



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

**“DINÁMICA MOLECULAR AB-INITIO APLICADA AL ATAQUE QUÍMICO EN
SILICIO POROSO”**

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

PRESENTA:
FÍS. MARISOL RODRÍGUEZ ARCOS

TUTOR
DR. CHUMIN WANG CHEN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DRA. VICENTA SÁNCHEZ MORALES
FACULTAD DE CIENCIAS
DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Chumin Wang Chen por todo el apoyo y por compartir conmigo su conocimiento durante mis estudios de maestría, por el tiempo y la paciencia que dedicó a la revisión de esta tesis. Sin su ayuda la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

A los miembros que integran el comité tutor: Dra. Vicenta Sánchez Morales y Dra. Monserrat Bizarro Sordo. Por los valiosos comentarios aportados durante mis estudios de maestría y su disposición a ayudarme.

A los miembros que integran el jurado: Dra. Renela María Valladares Mc Nelis, Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, Dr. Miguel Cruz Irisson y Dr. Luis Antonio Pérez López. Por sus apreciables comentarios y correcciones a mi trabajo de tesis.

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

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

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM por permitirme utilizar la supercomputadora Miztli donde se realizaron los cálculos computacionales presentados en este trabajo.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) por el apoyo otorgado a través del proyecto DGAPA-IN113714.

A los ingenieros del IIM: Caín González, Alberto López y Joaquín Morales, así como a la M. I. Yolanda Flores de la DGTIC. Por su buena disposición y gran ayuda para resolver todos los problemas relacionados con los aspectos técnicos computacionales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca proporcionada para la realización de mis estudios de posgrado (No. Beca: 336907).

Resumen

El estudio de los materiales nanoestructurados ha sido de gran interés para la ciencia ya que poseen propiedades inusuales en comparación con las de materiales macroscópicos. Un ejemplo de ellos es el silicio poroso (PSi), cuya eficiente foto y electro-luminiscencia en el espectro visible a temperatura ambiente permite su implementación en dispositivos electrónicos. Por otro lado, el PSi puede ser utilizado como sensor de gases y para almacenamiento de hidrógeno debido a la enorme área superficial, mientras que al ser biocompatible puede usarse como dispensador de medicamentos. Además, gracias a su bajo costo y su facilidad de síntesis vía anodización electroquímica, el PSi puede implementarse como transductor entre señales ópticas y eléctricas en los circuitos integrados.

Por otro lado, la Dinámica Molecular (MD) clásica ha tenido gran éxito en la predicción de transiciones de fase de una amplia gama de materiales y recientemente en el comportamiento de sistemas biológicos. En 1985, Car y Parrinello propusieron la idea de combinar MD con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), de modo que el potencial de interacción interatómico se determina a partir de DFT. En esta tesis usamos MD ab-initio para investigar la disolución de los átomos de la superficie en PSi inducida por iones de flúor durante su proceso de ataque químico.

Los cálculos de MD se llevaron a cabo en el código CASTEP de Materials Studio con un paso temporal de 1 fempto-segundo usando el ensamble *NVT*, en el cual la temperatura es controlada con el termóstato de Nosé-Hoover-Langevin. Los resultados del cálculo confirman la dirección preferencial de ataque en los planos (100) observada experimentalmente. Así mismo se observa la captura de Si de la superficie de PSi por iones de flúor, en concordancia con el modelo cualitativo propuesto por Lehmann [Lehmann, 2002], excepto que el cálculo a temperatura ambiente muestra que la molécula de la disolución más frecuente es SiH_2F_2 en lugar de SiF_4 . Con respecto a la posible verificación experimental de la existencia de SiH_2F_2 como producto de la disolución, se analizan los espectros de absorción infrarroja y de Raman de las moléculas disueltas con y sin la presencia de la superficie resultante de PSi. Los resultados de este estudio podrían contribuir a un entendimiento microscópico del proceso de anodización particularmente de PSi.

Índice

Introducción.....	1
Capítulo 1. Semiconductores porosos.....	4
1.1 Arreglo cristalino	5
1.2 Desorden estructural	12
1.3 Silicio poroso.....	16
Capítulo 2. Teoría del funcional de la densidad.....	22
2.1 Problema de muchas partículas.....	22
2.2 Método de Kohn-Sham.....	29
2.3 Teoría perturbativa del funcional de la densidad.....	40
Capítulo 3. Dinámica molecular ab-initio	50
3.1 Mecánica determinista.....	50
3.2 Inclusión del factor estocástico	53
3.3 Ecuaciones de Car-Parrinello.....	59
Capítulo 4. Ataque químico en el tiempo	67
4.2 Dirección preferencial de los poros.....	69
4.3 Disolución de silicio por flúor en PSi	70
4.4 Espectroscopía Raman e infrarroja.....	74
Conclusiones	80
Referencias.....	81

Introducción

A lo largo de la historia, la búsqueda de nuevos materiales se ha conducido principalmente vía el conocimiento heredado entre generaciones y las aportaciones de cada una de ellas, por el método de “prueba y error” y algunos por accidentes de laboratorio. A principios del siglo pasado, el surgimiento de la mecánica cuántica brinda la posibilidad de entender los materiales existentes y recientemente, con la capacidad del cómputo actual, se ha podido predecir exitosamente algunas propiedades de moléculas relativamente simples. Por ejemplo, mediante métodos computacionales, se predijo un nuevo inhibidor de la integrasa [Schames, 2004], el cual condujo a la aprobación del medicamento Isentress® de Merck, en el 2007, por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés) para el tratamiento del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH).

Generaciones de científicos han soñado con el diseño computacional de nuevos materiales macroscópicos y recientemente se han podido predecir nuevas propiedades de sólidos existentes. Por ejemplo, con cálculos ab-initio se encontró una fase ópticamente transparente a una presión de 200 GPa en metales alcalinos [Ma, 2008] y dicha fase fue confirmada posteriormente en forma experimental empleando una muestra de sodio [Ma, 2009]. Actualmente, la demanda de materiales adecuados a la exigencia tecnológica ha puesto retos a la investigación científica y los cálculos ab-initio podrían ser una herramienta útil para cumplir dichos retos, por ejemplo, en la búsqueda de nuevos dispositivos basados en silicio y sus formas alotrópicas para aplicaciones optoelectrónicas.

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y en su forma cristalina (c-Si) constituye la base de la microelectrónica actual, debido a su brecha energética indirecta de 1.1 eV a temperatura ambiente. Sin embargo, sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos ópticos son limitadas como consecuencia de su brecha indirecta. Sin embargo, cuando se generan poros en su interior produciendo un material nanoestructurado conocido como silicio poroso (PSi), éste tiene una eficiente foto y electro-luminiscencia, debido al confinamiento cuántico y relajación de la regla de selección [Canham, 1990]. En particular, silicio mesoporoso tiene una gran relación superficie-volumen que sirve para el diseño de sensores de gas y biológicos, así como dispensadores de medicamentos.

El método más utilizado para la fabricación de PSi es el ataque electroquímico en obleas de c-Si. Modificando los parámetros de anodización, como la composición del electrolito, la densidad de corriente aplicada, la naturaleza de la oblea, el

tiempo de ataque y grado de luminosidad se obtienen diferentes morfologías de poros. Se ha encontrado que existe una dirección preferencial de ataque independiente de la dirección cristalina de la oblea [Christophersen, 2001], además de una expansión estructural medida *in-situ* por difracción de rayos X [Chamard, 2001] inducida por la presencia de hidrógeno en la superficie de los poros [Vázquez, 2002]. Una explicación cualitativa de la formación de poros en PSi fue propuesta por V. Lehmann y U. Gösele [Lehmann, 1991], en la cual, la presencia de huecos en la superficie de c-Si propicia el ataque nucleofílico a la superficie de PSi por átomos de flúor, formándose enlaces polarizados Si-F que facilitan la remoción de átomos de Si de la superficie.

Por otro lado, el método computacional ab-initio más utilizado en las últimas décadas para el estudio de materiales es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), ya que dicha teoría brinda una solución al problema cuántico de muchas partículas incluyendo la energía de intercambio y correlación en forma parcial. La DFT surge en 1964 y está basada en los teoremas de P. Hohenberg y W. Kohn, los cuales demuestran que energía de un sistema es funcional de la densidad electrónica y que dicha energía alcanza su valor mínimo en la densidad del estado base. Más tarde, en 1965, W. Kohn y L. Sham propusieron un método autoconsistente para aplicar la DFT a sistemas reales en los que el funcional de energía de intercambio y correlación se modela en forma general mediante las aproximaciones de la densidad local (LDA) y de gradientes generalizados (GGA). La DFT ha sido un método exitoso para el cálculo de la densidad electrónica del estado base y se ha combinado con otros métodos computacionales, entre ellos la Dinámica Molecular (MD). La MD estudia la evolución temporal de un sistema de N partículas interactuantes bajo condiciones de temperatura y presión finitas. En la MD clásica, el potencial de interacción entre partículas se modela en forma empírica, cuyos resultados dependen considerablemente del potencial propuesto. En 1985, R. Car y M. Parrinello propusieron la idea de obtener dicho potencial mediante la DFT, dando lugar a las ecuaciones de Car-Parrinello que constituyen la base de la MD ab-initio vía DFT.

En esta tesis se propone un estudio basado en MD ab-initio de la disolución de átomos de silicio por iones de flúor durante la formación de PSi. La MD ab-initio es una técnica que permite observar procesos microscópicos en tiempo real sin necesidad de un potencial de interacción propuesto. Sin embargo, en la MD ab-initio persisten limitaciones tales como, el tamaño del sistema y el corto tiempo de análisis, debido a que el paso temporal debe ser menor que el periodo de oscilación de los enlaces. En general, ambas limitaciones se relacionan con la capacidad de

cómputo actual. No obstante, la disolución de átomos de Si constituye un fenómeno local que puede estudiarse con un sistema relativamente pequeño, mientras que la ruptura y formación de enlaces parece ser un proceso rápido en comparación con el estudio de otros fenómenos donde se requiere alcanzar con buena aproximación el equilibrio termodinámico cada vez que varían algunos parámetros intensivos del sistema.

Los cálculos numéricos se llevarán a cabo usando el software CASTEP dentro de Materials Studio, ya que la expansión en ondas planas utilizada en CASTEP podría ser apropiada para el cálculo de orbitales de valencia en semiconductores. Además, dicho software permite obtener una amplia gama de propiedades, tales como espectroscopía infrarroja (IR), Raman, resonancia magnética nuclear (NMR), parte real e imaginaria de la función dieléctrica. En este estudio se parte de una estructura periódica de poros pasivados por átomos de hidrógeno dentro del método de supercelda. En el interior del poro se colocan iones de flúor adicionales y se observa la evolución del sistema mediante MD ab-initio a temperatura y volumen constante. Por último, se calculan algunas propiedades experimentalmente medibles a partir de los resultados de MD.

Esta tesis se estructura en cuatro capítulos. El primero hace una revisión de los semiconductores, en sus tres principales formas alotrópicas –cristalina, amorfa y porosa– haciendo énfasis en el PSi, tanto su síntesis como estructura microscópica. El segundo capítulo describe los fundamentos de la DFT, los teoremas de Hohenberg y Kohn, así como el método de Kohn-Sham. En este capítulo también se habla de las aproximaciones usadas dentro de la DFT, por ejemplo, los funcionales y la aproximación de pseudopotencial, así como la Teoría Perturbativa del Funcional de la Densidad (DFPT) usada para obtener las propiedades vibracionales de sólidos. El tercer capítulo describe las bases de la MD ab-initio, se hace una revisión de las ecuaciones de movimiento de Newton, de la implementación de termostatos y baróstatos, así como de las ecuaciones de Car-Parrinello. En el cuarto capítulo, se describen el código CASTEP y los parámetros utilizados para nuestros cálculos. Se proporcionan los detalles del cálculo MD ab-initio y se analizan los resultados obtenidos para la dirección preferencial de ataque y las formas de disolución de silicio por átomos de flúor. Además, se analizan los espectros IR y Raman para las configuraciones obtenidas de la MD. Finalmente, en la sección de conclusiones se resumen los resultados más importantes obtenidos de esta investigación, incluyendo las limitaciones del modelo y posibles extensiones.

Capítulo 1. Semiconductores porosos

Los semiconductores porosos constituyen una clase de material que ha despertado gran interés en la comunidad científica en las últimas décadas. Las estructuras de baja dimensionalidad presentes en dichos semiconductores pueden obtenerse principalmente mediante anodización electroquímica de bajo costo. La morfología de los poros puede ser modulada mediante variaciones de la resistividad eléctrica, orientación cristalina, composición del electrolito, temperatura, densidad de corriente, longitud de onda de la luz aplicada y su intensidad, entre otras.

En general, los semiconductores basados en estructura tetraédrica poseen una alta rigidez estructural debido a los enlaces covalentes sp^3 . Esta rigidez permite la formación de esqueletos con espesor nanométrico y una porosidad mayor al 90%, lo cual conduce a un confinamiento cuántico que altera significativamente la estructura de bandas electrónica. Entre los semiconductores porosos más estudiados se encuentran SiC, Ge, SiGe, GaP, GaAs y InP [Canham, 2001]. Adicional al método electroquímico, existen caminos alternativos para obtener semiconductores porosos, por ejemplo, la síntesis de germanio mesoporoso ordenado mediante el autoensamblaje asistido moléculas surfactantes orgánicas anfífilas que tienen simultáneamente partes hidrofóbicas e hidrofílicas.

El semiconductor poroso más estudiado es el silicio (Si) siendo el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, alrededor del 28%, sólo está detrás del oxígeno (O_2) que conforma cerca del 47% de la corteza. El Si en estado puro se observa difícilmente en la naturaleza, en su mayoría se encuentra combinado con oxígeno formando minerales y constituye más de la mitad de los componentes del suelo.

Dada su abundancia, se encuentra desde la más suave arena hasta la tecnología más sofisticada y no es extraño que el silicio se encuentre en diferentes seres vivos; desde esponjas marinas, algunas plantas terrestres y otras de gran interés para la humanidad como el arroz, la caña de azúcar y la calabaza [Aguirre, 2007]. Los animales absorben silicio en forma el ácido sílico ($SiOH_4$) el cual es esencial para la formación de hueso y tejido conectivo.

Las utilidades de los compuestos del silicio son variadas, con el dióxido de silicio (SiO_2) se fabrican vidrios, cerámicas, concretos, algunos cosméticos y

fármacos; con el carburo de silicio (SiC) que es una de las sustancias más duras, se construyen refractarios para hornos de altas temperaturas y en polvo sirve como abrasivo para pulir materiales. Con las siliconas que es un polímero inorgánico, se producen juguetes, lubricantes, adhesivos, implantes quirúrgicos, entre otros. Las aleaciones de silicio con metales como el hierro, aluminio y cobre son de suma importancia en la industria metalúrgica y con ellas se construyen las estructuras para edificios, puentes, barcos y trenes.

El silicio probablemente es el único elemento sólido que se puede producir con más alta pureza en forma cristalina, los niveles de contaminación pueden llegar a ser de algunas partes por billón [Lehmann, 2002]. El silicio cristalino puro se usa para la construcción de transistores MOSFET, los cuales son la base de la electrónica actual. Sin embargo, el rápido desarrollo tecnológico demanda la búsqueda materiales con nuevas propiedades, lo que dio lugar al estudio de otra forma alotrópica del silicio: el silicio poroso.

En este capítulo revisaremos las propiedades de los sólidos cristalinos, amorfos y otros órdenes estructurales. En la última sección haremos énfasis en el silicio poroso incluyendo su síntesis y propiedades.

1.1 Arreglo cristalino

Dentro de la tabla periódica el silicio se ubica en el grupo IV, su número atómico es el 14 y tiene una masa atómica de 28.086 uma. La configuración electrónica del átomo de silicio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, donde los electrones de la última capa se encargan de la formación de enlaces químicos. En particular, cuando dos átomos de silicio se acercan, se forman cuatro orbitales híbridos sp^3 en cada uno de ellos como se muestra en la Figura 1.1. En base a este tipo de orbitales se forma una red tetraédrica como sucede en silicio cristalino (c-Si).

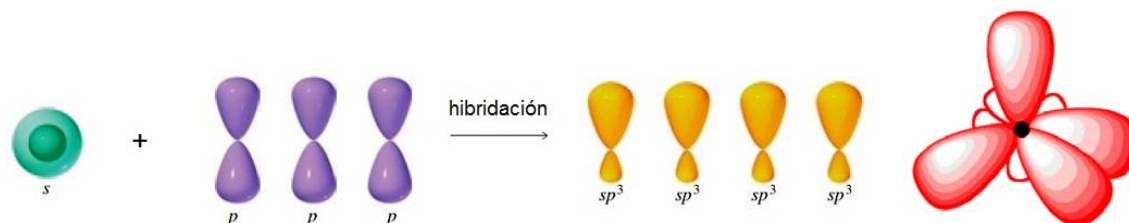


Figura 1.1 Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 a partir de un orbital s y tres orbitales p , dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.

Un cristal se puede visualizar como un arreglo de puntos matemáticos más una base, que se repite periódicamente en el espacio. La base puede estar constituida por uno o varios átomos, incluso moléculas; la red de puntos indica la ubicación

espacial de la base. Cualquier punto en una red tridimensional se puede expresar como combinación lineal de tres vectores de traslación: \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 y \mathbf{a}_3 .

Al paralelepípedo de menor volumen que sólo contiene un punto (o una base) se le llama celda unitaria primitiva, su volumen es $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ siendo éstos los vectores primitivos. Una manera de obtener la celda primitiva unitaria es mediante el método de Wigner-Seitz. Por ejemplo, en dos dimensiones esta celda se construye trazando líneas que conecten un punto con todos sus vecinos y después dibujando planos perpendiculares que pasen por el punto medio de dichas líneas, el menor volumen encerrado es la celda Wigner-Seitz [Kittel, 1996]. En la Figura 1.2 se muestran las celdas Wigner-Seitz para una red cuadrada y una triangular en dos dimensiones.

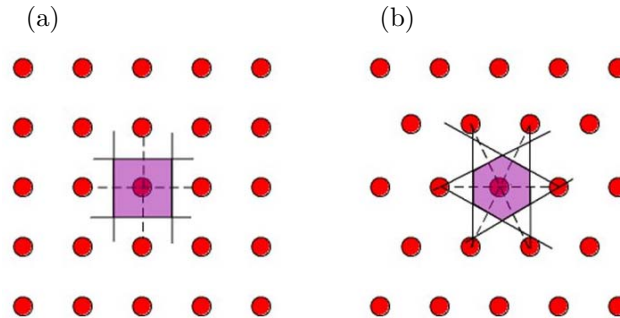


Figura 1.2 Celdas Wigner-Seitz para redes en 2D. En (a) para una red cuadrada, en (b) para una red triangular.

En el espacio tridimensional sólo existen 14 tipos de redes cuya estructura es invariante bajo traslaciones y rotaciones, la cuales se les conoce como redes de Bravais. Se clasifican en siete grupos de acuerdo a las restricciones en sus ejes y en sus ángulos: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, cúbico, trigonal y hexagonal. Dentro del grupo cúbico hay tres redes: cúbica simple (SC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cúbica centrada en las caras (FCC). La longitud de un lado de la celda cúbica es conocido como el parámetro de red a .

El c-Si tiene una estructura FCC con dos átomos como base representado por cada punto de red, uno ubicado en el origen de la celda y otro desplazado a un cuarto de a en la dirección $\langle 1,1,1 \rangle$. Este tipo de estructura es denominada tipo diamante. La celda unitaria cúbica con menor tamaño de c-Si cuenta con 8 átomos y tiene un parámetro de red a de 5.43 Å como se muestra en la Figura 1.3.

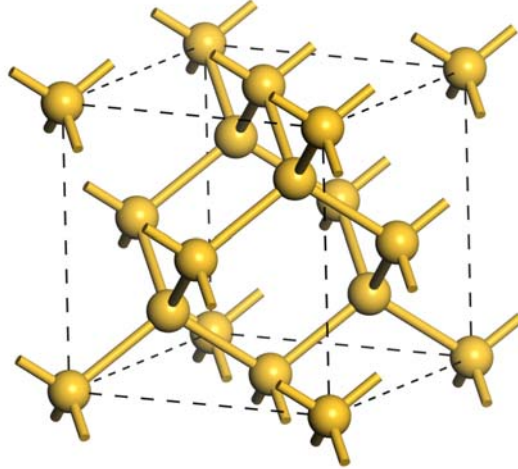


Figura 1.3 Celda unitaria de silicio cristalino (c-Si).
 Consiste en una celda cúbica centrada en las caras (FCC) con un parámetro de red $a = 5.43 \text{ \AA}$.

Muchas de las propiedades electrónicas de los cristales se derivan de las simetrías cristalinas. La invariancia ante traslaciones de las propiedades locales de un cristal, como la densidad de carga, permite que sean naturalmente estudiadas con el análisis de Fourier. Para cada estructura cristalina se puede definir una red recíproca asociada y sus vectores primitivos pueden ser escritos en términos de los vectores primitivos de la red cristalina,

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (1.1)$$

Análogamente a la red cristalina, cualquier punto en la red recíproca se puede expresar como combinación lineal de sus vectores primitivos,

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, \quad (1.2)$$

donde $h_i \in \mathbb{Z}$. La primera zona de Brillouin (PZB) es la celda Wigner-Seitz en el espacio recíproco, la cual contiene toda la información del cristal. Para la celda cúbica BCC su vectores recíprocos primitivos son $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{k})$, $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$ mientras que para la celda cúbica FCC son $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})$, y $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$. Se puede ver que la PZB de una red BCC es una celda FCC y viceversa [Kittel, 1996], lo cual se muestra en la Figura 1.4.

Uno de los modelos que explica cómo se propagan los electrones en un cristal es el modelo del electrón casi libre. Este modelo considera que los electrones viajan a

través del cristal sintiendo un potencial periódico. La ecuación de Schrödinger que obedecen los electrones en dicho potencial es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

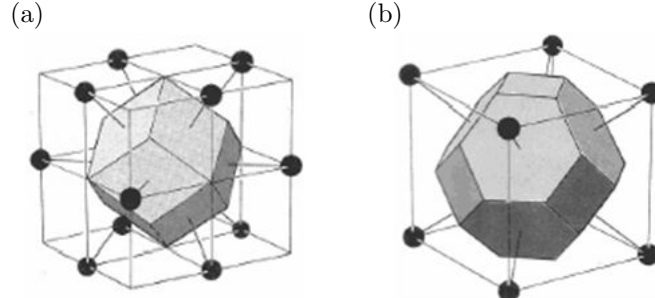


Figura 1.4 Celdas Wigner-Seitz en el espacio recíproco para a) una red BCC y b) una red FCC.

Si $\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$ con $u_i \in \mathbb{Z}$ es un vector de traslación de la red real y el potencial periódico tiene la propiedad $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, entonces las soluciones de la ecuación de Schrödinger estacionaria tienen la forma de una onda plana multiplicada por una función periódica,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.4)$$

donde la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tiene el mismo periodo que el potencial, es decir, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Este resultado es el teorema de Bloch y las soluciones (1.4) son funciones de Bloch [Kittel, 1996].

Las funciones de Bloch se pueden reescribir en términos de los vectores del espacio recíproco expandiendo la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ en una serie de Fourier,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.5)$$

donde \mathbf{G} es un vector en la red recíproca y $c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ son los coeficientes de la expansión, de esta forma se tiene

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.6)$$

Todos los eigenestados del sistema quedan representados únicamente por un vector en el espacio recíproco o espacio- k dentro de la primera zona de Brillouin, la cual para sistemas unidimensionales tiene una extensión de $2\pi/a$.

La difracción de electrones, fotones o neutrones es una técnica que permite determinar la estructura de un cristal. Si la longitud de onda de la radiación es del

orden de magnitud del parámetro de red, se puede observar interferencia constructiva entre las ondas reflejadas en planos cristalinos paralelos para ángulos distintos al ángulo de incidencia. La intensidad de las ondas difractadas en función del ángulo de incidencia forma un patrón de picos característico de cada material.

