



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

LA MOLÉCULA DE ÍNDIGO Y SU INTERACCIÓN CON
EL GRAFENO, UN ESTUDIO DE PRIMEROS
PRINCIPIOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

P R E S E N T A :

ANGEL YETLANEZI SILVA VELÁZQUEZ

TUTOR

LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, Septiembre, 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.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres, **Laura Lilián Velázquez Torres y Jesús Silva Jaramillo**, por darme siempre todo de ellos sin ninguna condición y apoyar todos y cada uno de mis sueños.

A mi hermano **Jesús**, por alimentar mi curiosidad, expandir mi mundo con sus historias y darme un sueño.

A **Edith y Patricia Ramírez**, por enseñarme lo que significa el esfuerzo, la paciencia y la dedicación.

A mis amigos de la niñez: **Ken, Jesús, Samantha, Bryan, Yamil y Karim**. Porque sin ellos no estaría aquí ni sería quien soy hoy en día.

A mis compañeros de la preparatoria: **Alejandro, Uriel, Alexis, Ian, Mauricio, Osiris y Daniel Caballero**. Por haber sido una isla de tranquilidad durante el tiempo que peor lo pasé y seguir presentes aún hoy.

A los camaradas que conocí en la facultad de ciencias: **Javier, Aldo, Julio, Daniel Nuñez, Verónica, Mario, Cesar, Patricio, Manuel, Andrea y Ximena**. Por haber compartido conmigo este pesado, alegre y fascinante viaje. No importa si alguno se ha bajado del barco a estas alturas, quiero que este logro sea también para ustedes.

Por último, a mi novia **María Elena**, por haber llegado a mi vida cuando perdía la motivación y el amor por las ciencias. Sin ti esto habría tardado bastante más.

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a **mi Asesor**, Dr. Luis Fernando Magaña Solís, por todo el apoyo durante esta etapa de aprendizaje y redescubrimiento, no sólo en este ámbito académico, sino en mis búsquedas culturales. También agradezco su infinita paciencia.

A **Ali**, por todas las explicaciones y facilidades que me dio durante la realización de este trabajo.

A todos los **integrantes del jurado**, por sus observaciones y tiempo.

A todos **mis profesores de Ciencias**, por haberme empujado a continuar y compartirme su pasión por todas y cada una de las áreas, no sólo de la física, sino de las ciencias en general.

Al proyecto PAPIIT IN113220. También agradezco el apoyo del centro de supercómputo UNAM MIZTLI a través del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-030, a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Física de la UNAM.

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	V
Introducción	1
1. Índigo	3
1.1. Historia	3
1.2. Estructura	4
1.3. Aplicaciones	5
2. Grafeno	7
2.1. Carbón	7
2.2. Hibridación de orbitales	7
2.3. Alótropos	8
2.4. Grafeno	9
2.4.1. Aplicaciones	10
3. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	11
3.1. Sistemas de N electrones	11
3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	12
3.2.1. Otra perspectiva	13
3.2.2. Ecuación de Schrödinger y Hamiltoniano	14
3.3. Aproximación de Hartree Fock	15
3.3.1. Aproximación de Hartree	16
3.3.2. Aproximación de Hartree-Fock	18
3.4. Método Thomas-Fermi-Dirac	19
3.4.1. Unificando con Hartree-Fock	22
3.4.2. Aproximación del gas de electrones libres	23
3.5. Teoría del Funcional de la Densidad	24
3.5.1. Ecuaciones de Kohn-Sham	26
3.6. Funcional de intercambio y correlación	28
3.6.1. Aproximación de Densidad Local LDA y LSDA	29
3.6.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	30

4. Pseudopotenciales	31
4.1. Método de Ondas Planas Ortogonales (OPW)	31
4.2. Pseudopotenciales de conservación de norma (NCP)	33
4.3. Construcción mediante ondas planas	34
5. Estudio de interacción entre índigo y grafeno	37
5.1. Molécula de índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)	37
5.2. Grafeno	40
5.2.1. Lámina de grafeno (C_{72})	40
5.2.2. Lámina de grafeno con dos vacancias (C_{70})	41
5.2.3. Lámina de grafeno (C_{98})	42
5.2.4. Lámina de grafeno con seis vacancias (C_{92})	42
5.2.5. Lámina de grafeno con una vacancia (C_{97})	43
5.3. Interacción grafeno - índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)	44
5.3.1. Estudio de interacción de la molécula de índigo con la superficie de grafeno de forma paralela	44
5.3.2. Estudio de interacción de la molécula de índigo con la superficie de grafeno con dos vacancias de forma ortogonal	46
5.3.3. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con distancia mínima entre un oxígeno del índigo y un carbono de la red.	48
5.3.4. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con seis vacancias de forma paralela.	49
5.3.5. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con distancia mínima entre un oxígeno del índigo y una vacancia de la red	51
Conclusiones	53
Apéndice A. Quantum Espresso	55
Bibliografía	57

Introducción

El desarrollo acelerado de la nanotecnología durante los últimos años ha generado un interés generalizado en los materiales bidimensionales como el grafeno, el borofeno, el nitruro de boro hexagonal, germaneno, siliceno y mucho otros materiales que se van sumando a la lista. En esa misma dinámica, la molécula orgánica de colorante índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), que también muestra una geometría plana, es igual de interesante que estos materiales del «*futuro*».

Y no sólo por su planicidad: el colorante índigo, gracias a su estructura cristalina que va por capas, no es capaz de aferrarse a los tejidos de la ropa con la fuerza necesaria para que ésta no se decolore debido al lavado y al paso del tiempo. En ese aspecto, lentamente se desprende en capas justo como haría el grafito. Y, sin embargo, usando esta mundialmente famosa tintura, los antiguos mayas encontraron una manera de crear pintura mural que, incluso bajo condiciones ambientales adversas, la intemperie y la humedad típica de las selvas de México y Centro América, ha resistido por cientos de años; se habla del *azul maya*. Este material está conformado por el colorante índigo y una arcilla porosa de nombre palygorskita; el índigo se introduce dentro de los poros de la arcilla. Incluso se ha llegado a registrar una gran resistencia a ácidos, bases y temperaturas elevadas, demostrando así sus interesantes propiedades electrónicas y térmicas.

Por otro lado, el ya mencionado grafeno también presenta características electrónicas interesantes, como el flujo de pares de Cooper sobre su superficie al estar cerca de materiales superconductores; u ópticas, como su transparencia en prácticamente todos los rincones del espectro electromagnético salvo por dos pequeños picos en la región ultravioleta; y hasta mecánicas, como su increíble dureza sólo superada hasta ahora por la del nitruro de boro.

Así pues, un estudio de la interacción de ambos materiales por medio del método la DFT con el paquete de software Quantum ESPRESSO se vuelve de interés, pues hacer interactuar al grafeno y al índigo, uno transparente y otro azul por excelencia, podría arrojar luz en las propiedades ópticas de ambos materiales. Además, la simulación de interacción de la molécula de índigo con la superficie de grafeno sirve como un acercamiento para el estudio de la formación del azul maya, es decir, la interacción entre la molécula del tinte y las superficies dentro de las cavidades de la arcilla.

En el primer capítulo de este trabajo se hace un acercamiento al índigo, sus propiedades estructurales y usos antiguos y de actualidad. En el segundo, se habla del grafeno y sus cualidades, nuevamente se revisan sus aplicaciones y algunas de las virtudes del átomo de carbono.

El tercer capítulo habla sobre el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la construcción matemática y teórica detrás de éste. Es un punto absolutamente necesario para los cálculos de interacción entre ambos sistemas. Algunos de los desarrollos teóricos que se tratan son: la aproximación de Bron-Oppenheimer, las teorías de Hartree y Fock y de Thomas, Fermi y Dirac y las ecuaciones planteadas por Kohn y Sham. El cuarto capítulo, también de índole teórica, trata sobre los pseudopotenciales, que sustituyen los electrones cercanos al carozo atómico y acortan el tiempo de cómputo, y de una manera de trabajar con ellos mediante una base de ondas planas.

El capítulo cinco trata del estudio de interacción entre la molécula de índigo y superficies de grafeno «*normales*» y modificadas en busca de una interacción que nos muestre una absorción o una adsorción del índigo en la superficie, pero obteniendo resultados no tan favorables para este par de moléculas. Por último se presentan las conclusiones.

1 Índigo

Un mundo en el que no existe el colorante índigo es muy distinto en apariencia exterior al que conocemos hoy día. El azul, desde el más claro color del cielo diurno, hasta el más oscuro color del mar, sólo es obtenible de forma natural a través del índigo, más específicamente: a través de las plantas que lo portan; y no se diga sobre los colorantes verdes y morados, que salvo por extrañas excepciones, se obtienen mezclando este colorante con otros de colores rojos (obtenidos de plantas e insectos con relativa facilidad) y amarillos (que son los más comunes en la naturaleza) [1].

1.1. Historia

Es difícil decir quién fue el primero en aprender a extraer el pigmento índigo de las plantas; por poner ejemplos: los egipcios pintaban líneas en sus momias desde hace 5000 años [1] y los mayas perfeccionaron su azul maya, a base de palygorskita e índigo, aproximadamente durante el siglo VIII de esta era [2] sin mencionar que el uso del tinte de índigo por sí mismo se remonta a muchos siglos atrás en la península.

El primer registro escrito sobre instrucciones acerca de cómo fabricar el tinte se remonta al siglo VII A.C. en la región de Babilonia. Y muchos de los registros arqueológicos textiles de aquellas fechas en toda Asia y las regiones australes de África también fueron teñidos con este tinte, haciendo algo característico de la época.

La palabra *índigo* es derivada de la palabra griega *indikón* que significa 'referente a la India', mostrando así su importancia en el comercio entre Este y Oeste en las épocas antiguas. Y no sólo eso, durante años se mantuvo, al menos en Europa y Oriente Próximo, el uso constante del tinte en diversas actividades como lo son la textil y la artística. Tal fue el grado de importancia del índigo que, tras la llegada e invasión a América, galeones europeos eran cargados constantemente con el índigo producido en sus colonias, un índigo que los pobladores originales conocían muy bien.

En más de una cultura, el índigo fue usado en expresiones rituales y de la alta sociedad por las especiales cualidades que mostraba en su preparación y, sin embargo, también se le veía en la vida cotidiana por su durabilidad en la ropa de trabajo. No sólo eso, sino que el tinte ha demostrado servir como antiséptico, repelente de insectos y protector de la piel, información que no se ha dejado al aire como costumbres antiguas sino que se investiga aún hoy en día [1].

Fue a mediados del siglo XIX que los jeans y overoles de mezclilla entintada con índigo aparecieron como una opción para los trabajadores estadounidenses durante

la fiebre del oro en California. Desde entonces, el uso de estas telas, ya sea con índigo natural o sintético (fabricado a principios del siglo XX), se ha popularizado a niveles que nunca antes se habría imaginado; y, aunque existen tintes sintéticos alternos que pueden generar también el color azul, el índigo siempre se ha preferido sobre los demás por sus características.

1.2. Estructura

La molécula de índigo sigue la fórmula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$ y presenta simetría trans. Su estructura geométrica y cualidades químicas (figura 1.1) lo convirtieron en una de las mejores opciones para pintar tejidos tanto vegetales como animales desde la antigüedad. Cuenta con una estructura trans y prácticamente plana (como se ve

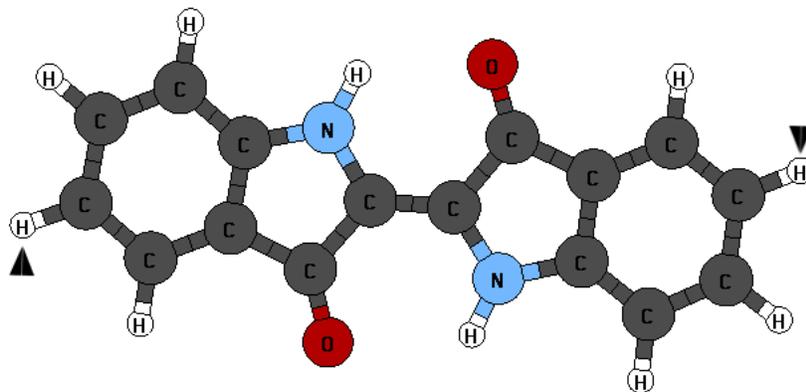


Figura 1.1: Estructura de la molécula de colorante índigo. Generada a través del software XCrySDen [3].

en la figura 5.1), y, por tanto, la interacción entre sus moléculas está dada sobre todo por puentes de hidrógeno [4]. En realidad, el índigo en estado natural se encuentra como un cristal de estructura monoclinica [5] en el que la celda unitaria contiene sólo la mitad de una molécula como la que se presenta en la figura 5.1.

A lo largo, la molécula mide aproximadamente 12.5736 \AA , mientras que, a lo alto, 5.3020 \AA ; como ya se dijo, la molécula es plana, por lo que esas serían las únicas dos medidas interesantes para describir sus proporciones. Sin embargo, algo relevante sería la distancia máxima entre dos de sus átomos, y esa corresponde a dos hidrógenos (los marcados en la figura 5.1); la distancia entre ambos es de 12.7033 \AA .

En su forma cristalina, presenta una estructura monoclinica, de grupo espacial $P2_1/C$ con $a = 9.254$, $b = 5.77$, $c = 12.22 \text{ \AA}$, $\beta = 117.0$ y $Z = 2$ [5].

1.3. Aplicaciones

En la actualidad, el índigo, además de sus usuales aplicaciones como tinte de ropa y material para pinturas, encuentra su uso en remedios medicinales contra enfermedades de la piel y como antisépticos que son investigados sobre todo por científicos en China [1]; también existen investigaciones en las que se propone utilizar pigmentos como el índigo en la fabricación de celdas solares para aumentar la eficacia en la absorción de energía solar [4].

2 Grafeno

2.1. Carbón

La palabra carbono viene de la palabra latina *carbo* [6], que significa 'carbón'. Sin embargo, el carbono es mucho más que su forma más conocida; en la actualidad muchos distintos alótropos del carbono se han descubierto y con ellos, sus muchas y muy variadas cualidades y usos.

La existencia de tantos alótropos y su alta diferenciación en propiedades se deben a las muy diversas estructuras que este elemento es capaz de formar y, a su vez, éstas a su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$), la cual permite tres distintas hibridaciones: sp^1 , sp^2 y sp^3 .

El carbono ha sido conocido por la humanidad desde tiempos inmemoriales en forma de combustible, incluso el diamante y el grafito han tenido una larga historia junto a las personas y, en los últimos siglos, los productos útiles fabricados a base de carbono son numerosos gracias al rápido avance tecnológico y científico. Además, el reciente interés en la nanotecnología ha impulsado con fuerza la investigación de cada vez más alótropos de este elemento como los microtubos de carbono, los fulerenos y el grafeno. Estos materiales parecen ser una clave importante para la ciencia del futuro.

2.2. Hibridación de orbitales

El estudio de la hibridación de los orbitales del carbono comienza con un intento de explicar la geometría del metano (CH_4), cuyos enlaces apuntan en dirección de los vértices de un tetraedro.

Técnicamente, el carbono, por tener una configuración $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, sólo debería ser capaz de generar dos enlaces, uno con cada uno de los electrones desapareados [7]. Es en 1931 que Linus Pauling [8] propone una solución: los cuatro orbitales con electrones desapareados serían el resultado de mezclar el orbital 2s y los tres orbitales 2p y los llamarían **orbitales híbridos sp^3** (figura 2.1, derecha).

Los cuatro orbitales tendrían la misma energía, sus ejes apuntarían hacia los vértices de un tetraedro (como en el diamante) y los enlaces σ que se generan con estos orbitales serían más fuertes que los generados por los orbitales de tipo 2s o 2p.

Hay otros compuestos de carbono, de una geometría más plana, como la del etileno o la del grafeno, que solamente muestran tres enlaces por carbono. A este nuevo tipo de orbitales se les conoce como **orbitales híbridos sp^2** (figura 2.1, centro), pues

están formados de la mezcla de un orbital 2s y dos 2p. Los ejes de los orbitales, como se menciona arriba, son coplanares, forman ángulos de 120° entre ellos [6] y su forma es parecida a la de los otros orbitales, así que sus enlaces siguen siendo considerados de tipo σ . Por último, el único orbital no híbrido forma otro tipo de enlaces, los denominados *enlaces* π , que suelen ser más cortos que el resto. El doble enlace de un carbono con otro se puede ver como la combinación de un enlace de tipo σ y uno de tipo π .

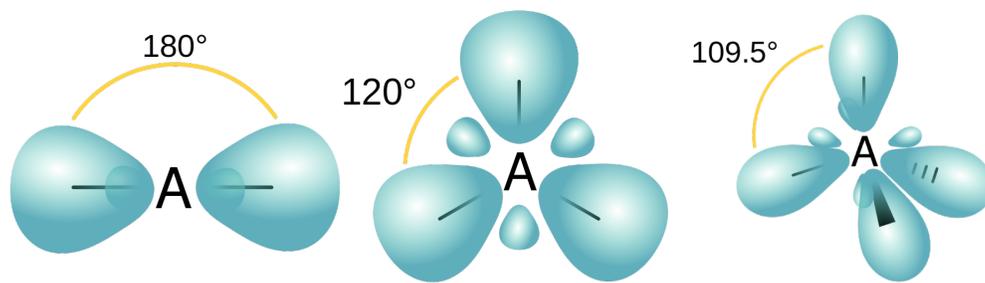


Figura 2.1: Orbitales híbridos tipo sp (izquierda) [9], sp^2 (centro) [10] y sp^3 (derecha) [11].

