



Instituto de Física

Universidad Nacional Autónoma de México

**INTERACCIÓN DE COBRE, FÓSFORO Y
OZONO CON LA SECCIÓN DE FULERENO
C₆₀₋₂₀ EN UN SUSTRATO DE SILICIO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

P R E S E N T A

ALEJANDRO VALDERRAMA ZALDIVAR

DIRECTOR DE TESIS:

DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLÍS

MÉXICO, D. F.

2009



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.

ÍNDICE

Resumen	4
Agradecimientos	5
Lista de Figuras	6
1. – INTRODUCCIÓN	7
2.- SISTEMAS DE MUCHAS PARTÍCULAS	9
2.1 Aproximación Born-Oppenheimer	10
2.2 Teoría de la Funcional de Densidad	16
2.3 Teoría de Pseudopotenciales	20
2.4 Cómputo en Paralelo, Quantum-Espresso	22
3.- SECCIONES DE FULERENO C_{60-20}	24
3.1 Estructura C_{60-20}	24
3.2 Sustrato de Silicio	29
3.3 Sistema Compuesto $Si_{72}C_{60-20}$	34
4.- INTERACCIONES MOLECULARES	39
4.1 Sistemas Diatómicos	39
4.2 Adsorción de Cobre	41
4.3 Adsorción de Fósforo	43
4.4 Interacción con Ozono	44
5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES	46
6.- REFERENCIAS	52

Resumen

En este trabajo se estudia la adsorción de las moléculas de cobre (Cu_2), fósforo (P_2) y ozono (O_3) en la sección de fullereno (C_{60-20}) depositada en un sustrato de silicio cristalino (Si_{72}). Se utiliza la teoría de funcional de densidad (DFT por sus siglas en inglés: Density Functional Theory) aplicada con la aproximación de densidad local (LDA, Local Density Aproximation) y dinámica molecular (MD, Molecular Dynamic) por medio del código Quantum Espresso.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Fernando Magaña por la aportación de las ideas fundamentales de esta tesis y por sus amigable dirección e interesantes consejos. En especial al profesor Gregorio Ruiz Chavarría por sus contribuciones a este trabajo que fue posible gracias a su constructivas asesorías y su eficaz metodología de trabajo. Al candidato a doctor Eduardo Rangel por sus valiosas interpretaciones, profundas sugerencias y gran camaradería, al Dr. Rubén Santamaría por instruirme en el formalismo de la teoría de funcional de la densidad DFT; y a mi familia por su paciencia, cariño y apoyo continuo.

Doy las gracias a la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico, DGSCA UNAM, por permitirme realizar una gran parte de los cálculos de esta tesis en su sistema de supercómputo Kanbalam.

Lista de Figuras

[2.1.1]	Densidad electrónica de una molécula de benceno en el estado fundamental	14
[3.1.1]	Fulereo C_{60}	24
[3.1.2]	Sección de fulereo C_{60-20}	25
[3.1.3]	Deformación en una malla hexagonal de carbonos causado por la falta de un átomo en la estructura	25
[3.1.4]	Pentágono rodeado de hexágonos (carbonos)	25
[3.1.5]	Concavidad del fulereo C_{60-20}	25
[3.1.6]	Dinámica molecular del C_{60-20} a 77 K. Estado de mínima energía	27
[3.2.1]	Estructura del cristal de silicio	29
[3.2.2]	Contribuciones atómicas en la celda unitaria	29
[3.2.3]	Base de la celda primitiva del Si	30
[3.2.4]	Unidad traslacional	30
[3.2.5]	Celda unitaria 2FCC para el silicio	31
[3.2.6]	Reproducción 3x3x1 de la celda unitaria	31
[3.2.7]	Vista oblicua al plano del cristal de Si_{72}	31
[3.2.8]	Sustrato Si_{72} (3x3x1)	32
[3.2.11]	Vista lateral del sustrato Si_{72}	32
[3.2.12]	Sustrato de Si_{72} (3x3x1) relajado	32
[3.2.13]	Vista lateral del sustrato Si_{72} relajado	32
[3.3.1]	Sistema $Si_{72}C_{60-20}$	34
[3.3.2]	Sistema compuesto, vista lateral	34
[3.3.3]	Sistemas en contacto	35
[3.3.4]	Sistemas en contacto en la posición inicial	36
[3.3.5]	Paso 30 de la relajación	36
[3.3.6]	Paso 60 de la relajación	36
[3.3.7]	Paso 90 de la relajación	36
[3.3.8]	Paso 120 de la relajación	37
[3.3.9]	Paso 150 de la relajación	37
[3.3.10]	Paso 180 de la relajación	37
[4.2.1]	Colocación de Cu_2 en el sistema $Si_{72}C_{60-20}$	41
[4.2.2]	Adsorción de Cu_2	42
[4.3.1]	Colocación de P_2 en el sistema $Si_{72}C_{60-20}$	43
[4.3.2]	Adsorción de P_2	44
[4.4.1]	Molécula de Ozono	44
[4.4.2]	Colocación de O_3 en el sistema $Si_{72}C_{60-20}$	44
[4.4.3]	Adsorción de O_3	44
[5.1]	Relajación del C_{60-20}	46
[5.2]	Sustrato Si_{72} relajado	46
[5.3]	Sistema compuesto $Si_{72}C_{60-20}$ relajado	47
[5.4]	Estado inicial previo a la DM y el estado del sistema después de 180 ciclos	48
[5.5]	Sistema $Si_{72}C_{60-20}$ Cu_2 relajado	48
[5.6]	Sistema $Si_{72}C_{60-20}$ P_2 relajado	49
[5.7]	Sistema $Si_{72}C_{60-20}$ O_3 relajado	49

1.- INTRODUCCIÓN

El siglo XXI presenta grandes responsabilidades para la ciencia. Ya no se trata tan solo de explicar los fenómenos naturales o de encontrar una manera de transformar la naturaleza para el beneficio de la sociedad. Es necesario además, resolver una gran cantidad de problemas relacionados con la aplicación armónica¹ de la ciencia, la industria y la tecnología modernas mediante procesos que produzcan resultados benéficos al ambiente.

La nanofísica constituye una faceta de la ciencia muy prometedora ya que las propiedades de la materia cambian a escala nanométrica debido a los efectos de la estructura molecular (ej. área superficial) y de la mecánica cuántica. A nivel nanoscópico, la conductividad eléctrica, el transporte de calor, la elasticidad mecánica, la reactividad química, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. De modo que se pueden crear materiales nanoestructurados con nuevas características para su aplicación.

Richard Feynman, ganador del premio Nobel de Física en 1965, fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado *Abajo hay mucho espacio* (There's Plenty of Room at the Bottom).

La característica fundamental de la nanotecnología es que constituye un ensamblaje interdisciplinar de varios campos de las ciencias naturales permitiendo trabajar a nivel molecular soluciones más eficientes para resolver un enorme abanico de problemas que van desde los procesos químicos industriales no contaminantes y la producción de nano dispositivos electrónicos, hasta aplicaciones para el diagnóstico médico, la industria farmacéutica, la biotecnología o para combatir problemas ambientales.

Un material adsorbente selectivo, es un claro ejemplo del uso de la nanotecnología para resolver problemas de contaminantes contenidos en los combustibles o en el aire. Este tipo de materiales se han vuelto importantes ya que constituyen una refinamiento para la separación, almacenamiento, recuperación y catálisis de toda clase de sustancias.

Actualmente la industria moderna ha incorporado el uso de nanotecnologías para reemplazar muchos procesos químicos convencionales poco eficientes o dañinos para el medio ambiente. En industrias de sustancias químicas, petroquímicas y farmacéuticas, hay una gran necesidad de implementar procesos que estén exentos de contaminantes del aire y del agua. Procesos capaces de dar un mejor uso a las sustancias, en una o varias etapas.

En particular, la tecnología basada en el uso eficiente del ozono promete reducir la contaminación generada por este elemento cuando es liberado en la biósfera, lo cual resulta altamente tóxico para los seres vivos cuando es excedida su proporción natural.

¹ Los procesos armónicos son aquellos que se encuentran dentro de un ciclo natural eficiente y que no traen consigo ningún tipo de repercusiones negativas para los otros sistemas que pudieran encontrarse relacionados. Procesos no contaminantes, con menor o ninguna toxicidad, eficientes en cuanto al uso de energía y con un menor grado de subproductos residuales.

El tratamiento eficiente del ozono también tiene el potencial para un ahorro de costos en diferentes procesos, la conservación energética y la reducción de desechos.

En el presente trabajo presentamos un nuevo material nanoestructurado del que estudiamos sus propiedades de adsorción molecular usando como moléculas de prueba cobre, fósforo y ozono, las cuales hemos elegido por sus diferentes características y posibilidades de interés general. El material está basado en el depósito de una sección de fullereno en un sustrato de silicio que posee la característica de adsorber estas moléculas.

En el Capítulo 2 se presenta una breve revisión de los métodos de Born-Oppenheimer (BO), Funcional de Densidad Electrónica (DFT) y creación de Pseudo-Potenciales (PP) que hemos utilizado para la realización de relajaciones y dinámicas moleculares las cuales se llevaron a cabo en la modalidad de Aproximación de Densidad Local (LDA) de DFT.

Los cálculos computacionales fueron realizados mayormente en el sistema de supercómputo KanBalam DGSCA, UNAM con el código Quantum-Espresso 4.0.

En el Capítulo 3 se estudia el sistema molecular compuesto por la sección de fullereno (C_{60-20}) depositada en un sustrato de silicio cristalino (Si_{72}). Se determinan las coordenadas estructurales de las diferentes partes del sistema y se realizan las relajaciones y dinámicas moleculares correspondientes para comprobar la estabilidad del sistema en su totalidad y de sus diferentes partes tanto en el estado energético base como a las temperaturas de 77, 300 y 500 K.

En el Capítulo 4 se da por establecida la existencia teórica de nuestro sistema, al que le llamamos sistema compuesto, y se estudia su propiedad de adsorción de algunas moléculas simples, como es el caso de las moléculas de cobre (Cu_2), fósforo (P_2) y ozono (O_3).

Finalmente, en el Capítulo 5 presentamos los resultados obtenidos y una discusión con las conclusiones del estudio realizado.

El almacenamiento de ozono y otros elementos basado en la fisisorción presenta una eficacia energética potencialmente más elevada que el resto de las opciones de almacenamiento, de modo que consideramos que esta tesis bien puede contribuir, tanto por su método como por sus resultados, a ampliar el conocimiento en lo que respecta al almacenamiento de ozono, cobre y fósforo molecular dejando abierto el profundizar en el estudio de las características del material que aquí presentamos.

2.- SISTEMAS DE MUCHAS PARTÍCULAS

El problema de conocer los estados de configuración estable de un sistema de muchas partículas interactuantes no es trivial ya que en la mayoría de los casos es imposible hallar la solución exacta a la ecuación de Schrödinger del sistema. Sin embargo, si es posible encontrar una buena aproximación a los estados de configuración estable con mínima energía de este tipo de sistemas, lo que ha promovido el desarrollo de una buena cantidad de métodos físico-matemáticos y computacionales para llevar a cabo el estudio de estos sistemas moleculares.

En general, los métodos usados pueden ser divididos en dos grupos: aquellos que no utilizan ninguna cantidad empírica y los que si lo hacen. Los primeros son conocidos como métodos ab initio ó de primeros principios y los segundos son llamados empíricos o semi-empíricos.

Los métodos de primeros principios han resultado particularmente útiles para predecir las propiedades de nuevos materiales y nuevas estructuras moleculares; y los empíricos para hacer interpolaciones y extrapolaciones a partir de las propiedades conocidas de los materiales.

Tal ha sido la importancia del estudio de los sistemas de muchas partículas que se han desarrollado herramientas sofisticadas para su análisis y en la actualidad hasta estandarizado un conjunto de métodos, que desde luego presentan tantas variantes como casos generales de estudio podemos encontrar, pero que establecen de alguna manera una teoría fundamental para hacer nanofísica. Estos métodos, quedan basados mayormente en la teoría de funcional de la densidad electrónica (*Density Functional Theory*, DFT), la cual fue desarrollada en la Universidad de San Diego, California, por Walter Kohn*, Pierre Hohenberg y Lu Sham; ganadores del Premio Nobel de Química 1998.

El método DFT permite encontrar el estado de mínima energía de un sistema con n electrones en función únicamente, de su densidad electrónica espacial $\rho(\mathbf{r})$,

Comúnmente, en un sistema de muchos átomos, los electrones están representados por funciones de onda de una sola partícula ψ_i , las cuales deben satisfacer ecuaciones de valores propios para la energía electrónica ϵ_i , tipo Schrödinger:

$$\left(-\nabla^2 + V_N(\mathbf{r}) + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \mu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad [2.1]$$

En esta ecuación, el primer término representa la energía cinética (en Rydbergs)²; el segundo es el potencial eléctrico debido a los N Núcleos; el tercero es el potencial clásico de repulsión electrónica y el cuarto el llamado potencial de intercambio y correlación (que da cuenta del principio de exclusión de Pauli y los efectos de espín).

² Un Rydberg es el doble de la energía de Hartree (símbolo E_h) que es la unidad atómica de energía y es igual al valor absoluto de la energía potencial eléctrica del átomo de hidrógeno en su estado fundamental. $1 \text{ Ry} = E_h / 2 = 313.7546955 \text{ kcal/mol}$.

La forma exacta de este término de intercambio y correlación es desconocida por lo que se utiliza como aproximación local el potencial de intercambio y correlación de un gas de electrones homogéneo de densidad $\rho(\mathbf{r})$.

La mayoría de los métodos a primeros principios hacen uso de “pseudopotenciales” que se derivan de cálculos que toman en consideración la configuración atómica reemplazando los potenciales nucleares, así como también los electrónicos de caroso, que son inertes químicamente, por un potencial efectivo; de modo que solo los electrones de valencia se incluyen explícitamente en los cálculos. Las aproximaciones así realizadas calculan de manera iterativa las funciones de onda electrónicas, las fuerzas al interior del sistema molecular y mueven los átomos, representando así la evolución del sistema hasta llegar a un estado de equilibrio.

DFT permite predecir constantes de red, posiciones atómicas, propiedades elásticas y frecuencias de fonones con un error menor a un pequeño porcentaje [1]. No obstante, también tiene limitaciones ya que, en principio, no permite calcular las propiedades de los sistemas excitados, como las bandas de conducción de semiconductores y aislantes. Estas limitaciones se deben a que DFT es una aproximación variacional [2] para obtener la energía solo en el estado fundamental; es decir a temperatura de cero Kelvin (relajaciones).

Para obtener las energías de los estados excitados o con temperatura diferente de cero (dinámicas moleculares) de un sistema de muchas partículas, será necesario la aplicación de alguna teoría para muchos cuerpos que tome en consideración la interacción electrónica no local; lo que, en general, tendrá costos computacionales mucho mayores pero que hoy en día, por demás necesario, se ha integrado a la mayoría de los códigos de cálculo como un refinamiento a las funcionales de densidad a través del uso de pseudopotenciales que se aplican sobre los orbitales atómicos corregidos debidamente para dichos fines.

A continuación presentamos una breve revisión de los métodos Born-Oppenheimer (BO), Funcional de Densidad Electrónica (DFT) y de creación de Pseudo-Potenciales (PP) que hemos utilizado para realizar los cálculos a primeros principios para caracterizar la propiedad de adsorción de cobre (Cu_2), fósforo (P_2) y ozono (O_3) de un sistema molecular compuesto por una sección de fullereno (C_{60-20}) depositado en un sustrato de silicio cristalino (Si_{72}). Adicionalmente describimos las herramientas software y hardware con las que se llevaron a cabo los cálculos.

2.1 Aproximación Born-Oppenheimer

El método Born-Oppenheimer es una aproximación para resolver la ecuación de onda de un sistema de muchas partículas compuesto por núcleos y electrones. Primero, se calcula la función de onda electrónica suponiendo que los núcleos se encuentran fijos, y que los electrones se mueven mucho más rápido puesto que su masa es mucho menor³. Con las funciones de onda electrónicas así obtenidas se encuentran las funciones de onda para los núcleos y con ambas se construye la solución final al sistema en su totalidad.

³ 1,837 veces en el caso del hidrógeno H_1 ; 22,044 para el carbono C_6 ; 29,392 para el oxígeno O_8 ; 40,414 para el sodio Na_{11} ; 64,295 para el cloro Cl_{17} ; etc.

Es importante destacar que en este método no se toman en cuenta los términos de acoplamiento como son las interacciones espín-espín, espín-órbita y las magnéticas, por considerarlas suficientemente pequeñas en una primera aproximación, de modo que su rango de aplicación corresponde a casos en los que los términos de acoplamiento sean poco significativos.

Una molécula es un arreglo de núcleos y electrones que se mantiene estable manteniendo una configuración geométrica bien definida. Para resolver un sistema de esta naturaleza; es decir, para conocer la función de onda que da el comportamiento del conjunto de partículas interactuantes debe plantearse la ecuación de Schrödinger del sistema:

$$\mathbf{H}\Phi = i\hbar \frac{\partial\Phi}{\partial t} \quad [2.1.1]$$

Donde el operador hamiltoniano \mathbf{H} y la función de onda Φ son funciones de la posición y el tiempo. El número $i \in \mathbf{C}$ y $\hbar \equiv h/2\pi = 1.0545 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.

