

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA MATERIA CONDENSADA

Nuevas metodologías para las simulaciones  
*ab initio* y su aplicación en el crecimiento de  
hilos de oro monoatómicos con impurezas.

Memoria presentada por:

Eduardo Anglada Varela

para optar al título de  
Doctor en Ciencias Físicas.

Dirigida por el Doctor:

José M. Soler Torroja

Septiembre 2006



# Dedicatoria

---

A mis padres, a mi hermano y a Ana.



# Agradecimientos

---

Hay mucha gente a la que quiero agradecer su ayuda y esfuerzo. Gracias a ellos todo este trabajo ha sido posible. Muy especialmente a José Soler, su dirección ha sido magnífica y lo único que siento es no haber aprendido todavía más de él. Su forma de abordar los problemas es siempre ingeniosa y enriquecedora. Tiene una visión de la Física que muy pocas personas poseen.

También quiero agradecerle su colaboración a Emilio Artacho. Fue la persona con la que empecé a investigar y consiguió que resultase una experiencia muy gratificante e instructiva al mismo tiempo. Recuerdo con mucho cariño las horas dedicadas por Javier Junquera. A pesar de que estaba acabando su tesis dedicó mucho tiempo al comienzo de la mía. Fue todo un lujo el poder contar con él en el grupo. Pablo Ordejón también ha contribuido a que este trabajo sea posible. Desde el comienzo prestó su ayuda e interés en el mismo. Alberto García ha sido un referente a lo largo de todos estos años. El resto de la comunidad Siesta, Daniel Sánchez Portal, Julian Gale han contribuido a este trabajo. No sólo por el desarrollo de la metodología empleada sino también por haberme permitido aprender de ellos en todas las reuniones que hemos celebrado. Eduardo Hernández es otra persona con la que siempre es un placer hablar. Cada vez que hemos coincidido (en las reuniones de Siesta, en Madrid y Toulouse, etc) he aprendido algo. Hablando de Toulouse no puedo dejar de sonreír, Nicolás Lorente siempre me ha apoyado y ha hecho todo lo posible para que este trabajo llegase a buen puerto. Tanto Nico como Eva son unos magníficos anfitriones y he disfrutado mucho con ellos.

Al resto del grupo en la U.A.M. también le quiero agradecer su ayuda y entrega. Compartir con Félix Yndurain el día a día (incluyendo los cafés de media mañana) ha sido sumamente agradable. Félix es un gran comunicador y tiene una gran capacidad para que los conceptos más complicados parezcan sumamente sencillos. A lo largo de estos años han pasado (o

siguen estando) mucha gente por el grupo, Sandrine, Maurizio, Simone, Victor, Marivi, Vicente, Julien, etc todos han dejado algo y ha sido un auténtico placer trabajar con ellos. Por supuesto no me puedo olvidar de mis compis de despacho (o cubil): Marivi, "Guirope" y "Ssissoma". Todas las horas que hemos pasado juntos no se olvidarán jamás. Lo mismo puedo decir de: Mafer, JJ, "Tarzan", Charlie (los dos!), Juan (también hay dos), "Sir Thomas", Jorgillo y algún otro (espero no olvidar de nadie).

Tampoco me puedo olvidar de mi familia, siempre están ahí cuando les necesito y nunca han dejado de ayudarme en cualquier cosa.

La otra persona que jamás me ha olvidado y a la que aprecio muchísimo es Alfre, No sé que hubiese sido de mi sin su amistad. Las otras personas del cole de las que no quiero olvidarme son Jordi y Andrés, su amistad, como la de Alfre, es eterna.

Gracias a todos.

# Índice general

---

<b>1. Introducción a los métodos de simulación usados.</b>	<b>13</b>
1.1. Aproximaciones en el cálculo y resolución del Hamiltoniano electrónico. . . . .	16
1.2. El método SIESTA: cálculos DFT con escalamiento lineal . . . . .	16
1.2.1. Pseudopotenciales . . . . .	17
1.2.2. Bases atómicas . . . . .	17
1.2.3. Hamiltoniano electrónico . . . . .	18
<b>I Bases atómicas</b>	<b>23</b>
<b>2. Nuevas metodologías para la generación de bases atómicas.</b>	<b>25</b>
2.1. Optimización de bases atómicas. . . . .	26
2.1.1. Efecto de la optimización de la base en las relajaciones. . . . .	31
2.2. Calidad de las bases obtenidas. . . . .	32
<b>3. Modelización de defectos neutros en sílice: la importancia de la base.</b>	<b>37</b>

<b>4. Confinamiento simultáneo en espacio real y recíproco: Solución al problema de la “huevera” en Siesta</b>	<b>41</b>
4.1. Filtrado iterativo. . . . .	43
4.2. Filtrado optimizado: Propiedades del núcleo de filtrado. . . . .	44
4.2.1. Detalles de la implementación. . . . .	45
4.3. Aplicaciones. . . . .	51
4.3.1. Átomos aislados . . . . .	51
4.3.2. Efecto en las fuerzas: Frecuencias de vibración de moléculas . . . . .	52
4.3.3. Efecto en las fuerzas: relajaciones . . . . .	53
<b>II Dinámicas moleculares</b>	<b>55</b>
<b>5. Dinámicas moleculares aceleradas.</b>	<b>57</b>
5.1. Algoritmo de Verlet en su forma “velocidad” . . . . .	58
5.2. Dinámicas aceleradas . . . . .	59
<b>6. Hilos monoatómicos de oro con impurezas.</b>	<b>71</b>
6.1. Hilos sin impurezas. . . . .	74
6.1.1. Formación de las cadenas sin impurezas . . . . .	76
6.1.2. Estructura electrónica de hilos de oro. . . . .	91
6.1.3. Estructura electrónica de hilos sin impurezas . . . . .	92
6.2. Hilos con impurezas. . . . .	101
6.2.1. Hidrógeno. . . . .	101



6.2.2. Carbono . . . . .	104
6.2.3. Oxígeno . . . . .	112
6.2.4. Azufre . . . . .	118
6.3. Conclusión . . . . .	126
<b>III Conclusiones</b>	<b>129</b>
<b>A. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)</b>	<b>135</b>
A.1. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	136
<b>B. Pseudopotenciales</b>	<b>139</b>
<b>C. Generación de bases atómicas numéricas.</b>	<b>149</b>
C.1. Generación del primer $\zeta$ . . . . .	150
C.2. Generación del segundo y sucesivos $\zeta$ . . . . .	153
C.3. Orbitales de polarización . . . . .	154
C.4. Tamaño de la base. Convergencia con respecto a ondas planas. . . . .	157
<b>Referencias</b>	<b>167</b>

---

# Glosario

---

A lo largo de todo el documento se va a usar la siguiente nomenclatura:

$\hat{r}$  Vector unitario en la dirección dada por el vector  $\vec{r}$ .

**I** Los índices correspondientes a los átomos se denotan mediante una letra mayúscula ( $\vec{R}_I$  posición del átomo  $I$ ).

**i** Los índices correspondientes a los electrones se denotan mediante una letra minúscula ( $\vec{r}_i$  posición del electrón  $i$ ).

$\Psi$  Autofunción del Hamiltoniano.

$\psi$  Orbital de Kohn-Sham.

$\hat{\rho}$  Operador densidad.

$n_i$  Ocupación estado  $i$ .

$\phi$  Función de base.

$\tilde{\phi}$  Dual de la función  $\phi$ .

---

---

# 1

## Introducción a los métodos de simulación usados.

---

Dado un sistema formado por  $n$  electrones y  $M$  núcleos situados en las posiciones  $\{\vec{r}_i\}$  y  $\{\vec{R}_J\}$  (respectivamente) la mecánica cuántica postula que el vector estado del sistema  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$  evoluciona según la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Prescindiendo de los efectos relativistas esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} \left| \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \right\rangle = i \frac{\partial \left| \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \right\rangle}{\partial t} \quad (1.1)$$

Donde  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$  es la función de onda de todo el sistema y un autoestado del Hamiltoniano  $\hat{H}$  u operador energía. El Hamiltoniano del sistema completo (electrones y núcleos) posee la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{\|\vec{R}_I - \vec{R}_J\|} \quad (1.2)$$

Si los electrones y núcleos se denotan con letras minúsculas y mayúsculas respectivamente se puede identificar cada término: el primero es la energía cinética de los electrones, el segundo

representa la interacción electrón-núcleo, el tercero la interacción electrón-electrón, el cuarto la energía cinética de los núcleos y por último (el quinto) la interacción entre núcleos.

A lo largo de toda esta tesis los operadores no van a depender del tiempo y por tanto las soluciones de la ecuación 1.1 poseen una dependencia temporal realmente sencilla:

$$\Psi = \tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \cdot e^{-iEt} \quad (1.3)$$

Como sólo vamos a tratar con auto-estados del Hamiltoniano a partir de ahora prescindiremos de la parte temporal y por simplicidad denotaremos a  $\tilde{\Psi}$  por  $\Psi$ .

Dado que las fuerzas sobre los electrones y sobre los núcleos son del mismo orden de magnitud, y teniendo en cuenta la diferencia entre las masas de unos y otros, es lícito afirmar que los electrones se mueven mucho más rápido. Por tanto podemos suponer que los electrones adoptan instantáneamente el estado fundamental determinado por las posiciones nucleares. Esta aproximación que se conoce con el nombre de adiabática o Born-Oppenheimer [14]. Permite simplificar la expresión de la función de onda del sistema:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi_N(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \otimes \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \Big|_{\{\vec{R}_I\}}$$

Mediante esta aproximación la función de onda total del sistema se obtiene a partir del producto directo de la función de onda nuclear  $\Psi_N$  y de la electrónica  $\Psi_e$  evaluada suponiendo que los núcleos se encuentran fijos en unas posiciones dada  $\{\vec{R}_I\}$ . A partir de este momento sólo vamos a estar interesados en la función de onda electrónica y por tanto prescindiremos del subíndice  $e$  y la denotaremos por  $\Psi$ .

Si en el Hamiltoniano total del sistema (ecuación 1.2) ignoramos los términos que sólo contienen referencias a los núcleos (sus energías cinética y la interacción entre unos y otros) obtenemos el Hamiltoniano correspondiente a los electrones  $\hat{H}_e$ . Su expresión es la siguiente:

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{Nuc} + \hat{V}_{int} \quad (1.4)$$

Usando unidades atómicas  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$  la expresión de los diferentes términos se simplifica. La energía cinética ( $\hat{T}$ ) de los electrones es:

---


$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

El potencial creado por los núcleos que actúa sobre los electrones ( $\hat{V}_{Nuc}$ ):

$$\hat{V}_{Nuc} = \sum_{i,I} V_I(\|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|) = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{\|\vec{r}_i - \vec{R}_I\|} \quad (1.6)$$

La interacción electrón-electrón ( $\hat{V}_{int}$ ):

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (1.7)$$

Para un autoestado del Hamiltoniano  $\Psi$  la expresión independiente del tiempo de cualquier observable es el valor esperado del operador correspondiente  $\hat{O}$ :

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1.8)$$

A la hora de realizar simulaciones de estructura electrónica la densidad de partículas  $n(\vec{r})$  es una de las magnitudes fundamentales. Se obtiene a partir del valor esperado del operador densidad  $\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ :

$$n(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Igualmente la energía electrónica es el valor esperado del Hamiltoniano descrito mediante la ecuación 1.4:

$$E_e = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle \hat{H}_e \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \langle \hat{V}_{nuc} \rangle \quad (1.9)$$

Para calcular el Hamiltoniano y sus soluciones (autoestados y autovalores) existen diferentes técnicas. La sección siguiente introduce brevemente algunas de ellas.

### **1.1. Aproximaciones en el cálculo y resolución del Hamiltoniano electrónico.**

---

El coste de encontrar la solución exacta al Hamiltoniano electrónico (ecuación 1.4) escala exponencialmente con el número de electrones presentes en el sistema. Por ello a día de hoy la solución sólo se puede encontrar en el caso de que el número de electrones sea pequeño. Para abordar sistemas más grandes es necesario llevar a cabo alguna aproximación. En la actualidad existen diferentes metodologías pero las dos principales son:

1. Aproximación Hartree-Fock. La función de onda se aproxima mediante un determinante de Slater que está formado por las  $n$  funciones de onda de cada electrón evaluadas en las diferentes posiciones de los electrones. Por construcción la función de onda obtenida es antisimétrica y por tanto cumple el principio de exclusión de Pauli. En la práctica el procedimiento para obtener las diferentes funciones de onda es autoconsistente, puesto que es necesario introducir el potencial creado por los otros electrones. Como este método no ha sido usado en la presente tesis no va a ser explicado en profundidad. La referencia original es [31].
2. Funcional de la densidad electrónica. Es la metodología empleada en todas las simulaciones llevadas a cabo en la presente tesis. El lector interesado puede encontrar un desarrollo magnífico en [67] y una breve introducción en el apéndice A.

De todas aquellas metodologías que usan el funcional de la densidad hemos elegido el método Siesta [102]. Este método ha sido desarrollado en el grupo y por tanto es muy apropiado para incorporar nuevas contribuciones. A continuación se describen los detalles de Siesta que van a ser necesarios para entender el resto de los capítulos de la presente tesis.

### **1.2. El método SIESTA: cálculos DFT con escalamiento lineal**

---

Esta metodología está diseñada para simular sistemas compuestos por muchos átomos (miles e incluso decenas de miles) usando el funcional de la densidad (DFT). Para ello emplea algoritmos sumamente eficientes que, en algunos casos, escalan (tanto en tiempo de cálculo como en uso de memoria) linealmente ([83, 84]) con el tamaño del sistema.



El Hamiltoniano electrónico se calcula usando una base formada por orbitales atómicos (LCAO, en inglés), que permite expresar de manera muy eficaz todas las matrices (Hamiltoniano, densidad, etc).

Sólo los electrones de valencia son descritos mediante la combinación lineal de orbitales atómicos. Para la descripción del resto se emplean pseudopotenciales.

### 1.2.1. Pseudopotenciales

Generalmente no todos los electrones de un átomo participan en el enlace químico de éste con sus vecinos, por lo que resulta conveniente sustituir los electrones que no intervienen (los “internos” o del “core”) por una densidad de carga que produzca un potencial cuyo efecto sea equivalente al producido por los electrones reales. En el caso de SIESTA conviene que esa densidad de carga sea lo más suave posible y se requiere que a la hora de calcular el Hamiltoniano sea necesario llevar a cabo el menor número de operaciones. Por ello, tal y como se explica en el apéndice B, se emplea la parametrización de Trouillier-Martins [110]. Empleando esta parametrización el Hamiltoniano monoeléctrico de Kohn-Sham es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{XC}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

Donde el subíndice  $I$  recorre todos los átomos del sistema. El primer término es el operador energía cinética de los electrones, el segundo la parte local del pseudopotencial, el tercero la parte no local del pseudopotencial, el cuarto el potencial Hartree y el último el potencial de intercambio y correlación.

### 1.2.2. Bases atómicas

Los autoestados  $\psi_i(\vec{r})$  del Hamiltoniano Kohn-Sham se expresan en función de un conjunto de funciones base  $\{\phi_\mu\}$ :

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\vec{r})c_{\mu i} \quad (1.11)$$

Donde los  $c_{\mu i}$  son los coeficientes correspondientes a la expansión de la función  $\psi_i(\vec{r})$  en la función de base  $\phi_\mu$  ( $c_{\mu i} = \langle \tilde{\phi}_\mu | \psi_i \rangle$ ). Estas funciones están centradas en los núcleos y tienen una parte radial (denotada también por  $\phi$  sin que haya confusión posible) y otra angular dada por un armónico esférico ( $Y_{lm}$ ). Por comodidad, los orbitales son denotados por el índice compacto  $\mu \equiv \{I l m n\}$ . En esta expresión el átomo se denota por  $I$ , el momento angular por  $l$ ,  $m$  y por último el índice  $n$  numera los orbitales con el mismo momento angular y diferente parte radial. Los orbitales correspondientes al átomo  $I$  vienen dados por:

$$\phi_{I l m n}(\vec{r}) = \phi_{I l n}(\vec{r}_I) Y_{l m}(\hat{r}_I)$$

Donde  $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$ . El momento angular de la base (denotado por los subíndices  $l m$ ) puede ser tan grande como se quiera y en general puede haber varias funciones (etiquetadas mediante el subíndice  $n$ ) con el mismo momento angular pero diferente parte radial. Para distinguirlas usamos la terminología empleada por los químicos cuánticos y las llamaremos “múltiples- $\zeta$ ”. La parte radial de estas funciones está tabulada y a la hora de usarlas se interpola su valor en el punto que se necesite. Los algoritmos con escalamiento lineal implementados dentro del método SIESTA se basan en que tanto la matriz de solape como el Hamiltoniano tengan el mayor número posible de elementos nulos. Para conseguir esto las bases están localizadas, es decir, la parte radial se anula a partir de un cierto radio de corte  $r_{cut}$ . Cada  $\phi$  puede tener un radio diferente (de hecho en la mayor parte de las ocasiones lo tienen) y a priori su forma es completamente independiente del método en sí (siempre y cuando sean localizadas). En la práctica hay varios métodos que se pueden usar para generarlas y como en esta tesis se incluyen algunos nuevos (en el capítulo 2) los métodos tradicionales han sido recogidos en el apéndice 2. A modo de ejemplo la figura 1.1 muestra los dos primeros orbitales 3s de un átomo de magnesio.

### 1.2.3. Hamiltoniano electrónico

El mayor problema a la hora de calcular el Hamiltoniano dado por la ecuación 1.10 es que el término correspondiente al potencial no local  $V_I^{local}(\vec{r})$  es de muy largo alcance (ver gráfica 1.2) por lo que conviene apantallararlo. Para ello lo ideal es que el potencial resultante

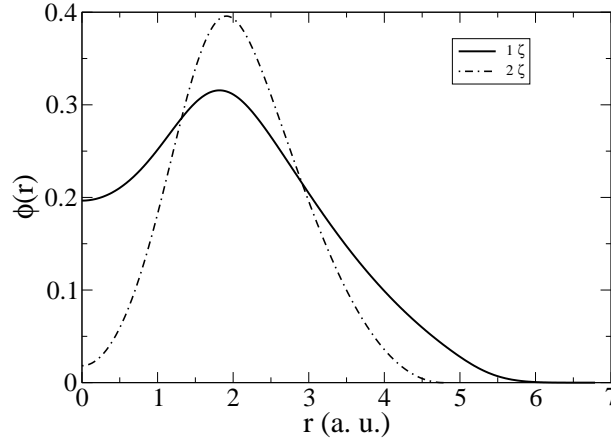


Figura 1.1: Los 2 primeros pseudoorbitales de base 3s del magnesio.

(apantallado) esté confinado y, a ser posible, con un radio máximo equivalente al mayor radio de las funciones de base. Por tanto, la elección más lógica es, para cada especie atómica, tomar como referencia la densidad de carga ( $\rho^{atom}(\vec{r})$ ) de valencia del átomo y definir el potencial apantallado  $V^{NA}(\vec{r})$  como:

$$V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$$

Siendo  $V_I^{atom}$  el potencial creado por  $\rho_I^{atom}$ . Para compensar el haber introducido una densidad de carga adicional se resta su contribución al potencial Hartree total. Si  $\delta\rho(\vec{r})$  es la diferencia entre la densidad de carga obtenida durante la autoconsistencia ( $\rho$ ) y la suma de las densidades atómicas  $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$  entonces  $\delta V^H(\vec{r})$  es el potencial Hartree creado por  $\delta\rho$  y el Hamiltoniano dado por la ecuación 1.10 se puede reescribir dando lugar a:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{XC}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

En la figura 1.2 se puede apreciar el potencial local ( $V^{local}$ ) y el potencial apantallado ( $V^{NA}$ ) para un átomo de oxígeno. El potencial apantallado tiene un radio mucho menor que el local y por tanto el coste computacional debido al cálculo de propiedades en las que intervenga este potencial se reduce drásticamente.

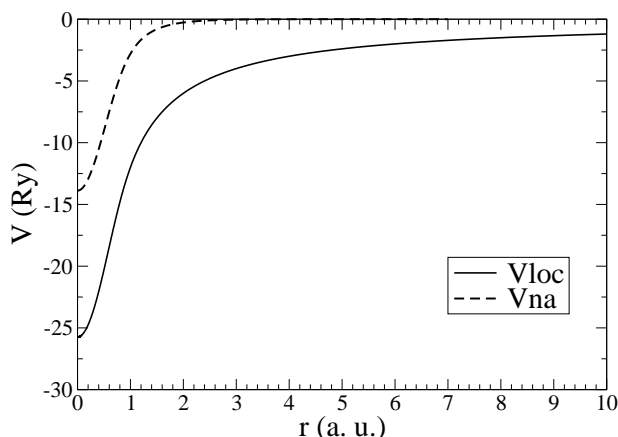


Figura 1.2: Potencial local ( $V_{loc}$ ) y apantallado ( $V_{na}$ ) para un átomo de oxígeno. El radio de confinamiento de potencial apantallado es 7.0 Bohr.

### Cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano Siesta

Los dos primeros términos del Hamiltoniano 1.12 sólo involucran integrales a dos centros (no conectan tres átomos entre sí), que se pueden tabular en función de la distancia entre los átomos y luego interpolar el valor necesario en cada caso. Los tres términos restantes son más complicados de calcular y para ello se emplea una malla tridimensional. La finura (distancia entre puntos) de ésta malla está definida mediante un parámetro de corte ( $E_{cut}$ ) correspondiente a la máxima energía cinética de una onda plana que puede ser representada en la malla sin truncamiento (error en la proyección) de ningún tipo. En el caso de que la celda sea ortogonal esta energía viene dada por:

$$E_{cut} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{\delta x} \right)^2 \quad (1.13)$$

En esta expresión  $\delta x$  es la distancia mínima entre los puntos que componen la malla. El potencial apantallado se calcula para cada especie atómica tabulándose su parte radial en función de la distancia al átomo y luego se interpola para cada punto de la malla. Los dos últimos términos del Hamiltoniano 1.10 dependen de la densidad en cada punto:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i \|\psi_i(\vec{r})\|^2 \quad (1.14)$$

Donde  $n_i$  es la ocupación correspondiente al estado  $\psi_i$ . Si en la expresión anterior sustituimos la ecuación 1.11 podemos definir una matriz densidad

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i c_{\mu i} n_i c_{i\nu} \quad (1.15)$$

que permite reescribir la densidad en términos de las funciones de base:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r})$$

Si la representación de los orbitales en espacio de Fourier tiene componentes mayores que el valor máximo permitido por la malla (dado por 1.13). Su proyección da lugar a errores que dependen de la posición del átomo con respecto a los puntos de la malla. Estos errores afectan bastante a la calidad de los resultados obtenidos ya que introducen ruido en las fuerzas que experimentan los átomos. Este problema será resuelto en el capítulo 4.

Una vez conocida la densidad  $\delta\rho$  en los puntos de la malla se resuelve la ecuación de Poisson para obtener  $\delta V^H$  y por tanto ya se puede actualizar los elementos de matriz del Hamiltoniano ( $H_{\mu\nu}$ ) usando en cada punto de la malla el potencial total  $V(\vec{r}) = V^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{XC}(\vec{r})$ . Para calcular los autovalores y autovectores se emplean técnicas de diagonalización numérica standard [7]. El resto de los detalles del método (muestreo en la zona de Brillouin [71, 72], spin no colineal, etc) se pueden encontrar en las referencias principales del método Siesta: [82, 99, 102].



# **Parte I**

## **Bases atómicas**





---

# 2

## Nuevas metodologías para la generación de bases atómicas.

---

Las orbitales atómicas son bases de un subespacio del espacio de Hilbert donde vamos a emplear la teoría del funcional de la densidad, en la implementación del método Siesta (véase capítulo 1), para calcular las soluciones del Hamiltoniano del sistema. En este capítulo vamos a mostrar las diferentes mejoras llevadas a cabo en este campo y sus aplicaciones a varios casos.

Para cada átomo del sistema se definen uno o más orbitales atómicos. Estos se obtienen a partir de las solución de la ecuación de Schrödinger del átomo aislado. Por lo tanto, son bases numéricas formadas por una parte radial y otra angular (un armónico esférico). La parte radial es la más complicada de obtener ya que en general no existe un procedimiento sistemático. Pero también es su mayor ventaja ya que sólo hace falta un número reducido de funciones para obtener una solución convergida. El tamaño de la base se define a partir del número de funciones usadas para describir cada momento angular. Así tenemos:

1. Bases mínimas (mono- $\zeta$ ): sólo tienen una función (que llamaremos zeta y denotaremos por  $\zeta$ ) por cada orbital atómico de valencia del átomo aislado.
2. Bases múltiples (múltiple- $\zeta$ ): tienen varias funciones por orbital de valencia.

3. Bases extendidas: orbitales de polarización. En general conviene aumentar la base incluyendo orbitales de momento angular superior a los de valencia. Estos orbitales generalmente desempeñan un papel fundamental a la hora de describir el enlace del átomo en un sistema condensado.

Las bases con doble  $\zeta$  y un orbital de polarización (DZP) son las más empleadas porque permiten obtener resultados con mucha calidad empleando un tiempo de cálculo razonable. El apéndice C detalla los diferentes procedimientos tradicionales que se usan para generar cada tipo de orbital y los diferentes tipos de conceptos (potencial confiante, desplazamiento en energías o "energy shift", etc) que son fundamentales para entender el resto de este capítulo.

## 2.1. Optimización de bases atómicas.

---

Antes de explicar cómo se optimizan las bases conviene enumerar los parámetros que se usan para su generación:

1. Para cada átomo puede haber una corrección en la carga  $\delta Q$  usada para simular el tipo de enlace que posee el átomo en el sistema condensado (este parámetro es de especial importancia en entornos iónicos).
2. Por cada primer  $\zeta$  (sea de polarización o no) hay como mínimo un parámetro (el radio de confinamiento  $r_c$  o el desplazamiento en energía  $\delta\epsilon$  usado para calcular el radio de corte) y como máximo tres (uno de los anteriores  $r_c$  o  $\delta\epsilon$  y los parámetros del potencial confinante: la dureza  $V_o$  y el radio interno a partir de cual el potencial es no nulo  $r_i$ ).
3. Por cada segundo  $\zeta$  hay un único parámetro (el radio de empalme  $r_l$ , que define el radio de corte del orbital).