Ya para acabar se encuentra la **hibridación sp** (figura 2.1, izquierda), que consiste en la mezcla de únicamente un orbital 2s y uno 2p; dejando así dos orbitales 2p sin hibridación. En estos casos el átomo de carbono sólo está enlazado a dos átomos de manera directa y la geometría se vuelve lineal. Ello se debe a que los orbitales sp comparten un eje, pero su orientación es contraria entre ellos [7]. Los electrones de los orbitales no hibridados formarán enlaces tipo π y, en los casos en los que se forme un enlace con otro carbono, se obtendrá un triple enlace covalente; éste tendrá una mayor energía de amarre y una distancia más corta que incluso el orbital doble causado por la hibridación sp^2 .

2.3. Alótropos

Los alótropos más comunes del carbono, al menos en su forma cristalina, son los ya mencionados anteriormente diamante, grafito y fulerenos. El primero tiene una estructura cúbica (lo más usual) y el segundo, una hexagonal [12].

El carbón es un recurso que es usado tanto como gema como en la industria y la tecnología. Usualmente, se encuentra en forma de un cristal cúbico en el que cada átomo de carbón está enlazado a otros cuatro (figura 2.2) mediante enlaces de tipo σ gracias a la hibridación sp^3 . Menos recurrente es el diamante encontrado en estructuras hexagonales del tipo wurtzita.

Otras estructuras interesantes son los fulerenos (figura 2.2 (B)). La primera de las formas descubiertas (1985) de estos curiosos compuestos de carbono es el C_{60} . Reciben su nombre debido al parecido de su estructura con los domos contruidos por el arquitecto e ingeniero R. B. Fuller. La superficie del C_{60} está formada de doce pentágonos y seis hexágonos, asemejándose mucho a un balón de fútbol. En su forma

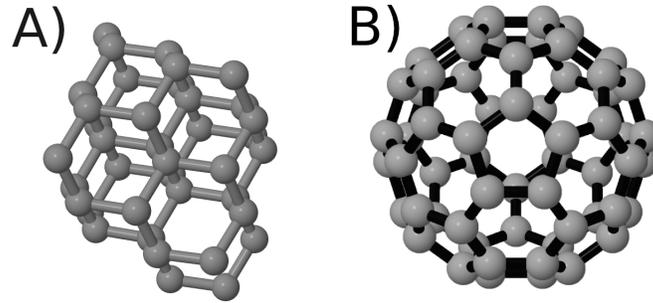


Figura 2.2: Estructuras de alótropos cristalinos de carbono tridimensionales. Diamante (A) y fulereno (B). Imagen generada mediante el software Jmol.

crystalina tienen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), aunque ello puede depender de las condiciones ambientales.

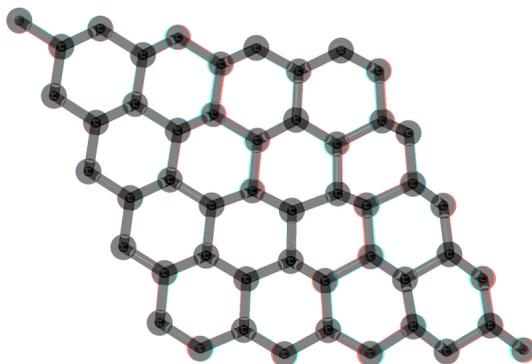
Como ya se dijo, el grafito es un cristal formado únicamente por carbonos que se presenta más recurrentemente en forma hexagonal y cuya base estructural son las láminas de *grafeno*. Éstas son arreglos hexagonales de carbonos hibridados de la forma sp^2 para los cuales los enlaces son de tipo σ y el único electrón de tipo π se encuentra deslocalizado. Estas capas de grafeno se acoplan una sobre otra en arreglos de tipo ABABA para formar el grafito; es lo más común porque otras formas de grafito son inestables.

2.4. Grafeno

El grafeno fue descubierto como un nuevo material distinto al grafito en 2004 por los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov, recibiendo así un premio nobel por sus descubrimientos en 2010.

El grafeno, como se explicó anteriormente, compone al grafito al apilarse una de sus láminas tras otra; es un cristal de dos dimensiones. Los átomos de carbono de las láminas de grafeno se encuentran mucho más estrechamente relacionados entre ellos que las láminas una con la otra; justo lo que se esperaría por el tipo de hibridación que presenta. Mientras que los enlaces dentro de las láminas miden 1.42\AA [13], las fuerzas de Van der Wals que mantienen unidas las capas de grafeno en el grafito las mantienen a 3.35\AA de distancia [6].

Cuando el grafeno se encuentra apilado uno sobre otro formando grafito, el electrón deslocalizado se encuentra orientado de forma ortogonal al plano de la estructura; ello contribuye en parte a las fuerzas de Van der Wals que mantienen unidas las láminas. Sin embargo, cuando el grafeno se encuentra aislado, estos electrones forman una banda π , y como sólo hay un electrón por átomo, esta banda se encuentra medio llena y se cree que ello es causa de un inusual comportamiento semimetálico que presenta [13]. Aun así, el fenómeno de la interacción entre capas de grafeno apiladas no es explicado completamente por los modelos existentes porque se requiere entendimiento de la física de muchos cuerpos que se ve implicada. Por esto último,



Jmol

Figura 2.3: Lámina de grafeno visto desde la dirección ortogonal a su plano. Imagen elaborada con el software Jmol.

también es relativamente sencillo cambiar las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales apilando hojas una sobre otra, como podría ser el caso, pero sin limitarnos a ello, de dos láminas de grafeno. Otra característica interesante del grafeno es el flujo de pares de Cooper a través de su estructura bidimensional al estar en contacto con superconductores. Además, por la fuerte unión entre los átomos de cada lámina, el grafito ha demostrado ser uno de los materiales más resistentes descubiertos a la fecha y también uno de los más flexibles; ello hace que su valor utilitario se extienda incluso a sus propiedades mecánicas de tipo mesoscópico.

Debido a esas peculiares características electrónicas, las correspondientes maravillas estructurales y muchos otros fenómenos observables en el grafeno, es posible modificar al grafeno en infinitud de formas, químicas o estructurales, para estudiarlo a profundidad.

2.4.1. Aplicaciones

Desde el descubrimiento del grafeno, que se escondía tras la sombra del grafito, muchas han sido las especulaciones acerca de su impacto en la ciencia del futuro, en la tecnología futurista con la que muchas personas sueñan y en la vida diaria. Y es que no es muy difícil imaginar que un material con características tan manipulables y poco usuales pueda, a la larga, mostrarnos utilidad. Además de ello, es tan fácil de encontrar como el grafito.

Entre los principales usos podrían encontrarse: sensores químicos y transistores para electrónica más flexible, barata y moderna.

En la actualidad, el grafito ha sido el blanco de compañías fabricantes de celulares, pues su uso se ha extendido a aumentar la vida útil de las baterías, mejorar la resistencia y flexibilidad de las pantallas e incluso para reducir la producción y mejorar la dispersión del calor. Por supuesto, el uso actual del grafeno no se ha visto reducido al ámbito de la tecnología celular, pues incluso se fabrican instrumentos analógicos que lo incorporan, como raquetas o bicicletas.

3 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La mayoría de los problemas relacionados con la física cuántica son imposibles de resolver de forma analítica; de hecho, se podrían memorizar los que sí fácilmente. Por eso se han desarrollado teorías con base en aproximaciones y suposiciones que facilitan los cálculos. Algunos ejemplos pueden ser la *Aproximación de Born-Oppenheimer* y las teorías de *Thomas-Fermi-Dirac* y *Hartree-Fock*.

Un método más es la *Teoría del Funcional de la Densidad* o *DFT* para abreviar; que permite obtener resultados muy precisos sobre sistemas cuánticos con cálculos relativamente sencillos y que, de hecho, tiene sus bases en las teorías anteriormente mencionadas.

En este capítulo se desarrollarán ideas sobre la Aproximación de Born-Oppenheimer, se presentarán los resultados de las teorías de Thomas-Fermi-Dirac y Hartree-Fock para un gas de electrones homogéneo, tratará de entenderse el formalismo teórico desarrollado por Kohn y Hohenberg, se deducirán las *ecuaciones de Kohn-Sham* y se presentará y estudiará los *pseudopotenciales* y los *funcionales de correlación e intercambio*, que son objetos matemáticos necesarios para llevar a cabo los cálculos.

3.1. Sistemas de N electrones

Se considera un sistema de M núcleos y N electrones. Su hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{N-el} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{el-el}. \quad (3.1)$$

Aquí, los operadores

$$\begin{aligned} \hat{T}_N &= \sum_{I=1}^M \frac{\hat{P}_I^2}{2M_I} = \sum_{I=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2, \\ \hat{T}_{el} &= \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \end{aligned}$$

corresponden a las energías cinéticas de los electrones y los núcleos, mientras que

$$\begin{aligned}\widehat{V}_{N-el} &= - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{r_{i,I}} \\ \widehat{V}_{N-N} &= \sum_J^M \sum_{I>J}^M \frac{Z_J Z_I e^2}{R_{I,J}} \\ \widehat{V}_{el-el} &= \sum_j^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{i,j}}\end{aligned}$$

se identifican con la interacción atractiva Coulombiana núcleo-electrón, la interacción repulsiva Coulombiana núcleo-núcleo y la interacción repulsiva Coulombiana electrón-electrón respectivamente [14].

Lo que se quiere resolver es la ecuación de Schrödinger de este sistema, es decir,

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.2)$$

misma que no tiene solución analítica y, por ello, se recurrirá al uso de métodos aproximados.

3.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La idea central de esta aproximación, también llamada «*adiabática*», es la separación de procesos de núcleos, electrones y moléculas según su escala temporal [14].

La energía cinética para cada electrón está dada por $E_{ce} = \frac{1}{2}m_e v_e^2$, mientras que la de cada núcleo atómico es de la forma $E_{cN} = \frac{1}{2}M_N V_N^2$. Y los núcleos atómicos generalmente tienen masas de al menos 10^4 veces la de un electrón, es decir, $M_N = 10^4 m_e$. Además, tomando en consideración que los electrones y los núcleos están en constante contacto, se llega a la conclusión de que las energías cinéticas de cada uno de los electrones y cada uno de los núcleos, es exactamente la misma, es decir, $E_{cN} = E_{ce} = Ec$. Así, basta despejar y hacer unas simples sustituciones para notar lo siguiente:

$$\begin{aligned}v_e &= \sqrt{\frac{M_N}{m_e}} V_N \\ &= \sqrt{10^4} V_N \\ &= 100 V_N.\end{aligned} \quad (3.3)$$

Es decir, la norma de la velocidad que puede alcanzar un electrón, comparada con la de un núcleo, es al menos 100 veces mayor. Con eso resuelto, es posible suponer que los electrones siguen instantáneamente los movimientos de los núcleos.

Es algo que se revisará con más precisión más adelante, pero generalmente se hace la suposición de que todos los electrones se encuentran en estado base, por lo que

se puede hacer una biyección entre los estados electrónicos y los estados nucleares. Ello finalmente llevará a que la energía de los electrones defina el potencial en que se mueven los núcleos.

3.2.1. Otra perspectiva

Supongamos un oscilador armónico de frecuencia variable en el tiempo. Éste tendrá un Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$H(x, p, \omega(t)) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(t)x^2,$$

con x y p funciones en el tiempo.

Las ecuaciones de Hamilton dicen que

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \dot{x} ; \quad \frac{\partial H}{\partial x} = -\dot{p}.$$

Por otro lado, por ser x y p funciones temporales:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial H}{\partial p} \dot{p} + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial x} + \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= \frac{\partial H}{\partial t} \\ &= m\omega\dot{\omega}x^2. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Un cambio en $\omega(t)$ es adiabático cuando el tiempo τ requerido es mucho mayor que el periodo $T = \frac{2\pi}{\omega(t)}$ de la oscilación, es decir, $\tau \gg T$ [15]. Se muestra un ejemplo gráfico en la figura 3.1.

Si se define una función $I(t) = \frac{H(t)}{\omega(t)}$, se puede demostrar que es prácticamente constante durante un cambio adiabático; se llamará a esa función *invariante adiabático*.

Derivando el invariante adiabático con respecto del tiempo y sustituyendo el resultado de 3.4 y el Hamiltoniano, se obtiene

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\dot{\omega}}{\omega^2} (V - E_c), \tag{3.5}$$

con V , la energía potencial y E_c , la energía cinética.

Ya que el ejemplo es un oscilador armónico, se puede suponer que $x = A \sin(\omega t)$ y que $p = Am\omega \cos(\omega t)$. Sustituyendo en la ecuación 3.5 y haciendo el álgebra pertinente, se llega a la conclusión de que

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dt} &= -\frac{1}{2}\dot{\omega}mA^2 \cos(2\omega t) \\ &= k\dot{\omega} \cos(2\omega t), \end{aligned}$$

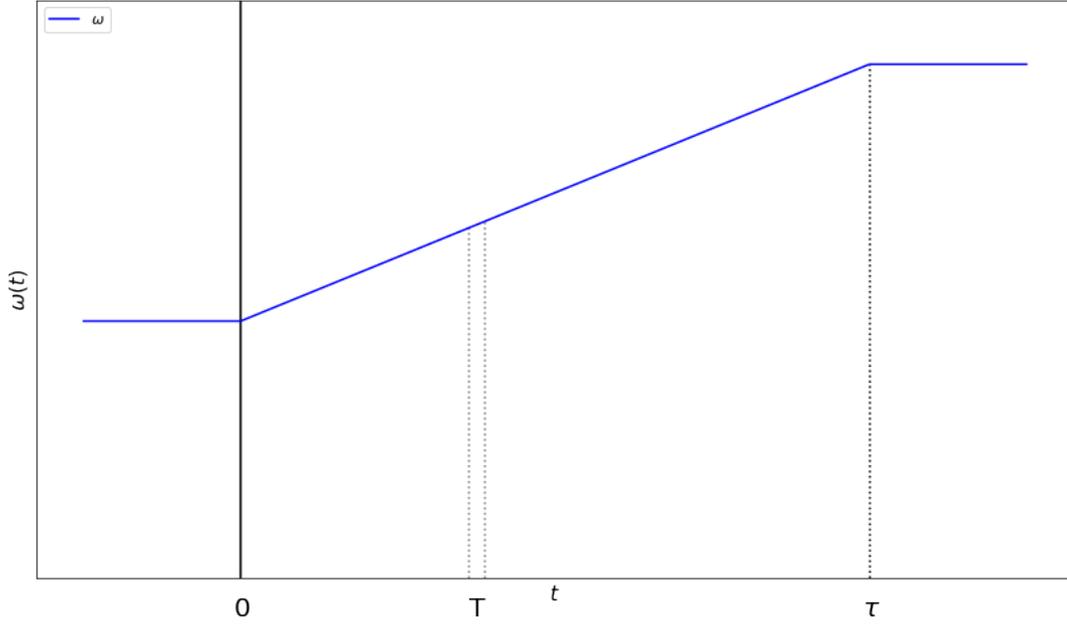


Figura 3.1: Esquema simple de un cambio adiabático en un tiempo τ . Gráfica generada mediante python.

con $k = -\frac{1}{2}mA^2$. Ahora, si se integra con respecto del tiempo, de un momento t a otro $t + T$, como $\dot{\omega}$ varía muy poco durante un periodo, se tendría

$$\begin{aligned}
 I(t + T) - I(t) &\approx k\dot{\omega} \int_t^{t+T} \cos(2\omega t) dt \\
 &= \frac{k\dot{\omega}}{2\omega} \sin(2\omega t) \Big|_t^{t+T} \\
 &= \frac{k\dot{\omega}}{2\omega} (\sin(2\omega t + 4\pi) - \sin(2\omega t)) \\
 &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ello nos indica que $I(t)$ en efecto es invariante con respecto del tiempo. Y, como $\frac{H}{\omega}$ es invariante, entonces $\frac{E}{\omega}$, con E la energía total del sistema, también lo es. Ahora, en mecánica cuántica, $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, por lo que $I_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2}\right)$.

Para determinado I_n se tiene un número cuántico único asociado, así que éste es también invariable durante procesos adiabáticos. En otras palabras, no puede haber cambios de estado cuántico en los procesos adiabáticos. Eso refuerza la suposición de que el estado electrónico define el movimiento de los núcleos.

3.2.2. Ecuación de Schrödinger y Hamiltoniano

Como ya se dijo, el plan al usar la aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar los procesos de los núcleos y los electrones. Por ello, recordando la expresión 3.1, resulta conveniente escribir el Hamiltoniano de los electrones como se muestra a

continuación:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{N-el} + \hat{V}_{N-N}. \quad (3.7)$$

En realidad, resulta indistinto si se agrega el operador de las interacciones entre núcleos o no, porque para los electrones es una constante [16].

La ecuación de onda también se puede separar:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}); \quad (3.8)$$

en esta expresión, $\Theta(\mathbf{R})$ es la función de onda de los núcleos, mientras que $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, la de los electrones. Es importante notar cómo ϕ depende tanto de las posiciones de los electrones como de los núcleos, mientras que Θ sólo depende de las posiciones de los núcleos.

