es

$$\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} |\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2, \quad (2.73)$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l} &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \frac{\partial \psi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \psi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right\} \\ &= 2 \sum_{j=1}^{N/2} \left\{ \left[\psi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right]^* + \psi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right\} \\ &= 4 \sum_{j=1}^{N/2} \text{Re} \left\{ \psi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{\partial \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right\}. \end{aligned} \quad (2.74)$$

A partir de la ecuación autoconsistente de Kohn-Sham (2.43) dada por [Giannozzi, 2005]

$$\hat{h}_{SCF} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + v_{SCF}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.75)$$

donde

$$v_{SCF}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.76)$$

se tiene que

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \left[\hat{h}_{SCF} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \left[\varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right], \quad (2.77)$$

la cual puede reescribirse como

$$\left[\hat{h}_{SCF} - \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R}) \right] \frac{\partial \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} = - \left[\frac{\partial v_{SCF}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} - \frac{\partial \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} \right] \psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.78)$$

donde

$$\frac{\partial \varepsilon_{\alpha}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} = \langle \psi_{\alpha} | \frac{\partial \hat{h}_{SCF}}{\partial \mathbf{R}_l} | \psi_{\alpha} \rangle = \langle \psi_{\alpha} | \frac{\partial v_{SCF}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} | \psi_{\alpha} \rangle \quad (2.79)$$

y de la Ec. (2.76) se tiene

$$\frac{\partial v_{SCF}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_l} = \frac{\partial v_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_l} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_l} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta \mu_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\delta \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')} \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_l} d\mathbf{r}'. \quad (2.80)$$

Las ecuaciones (2.74), (2.78)-(2.80) forman un conjunto de ecuaciones lineales autoconsistentes, que se lleva a cabo resolviendo las ecuaciones diferenciales (2.78) mediante actualizaciones obtenidas de las ecuaciones (2.79) y (2.80), usando (2.74) y las funciones de onda del paso anterior. A partir de esta solución autoconsistente, se evalúan $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ y $\partial\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial\mathbf{R}_l$, así como la hessiana de energía de Born-Oppenheimer mediante (2.72), la cual permite determinar las frecuencias de modos normales de vibración a través de la Ec. (2.66).

2.3 Dinámica molecular *ab-initio*

La Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés) es un método de simulación computacional que permite estudiar los movimientos de átomos y molécula, proporcionando una visión de la evolución temporal del sistema, siendo ampliamente aplicada a sistemas y procesos complejos de distintas áreas de la ciencia, como la física, química y biología. Las trayectorias de átomos y moléculas se pueden calcular numéricamente por medio de las ecuaciones de movimiento para un sistema de partículas interactuantes, cuyas fuerzas se establecen previo a la simulación o bien, se calcula en cada instante a lo largo de la simulación, como es el caso de la MD *ab-initio*, donde las fuerzas interatómicas o intermoleculares se determinan a partir de la mecánica cuántica.

La MD clásica consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de N partículas a partir de un potencial de interacción entre dichas partículas, por ejemplo, el de Lennard-Jones dado por $V(r) = 4V_0 [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6]$. En contraste, en la MD *ab-initio* el potencial de interacción se calcula en cada paso de evolución temporal a partir de la densidad electrónica obtenida con la DFT, como sucede en la MD de Born-Oppenheimer.

Un elemento importante en la MD es el termostato, el cual tiene el propósito de controlar la temperatura del sistema. En 1984, Shuichi Nosé introdujo una coordenada adicional al hamiltoniano del sistema que reescala la velocidad de las partículas de acuerdo con el factor de Boltzmann para la temperatura deseada [Nosé, 1984]. Un año más tarde, William Graham Hoover modificó el tratamiento de Nosé escalando únicamente la distancia sin el tiempo, cuyas nuevas variables actúan como coeficientes de fricción termodinámicos y controlan las fluctuaciones de energía cinética del termostato [Hoover, 1985].

En la MD se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento de un sistema de N partículas, las cuales están dadas por

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l = \mathbf{F}_l, \quad (2.81)$$

donde M_l y \mathbf{F}_l denotan la masa y la fuerza resultante que actúa sobre l -ésimo átomo. Esta última puede derivarse de un potencial $U(\mathbf{R})$ siendo $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ la coordenada de N partículas, es decir,

$$\mathbf{F}_l = -\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_l} U(\mathbf{R}). \quad (2.82)$$

El hamiltoniano de dichas N partículas depende de las $3N$ coordenadas espaciales y $3N$ coordenadas de momento, dadas por $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_N)$, tiene la forma

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i^2 + U(\mathbf{R}). \quad (2.83)$$

Para obtener resultados medibles en sistemas macroscópicos, la dinámica debe llevar el sistema a visitar un mayor número de puntos del espacio fase, para que a través del principio ergódico el promedio sobre los estados visitados sea igual al promedio temporal. Dicho principio está dado por

$$\langle A \rangle_{ensamble} = \langle A \rangle_{tiempo}, \quad (2.84)$$

donde A es una cantidad física por medir y $\langle \dots \rangle$ denota el promedio. Para predecir correctamente resultados experimentales a través de MD se requiere un tiempo infinito de cómputo para realizar $\langle A \rangle_{tiempo}$. Existe un camino alternativo, el cual consiste en hacer un muestreo adecuado para representar todas posibles configuraciones en el espacio fase y realizar el promedio $\langle A \rangle_{ensamble}$.

- **Algoritmo de Verlet**

Existen diversos métodos numéricos para resolver las ecuaciones de movimiento (2.82), siendo el más usado el algoritmo de Verlet [Allen, 1989], el cual consiste en considerar las posiciones $\mathbf{R}(t)$ en $3N$ dimensiones para un sistema de N moléculas y una aceleración $\mathbf{A}(t) = (\mathbf{a}_1(t), \dots, \mathbf{a}_N(t))$, así las posiciones $\mathbf{R}(t - \delta t)$ y $\mathbf{R}(t + \delta t)$ se relacionan mediante

$$\mathbf{R}(t + \delta t) \approx 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \mathbf{A}(t)(\delta t)^2. \quad (2.85)$$

donde δt debe ser menor que el tiempo promedio durante el cual la molécula recorre una distancia igual a su tamaño. En el caso de sólidos, el paso de tiempo debe ser menor que el periodo de vibración de los átomos. Las velocidades $\mathbf{V}(t) = (\mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t))$ no aparecen en la Ec. (2.85), ya que son eliminadas sumando las ecuaciones siguientes

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{V}(t)\delta t + \frac{1}{2} \mathbf{A}(t)(\delta t)^2 + \dots \quad (2.86)$$

y

$$\mathbf{R}(t - \delta t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{V}(t)\delta t + \frac{1}{2} \mathbf{A}(t)(\delta t)^2 - \dots. \quad (2.87)$$

Por lo que las velocidades no son necesarias para determinar las trayectorias usando la ecuación (2.85), pero sí son necesarias para obtener la energía cinética y la energía total. Las velocidades $\mathbf{V}(t)$ se calculan a través de

$$\mathbf{V}(t) \approx \frac{\mathbf{R}(t + \delta t) - \mathbf{R}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (2.88)$$

Las ecuaciones (2.85) son simétricas alrededor del tiempo t , por lo que el algoritmo de Verlet es reversible en el tiempo. La ecuación (2.85) conlleva a errores del orden de δ^4 , mientras que en las velocidades de la ecuación (2.88) los errores son de orden δ^2 . Introduciendo las velocidades en una etapa intermedia dadas por

$$\mathbf{V}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{A}(t) \quad (2.89)$$

y

$$\mathbf{V}(t + \delta t) = \mathbf{V}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{A}(t + \delta t). \quad (2.90)$$

Sumando las ecuaciones (2.89) y (2.90), se obtiene

$$\mathbf{V}(t + \delta t) = \mathbf{V}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(t + \delta t)]. \quad (2.91)$$

Las ecuaciones (2.86) y (2.91) constituyen el algoritmo de *velocidad de Verlet*, el cual es una modificación al algoritmo básico de Verlet dado por las ecuaciones (2.85) y (2.88), con el fin de reducir el error en las velocidades [Singh, 2018].

Se pueden calcular propiedades macroscópicas en términos de las variables termodinámicas como el número de partículas N , el volumen del sistema V , la energía total E , la presión P , la temperatura T y el potencial químico μ ; como se hace en la mecánica estadística. Los ensambles usados comúnmente son el microcanónico (NVE), el canónico (NVT) y el gran canónico (μVT). Por ejemplo, el método Monte Carlo (MC) usa el ensamble NVT , donde una propiedad A del sistema se calcula tomando un promedio sobre el ensamble como

$$\langle A \rangle_{ensamble} = \frac{\int \dots \int A(\mathbf{R}) e^{-\beta U(\mathbf{R})} d\mathbf{R}_1, \dots, d\mathbf{R}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{R})} d\mathbf{R}_1, \dots, d\mathbf{R}_N}, \quad (2.92)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. Las integrales en la ecuación (2.92) se evalúan generando posiciones $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ de forma aleatoria: primero se parte de una configuración inicial \mathbf{R} para la cual se calcula la energía total U , después se construye una nueva configuración arbitraria moviendo una partícula de una posición \mathbf{R}_i a una posición \mathbf{R}'_i para la cual se calcula la energía potencial U' , si $U' < U$, se acepta dicha configuración, si $U' > U$ entonces se acepta la configuración pero con una probabilidad proporcional a $e^{-\beta \Delta U}$, donde $\Delta U = U' - U$.

Por otro lado, en el caso de la MD clásica, se tienen las trayectorias individuales para cada una de las partículas y a partir de las cuales se puede calcular el promedio temporal de la propiedad A como

$$\langle A \rangle_{tiempo} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(t') dt', \quad (2.93)$$

el cual en el equilibrio termodinámico no depende de las condiciones iniciales. De acuerdo con la hipótesis ergódica, el promedio temporal de la ecuación (2.93) debe coincidir con el promedio sobre el ensamble dado por la ecuación (2.92).

- **Termostatos**

La introducción de los termostatos tiene como objetivo controlar la temperatura del sistema, tal que las fluctuaciones de la temperatura sean mínimas. Existen diversos tipos de termostatos, entre los más utilizados se encuentran el termostato de Andersen, el de Nosé con diversas variantes y el de Langevin, los cuales se describen a continuación.