Para que exista difracción se debe cumplir que la diferencia entre el vector de onda incidente \mathbf{k} y el vector de onda reflejado \mathbf{k}' sea exactamente un vector de la red recíproca \mathbf{G} , es decir,

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}. \quad (1.7)$$

Si la dispersión es elástica, la energía de la onda dispersada es igual a la de la onda incidente y se cumple que las magnitudes de vectores de onda incidente y reflejados son iguales, por lo que la condición de difracción se puede escribir como

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 = |\mathbf{k}'|^2 = |\mathbf{k}|^2. \quad (1.8)$$

Cuando la distancia entre planos cristalinos paralelos es d , la diferencia de caminos ópticos es igual a $2d \sin \theta$ y que para existir interferencia constructiva esta diferencia debe ser igual a $n\lambda$, donde n es un entero y λ es la longitud de onda de la luz incidente, esto es,

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.9)$$

La ecuación (1.9) es conocida como la ley de Bragg, la cual se cumple siempre y cuando $\lambda \leq 2d$.

Dentro de la teoría de perturbaciones, si el hamiltoniano no perturbado contiene únicamente la energía cinética de las partículas, las funciones de onda no perturbada son ondas planas. Al expandir la función de onda del hamiltoniano completo en términos de las soluciones no perturbadas, los términos con energía cercana a la energía del estado bajo análisis tienen mayor contribución a la función de onda resultante [Griffiths, 1995]. En particular, la expresión (1.6) es una expansión de la función de onda ($\psi_{\mathbf{k}}$) que contiene un número infinito de ondas planas, donde los términos con menor energía cinética $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ son de mayor contribución a la expansión, ya que nuestras bandas de valencia y de conducción se encuentran cercanas al nivel cero de energía. Esto permite definir una energía de corte E_{cutoff} dada por

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cutoff}, \quad (1.10)$$

para que la expansión sea truncada.

De acuerdo a su conductividad eléctrica, los materiales se pueden clasificar como conductores, semiconductores y aislantes. Como su nombre lo indica, los materiales semiconductores poseen una conductividad cuyo valor se encuentra entre la de un aislante y un conductor. Dicha clasificación puede ser un tanto ambigua, ya que la conductividad de un conductor disminuye con la temperatura mientras que la de un aislante crece con la misma. Por lo tanto, la clasificación microscópica a partir de la teoría de bandas es la más apropiada. Dicha teoría será introducida en los párrafos siguientes.

A diferencia de los átomos y las moléculas que tienen un espectro discreto de energía, en un sólido que tiene del orden de 10^{23} átomos, se presenta un espectro casi continuo debido al desdoblamiento de los niveles energéticos al disminuir la distancia interatómica. En general, las bandas electrónicas en sólidos pueden tener dos orígenes, el primero cuando se mezclan estados provenientes de diferentes átomos y el segundo debido a diferentes orbitales del mismo átomo, como se muestra en la Figura 1.5. Esta explicación de la formación de bandas de energía electrónicas es válida aún para amorfos [Sutton, 1993]. Por otro lado, en un cristal con estructura periódica siempre existen brechas de energía prohibidas (E_G) en las fronteras de las zonas de Brillouin donde la velocidad de grupo electrónica es igual a cero, en contraste, en amorfos pueden existir dichas brechas y sobre todo de movilidad electrónica. En un semiconductor, la brecha prohibida que contiene el nivel de Fermi –la máxima energía que puede tener un electrón a temperatura cero– divide las bandas en una inferior llamada banda de valencia (BV) y una superior llamada banda de conducción (BC). En la Figura 1.5 se muestra particularmente la formación de las bandas de energía de silicio provenientes de los orbitales $3s$ y $3p$, así como la formación de una brecha $E_G = 1.1 \text{ eV}$ cuando la distancia interatómica es igual 2.35 \AA , la cual es la distancia de equilibrio de c-Si a 200 K y presión atmosférica.

Si el nivel de Fermi se encuentra dentro de una banda permitida el material es un conductor, ya que los electrones pueden aumentar su energía cinética cuando el material se somete a un campo externo provocando una corriente neta. Si las bandas están totalmente llenas o totalmente vacías, el material es un aislante a temperatura cero. Dado que los electrones son fermiones, la probabilidad de ocupación de los estados por un electrón sigue la estadística de Fermi-Dirac. Mientras aumenta la temperatura, incrementa la probabilidad de que un estado en la banda de conducción sea ocupado. Si el nivel de Fermi se encuentra en la brecha prohibida y ésta tiene un tamaño menor a los 3 eV, el material es un semiconductor [Yu, 2001], ya que con esta brecha no existe prácticamente ningún

electrón en la banda de conducción. El c-Si es el semiconductor más estudiado con una brecha prohibida de 1.1 eV y en su forma intrínseca tiene una densidad electrónica en la banda de conducción del orden de $n \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad eléctrica del orden de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$.

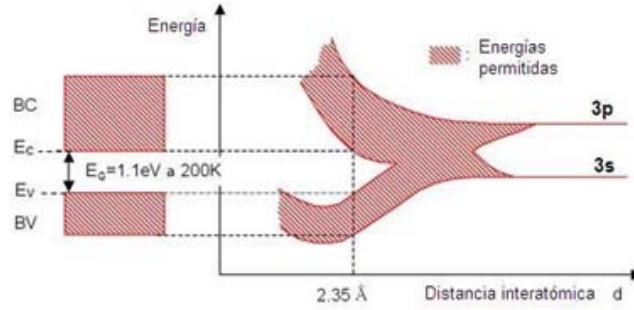


Figura 1.5 Formación de las bandas de valencia y de conducción en silicio cristalino, así como una brecha prohibida de 1.1 eV cuando la distancia interatómica es igual 2.35 Å.

La solución (1.4) de la ecuación de Schrödinger estacionaria corresponde al número cuántico \mathbf{k} y el valor propio de energía $E(\mathbf{k})$. Esta última se conoce como relación de dispersión y al graficarla para distintas trayectorias del espacio- k da lugar a la estructura de bandas de un material. Las trayectorias graficadas se etiquetan por las letras Δ , Λ , Σ y unen puntos de alta simetría en la PZB denotados por las letras Γ , X, L y K. En la Figura 1.6 se muestran dichos puntos para red cúbica FCC, sus valores se calcularon a partir de los vectores recíprocos primitivos y se muestran en la Tabla 1.1 [Setyawan, 2010].

Tabla 1.1 Puntos de alta simetría para una red FCC.

$u\mathbf{b}_1 + v\mathbf{b}_2 + w\mathbf{b}_3$	\mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2	\mathbf{b}_3
Γ	0	0	0
X	1/2	0	1/2
L	1/2	1/2	1/2
U	5/8	1/4	5/8
K	3/8	3/8	3/4
W	1/2	1/4	3/4

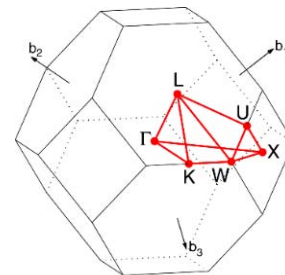


Figura 1.6 Red recíproca primitiva de una celda FCC.

En la Figura 1.7 se muestra la estructura de bandas para c-Si, donde se puede observar que el máximo de la BV y el mínimo de la BC no coinciden en el mismo punto \mathbf{k} , ya que el máximo se encuentra en el punto Γ y el mínimo está sobre la trayectoria Γ -X. En otras palabras, el c-Si tiene una brecha indirecta de 1.1 eV.

En las estructuras amorfas, el arreglo de los átomos no presenta un orden de largo alcance. En este tipo de estructuras se rompe la simetría traslacional y las posiciones atómicas no pueden ser representadas como combinación lineal de un conjunto de vectores base. En algunos amorfos se conserva el arreglo reticular, sin embargo, una fracción significativa de átomos de la red son aleatoriamente sustituidos por átomos de otro tipo, a este desorden se le llama sustitucional. Cuando las posiciones de los átomos son aleatorias, se dice que el amorfo posee desorden topológico [Ziman, 1979].

Al no existir simetría traslacional, muchos conceptos aplicados a cristales no tienen contraparte para amorfos. Por ejemplo, el método de Wigner-Seitz aplicado a sistemas amorfos da lugar a los poliedros de Voronoi, los cuales no son poliedros regulares. En la Figura 1.8 se muestra el método de Wigner-Seitz para un cristal y para un amorfo.

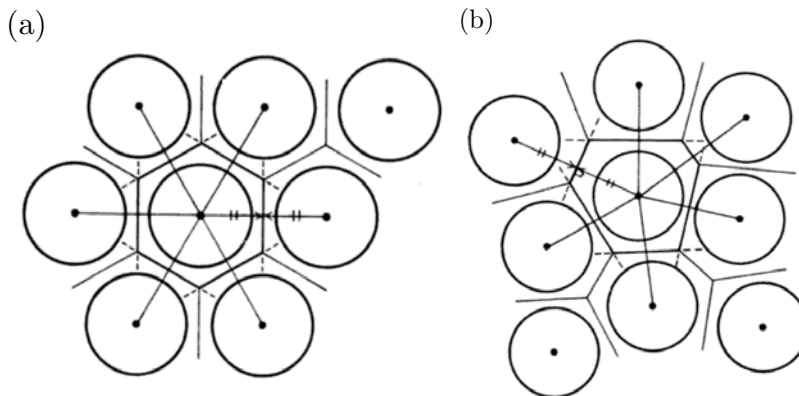


Figura 1.8 Método de Wigner-Seitz para (a) una red cristalina y (b) un sistema desordenado.

Otra característica de los amorfos, es su patrón de difracción de rayos X o de neutrones que consiste en anillos difusos a diferencia de los sólidos cristalinos que son puntos bien definidos. La cantidad más utilizada para caracterizar el orden de corto alcance en los amorfos es la función de distribución radial (FDR), que es la transformada de Fourier del espectro de dispersión de rayos X. La FDR mide el número promedio de átomos como función de la distancia a un átomo dado [Kittel, 1996]. En un cristal, la FDR tiene una separación regular de picos estrechos determinada por el parámetro de red, mientras que para un amorfo la FDR presenta picos ensanchados a corto alcance y conforme aumenta la distancia la función tiende a una constante, como se ilustra en la Figura 1.9.

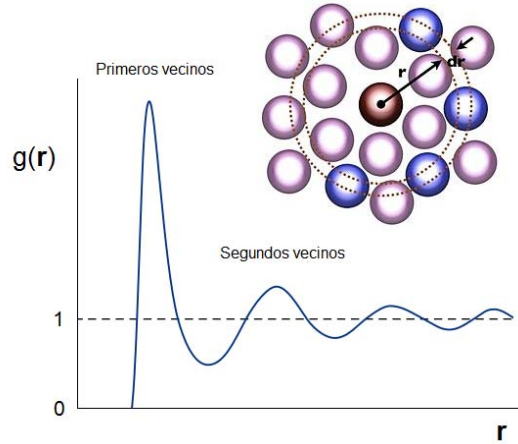


Figura 1.9 Función de distribución radial (g) para un amorfo. Conforme aumenta la distancia a un átomo de referencia, dicha función tiende a una constante.

En un sistema periódico, según el teorema de Bloch, el módulo de la función de onda de los electrones tiene el mismo valor en todas las celdas unitarias, es decir, las funciones de Bloch son extendidas en el espacio real. La presencia de desorden estructural en sólidos rompe la invariancia traslacional del Hamiltoniano y provoca la localización de todos los estados electrónicos para sistema de una y dos dimensiones cuando el desorden es aleatorio [Abrahams, 1979]. Para sólidos tridimensionales, coexisten estados localizados y extendidos separados por un borde de localización, entre mayor sea el grado de desorden mayor es el número de estados localizados [Skinner, 1994]. De hecho, los eigenestados en amorfos son exponencialmente localizados, lo cual significa que el módulo de la función de onda decae exponencialmente en el espacio al modelar el potencial como escalones de altura aleatoria; este fenómeno es conocido como *localización de Anderson* [Anderson, 1958].

El grado de localización de los eigenestados electrónicos determina la capacidad de transporte electrónico y los parámetros más utilizados son la razón de participación y el coeficiente de Lyapunov [Oviedo-Roa, 2000]. Por otro lado, existe un valor crítico de desorden (δ_c) tal que si el grado de desorden del sistema es mayor que δ_c ocurre una transición metal-aislante y por tanto no hay transporte electrónico [Ziman, 1979]. Lo anterior se muestra en la Figura 1.10.

Los amorfos tienen aplicaciones importantes. Por ejemplo, dada la ausencia de espacio recíproco en un material amorfo, la regla de selección de momentos para las transiciones ópticas se relaja. En el caso del a-Si aumenta su actividad óptica,

haciéndolo un material muy usado para la fabricación de celdas solares, además de que el proceso de fabricación de a-Si es menos costoso que el de c-Si.

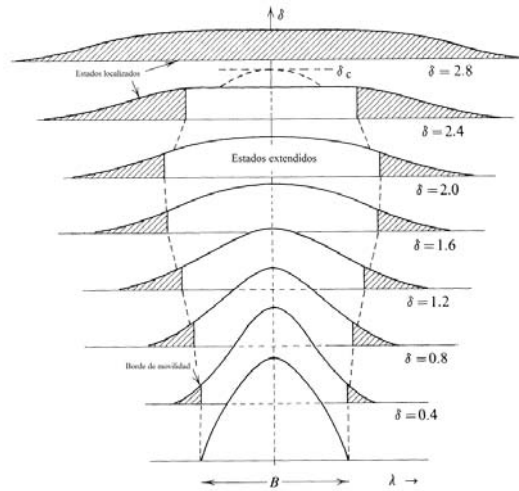


Figura 1.10 Se muestra la transición metal-aislante al aumentar el número de estados localizados (la región sombreada) conforme aumenta el grado de desorden δ . Después de un nivel crítico δ_c todos los estados están localizados.

A diferencia de los amorfos, los cuasicristales tienen un patrón de difracción formado por puntos bien definidos pero sin simetría traslacional. En 1984, Shechtman presentó un espectro de difracción similar al de la Figura 1.11 de una aleación de aluminio y magnesio, el cual presenta simetría rotacional de orden cinco incompatible con la simetría traslacional [Shechtman, 1984]. Dicho hallazgo abrió el camino al estudio de las estructuras cuasiperiódicas.

Los cuasicristales pueden clasificarse en dos grupos. El primero, los cuasicristales icosaedrales que presentan cuasiperiodicidad en tres dimensiones. El segundo, los cuasicristales poligonales o dihedrales, perteneciendo a este tipo los octagonales, decagonales y dodecagonales con 8, 10 y 12 ejes de simetría rotacional, respectivamente. Este tipo de estructuras se caracteriza por ser cuasiperiódicos en los planos normales a los ejes de simetría y ser periódicos en la dirección a lo largo de estos ejes. Otro ejemplo de sistemas cuasiperiódicos es la red de Fibonacci en una dimensión y a partir de ésta se pueden construir multicapas cuasiperiódicas. Una de las formas de fabricar estas multicapas es usando semiconductores porosos, ya que su índice de refracción es modulable mediante la porosidad, haciendo posible la fabricación de dispositivos fotónicos bajo diseño. En la siguiente sección, discutiremos uno de los semiconductores porosos más estudiados.

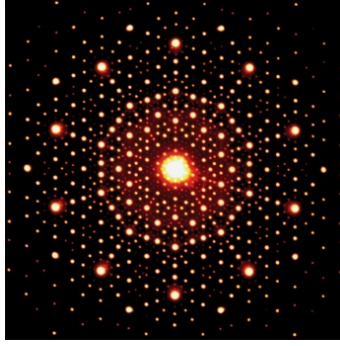


Figura 1.11 Patrón de difracción del cuasicristal decagonal $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$, tomada de [Eiji, 2004].

1.3 Silicio poroso

Actualmente, los materiales nanoestructurados han sido de gran interés porque presentan propiedades poco usuales debido a la enorme relación superficie-volumen que poseen. Tal es el caso del silicio poroso (PSi), el cual fue descubierto en 1957 por A. Uhlir durante el estudio de pulido electroquímico sobre obleas de silicio para circuitos microelectrónicos; se observó que bajo ciertas condiciones de corriente y composición de la solución, la oblea no se disolvía uniformemente sino que pequeños poros se propagaban en la estructura, al no producirse un pulido suave el proyecto fue dejado de lado. Fue hasta 1990 que L.T. Canham encontró que PSi presentaba fotoluminiscencia a temperatura ambiente [Canham, 1990] y casi simultáneamente Lehmann y Gösele señalaron los efectos del confinamiento cuántico en el espectro de absorción de PSi [Lehmann, 1991]. En la Figura 1.12 se muestra el espectro de fotoluminiscencia de una oblea de c-Si tipo p en una solución de HF al 40%, se observa el corrimiento del espectro hacia altas energía conforme aumenta el tiempo de inmersión.

La fotoluminiscencia en el espectro visible de PSi se puede atribuir al confinamiento cuántico de los electrones en las paredes del esqueleto que produce un incremento en la brecha de energía y un cambio de su naturaleza de indirecta a directa originada por la distribución aleatoria de poros. También se ha encontrado que PSi presenta electroluminiscencia, es decir, emite un fotón cuando los electrones de una corriente eléctrica son inyectados en la banda de conducción del lado p y se recombinan con los huecos. La superficie del PSi tiene un valor alrededor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [Cisneros, 2010], haciéndolo susceptible a la saturación por átomos. Durante el ataque electroquímico la superficie se satura principalmente con hidrógeno, posteriormente al estar en contacto con el ambiente se pasiva con oxígeno, esto produce cambios en sus propiedades eléctricas y ópticas.

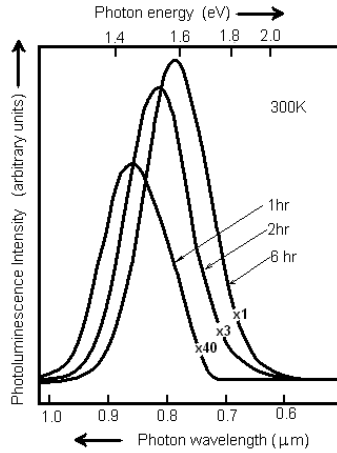


Figura 1.12 Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente obtenidos de una oblea de PSi tipo *p* después 1, 2 y 6 horas de inmersión en una solución de HF al 40%. Tomada de [Cahnam, 1990].

Otro factor que modifica el espectro de fotoluminiscencia del PSi es la porosidad de la muestra. La porosidad se considera baja cuando es menor al 30%, media cuando va de 30 a 70% y alta cuando es mayor al 70%. Una muestra altamente porosa emite en el color verde-azul mientras que una muestra con porosidad baja emite en el color rojo. Los poros se pueden clasificar según su diámetro, teniendo los microporos un diámetro menor a 2 nm, los mesoporos entre 2 y 50 nm de diámetro y los macroporos un diámetro mayor 50 nm.

La cantidad de silicio restante después del ataque electroquímico determina la porosidad, ésta se define como la fracción f del volumen de los poros V_p con respecto al volumen total V_{PS} de PSi [Lehmann, 2002], esto es,

$$f = \frac{V_p}{V_{PS}} , \quad (1.11)$$

donde el volumen de la capa porosa V_{PS} se puede determinar conociendo su espesor d y el área A que ocupa, es decir,

$$V_{PS} = Ad . \quad (1.12)$$

Se puede medir la masa de la capa porosa pesando la muestra antes y después de la anodización, determinando así la masa disuelta Δm_D durante el ataque químico. Conociendo la densidad ρ_{c-Si} del c-Si se puede encontrar el volumen de los poros según la siguiente ecuación,

$$V_P = \frac{\Delta m_D}{\rho_{c-Si}} . \quad (1.13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.12) y (1.13) en la (1.11), se obtiene la porosidad

$$f = \frac{\Delta m_D}{Ad\rho_{c-Si}} . \quad (1.14)$$

Para c-Si se ha encontrado que $\rho_{c-Si} = 2.329 \text{ g/cm}^3$ a 25 °C [Hull, 1999]. La porosidad de una muestra de PSi puede ser un parámetro determinante para ciertas propiedades, tal es el caso del índice de refracción, ya que PSi está compuesto por c-Si y aire. En consecuencia, el índice de refracción de PSi es menor que el de c-Si. Entre mayor sea la porosidad de la muestra el índice de refracción disminuye y puede variar en un rango de 3.5 hasta 1.0 [Korotcenkov, 2010].

Otra propiedad modificada por la presencia de poros en la estructura de PSi es la resistividad eléctrica. Para muestras micro y mesoporosas con una porosidad mayor al 50% se ha encontrado que tienen una resistividad de $10^3\text{-}10^7 \text{ }\Omega\text{-cm}$ [Korotcenkov, 2010], mientras que para c-Si tipo *p* es de $10^2\text{-}10^3 \text{ }\Omega\text{-cm}$ dependiendo de la densidad de dopantes [Hull, 1999].

Además de ser compatible con la electrónica actual basada en c-Si, el PSi tiene otras aplicaciones interesantes, por ejemplo, al ser biocompatible y poco tóxico se han diseñado dispensadores de fármacos basados en PSi, también se ha usado para fabricar sensores de gas y otras moléculas. El estudio del PSi ha sido de gran interés por parte de la comunidad científica, desde el descubrimiento de su fotoluminiscencia a temperatura ambiente en la década de los noventa del siglo pasado, como se constata en el número de publicaciones relacionadas al tema. En los siguientes párrafos se describirán los detalles de la síntesis de PSi.

La síntesis de PSi se lleva a cabo por medio de la anodización electroquímica de una oblea de c-Si, ya sea tipo *p* o tipo *n* utilizando una mezcla de ácido fluorhídrico (HF), etanol y agua como electrolito. El proceso se realiza dentro de una celda electroquímica donde se aplica una diferencia de potencial entre un cátodo de platino y la oblea de c-Si que funge como ánodo. La forma y tamaño de los poros dependen directamente de los parámetros de anodización como la composición del electrolito, la densidad de corriente y el tiempo de ataque.

El proceso de formación de PSi usando obleas de c-Si tipo *p* comienza con la presencia de huecos (h^+) que son atraídos al cátodo debido a la diferencia de potencial y se acumulan en la superficie de la oblea, como se ve en la Figura 1.13(a), dando lugar a la siguiente reacción iónica,



En presencia del electrolito que contiene HF, el primer paso de la disolución da lugar a un enlace de Si-F cuando un ión F^- –proveniente de la molécula de HF disociada en agua– ataca a un enlace de Si-H, ver Figura 1.13(a). Debido a la gran electronegatividad del F, los tres enlaces restantes del Si enlazado a dicho F se debilitan. En consecuencia, un segundo ión F^- ataca un enlace Si-H formando otro enlace Si-F, liberándose una molécula de H_2 y un electrón que se desplaza hacia el ánodo, como se muestra en la Figura 1.13(b). Finalmente, dos moléculas de HF ionizadas rompen dos enlaces internos Si-Si, ilustrado en la Figura 1.13(c), formando una molécula de tetrafluoruro de silicio (SiF_4) y la superficie resultante de c-Si queda pasivada con hidrógeno, como la condición inicial de la Figura 1.13(a). El resultado de este proceso es la remoción de un átomo de Si de la superficie.

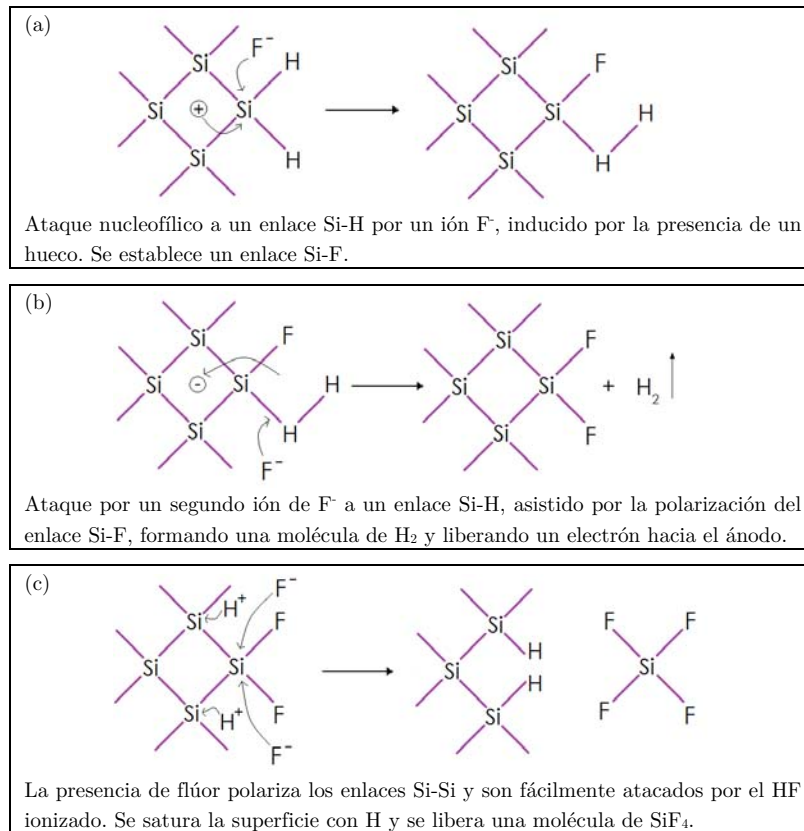


Figura 1.13 Modelo propuesto por Lehmann y Gösele para la formación de PSi basado en la disolución de silicio en ácido fluorhídrico [Lehmann, 1991].