Resolviendo la ecuación de onda

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \left(\hat{T}_N + \hat{H}_{el} \right) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \\ &= \hat{T}_N \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) + \hat{H}_{el} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \\ &= \hat{T}_N \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) + E_{el} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}) \\ &= \left(\hat{T}_N + E_{el} \right) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Theta(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (3.9)$$

y luego dividiendo entre ϕ

$$\left(\hat{T}_N + E_{el} \right) \Theta(\mathbf{R}) = E_N \Theta(\mathbf{R}) \quad (3.10)$$

se obtiene la ecuación de onda de los núcleos. Gracias a la ecuación 3.10, se vuelve claro que E_{el} la energía total de los electrones, es el potencial que domina el movimiento de los núcleos.

Usualmente, los efectos cuánticos del movimiento de los núcleos son ignorados. Entonces se llevará a cabo un tratamiento clásico. La fuerza que actúa sobre cada uno de ellos es

$$\mathbf{F}_{N_I} = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{el}(\mathbf{R}); \quad (3.11)$$

así que, por segunda ley de Newton, se llega a

$$M_I \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{R}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{el}(\mathbf{R}). \quad (3.12)$$

Se tiene entonces M expresiones como 3.12, una para cada núcleo. Estas ecuaciones pueden ser encontradas también utilizando el teorema de Hellman-Feynmann [14].

3.3. Aproximación de Hartree Fock

La teoría del funcional de la densidad (DFT) hace uso, además de la aproximación de Born-Oppenheimer, de la aproximación de Hartree-Fock. Lo que se quiere resolver es la ecuación de Schrödinger del sistema de N electrones

$$\hat{H}_{el} \phi(\mathbf{r}) = E_{el} \phi(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

en donde \widehat{H}_{el} es el operador descrito en 3.7. Se podría obviar el operador de las interacciones núcleo-núcleo, pero es lo mismo, así que se dejará en la expresión; además, ayuda a no olvidar que las interacciones entre los iones afectan también a los electrones.

Se define el potencial externo como

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_J^M \sum_{I>J}^M \frac{Z_J Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \widehat{V}_{N-el} + \widehat{V}_{N-N} \quad (3.14)$$

3.3.1. Aproximación de Hartree

Se empezará por enunciar el *principio variacional de Rayleigh - Ritz*. Éste permite encontrar una solución aproximada para el estado base de la energía.

A grandes rasgos, dice que cualquier valor esperado del Hamiltoniano en cualquier estado $|\Psi\rangle$ es siempre más grande o igual que el estado base:

$$E_0 \leq \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.15)$$

Se puede tomar cualquier $|\Psi\rangle$ que sea más o menos razonable. Entonces el valor esperado siempre será una cota superior del verdadero valor base para la energía. Así, mejorando sistemáticamente el estado $|\Psi\rangle$, es posible acercarse tanto como se quiera a E_0 .

Ahora, considerando únicamente la interacción con los núcleos, se tiene, para un solo electrón:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^0 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

Claro, en este momento, se está suponiendo que se conocen los N eigenestados de energías más bajas $\varepsilon_1^0, \varepsilon_2^0, \varepsilon_3^0, \dots, \varepsilon_i^0, \dots, \varepsilon_N^0$. De esta forma, es posible suponer que

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

Es sólo una primera aproximación, algo burda, pero fácil de obtener. No sigue la antisimetría, pero en el proceso se supone que cada estado se ocupa una sola vez. El valor esperado del Hamiltoniano electrónico, sería entonces:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \widehat{H}_{el} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 + V_{Nu-Nu}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Se puede simplificar esto con multiplicadores de Lagrange y la simple condición $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$:

$$\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \left(\langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N [\varepsilon_i (1 - \langle \psi_i | \psi_i \rangle)] \right) = 0. \quad (3.18)$$

De esta manera, ε_i toma el lugar de los multiplicadores y se obtienen N ecuaciones diferenciales distintas:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}') \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi(\mathbf{r}); \quad (3.19)$$

a estas expresiones se le conoce como *Ecuaciones de Hartree*. Es menester notar que el potencial ocasionado por la interacción núcleo-núcleo V_{Nu-Nu} porque es constante debido a la aproximación de B. O.

En 3.19 es posible encontrar los términos que corresponden a las interacciones del i -ésimo electrón con el resto de los electrones, incluido él mismo. A aquello último se le llama *autointeracción*, y es, de hecho, un error en las ecuaciones de Hartree.

Ahora, sabiendo que la densidad electrónica es de la forma

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.20)$$

se obtiene el *potencial de Hartree*:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.21)$$

Al final, es posible simplificar la ec. de Hartree como:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

Las ecuaciones 3.22 se resuelven de manera iterativa proponiendo una ec. de onda que se ajuste, encontrando una nueva solución y repitiendo hasta que

$$v_{eff} - v_{eff}^{Nueva} \ll 1,$$

con

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}).$$

Con ello, la energía total se define como

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{Nu-Nu} \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H + V_{Nu-Nu} = E_H, \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde al segundo término se le llama *Energía de Hartree*; en este caso se está considerando $v_H = 2V_H$. Por otro lado, al simplificar el problema, se deja de lado los términos de los iones que pueden ser sumados al final.

Como ya se dijo, $\Psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_N)$ no obedece la antisimetría. Al considerarla, se entra en otro problema: la Aproximación de Hartree-Fock.

3.3.2. Aproximación de Hartree-Fock

Se reemplaza la ecuación de onda electrónica por el determinante de Slater correspondiente considerando el espín como σ (el de una sola partícula). Considerando que la función de onda de una sola partícula se ve como $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$. Se obtiene una función de onda del sistema de N electrones completo de la forma:

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_n, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.24)$$

Nuevamente se expresa el eigenvalor de \hat{H}_{el} como en el desarrollo de Hartree.

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r})|^2 + V_{Nu-Nu} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.25)$$

En la expresión 3.25, el último término corresponde a los estados con el mismo espín, y se está restando para asegurar que se cumpla el Principio de exclusión de Pauli. Por consiguiente, se está negando la autointeracción.

Minimizando por multiplicadores de Lagrange:

$$\begin{aligned} &\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) \\ &- \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_i \sigma_j} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Como en el caso de la expresión 3.22, las ecuaciones planteadas en 3.26 son N y existe una para cada electrón del sistema. A éstas las llamamos *Ecuaciones de Hartree-Fock* y el término extra respecto de las ecuaciones de Hartree es conocido como *energía de correlación e intercambio* E_{xc} . Es un término complejo para el que no se tiene solución analítica más que para el caso de un gas homogéneo de electrones libres. Al igual que en la aproximación Hartree, las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven de forma iterativa y la energía total de los electrones se encuentra de forma análoga también:

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle = E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - V_H - E_{xc} \quad (3.27)$$

3.4. Método Thomas-Fermi-Dirac

Como se está trabajando con una cantidad no termodinámica, pero sí mucho mayor que uno, es necesario usar la matriz de densidades. Más aún, la matriz de densidades del ensemble [17].

El operador en su forma canónica tiene la forma [16]

$$\hat{\Gamma} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|. \quad (3.28)$$

Funciona con $p_i \neq 1$, para estados mezclados y con $p = 1$ para estados puros. $|\psi_i\rangle$ es el ket correspondiente, no al i -ésimo electrón, sino al estado de interacción de los primeros electrones, indistinguibles unos de otros y que siguen el Principio de exclusión de Pauli. Además, para estados mezclados, $p_i \geq 0$ y $\sum_{i=1}^N p_i = 1$.

Tomando una base cualquiera $|f_k\rangle$ se puede demostrar que $\hat{\Gamma}$ está normalizada:

$$\begin{aligned} Tr(\hat{\Gamma}) &= \sum_i \sum_k p_i \langle f_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | f_k \rangle = \sum_i p_i \sum_k \langle f_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | f_k \rangle \\ &= \sum_i p_i \langle f_k | \sum_k |\psi_i\rangle\langle\psi_i| f_k \rangle = \sum_i p_i \langle f_k | \hat{\mathbf{I}} | f_k \rangle \\ &= \sum_i p_i \langle f_k | f_k \rangle = \sum_i p_i = 1 \end{aligned} \quad (3.29)$$

También se pueden demostrar algunas otras propiedades interesantes, como el hecho de que es hermitiana y que es idempotente en el caso puro, mientras que en el caso no puro, no lo es. Con esas propiedades, se puede hacer notar que el valor de observación de un observable \hat{A} está dado por la traza de $\hat{A}\hat{\Gamma}$:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{\mathbf{I}} \hat{A} \hat{\mathbf{I}} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i p_i \langle \psi_i | \left(\sum_m |m\rangle\langle m| \right) \hat{A} \left(\sum_n |n\rangle\langle n| \right) | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i p_i \sum_m \sum_n \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi_i \rangle \langle \psi_i | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \hat{A} \left(\sum_i p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \right) | m \rangle \\ &= \sum_m \langle m | \hat{A} \hat{\Gamma} | m \rangle = Tr(\hat{A}\hat{\Gamma}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

En general, se sabe que estos kets y el hamiltoniano electrónico cumplen la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle = \hat{H}_{el} |\psi_i\rangle, \quad (3.31)$$

y, por tanto, se cumple para el caso dependiente del tiempo que

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Gamma} = [\hat{H}, \hat{\Gamma}]; \quad (3.32)$$

mientras que para el caso estacionario se da que \hat{H} y $\hat{\Gamma}$ conmutan y, por tanto, comparten eigenvalores.

Multiplicando la expresión 3.24 por su conjugado en la notación de Dirac, se obtiene la matriz de densidad de N-ésimo orden de un sistema de N electrones. Se puede definir la matriz de densidad reducida de orden p de la siguiente manera

$$\Gamma_p(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.33)$$

Así, la matriz de densidad reducida para un solo electrón se ve de la forma

$$\Gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = N \int \dots \int \sum_i p_i \Psi_i(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) \Psi_i^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (3.34)$$

que corresponde a

$$\hat{\Gamma}_1 = \sum_i n_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

en la notación de Dirac, en donde n_i es el número de ocupación del i-ésimo estado y está relacionado a la probabilidad p_i .

Ahora, consideremos un operador de un electrón que pertenece a un sistema de N partículas antisimétricas:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i).$$

Su valor de expectación, de acuerdo con la deducción 3.30, está dado por

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int O_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \Gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}'_1$$

y, suponiendo que el operador es local, es decir $O_1(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}'_i) = O_1(\mathbf{x}_i) \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}'_i)$, se obtiene que la correspondiente fórmula para el valor de expectación es

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int [O_1(\mathbf{x}_1) \Gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1. \quad (3.35)$$

Si se desea considerar interacciones entre un par de electrones, es posible expresar operadores de estados de interacción entre dos electrones que, como son también locales, adquieren la forma

$$\hat{O}_2 = \sum_{i < j}^N O_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j),$$

que, al igual que el operador de un solo electrón en la expresión 3.35, obtiene un valor de expectación dado por

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \int \int [O_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)]_{\mathbf{x}'_1=\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2=\mathbf{x}_2} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \quad (3.36)$$

en donde Γ_2 , al igual que Γ_1 en la expresión 3.33, está dada por la fórmula expresada en 3.32.

Usando entonces las ecuaciones 3.35 y 3.36, se puede obtener una expresión para el valor de expectación del Hamiltoniano electrónico en el que se desprecia el espín:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{HF} \rangle &= \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{x}_1) \right) \Gamma_i(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \right]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \\ &= E_{HF}[\Gamma]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

A dicho valor de expectación se le llamará *energía de Hartree-Fock* y, como podrá apreciarse, es un funcional de Γ para el caso en el que los estados son no puros. Por otro lado, si se supone que los estados son puros, se puede demostrar, por métodos análogos, que

$$\begin{aligned} E_{HF}[\gamma_1] &= \int \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{x}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \right]_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} d\mathbf{x}_1 + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} [\gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) \gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Además, se tienen dos condiciones:

$$\int \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}''_1) \gamma_1(\mathbf{x}''_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}''_1 = \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1), \quad (3.39)$$

por ser idempotente ($\hat{\gamma}\hat{\gamma} = \hat{\gamma}$), y

$$\int \delta(\mathbf{x}'_1 - \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 = N, \quad (3.40)$$

por la localidad de $\hat{\gamma}$ y el hecho de que cada electrón tiene probabilidad 1 una vez se ha observado.

Las constricciones de las expresiones 3.39 Y 3.40 pueden ayudar a minimizar la expresión 3.38. Nombrándolas $\alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)$ y β correspondientemente, usándolas como multiplicadores de Lagrange y variando respecto de γ_1 , se obtiene:

$$\delta \left[E_{HF}[\gamma_1] - \int \int d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 \alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \left[\int \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}''_1) \gamma_1(\mathbf{x}''_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}''_1 - \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \right] - \beta \left\{ \int \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 - N \right\} \right] = 0.$$

Con ello, se llega a la ecuación de Euler-Lagrange del problema

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) - \int d\mathbf{y}_1 \alpha(\mathbf{y}_1, \mathbf{x}'_1) \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1) - \int d\mathbf{z}_1 \alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{z}_1) \gamma_1(\mathbf{z}_1, \mathbf{x}'_1) + \\ + \alpha(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) - \beta \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}'_1) = 0, \end{aligned} \quad (3.41)$$

en donde a $F(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) = \frac{\delta E_{HF}[\gamma]}{\delta \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1)}$ lo conoceremos como el operador de Fock. Es posible demostrar, usando las constricciones 3.39 Y 3.40 y la ecuación de Euler-Lagrange (3.41), que este operador conmuta con $\hat{\gamma}_1$ y, por tanto, tienen eigenfunciones en común. Esas eigenfunciones en común son denominadas como los *orbitales de Hartree-Fock*. En la expresión 3.42, las funciones de onda que componen el operador son dichos orbitales.

$$\hat{\gamma}_1^{HF} = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{HF}\rangle \langle \psi_i^{HF}|. \quad (3.42)$$

Y se tiene que, de hecho, esta energía después de la minimización es menor que la energía pre-minimización. A su vez, por principio variacional de Rayleigh, el verdadero estado base es menor o igual que eso:

$$E_0 \leq E_{HF}[\gamma_1^{HF}] \leq E_{HF}[\gamma_1]. \quad (3.43)$$

3.4.1. Unificando con Hartree-Fock

Regresando a la notación usada en la sección 2.3, se vuelve clara la forma que obtiene el funcional de la energía de Hartree-Fock [14], pues la idea principal de la teoría de Thomas y Fermi, es utilizar la densidad electrónica n como la función variable de la que depende la energía

$$E_{HF}[n] = T[n] + v_{ext}[n] + J[n] - K[n], \quad (3.44)$$

con

$$T[n] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 n_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right]_{\mathbf{r}_j=\mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_i, \quad (3.45)$$

la energía cinética en función de la densidad electrónica,

$$v_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.46)$$

la interacción de la densidad electrónica con los iones de la red,

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_i) n(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \quad (3.47)$$

el funcional del potencial coulombiano y

$$K[n] = \frac{1}{4} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) n(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j, \quad (3.48)$$

el funcional del término de intercambio.

Como ya se dijo, el sistema tendría N electrones y una energía E ; una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y una interacción electrón-electrón que está dada por las expresiones 3.47 Y 3.48:

$$v_{el-el}[n] = J[n] - K[n], \quad (3.49)$$

y, por tanto, el funcional de la energía adquiere la forma

$$E_{HF}[n] = T[n] + v_{ext}[n] + v_{el-el}[n]. \quad (3.50)$$

El resto del problema reside en encontrar $n(\mathbf{r})$ y darle una forma correcta a los funcionales de la energía $T[n]$ y al término de intercambio $K[n]$.

3.4.2. Aproximación del gas de electrones libres

Considerando que la densidad electrónica n está dada por un gas de N electrones libres y utilizando la estadística de Fermi [18], el funcional de la energía cinética toma la forma [19]:

$$T_{TF}[n] = \int \frac{3}{5} n \varepsilon_F d^3r,$$

con

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}$$

la energía de Fermi y

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}},$$

llegando así a la expresión

$$\begin{aligned} T[n] &= \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2) \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Por otro lado, bajo esa misma consideración, el término de intercambio encontrado por Dirac es

$$\begin{aligned} K_D[n] &= \frac{3e^2}{4\pi} \int n(\mathbf{r}) k_F d^3r \\ &= \frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= C_x \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Así, la energía total final es

$$E_{TFD}[n] = C_F \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d^3r + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + J[n] - C_x \int n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3.53)$$

y se dice que es el funcional para la energía de Thomas-Fermi-Dirac. En éste, todas las contribuciones de la energía son funcionales que tienen como función variable la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.

3.5. Teoría del Funcional de la Densidad

El principio fundamental de la DFT es que cualquier propiedad de un sistema de muchas partículas interactuantes se puede ver como un funcional de la densidad electrónica del estado base. En otras palabras: una función que determina toda la información de las funciones de onda de muchos cuerpos en su estado base.

Hohenberg y Kohn [20] formularon la teoría de la DFT como una teoría exacta de muchos cuerpos. La única condición es que el sistema sea de muchas partículas interactuantes en un campo potencial V . Y se basa en dos teoremas formulados por Hohenberg y Kohn [21]:

- **Teorema I:** Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ está determinado de manera única, salvo por una constante aditiva, por la densidad electrónica $n_0(\mathbf{r})$ del estado base.
- **Corolario I:** Como el Hamiltoniano está totalmente determinado (debido al Teorema I) salvo por un cambio constante en la energía, resulta que las funciones de onda de muchos cuerpos de todos los estados (base y excitados) están determinadas. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas en términos de la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.
- **Teorema II:** Es posible definir un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, mismo que resulta válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. La energía del estado base es el mínimo global del funcional y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$.
- **Corolario II:** El funcional $E[n]$, por sí solo, es suficiente para determinar la energía del estado base y la densidad electrónica de forma exacta. Los estados excitados se calculan por otros medios.