La dependencia de la forma de los orbitales con respecto a estos parámetros es no lineal, lo cual dificulta enormemente encontrar el orbital óptimo. Para intentar abordar este problema se propone optimizar las bases minimizando la energía total del sistema [8]. Para ello se emplea el método "simplex" [89] que no utiliza derivadas. Esto es necesario porque no se conoce una expresión analítica que permita obtener las derivadas de la energía con respecto

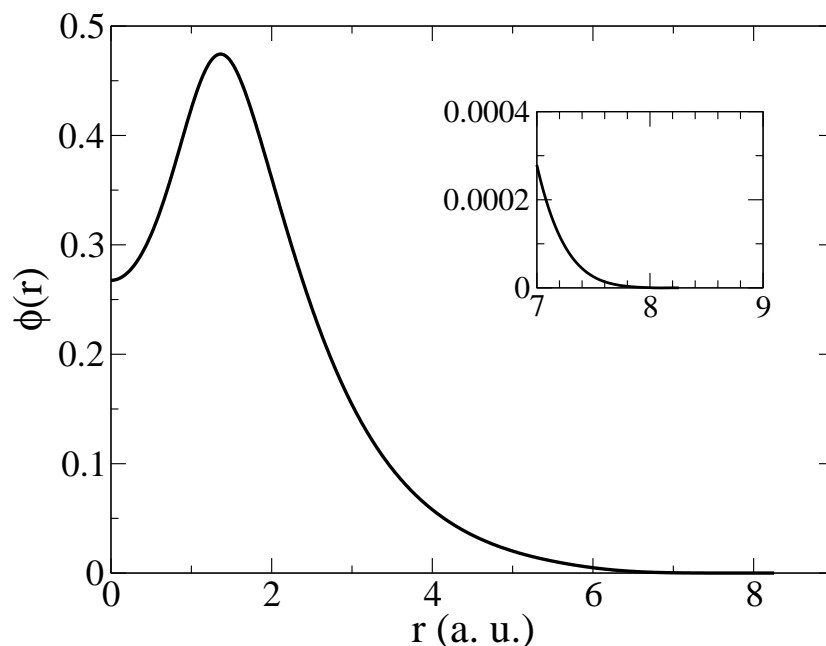


Figura 2.1: Orbital 3s del silicio optimizado. La figura pequeña muestra que la cola del orbital casi no tiene significado puesto que es prácticamente nula.

a los parámetros de las bases. Este procedimiento es eficaz pero bastante lento (requiere muchas evaluaciones de la energía total del sistema) por lo que en la práctica no se optimizan los orbitales en el sistema de interés, sino que se escoge un sistema que contiene muchos menos átomos, pero que, desde el punto de vista de la estructura electrónica, es parecido al de interés. El mayor inconveniente es que en general los radios de corte obtenidos van a ser muy grandes, lo cual aumenta significativamente el tiempo de cálculo. Los orbitales van a tener unas colas muy largas que convendría acortar. Por tanto, también se consideran los radios de corte de los orbitales como parámetros de la minimización. Para reducir el tamaño de todos los orbitales de una forma sistemática se introduce un término ficticio que hace las veces de presión ( $P$ ). Conviene aclarar que esta es su única función y que no tiene significado físico alguno. Para llevar a cabo la optimización minimizamos la entalpía dada por:

$$H = E + PV \quad (2.1)$$

Donde  $E$  es la energía total del sistema,  $P$  es el término de presión ficticio ya conocido y el volumen ( $V$ ) es la suma de los volúmenes de esferas con un radio equivalente al de cada orbital ( $V = (4\pi/3) \sum_{\mu} r_{c\mu}^3$ ).

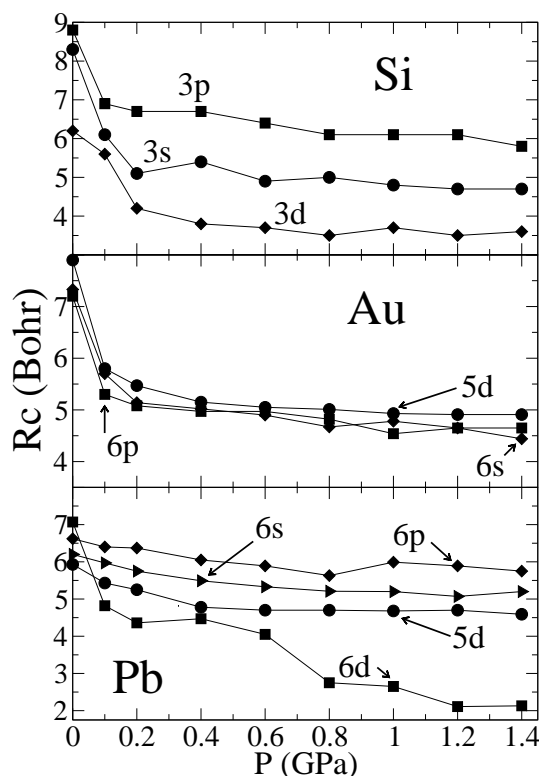


Figura 2.2: Convergencia de los radios de corte del silicio, oro y plomo con respecto a la presión ficticia ( $P$ ). Los orbitales de polarización (especialmente  $3d$  del Si,  $6d$  del Pb) son más blandos y se comprimen mejor.

Dado que la relación entre la forma de la base y los parámetros usados para generarla es no lineal, existen múltiples mínimos locales de la entalpía. Es frecuente que durante la optimización se encuentren varios de estos mínimos, por lo que la convergencia con respecto a la presión puede tener ruido. A modo de ejemplo la figura 2.2 muestra la convergencia de los radios de corte del oro, hierro y plomo con respecto a la presión. Los orbitales han sido optimizados en el correspondiente sólido. La base en todos los casos es DZP, por lo que en el caso del silicio se incluyen dos orbitales  $3s$ , otros dos  $3p$  y un orbital  $3d$  de polarización. En el caso del oro: dos orbitales  $6s$  y dos  $5d$  y un orbital  $6p$ . Por último, en el plomo dos  $5d$  (internos promocionados a la valencia),  $6s$  y  $6p$  y un orbital  $6d$  de polarización. Los segundos  $\zeta$  han sido generados usando el esquema de separación de valencia (SV) (véase [9] y el apéndice C), mientras que todos los primeros  $\zeta$  (sean de valencia o polarización) se generan especificando su radio de corte y los parámetros del potencial confinante (véase [49] y el apéndice C). En general los orbitales de polarización son más blandos y se comprimen más al aumentar la presión, especialmente el  $6d$  del plomo.

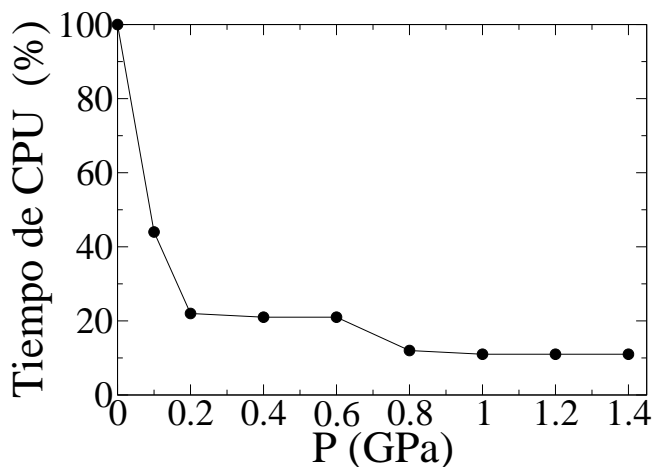


Figura 2.3: Tiempo de cálculo (sólo la parte en que intervienen cálculos con los orbitales) del silicio volumen con respecto a la presión aplicada para generar la base. Como referencia se toma el tiempo empleado con la base larga (obtenida sin presión). La reducción del tiempo de cálculo es muy importante.

Es interesante ver como afecta el grado de confinamiento al tiempo de cálculo. La figura 2.3 muestra la evolución de dicho tiempo con respecto a la presión para silicio volumen. Se puede apreciar como se reduce drásticamente el esfuerzo computacional.

También es importante estudiar cómo se ve afectada la calidad de los resultados con la presión ficticia. La tabla 2.1 muestra como evolucionan la constante de red, el módulo de volumen y energía de cohesión con respecto a  $P$ . Todos los resultados fueron obtenidos empleando Siesta, a excepción de los de ondas planas (PW), en los que se empleó un programa que usa exactamente el mismo pseudopotencial, funcional de intercambio-correlación y muestreo en puntos  $k$  que el usado en Siesta. La energía de cohesión se define como la diferencia entre la energía del volumen por átomo y la energía del átomo aislado. Para calcular esta última a la hora de resolver la parte radial de la ecuación de Schrödinger no se impone ninguna restricción en la forma o tamaño de la base empleada. Con esta definición la energía de cohesión tiene un carácter variacional y por tanto es mayor cuanto mejor sea la base.

		Exp	PW	$P=0$	0.2	0.4	0.8	1.2	1.4
Si	$a$	5.43	5.38	5.40	5.38	5.38	5.37	5.36	5.35
	$B$	99	96	97	98	100	103	107	108
	$E_c$	4.63	5.40	5.36	5.30	5.25	5.12	5.99	5.94
Au	$a$	4.08	4.05	4.06	4.06	4.05	4.02	4.00	4.00
	$B$	195	198	206	210	211	220	239	242
	$E_c$	4.13	4.36	4.04	3.96	3.95	3.80	3.77	3.66
Pb	$a$	4.95	4.88	4.90	4.87	4.83	4.79	4.80	4.81
	$B$	43	54	54	60	64	71	70	75
	$E_c$	2.04	3.77	3.68	3.63	3.48	3.37	3.32	3.29
MgO	$a$	4.21	4.10	4.11	4.10	4.10	4.11	4.09	4.06
	$B$	152	164	182	205	209	205	214	230
	$E_c$	10.30	12.39	12.18	12.10	12.00	11.86	11.92	11.66

Tabla 2.1: Comparación de diferentes propiedades de 4 sólidos con respecto a la presión (en GPa) usada para generar la base. La constante de red esta expresada en Ang, el módulo de volumen en GPa y la energía de cohesión en eV. El módulo de volumen fue obtenido a partir del ajuste de la energía total a una ecuación de estado tipo Murnaghan [73]. En todos los casos se ha usado una base DZP. A medida que la presión aumenta se reduce la extensión de los orbitales y los átomos tienden a juntarse para reducir el error de superposición de base (cuanto mayor sean los orbitales de base mejor se podrá describir la función de onda del sistema). Esto provoca que el parámetro de red disminuya y que el módulo de volumen aumente (los átomos tampoco pueden juntarse mucho). Esto hace que la energía de cohesión se estropee y disminuya. Las referencias de los resultados experimentales son: Si [51], Au [51], Pb [51] y MgO [30].

	DZP		SZP		DZ		SZ		PW
	$P=0$	$P=0.2$	$P=0$	$P=0.2$	$P=0$	$P=0.2$	$P=0$	$P=0.2$	
E (eV)	5.36	5.30	5.13	5.10	4.30	4.28	4.06	4.03	5.40
$a$ (Ang)	5.40	5.38	5.41	5.40	5.47	5.47	5.50	5.50	5.38
$B$ (GPa)	97	98	98	98	85	86	91	91	96
CPU (s)	150	49	120	29	35	30	12	10	
Me. (MB)	15	8	16	8	8	8	7	6	

Tabla 2.2: Variación de las diferentes propiedades (energía total (E), parámetro de red ( $a$ ), módulo de volumen ( $B$ )) y requisitos de cálculo (tiempo total de CPU y memoria (Me)) del silicio volumen en función del tamaño de la base (mínima: SZ, mínima con orbital de polarización: SZP, doble- $\zeta$ : DZ y doble con orbital de polarización DZP), y de la presión aplicada para optimizarla. También se incluyen los resultados correspondientes a ondas planas (PW), obtenidos usando el mismo pseudopotencial y muestreo en la zona de Brillouin. Nótese la drástica reducción del tiempo de cálculo sin que se vea afectada significativamente la calidad de los resultados.

$\delta x$ máximo (Ang)	0.8	0.5	0.1
Sin optimizar	103	75	41
Optimizando ( $P=0.2$ GPa)	63	45	24

Tabla 2.3: Número de pasos necesarios para relajar un agregado compuesto de 64 átomos de silicio. La tolerancia impuesta en las fuerzas es de 0.01 eV/Ang. Optimizando la base se puede reducir significativamente el tiempo de cálculo.

Por último queda estudiar cómo afecta la presión a bases de diferentes tamaños. La tabla 2.2 recoge los resultados del silicio volumen para diferentes bases (mínima (SZ), mínima polarizada (SZP), doble- $\zeta$  (DZ) y doble- $\zeta$  con orbital de polarización (DZP)) optimizadas con una presión de 0 y 0.2 GPa.

A partir de los resultados de las dos tablas (2.1 y 2.2) se puede concluir que una presión moderada ( $\sim 0.2$  GPa) produce una reducción drástica del radio de los orbitales y por tanto del tiempo de CPU sin que la calidad de los resultados se vea afectada significativamente. A medida que la presión aumenta los radios de corte y el tiempo de cálculo disminuyen, pero las propiedades del sistema están peor descritas.

### 2.1.1. Efecto de la optimización de la base en las relajaciones.

En el apéndice C se hizo hincapié en que si los orbitales morían abruptamente podía existir ruido en las fuerzas. Esto afecta negativamente a la hora de relajar el sistema. Como muestra, la tabla 2.3 recoge el número de pasos necesarios para relajar (con una tolerancia en las componentes de la fuerza de 0.01 eV/Ang) agregados de silicio con 64 átomos cuyas coordenadas han sido obtenidas desplazando aleatoriamente los átomos una distancia máxima ( $\delta x$ ) con respecto de las posiciones de equilibrio. La base es DZP y la malla en espacio real se ha definido a partir de una energía máxima de 150 Ry. Dado que estamos trabajando con silicio esta malla es completamente suficiente y los errores debidos al efecto “huevera” descritos en el capítulo 4 son muy pequeños<sup>1</sup>. A la vista de las ganancias obtenidas si se optimizan las bases se puede conseguir reducir el esfuerzo computacional necesario para relajar un sistema.

---

<sup>1</sup>Como demostración, sin optimizar la base, las oscilaciones de la energía total de uno de los sistemas con respecto a la traslación rígida del origen de coordenadas a lo largo del eje x tienen una oscilación con amplitud de 1.8 meV por átomo.

## 2.2. Calidad de las bases obtenidas.

---

En esta sección estamos interesados en medir la calidad de las bases obtenidas. Para ello empleamos otros métodos de generación de orbitales (diferentes a los descritos en el apéndice C) y estudiamos las diferencias.

En el caso de los segundos y múltiples  $\zeta$  se puede usar la “dureza química” (DQ)[64]. Este procedimiento usa las derivadas de la función de onda (obtenida a partir de la suma de los potenciales pseudo y confinante) con respecto a la carga del átomo. En este caso no hay parámetros que ajustar. Una comparación entre la SV y la DQ se encuentra en la figura 2.4. En el caso de SV se muestran dos resultados. Uno de ellos es el obtenido con un parámetro de norma de separación (véase el apéndice C) normal de 0.15. En el otro los valores han sido optimizados variacionalmente y recogidos en la gráfica 2.5. Se puede apreciar que el resultado es muy parecido al valor estándar y por tanto no es sorprendente que en los resultados de la figura 2.4 correspondientes a los dos SV no se observen muchas diferencias.

Los resultados SV y DQ son muy parecidos. Esto se comprueba al estudiar los orbitales del silicio generados con SV y DQ (figura 2.6). Para hacer la comparación lo más completa posible se incluyen las combinaciones de gaussianas usadas por los químicos cuánticos. A la vista de las pequeñas diferencias entre unos y otros se puede concluir que los esquemas son equivalentes. La excepción es que el procedimiento SV genera orbitales más cortos y que por tanto el tiempo de cálculo se reduce.

Queda comprobar si las formas de los orbitales son óptimas. Para ello a cada orbital de los descritos anteriormente le añadimos una serie de funciones de Bessel esféricas. El orbital resultante es la suma del orbital antiguo y una combinación lineal de funciones de Bessel. Los coeficientes de cada función son optimizados variacionalmente. Los resultados se encuentran en la tabla 2.4. Las ganancias obtenidas por añadir las funciones de Bessel son pequeñas con respecto a las obtenidas al optimizar los orbitales o añadir nuevos orbitales con momentos angulares mayores, por lo que el procedimiento descrito es muy satisfactorio. El potencial confinante tiene mucha libertad variacional y las raíces físicas del proceso garantizan los buenos resultados.

A modo de conclusión de este capítulo se puede decir que hemos desarrollado un procedimiento, que con un único parámetro, permite optimizar las bases de una forma sistemática. La optimización elimina ruido y por tanto garantiza que los resultados sean



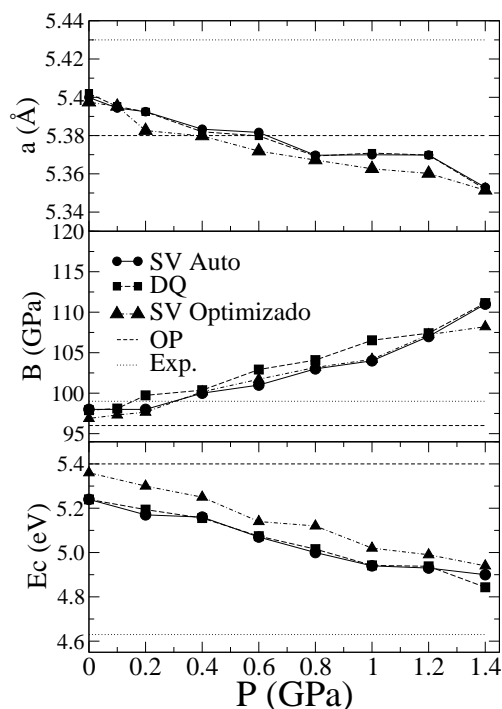


Figura 2.4: Parámetro de red ( $a$ ), módulo de volumen ( $B$ ) y energía de cohesión ( $E_c$ ) de silicio volumen en función del parámetro  $P$ . Una base doble con orbital de polarización fue usada. Los orbitales segunda- $\zeta$  fueron generados usando los procedimientos de dureza química (DQ, cuadrados) o separación de valencia (SV). En este último caso se muestran los resultados obtenidos con una norma de separación (véase el apéndice 3) de 0.15 (auto, círculos) u optimizándola (optimizado, triángulos) variacionalmente para cada presión (los valores optimizados se encuentran en la siguiente figura). También se incluyen los resultados experimentales (Exp, línea a puntos) y los obtenidos con ondas planas (PW, línea a trazos). Las diferencias entre los diferentes procedimientos son muy pequeñas.

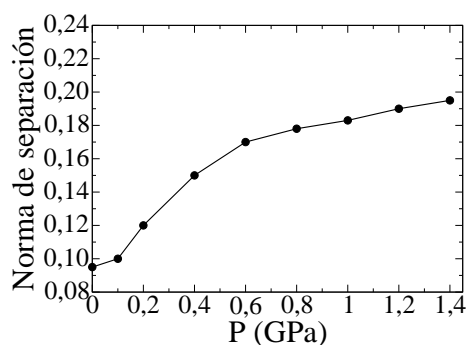


Figura 2.5: Optimización de la separación usada para definir el radio de corte de los segundos  $\zeta$  del silicio cuando se emplea el esquema de separación de valencia. Se comprueba que el valor normal de 0.15 es razonable.

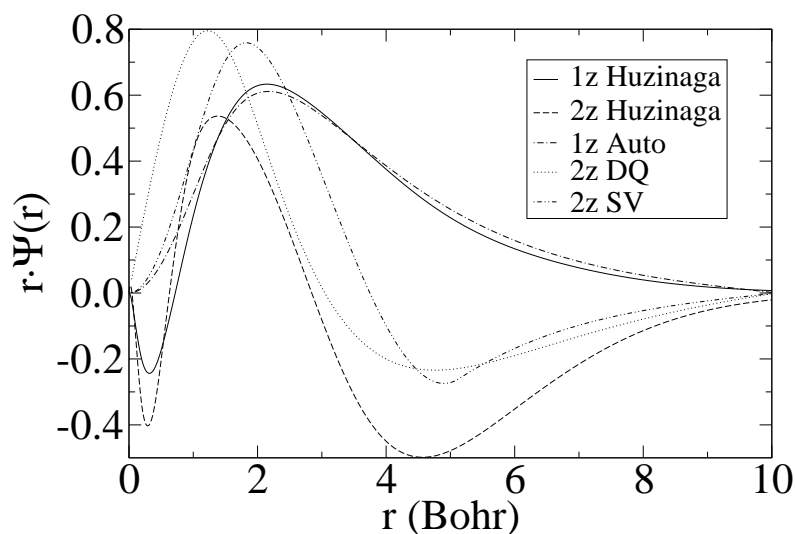


Figura 2.6: Forma radial de diferentes orbitales (primer y segundo  $\zeta$ ). Se incluye el 1 $\zeta$  generado automáticamente (auto) a partir de un desplazamiento en energías (energy shift) de 50 meV. El segundo fue generado usando la dureza química (DQ) y separación de valencia (SV) tal y como ha sido descrito en el texto. Además se muestran los orbitales gaussianos (1z, 2z Huzinaga) generalmente usados por los químicos cuánticos [47]. Los segundos  $\zeta$  han sido ortogonalizados al primero para facilitar la comparación. Las diferencias en la posición de los máximos y mínimos son pequeñas. Además las colas son muy parecidas.

Tamaño de la Base	$\Delta E$ en meV
DZP no optimizada	230
DZP optimizada	40
DZP 4 Bessel 1er $\zeta$	33
DZP 4 Bessel 2do $\zeta$	33
DZP + F	22
DZ2P + F	16

Tabla 2.4: Comprobación de la calidad de los orbitales optimizados del silicio. Los segundos  $\zeta$  fueron obtenidos usando el esquema SV. Las energías son por átomo y con respecto a un cálculo de ondas planas muy bien convergido. La F significa que se ha añadido una capa adicional con momento angular 4. El 2 en DZ2P indica que se ha añadido un segundo  $\zeta$  al orbital de polarización  $f$ . Los primeros  $\zeta$  de la base no optimizada han sido generados sin potencial confinante, con radios de corte idénticos a los de la optimizada y los segundos  $\zeta$  fueron generados usando SV con una norma de separación de 0.15. Todos los resultados han sido obtenidos con  $P=0$ . Las ganancias obtenidas por añadir funciones de Bessel son pequeñas por lo que el algoritmo de optimización permite obtener orbitales de gran calidad.

correctos. Gracias a la optimización el error debido a emplear orbitales atómicos numéricos es equivalente al producido por los pseudopotenciales y el empleo del funcional de la densidad [33]. Además permite ahorrar tiempo de cálculo tanto de la parte electrónica como en el número de pasos necesario para relajar las fuerzas que actúan sobre los átomos del sistema. En el capítulo siguiente se mostrarán algunos resultados obtenidos a partir de bases optimizadas.



---

# 3

## **Modelización de defectos neutros en sílice: la importancia de la base.**

---

Los compuestos basados en la sílice tienen múltiples aplicaciones tanto puramente científicas como industriales. Una de las cuestiones fundamentales que sigue sin ser conocida es cómo envejecen. Lo que si se sabe es que los defectos neutros juegan un papel fundamental, por lo que el estudio de su difusión mediante simulaciones muy precisas puede aclarar algunos aspectos.

Nos centraremos en  $\text{SiO}_2$  amorfo [6, 20], puesto que es el compuesto de sílice más sencillo. Además la estructura cristalina del  $\text{SiO}_2$  ya ha sido estudiada con profusión [2, 24, 74, 27, 38, 50, 68, 21]. Es conocido que si la concentración de oxígeno es alta, la difusión es debida a oxígeno molecular [1, 20, 58]. Pero a presiones bajas o bajo radiación (situaciones posibles en un microelectrónica o en contenedores nucleares) no se conoce exactamente cómo se produce la difusión. El interés por los defectos neutros es debido a que existe un trabajo anterior [37, 38] que demuestra que los defectos cargados en cuarzo no contribuyen a la difusión, por lo que a priori parece más interesante el estudio de los defectos neutros en sílice amorfa.

Los detalles de la dinámica molecular y los resultados con la formación de defectos y sus propiedades se pueden encontrar en las publicaciones [68, 69]. Aquí nos restringiremos a la generación y comprobación de la calidad de las bases usadas.

	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	$r_c$	Ocup.	$r_c$	Ocup.	$r_c$	Ocup.
Si	1.89	2	1.89	2	1.89	0
O	1.14	2	1.14	4	1.14	0

Tabla 3.1: Información de los pseudopotenciales empleados en el cuarzo- $\alpha$ . El radio de corte esta expresado en Bohr y la ocupación se encuentra en la columna Ocup.

		1er $\zeta$			2do $\zeta$
<i>n</i>	<i>l</i>	$r_c$	$V_o$	$r_{in}$	$r_c$
3	0	4.75	17.42	3.94	2.85
3	1	4.46	81.15	2.96	3.13
3	2	5.92	102.33	4.70	-

Tabla 3.2: Radios de corte y parámetros del potencial confinante suave del silicio obtenidos en cuarzo- $\alpha$ . Las columnas *n* y *l* indican los números cuánticos principal y secundario del orbital en cuestión. El radio de corte  $r_c$  y el radio interno  $r_i$  están expresado en Bohr, el prefactor del potencial confinante  $V_0$  en Rydberg. Las definiciones de estos parámetros se encuentran en el apéndice 2. Destaca la dureza del prefactor  $V_0$  en todos los orbitales.

La base es doble  $\zeta$  con un orbital de polarización (DZP) para todos los átomos. Fue generada en cuarzo- $\alpha$  usando el procedimiento descrito en el capítulo 2 y con una presión de 0.2 GPa. La información del pseudopotencial y de la base se puede encontrar en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. Hasta el desarrollo del método de optimización variacional era muy difícil describir correctamente la estructura del cuarzo- $\alpha$  y se cometían errores importantes [9, 48] (desviaciones de hasta un 1.5 % y 2 % para los parámetros de red *a* y *c* respectivamente). En un principio se llegó a descartar el uso de Siesta porque los resultados, correspondientes a la geometría de la sílice amorfa, obtenidos a partir de las bases automáticas presentaban errores muy grandes (en torno a un 5-10 %). En la práctica todo el trabajo, realizado con Siesta, que se muestra a continuación sólo es satisfactorio gracias a que las bases estan optimizadas.

Tanto para el oxígeno como para el silicio el pseudopotencial empleado es estándar, con

		1er $\zeta$			2do $\zeta$
<i>n</i>	<i>l</i>	$r_c$	$V_o$	$r_{in}$	$r_c$
2	0	5.22	237.58	4.14	3.20
2	1	6.23	150.39	4.14	3.05
3	2	5.35	96.06	3.68	-

Tabla 3.3: Igual que la Tabla 3.2 pero para el óxigeno.

---

	Siesta	Pwscf	Vasp
Densidad ( $gr/cm^3$ )	2.19	2.18	2.23

Tabla 3.4: Densidades correspondientes a los modelos amorfos. Los resultados obtenidos son francamente buenos.

	Siesta	Pwscf	Vasp
Si-Si-Si	107.8°	108.6°	108.5°
Si-Si-O	86.2°	86.0°	86.0°
O-Si-O	109.0°	109.4°	109.4°
Si-O-Si	142.5°	145.1°	144.9°
O-O-O	98.4°	98.7°	98.4°
O-O-Si	87.0°	86.8°	86.8°

Tabla 3.5: Ángulos promedio en los modelos amorfos. Se reproducen los resultados obtenidos con una base de ondas planas.

radios de corte iguales para todos los canales de momento angular. Los radios de corte de la base del Silicio son bastante cortos. En el caso del oxígeno destaca la dureza del prefactor del potencial confinante ( $V_o$ ).

Las simulaciones se llevaron a cabo en celdas de 108 y 192 átomos para comprobar que la de 108 producía resultados satisfactorios. Dado el tamaño de ambas celdas sólo se empleó el punto  $\Gamma$  para el muestreo de la zona de Brillouin. Para comprobar la validez de los resultados obtenidos con Siesta se realizaron cálculos con dos códigos de ondas planas: pwscf [95] y Vasp [34, 35, 36]. En el caso de pwscf se empleó la aproximación LDA, pseudopotenciales que conservan la norma y una energía límite de 80 Ry. A su vez con Vasp se emplearon pseudopotenciales ultra suaves [115] y el límite en energía era de  $\sim 37$  Ry. Las tablas 3.4, 3.5 y 3.6 muestran que las densidades y estructuras (después de haber relajado las fuerzas sobre los átomos) son muy parecidas en los tres métodos, lo cual indica que las bases son suficientemente precisas.

	Siesta	Pwscf	Vasp
d(Si-Si)(Ang)	3.07	3.08	3.12
d(Si-O)(Ang)	1.63	1.62	1.61
d(O-O)(Ang)	2.75	2.73	2.63

Tabla 3.6: Distancias promedio entre primeros vecinos en los modelos amorfos. Se reproducen los resultados obtenidos con una base de ondas planas.