El termostato de Andersen acopla el sistema a un baño térmico mediante dos parámetros fundamentales: la temperatura T deseada y la frecuencia de colisión estocástica ν sobre las partículas aleatoriamente seleccionadas del sistema. Cabe mencionar que el parámetro ν puede relacionarse con el camino libre medio de sistemas reales. Dado que las ecuaciones del hamiltoniano para el sistema son

$$\frac{d\mathbf{R}_l}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_l} \quad (2.94)$$

y

$$\frac{d\mathbf{P}_l}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_l}, \quad (2.95)$$

la ecuación (2.95) es afectada por las colisiones estocásticas del termostato de Andersen. La probabilidad de colisión en el intervalo de tiempo entre t y $t + \Delta t$ es

$$P(t) = \nu e^{-\nu t}, \quad (2.96)$$

y el cambio de momento en la l -ésima partícula provocado por dicha colisión se determina según la distribución de Boltzmann para la temperatura T deseada. La simulación a temperatura constante se lleva a cabo tomando un conjunto inicial de posiciones $\mathbf{R}(0)$ y momentos $\mathbf{P}(0)$ y se obtiene la evolución temporal del sistema a partir de las ecuaciones de movimiento (2.94) y (2.95) hasta la primera colisión estocástica, después de la cual el momento lineal de la l -ésima partícula se determina de forma aleatoria a partir de la distribución de Boltzmann a temperatura T y las demás partículas no se ven afectadas por esta colisión. Luego, se repite el proceso mediante las ecuaciones de Hamilton hasta que ocurra otra colisión. Como resultado se obtiene una trayectoria $[\mathbf{R}(t), \mathbf{P}(t)]$ para las N partículas, la cual puede ser usada en la ecuación (2.93) para calcular el promedio de cualquier cantidad [Andersen, 1980]. Debido al cambio repentino de las velocidades de las partículas las trayectorias en el espacio fase son discontinuas, lo cual no permite obtener propiedades del sistema durante la dinámica.

En 1984, Shuichi Nosé propuso un termostato alternativo al de Andersen, el cual modifica el hamiltoniano del sistema introduciendo una coordenada adicional que reescala la velocidad de las partículas de acuerdo el factor de Boltzmann para la temperatura deseada.

Consideremos un sistema de N partículas con coordenadas \mathbf{q}'_l , masas m_l , energía potencial $\phi(\mathbf{q}')$, momento \mathbf{p}'_l y el tiempo t' . Además, se introduce un grado de libertad adicional s que representa un baño térmico externo en contacto con el sistema. Se introducen un conjunto de variables *virtuales* $\mathbf{q}_l, \mathbf{p}_l$ y t relacionadas con las variables reales $(\mathbf{q}'_l, \mathbf{p}'_l, t')$ de la siguiente forma,

$$\mathbf{q}'_l = \mathbf{q}_l, \quad (2.97)$$

$$\mathbf{p}'_l = \frac{\mathbf{p}_l}{s} \quad (2.98)$$

y

$$t' = \int^t \frac{dt}{s}. \quad (2.99)$$

Entonces, $dt' = dt/s$ y la velocidad real se expresa en términos de las variables virtuales como

$$\frac{d\mathbf{q}'_l}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}'_l}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_l}{dt}. \quad (2.100)$$

Se propone el hamiltoniano extendido en términos de las variables virtuales,

$$H = \sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m_l s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s, \quad (2.101)$$

donde Q es una masa efectiva asociada a s , p_s es el momento conjugado de s y el término $g k_B T \ln s$ es esencial para producir el ensamble canónico, en el cual el parámetro g representa los grados de libertad del sistema.

Las ecuaciones de movimiento en términos de las variables virtuales del sistema se pueden obtener a partir del hamiltoniano (2.101) [Nosé, 1984],

$$\frac{d\mathbf{q}_l}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_l} = \frac{\mathbf{p}_l}{m_l s^2}, \quad (2.102)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_l}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_l} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_l}, \quad (2.103)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (2.104)$$

y

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_l \frac{\mathbf{p}_l^2}{m_l s^2} - g k_B T \right). \quad (2.105)$$

La función de partición microcanónica del sistema extendido está dada por

$$Z = \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta \left[H_0(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) + p_s^2/(2Q) + g k_B T \ln s - E \right], \quad (2.106)$$

donde $d\mathbf{p} = dp_1 \cdots dp_N$, $d\mathbf{q} = dq_1 \cdots dq_N$, $H_0(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) = \sum_l \mathbf{p}_l^2 / (2m_l) + \phi(\mathbf{q})$ y $\delta(H - E)$ es la función delta de Dirac. Podemos reescribir la función de partición (2.106) en términos de las variables reales ya que el elemento de volumen es $d\mathbf{p}d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}'d\mathbf{q}'$, por lo tanto,

$$Z = \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N} \delta \left[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + p_s^2 / (2Q) + gk_B T \ln s - E \right]. \quad (2.107)$$

Debido a que $\delta[f(s)] = \delta(s - s_0) / f'(s_0)$, donde $f(s_0) = 0$, entonces se tiene

$$Z = \frac{1}{gk_B T} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N+1} \delta \left\{ s - \exp \left[-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + p_s^2 / (2Q) - E}{gk_B T} \right] \right\}. \quad (2.108)$$

Realizando la integral de s en (2.108), se tiene

$$Z = \frac{1}{gk_B T} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp \left\{ -\frac{(3N+1)[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + p_s^2 / (2Q) - E]}{gk_B T} \right\}, \quad (2.109)$$

de donde se obtiene

$$Z = \frac{\exp[(3N+1)E/(gk_B T)]}{gk_B T} \int dp_s \exp \left(\frac{3N+1}{-g} \frac{p_s^2}{2Qk_B T} \right) \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' \exp \left(\frac{3N+1}{-g} \frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{k_B T} \right). \quad (2.110)$$

Si tomamos el número de grados de libertad $g = 3N+1$, la función de partición del sistema extendido es la misma que la del sistema físico, con la excepción de un factor constante, es decir,

$$Z = C \iint d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' \exp[-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') / (k_B T)]. \quad (2.111)$$

También se cumple que el promedio sobre el ensamble de cualquier cantidad física A en función de las variables del sistema extendido coincide con las del sistema real,

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) dt = \langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) \rangle = \langle A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \rangle_c, \quad (2.112)$$

donde $\langle \cdots \rangle$ y $\langle \cdots \rangle_c$ denotan los promedios en el sistema extendido y en el ensamble canónico, respectivamente.

En 1985 William G. Hoover propuso una variación del termostato de Nosé, en el cual el tiempo se escala como $dt' \equiv s dt$ y las ecuaciones de movimiento (2.102)-(2.105) se modifican a

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p}/sm, \quad (2.113)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = sF(\mathbf{q}), \quad (2.114)$$

$$\dot{s} = sp_s/Q \quad (2.115)$$

y

$$\dot{p}_s = \sum \frac{p^2}{ms^2} - gk_B T, \quad (2.116)$$

donde $F(\mathbf{q}) = -\partial\phi/\partial\mathbf{q}$. Las ecuaciones (2.113)-(2.115) conducen a

$$\ddot{\mathbf{q}} = F(\mathbf{q}) / m - \zeta \dot{\mathbf{q}}, \quad (2.117)$$

donde $\zeta = p_s/Q$. Nótese que la variable s no aparece explícitamente en la Ec. (2.117), la cual puede visualizarse como la segunda ley de Newton con un término de fricción termodinámica cuyo coeficiente ζ evoluciona en el tiempo de acuerdo con

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum m \dot{q}^2 - g k_B T \right] \quad (2.118)$$

obtenida de las ecuaciones (2.113) y (2.116). Cabe mencionar que las ecuaciones (2.117) y (2.118) conducen a la distribución canónica [Hoover, 1985]; requisito que debe cumplir un buen termostato. Con este termostato, la distribución de momentos \mathbf{p} de las partículas es gaussiana, cuya fluctuación es controlada por la variable p_s del termostato.

Otro tipo de termostato es de Langevin que controla la temperatura utilizando el modelo de movimiento browniano, en el cual el termostato introduce un factor de amortiguamiento en la ecuación de movimiento de una partícula provocado por las partículas vecinas. Las ecuaciones de Hamilton para la l -ésima partícula en el esquema del termostato de Langevin están dadas por [Allen, 1989]

$$\frac{d\mathbf{q}_l}{dt} = \frac{\mathbf{p}_l}{m_l} \quad (2.119)$$

y

$$\frac{d\mathbf{p}_l}{dt} = -\frac{\partial\phi(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}_l} - \gamma\mathbf{p}_l + \sigma\eta_l \quad (2.120)$$

donde $\phi(\mathbf{q})$ es la energía potencial, el término $-\gamma\mathbf{p}_l$ es la fuerza de amortiguamiento, η_l es una fuerza aleatoria que simula la interacción de la partícula con el medio, la cual debe cumplir que su promedio en el tiempo sea cero, $\langle\eta_l(t)\rangle = 0$, además de que no exista correlación temporal $\langle\eta_l(t)\eta_l(t')\rangle = \delta(t-t')$. Por otro lado, el coeficiente σ puede escribirse como

$$\sigma = \sqrt{2\gamma m_l k_B T}, \quad (2.121)$$

con el fin de recuperar la distribución del ensamble canónico. En este termostato la fuerza aleatoria η_l causa una fluctuación en el momento, la cual sigue una distribución gaussiana con promedio igual a cero y varianza proporcional a la temperatura [Allen, 1989].

Por último, la implementación del termostato de Nosé-Hoover para el control de la temperatura combinado con algoritmos aleatorios como la dinámica de Langevin permite mejorar la ergodicidad del modelo. Este tipo de termostato se conoce como Nosé-Hoover-Langevin (NHL). En este esquema la dinámica de Langevin no afecta todos los grados de

libertad del sistema, sino que el sistema se acopla al movimiento browniano de una sola partícula.