PSi puede fabricarse utilizando obleas de c-Si tipo p , cortadas en forma cuadrada de tamaño $3 \times 3 \text{ cm}^2$, la cual se marca con una punta de diamante y se

secciona a lo largo de una dirección cristalina preferencial de la oblea. Posteriormente, la oblea cortada se sumerge en HF para remover el óxido de silicio de la superficie, el cual es un aislante eléctrico. Después se recubre una cara de la oblea depositando una capa de oro por medio de pulverización catódica (*sputtering*) o de aluminio vía evaporación de alto vacío. Dicha capa sirve para hacer un buen contacto eléctrico. La oblea se coloca dentro de una celda electroquímica, en este caso es una celda del tipo *o-ring*, la cual consta de una base hecha de politetrafluoroetileno (PTFE) -conocido como Teflón- y un empaque en forma de toroide (*o-ring*) que sella el área del ataque electroquímico. La diferencia de potencial se obtiene a través de una fuente de corriente conectada a una malla de platino que funciona como cátodo y al contacto metálico de la oblea como ánodo. La celda electroquímica se muestra en la Figura 1.14.

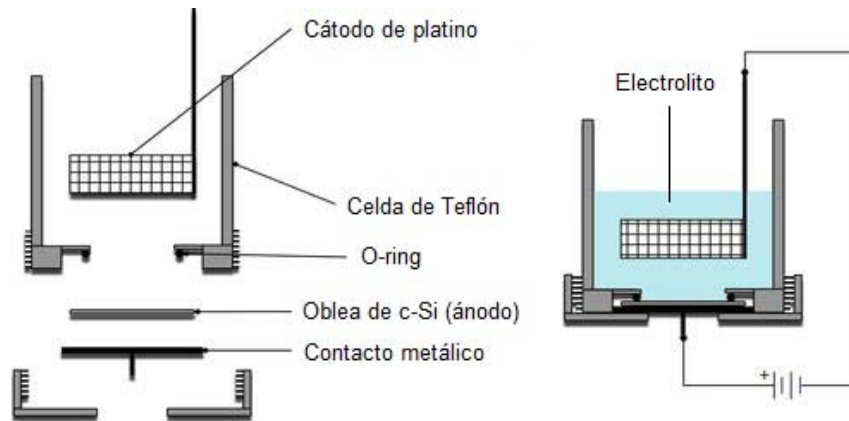


Figura 1.14 Se muestran los componentes de una celda electroquímica *o-ring* (izquierda) se aplica a la celda una diferencia de potencial (derecha) provocando que los huecos en la oblea de c-Si vayan a la superficie.

La anodización se lleva a cabo usando una solución de HF al 50% de concentración diluido en agua y dos partes de alcohol etílico. La función del alcohol etílico es reducir la tensión superficial del electrolito, ya que la superficie hidrofóbica del c-Si no permite que se filtre en los poros. En un inicio el ataque electroquímico ocurre aleatoriamente en la superficie de c-Si formando pequeños hoyos, después el electrolito continúa el ataque en el fondo de dichos hoyos ya que existe mayor acumulación de carga positiva debido a la curvatura de su superficie. Se ha observado que los poros crecen preferentemente en la dirección cristalina (100), sin importar la dirección en la cual haya sido cortada la oblea [Christophersen, 2001].

Cabe mencionar que el modelo de Lehmann y Gösele mostrado en la Figura 1.13 provee una descripción intuitiva de la disolución de átomos de silicio en HF. Sin embargo, dicho modelo no brinda detalles microscópicos y cuantitativos de la

anodización. Consideramos que la mecánica cuántica constituye una herramienta alternativa para obtener un mejor entendimiento de la formación de los poros. Esta tesis estudia el ataque electroquímico durante la formación de PSi usando la dinámica molecular ab-initio para obtener una descripción cuantitativa del fenómeno. En el siguiente capítulo se discute uno de los métodos cuánticos más usados para el modelaje computacional de materiales.

Capítulo 2. Teoría del funcional de la densidad

Desde hace más de noventa años, la mecánica cuántica ha podido predecir exitosamente propiedades de sistemas no fuertemente correlacionados, tales como, espectro de absorción atómica, calor específico de sólidos y propiedades electrónicas de semiconductores. Para un sólido de tamaño macroscópico con mayor grado de correlación, se requiere resolver un conjunto de 10^{23} ecuaciones de Schrödinger acopladas. Desafortunadamente, hasta la fecha no existe una solución exacta de este conjunto de ecuaciones, inclusive la búsqueda de solución numérica rebasa la capacidad de cómputo actual. En las últimas décadas, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) se ha convertido el método ab-initio más utilizado para estudiar sistemas con cierto grado de correlación. En la primera sección de este capítulo se introduce el problema de muchos cuerpos en mecánica cuántica así como los teoremas fundamentales de la DFT. En la segunda sección se discutirá el método autoconsistente de Kohn-Sham y algunas las aproximaciones usadas dentro de la DFT. Por último, en la tercera sección se describirá la Teoría Perturbativa del Funcional de la de la Densidad (DFPT), la cual permite obtener teóricamente las propiedades vibracionales de un sistema.

2.1 Problema de muchas partículas

El hamiltoniano para un sistema de N átomos, escrito en unidades del sistema internacional, está dado por,

$$\hat{H} = -\sum_{j=1} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|} \quad (2.1)$$

donde $-e$ es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón, \mathbf{R}_j denota la posición del j -ésimo núcleo, m es la masa de los electrones y M_j la masa del j -ésimo núcleo. Los núcleos, al ser mucho más pesados que los electrones, se mueven relativamente más lento, esto permite desacoplar su dinámica. A esto se le conoce como *aproximación de Born-Oppenheimer* y usando esta aproximación el hamiltoniano de la ecuación (2.1) se puede escribir como

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e, \quad (2.2)$$

donde \hat{H}_n denota el hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos incluyendo la interacción entre núcleos más el potencial promediado en el tiempo ejercido por todos los electrones, mientras que \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico el cual considera los núcleos estáticos en sus posiciones de equilibrio \mathbf{R}_{j0} [Yu, 2001].

En este capítulo nos concentraremos en el hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i}^N \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}|}, \quad (2.3)$$

o bien,

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.4)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{V}_{ee} y \hat{V}_{ne} son los potenciales de interacción electrón-electrón y electrón-núcleo, respectivamente. Se puede obtener la función de onda y la energía electrónica resolviendo la ecuación de Schrödinger estacionaria $\hat{H}_e \Psi = E \Psi$. Los electrones son fermiones con espín $\frac{1}{2}$, por lo tanto, la función de onda electrónica debe ser antisimétrica ante el intercambio de coordenadas \mathbf{x}_i de cualesquiera dos electrones, es decir,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.5)$$

donde \mathbf{x}_i incluye las coordenadas espaciales y de espín.

Una de las formas de resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria para muchas partículas es la *interacción de configuraciones* (CI) en la cual la función de onda electrónica se expresa como una combinación lineal de productos de funciones de onda de un solo electrón $\{\varphi_{\alpha}(\mathbf{x}_i)\}$, es decir [Bruus, 2002]

$$\Psi_{CI}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} A_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N} \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1) \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N), \quad (2.6)$$

donde $A_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N}$ son números complejos y α_i denota el estado cuántico que ocupa la i -ésima partícula para $i = 1, \dots, N$. Lo anterior se puede expresar como combinación lineal de determinantes de Slater,

$$\Psi_{CI}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_k c_k \Phi_k = c_0 \Phi_0 + c_1 \Phi_1 + \dots \quad (2.7)$$

donde c_k son números complejos y cada determinante Φ está dado por

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_1) & \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_1) & \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_2) & & \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_1) & \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

En particular, Φ_0 corresponde al estado base formado por los estados $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ de una sola partícula con menor energía compatibles con el principio de exclusión de Pauli. La función de onda Ψ_{CI} se convierte en la solución del hamiltoniano de N partículas, cuando la suma en las ecuaciones (2.6) y (2.7) se extiende sobre todas las configuraciones posibles. Sin embargo, en la práctica el costo computacional del método de CI es muy elevado, incluso para sistemas con pocos átomos.

• Método de Hartree-Fock

Uno de los métodos para tratar sistemas de muchos cuerpos más utilizados durante las primeras décadas de la mecánica cuántica es el método de Hartree-Fock, en el cual se considera únicamente el primer término de la expansión (2.7), el cual es un determinante de Slater (Φ_{SD}) de la forma

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{x}_N)\} \quad (2.9)$$

donde $\varphi_i(\mathbf{x}_j) = \varphi_i(\mathbf{r}_j, s) = \psi_i(\mathbf{r}_j) \chi_i(s)$ son llamadas espín-orbitales y están compuestas de una función espacial $\psi_i(\mathbf{r}_j)$ y una de espín $\chi_i(s)$ que puede ser $\alpha(s)$ o $\beta(s)$ correspondientes a espinores \uparrow y \downarrow respectivamente. Los espín-orbitales también cumplen la condición de ortogonalidad,

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_{i'}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \langle \varphi_i | \varphi_{i'} \rangle = \delta_{i,i'}. \quad (2.10)$$

El determinante de Slater de la ecuación (2.9) servirá como función de prueba para el método variacional cuya energía (E_{HF}) es siempre mayor o igual que la energía del estado base real (E_0), es decir,

$$\langle \Phi_{SD} | \hat{H}_e | \Phi_{SD} \rangle = E_{HF} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle. \quad (2.11)$$

La energía electrónica en el modelo de Hartree-Fock (E_{HF}) está dada por,

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i}^N \left(\langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | ii' \rangle - \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | i'i \rangle \right), \quad (2.12)$$

donde

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_{1j}|} \right) \varphi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (2.13)$$

denota la contribución de la energía cinética y de la interacción entre un solo electrón localizado en \mathbf{r}_1 y el núcleo en \mathbf{R}_j , siendo $\mathbf{r}_{1j} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_j$. Mientras que

$$J = \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | ii' \rangle = \iint |\varphi_i(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{i'}(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.14)$$

y

$$K = \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | i'i \rangle = \iint \varphi_i^*(\mathbf{x}_1) \varphi_{i'}^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{i'}(\mathbf{x}_1) \varphi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (2.15)$$

son las integrales de Coulomb y de intercambio respectivamente, ambas representan la interacción entre dos electrones. Nótese que K tiene origen netamente cuántico.

Podemos definir el operador de Fock (\hat{F}) en términos del potencial de Hartree-Fock (\hat{V}_{HF}) como

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{V}_{HF} = \hat{h} + (\hat{J} - \hat{K}) \quad (2.16)$$

donde los operadores \hat{J} y \hat{K} tienen la siguiente forma

$$\hat{J}(\mathbf{x}_1)g(\mathbf{x}_1) = \sum_{i'=1}^N \int \varphi_{i'}^*(\mathbf{x}_2) \varphi_{i'}(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} g(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (2.17)$$

$$\hat{K}(\mathbf{x}_1)g(\mathbf{x}_1) = \sum_{i'=1}^N \int \varphi_{i'}^*(\mathbf{x}_2) g(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{i'}(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (2.18)$$

con g una función arbitraria. La ecuación (2.12) es un funcional de los espín-orbitales $\varphi_i(\mathbf{x}_j)$, por lo cual la minimización de la E_{HF} bajo la restricción (2.10) consiste en encontrar el conjunto $\{\varphi_i\}$ óptimo que cumpla

$$\delta \left[E_{HF} - \varepsilon_i \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \right] = 0, \quad (2.19)$$

donde δ denota la derivada funcional de E_{HF} respecto al conjunto $\{\varphi_i\}$ y ε_i son los multiplicadores de Lagrange. Dicha minimización conduce a un conjunto de ecuaciones de Hartree-Fock dadas por [Atkins, 2005]

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.20)$$

las cuales se resuelven de forma iterativa que comienza con un conjunto inicial de $\{\varphi_i\}$. Utilizándolas para resolver la ecuación (2.20) se obtiene un nuevo conjunto $\{\varphi_i\}$ que funciona como entrada para la siguiente iteración. El ciclo termina hasta que $\{\varphi_i\}$ de entrada y salida difieren por menos que un valor determinado. Este método iterativo se denomina campo autoconsistente (SCF) [Koch, 2001].

• Intercambio y correlación

En la aproximación de Hartree se considera la función de onda de muchas partículas como un producto que funciones de onda de una sola partícula,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \varphi_1(\mathbf{x}_1) \varphi_2(\mathbf{x}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{x}_N). \quad (2.21)$$

En consecuencia, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado determinado es igual al producto de las probabilidades de cada partícula en respectivos estados,

$$|\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 = |\varphi_1(\mathbf{x}_1)|^2 |\varphi_2(\mathbf{x}_2)|^2 \cdots |\varphi_N(\mathbf{x}_N)|^2, \quad (2.22)$$

la cual implica que la probabilidad de ocupación de cada partícula es estadísticamente independiente, en otras palabras, no existe correlación. Para el caso de Hartree-Fock existe un mínimo grado de correlación y se puede definir la energía de correlación (E_c) como

$$E_c \approx E - E_{HF}, \quad (2.23)$$

donde E representa la energía real del sistema multi-electrónico sin considerar efectos relativistas.

Con respecto al intercambio, el cual está explícitamente presente en el método de Hartree-Fock a través de la integral de intercambio K . La interpretación física de K se relaciona con la amplitud de probabilidad de transición entre dos configuraciones de dos partículas. Por otro lado, dicha integral tiene una contribución importante en el cálculo de la energía total del sistema, cuya magnitud es comparable con la energía de correlación discutida anteriormente. Se cree que en el método de Hartree-Fock la energía de intercambio está bien tratada, sin embargo, el tratamiento de la energía de correlación es deficiente. Los métodos post-Hartree-Fock pretenden mejorar el cálculo de esta última energía.

• Fundamentos de la DFT

Encontrar la función de onda multi-electrónica implica resolver un problema de $3N$ dimensiones más N variables de espín; en el caso de un sólido, N es del orden de 10^{23} átomos/cm³. Sin embargo, el problema se puede traducir a un problema de sólo tres dimensiones si se considera como variable principal del sistema a la

densidad electrónica en vez de la función de onda. La densidad electrónica (ρ) para un sistema de N partículas está dada por,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.24)$$

siendo $\psi_i(\mathbf{r}, s)$ el i -ésimo estado electrónico, \mathbf{r} la posición del electrón y s su espín. Es claro que al obtener el módulo cuadrado de la función de onda se pierde información de la fase. En relación al método de Hartree-Fock, donde la magnitud de la función de onda converge mucho más rápido que la fase, hecho que dio inicio a la idea de la DFT.

El primer intento de expresar la energía como un funcional de la densidad $E[\rho]$ fue hecho por Thomas y Fermi [Fermi, 1927], quienes obtuvieron la energía cinética a partir del modelo de un gas uniforme de electrones con densidad constante. En dicho modelo la energía cinética total del sistema se expresa como,

$$E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.25)$$

donde $f(\varepsilon)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, $g(\varepsilon)$ es la densidad de estados de electrones libres a una energía ε dada y el factor de dos viene de las contribuciones de espín. Para el caso de temperatura cero, se integra la ecuación (2.25) de cero al nivel de Fermi ε_F

$$E = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \varepsilon_F^{5/2}, \quad (2.26)$$

donde V es el volumen de la celda unitaria y h es la constante de Planck. Por otro lado, el nivel de Fermi está relacionado con el número de electrones a través de la expresión

$$N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \varepsilon_F^{3/2}. \quad (2.27)$$

Usando la ecuación (2.27) eliminamos ε_F de la ecuación (2.26) y se obtiene,

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} V \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (2.28)$$

Se puede escribir la densidad electrónica para cada celda unitaria $\rho = N/V$. Integrando sobre todo el espacio se obtiene dentro del modelo de Thomas y Fermi la energía cinética total (T_{TF}) expresada en unidades atómicas como

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.29)$$

donde $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$.

Considerando la contribución de la atracción núcleo-electrón y la repulsión electrón-electrón en términos de la densidad, la energía total del sistema queda [Parr, 1989]

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.30)$$

Posteriormente, en 1964 Hohenberg y Kohn desarrollaron dos teoremas pilares en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) los cuales se describen a continuación.

- **Primer teorema de Hohenberg y Kohn: densidad como variable básica**

Este teorema legitima el uso de la densidad electrónica como variable fundamental y da la prueba de que para un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ éste queda únicamente determinado por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

El teorema enuncia que “El potencial externo V_{ext} es un único funcional de $\rho(\mathbf{r})$, salvo una constante aditiva; ya que, a su vez, V_{ext} determina \hat{H} , el estado base de un sistema de muchas partículas es un único funcional de $\rho(\mathbf{r})$ ” [Hohenberg, 1964].

La demostración es por reducción al absurdo. Consideremos la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ para un estado base no degenerado del sistema de N partículas. Supongamos que existen dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} , los cuales difieren por más que una constante y que cada uno conduce a la misma $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto, tendríamos dos hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' cuyas densidades electrónicas del estado base son las mismas pero las funciones de onda del estado base Ψ y Ψ' son diferentes.

Tomando Ψ' como función de prueba para \hat{H} tenemos,

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde E_0 y E'_0 son las energías del estado base para \hat{H} y \hat{H}' respectivamente. Por otro lado, tomando Ψ como función de prueba para \hat{H}' tenemos,

$$\begin{aligned}
E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\
&= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} .
\end{aligned} \tag{2.32}$$

Sumando las ecuaciones (2.31) y (2.32) obtenemos que $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$ y por lo tanto una contradicción; esto implica que no pueden existir dos potenciales externos diferentes que conduzcan a la misma densidad para sus estados base [Parr, 1989].

- **Segundo teorema de Hohenberg y Kohn: principio variacional**

El teorema asevera que se obtiene la energía del estado base si y sólo si la densidad electrónica es la del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$, es decir, para todas las posibles aproximaciones de la densidad del estado base no degenerado $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, tal que, $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ con N el número de partículas, entonces

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] , \tag{2.33}$$

$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ toma su valor mínimo en la densidad del estado base, esto es cuando $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ [Parr, 1989].

La demostración del teorema parte de que \hat{H} es funcional de $\rho(\mathbf{r})$, como se establece en el primer teorema, entonces $E = \langle \Psi | \hat{H}[\rho(\mathbf{r})] | \Psi \rangle = E[\rho(\mathbf{r})]$. Haciendo una búsqueda variacional sobre todas las densidades prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, se tiene que

$$E_0 = \min_{\tilde{\rho}} E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]. \tag{2.34}$$

Por ser no degenerado el estado base, sólo existe una densidad $\rho_0(\mathbf{r})$, tal que $E_0 = E[\rho_0(\mathbf{r})]$ [Hohenberg, 1964].

Para aplicar las ideas fundamentales de la DFT a sistemas reales se requiere de un algoritmo computacionalmente viable. En 1965 Kohn y Sham propusieron un método autoconsistente ampliamente utilizado que discutiremos en la siguiente sección.

2.2 Método de Kohn-Sham

Diagonalizar el hamiltoniano (2.3) para un sistema compuesto por 10^{23} partículas representa un esfuerzo computacional que rebasa por mucho la capacidad de cómputo actual y de futuro cercano. Una alternativa es utilizar la *aproximación de campo medio* (MF), la cual consiste en suponer que cada electrón experimenta el

mismo potencial promedio $V_{MF}(\mathbf{r})$ y por lo tanto el hamiltoniano que describe el movimiento de cada electrón será el mismo para todos,

$$\hat{H}_{1e} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{MF}(\mathbf{r}). \quad (2.35)$$

Basado a la idea de MF, con el fin de tratar el problema de un sistema de N electrones interactuantes, el método de Kohn-Sham resuelve un problema equivalente cuya energía cinética se calcula fácilmente y con buena precisión, dejando como residuo una corrección que se maneja por separado.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ es el potencial de interacción electrón-electrón y $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ es el potencial externo que sienten los electrones, por ejemplo, por la presencia de los iones. Explícitamente los términos $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ tienen la forma

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.37)$$

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

donde el potencial externo $v(\mathbf{r})$ incluye el potencial generado por los iones. El funcional (2.36) se minimiza con respecto a la densidad electrónica usando el método de multiplicadores de Lagrange y la restricción $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, esto es

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.39)$$

donde μ es el multiplicador de Lagrange, ya que μ y N son constantes y su variación respecto a la densidad es nula; por lo tanto la ecuación (2.39) queda

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = \mu \delta \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mu \delta \rho(\mathbf{r}) . \quad (2.40)$$

La ecuación (2.40) establece la condición que debe cumplir μ ,

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.41)$$

donde μ es el potencial químico del sistema [Parr, 1989].

El método de Kohn y Sham propone un hamiltoniano \hat{H}_s de N partículas no interactuantes sujetas a un potencial externo $v_s(\mathbf{r})$ para el cual la densidad electrónica del estado base es exactamente la misma que la del sistema interactuante. El hamiltoniano \hat{H}_s no contiene explícitamente términos de repulsión electrón-electrón y está dado por

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (2.42)$$

donde \hat{h}_s es el hamiltoniano de un solo electrón.

Para este sistema la función de onda del estado base se escribe como

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N], \quad (2.43)$$

donde ψ_i son los eigenestados de una sola partícula con menores energías ε_i y cumplen que,

$$\hat{h}_s \psi_i = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.44)$$

La ecuación (2.44) se resuelve de forma autoconsistente ya que el potencial $v_s(\mathbf{r})$ depende de ψ_i vía la densidad electrónica. La energía cinética del sistema de Kohn-Sham tiene la forma

$$T_s = \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.45)$$

En consecuencia, el funcional de energía (2.36) se puede reescribir en términos de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ y de la energía de interacción Coulombiana $J[\rho(\mathbf{r})]$ entre los electrones del sistema interactuante,

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + (T_s[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (J[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]) \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.46)$$

donde $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio y correlación definido por

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \equiv (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]), \quad (2.47)$$

en el cual el primer paréntesis representa la diferencia entre la energía cinética del sistema real y el caso no interactuante, mientras que el segundo paréntesis coincide con la energía de intercambio descrita en la sección anterior. De esta forma se puede reescribir la ecuación (2.41) como

$$\mu = v_s(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.48)$$

en donde el término $v_s(\mathbf{r})$ es el potencial efectivo de Kohn-Sham dado por

$$\begin{aligned} v_s(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.49)$$

donde $v_{xc}(\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio y correlación dado por

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.50)$$

La densidad electrónica del estado base del sistema interactuante se encuentra proponiendo una $\rho(\mathbf{r})$ de prueba y construir $v_s(\mathbf{r})$ a partir de la ecuación (2.49). Sustituyendo dicho potencial se resuelven las ecuaciones (2.44) y con las funciones de onda obtenida de (2.44) se construye una nueva densidad electrónica usando la ecuación (2.24). Finalmente, mediante la ecuación (2.46) se obtiene de forma autoconsistente la energía del estado base. Cabe mencionar que el método de Kohn-Sham permite calcular con precisión el término de energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ en comparación con la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

Existen diversas aproximaciones para tratar el término de intercambio y correlación, de las cuales depende significativamente el resultado obtenido mediante el cálculo de DFT, a continuación se describen algunas de las aproximaciones más usadas.