Los resultados son muy satisfactorios y demuestran que las bases formadas por orbitales localizados pueden permitir obtener resultados tan precisos como las ondas planas, pero con un coste computacional mucho menor.



---

# 4

## Confinamiento simultáneo en espacio real y recíproco: Solución al problema de la “huevera” en Siesta

---

En el apartado 1.2.3 del capítulo 1, se vió que varios términos ( $\sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{XC}(\vec{r})$ ) del Hamiltoniano usado por Siesta se calculan proyectando diferentes cantidades (los orbitales al cuadrado, el potencial de átomo neutro y la densidad de carga no lineal de los electrones internos) en una malla. Sabemos que las desviaciones cuadráticas medias en espacio real y en espacio recíproco ( $\Delta r^2$  y  $\Delta k^2$  respectivamente) de una distribución en un espacio de  $n_D$  dimensiones cumplen el principio de incertidumbre y por tanto:

$$\Delta r \Delta k \geq n_D/2$$

El signo igual sólo es cierto para una distribución gaussiana con simetría esférica, por lo que se puede decir que su confinamiento, en el sentido de mínimos cuadrados, es perfecto tanto en espacio real como en espacio recíproco. Ahora bien, todas las cantidades que proyecta Siesta en la malla<sup>1</sup> son distribuciones estrictamente confinadas en espacio real, pero no en

---

<sup>1</sup>No hay que olvidar que la malla es una base del espacio recíproco con un número dado de ondas planas, véase el apartado 1.2.3 del capítulo 1.

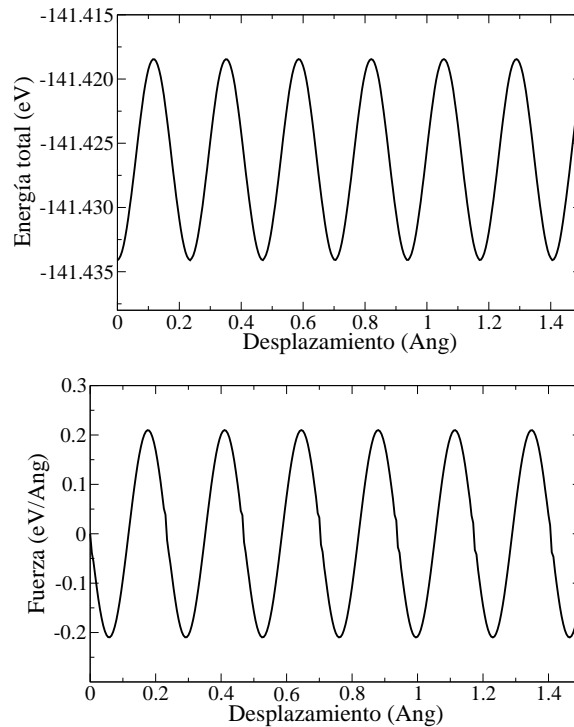


Figura 4.1: Oscilación de la energía total (arriba) y de la fuerza (abajo) al desplazar un átomo de carbono a lo largo de la celda. La malla está definida por una onda plana de energía máxima de 100 Ry, lo cual equivale a una distancia entre puntos de 0.22 Ang. Nótese que el valor de la oscilación de la fuerza es mayor que la tolerancia normal empleada en las relajaciones: 0.04 eV/Ang

recíproco, por lo que a la hora de calcular su transformada de Fourier se va a cometer algún error [89]. Por lo tanto estamos interesados en encontrar un procedimiento que, partiendo de una distribución estrictamente confinada en una esfera en espacio real, permita obtener una distribución óptimamente localizada en una esfera del espacio recíproco. En el caso de Siesta el error producido al calcular las integrales correspondientes a los elementos de matriz del Hamiltoniano da lugar a una oscilación de la energía en función de las posiciones atómicas (por eso recibe el nombre de “huevera”). Esta oscilación complica en gran medida la relajación de las fuerzas y el cálculo de las frecuencias de los fonones mediante diferencias finitas. Como muestra de ello la figura 4.1 muestra como varía la energía y la fuerza de un átomo de carbono al desplazarlo por la celda. La amplitud de la oscilación de la energía y de las fuerzas es de  $\sim 13$  meV y  $\sim 0.21$  eV/Ang, respectivamente.

En este capítulo nos proponemos encontrar un procedimiento que, dada una distribución

estrictamente confinada en espacio real, permita filtrarla en espacio recíproco modificándola lo menos posible en espacio real. Así los errores debidos a la proyección de las diferentes magnitudes en la malla se verán drásticamente reducidos.

#### 4.1. Filtrado iterativo.

---

Empezamos estudiando el caso específico de tres dimensiones, pero su extensión a dos o una es trivial. Consideremos una distribución ( $F$ ) de la forma:

$$F(\vec{r}) = \begin{cases} F(r)Y_l^m(\hat{r}) & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (4.1)$$

Como no hay confusión posible usamos el mismo símbolo  $F$  tanto  $F(\vec{r})$  como para su parte radial  $F(r)$ , que suponemos real. La parte angular viene determinada por un armónico esférico:  $Y_l^m(\hat{r})$ . La transformada de Fourier correspondiente es:

$$G(\vec{k}) \equiv \frac{i^l}{(2\pi)^{3/2}} \int d\vec{r}^3 e^{-i\vec{k}\vec{r}} F(\vec{r}) = G(k)Y_l^m(\hat{k}) \quad (4.2)$$

Donde hemos introducido el factor  $i^l$  para que  $G(k)$  sea real:

$$G(k) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^{r_c} dr r^2 j_l(kr) F(r) \quad (4.3)$$

Donde a su vez  $j_l(x)$  es una función de Bessel esférica.

En general  $G(k)$  será no nula para cualquier valor de  $k$  por lo que si queremos filtrarla para  $k > k_c$  lo más sencillo es multiplicar  $G(k)$  por una función escalón y luego calcular su transformada de Fourier inversa:

$$F(r) \leftarrow \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \int_0^{k_c} dk k^2 j_l(kr) G(k). \quad (4.4)$$

La nueva  $F(r)$  no será estrictamente cero para valores de  $r$  mayores que  $r_c$ , pero se pueden suprimir las componentes responsables e iterar el proceso hasta que sólo queden las componentes más localizadas en espacio real y recíproco.

#### 4.2. Filtrado optimizado: Propiedades del núcleo de filtrado.

---

El estudio de una iteración del procedimiento descrito en la sección anterior permite obtener un método mucho más elegante. Para llevar a cabo el análisis de la descomposición de  $F(r)$  en sus componentes más confinadas es más cómodo usar coordenadas reducidas y por tanto definimos:  $x \equiv r/r_c$ ,  $y \equiv k/k_c$ ,  $f(x) \equiv xF(xr_c)$ ,  $g(y) \equiv yG(yk_c)$ ,  $\kappa \equiv k_cr_c$ , y

$$K(x, y) \equiv \sqrt{2\kappa/\pi} \kappa xy j_l(\kappa xy) \quad (4.5)$$

Entonces si sustituimos en las ecuaciones 4.3 y 4.4, una iteración de filtrado viene dada por:

$$f(x) \leftarrow \int_0^1 dx' K^2(x, x') f(x') \quad (4.6)$$

Donde el operador de filtrado  $K^2(x, x')$  es:

$$K^2(x, x') \equiv \int_0^1 dy K(x, y) K(y, x'). \quad (4.7)$$

Si  $f(x)$  fuese ya una función perfectamente confinada (tanto en espacio real como recíproco) no se vería afectada por el filtrado del operador 4.7 y por tanto  $f(x)$  sería un autoestado con autovalor 1. En la práctica el principio de incertidumbre impide que el confinamiento sea perfecto tanto en espacio real como en espacio recíproco, por lo que la función filtrada  $f(x)$  ya no estará perfectamente confinada en espacio real y por tanto será no nula cuando  $x > 1$ . Esto implica que la norma de  $f(x)$  para  $x \leq 1$  será menor que 1. De hecho, si  $\phi(x)$  es un autoestado de  $K^2(x, x')$  con norma 1 para  $x \leq 1$  el cuadrado de su autovalor  $\lambda^2$  es la norma después de filtrar. Para demostrarlo basta con estudiar una iteración del proceso:

$$\phi(x) \leftarrow \int_0^1 dx' K^2(x, x') \phi(x') = \lambda^2 \phi(x) \quad (4.8)$$

Queda claro que el efecto del filtrado es simplemente una multiplicación por  $\lambda^2$ . El autovalor indica cuanta norma se “pierde” fuera del radio de corte después de cada iteración de filtrado. Esto nos permite ir más lejos y tomar las autofunciones  $\phi(x)$  como base en la que expandir

la función original  $f(x)$ . De todas las componentes del desarrollo de  $f(x)$  en la base formada por  $\{\phi_i(x)\}$  sólo estamos interesados en las correspondientes a autofunciones con autovalor próximo a 1, ya que son las más confinadas en espacio real y recíproco. En la práctica, se puede simplificar un poco más el proceso, puesto que las autofunciones  $\phi_i(x)$  con autovalores  $\lambda_i$  de  $K(x, y)$  también lo son de  $K^2(x, y)$  con autovalores  $\lambda_i^2$ . Por lo tanto podemos trabajar con la expresión simplificada:

$$\int_0^1 dy K(x, y) \phi_i(y) = \lambda_i \phi_i(x) \quad (4.9)$$

### 4.2.1. Detalles de la implementación.

Para resolver el problema descrito por la ecuación 4.9 es conveniente desarrollar  $K(x, y)$  y  $\phi_i(x)$  en una base de funciones del intervalo  $[0, 1]$ . La base más simple es la de las potencias de  $x$ . Así que a partir del desarrollo en serie de Taylor de la función de Bessel  $j_l(x)$  en  $x = 0$  encontramos  $K(x, y) \simeq \sum_{n=0}^N K_n x^{2n+l+1} y^{2n+l+1}$ , donde

$$K_n = \sqrt{\frac{2k}{\pi}} \frac{(-1)^n k^{2n+l+1}}{(2n)!!(2n+2l+1)!!} \quad (4.10)$$

Entonces haciendo  $\phi_i(x) = \sum_{n=0}^N \phi_{in} x^{2n+l+1}$ , la ecuación 4.9 se convierte en:

$$\sum_{m=0}^N \frac{K_n}{2n+2m+2l+3} \phi_{im} = \lambda_i \phi_{in} \quad (4.11)$$

En la práctica hemos encontrado que es más estable (desde un punto de vista numérico) y eficiente (requiere menos términos  $N$ ) desarrollar  $K(x, x')$  en términos de polinomios de Legendre ortonormales  $P_n(x)$  en el intervalo  $0 \leq x \leq 1$ . Si sólo usamos los polinomios pares y tenemos en cuenta la paridad  $l_p = \text{mod}(l, 2)$  de  $j_l(x)$ :

$$K(x, y) \simeq \sum_{n,m=1}^N K_{nm} P_{2n-l_p-1}(x) P_{2m-l_p-1}(y). \quad (4.12)$$

Los coeficientes  $K_{nm}$  pueden ser calculados mediante un conjunto de puntos  $x_\alpha$  con pesos  $w_\alpha$  propios de una integración del tipo Gauss-Legendre [89]:

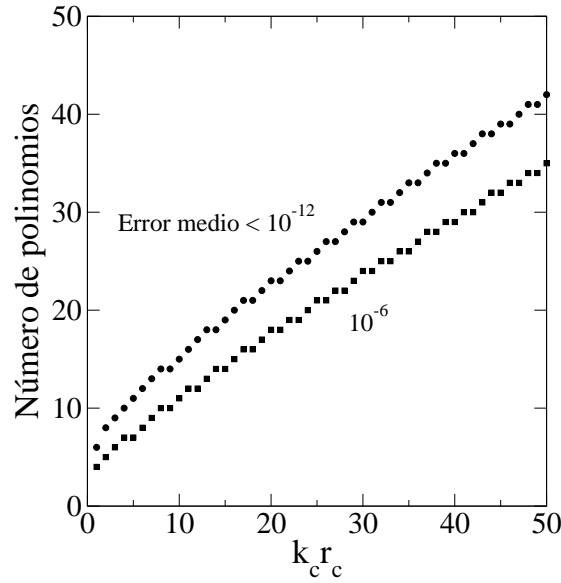


Figura 4.2: Número de polinomios requerido para obtener un error cuadrático medio en la expansión de  $xj_0(x)$  en el intervalo  $0 < x < k_c r_c$ .  $j_0(x)$  es una función de onda esférica con  $l = 0$ .

$$\begin{aligned}
 K_{nm} &= \int_0^1 \int_0^1 dx dy K(x, y) P_{2n-l_p-1}(x) P_{2m-l_p-1}(y) \\
 &= \sum_{\alpha, \beta=1}^{N-l_p} w_\alpha w_\beta K(x_\alpha, y_\beta) P_{2n-l_p-1}(x_\alpha) P_{2m-l_p-1}(y_\beta)
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

El número de polinomios  $N$  viene determinado por la expansión  $xj_l(x) \approx \sum_{n=1}^N j_{ln} P_{2n-l_p-1}(x)$  en el intervalo  $0 \leq x \leq \kappa$ . La figura 4.2 muestra el número de polinomios  $N$  (en función de  $\kappa$ ) requeridos para obtener un error dado para  $l = 0$ . La dependencia del error con el momento angular  $l$  es muy pequeña, y por regla general usamos  $N = \text{int}(10 + 0,65\kappa)$ .

La figura 4.3 muestra las primeras autofunciones  $\phi_i(x)$  del operador de filtrado  $K^2(x, y)$  para un valor típico de  $\kappa$  y la figura 4.4 todos los autovalores hasta  $N$ . Se puede apreciar que hay una transición muy rápida entre los autovalores parecidos a 1 y los parecidos a 0, por lo que es sencillo seleccionar las  $M$  autofunciones cuyos autovalores son mayores que un cierto valor ( $\lambda_{min}$ ).

La expansión de la función filtrada es:

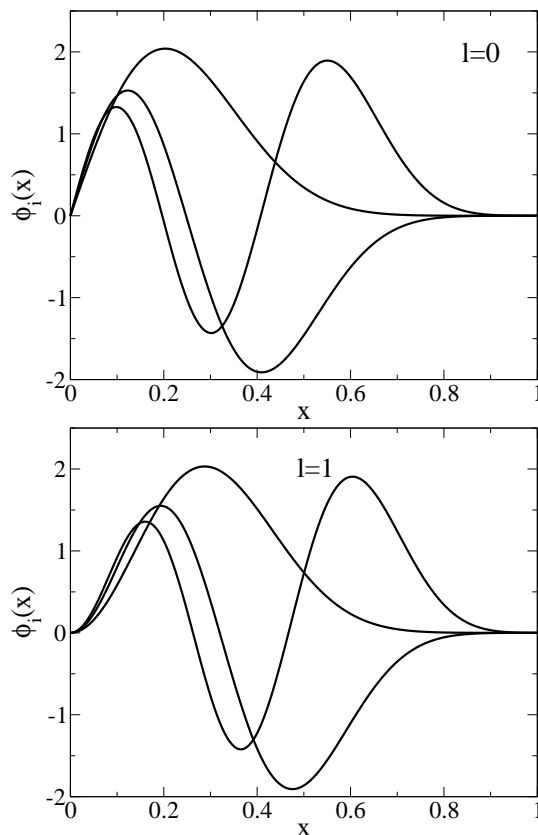


Figura 4.3: Primeras autofunciones (con los mayores autovalores) del operador de filtrado  $K^2(x, x')$  para  $\kappa \equiv k_c r_c = 25$ . Dividiendo por  $r$  se obtiene la parte radial de las distribuciones con momento angular  $l$  que están más localizadas en espacio real en una esfera de radio  $r_c$  y simultáneamente en espacio recíproco en una esfera de radio  $k_c$ .

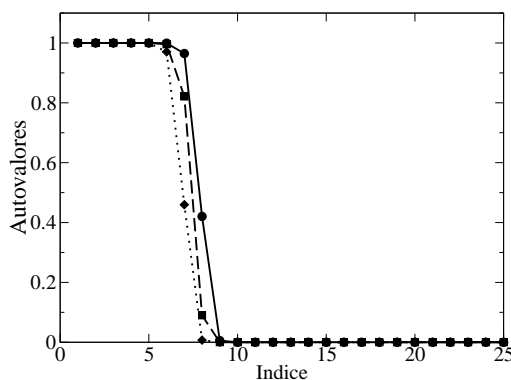


Figura 4.4: Autovalores del operador de filtrado  $K^2(x, x')$  para  $\kappa \equiv k_c r_c = 25$  y  $l = 0$  (círculos y líneas continuas),  $l = 1$  (cuadrados y líneas rayadas),  $l = 2$  (diamantes y líneas punteadas). El cambio de casi 1 a 0 es muy abrupto en todos los casos.

$$f(x) \leftarrow \sum_{i=1}^M f_i \phi_i(x) \quad (4.14)$$

$$f_i = \sum_{\alpha=1}^{N-l_p} w_{\alpha} \phi_i(x_{\alpha}) f(x_{\alpha}). \quad (4.15)$$

Como ejemplo, la figura 4.5 muestra el efecto de filtrar un orbital  $2p$  del oxígeno tanto en espacio real como recíproco. El confinamiento en espacio real sigue siendo estricto y en el recíproco es netamente mejor que el original. Eso sí, como el confinamiento es bastante agresivo, el cambio de la forma en espacio real es significativo.

El valor de  $\kappa$  viene determinado por el radio de corte en espacio real y las características de la malla que se quiera (o pueda<sup>2</sup>) emplear, por lo que el único parámetro que hay que fijar es el valor mínimo del autovalor ( $\lambda_{min}$ ) que determina el número ( $M$ ) usado para truncar la expansión de la función en términos del conjunto de autofunciones  $\{\phi_i\}$  (ecuación 4.14). Cuanto mayor es el valor de  $\lambda_{min}$  mejor va a ser el confinamiento de la función en espacio recíproco (la distribución Fourier transformada  $G(k)$  tiene mayor cantidad de norma confinada en el intervalo  $[0, k_c]$ ). Pero cuanto mayor sea  $\lambda_{min}$ , menor será  $M$ , y mayor va a ser el cambio en espacio real. Para estudiar el efecto de  $\lambda_{min}$  se pueden filtrar los orbitales del hierro mostrados en el apéndice 2 (figuras C.8 y C.7). La variación del primer  $\zeta$  del orbital 4s con respecto a  $\lambda_{min}$  para una malla de 50Ry ( $k_c = 7,07 \text{ Bohr}^{-1}$ ) se encuentra en la figura 4.6. Como el número de autofunciones es bastante elevado (13 para  $\lambda_{min} = 0.9$ , 12 para  $\lambda_{min} = 0.99$ , 11 para  $\lambda_{min} = 0.999$  y 10 para  $\lambda_{min} = 0.9999$ ) las modificaciones en espacio real son muy pequeñas, pero en el espacio recíproco el confinamiento cada vez es mejor.

A la hora de emplear el procedimiento de filtrado en Siesta hay que tener en cuenta todas las magnitudes que se proyectan en la malla: el potencial de átomo neutro ( $V_{na}(r)$ ), las correcciones no lineales a la densidad de carga de los electrones internos ( $\rho_{NLCC}(r)$ ) y, por supuesto, los orbitales. Los dos primeros deben ser filtrados usando como referencia  $k_c$  pero en el caso de los orbitales hay que filtrar todavía más puesto que se proyectan elevados al cuadrado. En principio el valor de filtrado debería ser  $k_c/2$  pero en la práctica la experiencia de los códigos de ondas planas dice que en torno a un valor de  $\sim 0,7 k_c$  suele ser suficiente.

---

<sup>2</sup>En sistemas muy grandes aumentar la distancia entre puntos de la malla puede ayudar a ahorrar significativamente tiempo de cálculo y uso de memoria.



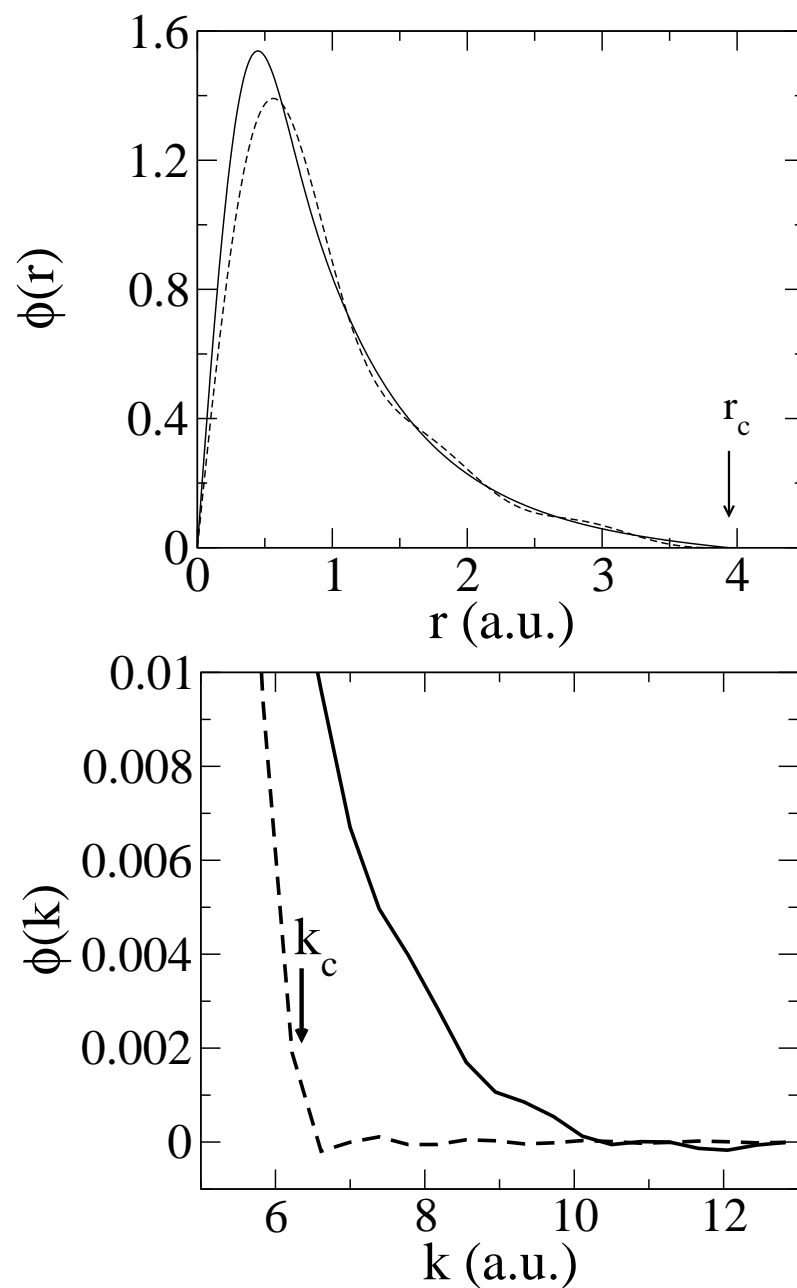


Figura 4.5: Orbital  $2p$  del oxígeno filtrado (línea rayada) y sin filtrar (línea continua) generado con un radio de corte de  $r_c = 3.94$  Bohr. Se ha usado un valor de  $\kappa = 35$  que se corresponde con una energía máxima de onda plana de  $k_c = 6.35 \text{ bohr}^{-1}$  o  $E_c = 40 \text{ Ry}$ . El valor mínimo del autovalor que sirve para truncar el sumatorio es  $\lambda_{min} = 0.99$ . El panel superior muestra la representación en espacio real, mientras que el inferior en recíproco. Las modificaciones en espacio real son importantes, pero se consigue confinar en espacio recíproco.

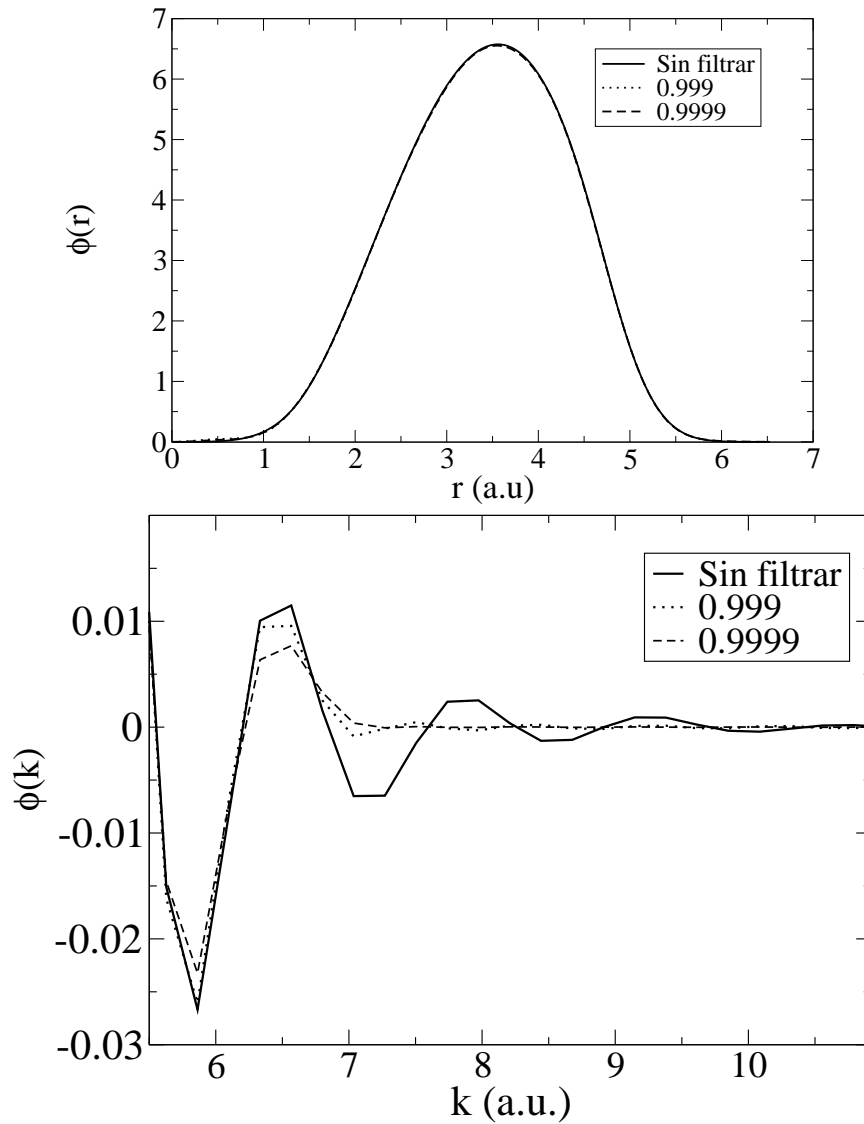


Figura 4.6: Variación de la forma del primer  $\zeta$  del Orbital  $3s$  del hierro con respecto al valor del autovalor mínimo  $\lambda_{min}$ . El panel superior muestra la variación en espacio real, mientras que el inferior en el recíproco. El orbital se filtra para ser proyectado en una malla de 50 Ry ( $k_c=7.07 \text{ Bohr}^{-1}$ ). A medida que se aumenta el valor de  $\lambda_{min}$  mejor confinado está el orbital en espacio recíproco.