Para describir la interacción de partículas en el esquema de la MD se han usado aproximaciones en el potencial de interacción. Por ejemplo, en el caso de líquidos se puede usar el modelo de esferas duras, en cual se simula una barrera de potencial infinita entre partículas a cortas distancias. Por otro lado, en la simulación de moléculas, se usa el potencial de Lennard-Jones. Dicho potencial incluye un término repulsivo a cortas distancias que simula el traslape de orbitales atómicos y un término atractivo a largas distancias que describe las fuerzas de dispersión y de Van der Waals. Los parámetros del potencial de Lennard-Jones son ajustados con datos experimentales. Por otro lado, existe una alternativa de realizar MD usando potenciales calculados en forma dinámica a partir de la mecánica cuántica. Dicha alternativa hoy en día se conoce como MD *ab-initio* y no requiere de ningún parámetro experimental. En la siguiente sección se discutirán algunos ejemplos de MD *ab-initio*.

• Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer

Partimos de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un sistema de N electrones y D núcleos dada por [Marx, 2009]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H}_T \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (2.122)$$

donde $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ y el hamiltoniano (2.1) dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_T &= \sum_{l=1}^D \frac{-\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq l'}^D \frac{Z_l Z_{l'}}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^D \sum_{j=1}^N \frac{Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq j'}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \\ &= - \sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_j^2} + V_{n-e}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_l^2} + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.123)$$

Para cada configuración de núcleos $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ dada, se tiene la ecuación de Schrödinger estacionaria para los electrones,

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.124)$$

con un espectro de energía discreto y las eigenfunciones ortonormales

$$\int \dots \int \Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{k'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \delta_{k,k'} \quad (2.125)$$

para todas las posibles posiciones de los núcleos. Entonces, las funciones de onda totales en (2.122) pueden escribirse como

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Pi_k(\mathbf{R}, t), \quad (2.126)$$

donde las funciones de onda nucleares $\Pi_k(\mathbf{R}, t)$ pueden visualizarse como coeficientes de expansión dependientes del tiempo. Este es un enfoque introducido desde 1951 por Born con

el fin de separar sistemáticamente los electrones ligeros de los núcleos pesados para tratarlos de forma jerárquica.

Al introducir la función de onda (2.126) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (2.122), multiplicando por $\Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ e integrando sobre todas las coordenadas electrónicas $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para un conjunto de D núcleos

$$\left[-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{d^2}{d\mathbf{R}_l^2} + E_k(\mathbf{R}) \right] \Pi_k + \sum_{k'=0}^{\infty} \Theta_{k,k'} \Pi_{k'} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Pi_k, \quad (2.127)$$

donde

$$\Theta_{k,k'} = \int \Psi_k^* \left[-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{d^2}{d\mathbf{R}_l^2} \right] \Psi_{k'} d\mathbf{r} + \sum_{l=1}^D \frac{1}{M_l} \left\{ \int \Psi_k^* \left(-i\hbar \frac{d}{d\mathbf{R}_l} \right) \Psi_{k'} d\mathbf{r} \right\} \left(-i\hbar \frac{d}{d\mathbf{R}_l} \right) \quad (2.128)$$

es el operador de acoplamiento no adiabático, cuyo primer término es un elemento de matriz del operador de energía cinética de los núcleos y el segundo término está relacionado con el operador de momento.

Considerando que la contribución diagonal de $\Theta_{k,k}$ depende de una sola función de onda adiabática Ψ_k , es quien representa una corrección del valor propio adiabático E_k de la ecuación de Schrödinger electrónica (2.124) en el k -ésimo estado. Aplicando la *aproximación adiabática* al problema completamente no adiabático (2.127), se conservan sólo los términos diagonales

$$\Theta_{k,k}(\mathbf{R}) = -\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \int \Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{d^2}{d\mathbf{R}_l^2} \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (2.129)$$

lo que conduce a un desacoplamiento completo

$$\left[-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{d^2}{d\mathbf{R}_l^2} + E_k(\mathbf{R}) + \Theta_{k,k}(\mathbf{R}) \right] \Pi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Pi_k, \quad (2.130)$$

del conjunto original totalmente acoplado de ecuaciones diferenciales (2.127). En general, dicha aproximación se considera válida para la mayoría de los sistemas atómicos, es decir, para cada paso de la dinámica la configuración de los núcleos se determina el estado cuántico de los electrones. En consecuencia, la función de onda acoplada en la Ec. (2.122) se puede desacoplar simplemente como

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \approx \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Pi_k(\mathbf{R}, t). \quad (2.131)$$

La simplificación final consiste en despreciar también los términos de acoplamiento diagonal $\Theta_{k,k}(\mathbf{R})$ en (2.130), entonces la dinámica de los núcleos se determina a partir de la siguiente ecuación de Schrödinger completa dentro de la famosa *aproximación de Born-Oppenheimer*,

$$\left[-\sum_{l=1}^D \frac{\hbar^2}{2M_l} \frac{d^2}{d\mathbf{R}_l^2} + E_k(\mathbf{R}) \right] \Pi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Pi_k, \quad (2.132)$$

donde la energía electrónica $E_k(\mathbf{R})$ obtenida de la Ec (2.124) desempeña el papel de potencial para el movimiento de los núcleos. Tomando el límite clásico de la mecánica cuántica, se puede demostrar que la dinámica de los núcleos $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_D)$ es determinada por la superficie de energía potencial $E_k(\mathbf{R})$ obtenida de la ecuación de Schrödinger electrónica [Marx, 2009] a través de la segunda ley de Newton dada por

$$M_l \frac{d^2 \mathbf{R}_l}{dt^2} = \frac{d\mathbf{P}_l}{dt} = -\frac{\partial E_k}{\partial \mathbf{R}_l}. \quad (2.133)$$

En otras palabras, los núcleos se mueven de acuerdo con la mecánica clásica en un potencial efectivo dado por la energía potencial de Born-Oppenheimer E_k obtenida al resolver simultáneamente la ecuación electrónica de Schrödinger independiente del tiempo para el k -ésimo estado electrónico (2.124) para una configuración nuclear dada \mathbf{R} . En este esquema la energía electrónica es minimizada para cada configuración nuclear sucesiva. Dado que las energías totales de Born-Oppenheimer en un estado electrónico adiabático específico producen directamente las fuerzas utilizadas en esta variante de la MD *ab-initio*, este enfoque se conoce como *Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer* (BOMD) y fue establecido en 1927 por Max Born y J. Robert Oppenheimer.

- **Dinámica Molecular de Car-Parrinello**

Un enfoque alternativo para reducir el costo computacional de la MD *ab-initio* incluyendo a los electrones como grados de libertad activos, fue propuesta por Roberto Car y Michelle Parrinello en 1985 [Marx, 2009]. En principio, un buen método de MD debería abordar los siguientes aspectos: (1) Integrar las ecuaciones de movimiento sobre una escala larga de tiempo establecida por el movimiento nuclear. (2) Aprovechar intrínsecamente la suave evolución temporal de los electrones, lo que permite eludir la diagonalización explícita o su minimización para determinar la estructura electrónica de forma iterativa antes del siguiente paso de MD. La dinámica molecular Car-Parrinello es un método eficiente para satisfacer el requisito (2) de una manera numéricamente estable y eficiente, además de hacer un compromiso aceptable relacionado con el paso temporal (1).

La idea básica del enfoque Car-Parrinello es aprovechar la separación en la escala temporal adiabática de la mecánica cuántica, con un movimiento electrónico rápido (cuántico) y uno nuclear lento (clásico). El formalismo de Car-Parrinello inicia con un lagrangiano basado en la DFT de Kohn-Sham (KS) dado por

$$\mathcal{L}_{CP} = \underbrace{\sum_l \frac{1}{2} M_l \dot{\mathbf{R}}_l^2}_{\text{Energía cinética}} + \underbrace{\frac{\mu}{2} \sum_j \langle \dot{\phi}_j | \dot{\phi}_j \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_e^{KS} | \Psi_0 \rangle}_{\text{Energía potencial}} + \underbrace{\sum_{j,j'} \Lambda_{jj'} (\langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle - \delta_{jj'})}_{\text{Constricciones}} \quad (2.134)$$

donde $|\Psi_0\rangle = \det\{\phi_j\}/\sqrt{N!}$, \hat{H}_e^{KS} es el hamiltoniano electrónico de KS (2.43), las sumas se extienden sobre todos los núcleos con masas M_l y todos los orbitales electrónicos $\phi_j(\mathbf{r})$. La restricción de ortogonalidad para los orbitales $\langle\phi_j|\phi_{j'}\rangle = \delta_{jj'}$ se incluye a través de los multiplicadores de Lagrange $\Lambda_{jj'}$. Las ecuaciones de Lagrange dadas por

$$\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \mathbf{R}_l} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_l} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \phi_j^*} - \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \dot{\phi}_j^*} = 0 \quad (2.135)$$

conducen a las siguientes ecuaciones de movimiento

$$M_l \ddot{\mathbf{R}}_l(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e^{KS} | \Psi_0 \rangle + \sum_{j,j'} \Lambda_{jj'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle \quad (2.136)$$

y

$$\mu \ddot{\phi}_j(t) = -\hat{H}_e^{KS} \phi_j + \sum_{j'} \Lambda_{jj'} \phi_{j'} \quad (2.137)$$

Las ecuaciones (2.136) y (2.137) constituyen la base de la MD de Car-Parrinello y se resuelve mediante el algoritmo de Verlet discutido en esta misma sección.

En la MD de Car-Parrinello se introducen explícitamente los grados de libertad electrónicos como variables dinámicas ficticias incluidos en el lagrangiano extendido del sistema y se llega a ecuaciones de movimiento (2.136) y (2.137) acopladas para núcleos y electrones. En lugar de realizar la minimización electrónica autoconsistente en cada paso de tiempo como es el caso de la MD de Born-Oppenheimer, se hace una minimización estándar inicial para los electrones y la dinámica ficticia de los electrones (2.137) los mantiene en el estado base correspondiente a cada nueva configuración iónica visitada a lo largo de la dinámica, produciendo así fuerzas iónicas bastante aceptables. Además, la masa ficticia μ debe ser lo suficientemente pequeña para evitar una transferencia de energía significativa desde los grados de libertad iónicos a los electrónicos y las ecuaciones de movimiento deben integrarse con un paso de tiempo más pequeño que el usado en la MD de Born-Oppenheimer.