Demostrar estos cuatro resultados es relativamente sencillo:

Para T.I: Partiendo de la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{\gamma} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3.54)$$

y la energía

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3.55)$$

ambas en función de las funciones de onda de muchos cuerpos, se supone que existen dos potenciales externos, $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, tales que difieran en más que una constante aditiva, es decir,

$$V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \neq C.$$

Ambos potenciales conducen a la misma densidad de estado base $n_0(\mathbf{r})$ por hipótesis. Y por ser distintos tienen dos hamiltonianos diferentes, $\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$, que tienen distintas eigenfunciones del estado base $\Psi^{(1)}$ y $\Psi^{(2)}$, y que tienen, de hecho, la misma densidad $n_0(\mathbf{r})$.

Como $\Psi^{(2)}$ no es el estado base de $\hat{H}^{(1)}$, se tiene que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.56)$$

Esta desigualdad estricta ocurre únicamente si el estado base es no degenerado. Por otro lado, el término de la derecha de la ecuación 3.53 se puede reescribir como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Se eliminaron los términos de energía cinética, de intercambio y de interacción electrónica por ser iguales. Entonces, la desigualdad 3.56 se convierte en

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (3.58)$$

Se puede hacer un análisis similar con $\Psi^{(1)}$ y $E^{(2)}$:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.59)$$

Así, sumando las inecuaciones 3.56 y 3.59, se obtiene un absurdo:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (3.60)$$

Entonces no puede haber dos potenciales externos distintos que difieran en más de una constante aditiva que den lugar a la misma densidad de estados no degenerados. Eso quiere decir que, salvo por una constante, la densidad electrónica del estado base determina el potencial externo.

Para C.I: Como el Hamiltoniano está determinado, salvo por una constante, de forma única en el estado base por la densidad electrónica del estado base $n_0(\mathbf{r})$, debería ser posible encontrar las funciones de onda de todos los estados al resolver la ecuación de Schrödinger con dicho Hamiltoniano.

El segundo teorema y su corolario se demuestran de forma similar. Lo único que importa de momento es la forma de aquel potencial universal. Hohenberg y Kohn limitaron el espacio de las densidades $n(\mathbf{r})$ para definir de manera correcta al funcional universal que estaría únicamente definido por esas densidades. Es importante recordar que las propiedades más intrínsecas de los electrones están definidas únicamente si la densidad $n(\mathbf{r})$ está correctamente especificada y, de esta manera, es posible escribir cada una de estas propiedades, como la energía cinética, en la forma de un funcional de $n(\mathbf{r})$. Así, la energía total toma la forma:

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + V_{Nu-Nu}, \quad (3.61)$$

donde V_{Nu-Nu} es el potencial causado por la interacción de los núcleos y $F_{HK}[n]$ es el funcional universal que engloba a los términos de interacción electrónica y la energía cinética

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{el-el}[n]. \quad (3.62)$$

3.5.1. Ecuaciones de Kohn-Sham

El enfoque de Kohn-Sham consiste en reemplazar el sistema de electrones inter-actuantes por uno de semipartículas cargadas negativamente y que no interactúan entre sí. Eso se logra al reemplazar el Hamiltoniano original por uno auxiliar de una sola partícula. En éste intervienen dos operadores: la energía cinética y un potencial efectivo que actuará sobre un electrón de espín σ y que se encuentra en un punto \mathbf{r} .

$$\hat{H}_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.63)$$

Las partículas independientes se encuentran en orbitales que no necesariamente corresponden a los orbitales atómicos. Todos los términos de interacción se incorporan a un funcional de intercambio-correlación. Los electrones están distribuidos uno a uno en los N^{σ} orbitales $\{\psi_i^{\sigma}\}$, con un valor propio mínimo de ε_i^{σ} . La densidad electrónica de todos los electrones es:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i^{\sigma}|^2, \quad (3.64)$$

es decir, es la suma de todas las probabilidades de todos y cada uno de los orbitales. Se cumple con la propiedad

$$\int n_0(\mathbf{r}, \sigma) = N^{\sigma}. \quad (3.65)$$

Así, la energía cinética de partícula independiente adquiere una forma ligeramente distinta a la encontrada con la estadística de Fermi para los N electrones

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.66)$$

mientras que la energía correspondiente al potencial efectivo estaría conformada por la *energía de Hartree*, la energía debida al potencial exterior, la de la interacción de núcleo-núcleo y la de intercambio y correlación; obteniendo así la energía total del sistema a la que se denominará *Energía de Kohn-Sham*:

$$E_{KS} = T_s[n] + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{nucl-nucl} + E_{xc}[n]. \quad (3.67)$$

En la ecuación 3.67, el potencial externo V_{ext} engloba, además de la interacción con los núcleos atómicos, la intervención de cualquier otro campo externo. Por otro lado, la razón de que la energía cinética T_s sea expresada como un funcional de la densidad

electrónica es una aplicación del teorema de Hohenberg-Kohn a todos y cada uno de los hamiltonianos auxiliares de electrón independiente 3.63.

Todos los efectos de intercambio y correlación se agrupan en la energía de intercambio y correlación E_{xc} . De las ecuaciones de Hohenberg-Kohn (ecuación 3.62) y Kohn-Sham (ecuación 3.67) se obtiene que esta cantidad se puede expresar como

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}) \quad (3.68)$$

donde, como ya se dijo antes, $E_{Hartree}$ estaría dada por

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.69)$$

y $[n]$ denota a un funcional de la densidad electrónica que depende a su vez de la posición en el espacio como del espín. Y en efecto, E_{xc} se trata de un funcional, pues el lado derecho de la ecuación 3.68 está constituido en su totalidad por funcionales de la densidad. Además, la expresión 3.68 puede simplificarse y llevarse a una forma mucho más reveladora,

$$E_{xc}[n] = \langle T \rangle - T_s[n] + E_{el-el} - E_{Hartree}[n], \quad (3.70)$$

misma que expresa que la energía de correlación e intercambio es sólo la diferencia entre las energías cinética y debida a la interacción entre todos los electrones del sistema original de muchos cuerpos y las del sistema ficticio en donde se reemplazan las interacciones entre electrones por la energía de Hartree.

Si se conociera el funcional $E_{xc}[n]$, sería posible encontrar el estado base exacto del sistema con sólo resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Pero, incluso sin un conocimiento preciso, es posible hacer una aproximación confiable de las propiedades del estado base del sistema de muchos electrones [21].

Ecuaciones variacionales de Kohn-Sham

El problema de encontrar el estado base del sistema auxiliar de Kohn y Sham puede ser visto como una minimización respecto de $n(\mathbf{r})$. Como T_s es visto como un funcional de los orbitales y el resto de los términos de la energía de Kohn-Sham puede ser identificado como un funcional de la densidad, basta variar respecto de las funciones de onda de los orbitales y usar la regla de la cadena donde sea preciso para obtener una ecuación variacional

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})}, \quad (3.71)$$

misma que se encuentra sujeta a las condiciones de ortonormalización de las funciones de onda de los orbitales

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^\mu \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\mu}. \quad (3.72)$$

Tomando en cuenta las expresiones 3.64 y 3.66, que muestran las formas de T_s y $n(\mathbf{r})$, se obtienen las formas de dos de los términos de la expresión 3.71

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma \quad \mathbf{y} \quad \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (3.73)$$

Con ello, y utilizando multiplicadores de Lagrange para hacer uso de las restricciones de ortonormalización, se llega a ecuaciones de Kohn-Sham en una forma parecida a la ecuación de Schrödinger

$$(H_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.74)$$

donde ε_i son los eigenvalores y H_{KS} son los hamiltonianos efectivos

$$H_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.75)$$

con

$$V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{xc}, \quad (3.76)$$

siendo cada uno de esos potenciales, el resultado de aplicar la variación a sus respectivas energías.

Estas ecuaciones tienen la forma de ecuaciones de partícula independiente (3.74) con un potencial que debe ser encontrado mediante métodos de autoconsistencia. No importa qué aproximación al funcional de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[n]$ se haga, estas ecuaciones siempre serán las mismas y guiarán a distintos estados base según qué aproximación del funcional $E_{xc}[n]$ se escoja, siendo el más deseable aquel que sea el exacto, pues guiará al verdadero estado base del sistema.

En todo caso, la manera en que funciona el *método de campo autoconsistente* (SCF) en la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se puede resumir en los siguientes puntos [22]:

- Selección inicial de una función de onda que aproxime el orbital verdadero.
- Construcción del operador de Kohn-Sham con base en la función inicial.
- Resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham para cada uno de los electrones del sistema. Con esto, se obtienen nuevas ecuaciones de onda.
- Comparación de las nuevas ecuaciones de onda con las antiguas. De ser aceptablemente parecidas, los cálculos de DFT habrán concluido. De no estar dentro de lo esperado, habrá que introducir la nueva ecuación al método dentro del punto dos hasta que converjan.

3.6. Funcional de intercambio y correlación

El interés ahora recae en encontrar una forma coherente del funcional $E_{xc}[n]$, pues, como ya se dijo, es aún desconocido. En la actualidad se han encontrado aproximaciones de $E_{xc}[n]$ que permiten obtener resultados muy apegados a la realidad y que ocasionaron un posicionamiento de la DFT como uno de los mejores métodos de cálculos moleculares del tipo *ab-initio*.

Al explícitamente separar la parte independiente del funcional de energía $E_{KS}[n]$, dígame la energía cinética, y la parte de interacción de largo alcance, es decir, la energía

de Hartree, el remanente, que es la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n]$, puede ser aproximado como un funcional de la densidad local o denominado de corto alcance. Se usa como punto de partida la idea del gas homogéneo de electrones, que es la base de muchas aproximaciones, siendo las más sobresalientes las LDA y LSDA, mismas de las que se hablará a continuación.

3.6.1. Aproximación de Densidad Local LDA y LSDA

La Aproximación de Densidad Local (LDA) es la primera propuesta para aproximar el funcional $E_{xc}[n]$. Considera que si la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ varía lo suficientemente lento, es posible utilizar para estudios teóricos las propiedades de un gas homogéneo de electrones en sistemas con configuración electrónica no uniforme como lo son moléculas y sólidos. Así, es posible escribir el funcional de intercambio y correlación como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n], \quad (3.77)$$

donde $\epsilon_{xc}[n]$ es la energía de correlación e intercambio por partícula en un gas homogéneo de electrones. Ésta está separada en dos partes

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]. \quad (3.78)$$

La parte de intercambio está dada de forma analítica y fue encontrada por Bloch y Dirac en los años 20

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.79)$$

mientras que la parte de correlación fue aproximada de forma bastante eficiente mediante el método de Monte Carlo. Entre sus características se encuentran [23] [24]:

- Una predicción de energía de amarre más fuerte que la real, causando cambios en el tamaño de celdas y moléculas.
- Mejor desempeño en sistemas más homogéneos.
- Predicción de brecha semiconductor generalmente demasiado pequeña.
- Descarte de efectos de correlación no local.
- Poca precisión en la descripción de fenómenos de largo alcance como los puentes de hidrógeno y las fuerzas de Van der Wals.

Por su parte, la LSDA es una aproximación local más generalizada que puede depender de dos densidades o de la densidad total del sistema junto a una fracción de polarización del espín.

3.6.2. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Las aproximaciones de gradiente generalizado son mejoras de la aproximación LDA. Las GGA han mostrado una mejora clara en los cálculos comparada con la LDA. En ésta, el funcional de energía de intercambio y correlación de cada uno de los átomos se expresa en función de la densidad electrónica y de su derivada espacial:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (3.80)$$

Sus características son [25]:

- Energías y longitudes de enlace más adecuadas a la realidad que en la LDA.
- Mejora de la descripción de fuerzas de largo alcance.
- Predicción del carácter ferromagnético del hierro en su forma bcc.
- Subestima las energías de enlace de hidrógeno molecular en estructuras de carbono.
- Mejora la energía de atomización de moléculas.

4 Pseudopotenciales

Las ecuaciones de Kohn-Sham para un sistema molecular se resuelven expresando los orbitales de cada uno de los electrones como un conjunto base de funciones, mismas que aumentan rápidamente en número mientras se agregan electrones. Al final, el uso de la DFT se topa con un problema de falta de recursos de cómputo de forma inmediata; además de esa limitación, mientras la base de funciones utilizada sea cualitativamente más distinta que la función original, más funciones de la base serán necesarias y el tiempo de cómputo nuevamente se verá afectado. Ello nos lleva a un dilema: ¿Se debería restringir el número de electrones o el de funciones de la base?

Existen métodos de cómputo en el que se toman en cuenta todos los electrones del sistema, en ellos la manera de reducir el tiempo de cómputo es utilizando funciones de la base que se ajusten mejor a la función original en todos los puntos del espacio.

Sin embargo, el método que nos interesa, el de los *pseudopotenciales*, se enfoca en la reducción de electrones. Así pues, el concepto de pseudopotencial está basado en que las propiedades químicas de la mayoría de los átomos están determinadas prácticamente en su totalidad por los electrones de valencia, haciendo posible ignorar los electrones que se encuentran en el carozo atómico, considerándolos, junto con los iones, actores de la interacción externa y no de la interacción interna del sistema electrónico. Básicamente, un pseudopotencial es una construcción matemática que intenta reemplazar el efecto de los electrones internos por un potencial efectivo para no tener que tomarlos en cuenta y ahorrar poder de cómputo.

4.1. Método de Ondas Planas Ortogonales (OPW)

El punto de partida de la generación de pseudopotenciales es un cálculo de todos los electrones para el átomo aislado. La función de onda de un electrón de valencia se escribe como [14]:

$$|\psi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle - \sum_i |\psi_{c_i}\rangle \langle \psi_{c_i} | \psi_{ps} \rangle, \quad (4.1)$$

donde la $|\psi_{ps}\rangle$ representa la función del pseudopotencial y $|\psi_{c_i}\rangle$, estados de electrones del carozo atómico, mismos que poseen energías ϵ_{c_i} . Esta función de onda debe ser ortogonal a los estados de los electrones del carozo. Además, la pseudo-función de onda $|\psi_{ps}\rangle$ no es única, pues los coeficientes $\langle \psi_{c_i} | \psi_{ps} \rangle$ se pueden escoger de forma arbitraria. Por otra parte, el sustituir (4.1) en una ecuación de Schrödinger para una

partícula como lo son las ecuaciones de Kohn-Sham (3.75)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right\} |\psi_v\rangle = \epsilon_v |\psi_v\rangle \quad (4.2)$$

lleva a

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps} \right\} |\psi_{ps}\rangle = \epsilon_v |\psi_{ps}\rangle, \quad (4.3)$$

con el pseudopotencial v_{ps} dado por

$$v_{ps} = v_{eff}(\mathbf{r}) + \sum_i (\epsilon_v - \epsilon_{c_i}) |\psi_{c_i}\rangle \langle \psi_{c_i}|. \quad (4.4)$$

Y, por el hecho de que las pseudo-funciones $|\psi_{ps}\rangle$ no sean únicas, se otorga la ventaja de poder desarrollar muchos y muy variados pseudopotenciales; con esta posibilidad abierta, es posible mejorar los cálculos y las interpretaciones.

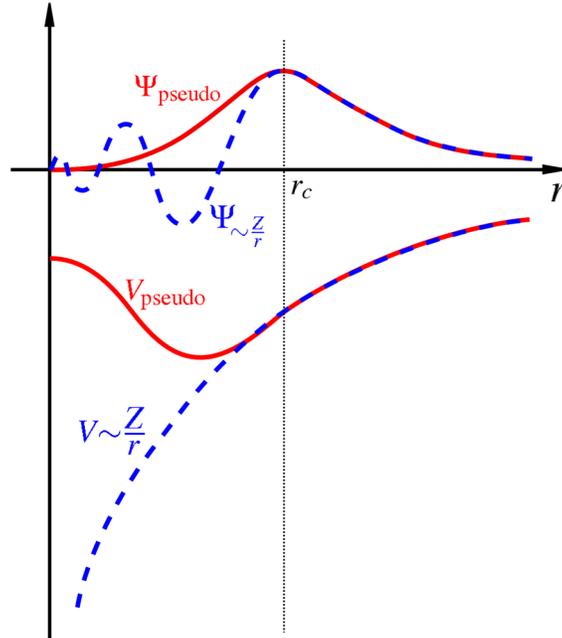


Figura 4.1: Comparación de la función verdadera con la pseudo-función y del potencial verdadero con el pseudopotencial [26].

Tomando en cuenta las características de la expresión (4.4), es posible notar que v_{ps} es un potencial de tipo no local porque en vez de ser una modificación de v_{eff} al que se le multiplica por algo dependiente de \mathbf{r} , se le suma un término que, además de todo, depende de las energías individuales de una sola partícula haciendo que el nombre «pseudo» cobre más significado.

Retomando la cuestión de la ortogonalidad entre los estados del carozo y los ortogonales, ése simple hecho genera oscilaciones fuertes cerca del núcleo (como es visible en la figura 4.1). En el caso de la pseudo-función ψ_{ps} , no necesariamente se

cumple la condición de ortogonalidad, borrando aquellas oscilaciones de los valores al acercarse al núcleo; y es por esta misma razón que se puede escoger una función suave, misma que otorgaría ventajas al reducir la dimensión de la base de funciones necesaria para aproximarla.