El hamiltoniano \mathbf{H} de una molécula incluye operadores que representan las siguientes energías:

1) Energía cinética de los núcleos: $\mathbf{T}_N = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2M_\alpha}$.

2) Energía cinética de los electrones: $\mathbf{T}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_e}$.

3) Potencial de repulsión coulombiana entre núcleos: $\sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$.

4) Potencial de atracción coulombiana entre núcleos y electrones: $-\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}$.

5) Potencial de repulsión coulombiana entre electrones: $\sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$.

6) Energía interacción entre el espín electrónico y el nuclear: $\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \lambda \mathbf{S}_\alpha \cdot \mathbf{s}_i$ [3].

7) Energía de interacción espín-órbita entre los electrones: $\sum_{i=1}^n \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \frac{1}{r_i^3}$ [3].

8) Otros efectos como los relativistas.

Para átomos livianos, las energías cinéticas y de interacción coulombiana, **1)** a **5)**, son por lo menos 10^5 veces más grandes que las de los otros términos mencionados en los puntos **6)** a **8)**. [4]

De modo que, un sistema molecular con N núcleos y n electrones, con posiciones espaciales $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^N = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ y $\{\mathbf{r}_i\}_{i=1}^n = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$; y momentos también vectoriales $\{\mathbf{P}_\alpha\}_{\alpha=1}^N = \{\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N\}$ y $\{\mathbf{p}_i\}_{i=1}^n = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n\}$, respectivamente; queda descrito en primera aproximación por un operador hamiltoniano \mathbf{H} no relativista en el que sólo aparecen los términos de energía cinética y de energía potencial coulombiana:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \quad [2.1.2]$$

La parte cinética es entonces:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} \quad [2.1.3]$$

Donde los subíndices N y n representarán a los términos nucleares y electrónicos respectivamente. Las masas de núcleos y electrones quedan representadas por M_α y m_e .

En el hamiltoniano de la ecuación [2.1.2], el término de energía potencial contará con las interacciones coulombianas entre las partículas que conforman al sistema:

$$\mathbf{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad [2.1.4]$$

Las cantidades $\{Z_\alpha\}_{\alpha=1}^N$ denotan el número atómico correspondiente a los núcleos.

El hamiltoniano así construido es universal porque permite describir el comportamiento de cualquier sistema de partículas sólido, líquido y gaseoso. Este hamiltoniano contiene toda la información del sistema ya que no solo especifica los tipos de interacción entre las partículas, sino también su cantidad, sus masas, cargas y posiciones.

Así que, dependiendo de los valores que asuman estas cantidades se podrá caracterizar un sistema con un hamiltoniano particular que lo distinga de los otros (por ejemplo, un hamiltoniano para una molécula de agua H_2O será diferente al que corresponde a la molécula de metano CH_4).

Los términos presentes en el hamiltoniano no dependen del tiempo. Por este motivo, es posible expresar la solución general de la ecuación [2.1.1] en términos de las funciones propias del correspondiente problema estacionario o independiente del tiempo [5].

Para estados estacionarios, la solución de [2.1.1] puede escribirse como:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})T(t) \quad [2.1.5]$$

De modo que para un hamiltoniano independiente del tiempo se tiene que:

$$T(t)\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{dT(t)}{dt} \quad [2.1.6]$$

Que por separación de variables puede escribirse como una ecuación que iguala dos funciones de diferentes variables, la posición \mathbf{r} y el tiempo t , por lo que ambas deben tener el mismo valor constante:

$$\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = i\hbar\frac{1}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = E \quad [2.1.7]$$

E es la llamada constante de separación. Así que:

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad [2.1.8]$$

Y

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -\frac{i}{\hbar}E dt \quad [2.1.9]$$

Que al integrar de ambos lados nos permite escribir:

$$\int \frac{dT(t)}{T(t)} = -\frac{i}{\hbar}E \int dt \quad \Rightarrow \quad \ln T(t) = -\frac{iEt}{\hbar} \quad [2.1.10]$$

$$\therefore T(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \quad [2.1.11]$$

De donde resulta que el valor esperado para el hamiltoniano, es decir la energía, puede escribirse en la forma:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \int \Phi^*(\mathbf{r}, t)\mathbf{H}\Phi(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = \int \psi^*(\mathbf{r})e^{iEt/\hbar}\mathbf{H}\psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}d\mathbf{r} \\ &= \int \psi^*(\mathbf{r})E\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E \end{aligned} \quad [2.1.12]$$

El problema que abordaremos parte de la ecuación de valores propios [2.1.8] de un sistema molecular estacionario. El operador hamiltoniano \mathbf{H} solo incluirá los términos de energía cinética y potencial coulombiano de la lista anterior. Estos generan los efectos traslacionales, electrónicos, vibracionales y rotacionales de la molécula.

Sin embargo, es complejo resolver el problema de valores propios en esta forma, dado que la presencia del término de acoplamiento entre núcleos y electrones:

$$-\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad [2.1.13]$$

dificulta en gran medida los cálculos por contar con variables nucleares y electrónicas que habrían de calcularse simultáneamente. Por otro lado, es imposible despreciarlo ya que es el término que da cohesión a la molécula.

Para evitar los problemas relacionados con el término de acoplamiento, las coordenadas nucleares, que son variables, se toman como parámetros (es decir, asumirán valores constantes) durante el cálculo electrónico, de modo que el término cruzado aparecerá como si fuera tan solo de variables electrónicas.

Para intervalos cortos de tiempo⁴, los núcleos se moverán mucho menos que los electrones, de modo que es válido suponer que están prácticamente inmóviles o "congelados", permitiendo con ello que los electrones alcancen su estado estable.

Así que es posible asignar a los núcleos posiciones fijas, despreciando su término de energía cinética T_N , lo cual nos conduce a un operador hamiltoniano simplificado:

$$\mathbf{H}_e = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i>j}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad [2.1.14]$$

Considerando los núcleos fijos o "congelados", sus posiciones $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^N$ se tratan como parámetros y el hamiltoniano queda en términos de las variables electrónicas únicamente; por ello se ha colocado el subíndice "e" al operador hamiltoniano anterior.

Podemos considerar \mathbf{H}_e como un hamiltoniano electrónico, que al sustituirlo en la ecuación [2.1.8] permite calcular las funciones para los electrones $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$.

Al conocer estas funciones de onda, el problema electrónico queda resuelto y se obtiene una distribución de electrones y una energía potencial promedio $E_e = \mathbf{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ dependiente de las posiciones nucleares, actuando sobre los núcleos.



[2.1.1] Densidad electrónica de una molécula de benceno en el estado fundamental.

La figura esquematiza una molécula de benceno, la nube representa la distribución de electrones, los núcleos están inmersos en la nube electrónica que mantiene su estabilidad.

Ahora solo falta por resolver el problema nuclear. La interacción entre núcleos no se limita al término repulsivo:

$$\sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad [2.1.15]$$

⁴ Se puede considerar que los electrones recorren sus orbitales en tiempos de 10^{-8} segundos, por lo que la escala de tiempo en femtosegundos ($1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$) resulta adecuada ya que en intervalos de ese tamaño los electrones quedan casi localizados de modo que los núcleos se pueden considerar detenidos.

La presencia de la nube electrónica produce un potencial atractivo entre los núcleos lo cual mantiene la estabilidad molecular.

Bajo estas circunstancias la interacción entre núcleos se ve apantallada de tal manera que se establece un equilibrio entre las fuerzas de repulsión nucleares y las fuerzas de atracción entre núcleos y electrones. Es la combinación de estas fuerzas la que permite la estabilidad de la molécula.

Usando la energía potencial promedio $E_e = V(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ que generan los electrones en el estado estable se calcula la función de onda nuclear $\Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\})$, recuperando el término de energía cinética \mathbf{T}_N y el carácter de variables de las posiciones nucleares $\{\mathbf{R}_\alpha\}_{\alpha=1}^N$.

La función de onda nuclear $\Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ es entonces solución de la ecuación:

$$[\mathbf{T}_N + \mathbf{V}(\{\mathbf{R}_\alpha\})] \Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_N \Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad [2.1.16]$$

Finalmente, se construye la función de onda total del sistema que es producto de las funciones de onda nucleares $\Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ y electrónicas $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$. Así que:

$$\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha; \mathbf{r}_i\}) = E_N \Psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad [2.1.17]$$

Es importante notar que en el método anterior se consideran interacciones en las que no hay transferencia de energía entre los núcleos y los electrones, (es decir, que no intercambian energía cinética) de modo que constituye una aproximación adiabática, esto debido a que, en el tratamiento matemático se cancela el término de energía cinética de los núcleos y se toman como parámetros las posiciones nucleares durante el cálculo de las funciones de onda electrónicas, y ya con estas es que se encuentran las funciones de onda nucleares. Así que, aunque se sigue tomando en cuenta el término de acoplamiento de atracción coulombiana, los cálculos electrónicos y nucleares se realizan por separado.

En [4] se puede encontrar una descripción un poco más detallada del método Born-Oppenheimer para el cálculo de las funciones de onda de un sistema molecular y la discusión, sobre el rango de aplicación de este método.

2.2 Teoría de la Funcional de Densidad

La Teoría de Funcional de Densidad constituye un método de cálculo de estructura electrónica para el caso de sistemas con N núcleos y n electrones en un sólido que obedece el principio de exclusión de Pauli, donde las partículas constituyentes interactúan de manera coulombiana, y es similar a los otros métodos ab-initio, pues requiere parámetros similares de cálculo. Este método resulta especialmente útil para calcular las propiedades del estado fundamental de metales, semiconductores, aislantes y diversos sistemas moleculares complejos, como proteínas y nanotubos de carbono [6].

La idea principal del método DFT radica en describir las interacciones de los fermiones del sistema mediante una funcional de la densidad electrónica en lugar de usar para ello una función de onda de muchas partículas.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular, la función de onda y todas las demás propiedades (excepto el término de repulsión nuclear) están determinadas de manera única por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental. Así, la energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica ρ_0 y se escribe como $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. Adicionalmente, la funcional de energía puede ser dividida en tres partes: energía cinética $T[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones $E_{Ne}[\rho]$ y repulsión electrón-electrón $E_{ee}[\rho]$, mientras que la repulsión entre núcleos es una constante de la aproximación de Born-Oppenheimer.

El fundamento para el uso de los métodos DFT en química computacional fue la introducción de orbitales por Kohn y Sham. La idea básica en este formalismo es dividir la energía en dos partes, una de las cuales se puede calcular con exactitud y la otra se toma como término de corrección.

Para la teoría de Kohn-Sham el cálculo de la energía cinética bajo la consideración de electrones no interactuantes puede escribirse:

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad [2.2.1]$$

Donde el término $E_{ee}[\rho]$ ha sido dividido en la parte coulombiana $J_{ee}[\rho]$ y la de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho]$.

El mayor obstáculo en este método consiste en elegir la forma de estas últimas funcionales. Así que este método se aplica con variantes en cada caso particular.

La variable fundamental en DFT es la densidad electrónica total, ρ_0 , que depende únicamente de tres coordenadas espaciales; de modo que para un sistema con n electrones se tienen $3n$ grados de libertad.

SI $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$ representa la función de onda de n electrones en un sistema de iones “fijos”. Se puede escribir:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_n \Psi^*(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \left(\sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad [2.2.2]$$

$$= n \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_n |\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)|^2$$

Según demostraron Hohenberg y Kohn existe una relación uno a uno entre la función de densidad electrónica del estado base y el potencial externo, $V_{\text{ion,e}}$, que actúa sobre el sistema.

$$\Rightarrow \quad \rho(\mathbf{r}) \Leftrightarrow V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad [2.2.3]$$

Y también demostraron que es posible, dado un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, construir una funcional de la densidad cuyo mínimo corresponda a la densidad electrónica en el estado fundamental. El mínimo valor de esta funcional corresponde a la energía del estado base:

$$E_0 = \min_{\rho} E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\rho] \quad [2.2.4]$$

Donde la variación de la densidad ρ debe cumplir que $\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = n$.

Usando el hecho de que las derivadas funcionales obedecen reglas similares a las de las derivadas estándar, se busca el mínimo de la energía funcional de la densidad electrónica $E[\rho]$, igualando a cero la derivada de esta funcional. La solución de:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\rho] = 0 \quad [2.2.8]$$

Permite conocer la densidad en el estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ y la correspondiente energía total E_0 . De modo que puede escribirse la energía funcional de la densidad en la forma:

$$E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\rho] = T_0[\rho] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad [2.2.9]$$

Donde $T_0[\rho]$ es la energía cinética de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes que tienen la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ que el sistema real. $E_{\text{xc}}[\rho]$ es la parte de la funcional que contiene los efectos de intercambio y correlación, además de la diferencia entre la energía cinética exacta $T[\rho]$ y la asociada al sistema auxiliar $T_0[\rho]$. La ecuación [2.2.9] se considera una definición de la energía de intercambio y correlación $E_{\text{xc}}[\rho]$. Ya que el sistema auxiliar es no interactuante, su densidad puede escribirse de manera exacta como la suma de las contribuciones asociadas a los orbitales de cada partícula:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad [2.2.10]$$

Donde las funciones φ_i se conocen como orbitales o funciones de Kohn-Sham.

La funcional de energía puede escribirse también como:

$$\begin{aligned}
E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\{\varphi_i\}] = & -\sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \\
& + \frac{e^2}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\left(\sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r})|^2\right) \left(\sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
& + \int d^3\mathbf{r} \left(\sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \right) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}} \left[\sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \right]
\end{aligned} \tag{2.2.11}$$

Donde los paréntesis cuadrados representan la dependencia funcional.

Para encontrar el mínimo de $E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\{\varphi_i\}]$ con la constricción de que:

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) - \delta_{kl} = 0 \tag{2.2.12}$$

Que garantiza la ortonormalidad de los orbitales de Kohn-Saham. Y para encontrar el mínimo entonces escribimos:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left[E - \sum_{k,l=1}^N \lambda_{kl} \left(\int d^3\mathbf{r} \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) - \delta_{kl} \right) \right] = 0 \tag{2.2.13}$$

Donde los multiplicadores de Lagrange λ_{kl} aparecen explícitamente. Sustituyendo [2.2.11] en [2.2.13] y realizando las derivadas funcionales se obtiene:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{r}) + \left[\frac{e^2}{2} \int \frac{\left(\sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r}')|^2\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \\
& + \frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left\{ E_{\text{xc}} \sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 \right\} = \sum_{k,l=1}^N \lambda_{kl} \varphi_k(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.2.14}$$

El segundo término del lado izquierdo es el potencial de Hartree que usualmente se denota por $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ y en este caso se encuentra actuando sobre $\varphi_j(\mathbf{r})$; el cuarto término es:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^*} \left\{ E_{\text{xc}} \sum_{k=1}^N |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 \right\} = \frac{\delta \rho}{\delta \varphi_j^*} \cdot \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} = \varphi_j \cdot \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \tag{2.2.15}$$

El término $\delta E_{\text{xc}} / \delta \rho$ se conoce como potencial de intercambio y correlación $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ y actúa localmente sobre las funciones de onda conteniendo de manera exacta los efectos de intercambio.

Realizando una transformación unitaria conveniente de las funciones de onda φ_j , se obtiene el sistema resultante de las ecuaciones:

$$H^{KS} \varphi_j(\mathbf{r}) = \lambda_j \varphi_j; \quad \forall j \quad [2.2.16]$$

Donde

$$H^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad [2.2.17]$$

Habiendo definido el hamiltoniano de Kohn-Sham como H^{KS} . Debe notarse que tanto V_H como V_{xc} dependen de la densidad, al igual que el conjunto de funciones de onda $\varphi_j(\mathbf{r})$.

Una vez resuelto H^{KS} es posible calcular la energía total del sistema, E_{tot} , dada por:

$$E_{\{V_{\text{ext}}\}}[\rho_0] = \sum_{j=1}^N \int d^3r \varphi_j^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \varphi_j(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) \rho_0 d^3r \right) + \int V_{\text{ext}} \rho_0(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[\rho] \quad [2.2.18]$$

Aquí, N es el número de estados ocupados y ρ_0 es la densidad electrónica correspondiente al conjunto de funciones φ_j , que son solución de la ecuación [2.3.16]. i.e. $\rho_0 = \sum_{j=1}^N \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})$.

2.2.1 Aproximación de Densidad Local

Desafortunadamente, la forma exacta de la funcional $E_{xc}[\rho]$ no se puede conocer, de modo que resulta necesario aproximarla. Una de las aproximaciones más comúnmente usadas es la Aproximación de Densidad Local LDA [7], donde la energía de intercambio y correlación E_{xc} se calcula suponiendo que en la vecindad de los puntos \mathbf{r} las propiedades del gas inhomogéneo de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$, pueden aproximarse por aquellas de un gas homogéneo de electrones con la misma densidad.