- **Aproximación de la densidad local (LDA)**

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.51)$$

Por lo tanto, el potencial de intercambio y correlación (v_{xc}^{LDA}), usando la ecuación (2.50), se escribe como

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.52)$$

Con lo anterior se construyen las ecuaciones de Kohn-Sham en el marco de la LDA, las cuales se resuelven de manera autoconsistente,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.53)$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.54)$$

el término $\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía de intercambio de Dirac, cuya expresión es,

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{1/3} \quad (2.55)$$

y el funcional de energía de correlación electrónica $\varepsilon_c^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})]$ fue propuesto Ceperley y Alder [Ceperley, 1980]. En forma explícita la energía de correlación tiene la forma,

$$\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s) = \frac{A}{2} \left\{ \ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.56)$$

donde r_s es el radio de Wigner-Seitz que está dado por

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.57)$$

y denota el radio de una esfera cuyo volumen es igual al volumen efectivo del electrón, así mismo se tiene que $x \equiv \sqrt{r_s}$, $X(x) = x^2 + bx + c$ y $Q = (4c - b^2)^{1/2}$. Los parámetros A , x_0 , b y c se ajustan mediante interpolación usando el método de Monte Carlo cuántico. Estas fórmulas son las más aceptadas para el cálculo de la energía de correlación por partícula para un gas uniforme de electrones [Parr, 1989]. Cuando se aplica a un gas de electrones no uniforme, se usa la aproximación de la densidad de espín local, por sus siglas en inglés (LSD, local-spin density approximation), donde la energía de intercambio y correlación se expresa como

$$E_{xc}^{LSD}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] = \int (\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

donde $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ o $\rho^\beta(\mathbf{r})$ denotan la densidad correspondiente a espinores \uparrow y \downarrow respectivamente.

La LDA, además de ser una aproximación apropiada para el cálculo de la energía de correlación, puede calcular correctamente las propiedades ópticas ya que obedece la regla de suma para transiciones ópticas. Sin embargo, subestima la brecha de energía prohibida de los semiconductores en un 30%-50% [Bonder, 2006].

• Aproximación de gradiente generalizados (GGA)

En general, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ varía espacialmente. La GGA toma en cuenta este efecto considerando que los funcionales de energía de intercambio y correlación dependen no sólo de la densidad sino del gradiente de la densidad $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Los funcionales GGA tienen variantes, los cuales reciben el nombre de los autores de las correcciones a las energías de intercambio y correlación, dichas variantes siguen dos principales líneas [Sousa, 2007] descritas a continuación.

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

$$E_c^{GGA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \left[\varepsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, s) \right] d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

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

$$s = \sqrt{\frac{\mathbf{k}_F}{\pi a_0} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\phi\rho(\mathbf{r})}} \quad (2.60)$$

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

$$H(r_s, \xi, s) \propto \phi^3 s^2, \quad (2.61)$$

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

$$H(r_s, \xi, s) \rightarrow -\varepsilon_c^{\text{hom}}. \quad (2.62)$$

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

$$H(r_s, \xi, s) = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} s^2 \left[\frac{1 + A s^2}{1 + A s^2 + A^2 s^4} \right] \right), \quad (2.63)$$

donde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_c^{\text{hom}} / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0) \right\} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.64)$$

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

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

$$E_x^{\text{GGA}} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^{\text{hom}} [\rho(\mathbf{r})] F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (2.65)$$

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

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

embargo, entre los resultados obtenidos con métodos GGA modificados sí pueden ser considerablemente diferentes [Sousa, 2007].

- **Metafuncionales (MF)**

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

- **Funcionales híbridos o hiperfuncionales (HiF)**

Este tipo de funcionales combinan la forma de calcular la energía de intercambio y correlación de la GGA convencional con un porcentaje del término de intercambio obtenido mediante Hartree-Fock, aunque algunos de estos métodos toman por el completo la energía de intercambio de HF. El factor de peso de cada componente se fija de manera empírica considerando datos experimentales como los potenciales de ionización o la energía de disociación. Este tipo de funcionales ha sido ampliamente usado en química cuántica, pero desde el punto de vista del estado sólido ha tenido dificultades en el cálculo de la energía de intercambio a partir de una base de ondas planas. Algunos ejemplos comunes de este tipo de funcionales incluyen el B3LYP derivado por Becke, el cual ha tenido gran éxito desde su introducción [Becke, 1993].

La finalidad de todos los funcionales descritos anteriormente es lograr una buena precisión química y cada uno está basado en el anterior, en 2001 Perdew y Schmidt propusieron un esquema para organizar los tipos de funcionales, el cual se muestra en la Figura 2.1. El esquema consiste en una escalera donde el primer escalón es la LDA y los escalones superiores incorporan elementos cada vez más complejos construidos a partir de la densidad o de los orbitales de Kohn-Sham [Perdew, 2001]. Cabe mencionar que los funcionales híbridos incorporan datos experimentales siendo apropiados para cierto tipo de materiales, hecho que se aleja

de la intención original del cálculo a primeros principios, particularmente del diseño computacional de nuevos materiales.

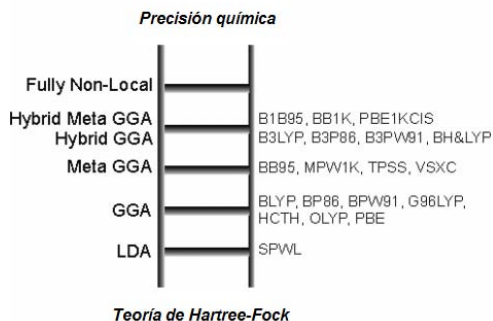


Figura 2.1 Escalera de Jacob para las cinco generaciones de funcionales, según la visión de Perdew. En ella se muestran los funcionales más comunes de cada escalón.

Al resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos átomos, se toma en consideración dos elementos con propiedades diferentes, los núcleos y los electrones, al desacoplar su dinámica vía la aproximación de Born-Oppenheimer se pueden tratar de manera independiente. Como se mencionó anteriormente, la DFT toma en cuenta únicamente la contribución al hamiltoniano de los electrones de los cuales se pueden considerar dos tipos, internos y externos. Los electrones internos se encuentran en las capas más profundas del átomo, se mantienen inertes y participan en las reacciones químicas, esta aproximación se conoce como *frozen-core approximation*. Los electrones externos son los encargados de formar enlaces químicos tanto en moléculas como sólidos y se encuentran en las capas de valencia de los átomos. Los electrones internos y los núcleos atómicos se consideran en conjunto como la *coraza iónica*, siendo válida también la ecuación (2.1), con la diferencia de que los índices j y j' corresponden a la coraza iónica y los índices i e i' a los electrones de valencia.

Cuando un electrón de valencia pasa cerca de una coraza iónica, por el principio de exclusión de Pauli el estado del electrón valencia debe ser ortogonal a los estados electrónicos localizados de la coraza, esto introduce oscilaciones adicionales en la función de onda del electrón de valencia en la región del núcleo atómico [Sutton, 1993]. La energía cinética del electrón de valencia, la cual es proporcional al laplaciano de la función de onda, aumenta en la vecindad de la coraza iónica debido al aumento en las oscilaciones. La densidad de carga ρ sufre una disminución, conocida como hueco de ortogonalidad, en la región cercana a la coraza, ya que el aumento de la energía cinética en dicha región produce una disminución de la probabilidad de encontrar al electrón de valencia. Este efecto se ilustra en la Figura 2.2. La aproximación de pseudopotencial utiliza estas ideas

para hacer una adecuada representación del comportamiento de los electrones de valencia en presencia de un ión.

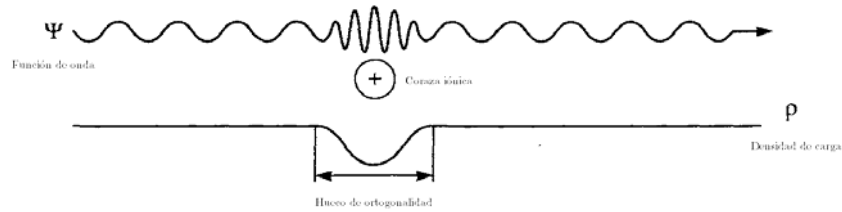


Figura 2.2 La función de onda y la densidad electrónica de un electrón pasando cerca de una coraza iónica. Se observa una disminución de la densidad de carga conocida como hueco de ortogonalidad [Sutton, 1993].

• Pseudopotenciales

La condición de ortogonalidad provoca un potencial efectivo repulsivo en la región cercana a la coraza el cual se cancela con el potencial atractivo entre la coraza y el electrón, dando lugar a un potencial residual conocido como pseudopotencial (V_{ps}). En la región dentro de la coraza las funciones de onda se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger sustituyendo el potencial real por el pseudopotencial obteniéndose las pseudofunciones de onda (Ψ_{ps}), las cuales son más suaves que las funciones de onda reales, debido a que el potencial atractivo del núcleo incrementa la energía cinética electrónica, esto ayuda a reducir el tiempo de computo ya que se expanden en un número pequeño de ondas planas. Más allá del radio de la coraza (r_c) el pseudopotencial y las pseudofunciones coinciden con el potencial Coulomb y las funciones de onda reales como se ve en la Figura 2.3.

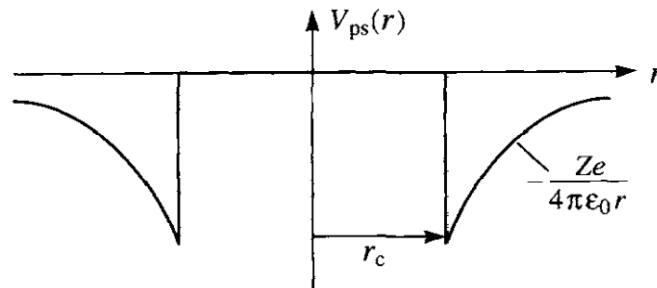


Figura 2.3 Para valores menores de r_c la cancelación entre el potencial atractivo de Coulomb y el potencial repulsivo debido al hueco de ortogonalidad se cancelan exactamente. Más allá de r_c ambos potenciales coinciden.

Los pseudopotenciales pueden construirse a partir de datos experimentales, este tipo son mucho más suaves. También se pueden construir a partir de primeros principios, en este tipo se reproduce correctamente la forma de la función de onda fuera de la región de la coraza, sin embargo, difiere de la función de onda real – calculada considerando todos los electrones– por un factor de normalización, lo cual

fue resuelto con la introducción de pseudopotenciales conservadores de norma (*norm-conserving*). Dichos pseudopotenciales deben cumplir con la condición de que la integral de 0 a r_c de la norma al cuadrado de la pseudofunciones sea igual a la misma integral para las funciones de onda reales [Hamann, 1979].

Una fundamentación teórica más rigurosa para la teoría de los pseudopotenciales fue propuesta por Phillips y Kleinman en 1959, la cual considera un solo electrón de valencia en presencia de un potencial efectivo repulsivo que reemplaza el efecto de la coraza iónica. Propone una función de onda para el electrón de valencia la cual debe de ser ortogonal a los estados de la coraza. Dicha función de onda ψ está compuesta por una función de onda suave ξ y una combinación de estados electrónicos normalizados de la coraza ϕ_c [Phillips, 1959], dada por,

$$\psi = \xi + \sum_c a_c \phi_c \quad (2.66)$$

donde los coeficientes a_c deben satisfacer la condición,

$$a_c = -\langle \phi_c | \xi \rangle \quad (2.67)$$

para que el estado $|\psi\rangle$ sea ortogonal a cada uno de los estados de la coraza $|\phi_c\rangle$. Sustituyendo la función de onda (2.66) en la ecuación de Schrödinger tenemos,

$$\hat{H}|\xi\rangle + \sum_c a_c \hat{H}|\phi_c\rangle = E|\xi\rangle + \sum_c a_c E_c |\phi_c\rangle, \quad (2.68)$$

es decir,

$$\hat{H}|\xi\rangle + \sum_c (E_c - E) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \xi \rangle = E|\xi\rangle, \quad (2.69)$$

en donde se usó el hecho de que $H|\phi_c\rangle = E_c |\phi_c\rangle$. Si escribimos el hamiltoniano en la forma $\hat{H} = T + V$, donde T es la energía cinética y V el potencial, la ecuación (2.68) puede ser reescrita como,

$$T|\xi\rangle + \left[V + \sum_c (E_c - E) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \right] |\xi\rangle = E|\xi\rangle, \quad (2.70)$$

donde se define el pseudopotencial V_{ps} ,

$$V_{ps} = V + \sum_c (E_c - E) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (2.71)$$

En la expresión (2.71) el potencial atractivo original se ve reducido por un potencial repulsivo que surge de pedir que los estados del electrón de valencia y de la coraza sean ortogonales. Los pseudopotenciales se deben construir de tal forma que tengan el mismo comportamiento ante la dispersión que los potenciales

originales. Cuando el potencial efectivo usado en la aproximación de pseudopotencial es el mismo para todas las componentes del momento angular de la función de onda se conoce como local y cuando cada componente siente un potencial efectivo distinto se le llama no local, un ejemplo de este tipo es el pseudopotencial de Troullier-Martins [Troullier, 1991].

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

2.3 Teoría perturbativa del funcional de la densidad

Muchas propiedades físicas de un sistema dependen de cómo éste responde a las perturbaciones externas. Por ejemplo, el calor específico, los espectros Raman e infrarrojo (IR) tienen contribuciones importantes de las vibraciones del sistema en respuesta a las perturbaciones térmicas y electromagnéticas. La teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT) es una técnica que permite el cálculo de las propiedades vibracionales de un sistema dentro del marco teórico de la DFT, con la adición de un potencial perturbado, permite escribir la energía del sistema en una serie de perturbaciones.

En la sección 2.1 se describió el hamiltoniano para un sistema de N electrones interactuantes dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Dicho hamiltoniano descrito en la ecuación (2.1) se puede reescribir como,

$$\hat{H}_{\{\mathbf{R}\}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.72)$$

donde e es la carga de un electrón, \mathbf{R}_I es la posición del I -ésimo núcleo atómico, \mathbf{r}_i la posición del i -ésimo electrón, $v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) = -Z_I e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ denota la interacción coulombiana entre el i -ésimo electrón y el I -ésimo núcleo con número atómico Z_I y $E_N(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$ es la energía electrostática de los núcleos y $\{\mathbf{R}\}$ el conjunto de todas las coordenadas nucleares.

La geometría del sistema en el equilibrio se determina por la condición de que todas las fuerzas actuando sobre todos los núcleos se anulen mutuamente. Las fuerzas sobre los núcleos \mathbf{F}_I pueden ser calculadas aplicando el teorema de Hellman-Feynman al hamiltoniano de la ecuación (2.72), por lo que la fuerza se puede escribir como,

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \left| \frac{\partial H_{\{\mathbf{R}\}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\{\mathbf{R}\}} \right\rangle, \quad (2.73)$$

donde $\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la función de onda del estado base para el hamiltoniano $H_{\{\mathbf{R}\}}$. La ecuación (2.73) puede ser escrita en términos de la densidad electrónica para la configuración nuclear $\{\mathbf{R}\}$ como

$$\mathbf{F}_I = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.74)$$

donde $n(\mathbf{r})$ está dada por,

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.75)$$

Para un sistema que se encuentra cerca de su geometría de equilibrio, se puede usar la aproximación armónica para el hamiltoniano de la ecuación (2.72) lo cual conlleva a una reducción a un hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes llamados modos normales. Las frecuencias de los modos normales, ω y los desplazamientos U_I^α para el α -ésimo componente del I -ésimo átomo se determinan mediante la ecuación secular,

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0, \quad (2.76)$$

donde $C_{IJ}^{\alpha\beta}$ son elementos de la matriz de fuerza interatómica (FI) definida por

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 E(\{\mathbf{R}\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta}. \quad (2.77)$$

Utilizando los resultados de la DFT se puede escribir el funcional de energía total para el sistema completo como

$$E(\{\mathbf{R}\}) = T_s[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \int V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.78)$$

donde $V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r}) = \sum_I v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$ es el potencial externo y $T_s[n(\mathbf{r})]$ la energía cinética del sistema no interactuante de Kohn-Sham. Una importante consecuencia del carácter variacional de la DFT, es que la forma de las fuerzas obtenidas mediante el teorema de Hellmann-Feynman sigue siendo válida, obteniendo la siguiente expresión para la fuerza sobre los núcleos,

$$\mathbf{F}_I^{DFT} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} - \int \frac{\delta E(\{\mathbf{R}\})}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}, \quad (2.79)$$

el último término de la ecuación (2.79) se hace cero en la energía del estado base por que se tiene $\mathbf{F}_I^{DFT} = \mathbf{F}_I$.

Una expresión para la FI se obtiene al derivar las fuerzas \mathbf{F}_I con respecto a las coordenadas nucleares, es decir,

$$\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \delta_{IJ} \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \quad (2.80)$$

Para el cálculo de FI se necesita conocer la densidad del estado base $n(\mathbf{r})$, así como su respuesta al cambio en la geometría nuclear $\partial n(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$. Si suponemos que en los $N/2$ orbitales de menor energía se acomodan dos electrones con espín opuesto se puede escribir la densidad electrónica como

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.81)$$

y

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = 4 \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.82)$$

donde las derivadas de los orbitales de Kohn-Sham $\partial \psi_i(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ se pueden obtener derivando las ecuaciones de Kohn-Sham (2.44) respecto a las posiciones nucleares, esto es,

$$(\hat{h}_s - \varepsilon_i) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = - \left[\frac{\partial v_s(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \mathbf{R}_I} \right] \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.83)$$

con

$$\frac{\partial v_s(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial V_{\{\mathbf{R}\}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + e^2 \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial n(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}')} \frac{\partial n(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r}' \quad (2.84)$$

y

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \mathbf{R}_I} = \langle \psi_i | \frac{\partial v_s(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_i \rangle \quad (2.85)$$

Las ecuaciones (2.82)-(2.84) forman un conjunto de ecuaciones lineales autoconsistentes. El sistema de ecuaciones (2.83) se resuelve para cada una de las derivadas $\partial \psi_i(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ por separado, y posteriormente se calcula la respuesta de la densidad de carga al cambio en la geometría nuclear vía la ecuación (2.82) así como la respuesta del potencial $\partial v_s(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ con la ecuación (2.84). El resultado de $\partial v_s(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ sirve como punto de partida para las ecuaciones (2.83) hasta que la autoconsistencia es alcanzada [Gionozzi, 2005]. La perturbación de la posiciones de los núcleos da como resultado la matriz dinámica o matriz Hessiana y el tensor de polarizabilidad atómica, los cuales están relacionados con las intensidades de la absorción infrarroja (IR) y Raman.

- **Absorción infrarroja**

Cuando los fotones inciden en un material, dependiendo de su energía, son capaces de promover sus electrones del estado base a estados excitados sólo si la energía del fotón es igual a $h\nu = |E_1 - E_2|$, donde $|E_1 - E_2|$ es la diferencia de energía entre estados electrónicos, ν la frecuencia del fotón y h la constante de Planck. Lo anterior puede ocurrir en forma de transiciones electrónicas, rotaciones y vibraciones moleculares, siempre y cuando se cumpla la regla de selección que incluye conservación de la energía, momento lineal y momento angular. Muchas técnicas espectroscópicas se basan en este principio. Las transiciones entre niveles energéticos ocurren si la radiación incidente es ultravioleta, visible o infrarrojo cercano, las cuales pueden ser observadas con la espectroscopia UV-visible. La absorción de microondas permite obtener información de los niveles rotacionales, mientras que los cambios en los niveles de energía vibracional son provocados por radiación infrarroja [Atkins, 2006].

Un fotón en el infrarrojo tiene una energía que va aproximadamente desde los 1.24 meV hasta los 1.7 eV. Dicha energía no es suficiente para excitar electrones a un nivel más alto pero puede excitar los modos vibracionales de los enlaces entre átomos. Una molécula compuesta por N átomos tiene $3N$ grados de libertad, seis de los cuales están asociados a traslaciones y rotaciones de la molécula misma. Esto deja $(3N-6)$ grados de libertad para modos vibracionales. Para el caso de dos átomos enlazados a un átomo fijo, existen seis tipos de movimiento, los cuales se pueden clasificar como estiramientos simétricos y asimétricos (*stretching*), flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissoring* y *rocking* respectivamente) además

de flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wagging* y *twisting* respectivamente), estos modos se ilustran en la Figura 2.4.

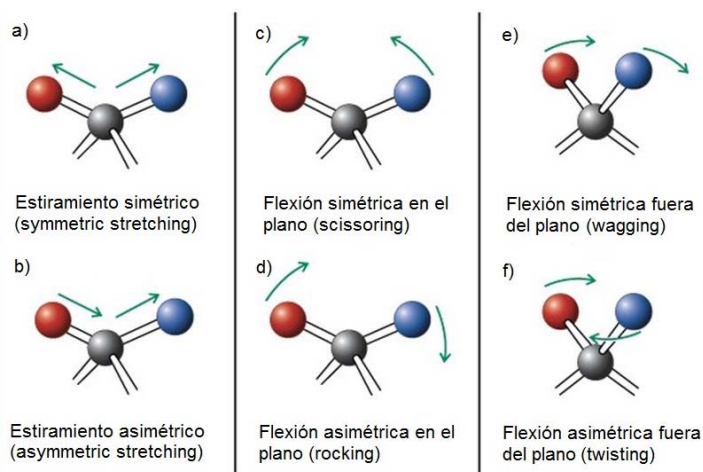


Figura 2.4 Esquemas de los modos vibracionales para el caso de dos átomos enlazados a un átomo en la superficie de un sólido: (a) estiramiento simétrico, (b) estiramiento asimétrico, (c) flexión simétrica en el plano, (d) flexión asimétrica en el plano, (e) flexión simétrica fuera del plano y (f) flexión asimétrica fuera del plano.

Las frecuencias de vibración están determinadas por la fuerza de los enlaces y la masa de los átomos involucrados. La fuerza interatómica se puede expresar como una expansión en serie de Taylor y para desplazamientos pequeños se puede truncar hasta segundo orden, es decir, la aproximación armónica donde la fuerza es proporcional al desplazamiento cuya constante de proporcionalidad es f . En consecuencia, la frecuencia de vibración de un enlace es,

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{c} \sqrt{f \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.86)$$

donde $\tilde{\nu}$ es número de onda en unidades de $cm^{-1} = Hz/c$ siendo c la velocidad de la luz en cm/s , m_1 y m_2 las masas de los átomos enlazados. La ecuación (2.86) permite analizar cualitativamente las frecuencias de vibración. Por ejemplo, las frecuencias de estiramiento son mayores que las de flexión, ya que cuesta más energía comprimir o estirar un enlace que doblarlo; los enlaces que involucran átomos de hidrógeno tienen frecuencias de estiramiento mayores que los que involucran átomos más pesados; la frecuencia de estiramiento aumenta según el tipo de enlace, por ejemplo, de sencillo a doble y de doble a triple. En la Figura 2.5 se muestra un espectro de absorción infrarroja para la molécula de formaldehído ($H_2C=O$), mientras que en la Tabla 2.1 las frecuencias aproximadas de vibración de algunos enlaces, donde a lo largo de las columnas se observa el efecto de la masa

reducida mientras que en los renglones se nota la consecuencia de la electronegatividad.

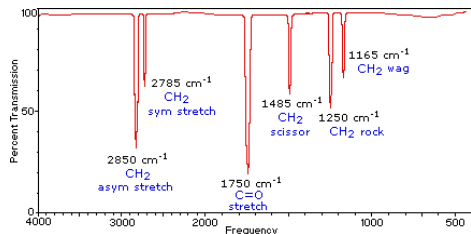


Figura 2.5 Espectro infrarrojo para la molécula $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$. Se muestran los seis modos de vibración de dicha molécula, tomada de www2.chemistry.msu.edu.

Frecuencias de infrarrojo aproximadas para enlaces (<i>stretching</i>) [cm^{-1}]				
B-H	C-H	N-H	O-H	F-H
2400	3000	3400	3600	4000
Al-H	Si-H	P-H	S-H	Cl-H
1750	2150	2350	2570	2890
	Ge-H	As-H	Se-H	Br-H
	2070	2150	2300	2650

Tabla 2.1. Se muestran las frecuencias de infrarrojo aproximadas para el modo *stretching* para algunos elementos de los grupos III-VII de la tabla periódica enlazados con hidrógeno. Datos tomados de www2.chemistry.msu.edu.