En resumen, la MD *ab-initio* constituye una alternativa para estudiar la dinámica a temperatura finita de un sistema complejo de muchos átomos y moléculas con interacciones obtenidas a primeros principios y es particularmente útil para investigar la formación y rompimiento de enlaces químicos. Con el crecimiento de la capacidad de cómputo actual, la MD *ab-initio* implementada en los códigos CASTEP y DMol³ será el punto de partida para el estudio de la adsorción molecular en PSi llevado a cabo en este protocolo.

Capítulo 3. Avances de investigación

Dada la extensa relación superficie/volumen en nanoestructuras P_{Si} y SiNW, así como su compatibilidad con la microelectrónica actual y con el cuerpo humano, aunado a la abundancia del silicio en la corteza terrestre, estas nanoestructuras pueden constituir un elemento fundamental para fotocatalisis, baterías de iones de litio, almacenamiento de hidrógeno, sensores de gas y acarreadores de medicamentos.

Por otro lado, el método más prometedor para producción industrial de P_{Si} y SiNW es quizás el proceso MACE, el cual deja residuos de partículas metálicas, comúnmente de plata, y todavía no tenemos un conocimiento detallado de sus efectos en diversas propiedades fundamentales para las mencionadas aplicaciones.

En este capítulo se muestran algunos resultados obtenidos en los últimos meses acerca de la adsorción molecular de los gases más comunes en la atmósfera terrestre mediante la dinámica molecular *ab-initio* y la detección de dichos gases adsorbidos en la superficie de P_{Si} a partir del índice de refracción y absorción infrarroja, así como los avances muy recientes de la síntesis de P_{Si} vía MACE confirmada por la microscopía electrónica de barrido.

3.1 Cinética de adsorción molecular

La adsorción es la adhesión de átomos o moléculas de un gas o líquido sobre una superficie, creando una película de adsorbato sobre un material adsorbente. El proceso de adsorción puede clasificarse en dos categorías: (1) Fisisorción generalmente derivada de la fuerza de van der Waals entre momentos dipolares eléctricos; y (2) Quimisorción caracterizada principalmente por enlaces covalentes, compartiendo electrones de valencia.

La adsorción molecular es la base de un gran número de fenómenos, por ejemplo, la catálisis, adsorción disociativa de agua, captura y almacenamiento de hidrógeno y óxidos de carbono, así como el desarrollo de nuevos fármacos. Un entendimiento detallado del proceso de adsorción será de gran utilidad en el desarrollo de estas aplicaciones y la mecánica cuántica brinda la posibilidad de lograr dicho entendimiento.

La dinámica molecular (MD) es una herramienta para estudiar la evolución temporal de un conjunto de átomos y moléculas interactuantes, a partir de las ecuaciones de Newton o las de Schrödinger. Los termostatos incluidos dentro de la MD permiten analizar esta evolución a una temperatura finita. El vertiginoso desarrollo de la microelectrónica en las últimas décadas hace posible una MD *ab-initio*, donde se calculan las interacciones interatómicas en cada instante a partir de una distribución electrónica que evoluciona con el tiempo.

La MD *ab-initio* tiene la virtud de ser un método autónomo sin requerir datos experimentales y es capaz de predecir propiedades medibles cuando éste se complementa con la teoría del funcional de la densidad (DFT) o la teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT). Sin embargo, la MD *ab-initio* requiere una gran cantidad de recursos y

tiempo computacionales, por lo que se ha aplicado únicamente a sistemas pequeños del orden de cientos de átomos por un corto intervalo de tiempo de picosegundos.

Pensamos que el fenómeno de adsorción molecular podría visualizarse como un proceso individual entre cada molécula y la superficie sólida, además de ser un fenómeno local que involucra un número limitado de átomos cercanos al punto de adsorción. Entre los métodos viables se encuentra la MD *ab-initio* basada en la DFT a partir de ondas planas o orbitales atómicos. En esta sección reportaremos los resultados obtenidos usando el código DMol³ basado en orbitales atómicos que es el más apto para nuestro sistema con alto grado de inhomogeneidad y anisotropía, en comparación con el código CASTEP basado en ondas planas.

En la Tabla 3.1 se resumen los parámetros utilizados en los cálculos tanto de MD *ab-initio* usando el código DMol³ como de optimización geométrica y propiedades usando el CASTEP incluyendo correcciones de dispersión tipo van der Waals de OBS [Ortmann, 2006] y de Grimme [Grimme, 2006], respectivamente. En el caso de DMol³ se consideran todos los electrones de la coraza y una base doble numérico más polarización (DNP), mientras que en el CASTEP utilizamos pseudopotenciales conservadores de norma para modelar la coraza y el algoritmo BFGS [Fletcher, 1987] para la optimización geométrica.

Tabla 3.1 Resumen de los parámetros utilizados en los cálculos

	Dinámica (DMol ³)	Optimización geométrica (CASTEP)	Propiedades (CASTEP)
Ensamble	NVT		
Termostato	NH masiva		
Paso temporal	1.0 fs		
Velocidades iniciales	Aleatoria		
Funcionales de intercambio-correlación	LDA-PWC	GGA-PBE	GGA-PBE
Corrección de dispersión van der Waals	OBS	Grimme	Grimme
Tolerancia de convergencia en la energía total		5×10 ⁻⁶ eV/átomo	
Tolerancia de convergencia en la fuerza máxima		0.01 eV/Å	
Tolerancia de convergencia en el esfuerzo máximo		0.02 GPa	
Tolerancia de convergencia en el desplazamiento máximo		5×10 ⁻⁴ Å	
Tolerancia en el campo auconsistente	10 ⁻⁶ Ha	5×10 ⁻⁷ eV/átomo	
Energía de corte (E_c)		850.0 eV	
Espaciamiento en los puntos k (Δk)	0.04 Å ⁻¹	0.07 Å ⁻¹	0.02 Å ⁻¹
Operador tijera			0.6 eV
Smearing	0.05 Ha		0.18 eV

Empleando la MD *ab-initio* de Born-Oppenheimer basada en la DFT y un termostato de Nosé-Hoover a 300K, hemos estudiado la adsorción de las moléculas como N₂O, NO, CO y NH₃ en el PSi usando el código DMol³ [Delley, 2000] dentro del Materials Studio, cuyos resultados se muestran respectivamente en las Figuras 3.1-3.4. Los poros columnares en la

dirección z son producidos removiendo 37 átomos de silicio (esferas amarillas) en una supercelda de 72 átomos obtenida uniendo 3×3 celdas unitarias de 8 átomos en el plano x - y y delimitada por líneas punteadas. Los enlaces sueltos en la superficie son pasivados por átomos de hidrógeno (esferas blancas), excepto que en las esquinas hemos colocado 4 átomos de plata (esferas azul claro).

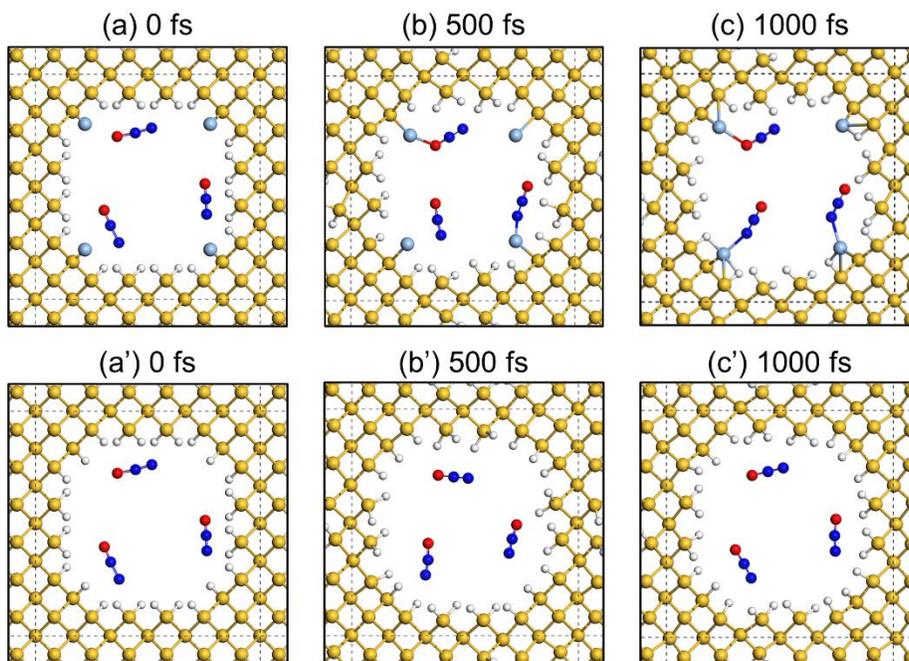


Figura 3.1. Vista en la dirección z a lo largo de poros columnares (a-c) con y (a'-c') sin átomos de plata (esferas azul claro) para (a, a') 0 fs, (b, b') 500 fs y (c, c') 1000 fs, donde los poros contienen 3 moléculas de N_2O y los átomos de Si, H, N y O son representados respectivamente por esferas amarillas, blancas, azul oscuro y rojas.

En la Figura 3.1, el poro columnar en el PSi pasivado principalmente con hidrógeno (esferas blancas) contiene tres moléculas de óxido nítrico (N_2O) y (a, b y c) cuatro átomos de plata (esferas azul claro). Obsérvese en la Figura 3.1(b) el inicio de la adsorción de dos moléculas de N_2O en la superficie de PSi a través de los átomos de Ag después de 500 femtosegundos (fs), en contraste con la Figura 3.1(b') sin la adsorción de dichas moléculas en ausencia de Ag. En la Figura 3.1(c), después de 1000 fs, se observa quimisorción de las moléculas N_2O a través de los átomos de Ag, contrario al escenario de la Figura 3.1(c'). En otras palabras, los resultados de MD *ab-initio* sugieren que la presencia de Ag en la superficie de PSi puede interpretarse como una funcionalización mediante la cual la adsorción molecular se favorece. Cabe mencionar que los átomos de Ag desempeñaban inicialmente como un catalizador de ataque químico durante la formación de PSi y posiblemente están cumpliendo una doble función, tanto catalizador como intermediario de la adsorción.