De acuerdo a lo anterior se puede escribir:

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad [2.2.1.1]$$

Donde $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula del gas homogéneo de electrones calculada con la densidad local. Consecuentemente, el potencial de correlación $V_{xc}(\mathbf{r})$ tiene la forma:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho] = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad [2.2.1.2]$$

La energía de intercambio y correlación por partícula $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ se escribe como la suma:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad [2.2.1.3]$$

De las energías de intercambio y correlación separadas. La parte de intercambio se obtiene del resultado de Hartree-Fock para un gas homogéneo de electrones:

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = e^2 \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad [2.2.1.4]$$

La parte de correlación puede obtenerse de manera exacta usando métodos de cálculo numéricos (ej. cálculos cuánticos Monte Carlo).

De esta manera, LDA reproduce correctamente algunas propiedades del estado base, como la constante de red, el módulo de bulto, etc.; pero falla de un 10 a un 40% al calcular la constante dieléctrica, esto debido a que se han despreciado los términos de polarización.

2.3 Teoría de Pseudopotenciales

Las simulaciones en las relajaciones y dinámicas moleculares se inician con el conocimiento de la energía como función de las coordenadas atómicas. La energía potencial determina la estabilidad relativa de las diferentes estructuras posibles, estables o meta estables. Las fuerzas que actúan sobre los átomos del sistema están relacionadas con las primeras derivadas del potencial con respecto a la posición de los átomos. Los cálculos mecánico cuánticos permiten calcular superficies potenciales para pequeñas moléculas pero a medida que los sistemas van aumentando en complejidad, estos cálculos dejan de ser eficientes, de modo que, actualmente, solamente funciones de energía empíricas proveen esta información para moléculas para complejas conocidas.

En la década de los sesenta Phillips y Kleinman desarrollaron algunas técnicas para calcular la energía de las bandas de conducción electrónica en materiales semiconductores. Para ello usaron el método de Herring de aproximación por ondas planas ortogonales; en el cual, la ortogonalización de cada onda plana respecto de los estados energéticos del carozo permite obtener una rápida expansión convergente al valor propio de energía electrónica. Phillips y Kleinman notaron que esta ortogonalización tenía un efecto de potencial repulsivo adicional al potencial cristalino. De modo que así, sus cálculos se realizaban respecto del potencial efectivo del sistema, al cual se le llamó pseudopotencial, PP [8].

Para minimizar el tamaño del conjunto base para las ondas planas, los electrones del carozo se reemplazan por un pseudopotencial. Los pseudopotenciales se requieren cuando es necesario representar correctamente las interacciones a grandes distancias del carozo atómico y así producir soluciones de pseudo-funciones de onda que aproximen la función de onda total fuera del carozo. Al interior, el pseudopotencial y la función de onda deben ser funciones suaves (ultrasoft) de modo que permitan el corte de la serie (cutoff).

Es deseable que el pseudopotencial sea transferible, esto significa: que pueda usarse con el mismo grado de certeza en cálculos de diferentes propiedades estructurales del sistema o en entornos químicos variados. Para reforzar la transferibilidad de los pseudopotenciales se ha creado el método de pseudopotenciales con conservación de norma, que son dependientes del momento angular. En su forma más general son semilocales:

$$V^{PP}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} Y_{lm}(\mathbf{r}) V_l(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} Y_{lm}(\mathbf{r}') \quad [2.3.1]$$

Donde Y_{lm} son armónicos esféricos. Actualmente, se utilizan en gran variedad de formas [9]. En todos los casos el potencial local ΔV_{local} es una función centrada en el átomo:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad [2.3.2]$$

Donde lm son números cuánticos de momento angular.

La expresión anterior puede expandirse en ondas planas de la siguiente forma:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varphi(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] S_I(\mathbf{G}) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad [2.3.3]$$

R_I denota las posiciones atómicas y el llamado factor de estructura S_I queda definido como:

$$S_I(\mathbf{G}) = \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I] \quad [2.3.4]$$

Las funciones $\varphi(\mathbf{G})$ se calculan a partir de $\varphi(\mathbf{r})$ con una transformación de Bessel:

$$\varphi(\mathbf{G}) = 4\pi(-i)^l \int_0^{\infty} r^2 \varphi(r) j_l(Gr) dr \quad [2.3.5]$$

Donde j_l son las funciones esféricas de Bessel del primer tipo. Así pues, el pseudopotencial local en el espacio de Fourier se puede escribir como:

$$\Delta V_{\text{local}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^{\infty} r^2 \Delta V_{\text{local}}(r) j_l(Gr) \quad [2.3.6]$$

La construcción de pseudopotenciales [10] es un proceso de tres pasos:

- Primero: se generan los niveles atómicos y las funciones de onda usando para ello la Teoría de Funcional de Densidad (DFT).
- Segundo: con los resultados atómicos se genera el pseudopotencial.
- Tercero: se revisa si lo que se ha obtenido en realidad funciona, si no es así se debe volver a realizar el proceso con alguna variante conveniente.

2.4 Cómputo en Paralelo, Quantum-Espresso

En el siglo XXI se ha alcanzado un poder de cómputo que permite acceder a procesos de supercómputo con relativa rentabilidad. Entendemos por supercómputo al procesamiento de información en paralelo; es decir, usando para ello un grupo de microprocesadores para trabajar en un solo problema. Uno de los microprocesadores controla el trabajo de los otros microprocesadores que suelen estar conectados en “cadena”. El conjunto de microprocesadores trabajando en equipo, en “paralelo”, logra realizar una gran cantidad de miles de millones de operaciones aritméticas por segundo.

Hoy en día se cuenta con software y hardware con amplia capacidad para realizar cálculos de DFT de una enorme variedad de sistemas cristalinos, metales, y en general, de una amplia variedad de sistemas moleculares y nanoscópicos. Aprovechando las velocidades de procesamiento también es posible realizar el cálculo de simulaciones realistas.

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades físicas de nuestro sistema, a nivel software, hemos usado el código Quantum-Espresso ver.: 4.0 para LINUX que es un software integrado de códigos estándar computacionales para hacer cálculos de estructura electrónica y para modelar materiales a escala nanoscópica. Está basado en la aplicación de DFT, ondas planas y pseudopotenciales (con conservación de norma y ultrasuaves) y es utilizado comúnmente para encontrar el estado energético base de un material.

Para cristales, el estado base puede ser encontrado ajustando la constante de red o la longitud de un enlace molecular con el mínimo de energía encontrado experimentalmente.

En los cálculos, buscamos encontrar el mínimo de energía para una configuración molecular dada. El programa procesa un archivo de entrada en el cual se pueden especificar las características distintivas del sistema en estudio, lo cual incluye el valor de la constante de red o longitud de un enlace molecular, el tipo de átomos, el pseudopotencial usado y algunos parámetros de la aproximación.

Los parámetros más importantes son la energía de corte (cut-off energy) que da el grado de precisión y los puntos k de la red utilizada que permiten el mapeo de los cálculos al espacio de momentos. El programa realiza una prueba con cálculos del tipo DFT para asegurar que el estado energético se alcanza mediante una convergencia respecto de estos parámetros.

El código utiliza un conjunto base de ondas planas para describir la función de onda del estado base del sistema. El número de ondas planas usadas para describir el sistema se determina con el parámetro de energía de corte.

Mientras más ondas planas se usen más preciso será el cálculo; sin embargo, esto incrementa exponencialmente el tiempo de cálculo computacional.

La expansión en ondas planas es similar a hacer una expansión de Fourier. Las curvas suaves son más fáciles de describir; curvas con picos, rupturas y rugosidades requerirán un conjunto base grande para lograr la aproximación con suficiente precisión. Las ondas planas representan al potencial real alrededor del átomo.

Estas oscilaciones son difíciles de describir a partir de un conjunto base de ondas planas. Sin embargo, basta describir los corrimientos de fase en las funciones de onda debidas a las interacciones con los átomos. De modo que se puede encontrar un potencial más simple que genere los mismos corrimientos de fase, lo cual puede hacerse con menos ondas planas y en tiempos de cálculo mejorados; y es lo que hace el código Quantum Espresso.

Los pseudopotenciales para los átomos se clasifican en dos tipos, duros y suaves. Los primeros, los duros, realizan cálculos a mayor profundidad, utilizan más ondas planas y un valor más alto de la energía de corte. Los pseudopotenciales suaves o ultra-suaves usan energías de corte más pequeñas y se consideran efectivos en los casos para los que, en los estados ligados, los radios del carozo son grandes, lo que permite aproximarlos con funciones más suaves.

Cuando se trabaja con estructuras periódicas resulta más fácil describir los sistemas en el espacio k o espacio de momentos [11]. La región disponible de puntos k del sistema se conoce como zona de Brillouin (BZ). Muchos de los parámetros físicos (energía total, carga, momento magnético, etc.) pueden expresarse en términos de integraciones sobre los puntos k en la zona de Brillouin.

Para la realización de nuestro estudio, hemos usado la versión 4.0 del código PWscf de Quantum Espresso que nos ha permitido encontrar estados fundamentales de nuestros sistemas. Para la visualización de las simulaciones generadas con los cálculos DFT utilizamos el software XCrySDen ver.: 1.4.1 para LINUX, creado por Anton Kokalj y Mauro Causa (1996-2004) en el Instituto Jozef Stefan de Ljubljana, Slovenia con licencia pública GNU de la Fundación de Software Libre (Free Software Foundation). Esta aplicación constituye una excelente herramienta de visualización animada para simular estructuras moleculares y cristalinas.

A nivel hardware hemos utilizado como poder de cómputo las redes: Cerebro [1 MPs] – Soyuz-Apollo-Eagle [2 a 4 MPs] – Matrix 1–2–3 [6 MPs] del Departamento de Estado Sólido, IFUNAM y KanBalam [16 a 32 MPs] Supercómputo DGSCA.

3.- SECCIONES DE FULERENO C₆₀₋₂₀

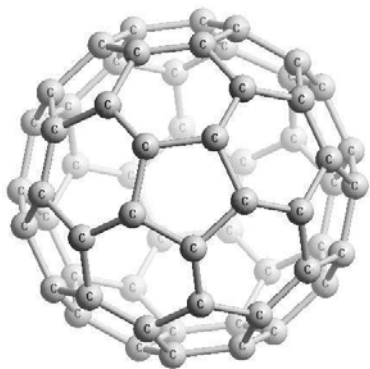
Con el desarrollo de la nanotecnología se ha intensificado el estudio de las posibles nanoestructuras que puedan ser halladas en la naturaleza, en los laboratorios o bien, construidas. Pueden ser utilizadas como compuestos dispersivos de luz para volver incoloras o dar colores específicos a diferentes sustancias en las que se encuentren diluidas; como elementos nanoelectrónicos que permiten conducir corrientes eléctricas pequeñísimas en nanopuntas o constituir nanotransistores al acoplar dos nanocables (nanotubos por cuyas superficies se conducen cargas eléctricas) de diferentes diámetros y quiralidades [12] lo que determina su conductividad [13], o bien hasta permitir la nano-miniaturización del almacenamiento de información formando nanomemorias. Así también se pueden usar como catalizadores, nanomembranas para optimizar el filtrado de partículas (desalación de agua de mar), o como vehículos para el suministro localizado de medicamentos intravenosos, como algunos ejemplos de las muchas aplicaciones que pueden tener.

3.1 Estructura C₆₀₋₂₀

El sólido C₆₀ (buckminsterfulereno) fue descubierto en la década de los 80's⁵ y posee una gran cantidad de propiedades interesantes, incluyendo superconductividad al intercalarse con átomos de metales alcalinos.

Estos fulerenos son poco reactivos debido a la estabilidad de los enlaces tipo grafito y también poco solubles en la mayoría de disolventes. Sin embargo, entre los disolventes comunes para estos fulerenos se incluyen el tolueno y de disulfuro de carbono.

Las disoluciones de buckminsterfulereno puro tienen un color púrpura intenso. El C₆₀ es la única forma alotrópica del carbono que puede ser disuelta. Los investigadores han podido aumentar su reactividad uniendo grupos activos a sus superficies.

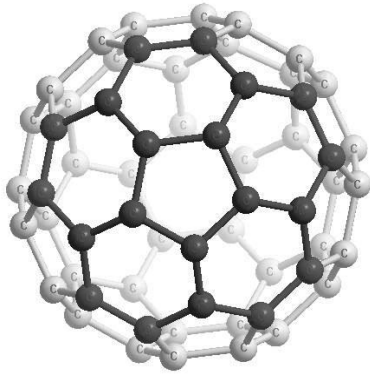


[3.1.1] Fulereo C₆₀.

La estructura C₆₀ es una forma estable del carbono constituida por un poliedro convexo en un arreglo esférico de átomos que ocupan las posiciones de los vértices de 20 hexágonos y 12 pentágonos formando un entramado en el que ninguno de los pentágonos comparte un borde con otro y en las aristas hay un solo enlace.

Partiendo de esta estructura nos preguntamos si una sección del arreglo molecular C₆₀ también es estable y puede presentar características de interés fundamental.

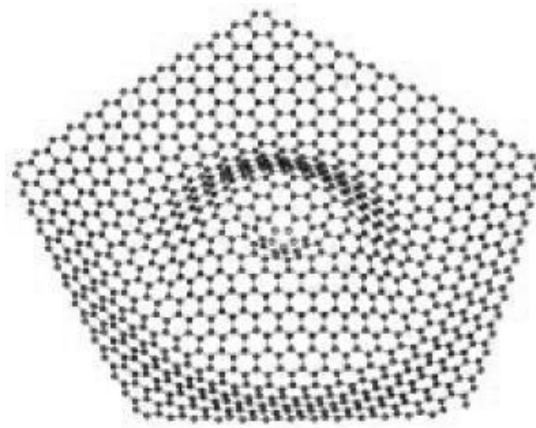
⁵ Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, de la Universidad de Rice, descubrieron el C₆₀ y otros fulerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo laser sobre un trozo de grafito del que se dependían estas y otras partículas.



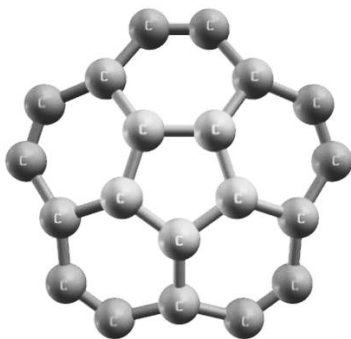
[3.1.2] Sección de fullereno C_{60-20} .

Un componente del fullereno anterior de gran importancia lo constituye la sección C_{60-20} que presentamos en la figura y que se ha estudiado recientemente por su geometría [14], [15] ya que es el elemento que da la curvatura a la estructura de una malla plana de hexágonos de carbono.

Resulta necesario mencionar que esta sección de fullereno también aparece de modo natural cuando en una malla hexagonal plana de grafeno se extrae un átomo, de modo que mediante el reacomodo de los átomos vecinos, uno de los hexágonos se convierte en un pentágono [16].

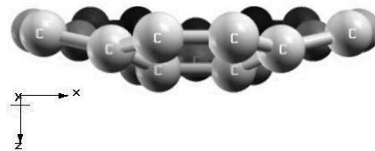


[3.1.3] Deformación en una malla hexagonal de carbonos causado por la falta de un átomo en la estructura.



[3.1.4] Pentágono rodeado de hexágonos (carbonos).

La estructura de hexágonos que antes estaba en un solo plano, por la pérdida de un átomo y la formación de un pentágono se extiende mas allá del plano generando una curvatura o concavidad.



[3.1.5] Concavidad del fullereno C_{60-20} .

Habiendo sido estudiada la parte geométrica [17] nos damos a la tarea de estudiar algunas de las propiedades físicas de esta sección de fullereno C_{60-20} .

En particular nos interesa el cálculo de la energía total del sistema en su estado estable y a diferentes temperaturas; así como si la concavidad de la sección podría presentar características de adsorción de algunas otras moléculas simples como Cu_2 , P_2 y O_3 .

Para probar que en efecto la sección C_{60-20} puede existir como una estructura estable primero realizamos lo que se conoce como relajación, que consiste en una dinámica molecular a cero Kelvin, que realiza un balance de las fuerzas interatómicas variando las posiciones relativas de los átomos entre si de modo tal que dichas fuerzas interatómicas se anulen llevando a la molécula a un estado estable y de mínima energía, el estado base.

Las coordenadas atómicas para la sección C_{60-20} se extrajeron del conjunto de coordenadas del fullereno C_{60} que ofrece la Página del Seminario de Nano-Física [18]. Estas coordenadas corresponden a las de la estructura en su estado fundamental.

Al realizar la relajación y dinámicas moleculares MD a 77 y 300 K, para lo cual se uso teoría de la funcional de densidad DFT con la aproximación de densidad local LDA y dinámicas moleculares usando la aproximación de Born-Oppenheimer, se constató el estado estable en el que las posiciones atómicas de la estructura permanecieron prácticamente sin cambios.

La diferencia entre las relajaciones y dinámicas moleculares Born-Oppenheimer y otras como pueden ser las del tipo Car Parrinello radica en que las primeras calculan las fuerzas iónicas cada iteración solucionando el problema electrónico con métodos de diagonalización convencionales mientras que De-coche-Parrinello introduce explícitamente los grados electrónicos de libertad como variables (ficticias), escribiendo un Lagrangiano ampliado que conduce a un sistema de ecuaciones acopladas de movimiento tanto para iones como para electrones.