En el caso de la expresión (4.1), uno puede fácilmente hacer notar que la pseudo-función no está normalizada. Y, claro, se podría normalizar, pero entonces la distribución de cargas sería incorrecta. Para resolver este problema se pueden usar los llamados *pseudopotenciales de conservación de norma*.

4.2. Pseudopotenciales de conservación de norma (NCP)

En este contexto, la palabra *norma* hace referencia a la carga, ésta debe ser igual entre el sistema original, o de todos los electrones, y el de pseudopotencial. Bajo este entendido, los requerimientos para la construcción de este tipo de pseudopotenciales son los siguientes [14], [22]:

- Debe describir las interacciones de largo alcance del carozo de forma asintótica.
- Fuera de un radio de corte r_c , debe ser igual a la función de onda completa.
- Dentro de dicho radio, debe ser lo más suave posible para reducir el tiempo de cómputo.
- La norma se debe conservar y, por tanto, su eigenvalor debe ser el mismo que el de la función de onda de valencia original (ϵ_v).
- Las derivadas logarítmicas de la función original y las pseudo-funciones coinciden en el radio de corte r_c .

En general, la elección del radio de corte r_c viene con ventajas y desventajas. Un radio de corte demasiado pequeño ocasionará que la suavidad de la función dentro del carozo no sea la deseada, incrementando el tiempo de cómputo pero al mismo tiempo otorgando precisión a los cálculos. Además, le brindará cierta dependencia a las condiciones externas, haciendo posible el uso de un mismo pseudopotencial en una infinidad de cálculos; a esta propiedad se le llamará *transferibilidad*. Por otro lado, un radio de corte demasiado grande, hará que la elección del pseudopotencial pueda ser más suave y, por tanto, la cantidad de funciones en la base se reduzca; claro, también se reduce la transferibilidad. Por tanto, la elección de un radio de corte que consiga maximizar precisión, transferibilidad y suavidad es de vital importancia.

La forma general de un pseudopotencial de norma conservada está dada por:

$$v_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_m |Y_{lm}\rangle v_l(\mathbf{r}) \langle Y_{lm}|. \quad (4.5)$$

Además, por supuesto y como ya se dijo en los puntos enumerados, se cumple la siguiente condición

$$\langle \psi_i^{ps} | \psi_j^{ps} \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.6)$$

Ejemplos de estos pseudopotenciales son los desarrollados por Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter ([27], [28]) y los de Troullier y Martins [29]. Estos últimos tienen una suavidad particular.

Se eligieron potenciales de este tipo para este trabajo porque demostraron mejores resultados durante pruebas en moléculas orgánicas sencillas.

4.3. Construcción mediante ondas planas

La DFT es un método muy útil para reproducir un sin fin de propiedades en el estado sólido. Por ello es necesario usar formas de las funciones de onda afines al Teorema de Bloch, es decir, usando ondas planas:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.7)$$

En esta expresión, \mathbf{G} es un vector de la red recíproca y \mathbf{k} , uno cualquiera que se encuentra en la Primera Zona de Brillouin. Se sabe que por las propiedades de simetría en un sólido se debe cumplir que, si $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{G}$, entonces

$$\langle \psi_{\mathbf{ik}} | h | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle = 0, \quad (4.8)$$

con h el hamiltoniano efectivo de una partícula, el de Kohn-Sham por ejemplo. Así, cualquier solución de las ecuaciones de Kohn-Sham puede ser expandida en una suma de ondas planas que varían únicamente en un vector de red recíproca. En estos casos, basta sumar todos los eigenvalores de la energía, desde los valores más bajos hasta los más altos, para obtener la energía total; sin embargo, para sistemas periódicos infinitos, esa suma se convertiría en una integral sobre toda la Primera Zona de Brillouin

$$\sum_i \epsilon_i \rightarrow \sum_{bandas_j} \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{ZB} d\mathbf{k} \epsilon_j(\mathbf{k}), \quad (4.9)$$

donde se tiene que sumar además sobre todas las bandas de energía ocupadas. Esta integral, por supuesto, se puede aproximar mediante la suma de puntos \mathbf{k} equidistantes y dentro de la Primera Zona de Brillouin; a mayor cantidad de puntos, mayor precisión tendrá la aproximación; también se pueden usar puntos especiales dentro de la Zona de Brillouin que facilitan mucho los cálculos. La densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en el espacio real es también construida mediante transformadas de Fourier de estos puntos \mathbf{k} . Al final, los eigenvalores de las energías $\epsilon_i(\mathbf{k})$ en todos los puntos \mathbf{k} considerados se agrupan dentro del término de la estructura de bandas.

La expansión de las funciones de onda electrónicas en ondas planas es computacionalmente eficiente. Esto se debe a que las ondas planas son eigenfunciones del operador momento y a que el operador de la energía cinética es diagonal en el espacio recíproco. Con ello, tenemos la oportunidad de facilitar cálculos al obtener la energía cinética en el espacio recíproco y la potencial en el espacio real. Normalmente, estos cambios entre un espacio y otro se logran mediante *transformadas de Fourier rápidas* (*FFT* por sus siglas en inglés). Para utilizar estas expansiones en ondas planas,

usualmente hay que considerar periodicidad en tres dimensiones, así que también es muy común para la ciencia de superficies introducir la superficie en una supercelda de tres dimensiones y lograr la representación adecuada aprovechando las simetrías y periodicidad infinita. Por ejemplo, se puede estudiar el grafeno de esa misma forma.

5 Estudio de interacción entre índigo y grafeno

En este trabajo se estudiará la molécula del tinte índigo y su interacción con una lámina de grafeno, ello motivado por los cada vez más comunes estudios sobre este último compuesto y su naturaleza laminar dentro del grafito; también por las interesantes propiedades electrónicas que la molécula de índigo ha demostrado sobre todo durante la formación del ya famoso pigmento prehispánico «*azul maya*» [2]. Para el estudio de ambos sistemas y las particularidades de su interacción, se recurre a métodos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y la teoría de los pseudopotenciales en cálculos numéricos de primeros principios (*ab initio*). Dichos cálculos se realizaron utilizando el paquete de códigos *Quantum-ESPRESSO* [30].

Es en este capítulo en el que se estudiará la interacción de la molécula del índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) con una lámina de grafeno. En realidad no existe un antecedente a este trabajo más que los estudios de compuestos altamente cargados de carbono como lo son los fullerenos o una segunda lámina de grafeno. Se espera que por la existencia de anillos pentagonales y hexagonales de carbono dentro del índigo, éste sea absorbido o al menos atraído hacia la estructura laminar. Sin embargo, al tomar en cuenta la interacción entre dos láminas de grafeno (por ejemplo, en [31]), es innegable la posibilidad de que la interacción entre ambas moléculas, siendo ambas planas y formadas, total o mayoritariamente, de carbono, nos lleve a un resultado similar, es decir, uno en el que las moléculas permanecen, a pesar de todo, a una distancia como la que tiene cada capa de grafeno dentro del grafito (3.44 Å [32]).

En el primer caso, el interés nos guiará a comprobar las cualidades ópticas y electrónicas del sistema, pues bien es sabido que el grafeno carece de color y, al ser el índigo tan distinguido colorante natural, no cabe duda de que se obtendrán interesantes interacciones con la luz. Por otro lado, en el segundo caso, en el que no sea absorbido o adsorbido, el interés se encontrará en tomar atención a las causas de esta repulsión.

5.1. Molécula de índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)

Se realizaron dos optimizaciones de la estructura de la molécula con tal de evaluar los pseudopotenciales a disposición. Para ambos casos se utilizó la aproximación

GGA para la energía de intercambio y correlación con la expresión de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [33]; los pseudopotenciales fueron ambos de norma conservada (NC): los primeros, generados mediante el método de Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter ([27], [28]), mientras que los segundos fueron del tipo Martins-Troullier [29]. En cualquiera de los dos casos, se considera al carbono (C) con los estados de valencia $2s^2, 2p^2$, al hidrógeno (H), con el estado $1s^1$, al nitrógeno (N), con $2s^2, 2p^3$ y al oxígeno (O), con $2s^2, 2p^4$. La energía de corte para la base de ondas planas, en cualquiera de los dos casos, se aproximó a 1100 eV mediante la cifra 80.848 Ry dentro de los archivos de entrada. Se consideró un umbral de convergencia de aproximadamente 1.0×10^{-7} eV. Se tomaron 104 puntos K especiales dentro del esquema de Monkhorst-Pack [34] generados automáticamente por el software de Quantum-ESPRESSO.

Las energías mínimas obtenidas para cada uno de los cálculos son las siguientes:

$$E_{HGH}^I = -4039.5437247eV \quad (5.1)$$

$$E_{MT}^I = -4053.9778895eV. \quad (5.2)$$

Algunas longitudes de enlace y los ángulos formados entre cada uno de ellos se muestran en la tabla 5.1. Ahí, además de los resultados de ambos cálculos, se muestran los de otros trabajos en los que se sometió al índigo, respectivamente, a un cálculo DFT [35] y a un refinamiento de estructura cristalina mediante datos de sincrotrón [5]. Para comprender mejor la tabla, es necesario echarle un vistazo a la figura 5.1, misma en la que la línea puntuada amarilla representa el eje mayor de la molécula.

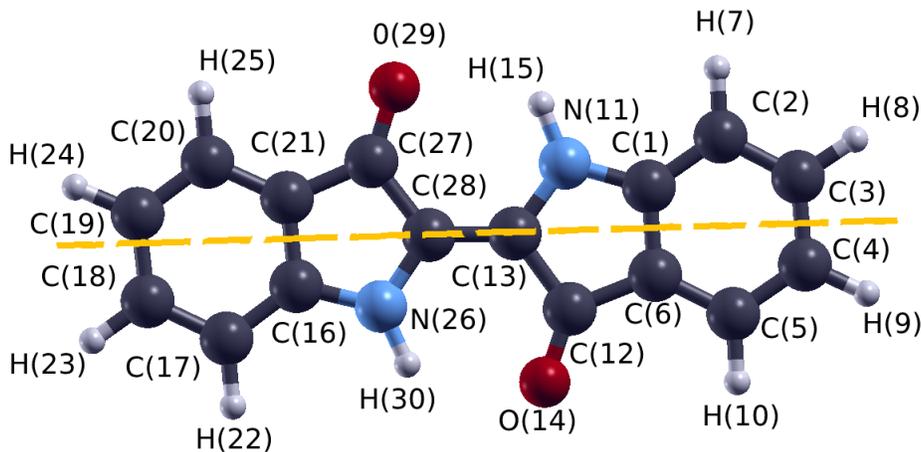


Figura 5.1: Visualización mediante el software XCrySDen [3] de la geometría de índigo optimizada vista en el plano XY.

Parámetros estructurales Distancia internuclear (Å)	Referencias		Cálculos	
	Cal. [35]	Exp. [5]	PBE-HGH	PBE-MT
C(1)-C(2)	1.3930	1.39279	1.3975	1.3931
C(2)-C(3)	1.3940	1.38675	1.4000	1.3933
C(3)-C(4)	1.4030	1.38597	1.4082	1.4008

Parámetros estructurales Distancia internuclear (°)	Referencias		Cálculos	
	Cal. [35]	Exp. [5]	PBE-HGH	PBE-MT
C(4)-C(5)	1.3900	1.39178	1.3954	1.3887
C(5)-C(6)	1.3930	1.38705	1.3976	1.3925
C(1)-C(6)	1.4120	1.40412	1.4188	1.4122
C(16)-C(17)	1.3930	1.39279	1.3969	1.3924
C(17)-C(18)	1.3940	1.38675	1.3995	1.3929
C(18)-C(19)	1.4030	1.38597	1.4084	1.4004
C(19)-C(20)	1.3900	1.39178	1.3964	1.3896
C(20)-C(21)	1.3930	1.38705	1.3976	1.3929
C(21)-C(16)	1.4120	1.40412	1.4186	1.4122
C(6)-C(12)	1.4680	1.42402	1.4685	1.4648
C(12)-C(13)	1.4930	1.42402	1.4910	1.4889
C(21)-C(27)	1.4680	1.42402	1.4724	1.4679
C(27)-C(28)	1.4930	1.45955	1.4935	1.4914
N(11)-C(13)	1.3790	1.38160	1.3820	1.3740
N(26)-C(28)	1.3790	1.38160	1.3810	1.3727
C(1)-N(11)	1.3870	1.37974	1.3976	1.3888
C(12)-O(14)	1.2260	1.23886	1.2462	1.2339
C(13)-C(28)	1.3580	1.34252	1.3709	1.3684
C(27)-O(29)	1.2260	1.23886	1.2443	1.2320
Ángulo de enlaces (°)				
C(1)-N(11)-C(13)	109.969	108.6518	109.798	110.147
C(6)-C(12)-O(14)	130.765	129.1500	130.555	130.542
C(1)-N(11)-H(15)	127.957	130.0000	127.879	127.484
C(1)-C(6)-C(12)	107.676	105.9735	107.681	107.599
C(6)-C(12)-C(13)	104.199	107.2095	104.479	104.444
C(12)-C(13)-N(11)	108.355	107.2243	108.532	108.275
C(6)-C(1)-N(11)	109.800	110.8138	109.510	109.534
C(16)-C(21)-C(27)	107.676	105.9735	107.677	107.551
C(21)-C(27)-C(28)	104.199	107.2095	104.273	104.296
C(27)-C(28)-N(26)	108.355	107.2243	108.529	108.266
C(16)-N(26)-C(28)	109.969	108.6518	109.970	110.277
C(21)-C(16)-N(26)	109.800	110.8138	109.552	109.610
N(11)-C(13)-C(28)	125.977	124.8844	126.380	126.624
C(21)-C(27)-O(29)	130.765	129.1500	130.709	130.678
C(16)-N(26)-H(30)	127.957	130.0000	128.586	128.144

Tabla 5.1: Parámetros estructurales optimizados para la molécula de índigo con pseudopotenciales de tipo Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter y Martins-Troullier.

Los resultados obtenidos para la estructura geométrica que se muestran en la tabla 5.1 implican desviaciones porcentuales promedio respecto de los datos experimentales de aproximadamente 1.34 % para el cálculo con potenciales HGH y de 1.19 % para el de potenciales tipo MT, presentando las mayores desviaciones porcentuales en el enlace

C(12)-C(13) con 4.70 % y 4.36 % respectivamente, y las menores, en los enlaces N(11)-C(13) con 0.03 % y C(16)-C(17) con 0.18 % cada cual. Se cree que esta desviación se debe a que los datos utilizados para la comparación fueron obtenidos al inspeccionar al índigo en su forma cristalina [5] y no como una molécula aislada, pues el cálculo DFT propuesto por Ju, Sun y Liu [35] arroja resultados similares a los obtenidos en este trabajo. Siendo esto así, se vuelve notable la importancia de los puentes de hidrógeno en la interacción entre moléculas de índigo en su forma cristalina.

En general, por los resultados de energías finales mínimas y de los parámetros estructurales (en comparativa con las medidas experimentales), se puede considerar que la mejor aproximación para este trabajo es la del potencial de Martins-Troullier.

5.2. Grafeno

5.2.1. Lámina de grafeno (C_{72})

Para la optimización geométrica de la lámina de grafeno en una supercelda de 72 átomos (C_{72}), al igual que con la molécula de índigo, se llevaron a cabo dos cálculos usando los potenciales Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter ([27], [28]) y Martins-Troullier [29] y la aproximación PBE para el funcional de correlación e intercambio. Se fijó una energía de corte de aproximadamente 1100 eV y un umbral de convergencia de 1.0×10^{-7} eV. En este caso, la cantidad de puntos especiales K del esquema de Monkhorst-Pack [34] generados automáticamente por el software fue 14, pues la periodicidad, simetría y bidimensionalidad del cristal de grafeno implican menos retos computacionales que el aislamiento de una sola molécula de índigo incluso si ésta también es plana. La estructura optimizada se puede apreciar en la figura 5.2.

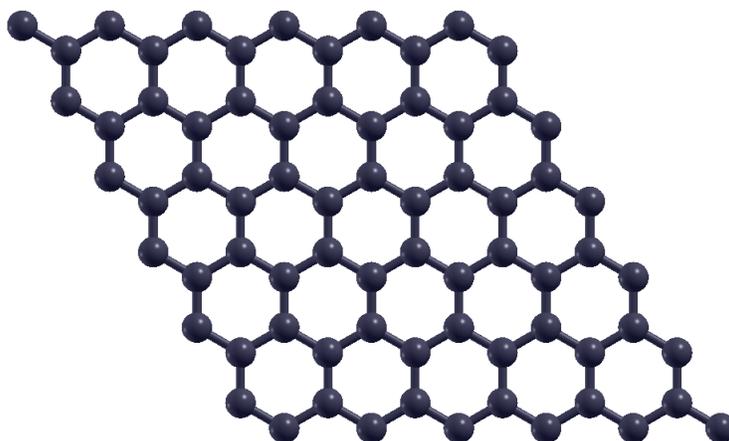


Figura 5.2: Estructura optimizada del grafeno (C_{72}) visualizada con el software XCrySDen [3] vista en el plano XY.