En la Figura 3.2 se presentan los resultados de MD *ab-initio* para el caso de la molécula de óxido nítrico (NO) (a-c) con y (a'-c') sin átomos de Ag en el PSi. Observe en 3.2(c) que las 4 adsorciones son a través del átomo de nitrógeno.

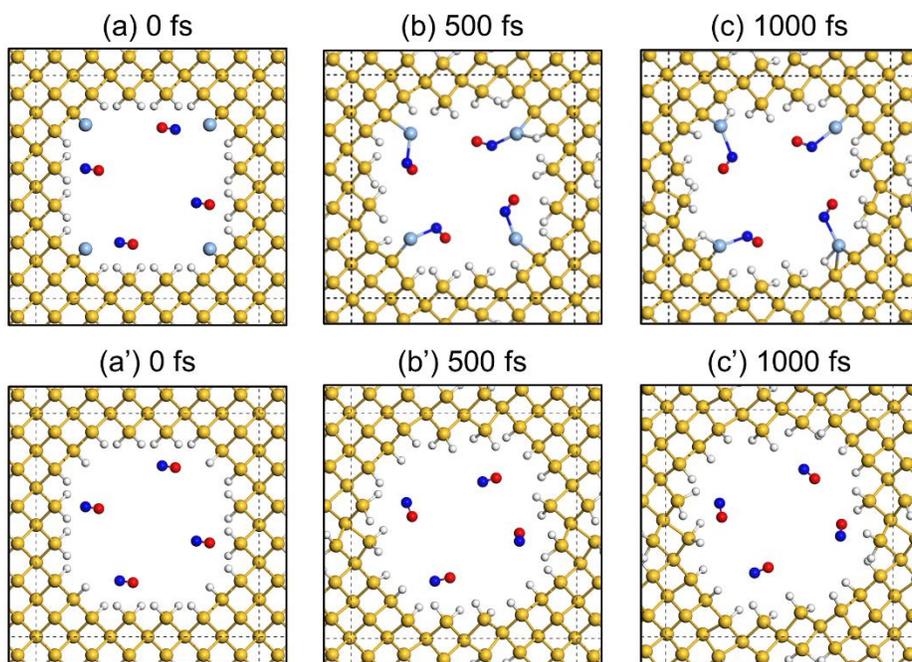


Figura 3.2. Poros columnares (a-c) con y (a' - c') sin átomos de plata para (a, a') 0 fs, (b, b') 500 fs y (c, c') 1000 fs, en presencia de 4 moléculas de óxido nítrico (NO).

La Figura 3.3 muestra la evolución temporal de P_{Si} en presencia de 4 moléculas de monóxido de carbono (CO) (a-c) con y (a'-c') sin plata (Ag). Nótese la captura de CO en P_{Si} con presencia de Ag, mientras que el CO puede provocar la formación de H₂ en ausencia de Ag, como se observa en 3.3(c').

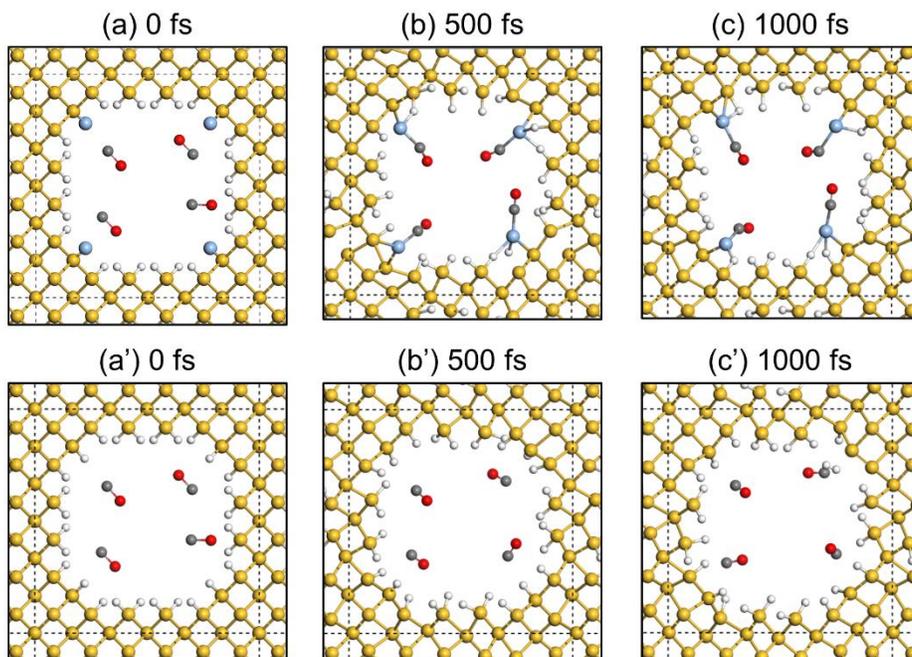


Figura 3.3. Poros columnares (a-c) con y (a' - c') sin átomos de plata para (a, a') 0 fs, (b, b') 500 fs y (c, c') 1000 fs, en presencia de 4 moléculas de CO.

En la Figura 3.4 se exhiben los resultados de MD *ab-initio* para el caso de la molécula de amoníaco (NH₃) (a-c) con y (a'-c') sin Ag, donde los átomos de Si, H y N representados respectivamente por esferas amarillas, blancas y azul oscuro.

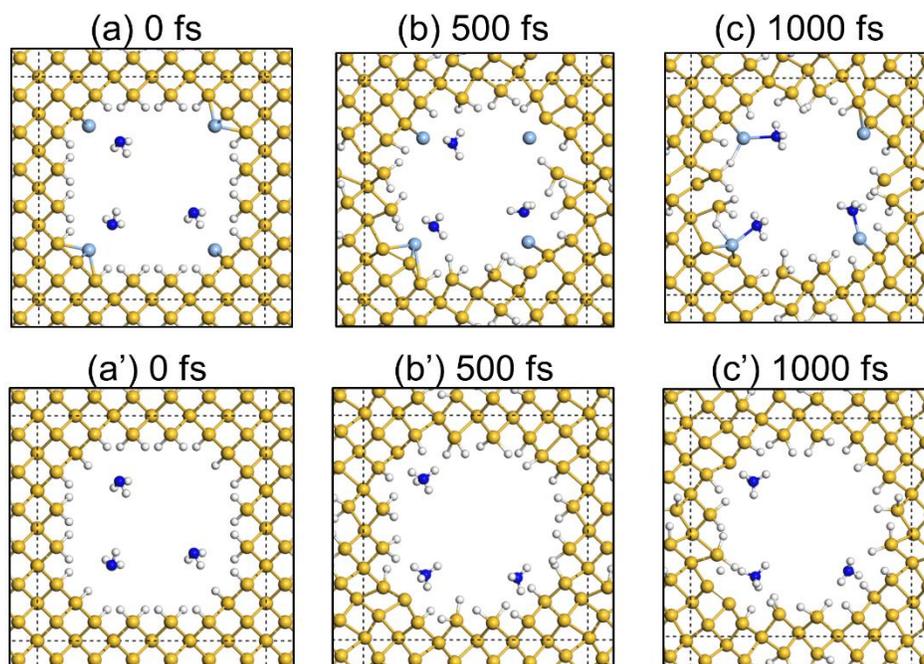


Figura 3.4. Poros columnares (a-c) con y (a'-c') sin átomos de plata (esferas azul claro) de las configuraciones (a, a') iniciales, (b, b') 500 fs y (c, c') 1000 fs, en presencia de 3 moléculas de NH₃.

En resumen, los resultados de la MD *ab-initio* a 300K sugieren que los átomos de plata pueden tener un papel favorecedor para la adsorción molecular, a pesar del intervalo de tiempo estudiado de 1 ps. Asimismo, observamos en los casos estudiados que la quimisorción ocurre enlazando la plata con el átomo de mayor valencia del adsorbato. En la Tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos de 1000 fs usando la MD *ab-initio* mediante el código DMol³ para analizar la posible adsorción de 9 moléculas en el PSi con y sin plata.

Tabla 3.2 Resultados de adsorción molecular mediante MD *ab-initio*

Molécula	CH ₄	CO	CO ₂	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	O ₂
PSi con Ag	No	Sí	No	Sí	No	Sí	Sí	Sí	Sí
PSi sin Ag	No	No	No	No	No	No	No	Sí	Sí

3.2 Predicción de propiedades con moléculas adsorbidas

Uno de los métodos más utilizados para la detección de una molécula es la absorción de radiación infrarroja (IR), ya que los modos vibracionales constituyen una huella digital de cada molécula. Sin embargo, su enlace con el átomo de plata dentro del PSi puede modificar significativamente dichos modos. En la Figura 3.5 se presentan los espectros IR obtenidos de la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) usando el código CASTEP con

los parámetros enlistados en la Tabla 3.1, así como un semiancho de los picos de 2 cm^{-1} . Observe en 3.5(c) el modo vibracional de estiramiento en N_2O localizado en 2053 cm^{-1} , el cual podría utilizarse como un indicador de su adsorción en PSi a través de plata.