En la práctica la interpretación de los espectros de infrarrojo es compleja, ya que el número de picos puede aumentar debido a los armónicos o combinación de los modos de vibración, mientras que las reglas de selección pueden inhibir algunos modos. En la mecánica cuántica, la regla de selección se expresa mediante el momento dipolar de la transición μ_{fi} dado por [Atkins, 2006]

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^*(\mathbf{r}) \hat{\mu} \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.87)$$

el cual describe la interacción entre la molécula y la radiación electromagnética, donde $\hat{\mu}$ es el operador de momento dipolar eléctrico. El dipolo de transición puede ser considerado como una medida de la redistribución de carga que acompaña a la transición, la cual será activa si la redistribución de carga es dipolar. Por lo tanto una transición permitida se dará si $\mu_{fi} \neq 0$.

• Dispersión inelástica Raman

La radiación electromagnética puede ser absorbida, emitida o dispersada cuando ésta interactúa con la materia. La espectroscopía Raman examina la frecuencia de la radiación dispersada inelásticamente por los átomos del material en análisis, donde los electrones excitados por el fotón incidente pueden absorber o emitir un bosón –por ejemplo un fonón– antes de la reemisión de un fotón. Se estima que de 10^7 fotones incidentes sólo uno de ellos colisiona con los átomos de material, si se omite la participación del electrón como intermediario ya que éste regresa a su estado inicial. Por lo tanto, la señal Raman es débil y requiere de fotomultiplicadores para su detección. Esta pequeña cantidad de fotones transfieren una parte de su energía a los átomos y son dispersados con una energía menor ya que un fonón es emitido, estos fotones de menor frecuencia se conocen como radiación Stokes. Algunos fotones incidentes pueden excitarse al colisionar con los

átomos del material al absorber un fonón y son emitidos con una frecuencia mayor; a este tipo de radiación se le conoce como anti-Stokes. La radiación que es dispersada elásticamente se le conoce como radiación Rayleigh [Atkins, 2006]. La frecuencia del fonón emitido o absorbido es igual a las diferencias entre las frecuencias del fotón incidente y del emitido, a esta frecuencia se le conoce como frecuencia Raman o corrimiento Raman. En la Figura 2.6 se muestra un esquema que ilustra un espectro Raman típico.

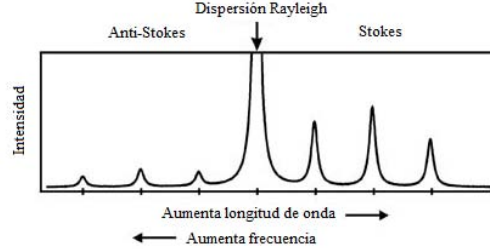


Figura 2.6 Un esquema de típicos espectros Raman. En el centro se observa la dispersión Rayleigh con una mayor intensidad y a la derecha longitud de onda aumenta (Stokes) mientras que a la izquierda la frecuencia aumenta (anti-Stokes).

En la espectroscopía Raman, se debe conservar la energía y el momento lineal. El momento del fotón tanto incidente como emitido es mucho menor –por lo menos dos órdenes de magnitud– que el momento típico de un fonón $\hbar\mathbf{q}$, entonces la conservación del momento implica que los únicos fonones que pueden participar en la dispersión Raman son los que cumplen $\mathbf{q} \approx 0$ y se conocen como activos Raman.

Si la radiación electromagnética incidente en el material tiene la forma

$$F(\mathbf{r}, t) = F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \quad (2.88)$$

la polarización inducida se puede escribir como

$$P(\mathbf{r}, t) = P(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2.89)$$

Nótese que los vectores de onda \mathbf{k}_i y frecuencias ω_i de la polarización y la radiación incidente son iguales. En general, se puede escribir la amplitud del vector de polarización en términos de la amplitud de la onda electromagnética como

$$P(\mathbf{k}_i, \omega_i) = \chi(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \quad (2.90)$$

donde χ es la susceptibilidad eléctrica. Si el material se encuentra a temperatura finita existen fluctuaciones de χ debido a vibraciones atómicas inducidas térmicamente, los modos normales de dichas vibraciones pueden ser cuantizadas en forma de fonones. Los desplazamientos atómicos asociados a un fonón pueden ser expresados como ondas planas como,

$$Q(\mathbf{r}, t) = Q(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (2.91)$$

donde \mathbf{q} es el vector de onda y ω_0 es su frecuencia del fonón. Por lo tanto, las fluctuaciones de χ pueden expresarse como función de Q mediante una expansión en series de Taylor,

$$\chi(\mathbf{k}_i, \omega_i, Q) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) + (\partial\chi/\partial Q)_0 Q(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.92)$$

donde χ_0 denota la susceptibilidad eléctrica de un medio sin fluctuaciones. El segundo término en la ecuación (2.92) representa una fluctuación en χ debido a un fonón de la red Q . Sustituyendo la ecuación (2.92) en (2.90) se puede expresar la polarización del medio en presencia de vibraciones atómicas como

$$P(\mathbf{r}, t, Q) = P_0(\mathbf{r}, t) + P_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, Q), \quad (2.93)$$

donde

$$P_0(\mathbf{r}, t) = \chi_0(\mathbf{k}_i, \omega_i) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.94)$$

es la polarización en fase con la radiación incidente, mientras que

$$P_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, Q) = (\partial\chi/\partial Q)_0 Q(\mathbf{r}, t) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.95)$$

es la polarización inducida por el fonón. Sustituyendo la ecuación (2.91) en (2.95), obtenemos

$$P_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, Q) = (\partial\chi/\partial Q)_0 Q(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t). \quad (2.96)$$

La ecuación (2.96) puede reescribirse como

$$P_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t, Q) = \frac{1}{2} \frac{\partial\chi}{\partial Q} \Big|_0 Q(\mathbf{q}, \omega_0) F_i(\mathbf{k}_i, \omega_i) \{ \cos[(\mathbf{k}_i + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\mathbf{k}_i - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \}, \quad (2.97)$$

donde se observa que la polarización inducida P_{ind} consiste en dos ondas planas: (1) la onda Stokes con vector de onda $\mathbf{k}_S = (\mathbf{k}_i - \mathbf{q})$ y frecuencia $\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$, (2) la onda anti-Stokes con vector de onda $\mathbf{k}_{AS} = (\mathbf{k}_i + \mathbf{q})$ y frecuencia $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$ [Yu, 2001].

Las diferencias entre espectroscopía Raman e IR se pueden visualizar en desde dos perspectivas, una macroscópica donde la frecuencia infrarroja debe coincidir con algún modo de vibración del material a diferencia de que en la espectroscopía Raman la frecuencia del fotón incidente, en principio, no afecta el resultado del corrimiento. En la perspectiva microscópica, la intensidad de la espectroscopía IR se determina por la susceptibilidad eléctrica χ , mientras que la intensidad Raman es proporcional a $\partial\chi/\partial Q$.

Con frecuencia se observa que las bandas más intensas en el espectro IR de un material corresponden a las bandas más débiles en el espectro Raman, ya que si un enlace está fuertemente polarizado, un cambio en su longitud debido a la vibración provocará únicamente un pequeño cambio en su polarización. De hecho existe el *principio de mutua exclusión* entre modos activos Raman e IR para moléculas con centro de simetría [Hollas, 2004].

Por ejemplo, enlaces muy polares como C-O, N-O y O-H tienen espectros Raman débiles, ya que la carga de los enlaces muy polares se desplaza durante la vibración. En cambio, dichas vibraciones producen un dipolo eléctrico grande y por lo tanto una banda IR intensa. Por otro lado, los enlaces neutros como C-C, C-H y C=C sufren mayores cambios en la polarización durante la vibración, por lo que los modos Raman son más activos; en cambio, el momento dipolar no se ve afectado por lo que las intensidades IR son menos intensas. Un ejemplo claro de la *regla de mutua exclusión* es lo ocurrido con molécula de CO₂ mostrada en la Figura 2.7.

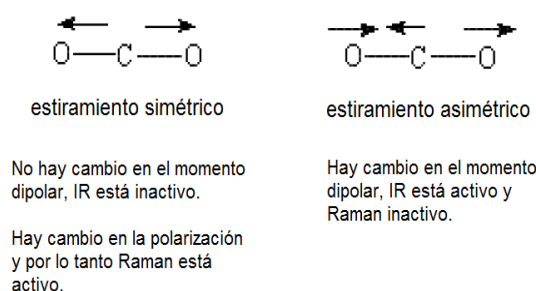


Figura 2.7 Ejemplifica la regla de mutua exclusión para la molécula de CO₂ para estiramientos simétricos y antisimétricos.

Por otro lado, existen dos tipos de espectrómetros de IR, los dispersivos y los de transformada de Fourier (FT). Estos últimos son los más usados actualmente y fueron desarrollados para disminuir el tiempo de medición. El espectrómetro FTIR consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector, el cual se ilustra en la Figura 2.8. Su funcionamiento consiste en una fuente de IR, la cual es esencialmente un cuerpo negro, y el haz colimado incide en un divisor que lo separa en dos haces perpendiculares de igual intensidad. Dichos haces son reflejados por dos espejos, uno de ellos fijo y el otro movable, éste último permite modificar la composición espectral del haz de salida del interferómetro en cada momento de la medición. Cuando este haz pasa por la muestra se mide la respuesta de diferentes longitudes de onda al mismo tiempo. Al promediar dichas respuestas, cuando el espejo está en diferentes posiciones, se obtiene una mejor medición ya que la máxima intensidad barre todo el espectro de la luz incidente.

Así mismo, en la Figura 2.9 se muestra un espectrómetro Raman, el cual consiste en una fuente láser, cuyo haz pasa a través de filtros y después es redirigida a un microscopio el cual enfoca a la muestra. La luz dispersada inelásticamente pasa por una rejilla de dispersión y es separada en diferentes longitudes de ondas. Por último la señal pasa por un detector CCD (dispositivo de carga acoplada), el cual convierte la señal en una corriente eléctrica y dicha señal es procesada por un software.

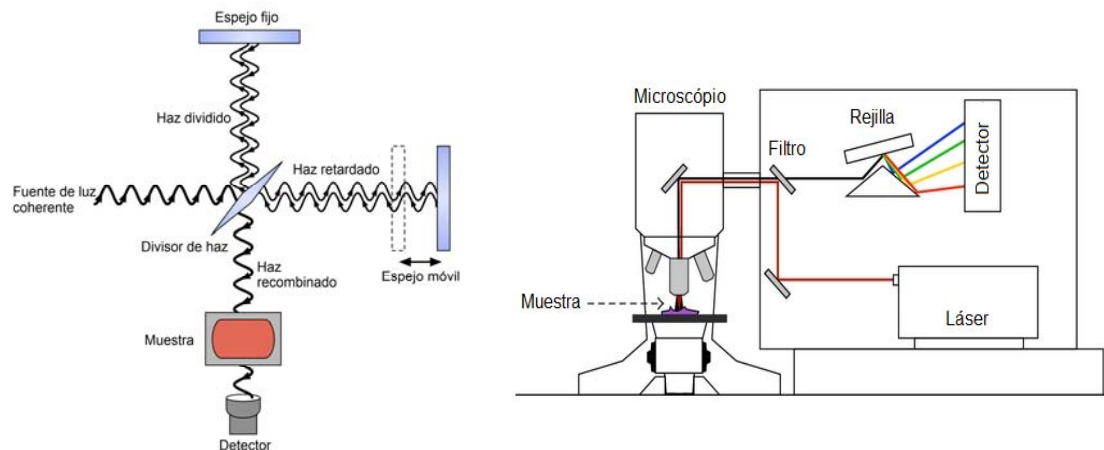


Figura 2.8 Espectrómetro infrarrojo y sus componentes más importantes. **Figura 2.9** Espectrómetro Raman y sus componentes.

Hasta ahora hemos hecho una revisión de uno de los métodos más exitosos en el área de la química cuántica para el modelaje computacional de materiales, la cual es la DFT que considera únicamente la parte electrónica del hamiltoniano de muchas partículas para una geometría dada de iones. Incluso hemos ido más allá, considerando perturbaciones sobre las posiciones atómicas mediante la DFPT, técnica que nos permite obtener teóricamente espectros de absorción IR y de dispersión inelástica Raman. Un paso más adelante es considerar que los núcleos atómicos pueden moverse, lo cual se revisará en el próximo capítulo.

Capítulo 3. Dinámica molecular ab-initio

La Dinámica Molecular (MD) es ampliamente aplicada a sistemas y procesos complejos de distintas áreas de la ciencia, como la física, química y biología. Cuando la MD se combina con la mecánica cuántica surge la MD ab-initio. En este capítulo estudiaremos sus fundamentos teóricos. En la primera sección, analizaremos los detalles de la MD clásica, la cual resuelve las ecuaciones de movimiento para un sistema de N partículas mediante algoritmos computacionales. Posteriormente, en la segunda sección se introducirán algunos conceptos de factores aleatorios que intervienen en la MD clásica. También discutiremos sobre la implementación la temperatura por medio de termostatos. En la tercera sección, describiremos la combinación de la MD clásica con métodos a primeros principios como la DFT. En particular, desarrollaremos las ecuaciones de Car-Parrinello, las cuales constituyen quizás el método más utilizado para la aplicación de MD ab-initio en sistemas reales.

3.1 Mecánica determinista

Como habíamos mencionado anteriormente, la MD clásica consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de un sistema de N partículas, las cuales están dadas por

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (3.1)$$

donde \mathbf{f}_i denota las fuerzas actuantes sobre los átomos las cuales se derivan de un potencial $U(\mathbf{r}^N)$ siendo $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ la coordenada de N partículas, es decir,

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N), \quad (3.2)$$

La ecuación (3.2) es la segunda ley de Newton cuya fuerza se deriva de un potencial, por lo que la energía mecánica del sistema se conserva. En el formalismo de la mecánica clásica, el hamiltoniano asociado a dicha energía depende de las $3N$ coordenadas espaciales y $3N$ coordenadas de momento, dadas por $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, tiene la forma

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + U(\mathbf{r}^N) = E. \quad (3.3)$$

Uno de los objetivos de la MD es generar trayectorias del sistema en el espacio fase $6N$ dimensiones para un intervalo finito de tiempo. Para obtener resultados medibles en sistemas macroscópicos, la dinámica debe llevar el sistema a visitar la mayoría de los puntos del espacio fase, para que a través del principio ergódico el promedio sobre los estados visitados sea igual al promedio temporal. Dicho principio está dado por

$$\langle A \rangle_{\text{ensamble}} = \langle A \rangle_{\text{tiempo}}, \quad (3.4)$$

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

Dentro de la MD, la fuerza que actúa sobre una partícula depende de las posiciones del resto, ya que las ecuaciones de movimiento de las partículas están acopladas. El potencial $U(\mathbf{r}^N)$ de un sistema de N átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los átomos individuales, de la distancia entre dos de ellos, de la posición relativa entre tres átomos, etc., es decir,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (3.5)$$

donde el primer término u_1 representa las interacciones de un cuerpo (fuerza externa), u_2 las interacciones de dos cuerpos o de pares, u_3 interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. La mayor contribución a la energía potencial del sistema se atribuye a la interacción entre dos partículas, por lo tanto, las fuerzas que actúan sobre el sistema se pueden tratar con potenciales por pares,

$$\mathbf{f}_{ij} = - \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (3.6)$$

donde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$ y $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. La elección de un adecuado potencial entre pares $U(r_{ij})$ permite reproducir mejor los resultados experimentales.

Se pueden reescribir las ecuaciones (3.1) y (3.2) en términos de las coordenadas de momento como

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \quad (3.7)$$

y

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i. \quad (3.8)$$

Las ecuaciones (3.7) y (3.8) son un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas ordinarias, para la i -ésima partícula. Existen muchos métodos numéricos para resolverlas, siendo el más usado el algoritmo de Verlet [Allen, 1989]. La idea general del algoritmo es la que sigue. Dadas las posiciones $\mathbf{r}(t)$ en $3N$ dimensiones para un sistema de N moléculas, la aceleración $\mathbf{a}(t)$ y las posiciones $\mathbf{r}(t - \delta t)$ y $\mathbf{r}(t + \delta t)$ se relacionan a través de

$$\mathbf{r}(t + \delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t)(\delta t)^2. \quad (3.9)$$

donde δt debe ser menor que el tiempo promedio durante el cual la molécula recorre una distancia igual a su longitud. Las velocidades no aparecen en la ecuación (3.9), ya que son eliminadas sumando las ecuaciones siguientes

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 + \dots \quad (3.10)$$

y

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 - \dots \quad (3.11)$$

Por lo tanto, las velocidades no son necesarias para determinar las trayectorias usando la ecuación (3.9), pero sí son necesarias para obtener la energía cinética y la energía total, por lo que $\mathbf{v}(t)$ se calcula mediante la fórmula,

$$\mathbf{v}(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (3.12)$$

Las ecuaciones (3.10) son simétricas alrededor del tiempo t , por lo que el algoritmo de Verlet es reversible en el tiempo. La ecuación (3.9) conlleva a errores del orden de δ^4 , mientras que en las velocidades de la ecuación (3.12) los errores son de orden δ^2 . Introduciendo las velocidades en una etapa intermedia dadas por

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.13)$$

y

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t + \delta t). \quad (3.14)$$

Sumando las ecuaciones (3.13) y (3.14), se obtiene

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)]. \quad (3.15)$$

Las ecuaciones (3.10) y (3.15) constituyen el algoritmo *velocity Verlet*, el cual es una modificación al algoritmo de Verlet, con el fin de reducir el error en las velocidades [Allen, 1989].

A partir de los resultados microscópicos obtenidos mediante la MD, se puede extraer cantidades macroscópicas medibles experimentalmente. No obstante, el proceso de correlación entre resultados microscópicos y cantidades macroscópicas vía el principio ergódico no es sencillo, se requiere una amplia exploración del ensamble en el espacio fase. Una forma de lograrlo es mediante factores estocásticos, los cuales serán descritos en la siguiente sección.

3.2 Inclusión del factor estocástico

Como vimos en la sección anterior, en el marco de la MD las posiciones se obtienen resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento, por lo tanto, las posiciones están conectadas en el tiempo en forma determinista. En otro extremo en la escala de determinista a estocástico, se encuentra el método de Monte Carlo (MC), en el cual las posiciones de las partículas son generadas aleatoriamente, tomando en cuenta el factor de Boltzmann [Haile, 1992].

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

$$\langle A \rangle_{ensamble} = \frac{\int \dots \int A(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N} \quad (3.16)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. Las integrales en la ecuación (3.16) se evalúan generando posiciones \mathbf{r}^N de forma aleatoria: primero se parte de una configuración inicial \mathbf{r}^N para la cual se calcula la energía total U , después se construye una nueva configuración arbitraria moviendo una partícula de una posición \mathbf{r} a una posición \mathbf{r}' para la cual se calcula la energía potencial U' , si $U' < U$, se acepta dicha configuración, si $U' > U$ entonces se acepta la configuración pero con una probabilidad proporcional a $e^{-\beta \Delta U}$, donde $\Delta U = U' - U$.

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

$$\langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(t') dt', \quad (3.17)$$

el cual en el equilibrio termodinámico no depende de las condiciones iniciales. De acuerdo con la hipótesis ergódica, el promedio temporal de la ecuación (3.17) debe coincidir con el promedio sobre el ensamble dado por la ecuación (3.16).

• Termostatos

El objetivo principal de un termostato es controlar la temperatura de un sistema, de tal forma que las fluctuaciones alrededor de la temperatura deseada sean mínimas. Existen diversos tipos de termostatos, entre los más utilizados se encuentran el termostato de Andersen, el de Nosé con diversas variantes y el de Langevin, los cuales se describen a continuación.

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

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (3.18)$$

y

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (3.19)$$

la ecuación (3.19) es afectada por dichas colisiones estocásticas del termostato de Andersen. La probabilidad de colisión en el intervalo de tiempo entre t y $t + \Delta t$ es

$$P(t) = \nu e^{-\nu t}, \quad (3.20)$$

y el cambio de momento en la i -ésima partícula provocado por dicha colisión se determina según la distribución de Boltzmann para la temperatura T deseada. La simulación a temperatura constante se lleva a cabo tomando un conjunto inicial de posiciones $\mathbf{r}^N(0)$ y momentos $\mathbf{p}^N(0)$ y se obtiene la evolución temporal del sistema a partir de las ecuaciones de movimiento (3.19) y (3.20) hasta la primera colisión estocástica, en la cual el cambio del momento de la i -ésima partícula ocurre de

forma instantánea y las demás partículas no se ven afectadas por esta colisión. Luego, se repite el proceso mediante las ecuaciones de Hamilton hasta que ocurra otra colisión. Como resultado se obtiene una trayectoria $[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)]$ para las N partículas, la cual puede ser usada en la ecuación (3.17) para calcular el promedio de cualquier cantidad [Andersen, 1980]. Debido al cambio repentino de las velocidades de las partículas las trayectorias en el espacio fase son discontinuas, lo cual no permite obtener propiedades del sistema durante la dinámica.

Una alternativa al termostato de Andersen fue propuesto por Nosé en 1984. Este termostato se basa en modificar el hamiltoniano del sistema introduciendo una coordenada adicional que reescala la velocidad de las partículas de acuerdo el factor de Boltzmann para la temperatura deseada. Consideremos un sistema de N partículas con coordenadas \mathbf{q}'_i , masas m_i , energía potencial $\phi(\mathbf{q}')$, momento \mathbf{p}'_i y el tiempo t' . Además, se introduce un grado de libertad adicional s que representa un baño térmico externo en contacto con el sistema de N partículas. Se introducen un conjunto de variables *virtuales* $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$ y t relacionadas con las variables reales $(\mathbf{q}'_i, \mathbf{p}'_i, t')$ de la siguiente forma,

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i, \quad (3.21)$$

$$\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s \quad (3.22)$$

y

$$t' = \int^t \frac{dt}{s}. \quad (3.23)$$

Entonces, la velocidad real es expresada como,

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}. \quad (3.24)$$

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

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s \quad (3.25)$$

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

$$p_s = Q \frac{ds}{dt}. \quad (3.26)$$

Las ecuaciones de movimiento en términos de las variables virtuales del sistema se pueden obtener a partir del hamiltoniano (3.25) [Nosé, 1984],

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}, \quad (3.27)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i}, \quad (3.28)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (3.29)$$

y

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - g k_B T \right). \quad (3.30)$$

La característica más importante del hamiltoniano extendido (3.25) es que recupera el ensamble canónico, puesto que la función de partición microcanónica del sistema extendido está dada por

$$Z = \int \delta \left[H_0(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s - E \right] dp_s ds d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (3.31)$$

donde $H_0(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q})$ y $\delta(H - E)$ es la función delta de Dirac. Podemos reescribir la función de partición en términos de las variables reales ya que el elemento de volumen es $d\mathbf{p} d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}' d\mathbf{q}'$, por lo tanto,

$$Z = \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds s^{3N} \delta \left[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s - E \right]. \quad (3.32)$$

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

$$Z = \frac{1}{g k_B T} \int s^{3N+1} \delta \left\{ s - \exp \left[-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E}{g k_B T} \right] \right\} ds dp_s d\mathbf{p}' d\mathbf{q}'. \quad (3.33)$$

Realizando la integral de s en (3.33), se tiene

$$Z = \frac{1}{g k_B T} \int \exp \left\{ -\frac{(3N+1)[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E]}{g k_B T} \right\} dp_s d\mathbf{p}' d\mathbf{q}', \quad (3.34)$$

de donde se obtiene

$$Z = \frac{1}{gk_B T} \exp\left(\frac{3N+1}{g} \frac{E}{k_B T}\right) \int \exp\left(-\frac{3N+1}{g} \frac{p_s^2}{2Qk_B T}\right) dp_s \int \exp\left(-\frac{3N+1}{g} \frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{k_B T}\right) d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' . \quad (3.35)$$

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

$$Z = C \int \exp\left[-\frac{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')}{k_B T}\right] d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' . \quad (3.36)$$

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

$$\langle A(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) \rangle = \langle A(\mathbf{p}', \mathbf{q}') \rangle . \quad (3.37)$$

Una de las variaciones al termostato de Nosé fue hecha por Hoover, en el cual el tiempo se escala como $dt' \equiv s dt$ y las ecuaciones de movimiento (3.27)-(3.30) se modifican a

$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p} / ms , \quad (3.38)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = sF(\mathbf{q}) , \quad (3.39)$$

$$\dot{s} = sp_s / Q \quad (3.40)$$

y

$$\dot{p}_s = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gk_B T , \quad (3.41)$$

donde $F(\mathbf{q}) = -\partial\phi/\partial\mathbf{q}$. Las ecuaciones (3.38)-(3.40) conducen a

$$\ddot{\mathbf{q}} = F(\mathbf{q}) / m - \zeta \dot{\mathbf{q}} , \quad (3.42)$$

donde $\zeta = p_s / Q$. Nótese que la variable s no aparece explícitamente en la ecuación (3.42), la cual puede visualizarse como la segunda ley de Newton con un término de fricción termodinámica cuyo coeficiente ζ evoluciona en el tiempo de acuerdo a

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i m \dot{q}^2 - gk_B T \right] , \quad (3.43)$$

obtenida de las ecuaciones (3.38) y (3.41). Cabe mencionar que las ecuaciones (3.42) y (3.43) conducen a la distribución canónica [Hoover, 1985]; requisito que debe cumplir un buen termostato. Con este termostato, la distribución de momentos \mathbf{p} de las partículas es gaussiana, cuya fluctuación es controlada por la variable p_s del termostato. Sin embargo, en este esquema no hay una variable que controle las fluctuaciones del termostato. En 1992, Martyna, Klein y Tuckerman [Martyna, 1992] propusieron la idea de controlar las fluctuaciones de la variable p_s ,

del termostato de Nosé-Hoover mediante una nueva variable que funciona como “termostato del termostato” y así sucesivamente. Dicho método se conoce como cadena de Nosé-Hoover.