3.1.1 Relajación de la sección de fullereno C_{60-20}

Para esta relajación y las siguientes dinámicas moleculares usamos el pseudopotencial estándar que usa una fórmula de Perdew-Zunger para LDA exch-corr (ultrasoft). Habiendo considerado las valencias del carbono $2s^2 2p^2$.

La energía final encontrada para la estructura fue:

$$\text{Energía Final de Relajación} = -226.74739761 \text{ Ry}^6$$

que en electrón volts, con $1 \text{ Ry} = 13.6056923 \text{ eV}$ es:

$$\text{Energía Total} = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} = -16.6656 \text{ eV}$$

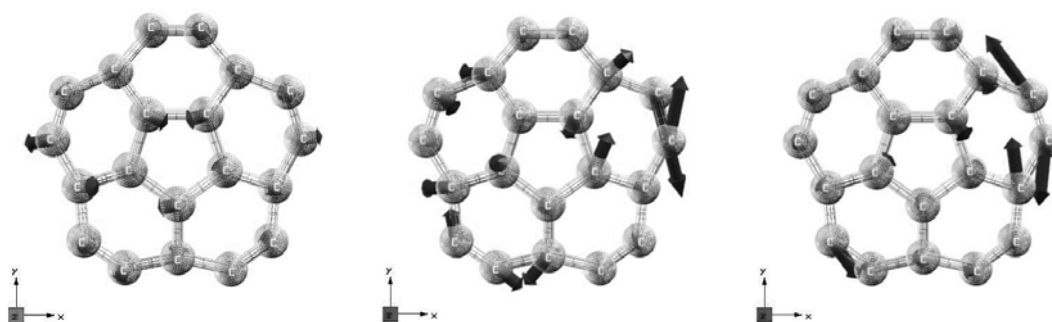
La configuración de este estado de mínima energía corresponde prácticamente a la misma configuración del sistema cuando forma parte del conjunto completo C_{60} que por cierto tiene una energía final de relajación tres veces mayor de $-50.2642 \text{ eV} \pm .5\%$ y la cual varía muy poco al hacer la dinámica molecular a 77 y 300 K, tomando los valores $E_{77} = -226.73847458 \text{ Ry}$, y $E_{300} = -226.71105887 \text{ Ry}$ respectivamente, y que difieren tan solo en menos que una diezmilésima parte. Con este resultado establecemos teóricamente la existencia de la estructura en estado libre.

⁶ Como el error en el cálculo computacional es menor que 10^{-8} Ry , lo cual representa una fracción pequeñísima de los valores obtenidos, no lo consideraremos en este reporte por considerarlo insignificante.

3.1.2 Dinámica Molecular a 77 K del C₆₀₋₂₀

A continuación realizamos una dinámica molecular a 77 K del mismo sistema C₆₀₋₂₀, con la finalidad de encontrar sus configuración de equilibrio a esta temperatura.

Al realizar la dinámica molecular obtuvimos una secuencia de configuraciones, en la que se observa la vibración de la sección C₆₀₋₂₀. La estructura oscila en torno a una posición de equilibrio con un grado de convergencia $< 10^{-8}$ Ry.



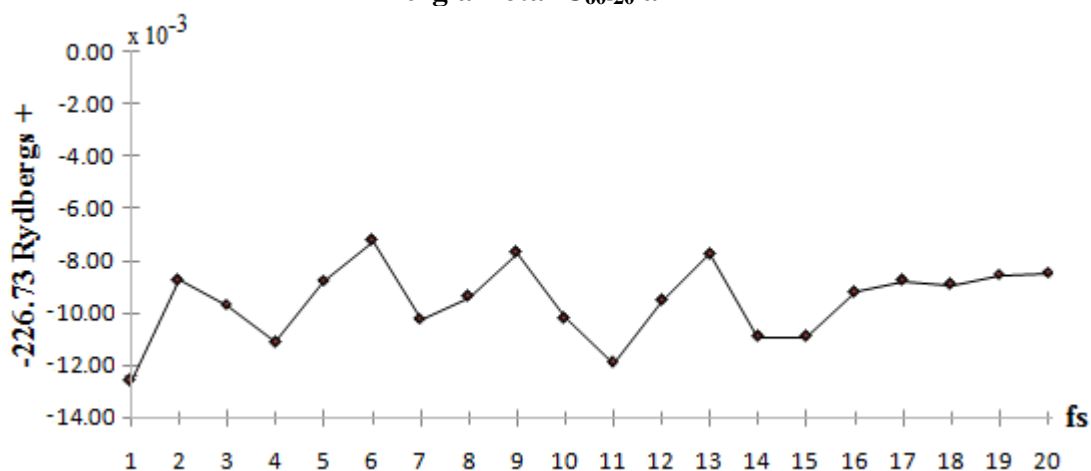
[3.1.6] Dinámica molecular del C₆₀₋₂₀ a 77 K. Estado de mínima energía.

La energía encontrada para la configuración de equilibrio y a 77 K, es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -226.73847458 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -16.6649 \text{ eV} \end{aligned}$$

Con este resultado establecemos teóricamente la existencia de la estructura a 77 K.

Energía Total C₆₀₋₂₀ a 77 K



La gráfica muestra las pequeñas oscilaciones del sistema en torno al valor -226.73 Ry. La precisión alcanzada de 10^{-8} Ry es más que buena para considerar que la dinámica molecular resulta ser bastante realista.

El eje del tiempo muestra los ciclos de cálculo que tienen una duración de 1 femtosegundo = 1 fs = 1×10^{-15} s.

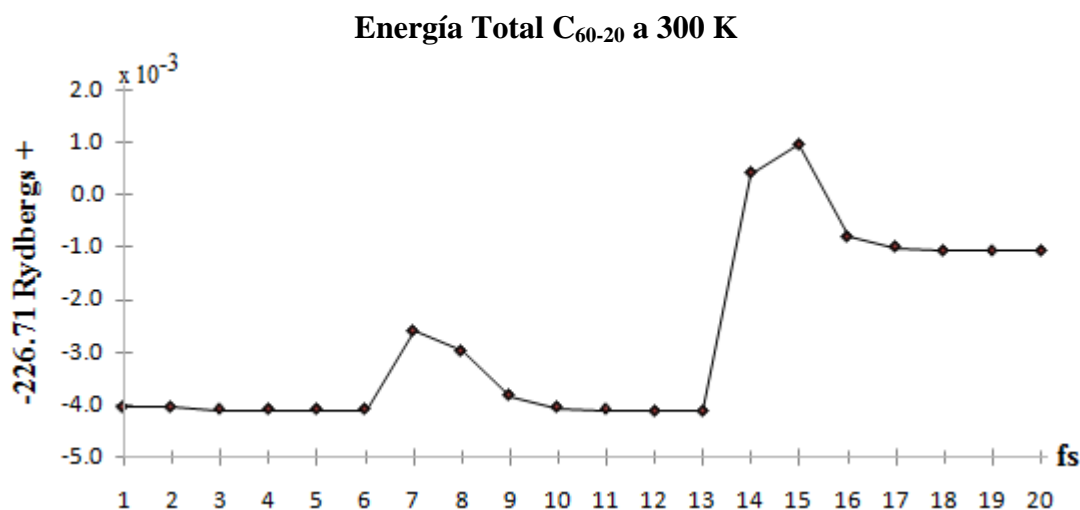
3.1.3 Dinámica Molecular a 300 K del C₆₀₋₂₀

De manera análoga hemos realizado también la dinámica molecular de la sección de fullereno C₆₀₋₂₀ a 300 K y observamos un comportamiento muy similar al presentado para 77 K por lo que abreviamos la discusión y solo presentamos los resultados obtenidos.

La energía encontrada para la configuración de equilibrio y a 300 K, es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -226.71105887 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -16.6629 \text{ eV} \end{aligned}$$

Con este resultado establecemos la existencia teórica de la estructura a 300 K.



Aunque las oscilaciones son ligeramente más amplias se alcanza la convergencia con excelente precisión de 10^{-8} Ry.

3.1.4 Estabilidad de la sección C₆₀₋₂₀

Con los resultados anteriores resulta fácil concluir que la sección de fullereno C₆₀₋₂₀ es estable tanto en estado base como a temperatura ambiente.

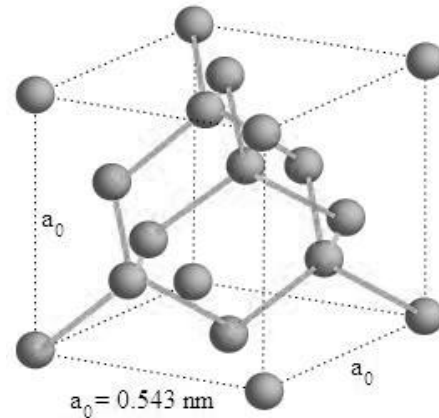
Posteriormente veremos que si seguimos calentando la sección C₆₀₋₂₀ hasta 500 K, la vibración inducida en la estructura puede provocarle cambios en la configuración que alteran su curvatura a tal grado que el sistema puede cambiar la orientación de su concavidad.

3.2 Sustrato de Silicio

Para reproducir el sistema de manera experimental, proponemos realizar el estudio de las propiedades del C_{60-20} como si se encontrara depositado en un sustrato de silicio de modo que se facilite su verificación en el laboratorio.

3.2.1 Silicio Cristalino

Para reproducir una red cristalina de silicio y obtener las coordenadas de los átomos que simularán el sustrato consideramos que el silicio cristaliza con la misma estructura que el diamante [20] lo que desde el punto de vista de Ashcroft y Mermin puede interpretarse como “dos latices primitivas FCC (face centred cubic) interpenetradas”, con bases en dos átomos idénticos de silicio situados: uno en $(0, 0, 0)$ y otro en $(1/4, 1/4, 1/4)$, donde las coordenadas son fracciones a lo largo de los lados del cubo cuya longitud es de 0.543 nm por lado; y el corrimiento de las latices es de una cuarta parte de la longitud a lo largo de la diagonal.

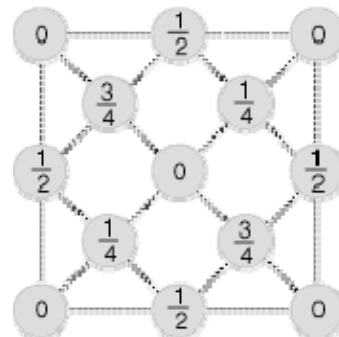


[3.2.1] Estructura del cristal de silicio.

Cada átomo está enlazado tetraédricamente a los cuatro vecinos más próximos y posee 12 siguientes vecinos. Las líneas entre átomos indican los enlaces más próximos.

Para el caso de una estructura cristalina de este tipo, puede definirse una celda unitaria primitiva con toda la información de la estructura y que al repetirse reproduce el cristal.

En el diagrama [3.2.2] se muestra el arreglo de átomos de silicio en una celda unitaria, con los números que indican la contribución de cada uno de los átomos a la estructura básica.



[3.2.2] Contribuciones atómicas en la celda unitaria.

De donde se pueden derivar algunas cantidades importantes: como la longitud del enlace Si-Si es d y es igual a $1/4$ de la diagonal del cubo, entonces $d = (\sqrt{3})a_0/4 \approx 0.235$ nm. La celda unitaria contiene 8 átomos de Si. La densidad atómica es entonces $8/(a_0^3) \approx 49.96 \times 10^{27}$ átomos/m³.

Cada átomo puede considerarse como una esfera de radio $1/8$ de la diagonal del cubo. De modo que la fracción de empaquetamiento es entonces: $[8 \times (4/3)\pi((\sqrt{3})a_0/8)^3]/[a_0^3]$, lo cual se simplifica en $(\sqrt{3})\pi/16 \approx 0.34$.

3.2.2 Simulación de un sustrato de una red de silicio cristalino

Para el caso de una estructura cristalina de este tipo, puede definirse una celda unitaria primitiva con toda la información de la estructura y que al repetirse reproduce el cristal.

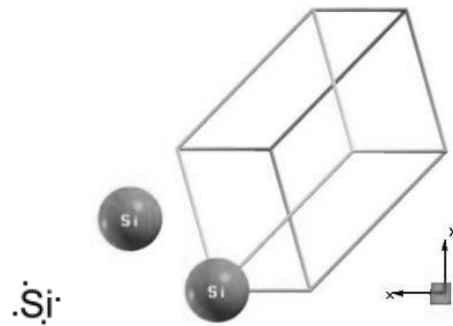
La celda unitaria primitiva: es la celda más pequeña en volumen. La base de la celda unitaria primitiva posee dos átomos idénticos uno en la posición $(0, 0, 0)$ y otro en $(1/4, 1/4, 1/4)$. Teniendo como único parámetro de red la constante $a_0 = 0.543 \text{ nm}$.

Aprovechando la compatibilidad entre el código de entrada del software estándar y el visualizador 3D generamos la base para una celda primitiva unitaria de cristal de silicio; para ello utilizamos las facilidades que permiten definir sistemas cristalinos en función de su tipo de estructura y sus constantes de red asociadas.

Así que tomando la constante de red como: $a_0 = 0.543 \text{ nm}$ y definiendo en este caso las posiciones de los átomos en la celda unitaria primitiva como:

$$\mathbf{a}_1 = (0,0,0), \quad \mathbf{a}_2 = a_0(1/4, 1/4, 1/4)$$

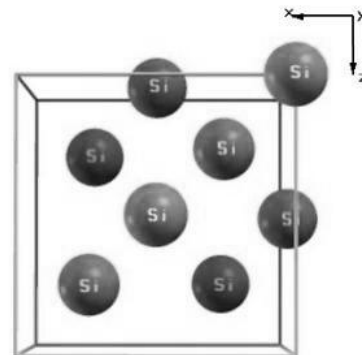
Se establece la celda primitiva del cristal para el silicio.



[3.2.3] Base de la celda primitiva del Si.

La celda unitaria contiene 8 puntos completos, cada punto en el centro de una cara contribuye con la mitad al contenido de la celda y los que están en los vértices con una cuarta parte.

Para el caso del silicio, esta celda se puede representar por un arreglo como el de la figura.



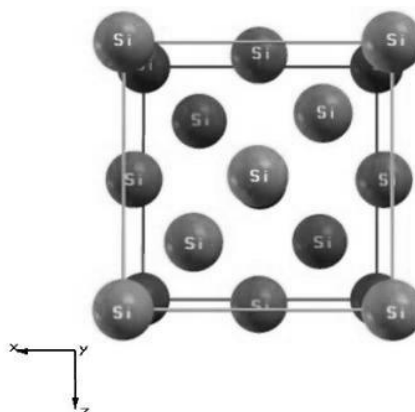
[3.2.4] Unidad traslacional.

La celda primitiva queda bien definida y es el elemento mínimo del cristal, que al ser reproducido en las tres direcciones mutuamente ortogonales reproduce enteramente al cristal. Se dice de ella que es la unidad antisimétrica traslacional.

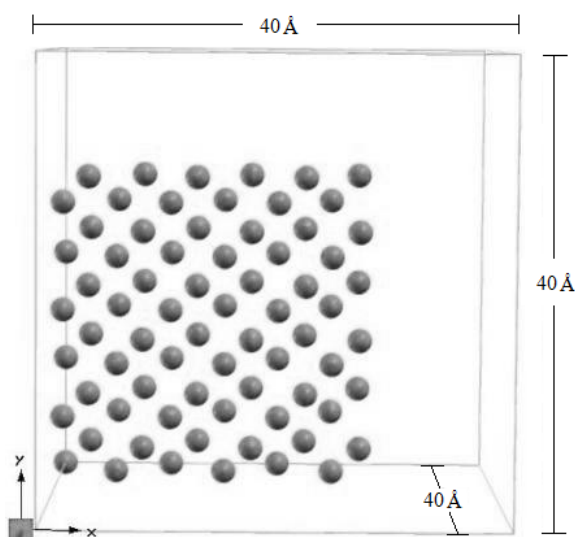
Completa, la celda unitaria (ya no primitiva) del silicio se ve como aparece en la figura [3.2.5], lo cual coincide con la observación de que equivale a dos celdas primitivas FCC interpenetradas.

Reproduciendo esta celda unitaria en cualquier dirección puede extenderse la red cristalina tanto como se quiera.

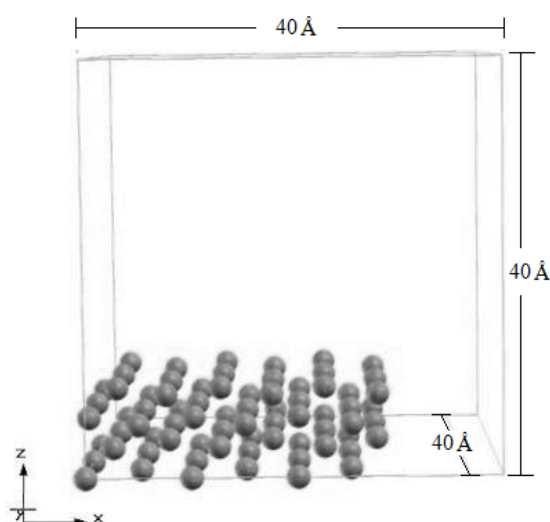
Para lograr la simulación de un sustrato reproducimos la celda unitaria 3 veces en dos direcciones, obteniendo así una superficie lo suficientemente amplia como para depositar sobre ella el sistema C_{60-20} .