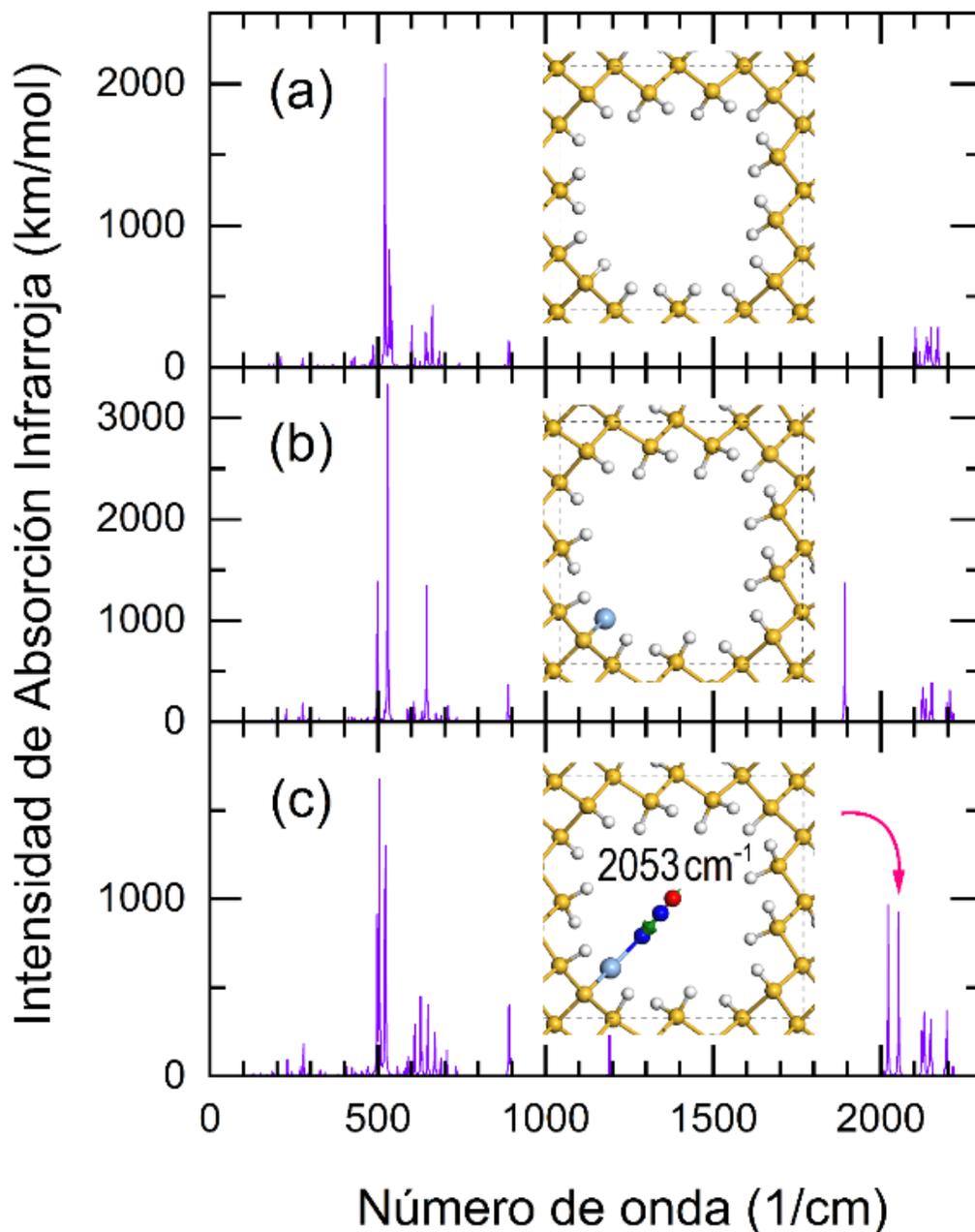


Figura 3.5. Espectros de absorción infrarroja de PSi (a) sin ambos Ag y N_2O , (b) con Ag sin N_2O y (c) con ambos Ag y N_2O , donde los átomos de Si, H, Ag, N y O son respectivamente representados por esferas amarillas, blancas, azul claro, azul oscuro y rojas. Los recuadros ilustran la supercelda delimitada por líneas punteadas que contiene el poro columnar y las flechas verdes en (c) denotan las amplitudes de los átomos en el modo vibracional activo IR indicado por la flecha roja.

Asimismo, la Figura 3.6 enseña los espectros de absorción IR obtenidos de la DFPT a través del código CASTEP con los mismos parámetros de la Figura 3.5.

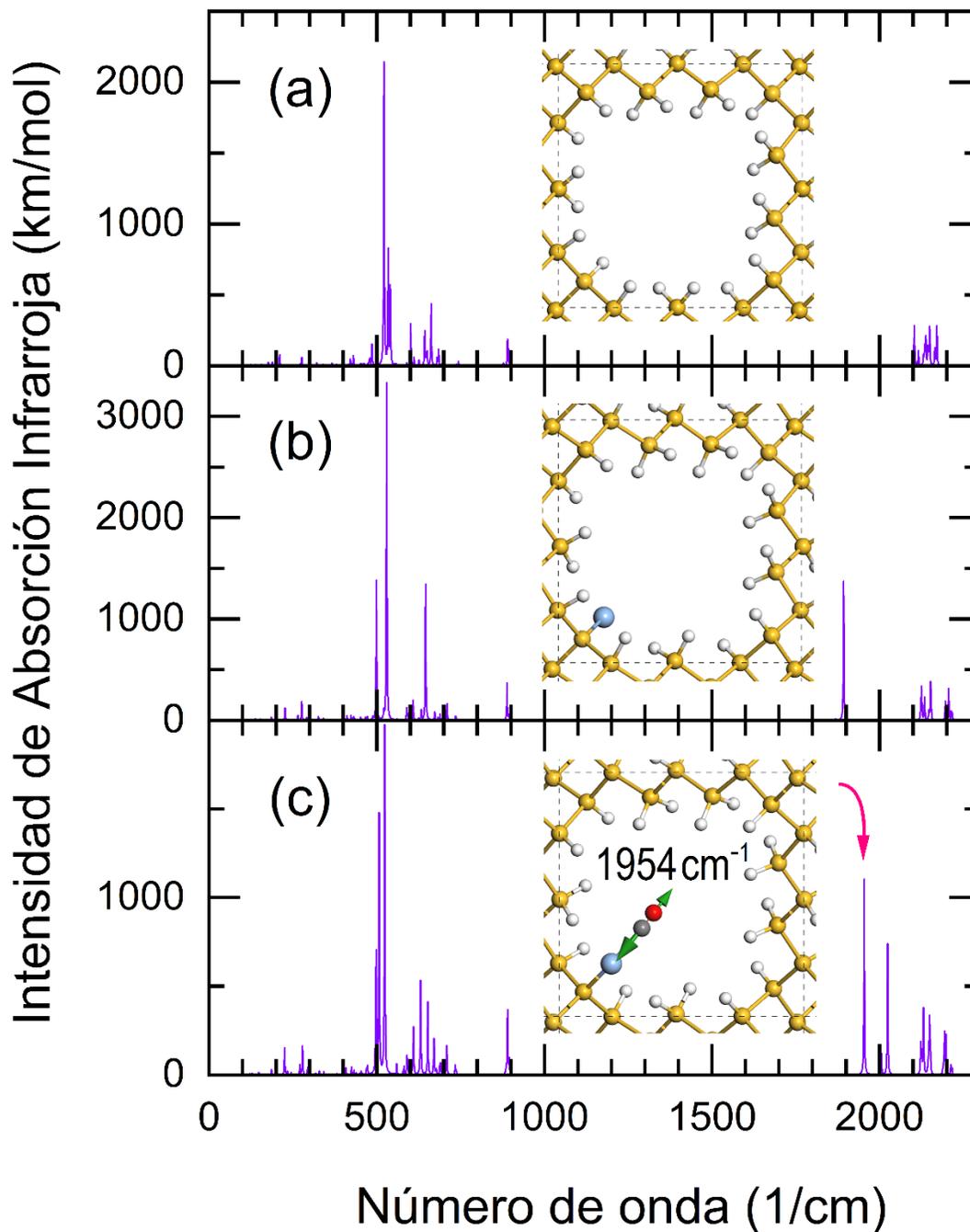


Figura 3.6. Espectros de absorción infrarroja de PSi (a) sin ambos Ag y CO, (b) con Ag sin CO y (c) con ambos Ag y CO, donde los átomos de Si, H, Ag, C y O son respectivamente representados por esferas amarillas, blancas, azul claro, gris y rojas. Los recuadros ilustran la supercelda que contiene el poro columnar y las flechas verdes en (c) denotan las amplitudes de los átomos en el modo vibracional activo IR indicado por la flecha roja.

Nótese en la Figura 3.6(c) los modos adicionales de vibración debido a la presencia de CO, por ejemplo, el modo respiratorio o óptico localizado en 1954 cm^{-1} con una mayor amplitud de desplazamiento para el átomo de carbono en comparación con la de oxígeno con una mayor masa atómica.

3.3 Ataque químico asistido por metales

Con respecto al aspecto experimental, hemos iniciado la síntesis de P_{Si} a partir del método de ataque químico asistido por metales (MACE), el cual inicia con la remoción de contaminantes orgánicos y el óxido de silicio sumergiendo la oblea de c-Si en acetona y ácido fluorhídrico (HF). A continuación, se prepara una solución que contiene 2.8 mL de HF (48.0-51.0 %, Baker Analyzed ACS Reagent), 7.2 mL de H₂O (HPLC grade, Sigma-Aldrich) y 0.034 g de sal nitrato de plata (AgNO₃, cristal, Reactivo Baker ACS) pesado en una microbalanza Mettler Toledo modelo XP105DR con una resolución de 0.01 mg. Entonces, se sumerge la oblea de c-Si sin contaminantes en dicha solución por 90 minutos, se remueve inmediatamente el exceso de plata usando el ácido nítrico (HNO₃, Reactivo Baker ACS) y finalmente se enjuaga la muestra con agua para detener la reacción.

La muestra obtenida se caracteriza con la microscopía electrónica de barrido (SEM), cuyas imágenes se muestran en la Figura 3.7 obtenidas con el microscopio LEICA Stereoscan 440 del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM con amplificaciones de (a) 10,000X y (b) 5,000X, respectivamente.

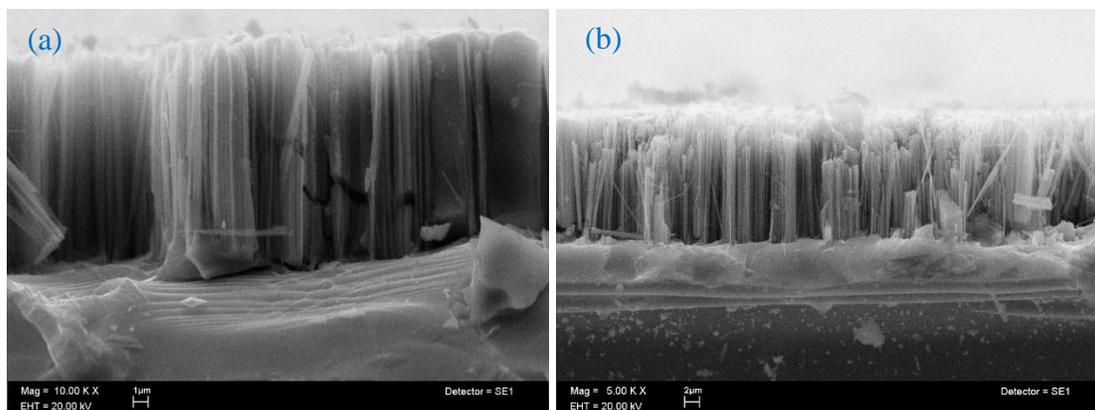


Figura 3.7. Imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes a la vista lateral de la muestra de P_{Si} obtenida por el MACE, cuyas escalas se indican en las fotos.