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

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.44)$$

y

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial\phi(\mathbf{q})}{\partial\mathbf{q}_i} - \gamma\mathbf{p}_i + \sigma\eta_i \quad (3.45)$$

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

$$\sigma = \sqrt{2\gamma m_i k_B T}, \quad (3.46)$$

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

Por último, la implementación del termostato de Nosé-Hoover para el control de la temperatura combinado con algoritmos aleatorios como la dinámica de Langevin permite mejorar la ergodicidad del modelo. Este tipo de termostato se conoce como Nosé-Hoover-Langevin (NHL). En este esquema la dinámica de Langevin no afecta todos los grados de libertad del sistema, si no que el sistema se acopla al movimiento browniano de una sola partícula [Leimkuhler, 2009]. En esta tesis se utiliza el termostato NHL, ya que el método permite una convergencia más rápida al equilibrio y una mejor conservación de la constante de movimiento, además presenta menores fluctuaciones en la temperatura del sistema.

Los cálculos de MD también pueden realizarse a presión constante vía el ensamble NPT , el cual permite simular condiciones más cercanas al experimento. El control de la presión se efectúa mediante baróstatos, los cuales ajustan el volumen de la celda para modificar la presión del sistema. Uno de los baróstatos más usados son el de Andersen [Andersen, 1980], el cual preserva la forma de la celda unitaria y únicamente modifica su volumen. Este baróstato no es muy útil si lo que se busca es estudiar los efectos de esfuerzos anisotrópicos, ya que dichos efectos involucran cambios en los ángulos de la celda. Para esto es usado el baróstato de Parrinello-Rahman en el cual el lagrangiano del sistema involucra un término que está relacionado con la modificación de los vectores base de la celda [Parrinello, 1981].

Para describir la interacción de partículas en el esquema de la MD se han usando aproximaciones en el potencial de interacción. Por ejemplo, en el caso de líquidos se puede usar el modelo de esferas duras, en cual se simula una barrera de potencial infinita entre partículas a cortas distancias. Por otro lado, en la simulación de moléculas, se usa el potencial de Lennard-Jones. Dicho potencial incluye un término repulsivo a cortas distancias que simula el traslape de orbitales atómicos y un término atractivo a largas distancias que describe las fuerzas de dispersión y de Van der Waals. Los parámetros del potencial de Lennard-Jones son ajustados con datos experimentales. Actualmente, en MD se utilizan potenciales que involucran interacciones de tres cuerpos como en la ecuación (3.5), tal es el caso del potencial de Stillinger que incluye un término $u_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$ desarrollado para describir las flexiones de los enlaces en silicio cristalino [Stillinger, 1985]. Por otro lado, existe una alternativa de realizar MD usando potenciales calculados en forma dinámica a partir de la mecánica cuántica. Dicha alternativa hoy en día se conoce como MD ab-initio, sin necesidad ningún parámetro experimental. En la siguiente sección se discutirán algunos ejemplos de MD ab-initio.

3.3 Ecuaciones de Car-Parrinello

La elección del potencial interatómico es de suma importancia, ya que su fiel representación de las interacciones reales entre las partículas define la calidad de los resultados. A partir de la década de los ochentas, hubo una iniciativa de utilizar potenciales derivados de cálculos a primeros principios, como se muestra en la Figura 3.1. En particular, el formalismo desarrollado por Roberto Car y Michele Parrinello en 1985 integra la DFT dentro del esquema de Kohn-Sham y la MD [Car, 1985]. Dicho formalismo ha sido ampliamente aceptado en la comunidad

tanto de MD como de DFT, resultando en un número importante de citas para su artículo como se muestra en la Figura 3.2.

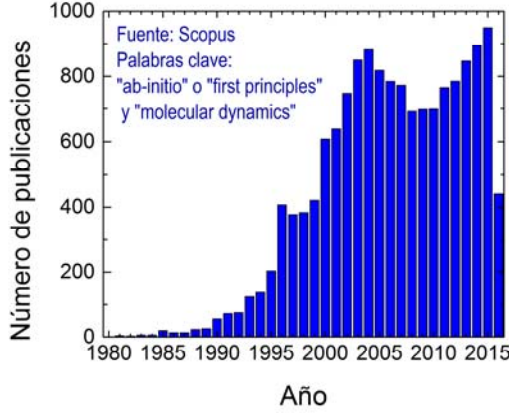


Figura 3.1 Número de publicaciones en el campo de la dinámica molecular ab-initio en el periodo 1980-2016.

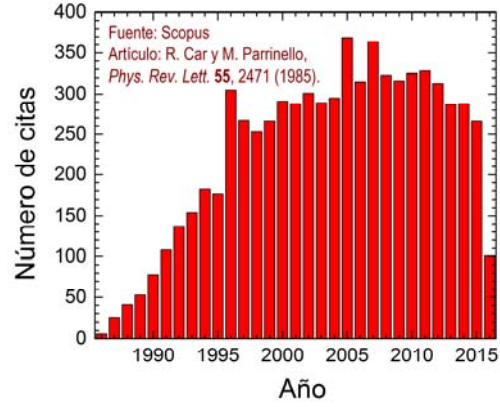


Figura 3.2 Número de citas por año del artículo [Car, 1985] desde su publicación hasta la fecha.

Consideremos nuevamente el hamiltoniano (2.1), la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo correspondiente a dicho hamiltoniano está dada por,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t), \quad (3.47)$$

donde $\{\mathbf{r}_i\}$ son las coordenadas de los electrones, $\{\mathbf{R}_j\}$ las coordenadas de los núcleos y t es el tiempo. Reescribiendo el hamiltoniano (2.1) como

$$\hat{H} = -\sum_{j=1} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + \hat{H}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (3.48)$$

siendo

$$\hat{H}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = -\sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \quad (3.49)$$

y

$$V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j' < j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|\mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i' < i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{i'} - \mathbf{r}_i|}. \quad (3.50)$$

Uno de los objetivos de la MD ab-initio es obtener las ecuaciones de movimiento de la MD clásica para partículas puntuales a partir de la ecuación de Schrödinger (3.47) y a continuación describiremos algunas de sus variantes.

• Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer

En este formalismo se suponen núcleos fijos y se conoce las soluciones $\{\psi_k\}$ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo asociada al hamiltoniano \hat{H}_{n-e} ,

$$\hat{H}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E_k(\{\mathbf{R}_j\}) \psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (3.51)$$

donde las soluciones $\{\psi_k\}$ son ortonormales. Partiendo de estas soluciones, la función de onda del hamiltoniano completo (3.48) se puede expresar como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \psi_l(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Xi_l(\{\mathbf{R}_j\}; t), \quad (3.52)$$

donde $\{\Xi_l\}$ son las funciones de onda nucleares. La función de onda Ψ , puede ser vista como una expansión de las funciones de onda $\{\psi_l\}$ con coeficientes dependientes del tiempo $\{\Xi_l\}$.

Al introducir la función de onda (3.52) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.47), multiplicando por $\psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$ e integrando sobre todas las coordenadas electrónicas $\{\mathbf{r}_i\}$, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas,

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + E_k(\{\mathbf{R}_j\}) \right] \Xi_k + \sum_l c_{kl} \Xi_l = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi_k, \quad (3.53)$$

donde

$$c_{kl} = \int \psi_k^* \left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \right] \psi_l d\mathbf{r} + \frac{1}{M_j} \sum_j \left\{ \int \psi_k^* [-i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_j}] \psi_l d\mathbf{r} \right\} [-i\hbar \nabla_{\mathbf{R}_j}] \quad (3.54)$$

es el operador de acoplamiento no adiabático, siendo el primer elemento un elemento de matriz del operador de energía cinética de los núcleos y el segundo término está relacionado con su momento. Considerando sólo los términos diagonales c_{kk} se obtiene la *aproximación adiabática*, en la cual el segundo término de la ecuación (3.54) desaparece cuando la función de onda es real y las ecuaciones (3.53) se desacoplan. Sin embargo, si se desprecia el término c_{kl} se obtiene,

$$\left[-\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 + E_k(\{\mathbf{R}_j\}) \right] \Xi_k = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi_k, \quad (3.55)$$

lo cual define la *aproximación de Born-Oppenheimer* [Marx, 2009]. En general, dicha aproximación se considera válida para la mayoría de los sistemas atómicos, es decir, para cada paso de la dinámica la configuración de los núcleos determina el estado cuántico de los electrones.

Tomando únicamente uno de los términos de la expansión (3.52), la función de onda total Ψ se puede aproximar como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) \approx \psi_k(\{\mathbf{r}_j\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Xi_k(\{\mathbf{R}_j\}; t). \quad (3.56)$$

En la MD de Born-Oppenheimer se proponen las funciones de onda nucleares como

$$\Xi_k(\{\mathbf{R}_j\}; t) = A_k(\{\mathbf{R}_j\}; t) \exp\left[i S_k(\{\mathbf{R}_j\}; t)/\hbar\right], \quad (3.57)$$

siendo A_k un factor de amplitud y S_k una fase, ambos reales y $A_k > 0$. Al sustituir la función de onda nuclear (3.57) en la ecuación (3.55), quedan dos ecuaciones para los núcleos expresadas en términos de A_k y S_k , una para la parte real y otra para la parte imaginaria dadas por,

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{2M_j} (\nabla_{\mathbf{R}_j} S_k)^2 + E_k = \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2M_j} \frac{\nabla_{\mathbf{R}_j}^2 A_k}{A_k} \quad (3.58)$$

y

$$\frac{\partial A_k}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{M_j} (\nabla_{\mathbf{R}_j} A_k) (\nabla_{\mathbf{R}_j} S_k) + \sum_j \frac{1}{2M_j} A_k (\nabla_{\mathbf{R}_j}^2 S_k) = 0. \quad (3.59)$$

Multiplicando por $2A_k$, la ecuación para amplitud (3.59) puede reescribirse como

$$\frac{\partial A_k^2}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j} (A_k^2 \nabla_{\mathbf{R}_j} S_k) = 0. \quad (3.60)$$

La ecuación (3.60) se asemeja a una ecuación de continuidad, definiendo la densidad de probabilidad $\rho_k \equiv A_k^2 = |\Xi_k|^2$ y su densidad de corriente $\mathbf{J}_{k,j} = \frac{1}{M_j} A_k^2 \nabla_{\mathbf{R}_j} S_k$ asociada, por lo que (3.60) se puede reescribir como

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \sum_j \nabla_{\mathbf{R}_j} \mathbf{J}_{k,j} = 0. \quad (3.61)$$

Nótese que la ecuación (3.61) es independiente \hbar .

Por otro lado, tomando el límite clásico cuando $\hbar \rightarrow 0$, la ecuación de la fase (3.58) puede escribirse como

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{2M_j} (\nabla_{\mathbf{R}_j} S_k)^2 + E_k = 0, \quad (3.62)$$

la cual es isomórfica a la ecuación de Hamilton-Jacobi. Tomando $\mathbf{P}_j \equiv \nabla_{\mathbf{R}_j} S_k$ como el momento canónico conjugado de \mathbf{R}_j , la ecuación (3.62) se puede reescribir como

$$\frac{\partial S_k}{\partial t} + H_k(\{\mathbf{R}_j\}, \{\mathbf{P}_j\}) = 0, \quad (3.63)$$

donde $H_k(\{\mathbf{R}_j\}, \{\mathbf{P}_j\}) = T(\{\mathbf{P}_j\}) + V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_j\})$ es el hamiltoniano clásico para el movimiento de los núcleos, siendo $T(\{\mathbf{P}_j\})$ la energía cinética y $V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_j\})$ la energía potencial en la formulación de Born-Oppenheimer. Por lo tanto, la ecuación de movimiento de Newton correspondiente a la ecuación de Hamilton-Jacobi (3.62) es

$$M_j \ddot{\mathbf{R}}_j(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_j} V_k^{BO}(\{\mathbf{R}_j(t)\}). \quad (3.64)$$

En resumen, dentro de la formulación de Born-Oppenheimer, los núcleos siguen las ecuaciones de la mecánica clásica en un potencial efectivo V_k^{BO} , el cual se obtiene resolviendo simultáneamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.51) para el k -ésimo estado electrónico con una configuración nuclear dada $\{\mathbf{R}_j(t)\}$ [Marx, 2009]. En este esquema la energía electrónica es minimizada para cada configuración nuclear sucesiva.

• Dinámica Molecular de Ehrenfest

Una formulación alternativa de la MD ab-initio es la de Ehrenfest, la cual mantiene la evolución temporal de la parte electrónica del sistema. La función de onda del sistema completo se propone como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) \approx \psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Xi_k(\{\mathbf{R}_j\}; t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{E}_e(t') dt'\right], \quad (3.65)$$

donde el factor de fase está dado por

$$\tilde{E}_e = \int \psi^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) \Xi^*(\{\mathbf{R}_j\}; t) \hat{H}_{n-e} \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}; t) \Xi(\{\mathbf{R}_j\}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R}, \quad (3.66)$$

tomando la integral sobre todas las coordenadas $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ y $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_j\}$. También se considera que las funciones ψ y Ξ son ortonormales en cada instante de tiempo, es decir, $\langle \psi; t | \psi; t \rangle = 1$ y $\langle \Xi; t | \Xi; t \rangle = 1$. Cabe mencionar que a la función de onda (3.65) se le conoce como *aproximación de un solo determinante*, la cual al final ha de conducir a la aproximación de campo medio de la dinámica acoplada.

Introduciendo la función de onda (3.65) en la ecuación (3.47), multiplicando por ψ^* y por Ξ^* , integrando sobre las coordenadas electrónicas y nucleares, además de pedir la conservación de la energía total, es decir $d\langle H \rangle / dt \equiv 0$, se obtienen las siguientes ecuaciones de Schrödinger dependientes del tiempo acopladas,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \psi + \left\{ \int \Xi^*(\{\mathbf{R}_j\}; t) V_{n-e}(\{\mathbf{R}_j\}, \{\mathbf{r}_j\}) \Xi(\{\mathbf{R}_j\}; t) d\mathbf{R} \right\} \psi \quad (3.67)$$

y

$$i\hbar \frac{\partial \Xi}{\partial t} = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 \Xi + \left\{ \int \psi^* (\{\mathbf{R}_j\}; t) \hat{H}_{n-e} (\{\mathbf{R}_j\}, \{\mathbf{r}_j\}) \psi (\{\mathbf{R}_j\}; t) d\mathbf{R} \right\} \Xi. \quad (3.68)$$

Las ecuaciones (3.67) y (3.68) son la base del método *campo autoconsistente dependiente del tiempo* (TDSCF), en la cual núcleos y electrones se mueven en potenciales efectivos dependientes del tiempo.

Para obtener las ecuaciones de movimiento los núcleos se deben aproximar como partículas clásicas, ahora en presencia de los electrones que se mueven según la mecánica cuántica. Sustituyendo la expresión para Ξ dada por (3.57) en la ecuación (3.68) se obtienen dos ecuaciones acopladas en términos de la amplitud A y la fase S de la función de onda nuclear,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{2M_j} (\nabla_{\mathbf{R}_j} S)^2 + \int \psi^* \hat{H}_{n-e} \psi d\mathbf{r} = \hbar^2 \sum_j \frac{1}{2M_j} \frac{\nabla_{\mathbf{R}_j}^2 A}{A} \quad (3.69)$$

y

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_j \frac{1}{M_j} (\nabla_{\mathbf{R}_j} A)(\nabla_{\mathbf{R}_j} S) + \sum_j \frac{1}{2M_j} A (\nabla_{\mathbf{R}_j}^2 S) = 0, \quad (3.70)$$

las cuales son análogas a las ecuaciones (3.58) y (3.59). Tomando el límite $\hbar \rightarrow 0$, la ecuación (3.69) se reduce a la ecuación de movimiento de Newton para los núcleos dada por

$$M_j \ddot{\mathbf{R}}_j(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_j} \int \psi^* \hat{H}_{n-e} \psi d\mathbf{r} = -\nabla_{\mathbf{R}_j} V_e^E (\{\mathbf{R}_j(t)\}), \quad (3.71)$$

donde V_e^E denota un potencial efectivo el cual es obtenido resolviendo simultáneamente la ecuación Schrödinger dependiente del tiempo para los electrones dada por (3.67) [Marx, 2009].

• Dinámica Molecular de Car-Parrinello

Los potenciales efectivos en las dinámicas de Born-Oppenheimer y Ehrenfest pueden ser calculados vía el método de Hartree-Fock y mediante potenciales de pares respectivamente. El método de Car-Parrinello combina la MD con la DFT y en esta técnica las funciones de onda electrónicas evolucionan temporalmente con la dinámica de los núcleos. Con el fin de lograr el objetivo de conjuntar en un solo método la visión clásica y la cuántica, las ecuaciones se separan en dos componentes con energías independientes. El lagrangiano propuesto por Car-Parrinello usando la teoría de Kohn-Sham tiene la forma

$$L_{CP} = \sum_{j=1} \frac{1}{2} M_j \dot{\mathbf{R}}_j^2 + \sum_{i=1} \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | H_e^{KS} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,i'=1} \lambda_{ii'} (\langle \psi_i | \psi_{i'} \rangle - \delta_{ii'}). \quad (3.72)$$

El primer término es la energía cinética en función de las coordenadas de los núcleos atómicos $\{\mathbf{R}_i\}$. El segundo término es la energía cinética expresada en la base de orbitales $\{\psi_i\}$, donde μ es un parámetro introducido para obtener las unidades de energía, el cual juega un papel de masa ficticia. El tercer término es el hamiltoniano H_e^{KS} del formalismo de Kohn-Sham, cuya energía potencial proviene de la parte de electrónica del hamiltoniano con Ψ_0 la función de onda electrónica en el estado base obtenida mediante la DFT dada por la ecuación (2.43). El último término incluye constricciones al lagrangiano impuestas por la ortonormalidad de las funciones de onda. Las ecuaciones de movimiento asociadas a este lagrangiano dan lugar a las ecuaciones de Car-Parinello [Marx, 2009],

$$M_j \ddot{\mathbf{R}}_j = -\nabla_{\mathbf{R}_j} \langle \Psi_0 | H_e^{KS} | \Psi_0 \rangle \quad (3.73)$$

y

$$\mu \ddot{\psi}_i = -H_e^{KS} \psi_i + \sum_{i'=1} \lambda_{ii'} \psi_{i'}, \quad (3.74)$$

las cuales dependen simultáneamente de las bases de orbitales $\{\psi_i\}$ y de las coordenadas de los núcleos atómicos $\{\mathbf{R}_j\}$. Estas ecuaciones son la base de la dinámica MD de Car-Parrinello.

Expresando los orbitales de Kohn-Sham $\{\psi_i\}$ como una expansión de ondas planas (1.6), se pueden reescribir el lagrangiano de Car-Parrinello (3.72) en términos de los coeficientes de la expansión $c_i(\mathbf{G})$ como

$$L_{CP} = \sum_{j=1} \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}_j^2 + \mu \sum_{i=1} \sum_{\mathbf{G}} |\dot{c}_i(\mathbf{G})|^2 - E^{KS} [\{\mathbf{G}\}, \{\mathbf{R}_j\}] + \sum_{i,i'=1} \lambda_{ii'} \left(\sum_{\mathbf{G}} c_i^*(\mathbf{G}) c_{i'}(\mathbf{G}) - \delta_{ii'} \right), \quad (3.75)$$

de donde se obtienen las ecuaciones de movimiento,

$$M_j \ddot{\mathbf{R}}_j = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial \mathbf{R}_j} \quad (3.76)$$

y

$$\mu \ddot{c}_i(\mathbf{G}) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial c_i^*(\mathbf{G})} + \sum_{i'=1} \lambda_{ii'} c_{i'}(\mathbf{G}) \quad (3.77)$$

las cuales se pueden resolver mediante el algoritmo *velocity Verlet* descrito en la primera sección de este capítulo.

Cabe mencionar que los cálculos con MD ab-initio requieren un tiempo de cómputo mayor en relación con la MD clásica, ya que involucran el cálculo directo de la estructura electrónica. Además, los tiempos de simulación y el número de partículas son menores que el tratado con MD clásica. Sin embargo, el poder predictivo de la MD ab-initio radica principalmente en el cálculo a primeros principios de la estructura electrónica, ya que permite modelar los enlaces químicos en forma adecuada. Con el crecimiento de la capacidad de cómputo actual la MD ab-initio ha podido ser implementada en códigos usados para el modelaje cuántico de materiales, por ejemplo el código CASTEP, el cual fue usado para obtener los resultados de esta tesis.

Capítulo 4. Ataque químico en el tiempo

La MD ab-initio provee una descripción cinética de la formación de enlaces y la reorganización de átomos bajo condiciones experimentales, tales como temperatura y presión finitas, complementando el análisis realizado con DFT, el cual se hace a temperatura cero. La MD ab-initio es una herramienta que permite estudiar sistemas en tiempo real, tal es el caso de la formación de PSi mediante el ataque químico. Como se había mencionado anteriormente, el PSi tiene aplicaciones electrónicas por lo que su estudio puede ser de interés para su incorporación a la tecnología actual. Sin embargo, el proceso de formación de PSi no ha sido del todo entendido por lo que sería deseable usar la mecánica cuántica como método auxiliar para su estudio. En este capítulo se presentan los resultados de la MD ab-initio aplicada al estudio del ataque químico en PSi, en particular la dirección preferencial de ataque y una alternativa al modelo de formación de PSi. Iniciaremos con una descripción breve del código CASTEP de Materials Studio con el cual se realizaron los cálculos de esta tesis.

4.1 Código CASTEP

El programa CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) fue originalmente desarrollado por Payne y sus colaboradores durante finales de la década de los ochentas y principios de los noventas [Payne, 1992]. Es un programa diseñado específicamente para materiales cristalinos. CASTEP usa el formalismo de DFT para realizar cálculos a primeros principios y permite estudiar materiales, tales como semiconductores, cerámicos, minerales, entre otros. Su metodología se basa en resolver las ecuaciones de Kohn-Sham usando la aproximación de pseudopotencial para la interacción electrón-ión, en el cual las funciones de onda electrónicas son expandidas en una base de ondas planas. Dicha metodología permite que el escalamiento con respecto al tiempo de cómputo sea proporcional a N^3 y tiene la ventaja de que puede ser usado en cómputo en serie o en paralelo.