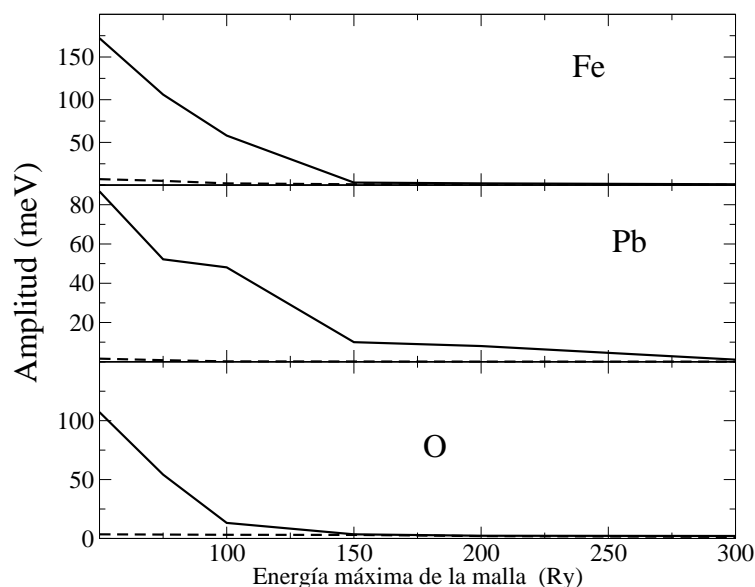


Figura 4.7: Amplitud de la oscilación (producida al desplazar un átomo a lo largo de un eje de la celda) de la energía de un átomo de hierro (panel superior, incluye correcciones no lineales de core ( $\rho_{NLCC}(r)$ ), plomo (panel central, también incluye correcciones no lineales de core) y oxígeno (panel inferior) con respecto a la finura de la malla empleada. El resultado sin filtrar se corresponde con la línea continua, mientras que la línea rayada se obtiene filtrando. Se comprueba que la magnitud de la oscilación se reduce, al menos, un orden de magnitud.

Después de realizar algunas comprobaciones parece que en el caso de Siesta el valor óptimo es de  $\sim 0,6 k_c$ . Este es el valor usado en todos los ejemplos que se muestran a continuación.

### 4.3. Aplicaciones.

#### 4.3.1. Átomos aislados

La amplitud de la oscilación de la energía de un átomo de hierro, plomo y oxígeno, con y sin filtrar, se encuentra en la figura 4.7. A pesar de que algunos átomos (hierro y plomo) tienen correcciones no lineales de carga, y de que el potencial de átomo neutro del oxígeno es muy duro, el filtrado consigue reducir muy significativamente la amplitud de oscilación de la energía.

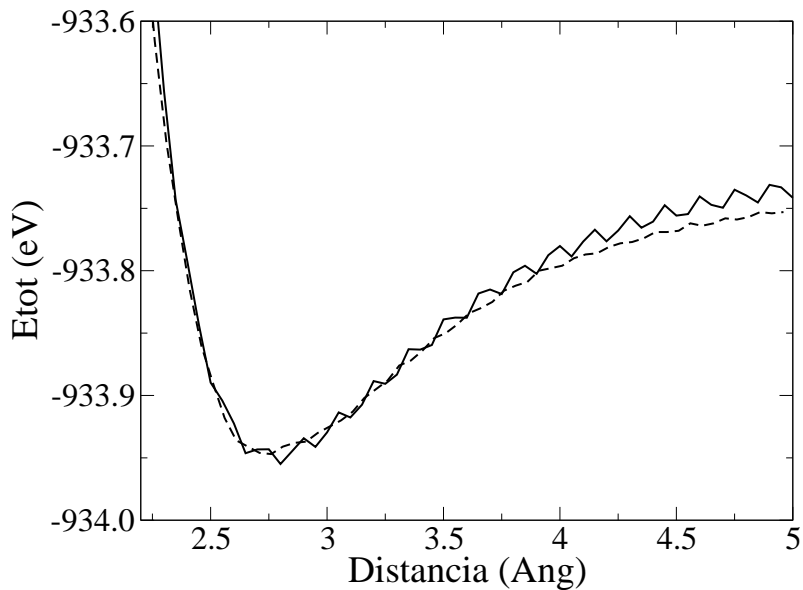


Figura 4.8: Variación de la energía total de dos moléculas (con base DZP) de agua en función de la separación entre los átomos de oxígeno. La finura de la malla viene determinada por  $E_{cut} = 100$  Ry. La línea continua representa la energía sin filtrar mientras que la línea a rayas se ha obtenido filtrando (los orbitales y el potencial de átomo neutro). Se consigue eliminar los mínimos locales producidos por la “huevera”.

### 4.3.2. Efecto en las fuerzas: Frecuencias de vibración de moléculas

Una de las magnitudes más sensibles al efecto de la huevera es la frecuencia de vibración de una molécula. Tradicionalmente el ruido que introduce la huevera suele producir una convergencia muy lenta con respecto al valor de  $k_c$ . Como ejemplo la figura 4.8 muestra la variación de la energía total de dos moléculas de agua (rotadas  $90^\circ$ ) a medida que se separan. Viendo el ruido que presenta la figura sin filtrar no sorprende que las frecuencias de vibración sean difíciles de converger. La figura 4.9 expone la convergencia de las frecuencias de vibración de una molécula de agua con y sin filtrar con respecto a la finura de la malla empleada. Las frecuencias han sido obtenidas a partir de la diagonalización de la matriz dinámica, que a su vez se ha calculado mediante diferencias finitas. Queda claro que el resultado obtenido filtrando converge mucho más deprisa.

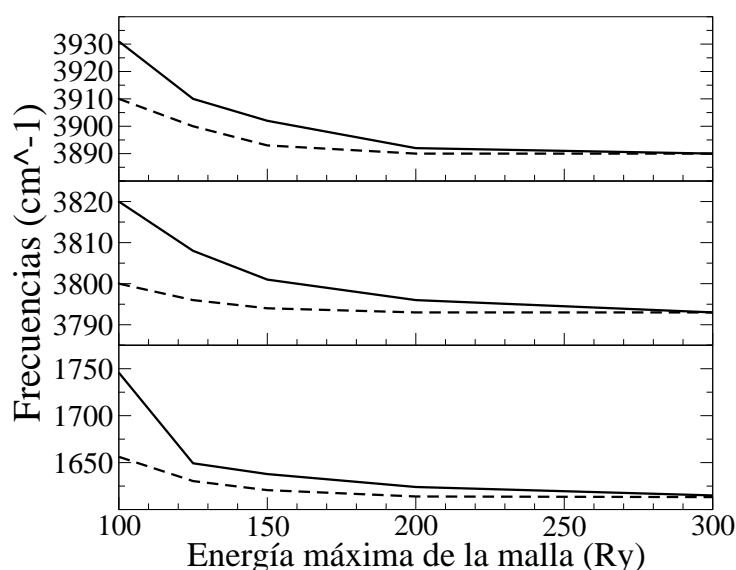


Figura 4.9: Convergencia de las frecuencias de vibración de una molécula de agua con respecto a la energía máxima de la malla empleada. La línea continua se corresponde con los resultados no filtrados, mientras que los de la rayada si que están filtrados. El resultado obtenido filtrando converge mucho más deprisa. La base de la molécula de agua se ha obtenido de la referencia [29].

### 4.3.3. Efecto en las fuerzas: relajaciones

Por último queda comprobar el efecto del filtrado en las fuerzas. La amplitud pico a pico de la oscilación de la fuerza, con y sin filtro, que experimenta un único átomo al ser desplazado a lo largo de uno de los ejes principales de una celda cuadrada (muy grande, con 40 Ang de lado) se encuentra en la tabla 4.1. La reducción del efecto de la huevera es enorme, por lo que es de esperar que en las relajaciones también sea importante.

Para comprobar que el filtrado mejora la calidad de las fuerzas nada mejor que estudiar el número de pasos necesarios para relajar un sistema. Como referencia escogemos un agregado con 13 átomos de plomo. La base es mínima (SZ) y obtenida con potencial confinante suave, por lo que podemos descartar completamente el ruido en las fuerzas producido porque los orbitales mueran abruptamente. Se incluyen correcciones no lineales a la densidad de carga de los electrones internos. Para minimizar las fuerzas se ha empleado el algoritmo que usa gradientes conjugados [89]. Con el fin de que la comparación sea lo más homogénea posible se toma como configuración de referencia (relajada) la obtenida con una malla de 500 Ry y filtrando, al imponer una fuerza máxima de como mucho 0.01 eV/Ang. Las

	Sin filtrar (eV/Ang)	Filtrando (eV/Ang)
75 Ry	2.2	0.050
150 Ry	0.6	0.022
250 Ry	0.5	0.014
500 Ry	0.01	0.0016

Tabla 4.1: Amplitud pico-pico de la oscilación de la fuerza que experimenta un átomo de plomo al ser desplazado a lo largo de uno de los ejes principales de una celda cuadrada de 40 Ang de lado. Gracias al filtrado se consigue reducir el error hasta en dos ordenes de magnitud.

	75 Ry		150 Ry		250 Ry		500 Ry	
$\delta x$ (Ang)	SF	F	SF	F	SF	F	SF	F
0.1	25	34	49	19	43	20	62	25
0.5	42	57	62	47	56	47	66	42
0.8	44	72	43	53	97	53	76	53

Tabla 4.2: Número de pasos necesarios para relajar las fuerzas de un agregado de 13 átomos de plomo. Se incluyen los resultados filtrando (F) y sin filtrar (SF). El desplazamiento máximo inicial ( $\delta x$ ) indica el máximo desplazamiento (por átomo y realizado de forma aleatoria) de las posiciones de los átomos con respecto a la configuración relajada filtrando y con una malla de 500 Ry. La tolerancia en las fuerzas es de 0.01 eV/Ang. Se reduce significativamente el número de pasos de relajación.

tres configuraciones a relajar se obtienen desplazando aleatoriamente las posiciones de los átomos de la configuración de referencia. En cada caso el desplazamiento máximo (por átomo) es de 0.1, 0.5 y 0.8 Ang. Estas tres configuraciones son relajadas, filtrando y sin filtrar, empleando 4 valores diferentes de la energía máxima de la malla. La tabla 4.2 recoge los resultados. El caso correspondiente a  $E_c = 75$  Ry es el más sorprendente, puesto que es peor filtrar que no filtrar. Lo que está sucediendo es que la huevera crea mínimos locales que “ayudan” al algoritmo de relajación. Pero las posiciones finales tienen bastante error con respecto a las del resto de los casos. Para estos últimos la reducción en el número de pasos es bastante grande.

A la vista de todos los resultados se puede concluir que se ha desarrollado satisfactoriamente un método para filtrar en espacio recíproco una función estrictamente confinada en espacio real. Las aplicaciones dentro de la metodología Siesta son importantes puesto que permite obtener mejores resultados con mucho menor esfuerzo computacional.

## **Parte II**

### **Dinámicas moleculares**





---

# 5

## Dinámicas moleculares aceleradas.

---

Las dinámicas moleculares son la herramienta fundamental para entender las propiedades dinámicas de un sistema. Tradicionalmente se usan potenciales clásicos o semiempíricos porque son los únicos que permiten explorar durante tiempos largos sistemas con tamaños grandes. Aunque se ha intentado desarrollar potenciales interatómicos para muchos sistemas [117] no está claro que sean del todo fiables en situaciones en las que se están rompiendo y formando enlaces. En estos casos es preferible usar dinámicas moleculares *ab initio* [18, 85]. El mayor inconveniente es que el esfuerzo computacional que requieren es enorme. Por ello estamos interesados en mejorar la eficacia de las dinámicas *ab initio* de modo que se puedan simular sistemas grandes durante largos tiempos de simulación. En el caso de los campos clásicos existen diferentes métodos para extender el tiempo de simulación. Uno de ellos [111] utiliza diferentes escalas de tiempo para integrar las ecuaciones de movimiento correspondientes a los grados de libertad rápidos y lentos. Esta idea se puede usar para calcular separadamente las componentes duras de las fuerzas (las de corto alcance) de las blandas (las de largo alcance). Por último, De Vita y Car han propuesto [26] adaptar periódicamente las componentes de un campo clásico a unos resultados obtenidos con un campo *ab initio*.

Las dinámicas en las que estamos interesados se basan en la integración de un campo de fuerzas *ab initio* [85] para resolver las ecuaciones de movimiento clásicas para los núcleos:

$$\vec{F}_I = m_I \frac{d^2 \vec{r}_I}{dt^2} \quad (5.1)$$

Existen varias técnicas para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento pero si se tienen en cuenta todas las premisas anteriores el algoritmo de verlet [116, 5] es idóneo y por eso es el más utilizado.

### 5.1. Algoritmo de Verlet en su forma “velocidad”

---

Existen diferentes formas del algoritmo de Verlet, pero en la práctica la más extendida es en su forma ”velocidad”. Su expresión matemática es la siguiente:

$$\begin{aligned} v_I(t + \delta t/2) &= v_I(t) + \frac{1}{2m_I} \delta t f_I(t) \\ r_I(t + \delta t) &= r_I(t) + \delta t v_I(t + \delta t/2) \\ v_I(t + \delta t) &= v_I(t + \delta t/2) + \frac{1}{2} \delta t f_I(t + \delta t) \end{aligned}$$

Las propiedades del algoritmo se pueden resumir en:

1. Es reversible en el tiempo.
2. Es simpléctico (el volumen en el espacio de fases se conserva y por tanto no se favorece ningún tipo de trayectoria).
3. Sólo se almacenan posiciones, velocidades y fuerzas.
4. Sólo requiere una evaluación de las fuerzas por paso de integración.
5. Es sencillo de programar.

A priori queremos poder extender el tiempo de simulación para sistemas con muchos átomos. Para ello hemos desarrollado un mecanismo que permite acelerar el proceso de la integración de las ecuaciones de movimiento. La gran ventaja de este método es que permite aumentar el tiempo de simulación de forma significativa.

### 5.2. Dinámicas aceleradas

---

La idea del nuevo método es usar un campo de fuerzas rápido de evaluar y corregir sus fuerzas periódicamente con las de un campo *ab initio*. En un principio puede parecer que como campo rápido conviene usar potenciales clásicos, pero esto tiene el inconveniente de que hay que desarrollar un campo clásico para cada nuevo tipo de sistema. En la práctica, para obtener las fuerzas DFT hay que converger varios parámetros (la base tiene que ser grande, el muestreo de la zona de Brillouin tiene que ser lo más fino posible, etc) pero se pueden obtener resultados razonables sin imponer una convergencia estricta. La gran ventaja es que el tiempo de cálculo necesario para evaluar las fuerzas se reduce drásticamente (en torno a varios cientos de veces) y los resultados son fiables en situaciones en las que se rompan y formen enlaces. El ahorro computacional es tan grande que se puede aumentar significativamente tanto el tiempo de cálculo como el tamaño del sistema.

El método Siesta es ideal para este tipo de dinámicas, puesto que permite generar los dos campos de fuerzas. El campo convergido ( $\vec{F}_{conv}$ ) se obtiene a partir de los siguientes parámetros:

1. Base DZP optimizada a 0.2 GPa.
2. Muestreo fino de la zona de Brillouin.
3. Funcional GGA.
4. Mallas de integración en espacio real finas.
5. Convergencia fina de la matriz densidad.

El campo rápido ( $\vec{F}_{rapid}$ ) a partir de estos otros:

1. Base mínima SZ.
2. Sin muestreo de la zona de Brillouin. Se usa el punto  $\Gamma$ .
3. Funcional LDA.
4. Mallas de integración relativamente gruesas.

5. Sin autoconsistencia. Empleo del funcional de Harris.

La corrección de las fuerzas se realiza cada  $n$  pasos, por lo que a un tiempo  $t$  se aplica la fuerza:  $\vec{F}_{rapid}(t) + \Delta\vec{F}(t)$  donde la corrección  $\Delta\vec{F}$  se define como:

$$\Delta\vec{F}(t) = \begin{cases} n(\vec{F}_{conv} - \vec{F}_{rapid}) & \text{si } (t/\Delta t \bmod n) = 0 \\ 0 & \text{otro caso} \end{cases} \quad (5.2)$$

Por lo tanto la fuerza cara, la convergida ( $\vec{F}_{conv}$ ), sólo tiene que ser evaluada cada  $n$  pasos de integración  $\Delta t$ . En los pasos de corrección, las trayectorias generadas a partir de las fuerzas rápidas ( $\vec{F}_{rapid}$ ) son corregidas aplicando una fuerza igual a la rápida más la diferencia entre la rápida y la convergida multiplicada por el número de pasos entre las correcciones.

La figura 5.1 muestra la trayectoria de una partícula que se mueve en una dimensión usando el algoritmo de corrección de las fuerzas. Se supone que la partícula, al comienzo de la simulación, está situada en el origen, no tiene velocidad y se corrige cada 10 pasos de integración. La fuerza convergida es cero, mientras que la rápida es constante y negativa. La corrección en las fuerzas invierte el sentido de la velocidad y hace que en los pasos de corrección tanto la velocidad como la posición sean correctas.

Hemos probado el algoritmo en situaciones mucho más desfavorables. La primera de ellas es silicio líquido (2000 K) a una presión promedio casi nula. La temperatura es tan alta para que los átomos se muevan mucho y frecuentemente se formen y rompan enlaces. Para generar las fuerzas rápidas usamos el funcional de Harris con una base mínima, cuya longitud es de 3.5 y 4.0 Bohr para los orbitales  $s$  y  $p$  (respectivamente). La malla en espacio real es de 40 Ry y sólo se emplea el punto  $\Gamma$  para el muestreo de la zona de Brillouin. Para las fuerzas convergidas se emplea la autoconsistencia completa de la matriz densidad (tolerancia de  $10^{-5}$ ), el funcional LDA y una base DZP con radios de 5.4, 6.6 y 3.8 para los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  respectivamente. La malla es de 80 Ry y sólo se emplea el punto  $\Gamma$ . Las fuerzas se corrigen de acuerdo con la ecuación 5.2 cada 10 fs. La simulación total dura 1 ps. Para entender por qué se puede corregir cada cierto tiempo hemos realizado una dinámica completa con el campo convergido y en cada una de las posiciones de esa simulación hemos calculado las fuerzas con el campo rápido. Para poder comparar las fuerzas hemos tomado la desviación cuadrática media de cada fuerza y la hemos representado en función del tiempo. El resultado

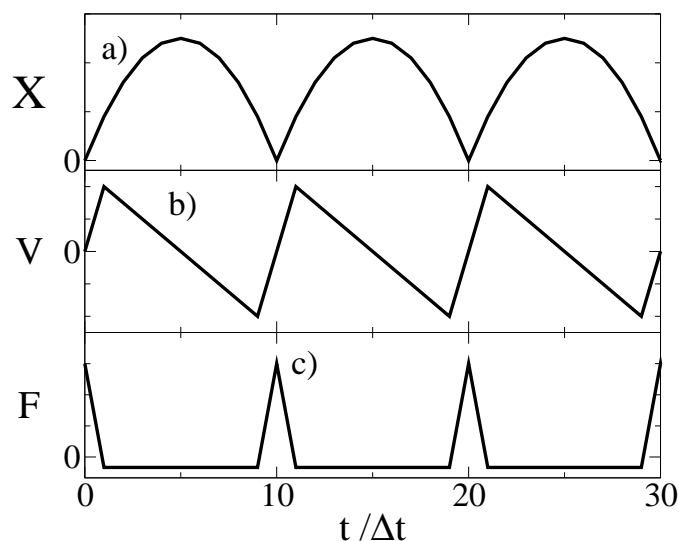


Figura 5.1: Posiciones a), velocidades b) y fuerzas c), en unidades arbitrarias, de una partícula moviéndose en una dimensión bajo un campo de fuerzas corregido. Inicialmente la partícula está en el origen y se supone que tanto la velocidad inicial como la fuerza convergida son cero. A su vez la fuerza rápida es constante y negativa. La corrección se realiza cada 10 pasos. Nótese que en los pasos de corrección tanto la velocidad como la posición son correctas.

se encuentra en la figura 5.2. Se puede ver que la diferencia entre la fuerza convergida y la rápida es pequeña, constante y sobre todo suave, por lo tanto la trayectoria rápida se puede corregir cada varios pasos sin introducir un error importante.

Es interesante estudiar la conservación de la energía, ya que si la energía no se conserva bien el algoritmo va a fallar. La figura 5.3 muestra la conservación de la energía (por átomo) del silicio líquido. Se comprueba que la conservación corrigiendo cada 10 pasos es comparable a la de la trayectoria convergida.

En general las trayectorias, aunque sean parecidas, divergen. Pero aún así es interesante ver cómo de rápido lo hacen. El resultado se encuentra en la figura 5.4. Se puede apreciar que incluso en el caso de que se corrijan cada 10 pasos la divergencia es mucho menor que en el caso de que no se corrija nunca.

En la zona próxima al origen el error en las posiciones, tal y como demuestran las figuras 5.5 y 5.6, tiene un comportamiento muy parecido al del modelo representado en la figura 5.1.

Las propiedades estructurales y dinámicas también son importantes. Las figuras 5.7 y 5.8 recogen la función de distribución de pares y de ángulos del silicio líquido descrito

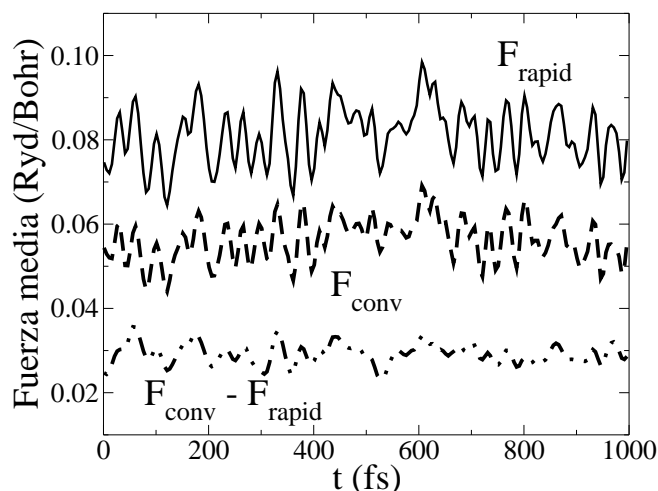


Figura 5.2: Descomposición, con respecto al tiempo, de la desviación cuadrática media de las fuerzas totales convergidas  $\vec{F}_{conv}$  en las componentes debidas a la fuerza rápida  $\vec{F}_{rapid}$  y a la diferencia  $\vec{F}_{conv} - \vec{F}_{rapid}$ . El sistema está compuesto por 64 átomos de silicio a 2000K. La diferencia entre el campo  $\vec{F}_{conv}$  y el  $\vec{F}_{rapid}$  es pequeña y cambia suavemente.

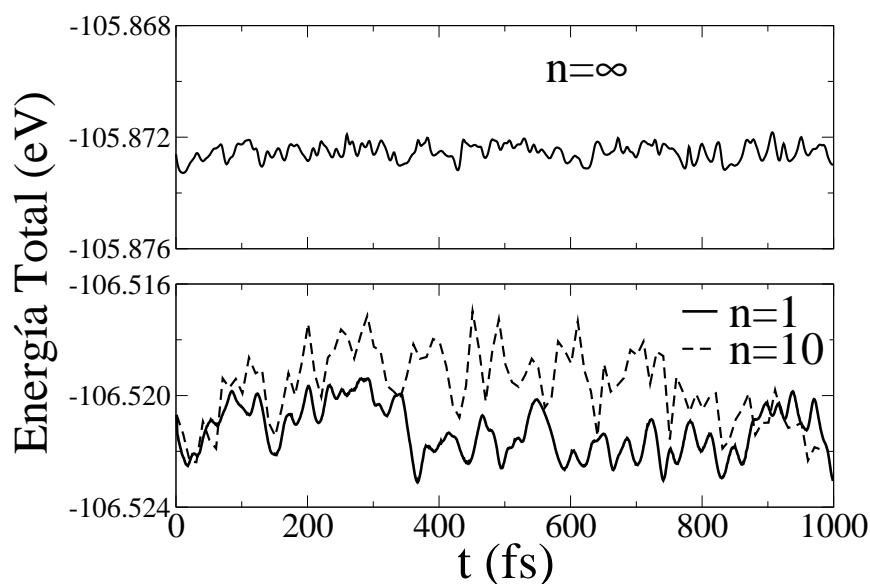


Figura 5.3: Conservación de la energía total (Suma de la Kohn-Sham, cinética y repulsión de los núcleos) por átomo para el silicio líquido. En la trayectoria corregida ( $n=10$ ) y en la convergida ( $n=1$ ) la energía se calcula en los pasos de corrección, mientras que en la rápida ( $n=\infty$ ) se calcula siempre (usando el funcional de Harris para la contribución electrónica). Las desviaciones estándar son 0.9, 1.3 y 0.3 meV/átomo para las trayectorias con  $n=1$ , 10 e  $\infty$  respectivamente. La conservación de la energía con las fuerzas corregidas es tan buena como la del campo convergido.

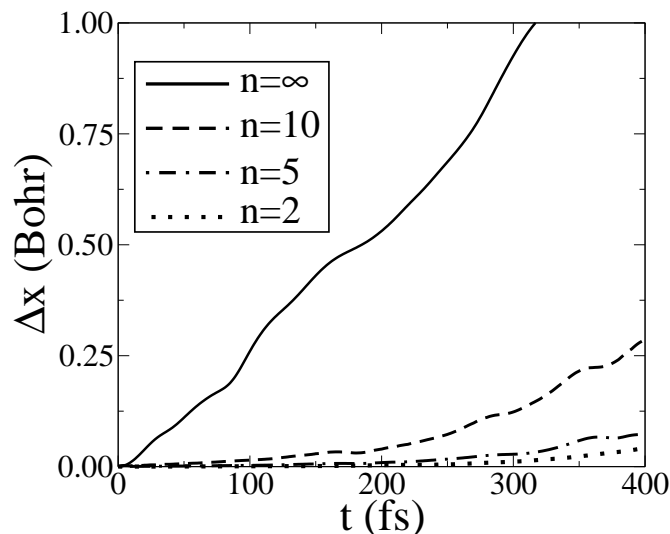


Figura 5.4: Divergencia (desviación cuadrática media) de las trayectorias del silicio líquido con respecto a la obtenida empleando únicamente el campo de fuerzas convergido. La línea continua representa la trayectoria obtenida con el campo rápido mientras que las etiquetadas con  $n=10$ , 5 y 2 representan los resultados correspondientes a corregir cada  $n$  pasos. La divergencia de la trayectoria corregida es menor que la no corregida.

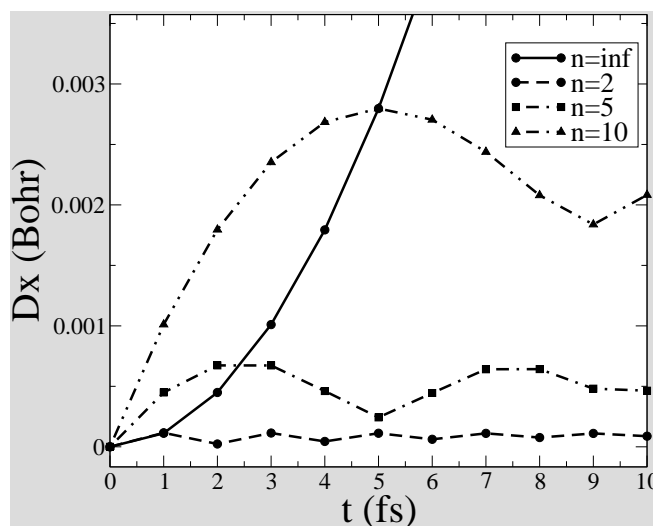


Figura 5.5: Error (desviación cuadrática media) en las posiciones en los primeros pasos de la dinámica del silicio líquido. Como referencia se toma la trayectoria obtenida con el campo convergido. Las posiciones iniciales son las mismas en todos los casos. Se aprecia claramente como el algoritmo corrige la trayectoria tal y como cabría esperar a la vista del modelo representado en la figura 5.1. Corrigiendo ( $n=2$ , 5 y 10) se consigue que el error no tenga el carácter exponencial que presenta la trayectoria obtenida sin corregir ( $n=\infty$ ).