[3.2.5] Celda unitaria 2FCC para el silicio.



[3.2.6] Reproducción 3x3x1 de la celda unitaria.



[3.2.7] Vista oblicua al plano del cristal de Si_{72} .

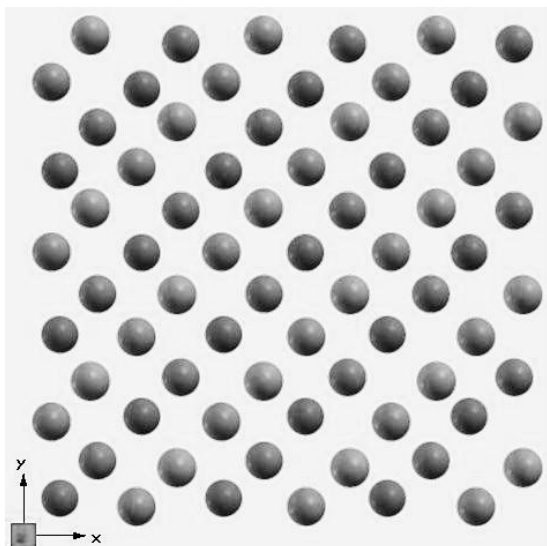
La superficie generada con la repetición 3x3x1 de la celda unitaria completa permite definir la configuración de los átomos de silicio para nuestro sustrato en el cual se depositará la sección de fullereno C_{60-20} .

Es importante notar que lo que deseamos estudiar es la propiedad de interacción entre las superficies moleculares, de modo que para optimizar los tiempos de cálculo computacional, hemos elegido el sistema más pequeño en número de átomos capaz de abarcar el área del fullereno, como para simular localmente su depositación.

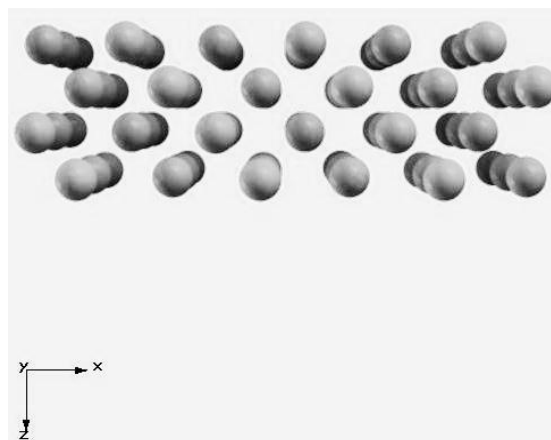
Para que el modelo resulte realista, tomamos este sustrato de 3x3x1 celdas unitarias de 8 átomos cada una, es decir de un total de 72 átomos, inmerso en una celda cristalina suficientemente grande como para trabajar en ella sin considerar la interacción con las celdas vecinas. Al relajarlo obtuvimos los siguientes resultados.

3.2.3 Relajación del Sustrato Si₇₂

La configuración teórica del sustrato que encontramos en los programas de uso estándar antes de la relajación se muestra en las siguientes figuras:

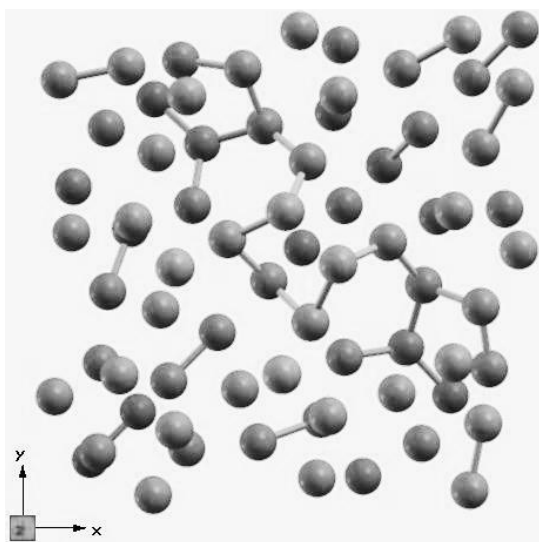


[3.2.8] Sustrato Si₇₂ (3x3x1).

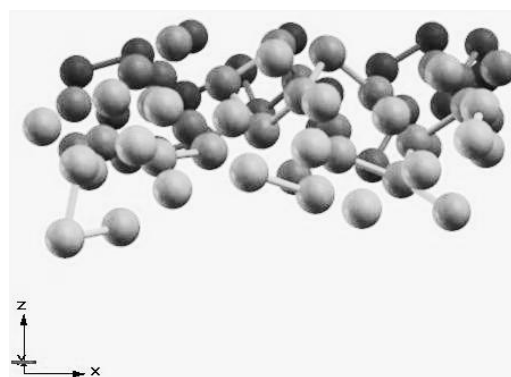


[3.2.11] Vista lateral del sustrato Si₇₂.

Al realizar la relajación observamos la vibración de la red cristalina y obtuvimos la siguiente configuración estable correspondiente al estado de mínima energía, según se muestra en las siguientes figuras:



[3.2.12] Sustrato Si₇₂ (3x3x1) relajado.

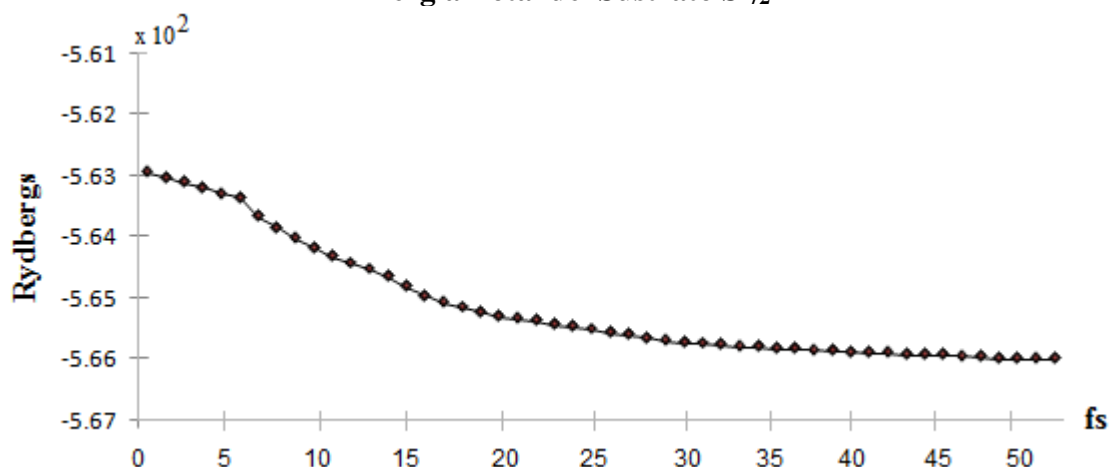


[3.2.13] Vista lateral del sustrato Si₇₂ relajado.

La energía final encontrada para el sustrato Si₇₂ fue:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -566.16382792 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -41.6122 \text{ eV} \end{aligned}$$

Energía Total del Sustrato Si₇₂



Las fuerzas internas del sistema Si₇₂ se anularon cuando se alcanzó la convergencia y con ello el estado de mínima energía.

Hemos modelado un cristal de silicio a modo de sustrato, para posibilitar el trabajo experimental, que nos ofrece un área con suficiente amplitud como para simular el depósito de una sección de fullereno C₆₀₋₂₀ sobre el sustrato.

3.2.4 Dinámicas Moleculares del Si₇₂

Aunque a mayor temperatura el sistema absorbe un poco más de energía, la dinámica molecular de nuestro sustrato a temperatura ambiente tiene prácticamente el mismo comportamiento que en la relajación, variando su energía total de una manera poco significativa, es decir menos que una diez milésima parte (0.001 eV).

Así que por simplicidad, consideraremos que la energía del sustrato Si₇₂ se mantendrá en el mismo valor, tanto a 77 como a 300 K:

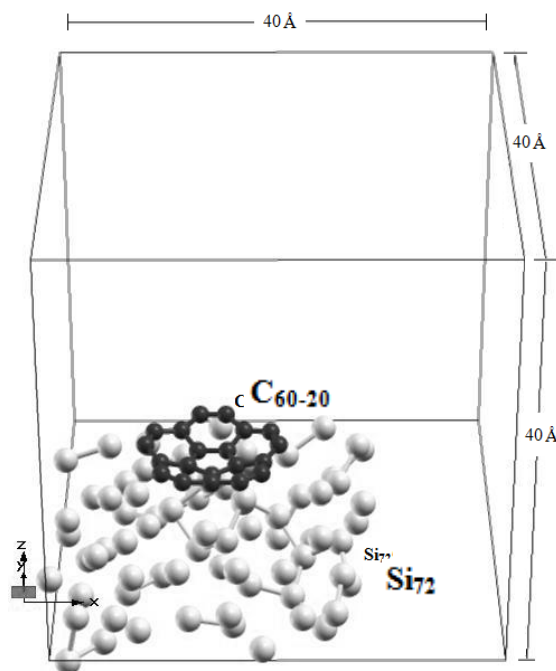
$$\text{Energía Total} = -41.6122 \text{ eV}$$

3.3 Sistema Compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$

Para hacer un mejor estudio del sistema C_{60-20} , supondremos que éste puede ser depositado en un sustrato de silicio, en particular en el Si_{72} ; de modo que se forme un sistema compuesto por la red cristalina y la sección de fullereno. Identificamos este sistema como $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$.

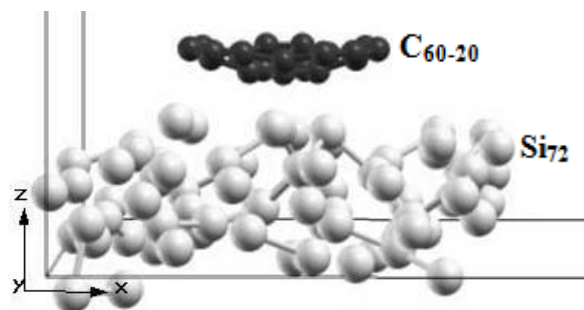
En la figura se muestra nuestra nueva celda unitaria, misma que definiremos de esta manera ya que los programas que utilizamos son programas de estado sólido y hacen cálculos sobre redes periódicas.

Hemos tomado la celda cristalina lo suficientemente grande como para despreciar la interacción de su contenido con el de las celdas vecinas.



[3.3.1] Celda unitaria del sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$.

Para verificar la existencia del sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ e iniciar el estudio de sus propiedades es necesario relajar este sistema compuesto también. Así que colocamos el sistema C_{60-20} con las coordenadas obtenidas con la relajación correspondiente, sobre la red cristalina Si_{72} también relajada. Lo cual se muestra en las figura [3.3.2].



[3.3.2] Sistema compuesto, vista lateral.

En las vistas del sistema compuesto se observa que la distancia inicial de depositación del C_{60-20} respecto del Si_{72} es pequeña sin que se establezca ningún enlace ni intercambio de carga. Es decir, en la posición inicial previa a la relajación la sección de fullereno y el sustrato se encuentran suficientemente separados a 5.28 \AA , lo cual es más del doble de la distancia entre núcleos de silicio y más de tres veces la distancia entre núcleos de carbono, según se muestra más adelante.

Una vez obtenida esta configuración para el sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ procedimos a su relajación, los resultados se presentan a continuación.

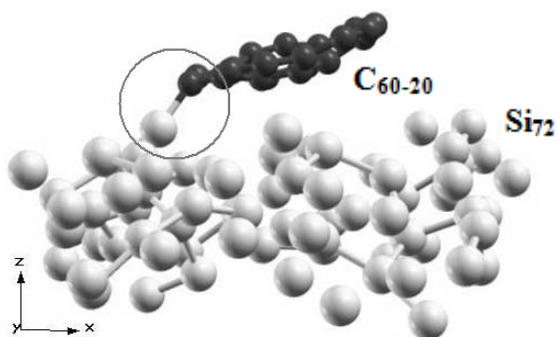
3.3.1 Relajación del sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$

Ahora consideramos el sistema periódico en el que la celda unitaria este conformada por un bloque o sustrato de silicio, el cristal diamante Si_{72} ($3 \times 3 \times 1$) y el sistema C_{60-20} .

Al relajar el sistema se observa que la sección de fullereno C_{60-20} entra en contacto con el sustrato cristalino diamante Si_{72} , la distancia mínima calculada entre los átomos de silicio y carbono más próximos es:

$$\text{Distancia de contacto} = 1.86 \text{ \AA}$$

En la siguiente figura se muestra dentro de un círculo el punto de contacto:



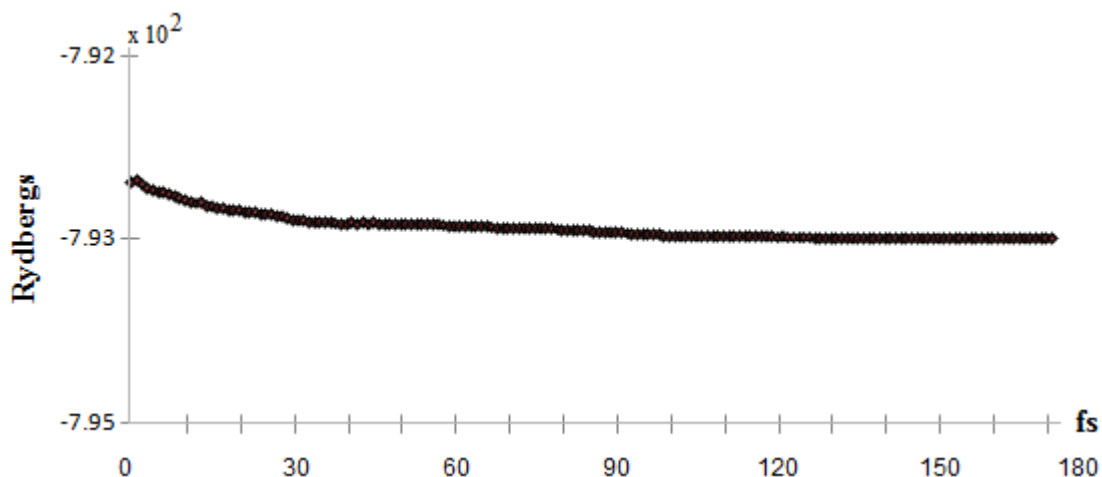
Este punto de contacto equivale a tan solo a una pequeña atracción de índole polar entre ambas moléculas, que por cierto son poco reactivas de forma individual ya que constan de enlaces con gran estabilidad, en el caso del C_{60-20} se trata de enlaces tipo grafito y en el caso del silicio por la simetría de la red.

[3.3.3] Sistemas en contacto.

La energía encontrada para nuestro sistema compuesto $Si_{72}C_{60-20}$ es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -793.31660440 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -58.3076 \text{ eV} \end{aligned}$$

Energía Total del Sustrato $Si_{72}C_{60-20}$



En la curva del cambio de la energía vs el ciclo de relajación se observa una clara tendencia a la convergencia.

Si ahora consideramos las energías encontradas por separado y las restamos de la energía total del sistema encontramos una pequeña diferencia:

$$-58.3076 \text{ eV} - (-16.6656 - 41.6122) \text{ eV} = -0.0298 \text{ eV}$$

Lo cual nos permite decir que la sección de fullereno C_{60-20} se adhiere al sustrato de Si_{72} con una energía de 29.8 meV, que es la energía que gana el sistema compuesto.

Lo cual resulta consistente con el hecho de que ambos subsistemas son poco reactivos y el contacto que establecen es mediante una atracción polar mas bien débil que podrá inclusive trasladarse de un punto a otro sin que varíe demasiado la depositación del C_{60-20} en el Si_{72} .

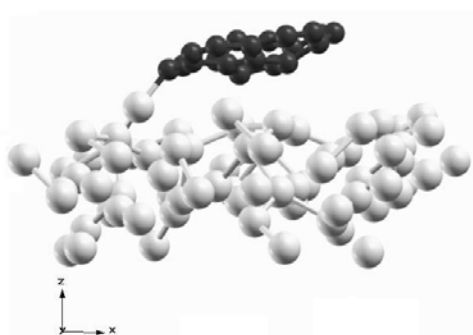
Por tanto, concluimos que el sistema $Si_{72}C_{60-20}$ ha quedado definido de manera apropiada.

3.3.2 Dinámicas Moleculares del sistema $Si_{72}C_{60-20}$

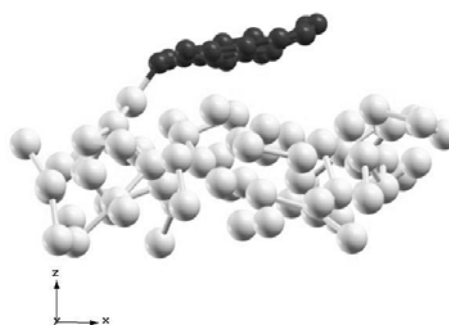
Al realizar las dinámicas moleculares a 77 y 300 K sobre el sistema compuesto encontramos una variación menor que la milésima parte, de modo que por simplicidad ya no pondremos los valores de las energías correspondientes ni los gráficos de convergencia en los cálculos. Consideramos que las diferencias son pequeñas y no generan un cambio en el comportamiento cualitativo del sistema.