Además de calcular la energía total del sistema, CASTEP permite analizar la respuesta sistema a perturbaciones externas. Algunas de las cantidades físicas que pueden ser obtenidas a partir de la perturbación a segundo orden de la energía se resumen en la Tabla 4.1 [Clark, 2005].

Tabla 4.1 Perturbaciones y cantidades físicas asociadas.

Perturbación	Cantidad física
Posiciones atómicas	Fonones
Campo eléctrico	Propiedades dieléctricas
Campo magnético	Resonancia magnética nuclear (NMR)
Parámetros de red	Constantes elásticas

El código CASTEP tiene la capacidad de calcular las siguientes propiedades físicas de los materiales:

- *Energías totales:* cálculo de energía total, fuerzas, esfuerzos y constantes elásticas.
- *Estructura electrónica:* densidad de carga electrónica, estructura de bandas y densidad de estados total y parcial.
- *Geometría:* optimización de posiciones atómicas, parámetros de las celdas unitarias con y sin restricciones, así como bajo presiones y esfuerzos externos.
- *Respuesta a campos eléctricos externos:* propiedades ópticas tales como constantes dieléctricas, índice de refracción y espectro de absorción, así como respuesta Raman e intensidad infrarroja basado en modos fonónicos obtenidos con DFPT.
- *Dinámica molecular:* dinámica molecular a temperatura finita bajo varias condiciones como temperatura constante, energía, volumen y presión constante.

Además, CASTEP contiene dos algoritmos para la optimización geométrica, uno de ellos conocido como BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) que es una generalización al método de Newton para la búsqueda de mínimos [Pfrommer, 1997]. Dicho método optimiza la geometría usando la matriz hessiana en las coordenadas de la celda así como de los átomos en su interior. El segundo método es la dinámica molecular amortiguada (damped MD), el cual no modifica los parámetros de la celda [Probert, 2003]. En este trabajo se usó el método de BFGS para la optimización geométrica.

La dinámica molecular de CASTEP se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer. Las fuerzas interatómicas son calculadas a partir de la configuración del estado base en cada paso de la dinámica. La MD de CASTEP usa el algoritmo velocity Verlet para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton, con este algoritmo el paso de tiempo típico es de 1 fs, ya que asegura estabilidad numérica. CASTEP permite realizar cálculos usando los ensambles *NVE*, *NVT*, *NPT* y *NHT*, siendo este último a entalpía y temperatura constante. Además permite usar los termostatos de Langevin y de Nosé-Hoover-Langevin (NHL), así como los

baróstatos de Andersen y Parrinello-Rahman. Para los cálculos de esta tesis se usó el código CASTEP debido a su precisión y versatilidad que permite calcular una amplia gama de propiedades medibles en laboratorio. Dichos cálculos se muestran en las siguientes secciones.

4.2 Dirección preferencial de los poros

Se parte de una supercelda de 72 átomos de silicio y se remueven 34 de ellos, resultando un poro columnar con diámetro de 13 Å. La superficie del poro fue pasivada con átomos de hidrógeno. En el interior del poro se adiciona un átomo de flúor en una posición equidistante a las superficies (100) y (111) del c-Si. En la Figura 4.1(a) se muestra la configuración inicial tomada como punto de partida de la dinámica. La Figura 4.1(a') es una vista en la dirección z de dicha configuración, mientras que en (a'') se muestra una vista en la dirección x . La distancia d_0 denota la distancia entre flúor y los átomos de hidrógeno, la cual tiene una longitud de 2.416 Å, mientras que la distancia d_1 denota la distancia entre el átomo de flúor y los átomos de silicio correspondientes a la dirección $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ denotados por Si_1 y tiene un longitud de 2.527 Å. La distancia d_2 sirvió como referencia y denota la distancia entre el átomo de flúor y el átomo de silicio denotado por Si_2 , dicha distancia tiene un valor de 3.0 Å. Los cálculos computacionales fueron realizados utilizando los parámetros resumidos en el Tabla 4.2.

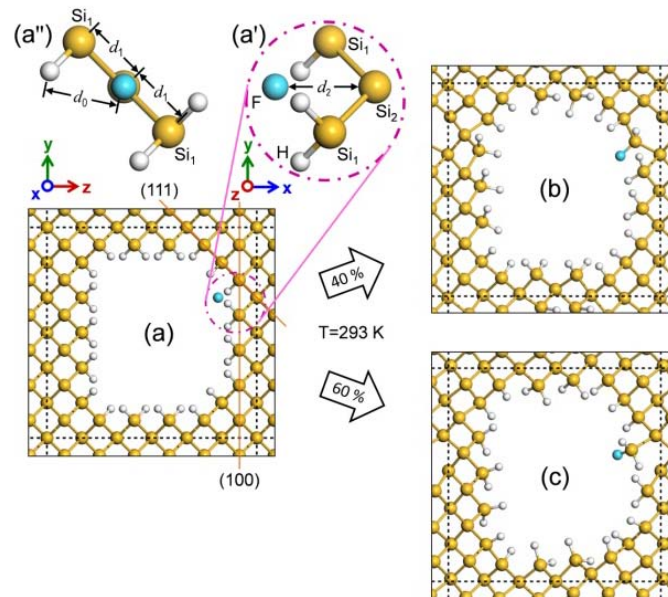


Figura 4.1 (a) Configuración inicial de un átomo de flúor (esfera azul) en un poro columnar de PSi y sus vistas en las direcciones (a') z y (a'') x . La posición del átomo de flúor es equidistante a los planos (100) y (111). En (b) y (c) se muestran las configuraciones después de 1000 fs a 293 K, donde el átomo de flúor enlaza al plano (100) con una ocurrencia de 60% y al plano (111) de 40%.

El estudio de la dinámica se realizó a una temperatura de 293 K simulando las condiciones de anodización a temperatura ambiente. Dado que la MD ab-initio incluye factor estocástico a través del termostato, se realizaron 10 pruebas de 1000 fs cada una, en las cuales se obtiene que el átomo de flúor ataca al plano (100) con ocurrencia de 60% y 40% al plano (111), como se muestran en las Figuras 4.1 (b) y (c). También se realizaron 10 pruebas a una temperatura de 4 K observándose que el átomo de flúor se enlaza al plano (100) con una ocurrencia del 100%. Lo anterior confirma la observación experimental de que la dirección preferencial de ataque es $\langle 100 \rangle$ [Christophersen, 2001]. Cabe mencionar que el estudio de 4 K podría no tener contraparte experimental, sin embargo, dicho estudio revela los efectos de la velocidad inicial del átomo de flúor en los resultados, ya que a muy bajas temperaturas se observan claramente los efectos cuánticos.

Tabla 4.2 Resumen de los parámetros utilizados en el cálculo

	Dinámica	Optimización geométrica	Propiedades
Ensamble	NVT		
Termostato	NHL		
Paso temporal (fs)	1.0		
Tolerancia de convergencia en la energía total		5×10^{-6} eV/atom	
Tolerancia de convergencia en la fuerza máxima		0.01 eV/Å	
Tolerancia en la convergencia del esfuerzo máximo		0.02 GPa	
Tolerancia en la convergencia del desplazamiento máximo	5×10^{-4} Å	5×10^{-4} Å	
Tolerancia en el campo auconsistente	5×10^{-7} eV/atom	5×10^{-7} eV/atom	
Energía de corte (E_c)	940.0 eV	940.0 eV	
Espaciamiento en los puntos k (Δk)	0.07 1/Å	0.07 1/Å	0.04 1/Å
Operador tijera			0.6 eV
Smearing			0.18 eV
Número de bandas de conducción			Mismo que el de las bandas de valencia

En la siguiente sección estudiaremos el proceso de formación del poro en PSi mediante MD ab-initio bajo condiciones similares al experimento, en particular a una temperatura ambiente.

4.3 Disolución de silicio por flúor en PSi

El modelo de Lehmann y Gösele, descrito en el capítulo uno, para la formación de P_{Si} consiste en un esquema cualitativo de la captura de átomos de silicio por iones de flúor, como se muestra en la Figura 1.13. El resultado de dicho modelo conlleva a la pasivación de la superficie de P_{Si} por átomos de hidrógeno y la liberación de moléculas de SiF₄ (tetrafluorosilano). Con el fin de verificar mediante cálculos cuánticos el modelo propuesto por Lehmann y Gösele, se realizó un estudio de la remoción de átomos de silicio en la superficie mediante el ataque por átomos de flúor en dos etapas, en similitud con dicho modelo. En la primera etapa, se colocaron ocho átomos de flúor dentro de un poro del mismo tamaño que en la sección anterior. Estos átomos fueron uniformemente distribuidos cerca de la superficie como se muestra en la Figura 4.2(a). Al iniciar la MD, seis de los ocho átomos de flúor se logran enlazar a los átomos de silicio de la superficie en un lapso de 50 fs, como se aprecia en la Figura 4.2 (b). Cabe mencionar que este porcentaje de átomos enlazados contiene un factor aleatorio, debido a la dirección de la velocidad inicial de los átomos de flúor. Así mismo, el lapso de tiempo al que se enlaza la mayoría de los átomos depende sensiblemente de su colocación inicial con respecto a la superficie.

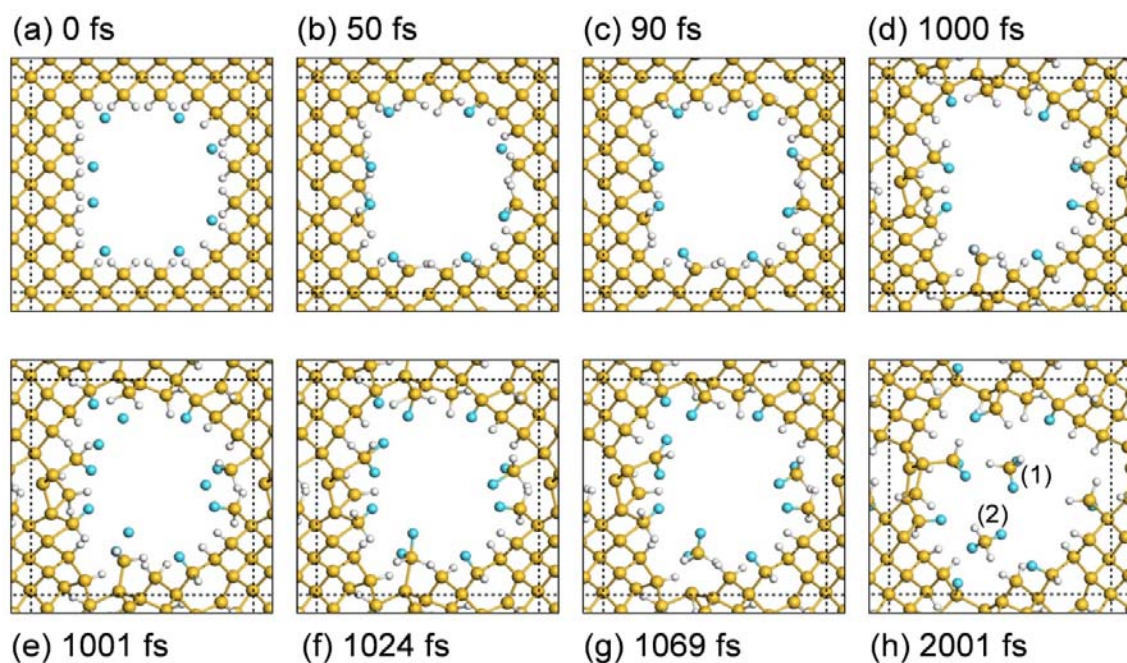


Figura 4.2 (a) Configuración inicial con ocho átomos de flúor distribuidos en un poro columnar de P_{Si}, (b) a 50 fs seis de los ocho átomos de flúor se enlazan a los átomos de silicio de la superficie, (c) a 90 fs todos los átomos se logran enlazar, (d) configuración a 1000 fs, (e) adición de otros cuatro átomos de flúor, (f) los átomos adicionales se enlazan a los átomos de silicio, (g) desprendimiento de dos átomos de silicio, y (h) la configuración a 2001 fs con dos moléculas de SiH₂F₂ (difluorosilano) etiquetadas con (1) y (2).

En la Figura 4.2(c) se puede apreciar el alargamiento y rompimiento de los enlaces Si-Si entre los átomos de la primera y segunda capa cuando flúor está enlazado al silicio de la primera capa. Este hecho se puede atribuir a la electronegatividad de flúor, es decir, la presencia de flúor atrae la densidad electrónica a su alrededor y debilita el enlace trasero Si-Si entre átomos de la primera y segunda capa. Con el fin de analizar cuantitativamente este hecho, en la Figura 4.3 se muestra la longitud de enlace trasero Si-Si como función del tiempo para los casos con (círculos azules) y sin (círculos rojos) la presencia de flúor, en un periodo entre 170 y 320 fs correspondientes a la dinámica mostrada en la Figura 4.2. Nótese que la longitud del enlace etiquetado como A en el recuadro izquierdo de la Figura 4.3 es claramente mayor en promedio que la longitud del enlace B del recuadro derecho en la misma figura. Cabe mencionar que existe una tendencia general de que al aumentar la longitud de un enlace su energía de disociación disminuye, como ocurre en el caso del enlace carbono-carbono [Zavitsas, 2003].

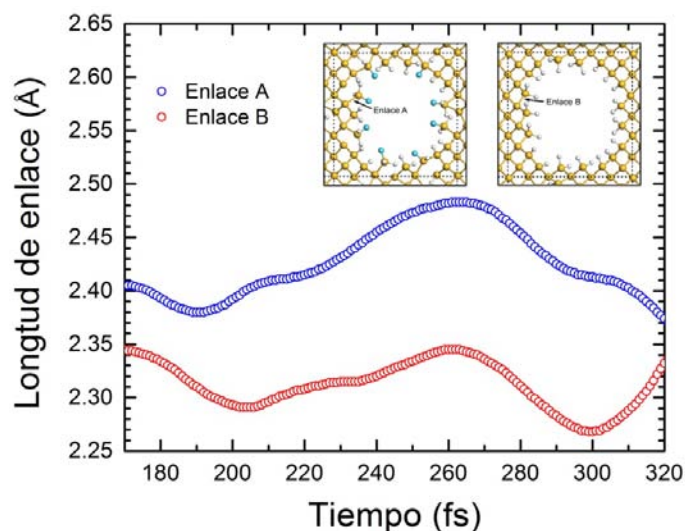


Figura 4.3 Longitud de enlace Si-Si entre átomos de primera y segunda capa. Con círculos azules, el enlace A en presencia de flúor. Con círculos rojos, el enlace B sin flúor.

Regresando a Figura 4.2 después de 1000 fs, todos los átomos de flúor se encuentran enlazados a los átomos de silicio de la superficie, ver Figura 4.2(d). Siguiendo el modelo de Lehmann y Gösele, existe una segunda etapa que se agregan cuatro átomos de flúor y cada uno de ellos a 2.20 Å respecto al átomo de silicio de la superficie, como se muestra en la Figura 4.2(e). En la Figura 4.2(f) se observan tres átomos de silicio enlazados a dos de flúor, mientras que en 4.2(g) se desprenden dos moléculas de SiH_2F_2 (difluorosilano). Finalmente, en la Figura 4.2(h) se muestra la configuración estructural después de 2001 fs, donde se notan

dos moléculas de SiH_2F_2 libres y un átomo de silicio enlazado a dos átomos de flúor aun formando parte de la superficie del poro.

Dada la presencia del factor estocástico de la MD, se realizaron cinco pruebas bajo los mismos parámetros de cálculo y la misma configuración inicial mostrada en la Figura 4.2(a). En tres pruebas se observaron dos moléculas de SiH_2F_2 liberadas y en una de estas pruebas se obtuvo una molécula de HF. En dos pruebas restantes, se formaron dos moléculas de SiH_2F_2 y una de SiHF_3 (trifluorosilano), obteniendo en una de ellas una molécula de HF adicional, como se muestra en la Figura 4.4. Además, en una de estas últimas dos pruebas la estructura se rompió, ya que el espesor de la pared del poro es delgado.

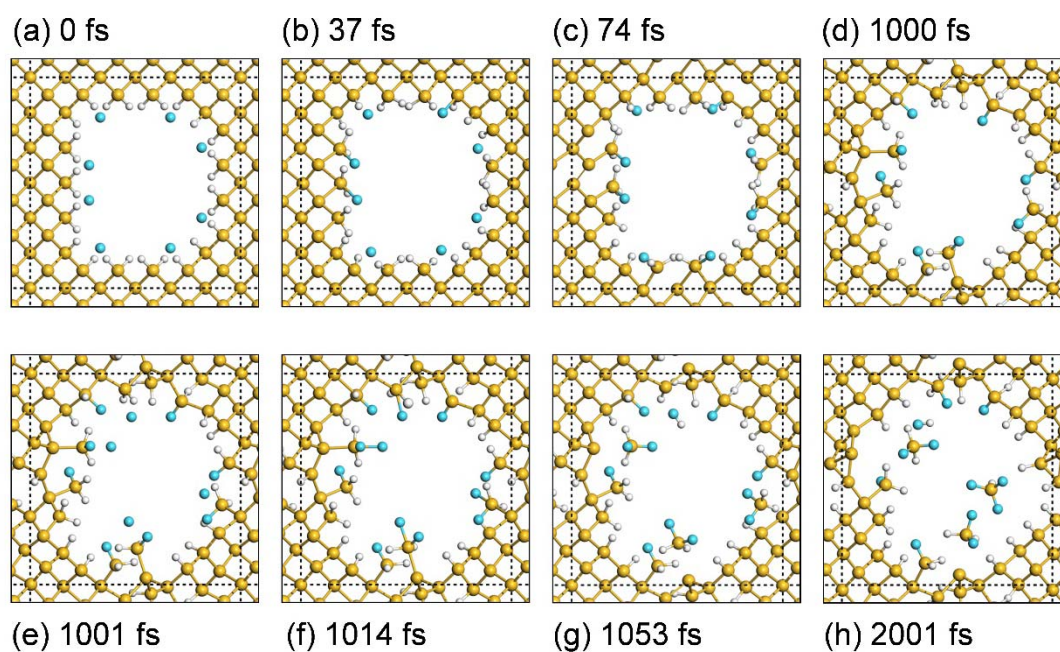


Figura 4.4 (a) Configuración inicial con ocho átomos de flúor distribuidos en un poro columnar de PSi, (b) a 37 fs tres de los ocho átomos de flúor se enlazan a los átomos de silicio de la superficie, (c) a 74 fs todos los átomos se logran enlazar, (d) configuración a 1000 fs, (e) adición de otros cuatro átomos de flúor, (f) los átomos adicionales se enlazan a los átomos de silicio, (g) desprendimiento de tres átomos de silicio y una molécula de HF, y (h) la configuración a 2001 fs.

Cabe mencionar que el número de átomos de flúor utilizado fue calculado considerando ácido fluorhídrico de una densidad de 1.14 g/cm^3 y una masa molar de 20 g/mol . La porosidad de la estructura utilizada es aproximadamente 50%, la cual condice a un volumen de poro en cada supercelda de 720.5 \AA^3 . Por lo tanto el número de átomos de flúor en cada poro es

$$N_{\text{flúor}} = \frac{(720.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3)(1.14 \text{ g/cm}^3)}{(20 \text{ g/mol})} (6.022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) \approx 24 \text{ átomos} . \quad (4.1)$$

Además, considerando que el ácido fluorhídrico regularmente está a una concentración del 50% y durante el ataque químico se mezcla a una razón volumétrica de 1:1 con etanol, el número de flúor que se encuentra en cada poro es del orden de 6 en promedio. Por otro lado, si se toma en cuenta que el ataque químico se realiza sobre una oblea de c-Si es tipo p , donde los huecos se acumulan en la superficie debido a la aplicación de la diferencia de potencial entre el ánodo de platino y la oblea, la concentración real de iones de flúor (F^-) cercana a la superficie de PSi podría ser mayor que seis átomos por poro.

4.4 Espectroscopía Raman e infrarroja

Usando el método de DFPT, descrito en el capítulo dos, se estudiaron las vibraciones de PSi a partir de la estructura mostrada en la Figura 4.2(h). Dicho estudio se llevó a cabo iniciando con una optimización geométrica para obtener las posiciones de mínima energía de los átomos y posteriormente se calcularon los modos normales de vibración (fonones). En la Figura 4.5(a) se muestra la densidad de estados (DOS) fonónicos para PSi con moléculas de SiH_2F_2 en su interior, mientras que en la Figura 4.5(b) se muestra la DOS sin dichas moléculas. Adicionalmente, en la Figura 4.5(c) se ilustra la DOS de la molécula de SiH_2F_2 aislada. Cabe mencionar que el cálculo de DFPT para Figura 4.5(c) se utilizó una supercelda cúbica de 20 Å de lado.

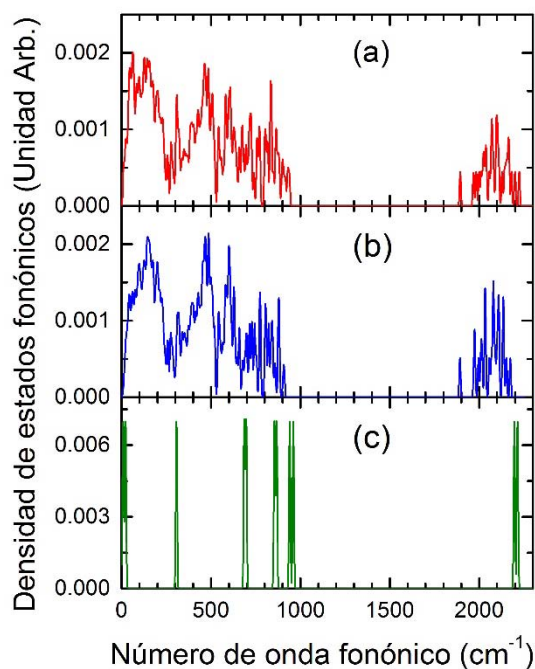


Figura 4.5 Densidad de estados fonónicos de (a) PSi con SiH_2F_2 , (b) PSi sin SiH_2F_2 y (c) SiH_2F_2 .

Obsérvese que la presencia de los picos correspondientes a la molécula de SiH_2F_2 aislada en el espectro de la Figura 4.5(a), tales como los modos en 939.1, 959.4, 2195.9 y 2213.8 cm^{-1} . Por medio de las densidades parciales de estados (PDOS) fonónicos se puede conocer la naturaleza de cada modo normal de vibración. Se calcularon las PDOS fonónicas para los átomos de flúor e hidrógeno en las moléculas (1) y (2) de la Figura 4.2(h) y en la molécula de SiH_2F_2 aislada, como se muestran en la Figura 4.6. Específicamente, la Figura 4.6(a) presenta las PDOS fonónicas para los dos átomos de flúor –F(1) y F(2)– en la molécula (1), mientras que las PDOS fonónicas para los dos átomos de flúor –F(3) y F(4)– en la molécula (2) se muestran en la Figura 4.6(b). Las PDOS fonónicas para los dos átomos de flúor –F(5) y F(6)– en la molécula de SiH_2F_2 aislada se ilustran en la Figura 4.6(c). En forma análoga, las PDOS fonónicas de los átomos de hidrógeno se muestran en las Figuras 4.6(d)-(f). Se puede observar que los picos correspondientes a flúor se encuentran por debajo de 1000 cm^{-1} , mientras que los modos de hidrógeno están principalmente entre 500 y 2300 cm^{-1} . Además, se nota un corrimiento hacia bajos números de onda del orden de 10 cm^{-1} en los modos más energéticos de flúor con respecto a los modos de la molécula aislada. En cambio, para el caso de hidrógeno, se aprecia un desdoblamiento de los modos fonónicos más energéticos para la molécula que se encuentra más cerca a la superficie de PSi.