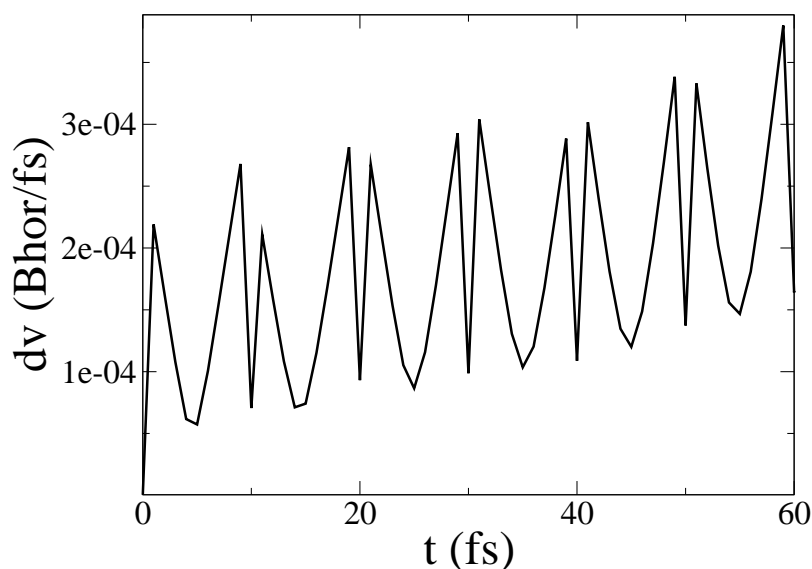


Figura 5.6: Error (desviación cuadrática media) en las velocidades del silicio líquido corrigiendo cada 10 pasos. Se puede apreciar como el comportamiento es muy parecido al del modelo representado en la figura 5.1.

anteriormente. A pesar de que el silicio líquido es metálico, la transferencia de carga es pequeña. Por tanto las propiedades estructurales (función de distribución de pares y ángulos) se pueden describir satisfactoriamente empleando el campo de fuerzas rápido. Hemos calculado (a partir del ajuste de las distancias cuadráticas medias con respecto del tiempo) el coeficiente de difusión del silicio. Los resultados son  $(2.4 \pm 0.1)$ ,  $(2.5 \pm 0.1)$ ,  $(2.6 \pm 0.1)$ ,  $(2.6 \pm 0.1)$  y  $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  cm/s para  $n=1$  (trayectoria convergida), 5, 10, 20,  $\infty$  (trayectoria rápida). Una vez más el valor obtenido con la fuerza corregida, incluso cuando  $n=20$ , es igual (dentro del error estadístico) al obtenido con la trayectoria corregida.

Para comprobar que el método funciona en condiciones mucho más adversas hemos simulado sílice líquida. El sistema contiene 72 átomos, la temperatura es muy alta (5500 K en promedio) y la densidad es muy baja ( $0.42 \text{ gr/cm}^3$ ) y típica de los aerogeles de sílice [91]. En la sílice la transferencia de carga es realmente grande, por lo que el funcional de Harris no permite obtener buenos resultados. Si además tenemos en cuenta que la temperatura es muy elevada cabría esperar que los resultados fuesen todavía peores, pero aún así, las figuras 5.9 y 5.10 muestran como el algoritmo que usa las fuerzas corregidas es capaz de reproducir (incluso corrigiendo cada 10 pasos) las propiedades estructurales (función de distribución de pares y de ángulos) de la simulación convergida.



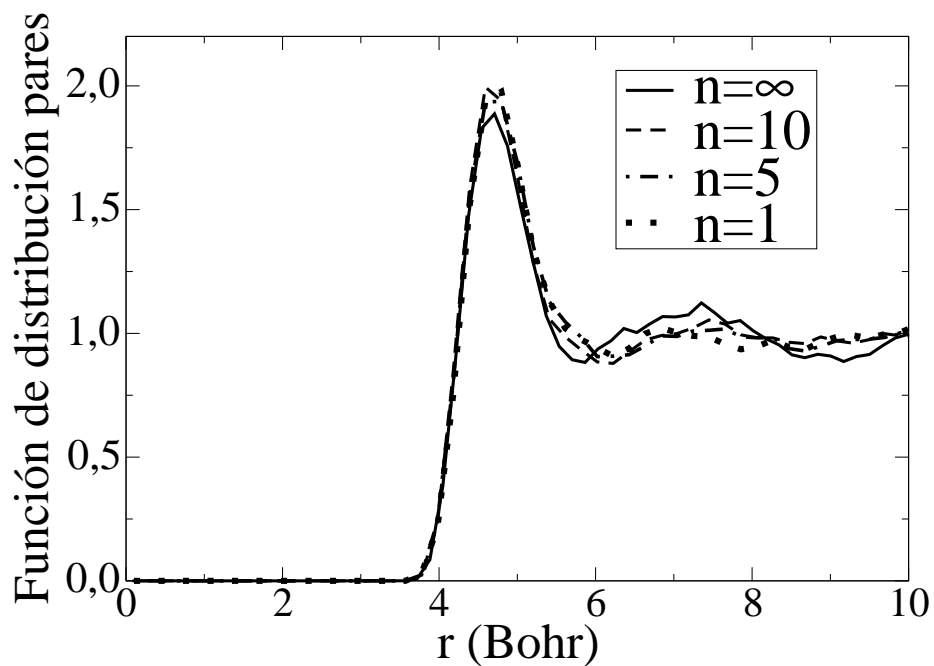


Figura 5.7: Función de distribución de pares del silicio líquido. No hay grandes diferencias entre la función convergida ( $n=1$ ) y la sin corregir ( $n=\infty$ ), pero las corregidas ( $n=5,10$ ) son prácticamente iguales a la convergida.

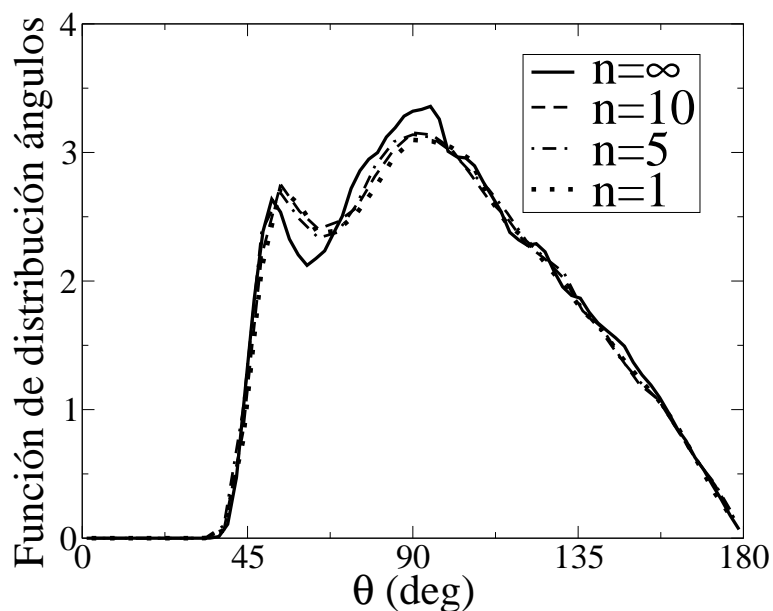


Figura 5.8: Función de distribución de ángulos del silicio líquido. Las corregidas ( $n=5,10$ ) se parecen más a la convergida.

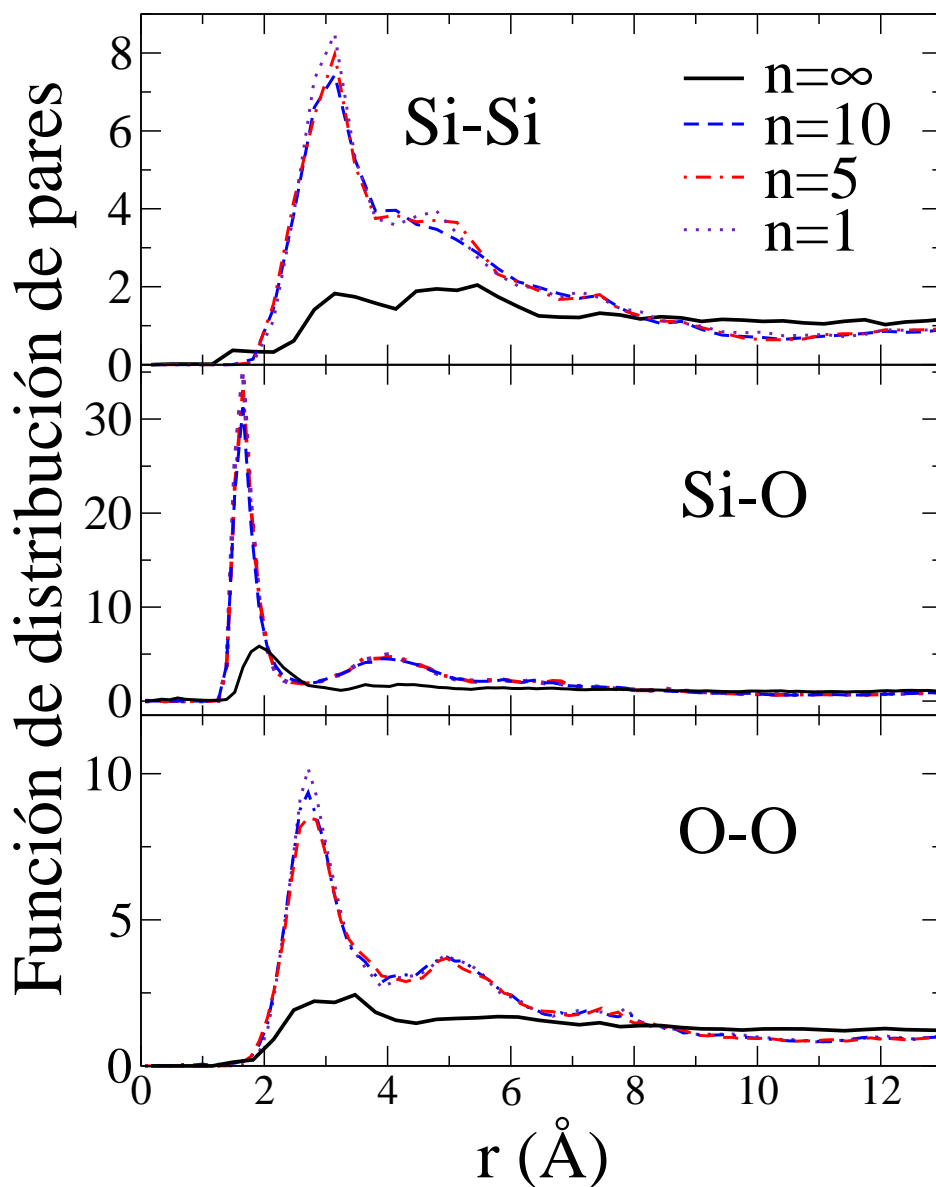


Figura 5.9: Función de distribución de pares de la sílice líquida a 5500 K. La trayectoria convergida ( $n=1$ ) y los pasos de corrección (cada  $n=5$  o 10 pasos) fueron obtenidos con una base DZP, una malla en espacio real de 200 Ry y muestreo en el punto  $\Gamma$ . La trayectoria rápida ( $n=\infty$ , cuando nunca hay corrección) fue obtenida con base mínima, una malla de 150 Ry. Sólo se usó el punto  $\Gamma$ . Las corregidas es prácticamente indistinguible de la convergida.

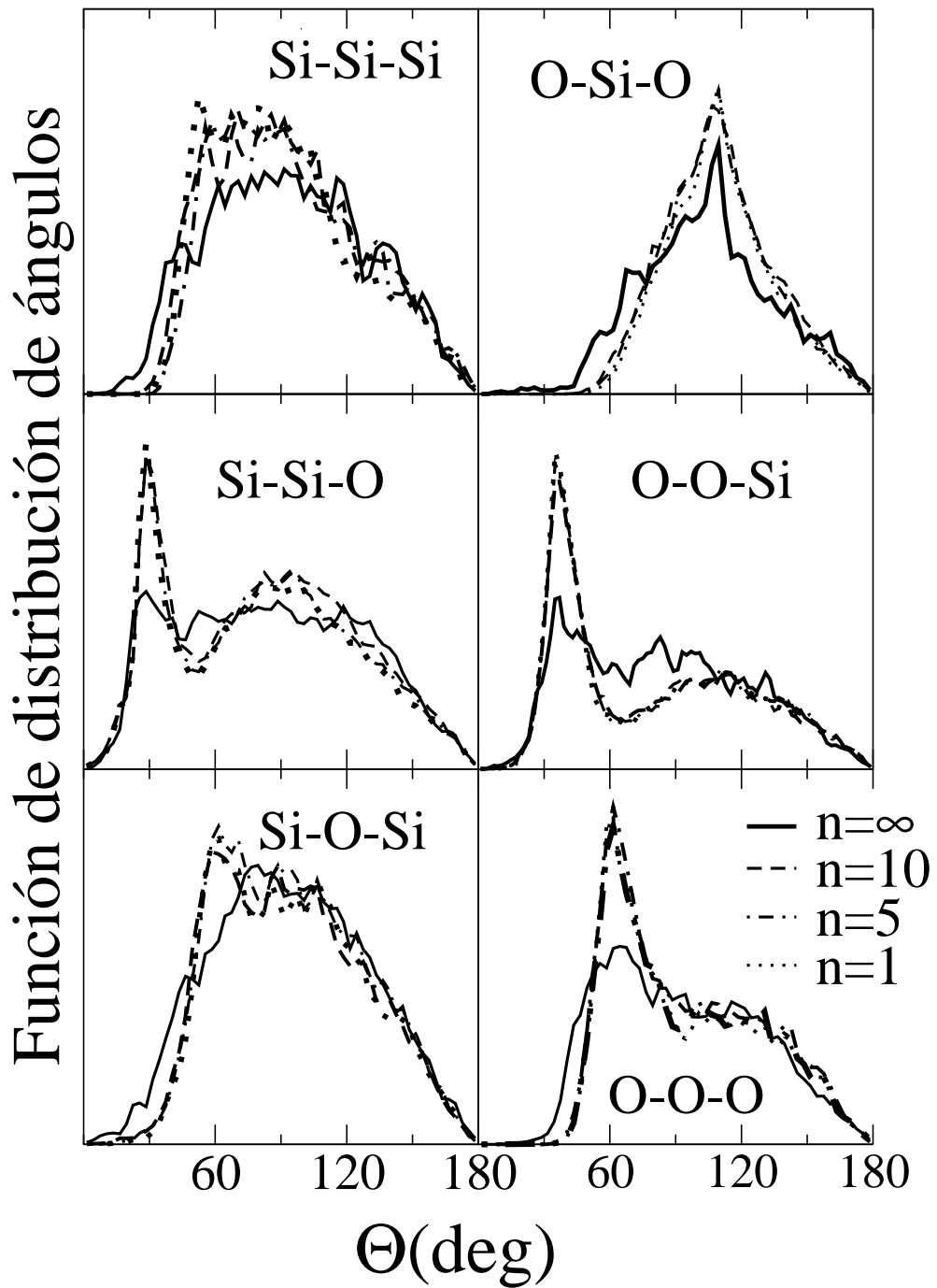


Figura 5.10: Función de distribución de ángulos del sistema compuesto por sílice líquida. Los radios de enlace se tomaron un 10 % más largos que el primer máximo de la función de pares correspondiente (representada en la figura 5.9). Los resultados corregidos son prácticamente indistinguibles de los convergidos.

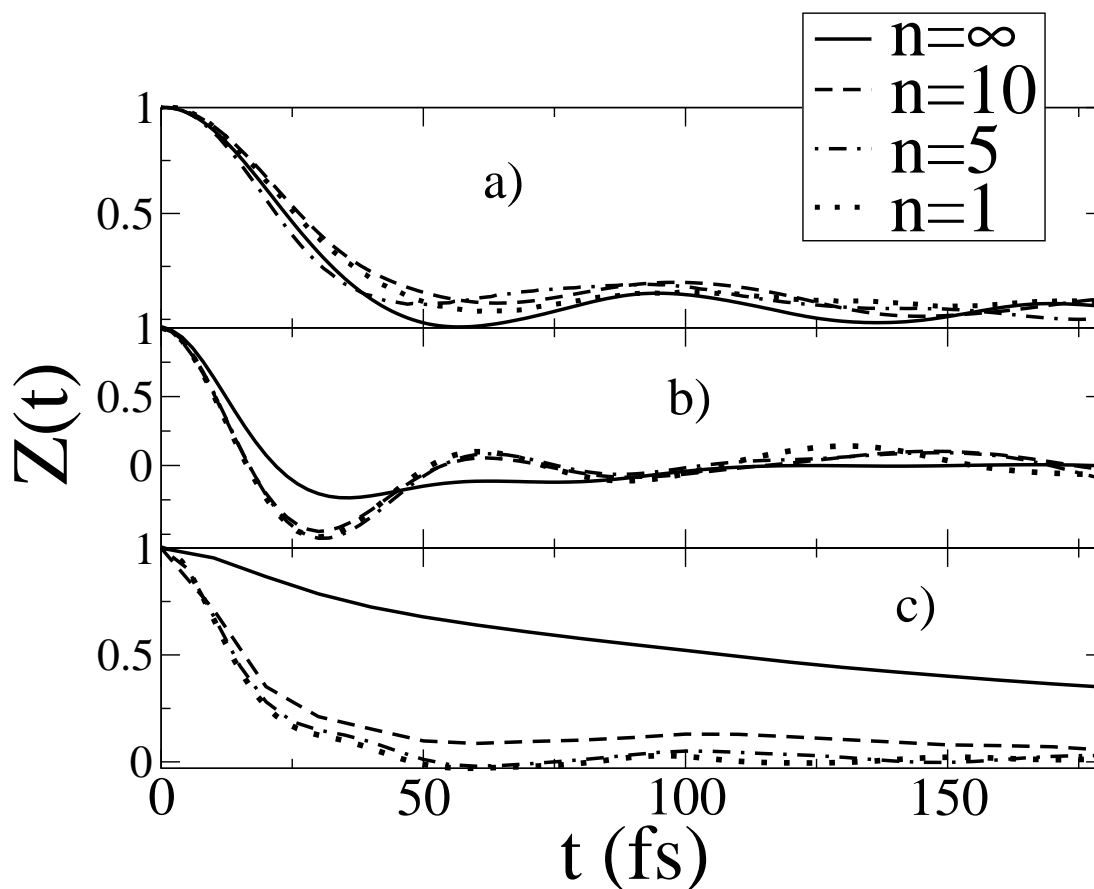


Figura 5.11: Función de correlación de velocidades  $\langle v_I(t)v_I(t+dt)/\langle v_I^2(t) \rangle \rangle$  para el silicio líquido, la sílice líquida y el óxido de magnesio líquido. Sólo en el caso del silicio la trayectoria rápida es capaz de reproducir los resultados convergidos. Eso sí, las trayectorias convergidas son capaces de reproducir siempre los resultados correctos.

A priori las propiedades dinámicas son más sensibles al campo de fuerzas empleado, por lo que hemos calculado la función de correlación de velocidades para el silicio líquido, la sílice líquida y un sistema todavía más iónico: el óxido de magnesio. Este último consta de 54 átomos a 6500 K y una presión de 30 GPa. La función de correlación de las velocidades se encuentra en la figura 5.11.

A la vista de todos los resultados podemos afirmar que hemos desarrollado una nueva metodología para realizar dinámicas moleculares con un bajo coste computacional, que permite reproducir las propiedades estructurales y dinámicas sin cometer un error significativo. El grado de ahorro (cada cuantos pasos se corrige) depende de cada sistema, pero los resultados parecen indicar que el tiempo de cálculo se puede reducir hasta en un

orden de magnitud.

El siguiente capítulo de la tesis contiene una aplicación de esta metodología: el crecimiento de hilos de oro con impurezas.



---

# 6

## Hilos monoatómicos de oro con impurezas.

---

En los últimos años el interés por los nanohilos ha aumentado tanto que es posible afirmar que se ha creado una nueva rama de la ciencia dedicada íntegramente a su estudio y aplicación. El desarrollo de diferentes técnicas experimentales ha permitido que se puedan crecer de forma sistemática y controlada, lo cual ha dado lugar a muchos resultados que explican sus propiedades físicas. En especial, se ha hecho hincapié en las propiedades de transporte electrónico, puesto que son candidatos ideales para nuevos desarrollos en el campo de la nanoelectrónica.

En este capítulo estamos interesados en los hilos monoatómicos de oro. Con esto queremos decir que los hilos están formados por cadenas con el espesor de un único átomo y en sus extremos hay puntas de forma más o menos piramidal. La gran ventaja de los contactos monoatómicos es que la complejidad del sistema se reduce drásticamente puesto que la mayor parte de las propiedades son debidas a los átomos que forman la cadena monoatómica. Si se conoce la naturaleza de estos átomos es más fácil entender las propiedades del hilo. Esto ha permitido investigar múltiples propiedades que se encuentran recogidas en un artículo [4].

A día de hoy, desde un punto de vista experimental, es sumamente difícil observar las posiciones de los átomos y distinguir su naturaleza química al mismo tiempo. Para entender

el transporte electrónico ambas propiedades son fundamentales [3, 94] por lo que cualquier dato que se pueda aportar en ese campo es importante. Además existen una serie de experimentos [61, 78, 92, 93, 106] que muestran distancias enormes (hasta 5 Ang.) entre los átomos de oro. La explicación más plausible es que haya impurezas que "peguen" los átomos entre sí. Ahora bien, ¿qué impurezas son? Dado que la mayoría de esos experimentos han sido realizados a temperatura ambiente usando un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM), cabe la posibilidad de que los aceites empleados para sellar la campana hayan contaminado la muestra [70]. Por lo tanto cabría esperar que las impurezas fuesen átomos de carbono, oxígeno, azufre, hidrógeno, etc. Además estos átomos son más ligeros que los de oro, por lo que serían difícilmente detectables usando un microscopio HRTEM [39].

Para intentar aclarar este punto hemos simulado la creación de diferentes nanohilos de oro con y sin impurezas. Hasta la fecha se han realizado una serie de simulaciones [22, 32, 61, 75, 101] que tratan de explicar el comportamiento de un nanohilo cuando hay impurezas presentes. Pero todos estos trabajos adolecen del mismo problema: la posición de la impureza en el hilo se fija a priori. Generalmente se trata un hilo perfecto y la impureza se coloca ad hoc en algún lugar de éste. Por lo tanto no se tienen en cuenta los diferentes procesos dinámicos que se van a producir durante la formación del hilo.

Para que nuestras simulaciones sean lo más homogéneas posibles siempre seguimos el mismo protocolo. Llevamos a cabo una dinámica molecular acelerada (descritas en el capítulo 5). Las correcciones se producen cada 10 fs. Para generar el campo de fuerzas rápido usamos base mínima, una malla de 75 Ry, el funcional de Harris y sin muestreo de la zona de Brillouin. A su vez el campo convergido se obtiene a partir de un resultado autoconsistente obtenido con una base DZP (optimizada para oro volumen según el procedimiento descrito en el capítulo 2) y una malla de 200 Ry. No se realiza muestreo de la zona de Brillouin. Pero cuando el hilo está formado, el tamaño de la celda es tan grande (normalmente ronda los 40 Ang en el eje del hilo y 30 Ang en los perpendiculares, hemos llegado a manejar celdas de 100 Ang) que el error que se comete es pequeño. En ambos casos se usa el funcional LDA [86]. Como la parte repulsiva del potencial obtenido a partir del campo rápido es diferente de la del convergido a aquel se le añade un potencial clásico ajustado (con sólo dos cuerpos) de modo que la repulsión del campo rápido corregido sea igual que la del campo convergido (base DZP, malla fina, autoconsistencia completa, etc). Así se consigue evitar que dos átomos se junten mucho.

El conjunto de átomos (entre 50 y 100) se sitúan en una celda tetragonal "achatada" de modo



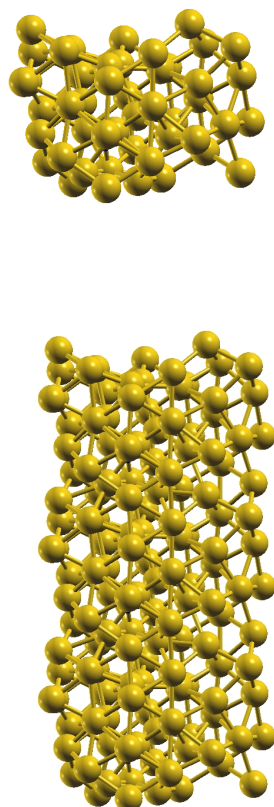


Figura 6.1: Celda inicial (arriba) y con sus imágenes periódicas superior e inferior (abajo).

que sólo hay continuidad de enlaces en una única dirección. Esta celda es calentada hasta 2000 K y termalizada durante unos pocos ps. El sólido amorfo resultante se enfría hasta una temperatura comprendida en el intervalo [50-300] K y se termaliza durante 3-4 ps. La figura 6.1 muestra un ejemplo de celda inicial aislada y con dos imágenes. A continuación se empieza a estirar uno de los ejes principales de la celda (en el que hay continuidad de la columna). El estiramiento oscila entre el 1 % y el 3 % de la longitud de la celda que se estira y el intervalo de tiempo entre estiramientos esta comprendido entre los 100 y 300 fs.

Para que el sistema no se caliente en exceso (al estirar estamos haciendo un trabajo sobre el sistema y por tanto éste se calienta) la temperatura de los átomos se reescala justo después de estirar. El panel superior de la gráfica 6.2 muestra la evolución típica de la temperatura

a lo largo de todo el proceso de formación y ruptura de una cadena cuando se estira rápido, mientras que el inferior cuando se estira poco y despacio. La diferencia entre los dos casos es importante y esto, tal y como se verá a continuación, condiciona ligeramente la forma de las pirámides y el número de átomos en las cadenas.

### 6.1. Hilos sin impurezas.

---

Para comprobar que el procedimiento descrito anteriormente es satisfactorio hemos generado una serie de hilos. Esto nos ha permitido estudiar cuales son los parámetros de estiramiento óptimos. En general estamos interesados en reproducir lo mejor posible los resultados teóricos previos y los experimentales [25, 55, 60, 59, 15, 40, 52, 79, 80, 103, 106, 120, 41, 114, 108, 94, 118, 109], por lo que buscamos un hilo monoatómico con sendas estructuras piramidales en sus extremos. Para conseguir este tipo de estructuras lo mejor es estirar lo más lentamente posible (1 % o 2 % del eje de la celda) cada 200 o 300 fs a una temperatura de 300 K. Si el estiramiento es mayor (3 %) y sucede más deprisa (cada 100 fs) hay que reducir la temperatura (para evitar que el sistema explote) y se obtienen cadenas muy cortas. En estas últimas condiciones, en algunos casos, las pirámides tienden a deshacerse y se obtienen cadenas ligeramente más cortas (compuestas por entre 3 y 5 átomos) unidas por agregados que constan de varios átomos de oro (entre 4 y 8).

La Figura 6.3 muestra dos histogramas con el número de átomos en la zona monoatómica. En ningún caso hay impurezas. El histograma de la izquierda corresponde con estirar mucho (3 %) y rápido (cada 100 fs), el de la derecha con estirar poco (1-2 %) y lento (cada 200 o 300 fs). Todas las cadenas recogidas en este último caso se obtienen a partir de geometrías obtenidas estirando rápidamente y mucho. Eso sí, en ningún caso la cadena inicial tiene más de un átomo. Pero si la cadena inicial contiene un átomo se condiciona que el número final de átomos en la cadena sea impar. Esto es debido a que los átomos se extraen de dos en dos (uno de cada pirámide y siempre alternados, nunca se extraen dos átomos de una misma pirámide consecutivamente). Esto explica el gran pico en cinco átomos presente en el panel de la derecha de la figura 6.3.