Nuevamente, la energía mínima obtenida para el sistema mediante el uso del pseu-

de potencial de norma conservada de tipo Martins-Troullier fue menor que la otra:

$$E_{HGH}^{C_{72}} = -11162.2442192eV \quad (5.3)$$

$$E_{MT}^{C_{72}} = -11177.8618922eV. \quad (5.4)$$

Por otro lado, no importando qué pseudopotencial se ocupara, el largo de los enlaces entre carbono y carbono resultó de 1.4200 Å, resultado que demuestra una absoluta concordancia con la teoría [13].

5.2.2. Lámina de grafeno con dos vacancias (C_{70})

Gracias a las dos optimizaciones geométricas pasadas, se optó por continuar el resto de los cálculos usando únicamente potenciales del tipo Martins-Troullier [29]. La aproximación al funcional de correlación e intercambio y el umbral de convergencia vuelven a ser los mismos. La energía de corte vuelve a ser fijada en aproximadamente 1000 eV, mientras que el número de puntos especiales K del esquema de Monkhorst-Pack se alza a los 31 por haberse reducido el número de simetrías al despojar al grafeno de dos átomos de carbono (figura 5.3). Con estas vacancias, se espera obtener una energía total mayor para la supercelda, pues la estabilidad del grafeno se vería comprometida. Y así fue:

$$E_{MT}^{C_{70}} = -10859.4544780eV. \quad (5.5)$$

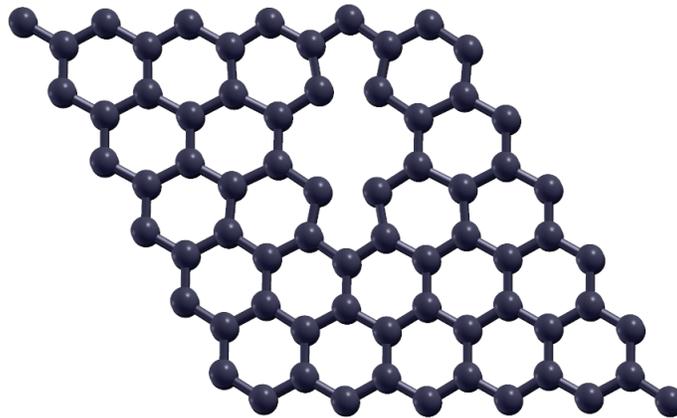


Figura 5.3: Estructura optimizada de grafeno con dos vacancias (C_{70}) visualizado con el software XCrySDen [3]

Comparando las figuras 5.2 y 5.3, se observa cómo los átomos de carbono aledaños a las vacancias estrechan distancias y se acercan a las posiciones que deberían tener los átomos que fueron retirados. A pesar de este acercamiento, los pentágonos no terminan de cerrarse y la distancia de «la base» adquiere un valor de 1.8003 Å; aunque, en general, las distancias en toda la red se ven afectadas, algunas volviéndose mayores que 1.4200 Å y otras, menores.

5.2.3. Lámina de grafeno (C_{98})

También se trabajará con una lámina ligeramente más grande (C_{98}) para garantizar la inexistencia de interacciones entre una y otra molécula de índigo durante la simulación con ambos subsistemas. Otra vez se buscó una optimización geométrica con potenciales de tipo Martins-Troullier [29], aproximaciones BTE para el funcional de intercambio y correlación, energía de corte de 1000 eV, un umbral de convergencia de aproximadamente 1×10^{-7} eV y 28 puntos especiales K del esquema de Monkhorst-Pack [34].

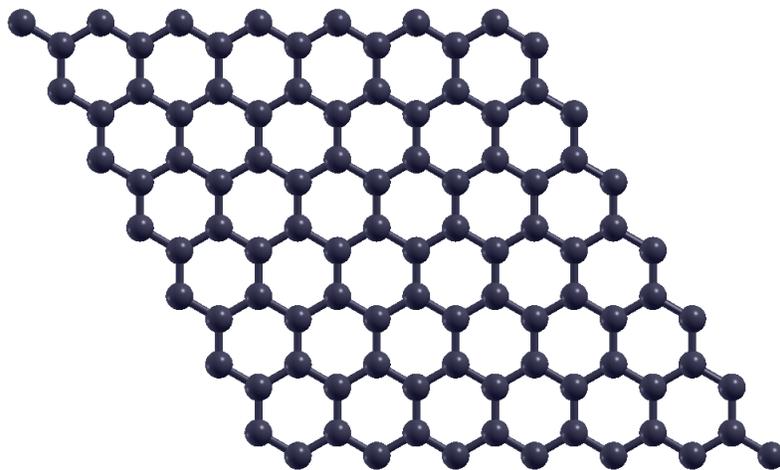


Figura 5.4: Estructura optimizada de grafeno prístino (C_{98}) visualizado con el software XCrySDen.

La energía del sistema es

$$E_{MTC_{98}} = -15182.3731455eV. \quad (5.6)$$

Como se esperaba, la energía en 5.6 es menor a la de la expresión 5.3. La estructura más grande puede observarse en la figura 5.4.

5.2.4. Lámina de grafeno con seis vacancias (C_{92})

En esta ocasión se le quitó un anillo entero a la red (C_{92}). La optimización geométrica se realizó, nuevamente, con potenciales de tipo MT, aproximaciones PBE para el funcional de correlación e intercambio, una energía de corte de aproximadamente 1000 eV, un umbral de convergencia de aproximadamente 1×10^{-7} eV y 31 puntos especiales K del esquema de Monkhorst-Pack [34].

La energía final del sistema es

$$E_{MT}^{C_{92}} = -14264.3782555eV. \quad (5.7)$$

Además, en vez de que los átomos más cercanos al vacío sean atraídos hacia las vacancias, como en el caso del grafeno con dos vacancias, éstos son atraídos por sus

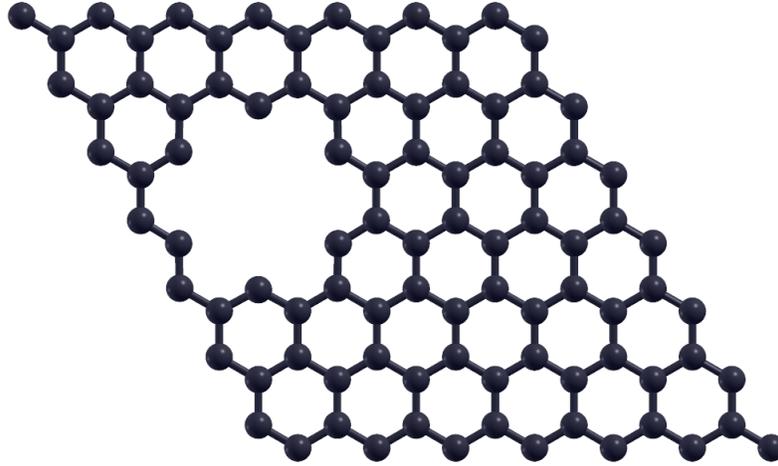


Figura 5.5: Estructura optimizada de grafeno con seis vacantes (C_{92}) visualizado con el software XCrySDen.

vecinos más cercanos, reduciendo así el largo de los enlaces a 1.3898 Å; de igual manera, las distancias entre todos los átomos de la red se ven afectadas ligeramente de una u otra manera.

5.2.5. Lámina de grafeno con una vacancia (C_{97})

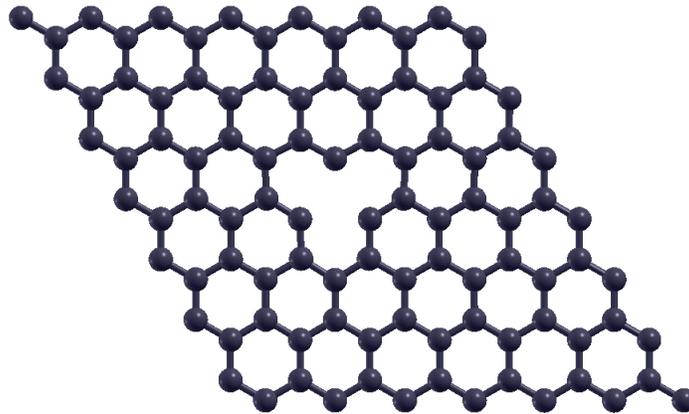


Figura 5.6: Estructura optimizada de grafeno con una vacancia (C_{97}) visualizado con el software XCrySDen.

El último sistema de grafeno que se contemplará en este trabajo es uno en el que se le genera una sola vacancia. Al igual que con el resto de las optimizaciones, se llevará a cabo con potenciales de tipo MT, aproximaciones PBE para el funcional de correlación e intercambio, una energía de corte de aproximadamente 1000 eV y un

umbral de convergencia de aproximadamente 1×10^{-7} eV; además, el software generó de forma automática 31 puntos especiales K del esquema de Monkhorst-Pack [34]. Por otro lado, la energía del sistema es

$$E_{MT}^{C_{97}} = -15019.4880591 eV. \quad (5.8)$$

La estructura optimizada puede verse en la figura 5.6. En esta ocasión, los enlaces de los átomos más cercanos a la vacancia se encogieron hasta un valor aproximado de 1.3909 Å, ya que no hay carbono que los atraiga hacia esa posición.

5.3. Interacción grafeno - índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)

En esta sección se planea estudiar la interacción del índigo con una superficie de grafeno en cinco condiciones distintas:

- La molécula de índigo interactuando con la superficie de grafeno (C_{72}) de forma que los planos que contienen al índigo y al grafeno sean paralelos entre sí.
- La molécula de índigo interactuando con la superficie de grafeno (C_{72}) de forma que el eje mayor de la molécula de índigo sea ortogonal al plano del grafeno; la red de grafeno tendrá dos vacancias (en realidad C_{70}).
- La molécula de índigo minimizando la distancia entre uno de sus oxígenos y un carbono de la supercelda grande de grafeno (C_{98}).
- Nuevamente, la molécula de índigo interactuando con la superficie de grafeno de forma que los planos sean paralelos, pero con la supercelda más grande (C_{98}) y seis vacancias en la red (volviéndolo C_{92}).
- Una vez más, la molécula de índigo minimizando la distancia entre uno de sus oxígenos y una sola vacancia en la red de la supercelda grande (es decir, C_{97}).

5.3.1. Estudio de interacción de la molécula de índigo con la superficie de grafeno de forma paralela

Se estudia a los sistemas partiendo de una distancia interplanar de 2.5 Å; la configuración inicial del sistema se puede apreciar en la columna izquierda de la figura 5.7, mientras que la configuración final se presenta en la columna derecha de la misma imagen. Se está tomando en cuenta la aproximación GGA para el funcional de correlación e intercambio.

Para evitar la existencia de interacciones entre una y otra molécula de índigo debido a las condiciones de periodicidad del software, se optó por orientar la molécula de índigo a lo largo del eje mayor de la cara romboédrica de la supercelda tomada en consideración (figura 5.7). Con esa orientación, la distancia mínima entre átomos de dos distintas moléculas de índigo (al considerar periodicidad de la supercelda) se da

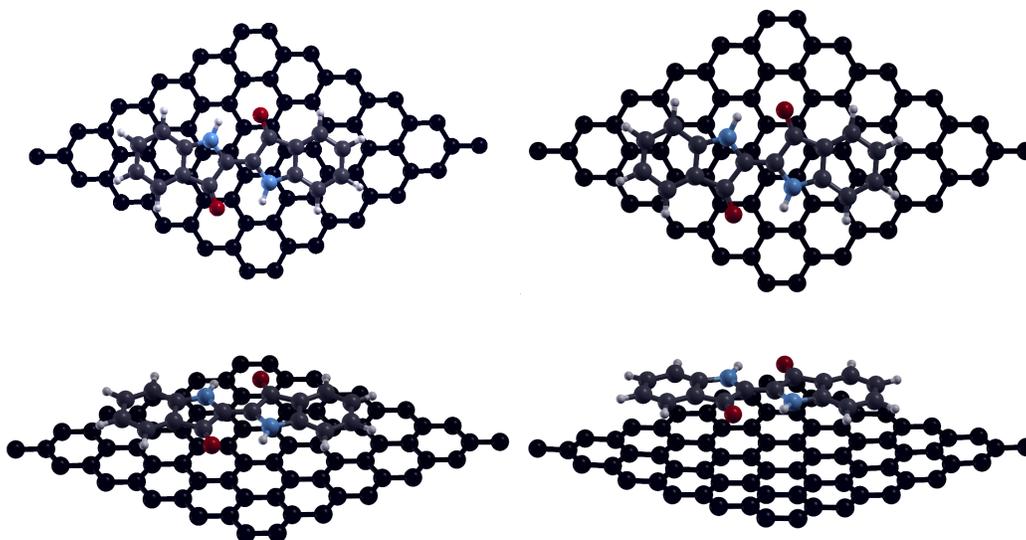


Figura 5.7: Posiciones iniciales (izquierda) y finales (derecha) de la superficie de grafeno y la molécula de índigo vista en el plano XY (arriba) y a 60° desde el eje Z (abajo). Visualización mediante el software XCrySDen.

entre dos hidrógenos y tiene un valor de 4.1946 \AA , que es aproximadamente 2.8 veces mayor que el enlace más largo de la molécula.

Por otro lado, en la figura 5.8, se muestra la evolución de la energía conforme los cálculos van aproximando la estructura óptima del sistema. Así mismo, se muestran imágenes del sistema desde una vista paralela al plano que contiene el eje mayor de la molécula de índigo y al eje Z del sistema coordinado: uno, al comienzo del cálculo (a la izquierda) y otro, al final (a la derecha). Se puede apreciar que la lámina de grafeno se deforma de modo que la molécula de índigo se encuentra del lado de una superficie cóncava; lo mismo ocurre con el índigo, se deforma de manera que el centro de la molécula se encuentra lo más lejos de la superficie de grafeno; ambos aspectos también son apreciables en la parte derecha inferior de la figura 5.7. Así pues, se nota una clara repulsión entre ambos sistemas. Es más, considerando los valores de energía mínima obtenidos con los pseudopotenciales de Martins-Troullier para la molécula de índigo (5.1) y la superficie de grafeno (5.3), se encuentra esta diferencia energética entre el sistema compuesto y los sistemas por separado:

$$\Delta E_{C_{72}} = E_f - E_{MT}^I - E_{MT}^{C_{72}} = 21.2888990 eV. \quad (5.9)$$

Al ser $\Delta E_{C_{72}}$ positivo, se entiende que la molécula de índigo no es atraída por la superficie de grafeno, sino que, incluso, es repelida por ésta. No hay ni adsorción ni absorción.

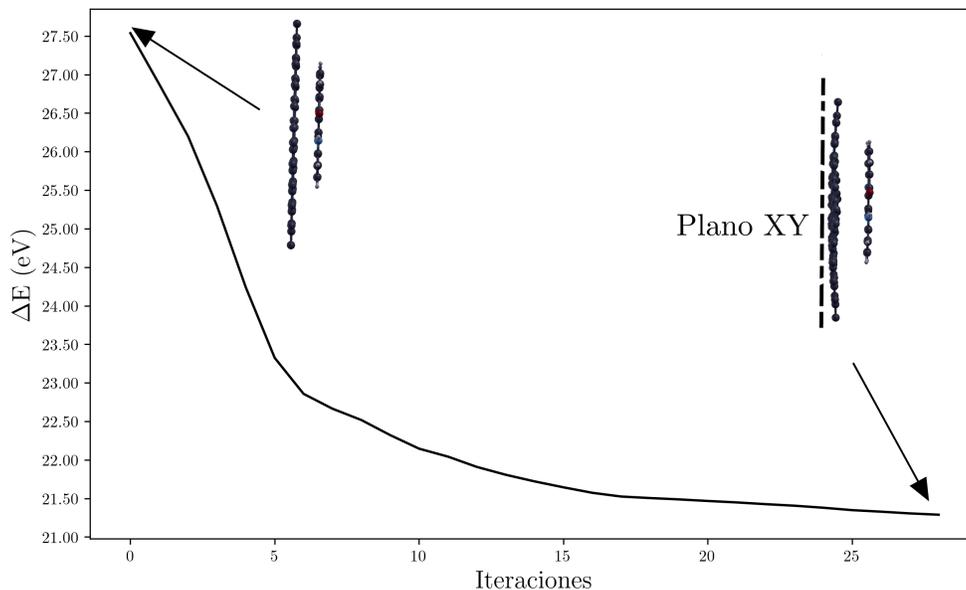


Figura 5.8: Evolución de la energía del sistema contra el número de iteraciones. Gráfica generada mediante un código de python.

5.3.2. Estudio de interacción de la molécula de índigo con la superficie de grafeno con dos vacancias de forma ortogonal

En esta ocasión se comienza con una distancia mínima entre los sistemas de aproximadamente 4 \AA , se trata de la separación entre un hidrógeno del índigo y un carbono de la red. Al igual que en los análisis anterior, se toma en cuenta una aproximación GGA para el funcional de intercambio y correlación.

Para esta disposición del sistema, no hay manera en que se presente interacción debida a la periodicidad del algoritmo entre dos distintas moléculas de índigo. Sin embargo, en consideración a lo ocurrido en los estudios anteriores, se ha decidido despojar de únicamente dos átomos de carbono a la red de grafeno (figura 5.9) y colocar la molécula de índigo de forma que dos de los carbonos del índigo se encuentren justo sobre las vacancias de la superficie; esto permitirá una interacción de los átomos de hidrógeno de la molécula de índigo con los átomos más cercanos de la red de grafeno y, al mismo tiempo, reducirá la repulsión que pudiera haber entre los carbonos de ambas estructuras. Se esperaría que a esa distancia ocurra alguna aproximación.