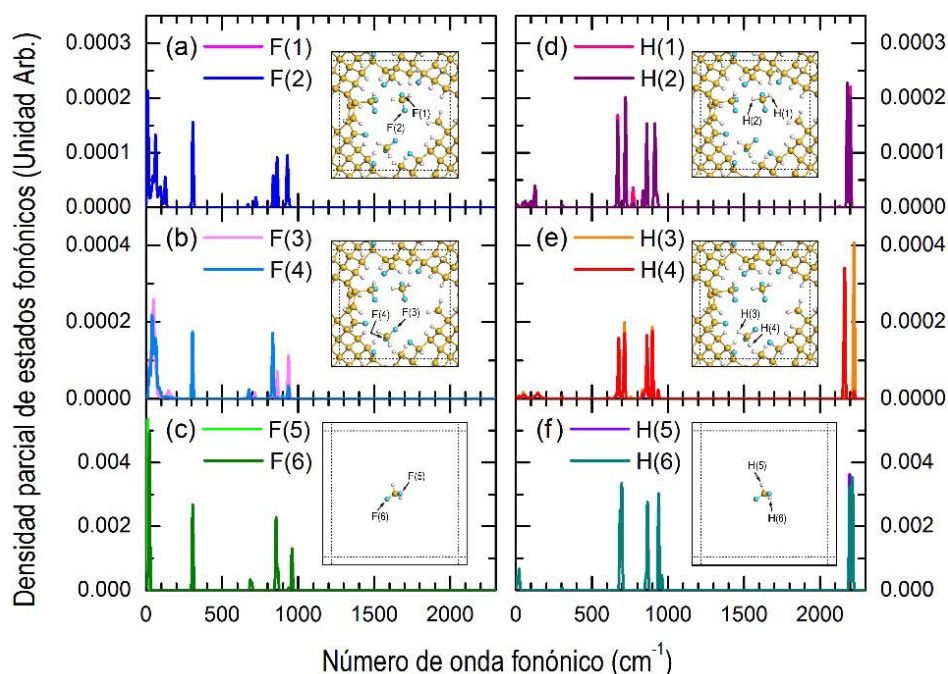


Figura 4.6 Densidad parcial de estados fonónicos de (a-c) flúor y (d-f) hidrógeno.

En la Figura 4.7 se muestra en (a) la DOS fonónica para una celda primitiva de c-Si con dos átomos de silicio calculada con LDA dentro del formalismo de

DFPT y en (b) la relación de dispersión fonónica en la trayectoria entre los puntos de alta simetría presentados en la Figura 1.6, cuyos puntos son $W = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right] \frac{2\pi}{a}$, $L = \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right] \frac{2\pi}{a}$, $\Gamma = [0, 0, 0] \frac{2\pi}{a}$, $X = \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right] \frac{2\pi}{a}$ y $K = \left[\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right] \frac{2\pi}{a}$, donde $a = 5.43 \text{ \AA}$ es el parámetro de red para la celda FCC de silicio.

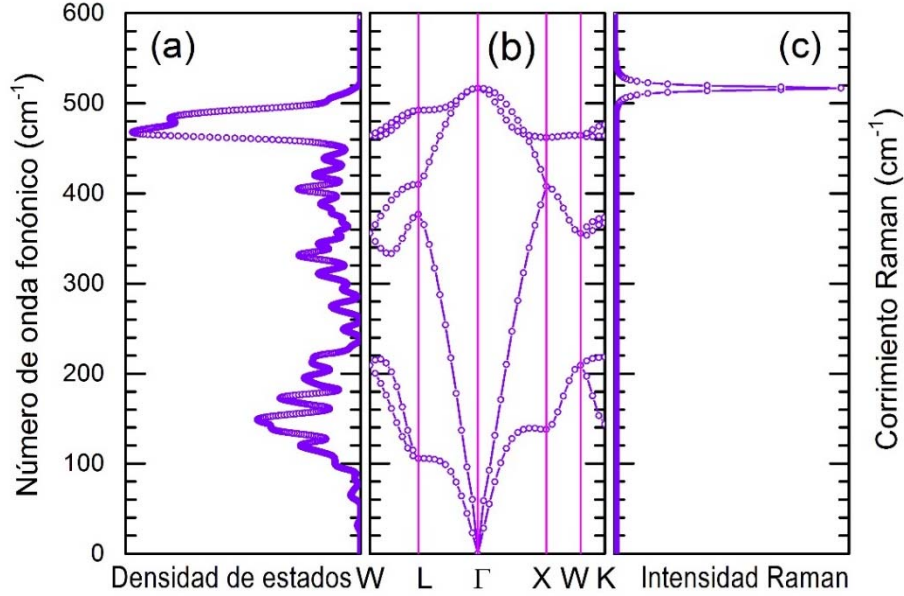


Figura 4.7 (a) Densidad de estados fonónicos, (b) relación de dispersión fonónica y (c) corrimiento Raman para la celda unitaria de c-Si.

La Figura 4.7(c) es el espectro Raman de c-Si, el cual se calculó usando funciones lorentzianas a una temperatura de 293 K, con una luz incidente con longitud de onda igual a 514.5 nm y un parámetro de ensanchamiento (*smearing*) de 5 cm^{-1} . De las Figuras 4.7 (b) y (c) se observa que el único modo fonónico activo Raman es el punto Γ que está aproximadamente en 516.7 cm^{-1} , siendo ligeramente menor que el valor experimental de 519 cm^{-1} [Hull, 1999]. Nótese que los estados en el punto Γ son los únicos activos Raman debido a la conservación del momento, como fue discutido en la sección 2.3.

En la Figura 4.8(a) se muestra la DOS fonónica para la estructura P*Si* obtenida de la dinámica [Figura 4.2(h)], usando los mismos parámetros en el cálculo de c-Si. También se calculó la relación de dispersión fonónica, mostrada en la Figura 4.8(b), ilustrando las trayectorias entre los puntos $Q = \left[0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{b}\right]$, $Z = \left[0, 0, \frac{\pi}{b}\right]$, $\Gamma = [0, 0, 0]$ y $F = \left[0, \frac{\pi}{a}, 0\right]$ donde $a = 16.29 \text{ \AA}$ es la extensión de la supercelda en las direcciones x e y , mientras que $b = 5.43 \text{ \AA}$ es su dimensión en la dirección z . La Figura 4.8(c) presenta el espectro Raman de la estructura de P*Si* calculado con los mismos parámetros que el caso de c-Si. Obsérvese los múltiples estados activos Raman en comparación con c-Si de la Figura 4.7(c), debido al

número de estados que se encuentran en el punto Γ . Cualitativamente, la compleja estructura de bandas fonónicas mostrada en la Figura 4.8(b) se puede visualizar como el doblamiento de la PZB de la Figura 4.7(b). Dicho doblamiento es consecuencia del aumento en el tamaño de la celda unitaria al pasar de c-Si de dos átomos a PSi de tamaño correspondiente a 72 átomos de silicio.

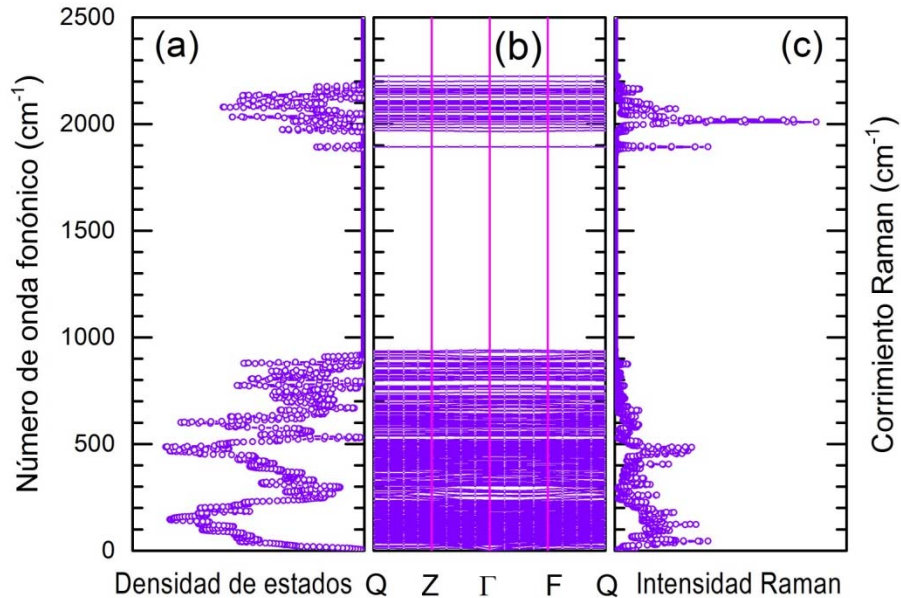


Figura 4.8 (a) Densidad de estados fonónicos, (b) relación de dispersión fonónica y (c) corrimiento Raman para una supercelda de PSi.

La Figura 4.9 muestra una comparación entre los espectros Raman para (a) PSi con SiH_2F_2 , (b) PSi sin SiH_2F_2 y (c) SiH_2F_2 aislada. Nótese que la intensidad de la respuesta Raman de la molécula es dos órdenes de magnitud menor que la de PSi, en consistencia con resultados experimentales [Lombardi, 2014]. De hecho, para amplificar la respuesta Raman de moléculas se les deposita en un sustrato metálico o semiconductor, debido a efectos de resonancia con los modos de vibración del sustrato, transferencia de carga y plasmones de superficie. Cabe mencionar que este aumento en la señal va acompañado de la modificación de la respuesta Raman.

A partir de la estructura de PSi mostrada en la Figura 4.2(h) se calculó también el espectro de absorción infrarroja, como se presenta en la Figura 4.10(a) para PSi con las moléculas de SiH_2F_2 en su interior, en la Figura 4.10(b) para PSi sin moléculas y en la Figura 4.10(c) para la molécula de SiH_2F_2 en forma aislada. Es evidente la ausencia de los picos ubicados alrededor de 956 y 2200 cm^{-1} en la Figura 4.10(b) correspondientes a las moléculas de SiH_2F_2 . Se puede notar también el corrimiento de los picos alrededor de 956 cm^{-1} , en consistencia a lo observado en la DOS fonónica [Figura 4.5]. En contraste a dicho corrimiento, los picos alrededor

de 2200 cm^{-1} no presentan tal movimiento. Por otro lado, los otros picos de las moléculas de SiH_2F_2 se aprecian con dificultad en las bandas fonónicas de PSi.

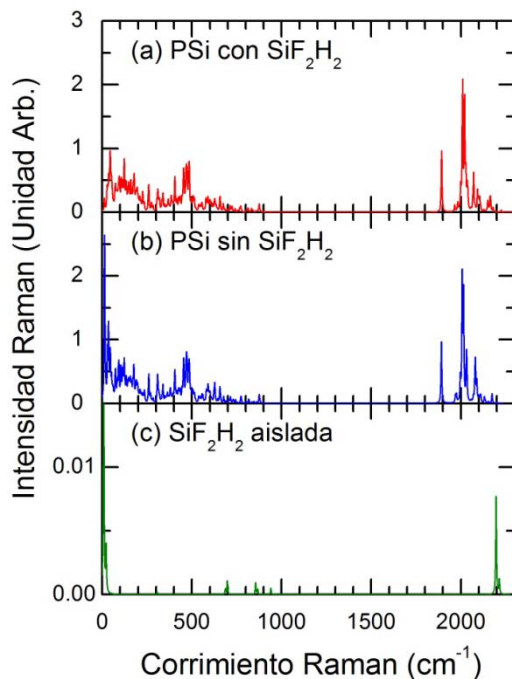


Figura 4.9 Corrimiento Raman de (a) PSi con SiH_2F_2 , (b) PSi sin SiH_2F_2 y (c) SiH_2F_2 .

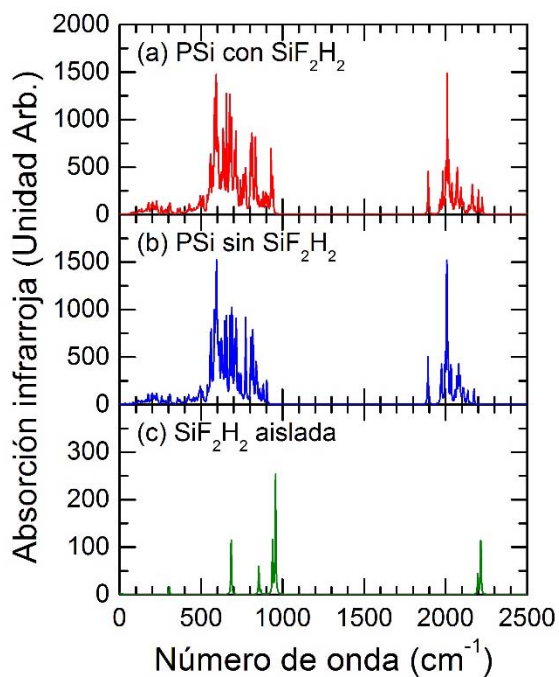


Figura 4.10 Espectros de absorción infrarroja de (a) PSi con SiH_2F_2 , (b) PSi sin SiH_2F_2 y (c) SiH_2F_2 .

En la Tabla 4.3 se comparan los modos normales de vibración de las dos moléculas de SiH_2F_2 en PSi con los de la molécula SiH_2F_2 en forma gaseosa reportados en [D'Eu, 2003]. Las diferencias entre los resultados observados en el cálculo teórico y el experimental difieren en menos del 10%, siempre encontrándose las frecuencias del cálculo teórico por debajo de las reportadas experimentales, aunque el corrimiento no es constante. Lo anterior se puede atribuir a los modos vibracionales en medios dieléctricos.

Tabla 4.3. Frecuencias vibracionales de SiH_2F_2 (cm^{-1})

Modo de vibración	SiH_2F_2 (1) (cm^{-1})	SiH_2F_2 (2) (cm^{-1})	Frecuencia experimental [D'Eu, 2003]
SiF_2 scissoring	306.64	303.97	322.85
SiH_2 rocking	671.03	678.20	730.0
SiH_2 twisting	721.95	715.38	730.0
SiF_2 symmetric stretching	834.5	833.36	869.6
SiH_2 wagging	860.72	861.98	903.4
SiH_2 scissoring	909.89	894.36	981.7
SiF_2 anti-symmetric stretching y la otra SiH_2 wagging	929.00	940.30	981.0
SiH_2 symmetric stretching	2179.95	2162.94	2245.7
SiH_2 anti-symmetric stretching	2200.95	2224.31	2250.5

La naturaleza de los modos de vibración se determinó a partir de la observación directa de las vibraciones de los átomos correspondientes en el tiempo. Por último, vale la pena comentar que todos los modos observados en el experimentos fueron reproducidos en el cálculo a primeros principios con pequeños corrimientos principalmente hacia baja energía.

Conclusiones

En esta tesis se realizó un estudio vía dinámica molecular (MD) ab-initio del proceso de adsorción de flúor en diferentes superficies cristalinas de silicio poroso (PSi), así como de la disolución de silicio por iones de flúor en la superficie de PSi. Los principales resultados obtenidos en esta tesis son:

- 1.-Observación de la dirección preferencial $\langle 100 \rangle$ de ataque electroquímico en PSi, consistente con los resultados experimentales [Christophersen, 2001].
- 2.-Hallazgo de una nueva forma de captura de átomos de Si en la superficie de PSi vía la molécula SiH_2F_2 (difluorosilano) como el proceso dominante.
- 3.-Propuesta de confirmación experimental de esta nueva forma de captura mediante espectroscopía infrarroja (IR) y Raman *in situ*.
- 4.-MD combinada con DFT parece ser un método apropiado y eficaz para el estudio cuantitativo del ataque químico dando resultados consistentes con los datos experimentales.

Así mismo, los resultados de esta tesis sugieren que las limitaciones del método MD ab-initio tanto en el tamaño del sistema como en la escala de tiempo del proceso analizado los defectos podrían ser poco relevantes en el estudio de ataque químico presentado en este trabajo. Además, la DFT tiene la cualidad de calcular con precisión la distribución de la densidad electrónica del estado base en moléculas y sólidos. En consecuencia, la ruptura de los enlaces traseros del átomo de Si, cuando éste es enlazado con dos iones de flúor a temperatura ambiente, predicha por la MD ab-initio podría ser relevante. La molécula SiH_2F_2 formada en la disolución ha sido medida por espectroscopía IR [D'Eu, 2002] en estado gaseoso y dado la reactividad química del electrolito usado en la anodización, se requiere posiblemente una medición *in situ*. Esperamos que los resultados de esta investigación contribuyan al debate actual sobre la formación de PSi durante el ataque químico, cuyo conocimiento permite un mejor control de la morfología de los poros y podría ser fundamental para sus extensas aplicaciones. Por último, creemos que la MD ab-initio puede ser una técnica apropiada para el estudio de sistemas y fenómenos complejos, tales como reacciones químicas incluyendo catálisis, adsorción de átomos y moléculas en superficies de sólidos.

Referencias

- [**Abrahams, 1979**] E. Abrahams, P. W. Anderson, P. C. Licciardello y T. V. Ramakrishnan, Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [**Adamo, 1998**] C. Adamo, V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW model, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [**Aguirre, 2007**] C. Aguirre, T. Chávez, P. García y J. Raya, El silicio en los organismos vivos, *Interciencia* **32**, 509 (2007).
- [**Allen, 1989**] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer simulations of liquids* (Oxford University Press 1989).
- [**Andersen, 1980**] H. C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperatura, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [**Anderson, 1958**] P. W. Anderson, Absence of Diffusion in Certain Random Lattices, *Phy. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [**Atkins, 2005**] P. Atkins y R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 2005).
- [**Atkins, 2006**] P. Atkins y J. de Paula, *Physical Chemistry* (W. H. Freeman and Company, New York, 2006).
- [**Becke, 1986**] A. D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- [**Becke, 1988**] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [**Becke, 1993**] A. D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [**Becke, 1996**] A. D. Becke, Density functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact exchange mixing, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
- [**Bonder, 2006**] Y. Bonder y C. Wang, A first-principles model of birefringent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **100**, 044319 (2006).
- [**Bruus, 2002**] H. Bruus y K. Flensberg, *Introduction to Many-Body quantum theory in condensed matter physics* (Oxford University Press, 2002).

- [**Canham, 1990**] L. T. Canham, Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [**Canham, 2001**] L. T. Canham, Quo Vadis Porous Semiconductors? en *Pits and Pores II: formation, properties, and significance for advance materials*, editado por P. Schmuki, D. J. Lockwood y Y.H. Ogata (Electrochemical Society Inc., 2001).
- [**Caperley, 1980**] D. M. Caperley y B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [**Car, 1985**] R. Car y M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [**Chamard, 2001**] V. Chamard, C. Pichart y G. Dolino, Formation of porous silicon: an in situ investigation with high-resolution X-ray diffraction. *Eur. Phys. J. B* **21**, 185 (2001).
- [**Christophersen, 2001**] M. Christophersen, J. Carstensen, S. Rönnebeck, C. Jäger, W. Jäger y H. Föll, Crystal Orientation Dependence and Anisotropic Properties of Macropore Formation of p- and n-Type Silicon, *J. Electrochem. Soc.* **148**, E267 (2001).
- [**Cisneros, 2010**] R. Cisneros, H. Pfeiffer y C. Wang, Oxygen Absorption in Free-Standing Porous Silicon: A Structural, Optical and Kinetic Analysis, *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 686 (2010).
- [**Clark, 2005**] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson y M. C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- [**D'Eu, 2003**] J.-F. D'Eu, et al., Millimeter-wave and high-resolution FTIR spectroscopy of SiH₂F₂: the ground and $\nu_4=1$ states, *J. Molecular Spectroscopy*, **218**, 12 (2003).
- [**Eiji, 2004**] A. Eiji, Y. Yan y S.J. Pennycook, Quasicrystals as cluster aggregates, *Nature Materials* **3**, 759 (2004).
- [**Fermi, 1927**] E. Fermi, Statistical method to determine some properties of atoms, *Rendiconti Lincei* **6**, 602 (1927).
- [**Gionozzi, 2005**] P. Giannozzi y S. Baroni, Density-Functional Perturbation Theory en *Handbook of Materials Modeling*, S. Yip (ed.) (Springer 2005).
- [**Griffiths, 1995**] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics* (Prentice Hall, Inc. 1995).

- [**Haile, 1992**] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*. (John Wiley & Sons. Inc., 1992).
- [**Hamann, 1979**] D. H. Hamann, M. Schlüter y C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [**Hohenberg, 1964**] P. Hohenberg y W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [**Hollas, 2004**] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4th ed. (John Wiley & Sons, 2004).
- [**Hoover, 1985**] W. G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [**Hull, 1999**] R. Hull (ed.), *Properties of Crystalline Silicon* (INSPEC, London, 1999).
- [**Kittel, 1996**] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1996).
- [**Koch, 2001**] W. Koch y M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, 2001).
- [**Kohn, 1965**] W. Kohn y L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [**Korotcenkov, 2010**] G. Korotcenkov y B. K. Cho, Silicon Porosification: State of the Art, *Critical Reviews en Solid State and Materials Sciences*, **35**, 153 (2010).
- [**Lehmann, 1991**] V. Lehmann y U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [**Lehmann, 2002**] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications* (WILEY-VCH, 2002).
- [**Leimkuhler, 2009**] B. Leimkuhler, E. Noorizadeh y F. Theil, A Gentle Stochastic Thermostat for Molecular Dynamics, *J. Stat. Phys.* **135**, 261 (2009).
- [**Lombardi, 2014**] J. R. Lombardi y R. L. Birke, Theory of Surface-Enhanced Raman Scattering in Semiconductors, *J. Phys. Chem. C*, 118, 11120 (2014).
- [**Ma, 2008**] Y. Ma, A. R. Oganov y Y. Xie, High pressure structures of lithium, potassium, rubidium predicted by ab initio evolutionary algorithm, *Phys. Rev. B* **78**, 014102 (2008).
- [**Ma, 2009**] Y. Ma, *et al.*, Transparent dense sodium, *Nature* **458**,182 (2009).
- [**Martyna, 1992**] G. J. Martyna, M. L. Klein y M. Tuckerman, Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635 (1992).

- [**Marx, 2009**] D. Marx y J. Hutter, *Ab-initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* (Cambridge University Press, 2009).
- [**Nosé, 1984**] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [**Oviedo-Roa, 2000**] R. Oviedo-Roa, L. A. Pérez y C. Wang, ac conductivity of the transparent states in Fibonacci chains, *Phys. Rev. B* **62**, 13805 (2000).
- [**Parr, 1989**] R. G. Parr y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [**Parrinello, 1981**] M. Parrinello y A. Rahman, Polymorphic transitions in alkali halides, a molecular dynamics study, *J. Phys. (Paris)* **C6**, 511 (1981).
- [**Payne, 1992**] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations, molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [**Perdew, 1986a**] J. P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [**Perdew, 1986b**] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [**Perdew, 1996**] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [**Perdew, 2001**] J. P. Perdew and K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange correlation energy, *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
- [**Pfrommer, 1997**] B.G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *J. Comput. Phys.* **131**, 233 (1997).
- [**Phillips, 1959**] J. C. Phillips y L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [**Probert, 2003**] M. I. J. Probert, Improved algorithm for geometry optimization using damped molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* **191**, 130 (2003).
- [**Schames, 2004**] J. R. Schames, *et al.*, Discovery of a novel binding trench in HIV integrase, *J. Med. Chem.* **47**, 1879 (2004).

- [**Setyawan, 2010**] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools, *Computational Materials Science* **49** 299 (2010).
- [**Shechtman, 1984**] D. Shetchtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [**Skinner, 1994**] J. L. Skinner, Models of Anderson Localization, *J. Phys. Chem.* **98**, 2503 (1994).
- [**Sousa, 2007**] S. F. Sousa *et al.*, General Performance of Density Functionals, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439 (2007).
- [**Stillinger, 1985**] F. H. Stillinger y T. A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [**Sutton, 1993**] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Oxford University Press, Nueva York, 1993).
- [**Tao, 2003**] J. Tao *et al.*, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [**Troullier, 1991**] N. Troullier y J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [**Vázquez, 2002**] E. Vázquez, J. Tagüena-Martínez, L. E. Sansores y C. Wang, Surface relaxation effects on the properties of porous silicon, *J. Appl. Phys.* **91**, 3085 (2002).
- [**Yu, 2001**] P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer 2001).
- [**Zavitsas, 2003**] A. A. Zavitsas, The relation between bond lengths and dissociation energies of carbon-carbon bonds, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 897 (2003).
- [**Ziman, 1979**] J. M. Ziman, *Models of Disorder* (Cambridge University Press, 1979).