La distancia máxima (antes de la ruptura) entre dos átomos de oro es de  $2.90 \pm 0.2$  Å, que coincide con los resultados anteriores mostrados en [97, 106]. Para encontrar la distancia máxima antes de la ruptura representamos la evolución de la distancia entre dos átomos

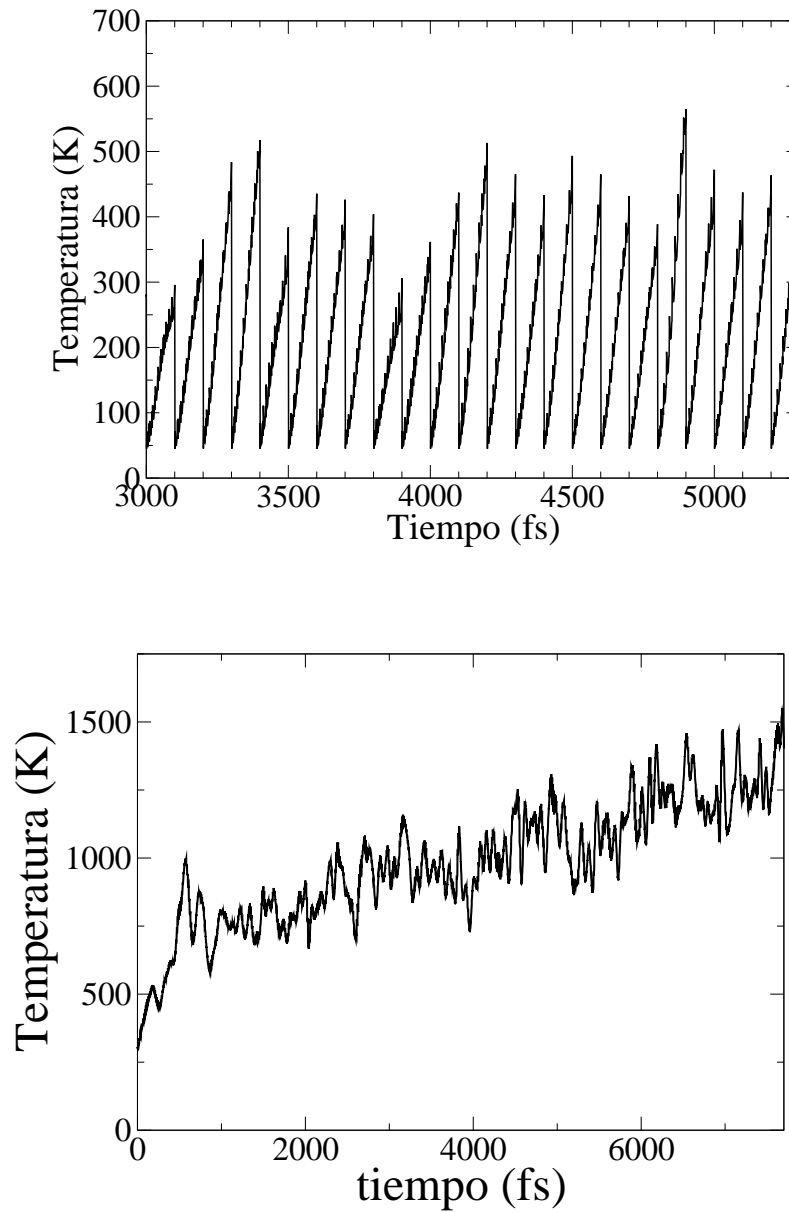


Figura 6.2: Evolución de la temperatura durante la formación de la cadena. El panel superior muestra todo el proceso de formación de una cadena de tres átomos en el que la celda se estira un 3 % cada 100 fs. El inferior también refleja la evolución de la temperatura, pero de una cadena de siete átomos obtenida estirando la celda un 2 % cada 200 pasos de integración. Nótese la gran diferencia entre ambos regímenes.

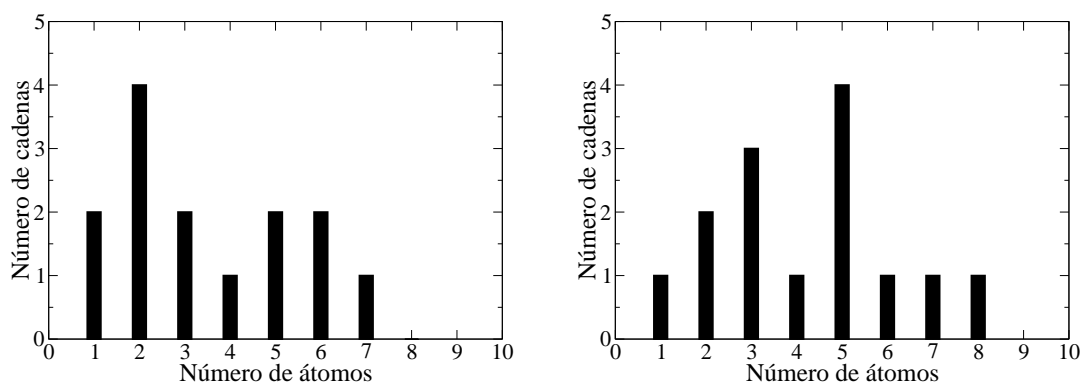


Figura 6.3: Histograma mostrando el número de átomos presentes en una cadena monoatómica de oro sin impurezas. El histograma de la izquierda se corresponde con estirar mucho (3 %) y rápido (cada 100 fs), mientras que el de la derecha se obtiene al estirar poco (1-2 %) y despacio (cada 200-300 fs).

frente al tiempo y definimos el tiempo de ruptura como aquel a partir del cual la distancia no disminuye (o simplemente es el doble que la distancia de equilibrio entre los dos átomos en cuestión). Normalmente coincide con un tirón, pero no siempre. La fuerza en ese momento se define como la fuerza de ruptura.

Si el estiramiento es lento la fuerza aplicada, en el momento de la ruptura, suele ser 2.5 nN. Este valor es mayor que el experimental de  $1.5 \pm 0.3$  nN [94] pero igual que el obtenido en otras simulaciones [23] al usar la aproximación LDA. En el caso de que el estiramiento sea rápido el valor de la fuerza de ruptura suele ser mayor (entre 3 y 8 nN).

### 6.1.1. Formación de las cadenas sin impurezas

En general estamos interesados en cadenas unidas a electrodos (con forma piramidal) puesto que son las que más se asemejan con las cadenas obtenidas experimentalmente. La figura 6.4 muestra la geometría y las distancias entre los átomos de tres cadenas diferentes justo antes de romperse. Las cadenas están formadas por tres, cinco y siete átomos. Se escoge una cadena de tres átomos porque es la primera (con respecto al número de átomos) que tiene un átomo central unido a dos pirámides. La de cinco porque es la más probable según el histograma mostrado en la figura 6.3 y la de siete porque es de las más parecidas a una

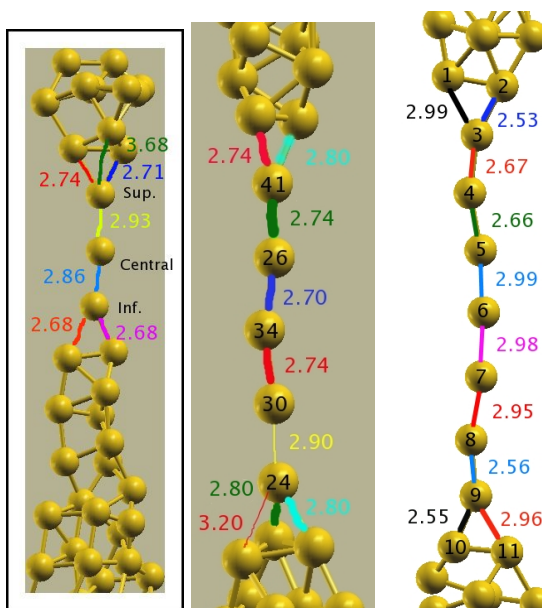


Figura 6.4: Geometría de las cadenas de 3, 5 y 7 átomos justo antes de romperse. La numeración de los átomos mostrada es la misma que será usada en el texto.

cadena infinita lineal y por tanto su estructura electrónica se puede comparar con la de ésta. A continuación mostramos el proceso de formación de cada una de ellas.

### Cadena de 3 átomos

La figura 6.6 muestra cómo se crea una cadena de 3 átomos. La cadena se forma estirando (cada 100 fs) un 3 % la celda en una dirección. El número total de átomos es 48. Después de cada estiramiento la temperatura se reescala hasta los 45 K. Es necesario que esta temperatura sea tan baja porque tal y como muestra la figura 6.2, el sistema se calienta mucho (hasta los 500 K) y muy deprisa. La evolución de la fuerza aplicada se encuentra recogida en la figura 6.5. La fuerza es un diente de sierra y entre dos estiramientos consecutivos no hay mínimos locales.

La evolución de la geometría del hilo con respecto del tiempo se encuentra recogido en la figura 6.6. Se puede apreciar que, como el estiramiento es rápido, las pirámides, antes de que se rompa el hilo, son muy alargadas. Antes de que se forme la cadena el sistema tiene una estructura amorfa pero hay una zona más estrecha que es donde se va a formar la cadena. Los átomos de oro tienden a formar hexágonos (no siempre perfectos) con otro oro en medio y

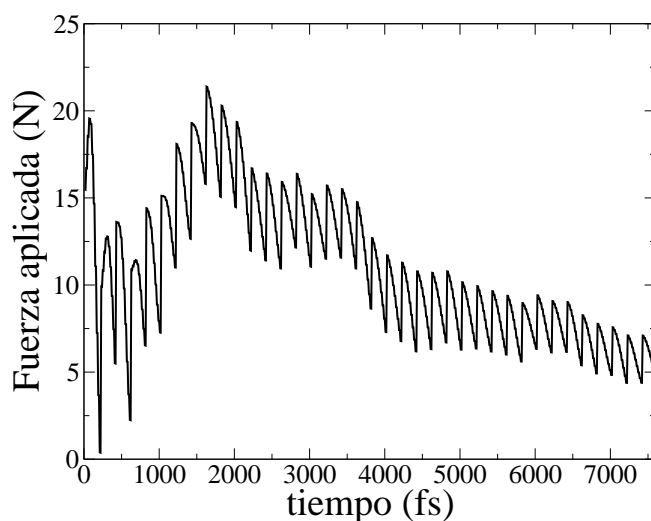


Figura 6.5: Evolución de las fuerzas durante la formación de una cadena de 3 átomos. El aspecto es el de un diente de sierra. Cabe destacar que entre dos estiramientos consecutivos no hay mínimos locales.

se puede apreciar que a los 3500 fs uno de estos hexágonos se ha formado justo en el centro de la estructura. Además justo encima de él existe otro anillo (pero en este caso sin cerrar) que dará lugar a la cadena.

A los 4000 fs se forma la cadena. Desde su origen está formada por tres átomos con estructura de zig-zag. Justo después de formarse la cadena, los átomos que forman el zig-zag se estiran sin que se produzcan grandes reestructuraciones en las pirámides.

Cuando la estructura de la cadena ya es casi lineal (4500-4600 fs) se empiezan a producir las reordenaciones que dan lugar a los electrodos definitivos. Las pirámides ya tienen una configuración relativamente estable (4700 fs) y la cadena se rompe. En ese momento alguna zona (la más estrecha) de la pirámide inferior tiene una estructura ordenada y los átomos, de un mismo plano, forman triángulos que corresponden a la estructura cristalina fcc.

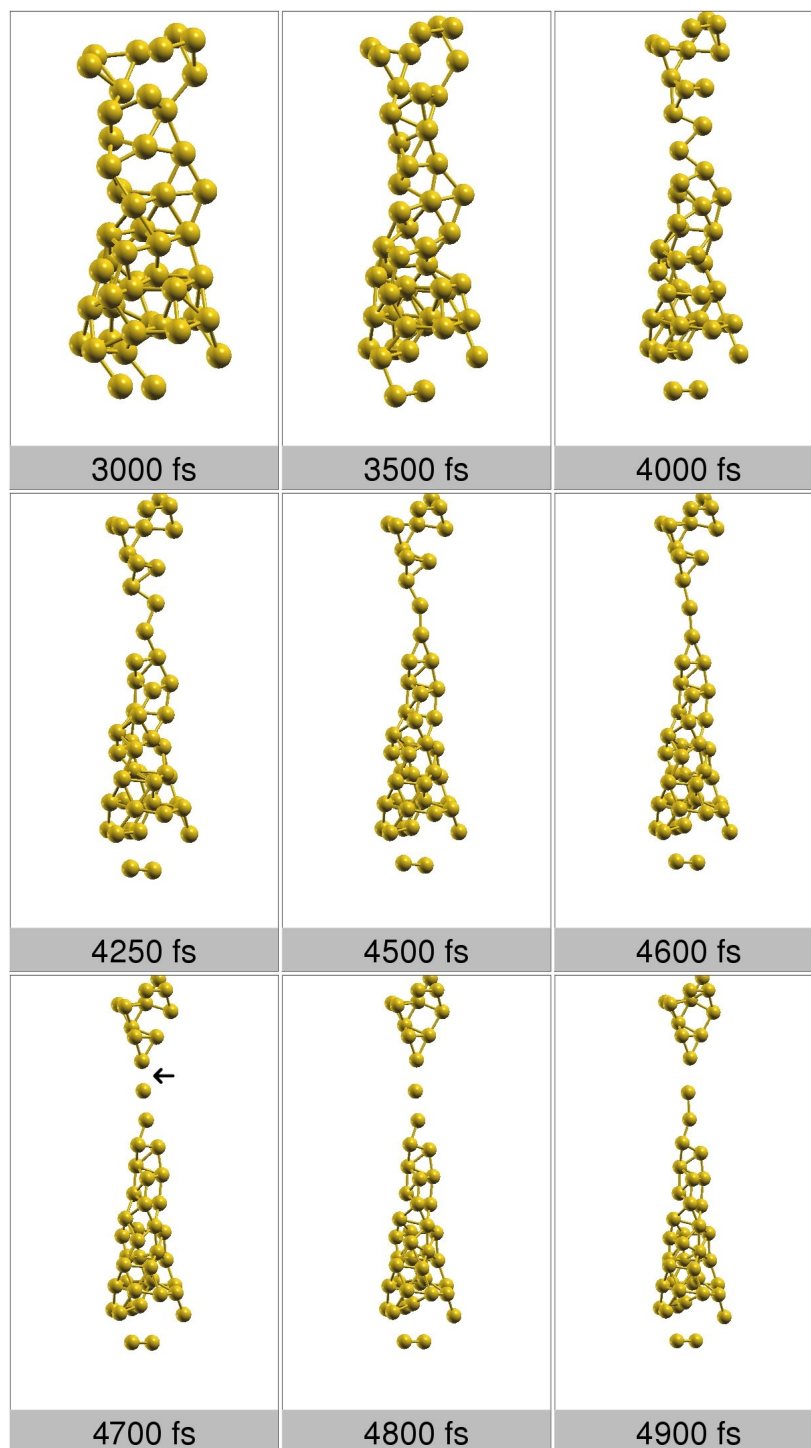


Figura 6.6: Formación de una cadena de 3 átomos. En cada rectángulo se indica el tiempo transcurrido desde el inicio de la simulación. La flecha en 4700 fs indica el enlace que se rompe. La distancia entre los dos átomos por donde se rompe la cadena es de 2.88, 3.1 y 3.3 Ang para 4700, 4800 y 4900 fs respectivamente.

### Cadena de cinco átomos

Estirando en las mismas condiciones (pero partiendo de una geometría completamente distinta) que en el caso anterior (3 % cada 100 fs) fue posible generar una cadena de 5 átomos. La película con la formación se puede encontrar en la gráfica 6.7. Esta cadena rompe al aplicar una fuerza de 4.5 nN, inferior al valor de la sección anterior pero mucho mayor que la experimental y que la teórica obtenida al estirar más despacio. En este caso, después de 3500 fs los electrodos ya se encuentran prácticamente formados, pero no hay hexágonos y es relativamente sencillo predecir dónde se va a formar la cadena.

A ese tiempo la coordinación del átomo por donde se va a romper la cadena (mostrada en la figura 6.8) se ha reducido significativamente. A los 4000 fs ya hay un átomo entre las dos pirámides y se acaba de producir una reestructuración importante en las dos pirámides (ambas se han alargado y sus lados son mucho más rectos, antes estaban abombados).

A los 4500 fs parece que la estructura se va a romper ya que las distancias entre el átomo y las pirámides son grandes, pero realmente lo que está pasando es que sendos átomos (uno de cada extremo) van a ser arrancados. Esto sucede a los 4750 fs. Un cambio tan importante hace que las pirámides se reordenen y pasen a ser todavía más estrechas. Después de esta reordenación otros dos átomos de las pirámides se han quedado con baja coordinación por lo que acaban formando parte de la cadena. Esto sucede a los 5000 fs.

La coordinación del átomo por el que se rompe la cadena ha sufrido sendos cambios consecutivos bruscos y ha bajado a dos. Estas reducciones coinciden con la extracción de los átomos de las pirámides. A pesar de que las extracciones suceden simultáneamente la diferencia entre los dos extremos del electrodo es importante. La parte superior es casi cristalina (ver la figura 6.9), en cada plano hay una pareja de átomos orientados de tal forma que la línea que los une es perpendicular a la de la pareja inferior y superior. Con esta geometría cada átomo está coordinado con otros 4. Esta configuración es relativamente estable y dura hasta que se rompe la cadena (a los 5500 fs). A su vez, la parte inferior es amorfa pero se ve que los átomos de oro tienden a formar hexágonos.



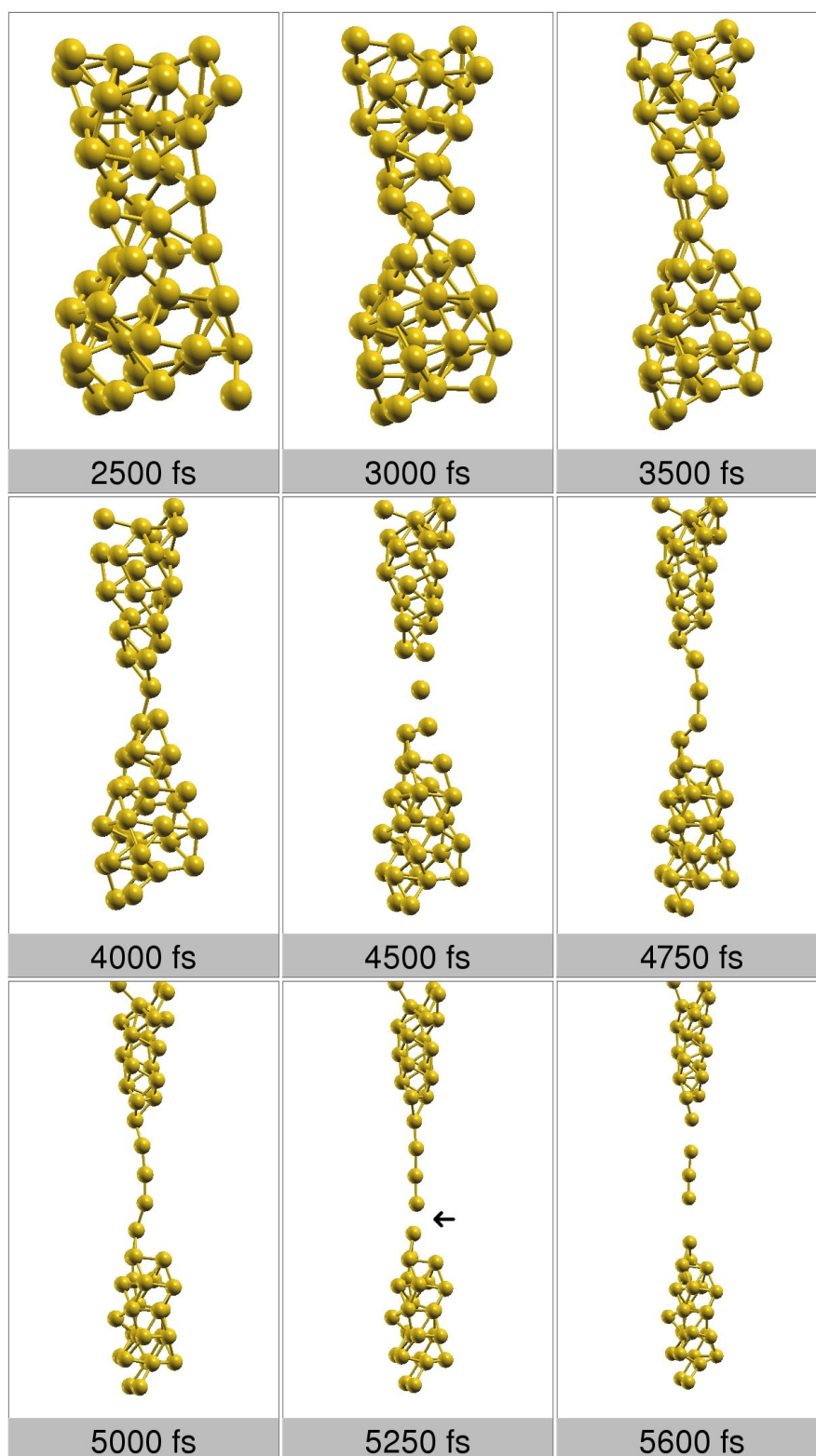


Figura 6.7: Formación de una cadena de cinco átomos. La flecha indica por donde se rompe la cadena. La distancia entre los dos átomos es 2.88 y 3.18 Ang para 5250 y 5400 fs respectivamente.

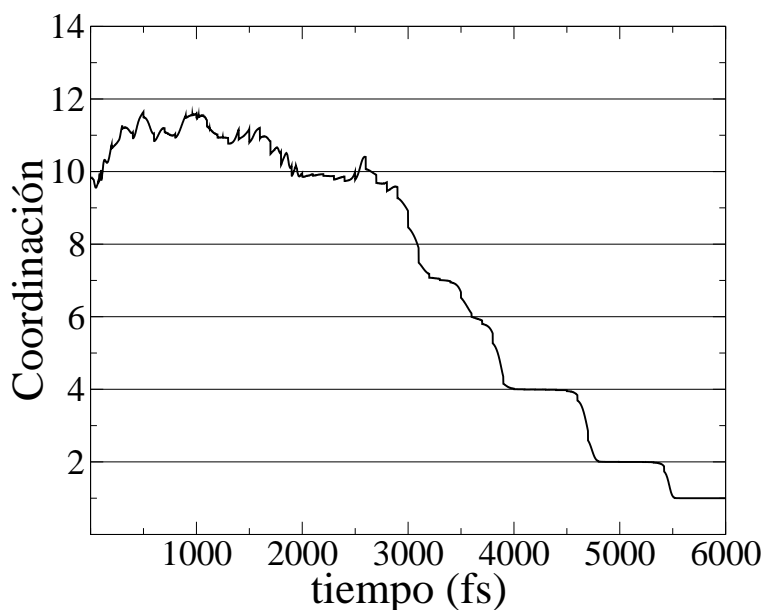


Figura 6.8: Evolución de la coordinación del átomo 30 (por el que se rompe la cadena) con respecto del tiempo. Los cambios son escalonados y generalmente la coordinación se reduce de dos en dos. La coordinación total de un átomo dado se obtiene a partir de la suma de las coordinaciones parciales de ese átomo con sus vecinos. El valor de éstas oscila suavemente entre 1 y 0. Para ello empleamos una distribución de Fermi-Dirac centrada en un radio equivalente al 170 % del radio covalente del oro y con anchura de  $0.2 \text{ Bohr}^{-1}$ .

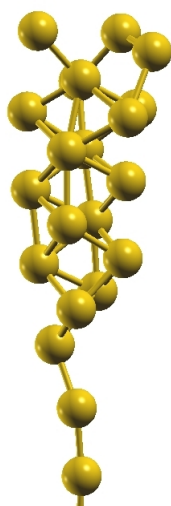


Figura 6.9: Detalle del electrodo superior de la cadena de 5 átomos a los 5000 fs. En cada plano hay dos átomos y la línea que los une es perpendicular a la de la pareja superior e inferior.

### **Hilo de 7 átomos**

El hilo de 7 átomos fue generado estirando lentamente (1 %) cada 200 fs. Como estructura inicial se tomó la correspondiente a los 3500 fs de la figura 6.7. La película con la evolución se encuentra en la gráfica 6.10. A priori podría parecer que como se parte de una estructura igual a la de un paso de la sección anterior el resultado debería ser francamente parecido, pero esto no es así.

Los átomos pasan a la cada de dos en dos y al mismo tiempo. Aunque ahora haya más tiempo entre estiramientos el electrodo superior no se reordena tanto como antes. La cadena tiende a formar zig-zags. Los electrodos son más grandes y no se observan hexágonos.

Hay grandes oscilaciones en la distancia entre primeros vecinos (véase la figura 6.12). Estas fluctuaciones son enormes (hasta 0.6 Ang en 100 fs) y condicionan por donde se rompe definitivamente la cadena.

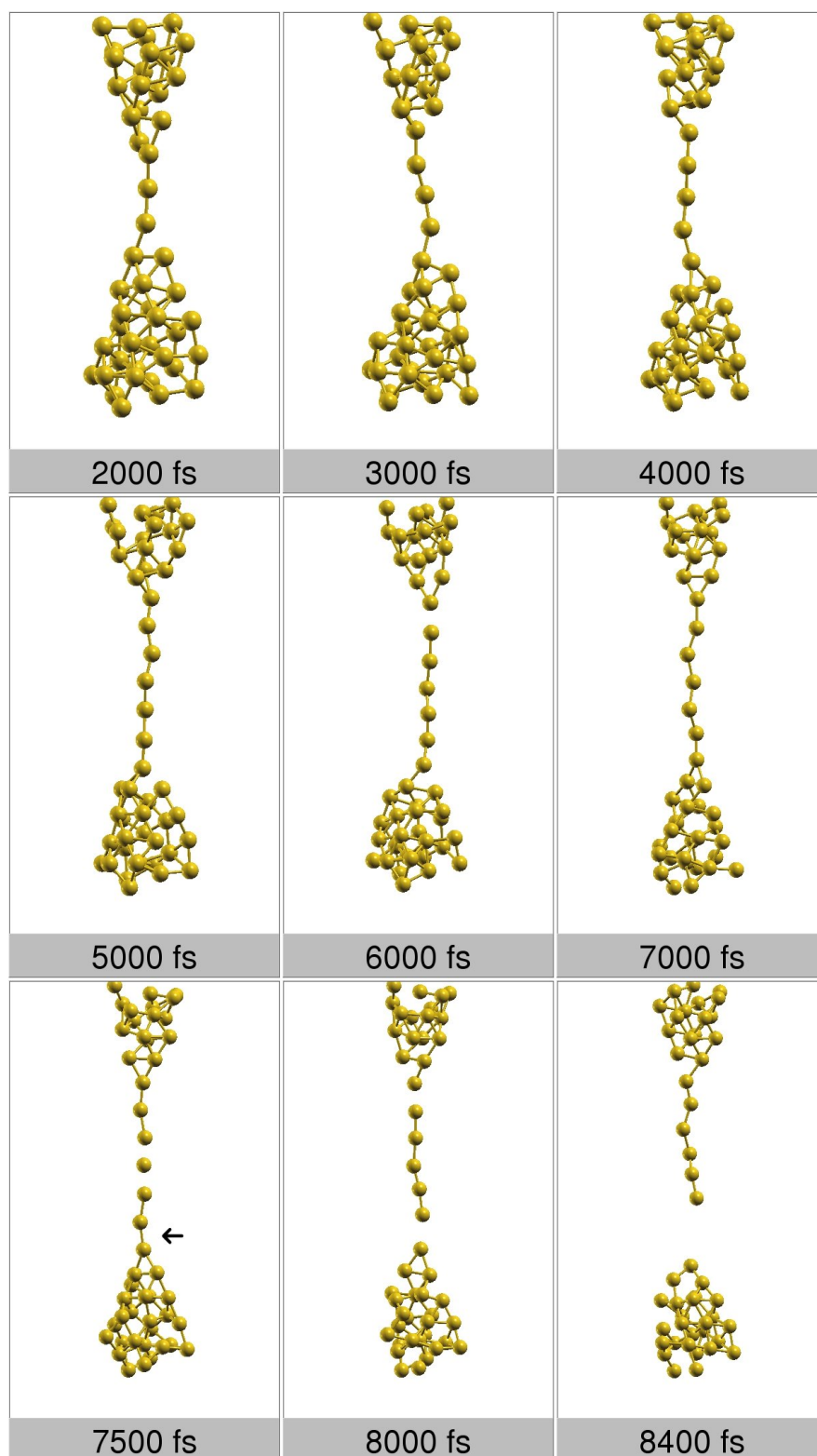


Figura 6.10: Formación de una cadena de 7 átomos. La flecha indica por donde se rompe la cadena.