Observe las tres capas estructurales en la Figura 3.7(b): la superior de nanoalambres paralelos de silicio (SiNW) con un diámetro aproximado de 100 nm y una longitud promedio de 15 μm, la intermedia posiblemente de residuos de plata y la inferior del substrato de c-Si. Al mismo tiempo las imágenes también revelan la fragilidad de los SiNW y sugieren posibles mejoras del procedimiento de síntesis, por ejemplo, un mayor tiempo de remoción con HNO₃ para reducir la capa intermedia, así como la variación de otros parámetros de síntesis con el

fin de incrementar el área superficial para la adsorción molecular, la cual puede determinarse mediante el método BET a través de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K.

3.4 Verificación de adsorción molecular en silicio poroso

Los resultados de la MD *ab-initio* podrían verificarse mediante mediciones *in-situ* de propiedades ópticas y eléctricas DC/AC utilizando un sistema semiautomatizado mostrado en la Figura 3.8.

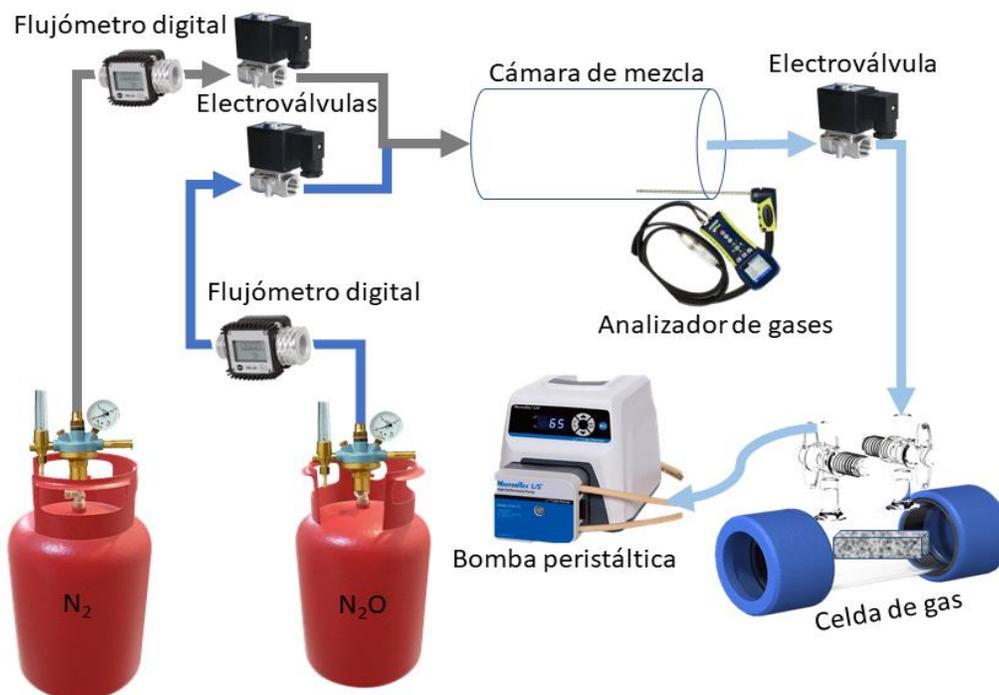


Figura 3.8. Esquema del montaje experimental para la medición *in-situ* de adsorción molecular bajo condiciones controladas a través de la resistencia eléctrica y propiedades ópticas.

El sistema de medición consiste en obtener primeramente una mezcla de gases con concentraciones deseadas monitoreadas con un analizador de gases, inyectarla a una celda de gases con apertura y cierre de electroválvulas de acero inoxidable controladas por computadora y ubicar dicha celda de gas dentro de un equipo de medición por ejemplo de IR, cuyos resultados fuesen registrados por la misma computadora. La circulación de la mezcla de gases se controla a través de una bomba peristáltica, la cual no tiene contacto directo con el gas que podría ser corrosivo.

Capítulo 4. Perspectiva y cronograma

Los materiales porosos constituyen uno de los tópicos de investigación más activos en la Ciencia e Ingeniería de Materiales, cuya extensa área superficial puede emplearse para aplicaciones como catálisis, sensores, captura de moléculas y acarreadores de medicamentos. Dada la abundancia de silicio en la corteza terrestre y su compatibilidad con el cuerpo humano y con la microelectrónica actual, el silicio poroso (PSi) ha sido objeto de intensos estudios en las últimas décadas. Por ejemplo, con relativa facilidad se puede obtener el PSi con porosidades mayores al 90% [Canham, 2018], derivado de la rigidez estructural tetraédrica y los enlaces Si-Si del tipo sp^3 .

Uno de los nuevos métodos para obtener PSi es por medio del ataque químico asistido por metales (MACE), el cual tiene la virtud de ser un procedimiento simple y directo, apto para la producción en masa del PSi, así como de nanoalambres de silicio (SiNW). El metal más utilizado en el proceso MACE es plata (Ag), la cual en nuestros estudios preliminares ha mostrado su participación como mediador en la adsorción molecular en PSi.

- **Hipótesis**

La hipótesis de este proyecto consiste en suponer que existe adsorción molecular en la extensa área superficial del PSi y especialmente en muestras decoradas con partículas metálicas, consecuencia del método MACE. Esta adsorción puede ser estudiada por teoría cuántica y verificada por las alteraciones en las propiedades eléctricas y ópticas de las muestras con y sin moléculas adsorbidas.

- **Objetivos**

El objetivo general de este proyecto consiste en comprender el fenómeno de adsorción molecular en PSi decorado con partículas metálicas.

Los objetivos particulares son: (1) Desarrollar modelos cuánticos de la adsorción molecular en la superficie de PSi y estudiar la cinética de dicha adsorción mediante el método de Dinámica Molecular ab-initio, dado que el fenómeno ocurre de forma local e involucra un número limitado de átomos cercanos al punto de adsorción. (2) Predecir las alteraciones en las propiedades medibles tales como el índice de refracción complejo, absorción infrarroja y respuesta Raman, empleando la DFT y la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT por sus siglas en inglés). (3) Implementar el método MACE en nuestro laboratorio, medir las propiedades eléctricas y ópticas de las muestras, así como verificar las predicciones de los cálculos ab-initio.

- **Infraestructura disponible para el proyecto**

En el Laboratorio de Semiconductores Porosos (L-A-101) del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM contamos con las instalaciones necesarias para la obtención de muestras de PSi tanto por anodización electroquímica como por MACE, así como para

monitorear *in situ* la adsorción molecular en una celda con concentraciones de gases controlados, a través de la medición de la resistencia eléctrica y la absorción infrarroja. Para la caracterización de las muestras, en el laboratorio contamos con un microscopio óptico (Olympus BX51 con fluorescencia), un analizador de área superficial y tamaño de poros (Quantachrome NOVA 1000e), un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (Shimadzu IRAffinity-1), multímetros digitales y un amplificador Lock-In (Stanford Research Systems SR860) para resistencia eléctrica DC/AC, así como acceso a los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión y a equipos de termogravimetría del IIM. Con respecto a la predicción teórica, tenemos la licencia del software Materials Studio, mientras que los cálculos numéricos se realizarán en las estaciones de trabajo del grupo y en la supercomputadora Miztli de la UNAM.

- **Cronograma de actividades**

Mi proyecto de investigación de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM consiste en estudiar teórica y experimentalmente la adsorción molecular en silicio poroso a través de la dinámica molecular *ab-initio* y la verificación experimental, cuyas actividades se programan como sigue.

Semestre	Actividades
2022-II	Revisión bibliográfica y perfeccionar el modelo microscópico de adsorción molecular.
2023-I	Completar los cálculos de dinámica molecular <i>ab initio</i> y de las propiedades ópticas.
2023-II	Afinar el método del ataque químico asistido por metales variando sus parámetros.
2024-I	Determinar la microestructura y propiedades de muestras obtenidas.
2024-II	Automatizar las mediciones durante el proceso de adsorción molecular.
2025-I	Valuar resistencia eléctrica DC/AC y absorción IR en muestras con moléculas adsorbidas.
2025-II	Analizar los resultados y escribir artículos para su publicación en revistas indizadas.
2026-I	Culminar la tesis doctoral y realizar su defensa oral correspondiente.

En resumen, dado que el proyecto es de índole teórico-experimental, espero un trabajo intenso para dominar tanto la teoría cuántica de materiales como los métodos de síntesis y caracterización de muestras semiconductoras, así como investigar el fenómeno de adsorción molecular. Por otro lado, se contempla la presentación de los resultados en congresos nacionales e internacionales, así como su posterior publicación en revistas indizadas.