3.3.3 Calentamiento del sistema $Si_{72}C_{60-20}$ a 500 K

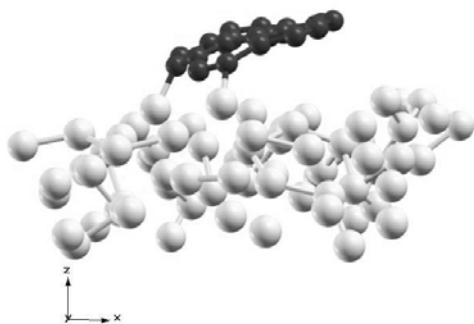
Sin embargo, como una prueba adicional de nuestro sistema $Si_{72}C_{60-20}$ hicimos una dinámica molecular que simula el calentamiento del sistema a 500 K. El resultado fue muy interesante, ya que a esa temperatura la sección de fullereno C_{60-20} voltea su concavidad, según se muestra en la siguiente serie de figuras:



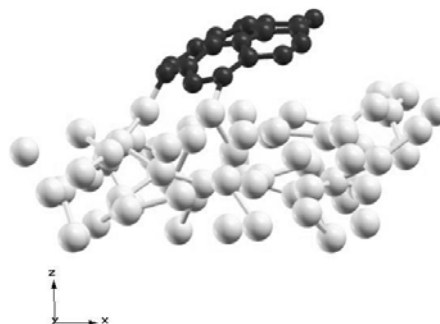
[3.3.4] Sistemas en contacto en la posición inicial.



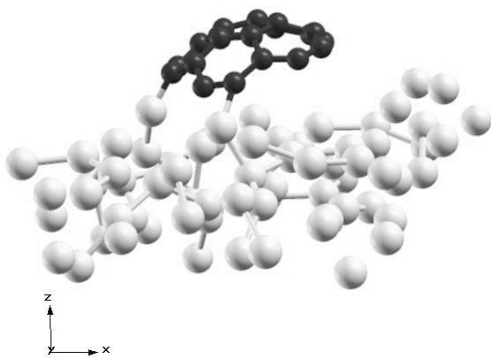
[3.3.5] Paso 30 de la relajación.



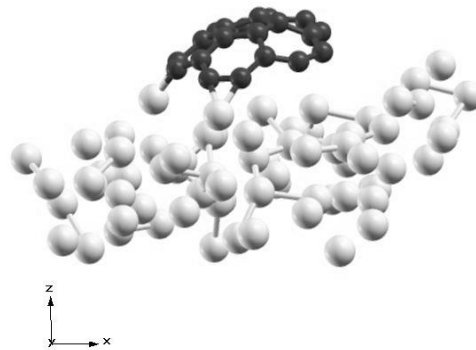
[3.3.6] Paso 60 de la relajación.



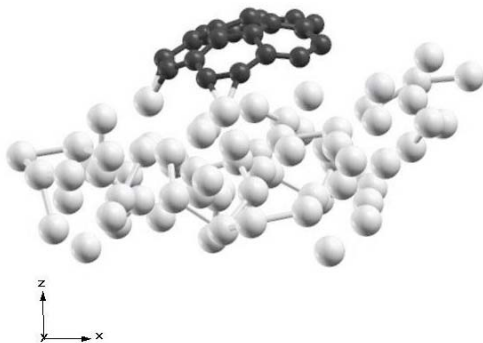
[3.3.7] Paso 90 de la relajación.



[3.3.8] Paso 120 de la relajación.



[3.3.9] Paso 150 de la relajación.

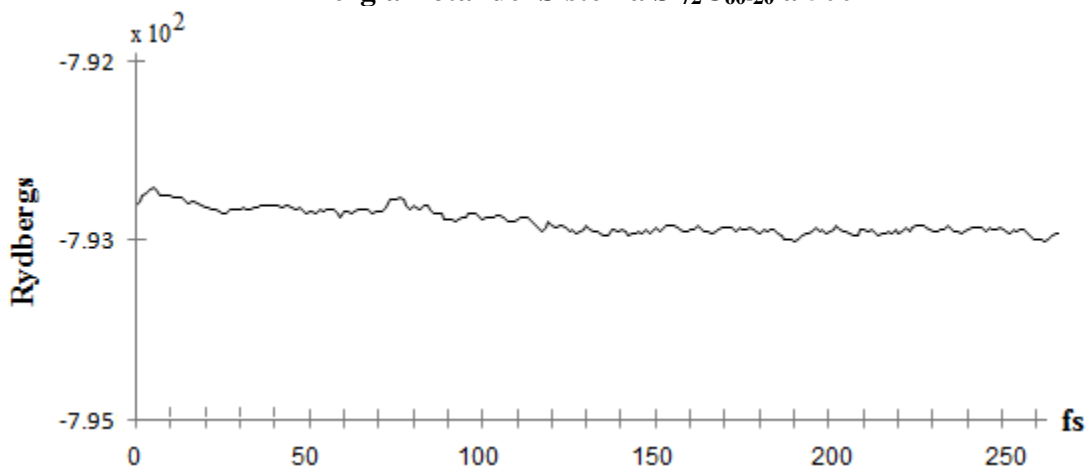


[3.3.10] Paso 180 de la relajación

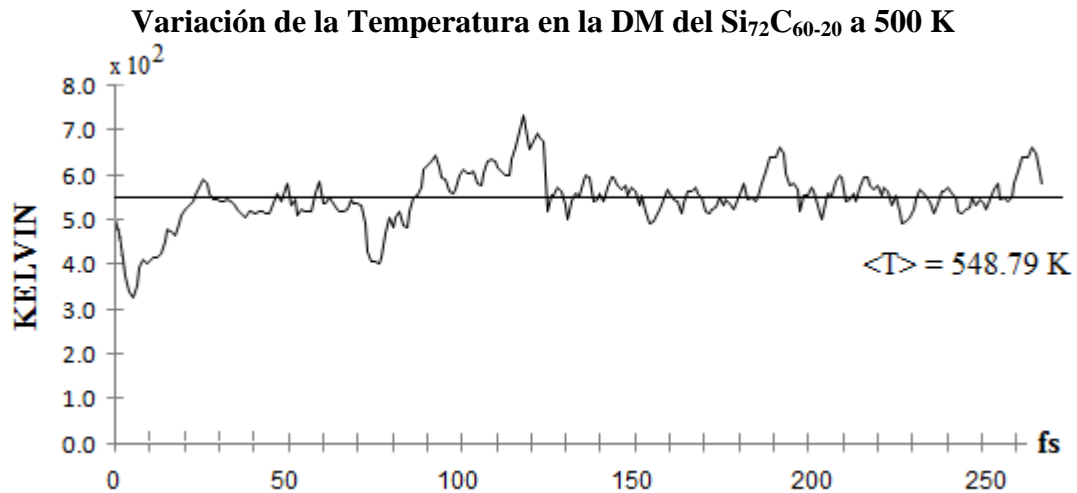
Los subsistemas siguen en contacto pero la vibración térmica a esa temperatura hace que la sección de fullereno C_{60-20} se voltee y cambie la dirección de su concavidad.

Energía Final de Relajación = -793.08015654 Ry
Energía Total = -58.2948 eV

Energía Total del Sistema $Si_{72}C_{60-20}$ a 500 K



A continuación mostramos el gráfico de la función temperatura durante la dinámica molecular de nuestro sistema a 500 K.



Aquí se observa que el sistema podrá seguir oscilando durante un tiempo largo. Lo cual es consecuencia de la vibración de la sección de fullereno a esta temperatura.

Sin embargo, es de notarse que la energía total interna del sistema es prácticamente la misma a diferentes temperaturas y con la concavidad en ambas direcciones, tanto hacia arriba como hacia debajo de la superficie del sustrato.

Lo anterior se puede interpretar de la siguiente manera: como el sistema consta de muchos átomos, su configuración admite cambios para una misma energía total, o sea que la configuración es multivaluada; es decir, a un mismo estado energético corresponden dos o mas estados de configuración, al menos los de curvatura hacia arriba y los de curvatura hacia abajo.

4.- INTERACCIONES MOLECULARES

Para constatar que el C_{60-20} es capaz de atrapar algunas moléculas simples como Cu_2 y P_2 hacemos primeramente la simulación de ambas moléculas en estado libre, haciendo las relajaciones y dinámicas moleculares a 77 y 300 K respectivamente; para luego simular que se colocan dichas moléculas diatómicas en el sistema compuesto.

4.1 Sistemas Diatómicos

Resulta conveniente que estudiemos brevemente los sistemas diatómicos de los elementos en uso en esta tesis, El carbono, como pieza fundamental ya que es el constituyente del sistema C_{60-20} ; el silicio, debido a que el sustrato en el que se ha depositado el sistema C_{60-20} está constituido de silicio; el cobre⁷ y el fósforo⁸, porque precisamente estudiaremos las propiedades de adsorción de estos elementos en el sistema C_{60-20} .

Los valores de las constantes atómicas se muestran en la siguiente tabla:

Nombre	Símbolo	Número atómico	Configuración	Masa atómica	Radio covalente
Carbono	C	6	[He] $2s^2 2p^2$	12.0107	0.77 Å
Silicio	Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$	28.0855	1.10 Å
Fósforo	P	15	[Ne] $3s^2 3p^3$	30.9737	1.06 Å
Cobre	Cu	29	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	63.5460	1.38 Å

Tabla 1: Constantes atómicas.

Los radios atómicos están determinados en gran medida por cuan fuertemente atrae el núcleo a los electrones. A mayor carga nuclear efectiva, los electrones estarán mas fuertemente enlazados al núcleo y menor será el radio atómico [21]. En un grupo de la tabla periódica: a medida que se desciende por el mismo se encuentra que el radio atómico aumenta según aumenta el numero atómico. Mientras que en los periodos, este aumenta de derecha a izquierda, conforme disminuye el número atómico.

El enlace químico en una molécula diatómica homonuclear es apolar⁹ y covalente.

Para realizar las relajaciones de las moléculas diatómicas del carbono, el silicio, el fósforo y el cobre consideramos dos átomos, uno en las coordenadas (0.0, 0.0, 0.0) y el otro en (1.5, 1.5, 1.5) de modo que se encontraban a una distancia inicial de $d_1 = 2.59$ Å.

⁷ El cobre, como muchos otros metales, es también diatómico cuando se encuentra en estado gaseoso.

⁸ El difósforo P_2 es una molécula con alta inestabilidad y reactividad.

⁹ Una molécula es polar cuando uno de sus extremos está cargado positivamente, y el otro de manera negativa. Cuando una molécula es apolar, estas cargas son cero.

Esta es una distancia en la que podemos considerar que ambos átomos se encuentran próximos entre sí, dando lugar a la formación de la molécula diatómica.

Las relajaciones convergieron satisfactoriamente, calculando las energías E_{0K} y las distancias d_{0K} entre los átomos, donde las fuerzas de interacción entre ellos se anulan totalmente, estableciendo el estado fundamental diatómico. Se encontró que, en todos los casos se forman las moléculas diatómicas del carbono, C_2 ; del silicio, Si_2 ; del fósforo y del cobre, P_2 y Cu_2 , respectivamente.

Con las distancias entre núcleos d_{0K} , de las moléculas diatómicas, se establecieron las posiciones iniciales para llevar a cabo las dinámicas moleculares a 77 K, en cada uno de los cuatro casos. Así se obtuvieron las energías E_{77K} y distancias d_{77K} entre núcleos.

Análogamente, se usaron las distancias d_{77K} como condiciones iniciales de las dinámicas moleculares a 300 K correspondientes; de las que obtuvimos las energías E_{300K} y distancias d_{300K} entre átomos de las moléculas diatómicas.

Los valores obtenidos a partir de las relajaciones y dinámicas moleculares a 77 y 300 K de los sistemas de dos átomos de C_2 , Si_2 , P_2 y Cu_2 se muestran a continuación:

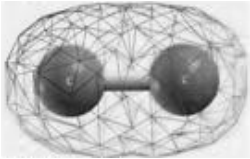
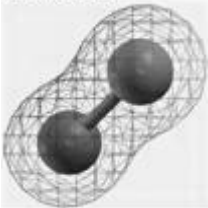
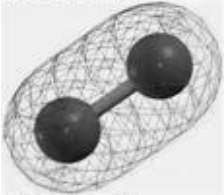
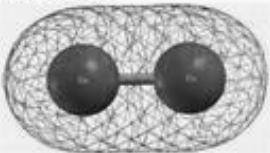
Molécula		0 K	77 K	300 K
C_2 	Energía Total	-21.975896 Ry -1.6151 eV	-22.076500 Ry -1.6225 eV	-22.168509 Ry -1.6293 eV
	Distancia entre núcleos	1.38 Å	1.25 Å	1.21 Å
Si_2 	Energía Total	-15.284105 Ry -1.1233 eV	-15.268801 Ry -1.1222 eV	-15.248504 Ry -1.1207 eV
	Distancia entre núcleos	2.30 Å	2.32 Å	2.34 Å
P_2 	Energía Total	-26.331204 Ry -1.9353 eV	-26.330552 Ry -1.9353 eV	-26.331857 Ry -1.9353 eV
	Distancia entre núcleos	1.87 Å	1.87 Å	1.87 Å
Cu_2 	Energía Total	-175.241588 Ry -12.8800 eV	-175.241256 Ry -12.8799 eV	-175.239535 Ry -12.8798 eV
	Distancia entre núcleos	2.18 Å	2.16 Å	2.14 Å

Tabla 2: Energía de las moléculas diatómicas.

Es interesante considerar, que para el caso del C_2 , en el que se presenta un doble enlace covalente, Richard F.W. Bader (Professor of Chemistry / McMaster University / Hamilton, Ontario) reporta en su artículo “An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules” una distancia medida entre núcleos¹⁰ de $d_{C_2} = 1.24 \text{ \AA}$ la cual se encuentra a una fracción menor al 1 % de la que nosotros encontramos a 77 K, lo cual prueba, en cierta medida, la transferibilidad de los pseudopotenciales usados.

Tanto en las relajaciones como en las dinámicas moleculares se utilizaron pseudopotenciales de Perdew para realizar los cálculos. En la siguiente tabla se presenta una lista de los mismos y una breve descripción de cada uno.

Elemento	Descripción
Carbono	Perdew-Zunger (LDA) exch-corr Rabe Rappe Kaxiras Joannopoulos (ultrasoft)
Silicio	Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exch-corr Rabe Rappe Kaxiras Joannopoulos (norm-conserving)
Fósforo	Perdew-Zunger (LDA) exch-corr Bachelet-Hamann-Schluter and derived
Cobre	Perdew-Zunger (LDA) exch-corr Rabe Rappe Kaxiras Joannopoulos (ultrasoft)

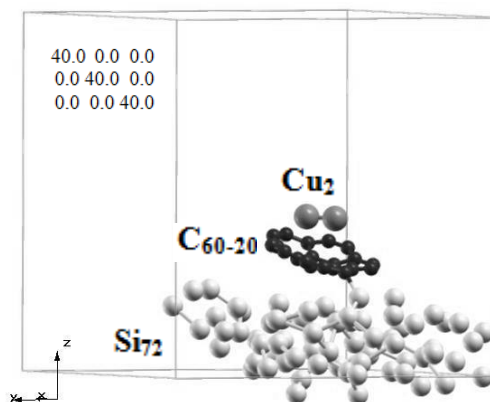
Tabla 3: Pseudopotenciales.

En todos los potenciales se incluye, para la funcional de intercambio y correlación, una aproximación del tipo LDA con funciones ultra-suaves y que conservan la norma.

4.2 Adsorción de Cobre

Para realizar la prueba de adsorción de Cu_2 en la sección de fullereno C_{60-20} depositada en el sustrato de silicio Si_{72} hemos simulado la colocación de una molécula de Cu_2 en las proximidades de la concavidad de la sección de fullereno según se muestra en la figura.