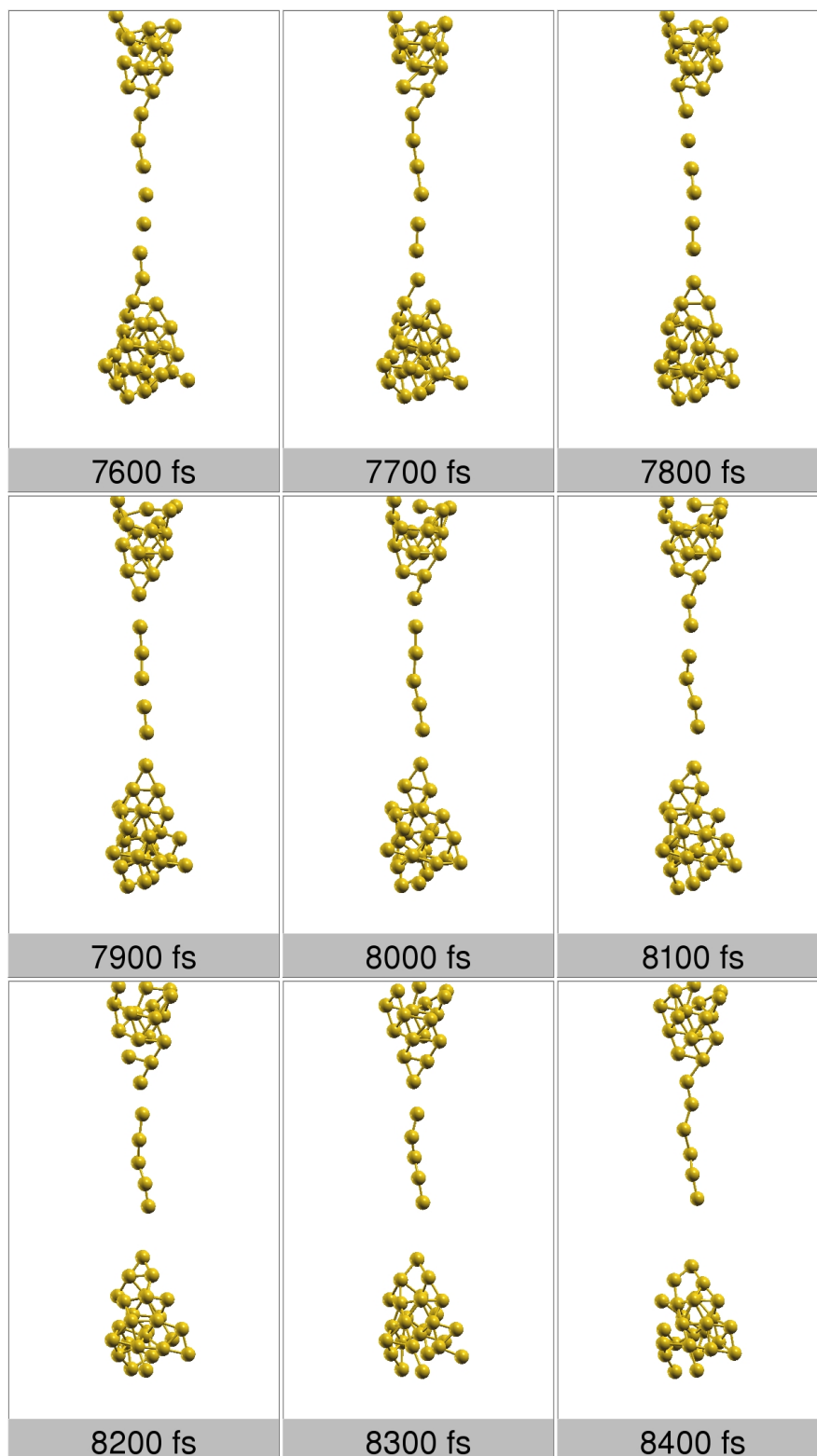


Figura 6.11: Ruptura de una cadena de 7 átomos.

Otra forma de observar estas fluctuaciones es estudiar la coordinación del átomo por donde se rompe la cadena (recogida en la figura 6.13). Durante los últimos 3 ps de la simulación la coordinación media es 1.75, pero oscila rápidamente en torno a este valor.

Por último, mostramos la evolución de la fuerza aplicada sobre la celda (obtenida a partir del “stress” en la dirección de estiramiento). La evolución durante toda la simulación se encuentra en la figura 6.14. Se puede ver que hasta los 8000 fs la fuerza es más o menos constante pero con fluctuaciones importantes. A partir de este punto la cadena se ha roto, por lo que la fuerza disminuye y fluctúa entorno a cero. El valor de la fuerza a la cual se rompe la cadena es de 2.5 nN. Las figuras que contienen tanto la fuerza como la geometría (6.15, 6.16, 6.17, 6.18 y 6.19) permiten entender el carácter de los diferentes máximos y mínimos. Por un lado cada 200 fs hay una serie de saltos bruscos que son debidos a que se está estirando la celda.

En la primera figura (6.15) la cadena pasa de uno a tres átomos. El proceso es complicado puesto que se mezclan los tirones con las reestructuraciones de la cadena y de la pirámide. Entre los 400 y 800 fs uno de los átomos de la pirámide superior va a pasar a formar parte de la cadena (a los 400 uno de sus enlaces se ha roto y está a punto de saltar a la cadena). A los 1000 fs la cadena ya está compuesta por dos átomos y la pirámide superior ha sufrido una gran reestructuración. Probablemente éste sea el origen del mínimo de la fuerza que se aprecia a los 800 fs.

La pirámide superior va a continuar con esa configuración hasta los 2000 fs. A su vez la inferior va a perder un átomo (a los 1600 fs se rompe uno de los enlaces de ese átomo) que a los 2000 fs ya formará parte de la cadena. La película entre los 2000 y 4000 fs va a ser parecida. A los 2600 fs un átomo de la pirámide superior se incorpora a la cadena (ya está formada por cuatro átomos) y a los 3200 fs otro átomo de la pirámide inferior ha pasado a la cadena. Después se produce una reestructuración de la pirámide inferior y llegamos a los 4000 fs con una cadena de cinco átomos.

El proceso entre los 4000 y 6000 fs es francamente parecido y a los 6000 fs la cadena de siete átomos ya está formada.

A los 8000 fs la cadena ya está rota y la fuerza disminuye rápidamente.

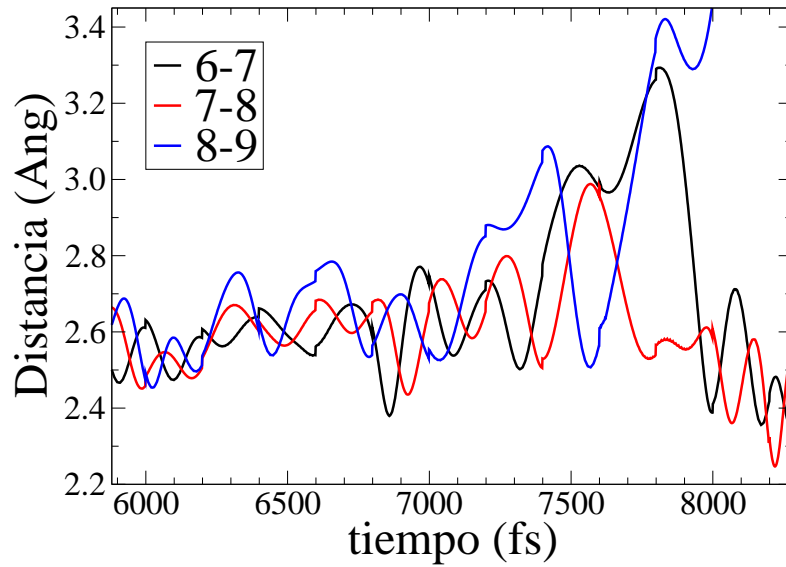


Figura 6.12: Evolución de las distancias entre átomos vecinos de la cadena de 7 átomos.

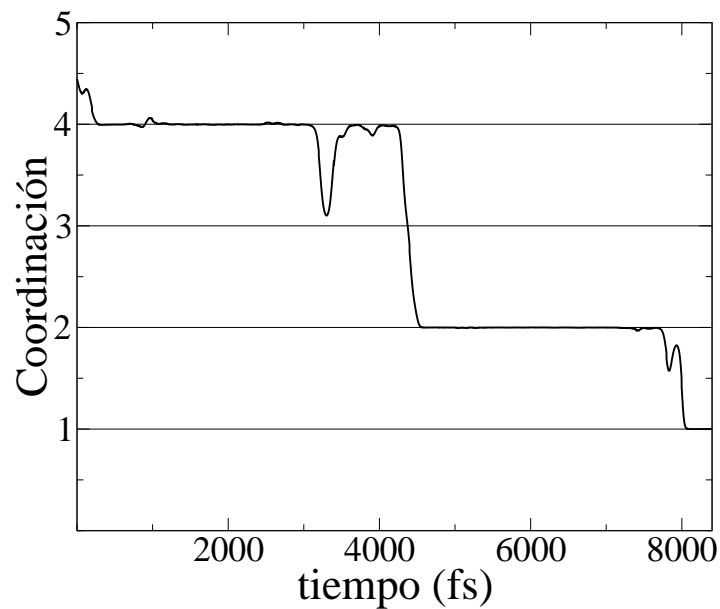


Figura 6.13: Evolución de la coordinación del átomo 8 (por el que se rompe la cadena) con respecto del tiempo. Conviene recordar que la simulación comienza a partir de una estructura en la que la coordinación del átomo es baja. Al igual que en la figura 6.8 se pasa bruscamente de coordinación 4 a 2.

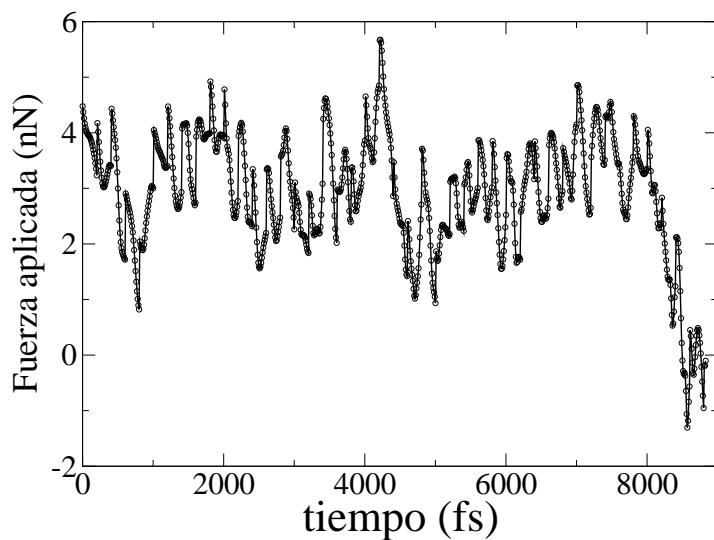


Figura 6.14: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo. Las oscilaciones debidas a las reestructuraciones de las pirámides son iguales a las producidas por la extracción de un átomo.

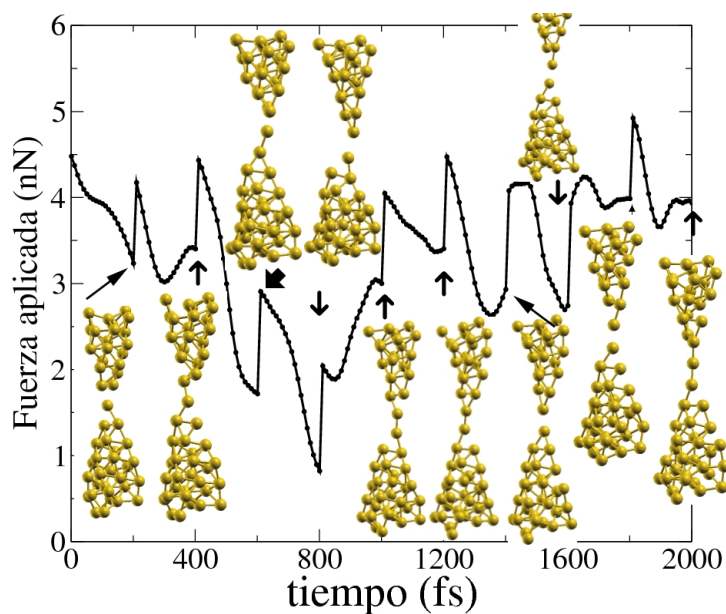


Figura 6.15: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo. Se extraen dos átomos y reestructuran las pirámides.



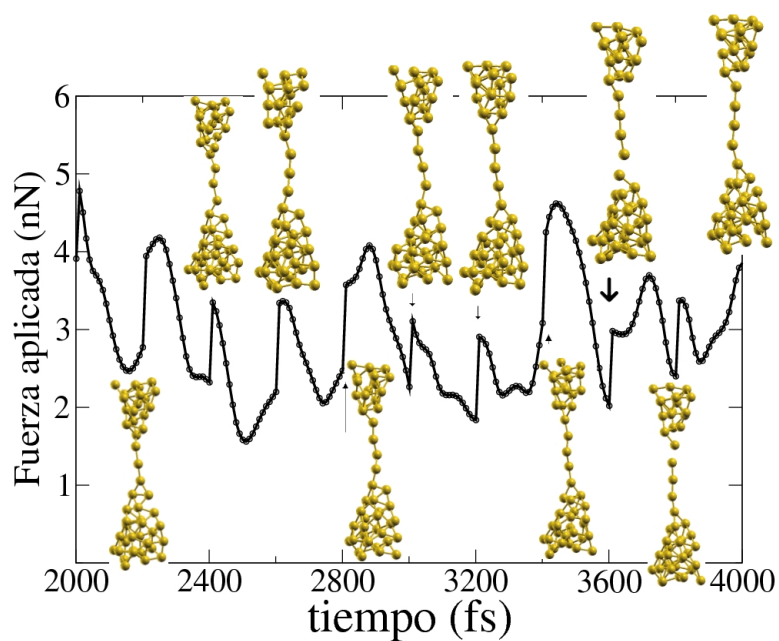


Figura 6.16: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo.

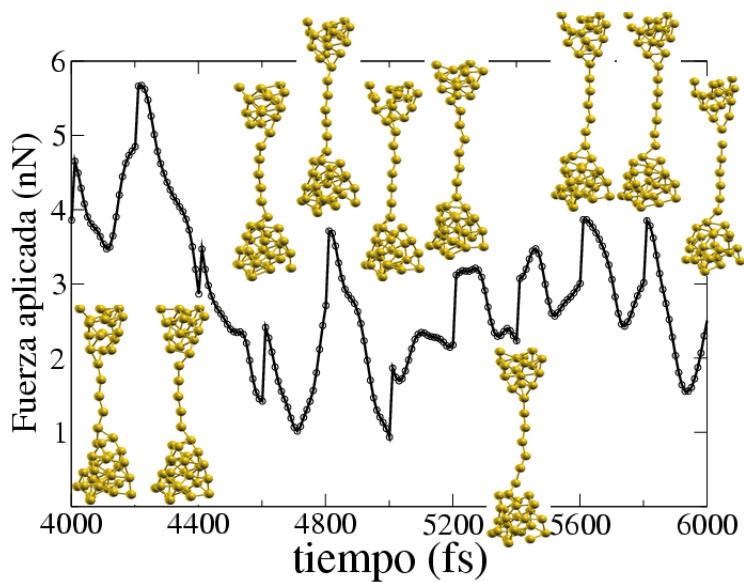


Figura 6.17: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo.

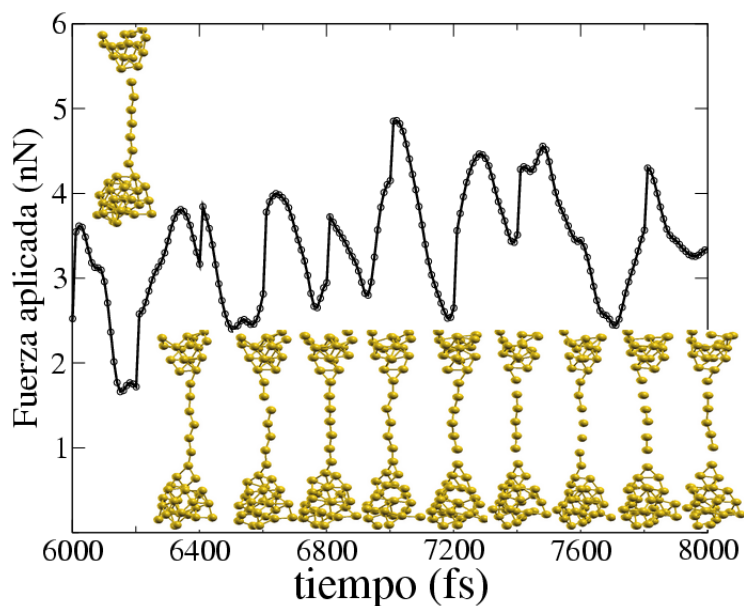


Figura 6.18: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo. No se extraen más átomos de las pirámides. Las oscilaciones de la fuerza son debidas a la ruptura de enlaces de la cadena y a reestructuraciones de las pirámides.

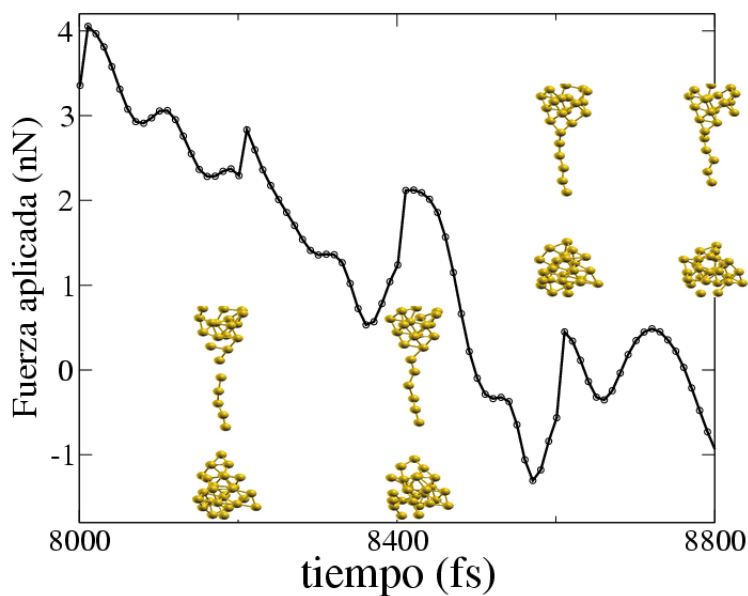


Figura 6.19: Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de siete átomos con respecto del tiempo. Ya se ha roto la cadena y la fuerza tiende a cero.

### 6.1.2. Estructura electrónica de hilos de oro.

Para entender mejor las propiedades de la estructura electrónica de los hilos obtenidos mediante el procedimiento descrito en la sección anterior es interesante estudiar las cadenas de oro perfectas infinitas. Estas cadenas permiten comparar los hilos con un sistema más simple y fácilmente analizable.

Las principales magnitudes que vamos a emplear a la hora de estudiar la estructura electrónica de los hilos son:

**Densidad de estados (DOS)** Indica el número de estados electrónicos existentes por unidad de energía. En sistemas periódicos su expresión es:

$$DOS(\epsilon) = \sum_{n\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{n\vec{k}}) \quad (6.1)$$

donde  $n$  es el índice de la banda,  $\vec{k}$  el vector Bloch y  $\epsilon_{n\vec{k}}$  el valor propio del autoestado electrónico correspondiente.

**Densidad de estados proyectados (PDOS)** Selecciona la DOS con un cierto carácter electrónico a través del solape del estado electrónico estudiado  $|n\vec{k}\rangle$  con el estado de referencia  $|a_{\vec{k}}\rangle$ . En el estudio que realizamos a continuación nos interesa proyectar en estados atómicos repetidos periódicamente ya que analizamos una cadena monoatómica infinita, de ahí la dependencia en  $\vec{k}$  de  $a$ . La PDOS sobre el estado atómico  $|a_{\vec{k}}\rangle$  tiene la siguiente expresión:

$$PDOS(\epsilon) = \sum_{n\vec{k}} |\langle a_{\vec{k}} | n\vec{k} \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{n\vec{k}}) \quad (6.2)$$

La integral a toda la banda ( $\epsilon \in (-\infty, \infty)$ ) es uno por la normalización de  $|a_{\vec{k}}\rangle$  y la integral hasta el nivel de Fermi es la carga de Mulliken (salvo el signo) si  $|a_{\vec{k}}\rangle$  es un orbital atómico, lo que permite un análisis en términos de transferencia de carga. La relevancia de este análisis dependerá de lo apropiado de la elección del estado de referencia  $|a_{\vec{k}}\rangle$ .

### 6.1.3. Estructura electrónica de hilos sin impurezas

#### Cadena infinita lineal

Comenzamos estudiando un hilo infinito lineal. Es conocido que los hilos de oro tienden a formar un zig-zag (véase la figura 1 de [97]), pero justo antes de que se rompa la cadena va a ser casi lineal. El poder comparar los hilos formados estirando el amorfo (y que por tanto están conectados a dos electrodos) con los ideales ayuda a entender su estructura electrónica y por tanto sus propiedades de transporte electrónico.

La DOS del panel superior de la figura 6.20 presenta una serie de máximos y de mínimos. Comenzamos estudiando el caso en el que los átomos están separados 2.5 Ang (columna de la izquierda), pero el razonamiento es aplicable al caso de 2.90 Ang (columna de la derecha). La mayor densidad se encuentra concentrada en dos picos a -0.55 eV y -0.95 eV con la misma intensidad. También se observa un máximo local a la altura del nivel de Fermi y otros máximos a -1.5, 3 y 6 eV. El análisis en términos de orbitales atómicos (panel central izquierdo de la figura 6.20) permite entender la DOS. Así se ve que los máximos globales a -0.55 y -0.95 eV se originan básicamente en los orbitales atómicos  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , mientras que los máximos a -0.22, -0.81 y -6.0 eV son debidos a los orbitales atómicos  $s$ ,  $d_{z^2}$ . A su vez los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  son responsables de los máximos a -3.1 eV y en el origen de energías (el nivel de Fermi). Hay que destacar que el  $s$  también contribuye en el nivel de Fermi. Dependiendo del grado de interacción entre átomos las bandas electrónicas (panel inferior izquierdo) dispersaran más o menos rápidamente. Los orbitales que se encuentran en el plano perpendicular al hilo ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) casi no dispersan (0.8 eV) ya que la separación entre átomos es tan grande que hay muy poca interacción. Pero los orbitales que se extienden a lo largo del hilo ( $s + d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) presentan más dispersión (casi 6 eV) porque la interacción es mayor. También hay que destacar que las bandas que cruzan el nivel de Fermi son las  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $s$ . Estos cortes son el origen de la estructura electrónica que va a determinar las propiedades de transporte de los hilos.

La estructura característica de máximos en los bordes de las bandas del panel inferior de la figura 6.20 se debe al aspecto unidimensional de la estructura geométrica y electrónica de este sistema. Estas singularidades de Van Hove se deben a que la velocidad de grupo del electrón en los bordes de banda se anula. En primera aproximación la singularidad se puede entender por el aumento del número de estados accesible al electrón al disminuir su

velocidad. Matemáticamente la DOS es inversamente proporcional a la velocidad de grupo [10]. La estructura resultante de la PDOS en los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  coincide con la DOS de un modelo de enlaces fuertes (“tigh binding”) con un sólo sitio (de energía  $\epsilon_0$ ) y un sólo parámetro de salto (el “hopping”)  $t$ . En este caso la relación de dispersión es:

$$\epsilon_k = -2t \cos(kd) + \epsilon_0 \quad (6.3)$$

donde hay una única banda ( $n=1$ ) y  $d$  es la distancia entre sitios. La DOS es en número de estados por unidad de energía o la inversa del jacobiano de la transformación entre las variables  $k$  y  $\epsilon$ :

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{\|d\epsilon/dk\|} = \frac{1}{\|v_k\|} = \frac{1}{2td \sin(kd)} \quad (6.4)$$

para  $k \in [-\pi/d, \pi/d]$ . Expresado en  $\epsilon$ :

$$DOS(\epsilon) = \frac{1}{2td \sin(kd)} = \frac{1/d}{\sqrt{\epsilon^2 + 2\epsilon\epsilon_0 + 2t^2 - \epsilon_0^2}}. \quad (6.5)$$

El estudio de las bandas (panel inferior de la figura 6.20) se puede realizar según la simetría de las funciones de onda a lo largo del eje establecido por el hilo. La simetría la podemos clasificar por la componente del momento angular proyectado en este mismo eje. Así habrá bandas de simetría  $m = 0$ ,  $|m| = 1$  y  $|m| = 2$  originadas en los orbitales atómicos de la cadena. Las otras componentes del momento angular no son buenos números cuánticos (no conmutan con el Hamiltoniano). A pesar de que los orbitales atómicos no son soluciones del Hamiltoniano del sistema, es interesante racionalizar los resultados en término de estos orbitales siguiendo el modelo TB. Así, cada banda puede ser descrita mediante un modelo de orbitales con el momento angular atómico correspondiente. Hay que tener en cuenta que los orbitales que tengan la misma simetría (impuesta por  $m$ ) se mezclarán o hibridarán. En este caso sólo habrá mezcla de los orbitales atómicos con simetría  $|m| = 0$  y por tanto habrá dos bandas (la contribución de los orbitales  $p$  es mínima) que surgen a partir de una combinación lineal de estados  $s$  y  $d_{z^2}$ . Cuando las bandas que se originan en diferentes orbitales atómicos presentan un cruce, se produce una apertura de un “gap”, que corresponde a un cruce evitado. Si el cruce se produce entre bandas de diferente  $m$  no se abre “gap”. Siguiendo con la descripción TB, la diferente dispersión con  $k$  de las bandas  $|m|=0$ ,  $|m|=1$  y  $|m|=2$  se entiende

fácilmente por el signo de la matriz de salto. En efecto tanto en  $m=0$  como en  $|m|=2$  es positivo, mientras que en  $|m|=1$  es negativo.

La diferencia entre la DOS y PDOS de las cadenas de 2.50 y 2.90 es que el valor de “hopping”  $t$  disminuye conforme aumenta la distancia entre átomos. En las expresiones anteriores esto lleva a bandas más estrechas. Los resultados mostrados en la figura 6.20 presentan este comportamiento.