La molécula de índigo sufre una repulsión que la aleja del plano donde originalmente estaba la lámina de grafeno y también la red se deforma de manera que todos sus átomos se alejan en sentido contrario (fig. 5.10). Sin embargo, la distancia mínima entre átomos de ambas moléculas se ve reducida a 2.9979 \AA al cerrarse los átomos de la superficie en el espacio de las vacancias.

Se encuentra que la molécula de índigo es fisisorbida con una energía de adsorción de $E_{ads} = -19.8740 \text{ meV}$. Justo como se esperaba, la repulsión entre átomos de carbono se ve mermada al generar las vacancias y, a pesar de que las moléculas sí se

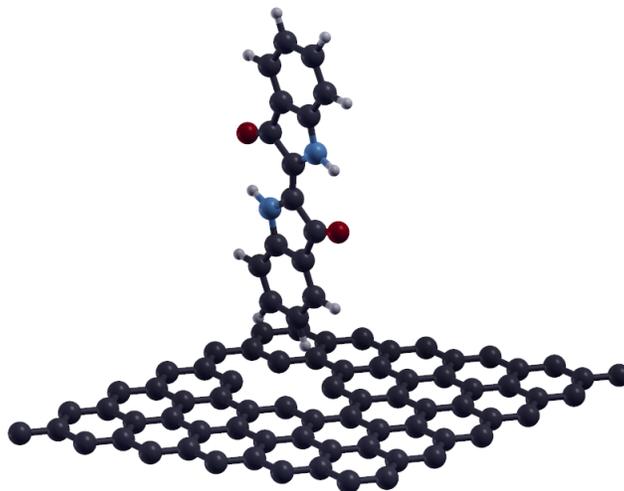


Figura 5.9: Posiciones iniciales de la superficie de grafeno y la molécula de índigo (vertical) desde una vista diagonal de forma que se pueda apreciar las dos vacancias en la red de grafeno. Visualización con el software XCrySDen [3].

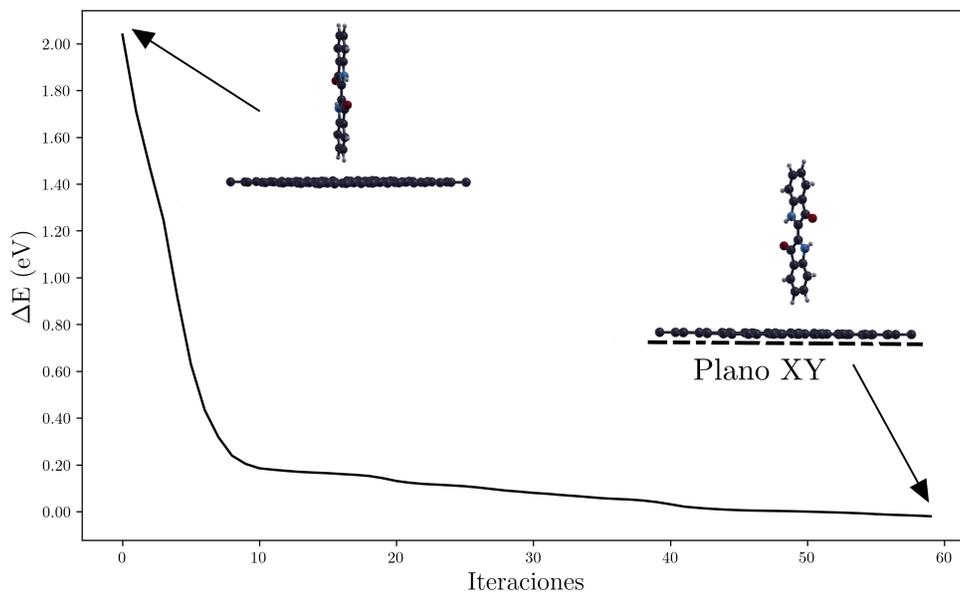


Figura 5.10: Evolución de la energía del sistema contra el número de iteraciones. Gráfica generada mediante un código de python.

alejan una de la otra, la atracción entre los átomos de la superficie y los hidrógenos del índigo resultó dominante.

5.3.3. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con distancia mínima entre un oxígeno del índigo y un carbono de la red.

Se estudia un sistema formado por los subsistemas índigo y grafeno (C_{98}). Para acelerar ligeramente los cálculos, se comenzó con una energía mínima entre los dos sistemas de aproximadamente 1.6 \AA ; esta distancia se mantendría entre uno de los oxígenos del índigo y uno de los carbonos de la red de grafeno. Se procuró que el eje mayor de la molécula del índigo fuera paralelo a la superficie de grafeno y, además, que los planos de ambos subsistemas fueran ortogonales entre sí; de esta manera, además de acercar el elemento más electronegativo del índigo a la red, se aleja a los átomos de carbono del índigo de la estructura y se acerca también a los átomos de hidrógeno a la red. El funcional de correlación e intercambio se aproximó mediante GGA. El sistema tiene un total de 128 átomos.

En busca de maximizar las simetrías del sistema, se optó por volver a orientar la molécula de índigo de manera que el eje mayor se orientara con la diagonal mayor de la celda. Además de reducir la cantidad de puntos especiales k durante el cálculo, esta orientación nos permite una distancia mínima entre moléculas de índigo de aproximadamente 17.3177 \AA , que es muchas veces más grande que la distancia necesaria para observar interacciones entre sus átomos.

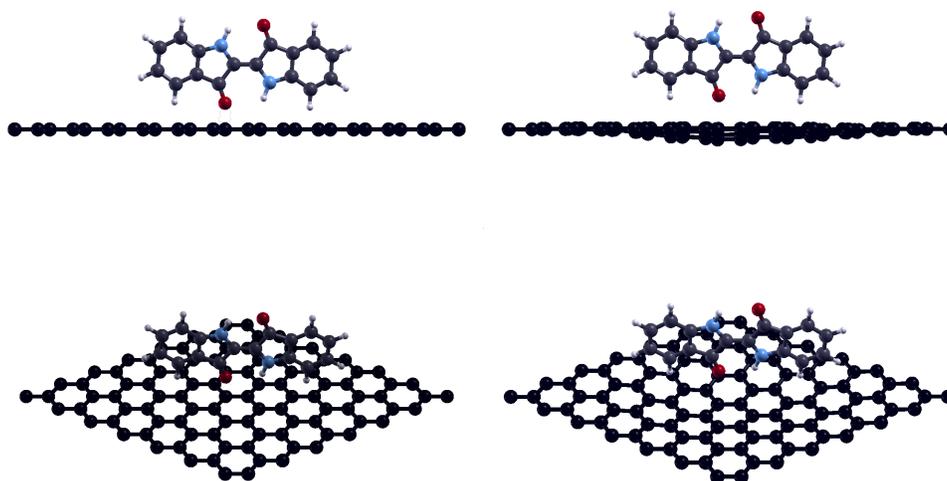


Figura 5.11: Posiciones iniciales (izquierda) y finales (derecha) de la superficie de grafeno y la molécula de índigo vistas desde un costado (arriba) y a 60° desde el eje Z (abajo). Visualización mediante el software XCrySDen [3]

Es posible observar en la figura 5.11 que la molécula de índigo es repelida por la superficie de grafeno justo como en los dos casos anteriores. Al igual que para la segunda configuración, la molécula de índigo no se ve comprometida en su geometría, mientras que la lámina de grafeno sí se curva en el sentido contrario.

Se dejó correr el cálculo hasta la décimo quinta iteración (figura 5.12) pues la diferencia de energía entre el sistema y los subsistemas (5.1 y 5.6) no se encontraba

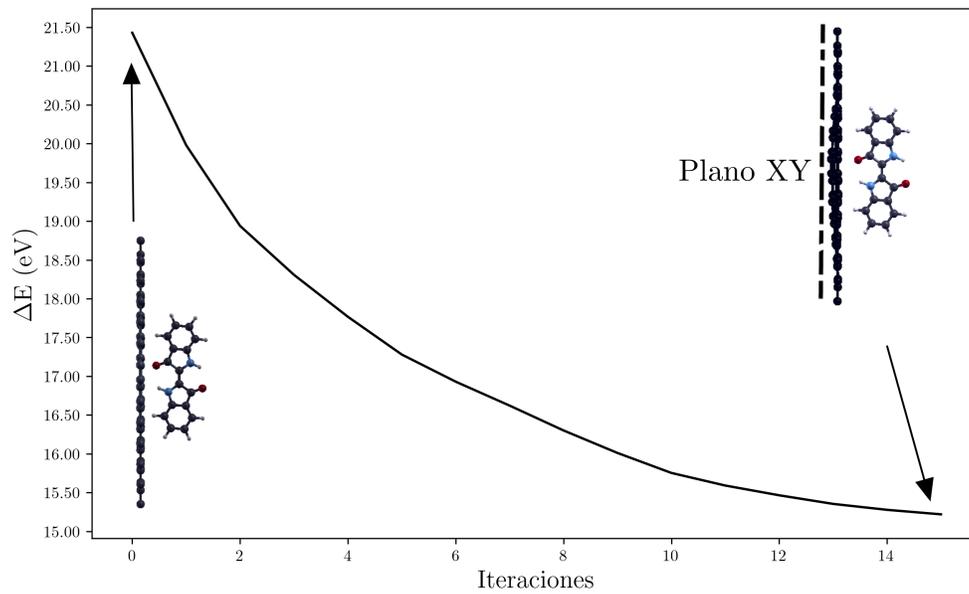


Figura 5.12: Evolución de la energía del sistema contra el número de iteraciones. Gráfica generada con un código de python.

cerca de ser negativa aun cuando los cálculos comenzaban a converger con un umbral de 1×10^{-3} eV:

$$\Delta E_{C_{98}_H} > 15.218 eV, \quad (5.10)$$

donde $\Delta E_{C_{98}_H}$ es la diferencia de energías entre el sistema completo y los dos subsistemas (5.1 y 5.6). Para ese momento, la distancia mínima entre los dos subsistemas seguía siendo la de los átomos de oxígeno y carbono elegidos para servir de puente, se trataba de 2.6874 Å.

Acercar el oxígeno de la molécula de índigo, el átomo con mayor electronegatividad, a la red de grafeno completa no parece ser una buena aproximación al problema.

5.3.4. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con seis vacancias de forma paralela.

La distancia entre los planos de la superficie de grafeno y la molécula de índigo en esta ocasión es de 3 Å. De igual forma que en los casos anteriores, se procura una aproximación al funcional de intercambio y correlación mediante el método GGA.

Para tener certeza de que no existe interacción alguna entre moléculas de índigo contiguas, se trabajará en una supercelda correspondiente a una hojuela de grafeno de 98 átomos, además de que la dirección del eje mayor de la molécula de índigo se orientará en dirección del eje x de la celda. Con esto dicho, la distancia mínima entre átomos de dos distintas moléculas de índigo corresponde a 4.82 Å que equivale aproximadamente a 3.2 veces la distancia del enlace más largo dentro de la molécula del tinte. Además, se le han procurado seis vacancias a la red de grafeno, mismas

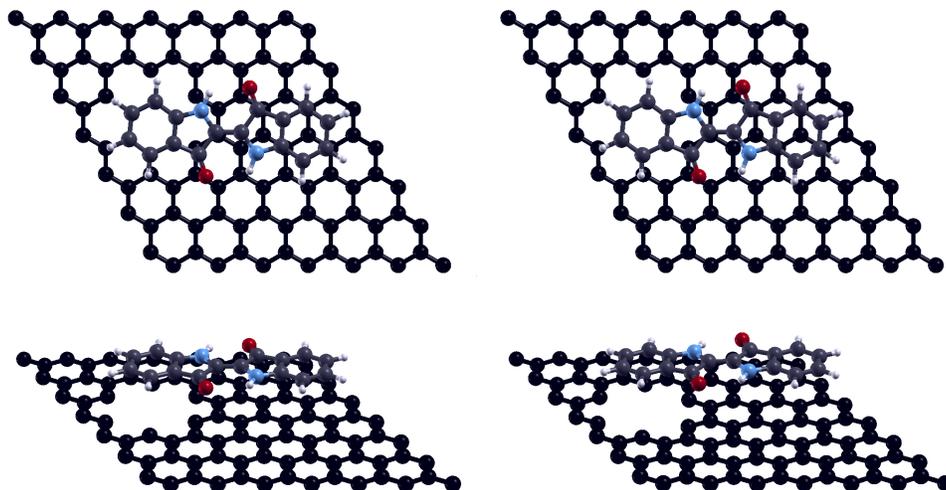


Figura 5.13: Posiciones iniciales (izquierda) y finales (derecha) de la superficie de grafeno y la molécula de índigo vistas sobre el plano XY (arriba) y a 60° desde el eje Z (abajo). Visualización con el software XCrySDen [3].

que pueden notarse en la figura 5.13 justo debajo del anillo hexagonal izquierdo del índigo. Lo que se espera es que el anillo hexagonal se abra paso dentro de la red para ocupar esos espacios vacíos y finalmente la superficie retenga al índigo. El sistema tiene un total de 122 átomos.

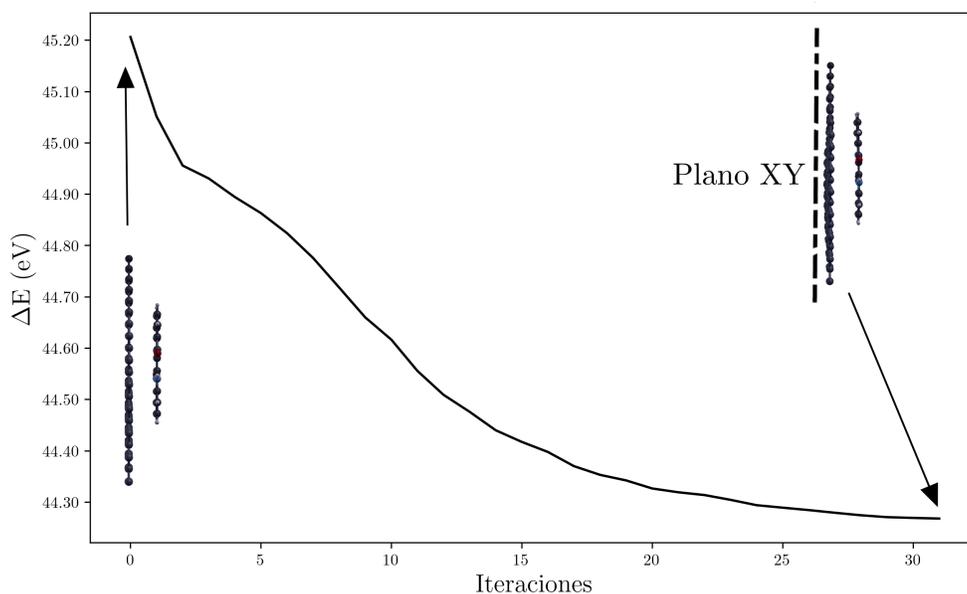


Figura 5.14: Evolución de la energía del sistema contra el número de iteraciones. Gráfica generada con un código de python.

Siguiendo el mismo procedimiento que se usó en la expresión 5.9, pero usando los valores reportados en las expresiones 5.5 y 5.3, se obtiene una diferencia en las

energías de $\Delta E_{C_{92}} = 44.2676956$ eV. El resultado es, nuevamente, un rechazo de parte de ambas moléculas y una deformación de las mismas. Si bien es verdad que las curvaturas adquiridas no son tan pronunciadas (figura 5.14), eso podría deberse a que estaban más lejos desde un principio. También la zona de las vacancias ejerce una repulsión menor que el resto de la superficie (figura 5.13, esquina inferior derecha), haciendo que la molécula del índigo adquiera una curvatura no tan uniforme y que quede ligeramente inclinada; sin embargo, las vacancias dentro del grafeno no buscan ser suplidas por el anillo hexagonal del índigo, sino que los átomos circundantes de la red se acercan los unos a los otros, abriendo parcialmente el agujero.

5.3.5. Estudio de interacción de la molécula de índigo sobre una superficie de grafeno con distancia mínima entre un oxígeno del índigo y una vacancia de la red

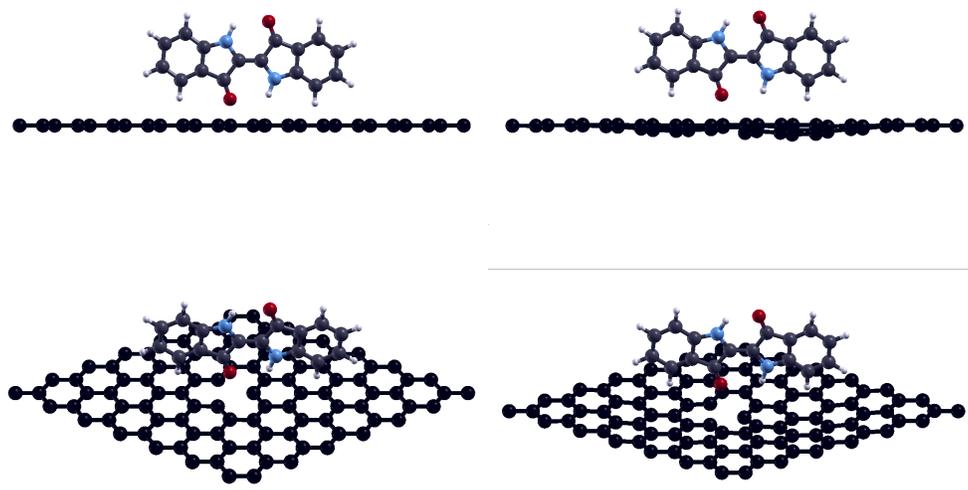


Figura 5.15: Posiciones iniciales (izquierda) y finales (derecha) de la superficie de grafeno y la molécula de índigo vistas desde un costado (arriba) y a 60° desde el eje Z (abajo). Visualización mediante el software XCrySDen [3].