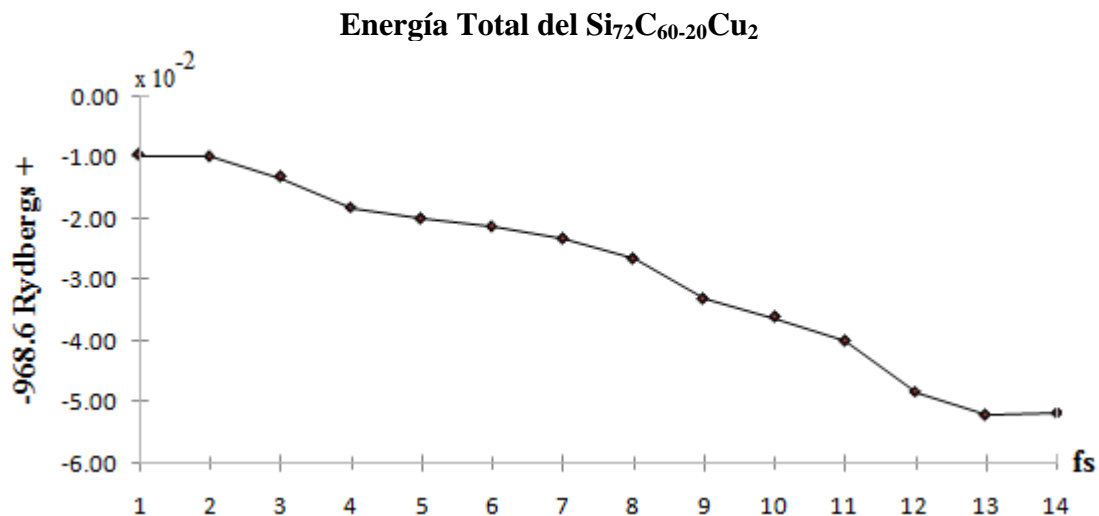
Esta configuración constituye la posición inicial para el proceso de relajación de la red periódica definida con la celda unitaria que contiene el sistema completo.



[4.2.1] Colocación de Cu_2 en el sistema $Si_{72}C_{60-20}$.

¹⁰ La longitud del enlace de una molécula se determina directamente con técnicas de difracción de rayos X o métodos espectroscópicos.

Después de un pequeño número de pasos (con $\Delta t \sim 1$ y hasta 4 fs, unos 14 a 56 fs) el sistema alcanzó la convergencia en la función de energía total final.



La energía encontrada para este sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{Cu}_2$ es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -968.65220730 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -71.1946 \text{ eV} \end{aligned}$$

Donde la energía de los sistemas $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ y Cu_2 por separado es:

$$-12.8800 \text{ eV} \quad -58.3076 \text{ eV} = -71.1876 \text{ eV}$$

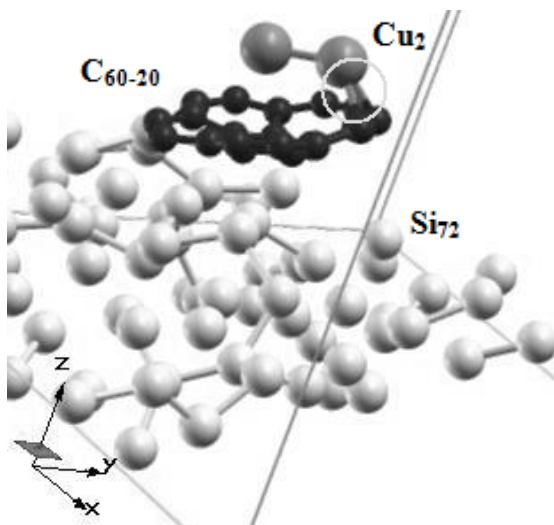
Lo cual difiere tan solo en: -7 meV

El acoplamiento polar y sin intercambio de cargas se llevó a cabo anulando rápidamente las fuerzas intermoleculares. El punto de contacto del cobre con la sección de fullereno se muestra encerrado en un círculo en la figura.

Al ser adsorbida, la molécula diatómica de cobre modifica su distancia entre núcleos aumentando de 2.18 \AA a 2.25 \AA , es decir:

$$\text{Aumento del enlace} = 0.06 \text{ \AA}$$

Lo cual equivale a menos del 3 %.



[4.2.2] Adsorción de Cu_2 .

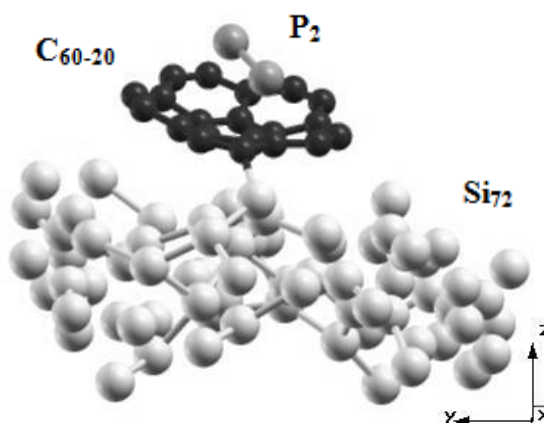
También es conveniente aclarar que la posición relativa entre la sección de fullereno C_{60-20} y el sustrato de silicio se mantuvo prácticamente sin cambios en:

$$\text{Distancia de contacto} = 1.87 \text{ \AA}$$

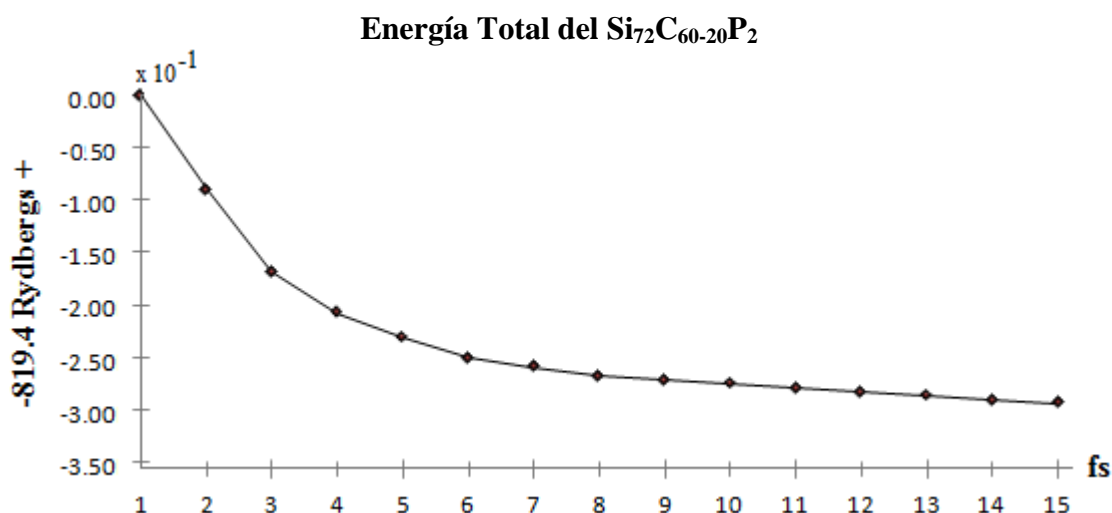
4.3 Adsorción de Fósforo

La prueba de adsorción de P_2 en la sección de fullereno C_{60-20} depositada en el sustrato de silicio Si_{72} se ha simulado de manera análoga a la anterior para el Cu_2 y utilizando los mismos parámetros para la celda unitaria, suponiendo la colocación de una molécula de P_2 en las proximidades de la concavidad de la sección de fullereno según se muestra en la figura.

Después de un pequeño número de ciclos (con $\Delta t \sim 1$ a 4 fs, unos 15 a 60 fs) el sistema alcanzó la convergencia en la función de energía total final.



[4.3.1] Colocación de P_2 en el sistema $Si_{72}C_{60-20}$.



La energía encontrada para este sistema $Si_{72}C_{60-20}P_2$ es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -819.70148631 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -60.2469 \text{ eV} \end{aligned}$$

Donde la energía de los sistemas $Si_{72}C_{60-20}$ y P_2 por separado es:

$$-1.9353 \text{ eV} - 58.3076 \text{ eV} = -60.2429 \text{ eV}$$

Lo cual difiere tan solo en: -4 meV.

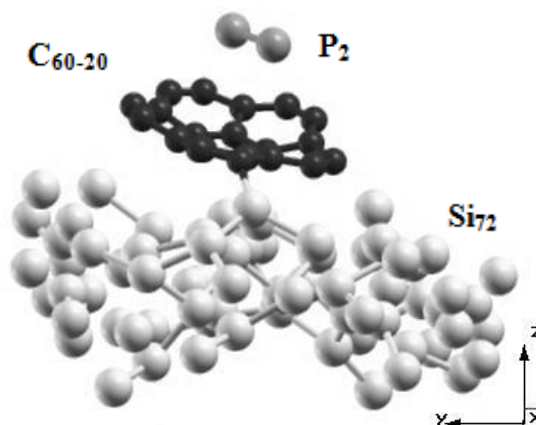
Aunque esta energía es pequeña en comparación con la de los sistemas, del orden de milésimas, es suficiente para que la moléculas de fósforo quede adsorbida por el sistema compuesto, según se observa en el comportamiento cualitativo del sistema.

El acoplamiento polar y sin intercambio de cargas se llevó a cabo anulando rápidamente las fuerzas intermoleculares.

Al ser adsorbida, la molécula diatómica de fósforo modifica su distancia entre núcleos disminuyendo de 1.87 Å a 1.86 Å, es decir que sufrió una contracción de:

$$\text{Disminución del enlace} = 0.01 \text{ \AA}$$

Lo cual es menor al 1 %.

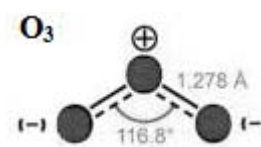


[4.3.2] Adsorción de P₂.

Así pues, la sección de fullereno es capaz de adsorber una molécula de fósforo.

4.4 Interacción con el ozono

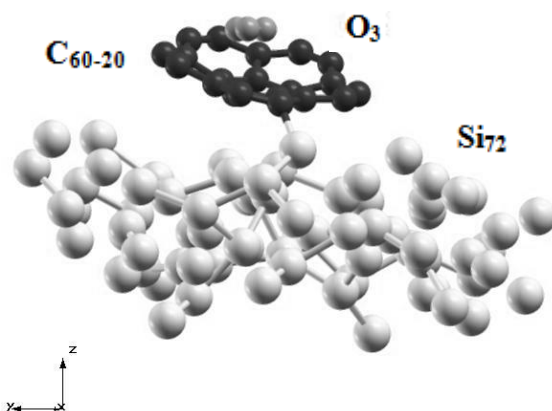
Adicionalmente, hemos inspeccionado la interacción entre nuestro sistema compuesto Si₇₂C₆₀₋₂₀ y una molécula triatómica de ozono, O₃. Esta forma alotrópica del oxígeno está formada por tres átomos unidos con una geometría angular. En la figura se muestra su disposición típica, el ángulo entre los átomos de oxígeno y la distancia de los enlaces O–O.



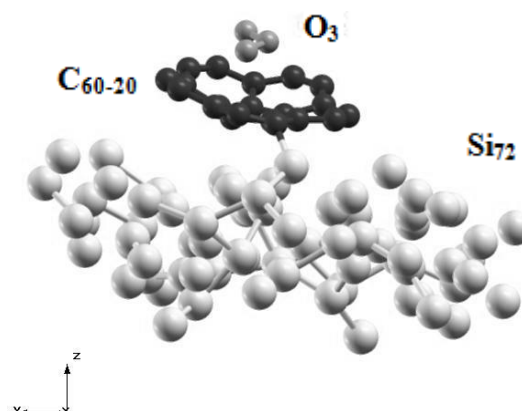
[4.4.1] Molécula de Ozono.

La molécula de ozono es polar, por lo que se le considera bastante reactiva.

Tomando los datos estándar para el ozono, simulamos que liberamos una sola molécula de ozono en las proximidades de la sección de fullereno C₆₀₋₂₀. La configuración previa a la relajación y la posición final de relajación al alcanzar la convergencia se muestra en las siguientes figuras:

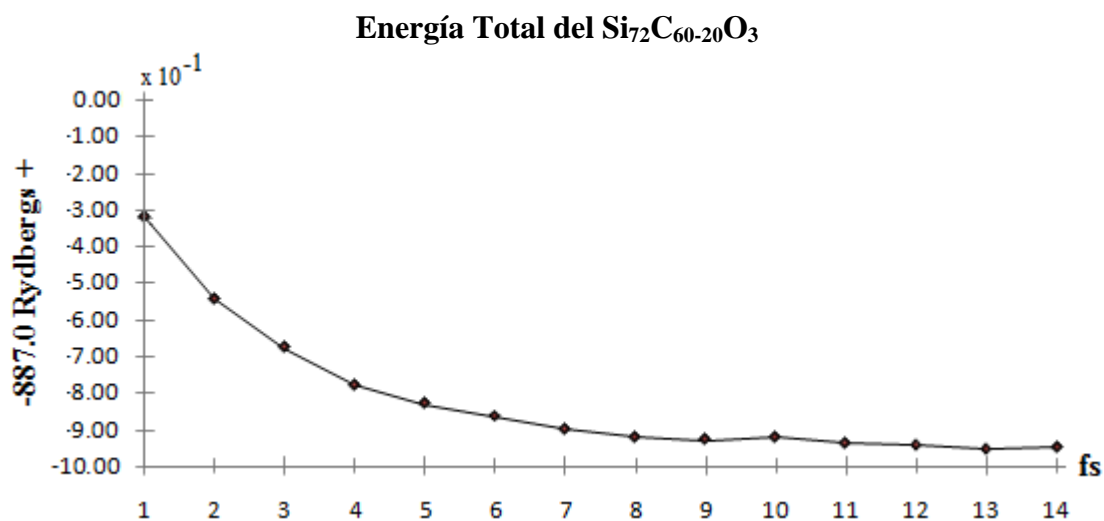


[4.4.2] Colocación de O₃ en el sistema Si₇₂C₆₀₋₂₀.



[4.4.3] Adsorción de O₃.

Después de un pequeño número de ciclos el sistema alcanzó la convergencia en la función de energía total final.



La energía encontrada para este sistema es:

$$\begin{aligned} \text{Energía Final de Relajación} &= -887.9452322 \text{ Ry} \\ \text{Energía Total} &= -65.2627 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\text{Energía de adsorción} = -12.5 \text{ meV}$$

El acoplamiento polar y sin intercambio de cargas se llevó a cabo anulando las fuerzas intermoleculares.

De modo que la sección de fullereno también es capaz de adsorber una molécula de ozono.

5. - RESULTADOS Y CONCLUSIONES

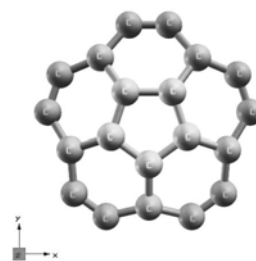
Hemos confirmado la existencia de los sistemas moleculares estudiados, y aunque en la ciencia de la nanotecnología se conocen estas moléculas, aun no han sido identificadas de la manera en que lo hemos hecho en esta tesis. Es decir que la existencia teórica de la sección de fullereno C_{60-20} , su depósito en el sustrato de silicio cristalino Si_{72} , y el hecho de que el sistema compuesto sea capaz de adsorber moléculas simples son resultados cualitativos completamente nuevos.

También calculamos las energías totales internas para los sistemas estudiados. Estas incluyen el cálculo de la diferencia de energías entre los sistemas compuestos y por partes de modo que obtenemos así la energía de adsorción.

Sección de Fullereno C_{60-20}

Existencia de la sección de fullereno C_{60-20} con una energía total interna de relajación de:

$$\text{Energía Total} = -16.6656 \text{ eV}$$

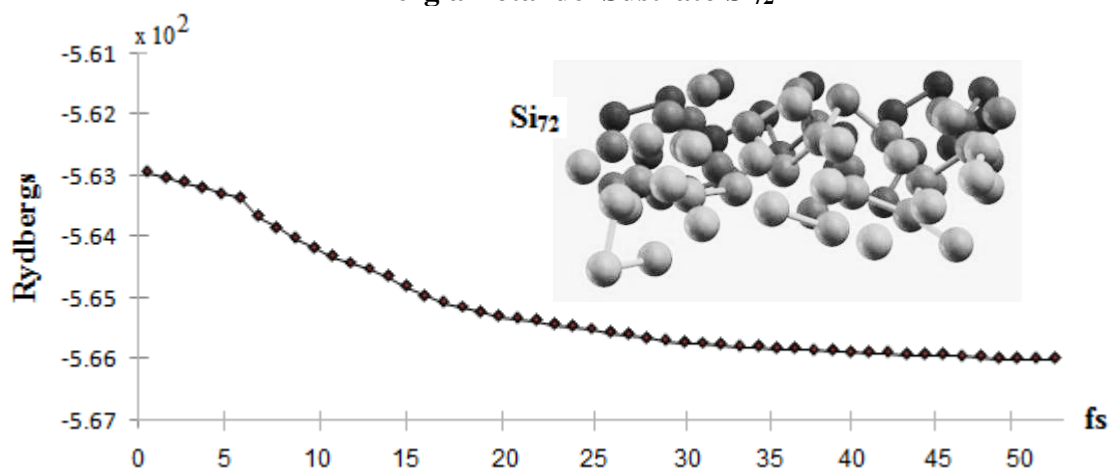


[5.1] Relajación del C_{60-20} .