Referencias

- [Adamo, 1998] C. Adamo y V. Barone, Exchange Functionals with Improved Long-Range Behavior and Adiabatic Connection Methods without Adjustable Parameters: The mPW and mPW1PW model, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [Aleksic, 2002] J. Aleksic, P. Zielke y J. A. Szymczyk, Temperature and Flow Visualization in a Simulation of the Czochralski Process using Temperature-Sensitive Liquid Crystals (TLCS), *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **972**, 158-163 (2002).
- [Allen, 1989] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, 1989).
- [Alfaro, 2014] P. Alfaro, A. Palavicini y C. Wang, Hydrogen, Oxygen and Hydroxyl on Porous Silicon Surface: A Joint Density-Functional Perturbation Theory and Infrared Spectroscopy Approach, *Thin Solid Films* **571**, 206-211 (2014).
- [Amato, 2016] M. Amato y R. Rurali, Surface Physics of Semiconducting Nanowires, *Prog. Surf. Sci.* **91**, 1-28 (2016).
- [Andersen, 1980] H. C. Andersen, Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393 (1980).
- [Arcos, 2017] M. R. Arcos y C. Wang, Fluorine Etching in Porous Silicon: An Ab-Initio Molecular Dynamics Study, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6** (4), P172-P177 (2017).
- [Atkins, 2006] P. Atkins y J. De Paula, *Physical Chemistry*, 8th Edition (Oxford University Press, 2006).
- [Baroni, 2001] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso y P. Giannozzi, Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515-562 (2001).
- [Becke, 1986] A. D. Becke, Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [Becke, 1988] A. D. Becke, Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [Becke, 1993] A. D. Becke, A New Mixing Hartree-Fock and Local Density Functional Theories, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [Becke, 1996] A. D. Becke, Density Functional Thermochemistry IV. A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact Exchange Mixing, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [Bonder, 2006] Y. Bonder y C. Wang, A First-Principles Model of Birrefringent Porous Silicon, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (2016).
- [Canham, 2018] L. T. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, 2nd Edition (Springer, 2018).
- [Cardona, 1983] M. Cardona (Ed.), *Light Scattering in Solids I* (Springer, 1983).
- [Cisneros, 2007] R. Cisneros, C. Ramírez y C. Wang, Ellipsometry and Ab Initio Approaches to the Refractive Index of Porous Silicon, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 395010 (9pp) (2007).

- [Cisneros, 2010] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, Oxygen Absorption in Free-Standing Porous Silicon: A Structural, Optical and Kinetic Analysis, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686-691 (2010).
- [Choi, 2019] M. S. Choi, H. G. Na, A. Mirzaei, J. H. Bang, W. Oum, S. Han, S.-W. Choi, M. Kim, C. Jin, S. S. Kim y H. W. Kim, Room-Temperature NO₂ Sensor based on Electrochemically Etched Porous Silicon, *J. Alloys Comp.* **811**, 151975 (10pp) (2019).
- [Clark, 2005] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, First Principles Methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* **220**, 567-570 (2005).
- [Delley, 2000] B. Delley, From Molecules to Solids with the DMol³ Approach, *J. Chem. Phys.* **113** (18), 7756-7764 (2000).
- [De Santiago, 2019] F. de Santiago, J. E. Santana, A. Miranda, A. Trejo, R. Vázquez-Medina, L. A. Pérez y M. Cruz-Irisson, Quasi-One-Dimensional Silicon Nanostructures for Gas Molecule Adsorption: A DFT Investigation, *Appl. Surf. Sci.* **475**, 278-284 (2019).
- [Dong, 2019] X. Dong, M. Jakobi, S. Wang, M. H. Köhler, X. Zhang y A. W. Koch, A Review of Hyperspectral Imaging for Nanoscale Materials Research, *Appl. Spectrosc. Rev.* **54** (4), 285-305 (2019).
- [Edwards, 1961] A. L. Edwards y H. G. Drickamer, Effect of Pressure on the Absorption Edges of some III-V, II-VI and I-VII Compounds, *Phys. Rev.* **122** (4), 1149-1157 (1961).
- [Evarestov, 2007] R. A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids* (Springer, 2007).
- [Feynman, 1939] R. P. Feynman, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340-343 (1939).
- [Fletcher, 1987] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*, 2nd Edition (Wiley, 1987).
- [Gionozzi, 2005] P. Giannozzi y S. Baroni, Density-Functional Perturbation Theory en *Handbook of Materials Science*, S. Yip (Ed.) (Springer, 2005).
- [Girija, 1998] E. K. Girija, S. C. Latha, S. N. Kalkura, C. Subramanian y P. Ramasamy, Crystalization and Microhardness of Calcium Oxalate Monohydrate, *Mater. Chem. Phys.* **52**, 253-257 (1998).
- [Grimme, 2006] S. Grimme, Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787-1799 (2006).
- [Harper, 1996] J. Harper y M. J. Sailor, Detection of Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide with Photoluminescent Porous Silicon, *Anal. Chem.* **68**, 3713-3717 (1996).
- [Hashim, 2007] U. Hashim, A. A. Ehsan y I. Ahmad, High Purity Polycrystalline Growth and Characterization, *Chiang Mai J. Sci.* **34**(1), 47-53 (2007).
- [Hellmann, 1937] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Franz Deuticke, 1937) y su reimpresión por Springer en 2015.
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg y W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136** (3B), B864-B871 (1964).
- [Hoover, 1985] W. G. Hoover, Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695-1697 (1985).

- [Huang, 2011] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boer y U. Gösele, Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, *Adv. Mater.* **23**, 285-308 (2011).
- [Huang, 2014] H. Huang, L. Liu y M. O. Ngadi, Recent Developments in Hyperspectral Imaging for Assessment of Food Quality and Safety, *Sensors* **14**, 7248-7276 (2014).
- [Hull, 1999] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, (INSPEC, 1999).
- [Jones, 2019] R. R. Jones, S. C. Hooper, L. Zhang, D. Wolverson y V. K. Valev, Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers, *Nanoscale Res. Lett.* **14**, 231 (34pp) (2019).
- [Kheifets, 2003] A. S. Kheifets, V. A. Sashin, M. Vos, E. Weigold y F. Aryasetiawan, Spectral Properties of Quasiparticles in Silicon: A Test of Many-body Theory, *Phys. Rev. B* **68**, 233205 (2003).
- [Kittel, 2005] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition (Wiley, 2005) p. 6
- [Kohn, 1965] W. Kohn y L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133-A1138 (1965).
- [Lehmann, 2003] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (Wiley, 2003) p. 108.
- [Liao, 2016] J. Liao, Z. Li, G. Wang, C. Chen, S. Lv y M. Li, ZnO Nanorod/Porous Silicon Nanowire Hybrid Structures as Highly-Sensitive NO₂ Gas Sensors at Room Temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 4835-4841 (2016).
- [Magonov, 1999] Y. K. Godovsly y S. N. Magonov, Atomic Force Microscopy Visualization of Morphology and Nanostructure of an Ultrathin Layer of Polyethylene during Melting and Crystallization, *Langmuir.* **16**, 3549-3552 (1999).
- [Marx, 2009] D. Marx y J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, 2009) p. 12-16, 27-31.
- [Nosé, 1984] S. Nosé, A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J. Chem. Phys.* **81** (1), 511-519 (1984).
- [Ortmann, 2006] F. Ortmann, F. Bechstedt y W. G. Schmidt, Semiempirical van der Waals Correction to the Density Functional Description of Solids and Molecular Structures, *Phys. Rev. B* **73**, 205101 (10pp) (2006).
- [Palavicini, 2020] A. Palavicini Cruz, *Ab Initio Design and Experimental Confirmation of Fabry-Perot Cavities based on Freestanding Porous Silicon Multilayers* (Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 2020).
- [Parr, 1989] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [Payne, 1992] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias y J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64** (4), 1045-1097 (1992).
- [Perdew, 1986a] J. P. Perdew, Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).

- [Perdew, 1986b] J. P. Perdew y Y. Wang, Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [Perdew, 1996] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [Ptashchenko, 2018] F. Ptashchenko, Formation of Acceptor States on the Silicon Hydroxylated Surface Upon NO₂ Molecules Adsorption, *Phys. Status Solidi B* **255**, 1700499 (7pp) (2018).
- [Rodríguez, 2016] M. Rodríguez Arcos, *Dinámica molecular ab-initio aplicada al ataque químico en silicio poroso* (Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016).
- [Rosas, 2019] J. G. Rosas Juárez, *Síntesis y caracterización de galato de zinc dopado con cromo (ZnGa₂O₄:Cr³⁺) recubierto con sílice para su posible aplicación en áreas médicas* (Tesis de Bioingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, 2019).
- [Schames, 2004] J. R. Schames, R. H. Henchman, J. S. Siegel, C. A. Sottriffer, H. Ni y J. A. McCammon, Discovery of a Novel Binding Trench in HIV integrase, *J. Med. Chem.* **47**, 1879-1881 (2004).
- [Setyawan, 2010] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-Throughput Electronic Band Structure Calculations: Challenges and Tools, *Comput. Mater. Sci.* **49**, 299-312 (2010).
- [Singh, 2018] A. Singh, S. K. Vanga, V. Orsat y V. Raghavan, Application of Molecular Dynamic Simulation to Study Food Proteins: A Review, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, **58** (16), 2779-2789 (2018).
- [Skinner, 1994] J. L. Skinner, Models of Anderson Localization, *J. Phys. Chem.* **98**, 2503-2507 (1994).
- [Souza, 2007] S. F. Souza et al., General Performance of Density Functionals, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439 (2007).
- [Sun, 2010] H. Sun y D. O. Scott, Structure-Based Drug Metabolism Predictions for Drug Design, *Chem. Biol. Drug Design* **75**, 3-17 (2010).
- [Sutton, 1993] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, 1993).
- [Sze, 2012] S. M. Sze y M. K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3rd Edition (John Wiley & Sons, 2012) p. 16.
- [Tao, 2003] J. Tao et al., Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [Thurber, 1980] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Liu y J. J. Filliben, Resistivity-dopant density relationship for Boron-doped Silicon, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2291-2294 (1980).
- [Troullier, 1991] N. Troullier y J. L. Martins, Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations, *Phys. Rev. B*, **43** (3), 1993-2006 (1991).

- [**Van Putten, 2011**] E. G. van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W. L. Vos, A. Lagendijk y A. P. Mosk, Scattering Lens Resolves Sub-100 nm Structures with Visible Light, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 193905-1-193905-4 (2011).
- [**Vázquez, 2002**] E. Vázquez, J. Tagüeña-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang, Surface Relaxation Effects on the Properties of Porous Silicon, *J. Appl. Phys.* **91** (5), 3085-3089 (2002).
- [**Yang, 2018**] G. Yang, Q. Wang, C. Liu, X. Wang, S. Fan y W. Huang, Rapid and Visual Detection of the Main Chemical Compositions in Maize Seeds based on Raman Hyperspectral Imaging, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **200**, 186-194 (2018).
- [**Yarema, 2018**] O. Yarema, M. Yarema y V. Wood, Tuning the Composition of Multicomponent Semiconductor Nanocrystals: The Case of I-III-VI Materials, *Chem. Mater.* **30**, 1446-1461 (2018).
- [**Yu, 2010**] P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 4th Edition (Springer, 2010) p. 1.
- [**Ziman, 1979**] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).