Se estudió un sistema muy similar al de la subsección 5.3.3, la única diferencia notable es la ausencia del carbono cercano al oxígeno de la molécula. La distancia mínima entre aquel oxígeno y el plano de la red de grafeno se estableció a 1.6 \AA aproximadamente por las mismas razones. El sistema cuenta con 127 átomos y se utilizó la aproximación GGA para el funcional de intercambio y correlación. Se esperaba que la falta de aquel carbono generara una disminución de la densidad electrónica de la zona que terminara por atraer los electrones del átomo de oxígeno.

Las posiciones iniciales y finales del sistema se muestran en la figura 5.15. Se puede apreciar curvatura en la superficie de grafeno de la parte inferior derecha, que corresponde a la posición final visualizada desde 60° con respecto al eje Z. Por otro lado, en la imagen de la esquina superior derecha, se puede notar que, aunque la

molécula es repelida de forma homogénea, la superficie de grafeno se deforma con mayor intensidad en la zona en que no existe vacancia, lo cual es una diferencia notable respecto al resultado de la figura 5.11.

Estos cálculos fueron detenidos en la décimo segunda iteración (figura 5.16) por la misma razón: los cálculos no parecen tener la capacidad de convergencia debido a que se encontraban ya en un umbral de 1×10^{-2} eV y la diferencia entre las energías del sistema y los dos subsistemas seguía siendo lejana a ser negativa; de hecho,

$$\Delta E_{C_{97}_H} > 15eV, \quad (5.11)$$

donde $\Delta E_{C_{97}_H}$ es la diferencia entre las energías del sistema y de los dos subsistemas (5.1 y 5.8).

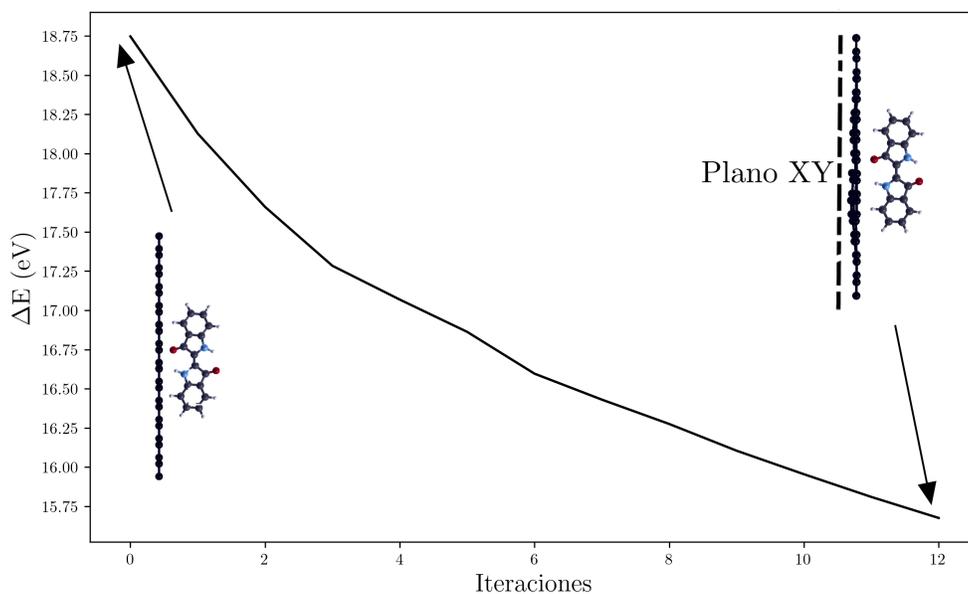


Figura 5.16: Evolución de la energía del sistema contra el número de iteraciones. Gráfica generada con un código de python.

Este último intento también muestra una repulsión entre ambas estructuras. Incluso el muy electronegativo oxígeno no busca suplir la deficiencia de electrones en la zona de la vacancia.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la viabilidad de la absorción o adsorción de la molécula de índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) en una superficie de grafeno, obteniendo resultados importantes acerca del modo en que interactúan uno con el otro.

Se calcularon con éxito, mediante una simulación, los parámetros estructurales de una molécula de índigo en solitario, llegando a la conclusión de que la única manera de encontrar una mejor aproximación a los datos experimentales es simulando la red cristalina y no una molécula aislada.

El medio mayoritario por el que el índigo enlaza con sus alrededores son los puentes de hidrógeno; los carbonos y oxígenos de la estructura no tienen un papel tan relevante.

La molécula de índigo en solitario es incapaz de acercarse al grafeno y la superficie de éste último se deforma en sentido contrario, causando, a su vez, una deformación en la molécula del tinte siempre que sus planos sean paralelos; cuando no, la molécula de índigo no se deformará. Sin embargo, al generar las vacancias pertinentes y colocando la molécula de índigo, de forma que se incrementara la interacción de los hidrógenos con la red de grafeno, reduciendo también la de los átomos de la estructura con estos últimos, se pudo lograr la fisorción de la molécula de índigo en el grafeno con una energía de adsorción de -19.8740 meV; se propone mejorar este valor recalculando la simulación con correcciones de fuerza tipo Van der Waals. Esta energía tan pequeña se debe a la lucha entre la repulsión entre carbonos y la atracción tipo puente de hidrógeno entre hidrógenos y carbonos. Aun así, la manera de lograr esta adsorción conlleva colocar la molécula de índigo de forma vertical sobre el grafeno, por lo que un aumento en la temperatura o pequeñas perturbaciones podrían ser suficientes para generar una torca que termine por superar esta energía de adsorción; sin mencionar que esa composición es estadísticamente poco probable para replicarse en laboratorio.

Así como se ha experimentado con las propiedades del grafeno tras apilar una capa con otra, apilar una capa de índigo en su forma cristalina sobre una capa de grafeno podría alterar sus propiedades electrónicas, permitiendo el desarrollo de aplicaciones interesantes.

Con los puntos anteriores en mente, se propone, para investigaciones futuras, simular el dopaje de una red de grafeno con oxígenos ([36]) buscando, en vez de una interacción de los carbonos del índigo con la superficie de grafeno, un anclaje vía puentes de hidrógeno mediante la interacción oxígeno-hidrógeno.

A Quantum Espresso

Quantum ESPRESSO (QE) es un software que consiste de un paquete integrado de códigos para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), las ondas planas y los pseudopotenciales para representar interacciones ión-electrón. Es un software de uso libre distribuido bajo los términos de la Licencia Pública General de GNU (GPL) [30].

Esta distribución está escrita mayoritariamente en Fortran-95 y tiene algunas partes en C y Fortran-77. Logra la paralelización mediante las librerías estándar de MPI (*message-passing-interface*).

Las metas del proyecto no se estancan en proveer a los usuarios de una herramienta para el cálculo de estructura electrónica de alta eficiencia y amigable con su usuario, sino que se busca crear una comunidad de usuarios finales que cooperen entre sí y promover el espíritu de retroalimentación y constante participación que el mismo proyecto GNU de Linux ha logrado hasta la fecha [30]. Aunque por supuesto que no se espera que cualquiera meta sus manos en los códigos más centrales del paquete, sino que se vayan creando códigos de terceras partes que funcionen de manera simultánea y autónoma en pos de ir satisfaciendo necesidades puntuales y mejorando la experiencia de uso.

El proyecto, al implementar la sondas planas en sus algoritmos, se ve forzado a funcionar mediante condiciones periódicas de frontera, mismas que benefician el tratamiento de estructuras cristalinas infinitas y algunos otros sistemas en sus límites termodinámicos; además, también se plantea el uso del paquete sobre sistemas finitos mediante superceldas.

Por otra parte, los funcionales propuestos para aproximar el funcional de intercambio y correlación (LDA, GGA, etc.) son también tan variados como los mismos pseudopotenciales que existen para aproximar los electrones del carozo. Con ello se logra tener un amplio número de propuestas para distintas simulaciones.

Algunas de las simulaciones básicas que se tienen a disposición son [30]:

- Cálculos de los orbitales y energías de Kohn-Sham para sistemas periódicos y finitos; también de sus energías de estado base.
- Optimizaciones estructurales completas de coordenadas atómicas y parámetros de celda usando las fuerzas y estreses de Hellmann-Feynman.
- Cálculo del estado base de sistemas de espín polarizado o magnéticos, incluyendo acoplamientos espín-orbital y magnetismo no colineal.

- Dinámica molecular *ab initio* usando tanto el Lagrangiano de Car-Parrinello como las fuerzas de Hellmann-Feynman sobre la superficie de Born-Oppenheimer en una variedad de ensembles termodinámicos.
- Teoría de la Perturbación del Funcional de la Densidad (DFPT) para calcular segundas y terceras derivadas de la energía total con cualquier longitud de onda, accediendo así a dispersiones fonónicas, interacciones electrón-fonón y fonón-fonón, y respuestas estáticas como lo son los tensores dieléctricos.

A continuación se ofrece un ejemplo de un archivo de entrada empleado en el estudio de interacción entre índigo y grafeno de este trabajo. El nombre del archivo es **Indigo_trans_5.in**:

```

&CONTROL
calculation = 'relax' ,
outdir = './temp' ,
pseudo_dir = './Pseudopotenciales' ,
prefix = 'indigo_trans_relax_5' ,
wf_collect = .TRUE.,
tprnfor = .TRUE.,
nstep = 5000,
max_seconds = 863990,
/
&SYSTEM
ibrav = 0,
input_dft = 'pbe',
nat = 30,
ntyp = 4,
ecutwfc = 80.848,
occupations = 'smearing',
smearing = 'mp',
degauss = 0.006,
/
&ELECTRONS
diagonalization = 'david',
mixing_mode = 'plain',
conv_thr = 7.35D-9,
electron_maxstep = 5000,
/
&IONS
ion_dynamics = 'bfgs' ,
/
CELL_PARAMETERS angstrom
21.00000000 0.00000000 0.00000000

```

```
0.000000000 16.00000000 0.000000000
0.000000000 0.000000000 25.00000000
ATOMIC_SPECIES
N 14.00700 N.pbe-hgh.UPF
O 15.99000 O.pbe-hgh.UPF
C 12.00000 C.pbe-hgh.UPF
H 1.000800 H.pbe-hgh.UPF
ATOMIC_POSITIONS angstrom

O 12.155397090 10.334251231 12.500000000
O 9.807111272 5.583733102 12.500000000
N 12.514516604 6.827017643 12.500000000
N 9.556836551 9.099680097 12.500000000
C 11.703923655 7.946300859 12.500000000
C 13.941239335 8.631224663 12.500000000
C 13.857213074 7.214942211 12.500000000
C 10.333038530 7.957501611 12.500000000
C 12.570952653 9.159329804 12.500000000
C 8.073238507 7.344355746 12.500000000
C 9.428603914 6.769055868 12.500000000
C 8.204838352 8.756841897 12.500000000
C 15.182928967 9.272783784 12.500000000
C 15.011018863 6.426372714 12.500000000
C 6.807934175 6.750747996 12.500000000
C 7.083657127 9.590127673 12.500000000
C 16.340059528 8.492836322 12.500000000
C 16.244845271 7.087903355 12.500000000
C 5.680785988 7.575062901 12.500000000
C 5.826146700 8.975940502 12.500000000
H 12.135390451 5.877404452 12.500000000
H 15.227305510 10.363586571 12.500000000
H 14.959210183 5.336402921 12.500000000
H 6.721025348 5.662577593 12.500000000
H 7.181125639 10.677080199 12.500000000
H 17.321846905 8.968293657 12.500000000
H 17.161521388 6.494376472 12.500000000
H 4.681659781 7.137604100 12.500000000
H 4.932533299 9.603715104 12.500000000
H 9.979295340 10.032848952 12.500000000

K_POINTS automatic
10 10 2 0 0 0
```


Bibliografía

- [1] S. L. Meijer L., Guyard N. and E. G., *Indirubin, the red shade of indigo*. 2006.
- [2] G. Chiari *et al.*, *Azul maya: una maravillosa nanotecnología precolombina*. INAH, 2008. Boletín de monumentos históricos, tercera época.
- [3] A. Kokalj, “Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities,” *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 17, no. 3, pp. 176–179, 1999.
- [4] B. Kristiawan *et al.*, “Absorbance and electrochemical properties of natural indigo dye,” *AIP Publishing*, 2018.
- [5] P. Süsse, M. Steins, and V. Kupcik, “Indigo: Crystal structure refinement based on synchrotron data,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 184, no. 1-4, pp. 269–274, 1988.
- [6] H. O. Pearson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications*. Noyes publications, 19993.
- [7] F. A. Carey and R. M. Giuliano, *Química orgánica*. McGraw-Hill, 9 ed., 2014.
- [8] L. Pauling, “The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 1367–1400, 1931.
- [9] Jfmelero, “Ae2h.svg.” <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/49/AE2h.svg/640px-AE2h.svg.png>, 2011. [Online; consultado el día 13 de septiembre de 2022.].
- [10] Jfmelero, “Ae3h.svg.” <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/15/AE3h.svg/640px-AE3h.svg.png>, 2011. [Online; consultado el día 13 de septiembre de 2022.].
- [11] Jfmelero, “Ae4h.svg.” <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a5/AE4h.svg/640px-AE4h.svg.png>, 2011. [Online; consultado el día 13 de septiembre de 2022.].
- [12] T. D. Burchell *et al.*, *Carbon materials for advanced technology*. Pergamon, 1999.

- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109–162, 2009.
- [14] A. Groß, *Theoretical Surface Science: A Microscopic perspective*. Springer, 2009.
- [15] B. Zwiebach, “Chapter 6: Adiabatic approximation.” https://ocw.mit.edu/courses/physics/8-06-quantum-physics-iii-spring-2018/lecture-notes/MIT8_06S18ch6.pdf, 2017. [Online; consultado el 14 de marzo del 2020.].
- [16] R. G. Parr and W. Yang, *The international series of monographs on chemistry: Density-functional theory of atoms and molecules*. 16, Oxford University Press, 1989.
- [17] K. Huang, *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, 2 ed., 1987.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc., 7 ed., 1996.
- [19] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*. Clarendon Press, Oxford Science Publications, 1993. Reimpresión de 2004.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, pp. B 864 – B 871, 1964.
- [21] R. M. Martin, *Electronic structure: Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2010.
- [22] M. A. Canales, *Estudio de adsorción de contaminantes en el sistema semifulereno C₃₀-Ti*. Instituto de Física, UNAM, 5 2015. Tesis de Maestría.
- [23] L. A. Girifalco and M. Hodak, “Van der waals binding energies in graphitic structures,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 125404, 2002.
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [25] J. P. Perdew, J. Chevary, C. Fiolhais, *et al.*, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1993.
- [26] W. Quester, “Sketch_pseudopotentials.png.” https://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential#/media/File:Sketch_Pseudopotentials.png, 2006. [Online; consultado el día 2 de febrero de 2022.].
- [27] C. Hartwingsen, G. S., and H. J., “Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn,” *Physical review B*, vol. 58, pp. 3641–3662, 1998.

- [28] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, “Separable dual-space gaussian pseudopotentials,” *Physical review B*, vol. 54, pp. 1703–1710, 1996.
- [29] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, pp. 1993–2006, 1991.
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. F. Stefano de Gironcoli, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 2009.
- [31] S. H. Kordkheili and H. Moshrefzadeh-Sani, “Mechanical properties of double-layered graphene sheets,” *Computational Materials Science*, vol. 69, pp. 335–343, 2013.
- [32] D. G. Dresselhaus, M. S. and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, 1996.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [34] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [35] Z. Ju, J. Sun, and Y. Liu, “Molecular structures and spectral properties of natural indigo and indirubin: Experimental and dft studies,” *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 24, 2019.
- [36] X. Zhu, K. Liu, Z. Lu, Y. Xu, S. Qi, and G. Zhang, “Effect of oxygen atoms on graphene: Adsorption and doping,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 117, p. 113827, 2020.
- [37] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [38] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology*.
- [39] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 90 ed., 2010. [Internet Version 2010].
- [40] C. Fiolhais *et al.*, *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [41] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Pearson Advanced Chemistry, Pearson, 7 ed., 2014.

- [42] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 5 ed., 2011.
- [43] C. Kittel, *Thermal Physics*. W. H. Freeman and Company, 2000. Vigésimo primera impresión.
- [44] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*. Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1966. Reimpresión de 1984.
- [45] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Saunders College Publishing, 1976.
- [46] G. Chiari, R. Giustetto, and G. Ricchiardi, “Crystal structure refinements of palygorskite and maya blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction,” *European Journal of Mineralogy - EUROPEAN J MINERAL*, vol. 15, pp. 21–33, 02 2003.
- [47] P. Babington, *The title of the work*, vol. 4 of 10. The address: The name of the publisher, 3 ed., 7 1993. An optional note.
- [48] R. Christie, “Indirubin: the relationship between chemical structure and physical properties, with particular reference to colour,” Apr. 2006. International Multidisciplinary conference ; Conference date: 01-04-2006.
- [49] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, oct 2017.