Sustrato de silicio Si_{72}

Existencia del sustrato de silicio cristalino diamante (3x3x1) Si_{72} , con una energía interna de relajación: Energía Total = -41.6122 eV

Energía Total del Sustrato Si_{72}



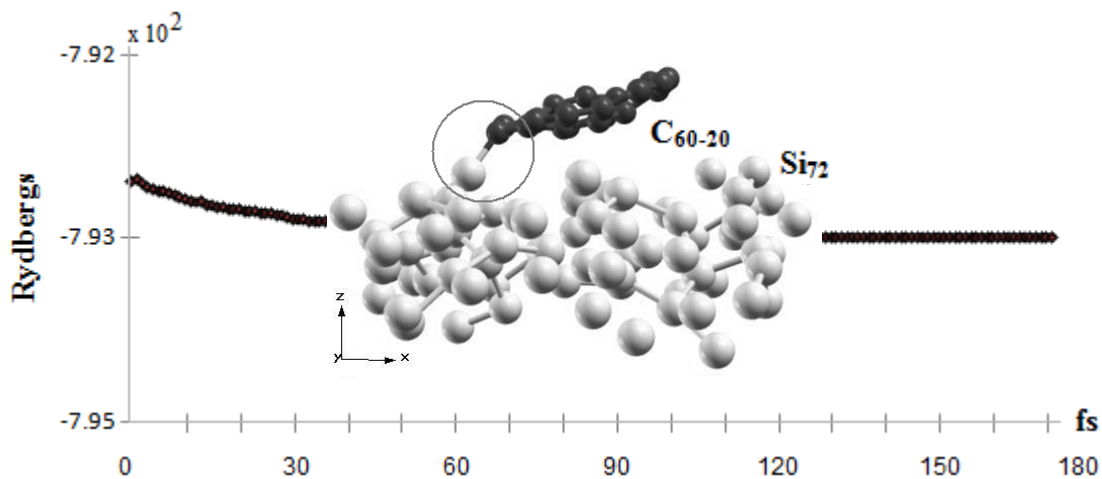
[5.2] Sustrato Si_{72} relajado.

Sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$

Existencia del sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$, con una energía interna de relajación:

$$\text{Energía Total} = -58.3076 \text{ eV}$$

Energía Total del Sustrato $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$



[5.3] Sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ relajado.

Si ahora consideramos las energías encontradas por separado y las restamos de la energía total del sistema encontramos la energía de adsorción:

$$E_{\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}} - (E_{\text{Si}_{72}} + E_{\text{C}_{60-20}}) = E_{\text{Adsorción}}$$

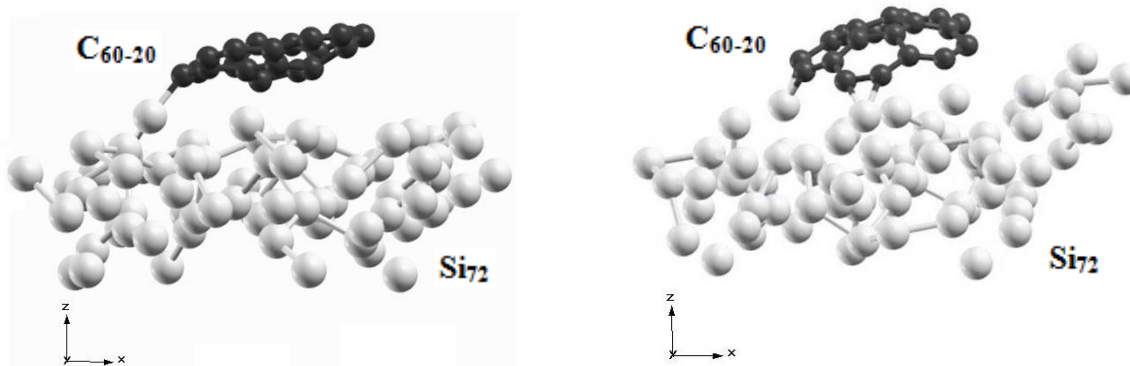
$$-58.3076 \text{ eV} - (-41.6122 - 16.6656)\text{eV} = -29.8 \text{ meV}$$

Ambos subsistemas son poco reactivos y el contacto se establece mediante una atracción polar. La distancia mínima calculada entre los átomos de silicio y carbono más próximos es:

$$\text{Distancia de contacto} = 1.86 \text{ \AA}$$

Calentamiento del sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$

Al realizar la dinámica molecular a 500 K del sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ observamos el cambio en la dirección de la convexidad del sistema.



[5.4] Estado inicial previo a la DM y el estado del sistema después de 180 ciclos de cálculo.

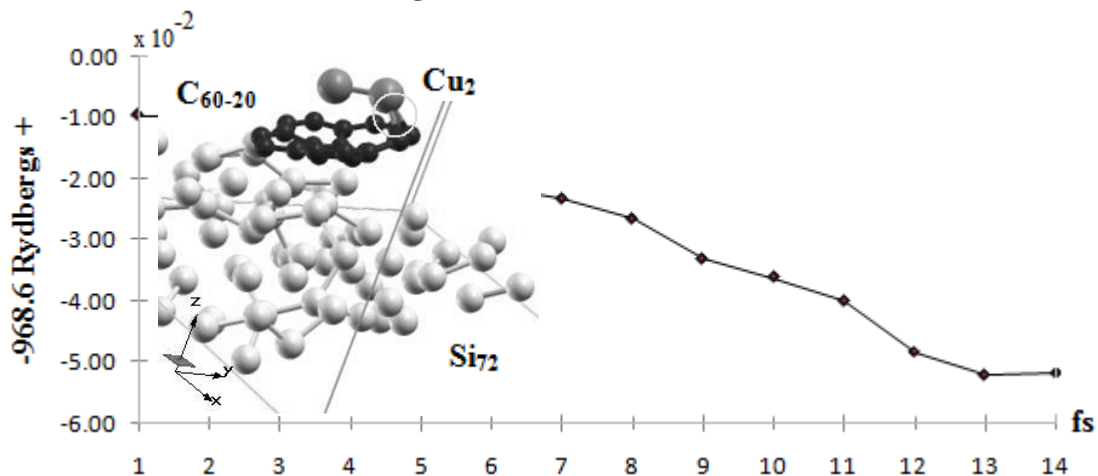
Energía Total = -58.2948 eV

Adsorción de cobre: $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{Cu}_2$

El sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ adsorbe una molécula diatómica de Cu_2 con una energía total interna de relajación:

Energía Total = -71.1946 eV

Energía Total del $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{Cu}_2$



[5.5] Sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{Cu}_2$ relajado.

Energía de adsorción = -9 meV

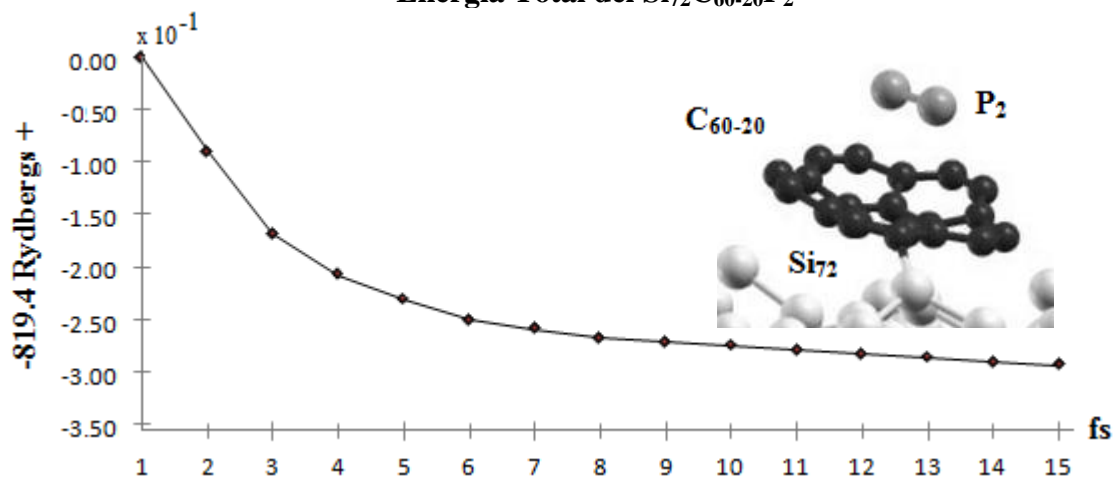
Distancia de contacto = 1.87 Å

Adsorción de fósforo: $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{P}_2$

El sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ adsorbe una molécula diatómica de P_2 con una energía total interna de relajación:

Energía Total = -60.2469 eV

Energía Total del $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{P}_2$



[5.6] Sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{P}_2$ relajado.

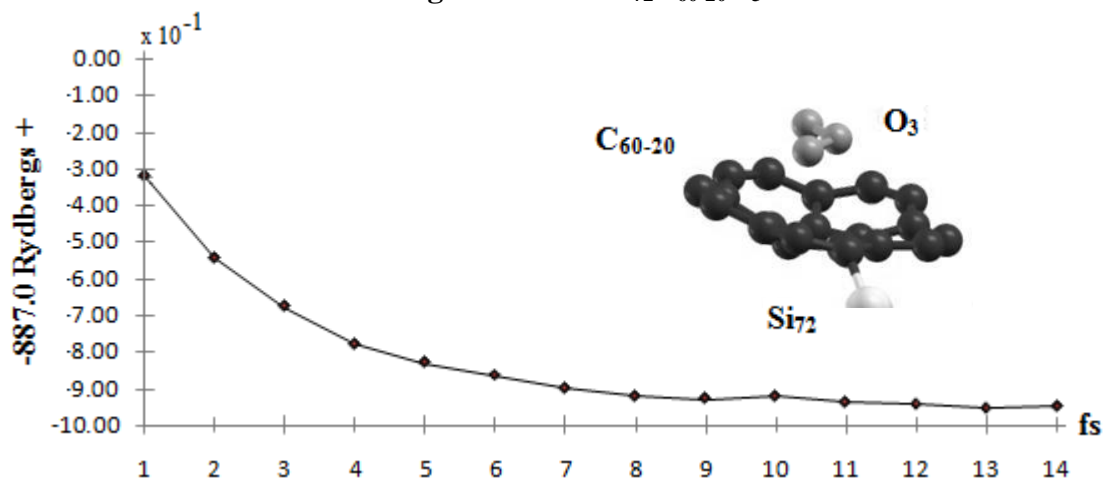
Energía de adsorción = -6 meV

Adsorción de ozono: $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{O}_3$

El sistema compuesto $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}$ adsorbe una molécula de ozono O_3 con una energía total interna de relajación:

Energía Total = -65.2627 eV

Energía Total del $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{O}_3$



[5.7] Sistema $\text{Si}_{72}\text{C}_{60-20}\text{O}_3$ relajado.

Energía de adsorción = -14.5 meV

La energías para los sistemas por separado se presentan en la siguiente tabla:

Sistema	Relajación (0 K)	Dinámica Molecular a 77 K	Dinámica Molecular a 300 K
C₂	-1.6151 eV	-1.6225 eV	-1.6293 eV
Si₂	-1.1233 eV	-1.1222 eV	-1.1207 eV
P₂	-1.9353 eV	-1.9353 eV	-1.9353 eV
Cu₂	-12.8801 eV	-12.8799 eV	-12.8798 eV
C₆₀₋₂₀	-16.6656 eV	-16.6649 eV	-16.6629 eV
Si₇₂	-41.6122 eV	-41.6122 eV	-41.6122 eV

Tabla 4: Energías totales.

La energías para los sistemas compuestos se listan a continuación:

Sistemas Compuestos	Relajación (0 K)	Energía de Adsorción	Distancia de contacto
Si₇₂C₆₀₋₂₀	-58.3076 eV	-29.8 meV	1.86 Å
Si₇₂C₆₀₋₂₀Cu₂	-71.1946 eV	-7.0 meV	1.87 Å
Si₇₂C₆₀₋₂₀P₂	-60.2469 eV	-4.0 meV	2.23 Å
Si₇₂C₆₀₋₂₀O₃	-65.2627 eV	-12.5 meV	2.15 Å

Tabla 5: Energías totales de los sistemas compuestos.

Los resultados obtenidos con las relajaciones y las dinámicas moleculares realizadas nos permiten concluir que la sección de fullereno C₆₀₋₂₀ además de existir de manera estable tiene una interesante propiedad de adsorción cuando se encuentra depositada en un sustrato de silicio cristalino.

La importancia de la existencia de esta estructura molecular, que denominamos sección de fullereno C₆₀₋₂₀ radica en que es el elemento mínimo de curvatura que se puede obtener en una malla de grafeno, la cual se consigue con solo quitar un átomo de la red hexagonal. La curvatura de la sección de fullereno además de constituir el elemento básico del fullereno C₆₀ (la tercera parte) también constituye el elemento fundamental cónico o el más básico de las estructuras nanocónicas (es la punta del nanocono más abierto posible a 60°) que presentan propiedades tan interesantes y variadas como los conocidos nanotubos de carbono u otros materiales, y que aun se encuentran en estudio activo.

Es interesante notar que la energía de adsorción entre el sustrato de silicio y la sección de fullereno C_{60-20} es del mismo orden de magnitud que la energía de adsorción del sistema compuesto con las moléculas de O_3 y de un orden mayor que la adsorción de Cu_2 y P_2 .

La sección de fullereno C_{60-20} posee la cualidad de interactuar con moléculas que tienen diferentes grados de reactividad lo cual le permite constituirse como un excelente almacenador molecular.

Las energías de adsorción son del orden de meV, pueden considerarse pequeñas pero en realidad son suficientes como para permitir la atracción polar y sin intercambio de carga de las superficies moleculares.

La adsorción de la sección de fullereno C_{60-20} de una molécula de ozono podrá tener diferentes aplicaciones en la industria química y en lo que respecta al control de los niveles de ozono en la biósfera.

Quedan por estudiar las propiedades ópticas y de transporte de este nuevo material con los adsorbatos.

6. REFERENCIAS

- [1] Jerzy Bernholc. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE. Physics Today Rev. (september 1999).
- [2] Charles Fox. INTRODUCCIÓN AL CÁLCULO DE VARIACIONES. Editorial Universidad Nacional, México (1988).
- [3] Atila Zsabo, Neil S. Ostlund. MODERN QUANTUM CHEMISTRY. Dover Publications, New York (1996).
- [4] Diógenes Campos. FUNDAMENTOS DE FÍSICA MOLECULAR. Editorial Universidad Nacional, México (1988).
- [5] Luis de la Peña. INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA CUÁNTICA. CECSA, México. (1988).
- [6] R.A. Broglia, G. Colo, G. Onida, H.E. Roman: SOLID STATE PHYSICS OF FINITE SYSTEMS. Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [7] María Inés Nicolás Vázquez, Eric Marín Chiñas. ALGUNOS ASPECTOS BÁSICOS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL. UNAM, Cuautitlán. (2006).
- [8] Walter A. Harrison: PSEUDOPOTENTIAL IN THE THEORY OF METALS. W. A. Benjamin Inc. (1966).
- [9] Dominik Marx and Jurg Hutter. AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS: THEORY AND IMPLEMENTATION. John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Vol. 3, ISBN 3-00-005834-6, pp. 329-477. Zurich (2000).
- [10] Paolo Giannozzi. NOTES ON PSEUDOPOTENTIAL GENERATION. Scuola Normale Superiore di Pisa. (2007).
- [11] Charles Kittel. INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS. John Wiley, New York. (1996).
- [12] Alejandro Valderrama. PRUEBAS DE POLARIZACIÓN EN NANOTUBOS SIMULADOS CON Y SIN QUIRALIDAD. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM, 2002.
- [13] Dresselhaus et al, SCIENCE OF FULLERENE AND CARBON NANOTUBES. Academic Press, 1998.
- [14] Maohui Ge and Klaus Sattler, OBSERVATION OF FULLERENE CONES, Chem. Phys. Lett. 220, 192 (1994),

-
- [15] Terrones H., Terrones M. (2003) CURVED NANOSTRUCTURE MATERIALS. *New Journal of Physics*, 126.1-126.37
- [16] O A Shenderova, B L Lawson, D Areshkin and D W Brenner. PREDICTED STRUCTURE AND ELECTRONIC PROPERTIES OF INDIVIDUAL CARBON NANOCONES AND NANOSTRUCTURES ASSEMBLED FROM NANOCONES. North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA 14 August 2001.
- [17] Arash Mahdavi, Eric Mockensturm, PhD Candidate, Mechanical Engineering; Assistant Professor, Mechanical Engineering. ON THE LARGE ELASTIC DEFORMATIONS AND STABILITY OF CARBON NANOCONES.
- [18] F. Magaña, G. Ruíz, E. Rangel. COORDENADAS DE LOS FULLERENOS. C60. <http://132.248.7.139/seminario/inicio.html>
- [19] Jesús A. Isaguirre, Sebastian Reich. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, Vol 10, Number 20. "Longer time steps for molecular dynamics".
- [20] C. R. Hubbard, H. E. Swanson, and F. A. Mauer, *J. APPL. CRYSTALLOGR.*, 1975, **8**, 45. http://www.webelements.com/silicon/crystal_structure.html
- [21] Richard F.W. Bader. AN INTRODUCTION TO THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ATOMS AND MOLECULES. Hamilton, Ontario. HTTP://WWW.CHEMISTRY.MCMASTER.CA/ESAM/CHAPTER_7/SECTION_2.HTML#TABLE_7-1.
- [22] Frank L. Pilar. *ELEMENTARY QUANTUM CHEMISTRY*. New York, United States. QD461 P53. (2001).
- [23] Rubin H. Landau. *QUANTUM MECHANICS*. Wiley-Interscience, New York, QC174.12 L36. (1996).