## 6.1 Hilos sin impurezas.

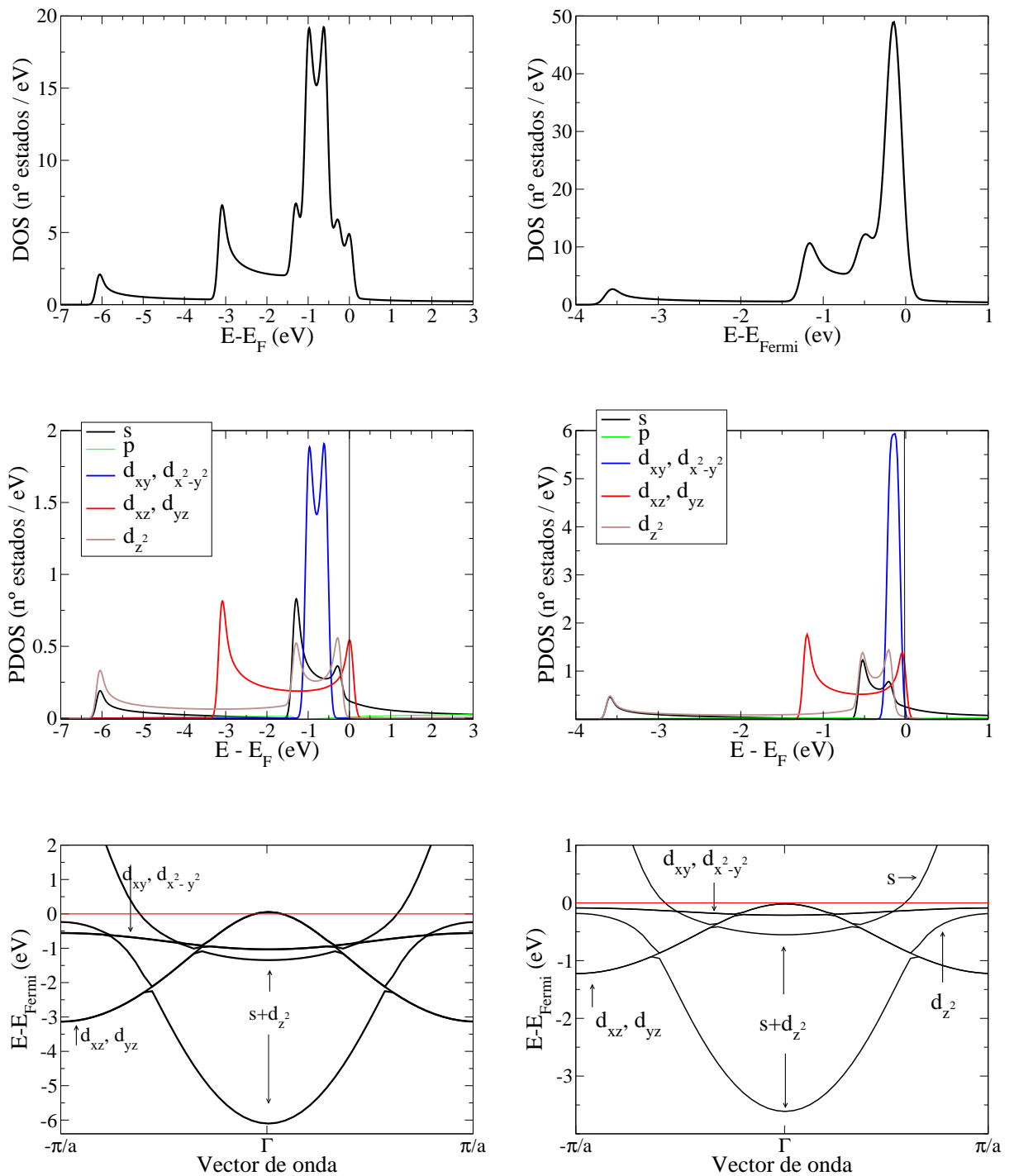


Figura 6.20: DOS (arriba), PDOS (en medio) y bandas (abajo) de los hilos cuyos átomos están separados 2.5 Ang (izquierda) y 2.9 (derecha). En todos los casos el origen coincide con el nivel de Fermi. El ensanchamiento usado es de 0.1 eV. Véase el texto para la discusión de los resultados.

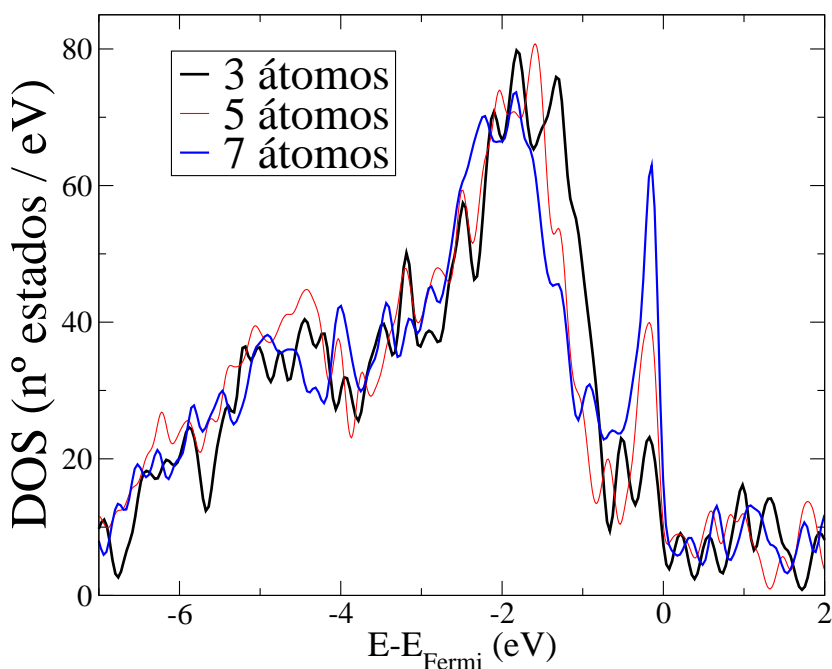


Figura 6.21: DOS del hilo de 3, 5 y 7 átomos

### Hilos con 3, 5 y 7 átomos

Cuando las cadenas son finitas y están conectadas a electrodos su estructura electrónica no es la de un hilo infinito. Como muestra de ello, la DOS de la figura 6.21 es más cercana a la DOS de oro volumen. Llama la atención el pico presente cerca del nivel de Fermi. A partir del análisis de la densidad de estados proyectada en las funciones de base de los átomos de la cadena vemos que es debido en su totalidad a los átomos de la cadena, con la mayor contribución proveniente de los orbitales  $d$ . Conforme aumenta el número de átomos de coordinación 2, el pico cerca del nivel de Fermi crece acordeamente.

El máximo de mayor anchura, centrado a  $-2$  eV, proviene de los electrones  $d$  de los átomos de las pirámides que forman los contactos. Allí la coordinación es cercana a la de volumen y se recupera parcialmente la DOS correspondiente a éste, salvo por un cierto estrechamiento y corrimiento debido a los átomos de menor coordinación que también forman las pirámides.

Para facilitar la discusión vamos a presentar la estructura electrónica del hilo de 5 átomos justo antes de romperse, que corresponde con la figura 6.4, donde se indican las distancias



entre los diferentes átomos que componen la cadena. Este primer estudio nos permitirá posteriormente comparar con las estructuras de los hilos de 3 y 7 átomos.

La figura 6.22 muestra la PDOS sobre orbitales atómicos centrados en los 5 átomos de la cadena. En ella se hace patente el efecto de la coordinación en la estructura electrónica de los diferentes átomos. Mientras que el peso de los orbitales  $d$  de los átomos centrales (26, 30 y 34) de coordinación 2 se localizan cerca del nivel de Fermi (máximo  $\sim -0,2$  eV) los átomos de los contactos (24 y 41) de coordinación 4 y 3, presentan una PDOS sobre los orbitales  $d$  centrada a  $\sim -1,5$  eV y  $\sim -1,0$  eV respectivamente. La PDOS sobre los orbitales  $s$  se extiende y difumina a lo largo de la banda, pero en concordancia con la PDOS sobre los  $s$  en el hilo infinito, los átomos centrales tienen un cierto peso  $s$  cerca del nivel de Fermi, y a  $-4,0$  eV indicando una hibridación  $s - d$  muy cercana a la del hilo infinito.

El análisis por momento angular y por átomo presente en la figura 6.23 revela que la mayor contribución al pico cerca del nivel de Fermi proviene de los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ . La PDOS sobre los átomos que forman la cadena (átomos 26, 30 y 34) coincide con la PDOS del hilo perfecto sobre los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , (figura 6.20) para el caso de la distancia interatómica de  $2,9$  Å. En el presente caso (ver figura 6.4) la distancias van de  $2,7$  a  $2,9$  Å justificando la similitud en cuanto a anchura y posición de los picos  $d$ . Sin embargo, apreciamos una cierta distorsión de los picos ausente en la cadena infinita. Esto es debido al pequeño zig-zag que presentan los átomos 26, 30 y 34 que rompe la simetría axial de la cadena y mezcla los orbitales atómicos. Al igual que en la cadena infinita, los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  son los que menos interaccionan entre diferentes átomos, de ahí su densidad de estados estrecha.

Para los átomos centrales (26, 30 y 34) la hibridación  $s - d_{z^2}$  es muy cercana a la que se observaba en los hilos infinitos. La representación en espacio real de la densidad de estados (LDOS), en un intervalo próximo al nivel de Fermi, permite comprobar que la hibridación de los átomos centrales es  $s - d_{z^2}$  confirmando así nuestra interpretación y lo acertado de la comparación con la cadena infinita. Esta hibridación se hace patente en el pico a  $-4,0$  eV que aparece en la figura 6.23 para el átomo 34. Vemos que el pico tiene componentes  $s$  y  $d_{z^2}$  de un gran parecido a lo que encontramos en la figura 6.20 para el caso de la distancia interatómica de  $2,9$  Å. Siguiendo con la comparación, vemos que recuperamos la estructura electrónica de tipo  $s - d_{z^2}$  cerca del nivel de Fermi, de una forma muy similar a la de la cadena infinita. No deja de ser sorprendente, que a pesar de la deslocalización de los orbitales electrónicos propia de un metal, la estructura electrónica pueda describirse localmente, analizando los sectores atómicos por su parecido a un hilo infinito (la parte central) o a electrodos con una

parte de superficie y otra de volumen. En efecto, comprobamos que los átomos 24 y 41, gracias a su mayor coordinación tienen una estructura electrónica centrada lejos del nivel de Fermi y sin parecido con la estructura del hilo infinito.

Si comparamos la estructura electrónica del hilo de 3 átomos con la del de 5 recuperamos parte del comportamiento que acabamos de describir. En efecto, los dos átomos cercanos a los electrodos piramidales tienen una mayor coordinación y una estructura electrónica reminiscente de los átomos 24 y 41. El átomo central vuelve a adquirir un carácter electrónico próximo al de la cadena infinita a pesar de tratarse de un único átomo con coordinación dos. Hay que tener en cuenta que el átomo central de la cadena de 3 está muy separado de sus vecinos, por lo que su estructura electrónica se parece más a la de la cadena infinita cuyos átomos están separados 2.90 Å (figura 6.20).

La cadena de 7 átomos presenta una estructura electrónica muy cercana a la de 5 átomos. En la figura 6.4 se aprecia un zig-zag de la cadena en el momento de la evaluación de la estructura electrónica lo que conlleva un cierto ensanchamiento y una peor descripción de la estructura electrónica en términos de los orbitales atómicos bien adaptados a la cadena infinita con simetría axial. A pesar de ser una cadena netamente más larga que la cadena de 5 átomos, la estructura electrónica presenta básicamente las mismas características y no se está más cerca de la cadena infinita. Parte de la responsabilidad de esta diferencia es el susodicho cimbreado y de las diferentes fuentes de ensanchamiento de la estructura electrónica, pero también la falta de unidimensionalidad del sistema que impide la aparición de las características singularidades de van Hove en la DOS y PDOS, figura 6.20.

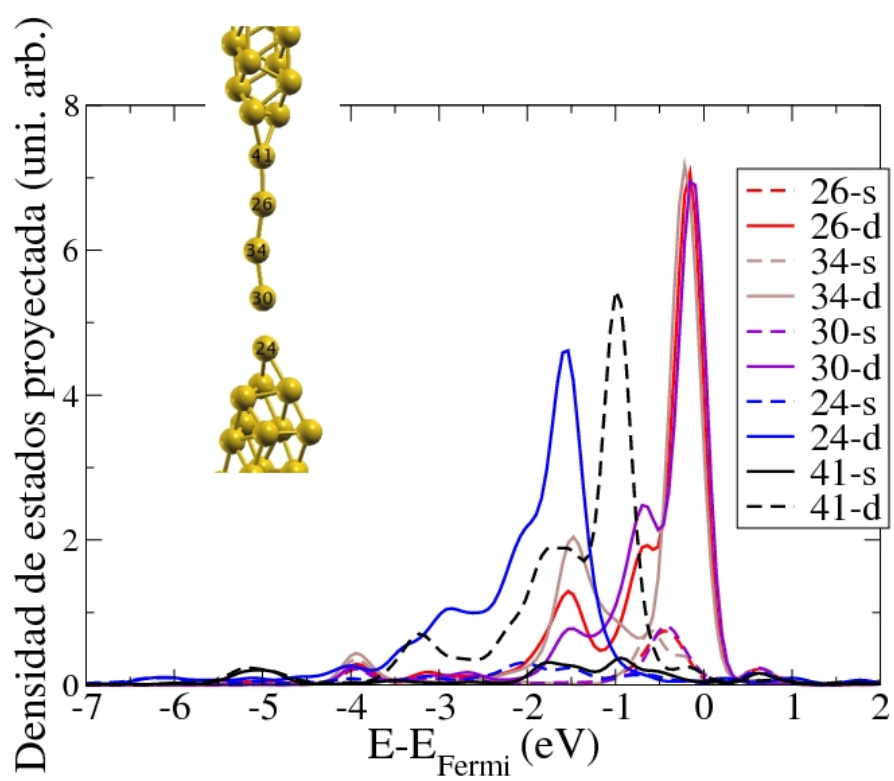


Figura 6.22: Densidad de estados de la cadena de 5 átomos proyectada en las funciones de base de los átomos que participan en la cadena.

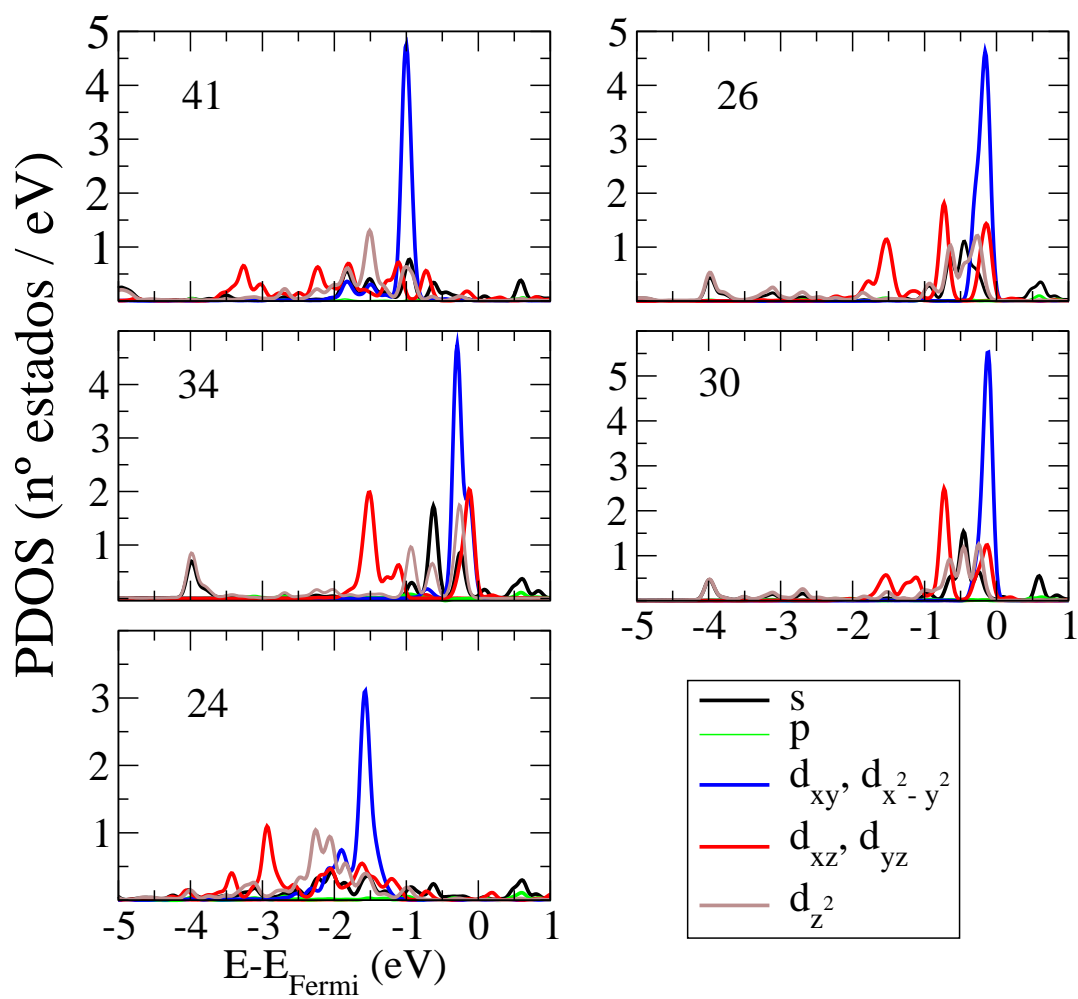


Figura 6.23: Densidad de estados proyectada en las funciones de base y descompuesta según el momento angular de los átomos que componen la cadena. Las figuras se encuentran organizadas en el mismo orden que se encuentran los átomos en la cadena (de arriba a abajo, átomos n°: 41,26,34,30,24)

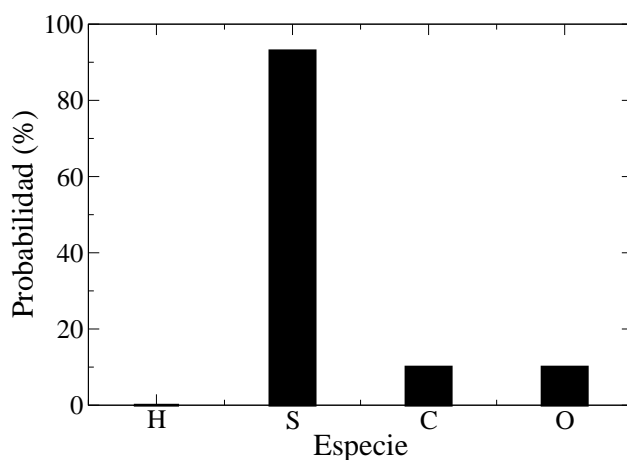


Figura 6.24: Probabilidad de que cada especie participe en la cadena. El azufre casi siempre participa en la cadena.

## 6.2. Hilos con impurezas.

Para explicar los resultados experimentales en los que se miden grandes distancias entre átomos de oro, hemos simulado la formación de los hilos con impurezas de hidrogeno, carbono, oxígeno y azufre. La probabilidad de que cada especie participe en el hilo se encuentra en la figura 6.24. Viendo este histograma queda claro que el azufre es el elemento con mayor probabilidad. Las impurezas se introducen en el amorfo obtenido enfriado substituyendo a un átomo de oro. Antes de empezar a estirar la estructura se termaliza. A continuación analizamos cada caso por separado.

### 6.2.1. Hidrógeno.

Se conoce que la reactividad del hidrógeno sobre superficies de oro es elevada [16, 90, 104] por lo que parece posible su presencia en las cadenas. Existen una serie de trabajos anteriores [44, 61, 62, 63, 75] con resultados contradictorios. Por un lado los artículos del grupo del Dr. Fazzio et al [44, 75, 77] y Barnett [12] dicen que el hidrógeno puede formar parte de la cadena. En las simulaciones del Dr. Fazzio no estiran la cadena y el hidrógeno se situa en la mitad. Para llevar a cabo la simulación emplean Siesta y una dinámica molecular tradicional. Por otro lado el grupo del Dr. Galvao et al simula [61, 63, 62] una cadena con el hidrógeno en

medio pero sometida a una cierta tensión (para emular el efecto del estiramiento) y observan como, después de 110 fs de simulación, el hidrógeno se libera y la cadena se rompe. El método empleado es una dinámica molecular del tipo Car-Parrinello [18] y llegan a afirmar [62] que una de las razones por las que ellos sí que ven la ruptura es que “Siesta is a simpler method”.

Nuestras simulaciones, empleando las dinámicas aceleradas, también muestran que el hidrógeno se evapora mucho antes de que se forme la cadena. Generalmente la evaporación se produce después de unos 150 fs de simulación y sólo hay un caso (recogido en la figura 6.25) en el que el tiempo de evaporación es de 270 fs. Hemos realizado 15 simulaciones variando tanto la temperatura (entre los 50 y los 150 K) como el estiramiento (entre 1 % y 3 %). El tiempo entre estiramientos se mantuvo constante a 100 fs.

Para cerrar la sección del hidrógeno conviene añadir que en un experimento HRTEM (generalmente realizado a temperatura ambiente) los átomos de hidrógeno normalmente son arrancados por los electrones [4, 57] y por lo tanto es difícil que participe en la cadena.

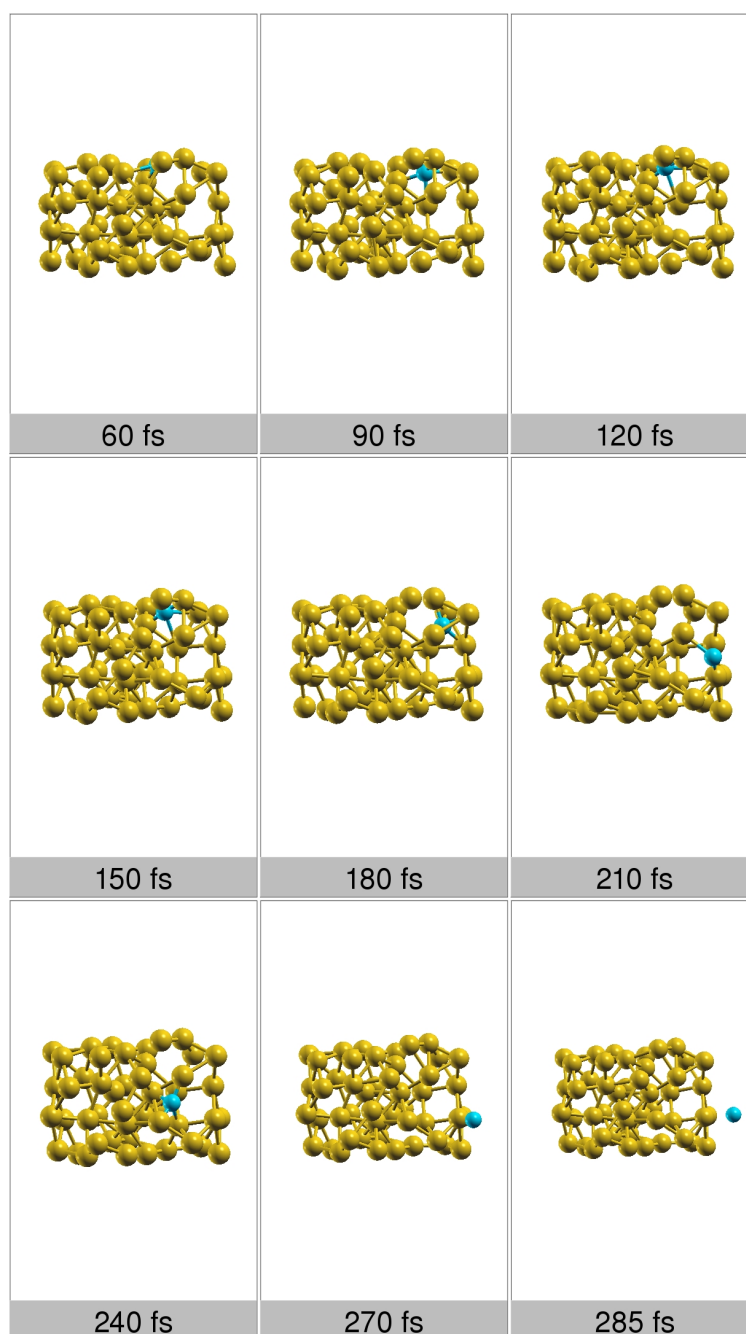


Figura 6.25: Evaporación del átomo de Hidrógeno (azul claro). Después de unos pocos femto segundos el hidrógeno se “cuela” por un agujero del oro y se evapora. Esta es la simulación en la que el hidrógeno tarda más tiempo en evaporarse (270 fs) porque los 180 primeros femto segundos el hidrógeno rebota en las paredes de la cavidad, en las otras simulaciones normalmente encuentra el “agujero” mucho antes.

## 6.2.2. Carbono

Hemos realizado 10 simulaciones con impurezas de carbono. En la mayoría de los casos (90 %) éste no participa en la cadena. Existen evidencias experimentales [112, 113] de que la probabilidad de contaminación por carbono es baja. La figura 6.26 muestra un caso típico de formación de una cadena en el que el carbono no participa.

Sólo hemos obtenido un caso en el que se encuentra en un extremo de la pirámide ( con una coordinación mayor que dos) y por tanto se puede decir que forma parte de la cadena. La geometría de esta cadena justo antes de romperse se puede encontrar en la figura 6.27. La película con la evolución de las geometrías con respecto del tiempo se puede encontrar en la figura 6.28. Se puede observar que el hilo es bastante corto y que las pirámides no están bien definidas. Esto es debido a que el hilo se ha creado estirando mucho (3 % de la celda) y muy deprisa (cada 100 fs). La temperatura se ha controlado igual que en el caso de la cadena con 3 átomos (figura 6.2).

El hilo se rompe por un enlace oro-oro al aplicar una fuerza de 3.4 nN. Uno de estos dos átomos está unido al carbono, por lo que es interesante estudiar la evolución de las distancias entre el carbono y sus vecinos. Esta evolución se encuentra en la figura 6.29. El hilo se rompe, justo después de estirar, a los 11200 fs entre los átomos 1 y 20. Las distancias entre los átomos de oro 3-20 y 4-20 son  $3.1 \pm 0.1$  y  $3.45 \pm 0.1$  Ang respectivamente. La distancia entre los átomos 4 y 20 se corresponde razonablemente bien con el valor experimental de 3.6 Ang [62]. Probablemente lo más significativo de esa gráfica es el comportamiento de la distancia entre los átomos 4 (oro) y 15 (carbono) y 12 (oro) y 20 (oro). Justo antes de romperse el hilo, el átomo de carbono pasa de una configuración tetraédrica (con átomos de oro en tres vértices) a otra triangular plana en la que los vértices están ocupados por átomos de oro. Lo que sucede es que el enlace entre los átomos de oro 12-20 se rompe. La evolución de la densidad de estados proyectada en las funciones de base del átomo de carbono se encuentra en la gráfica 6.30. Se puede observar como a medida que se estira el hilo la densidad proyectada en los orbitales  $p$  se concentra (volviéndose más puntiaguda) y que por tanto cada vez se parece más a la del átomo aislado. La única salvedad es que todos los picos se encuentran desplazados hacia energías menores (que en el átomo aislado) y no hay ninguna gran contribución a la altura del nivel de Fermi.

La evolución de la densidad de estados se encuentra en la gráfica 6.31. No hay grandes



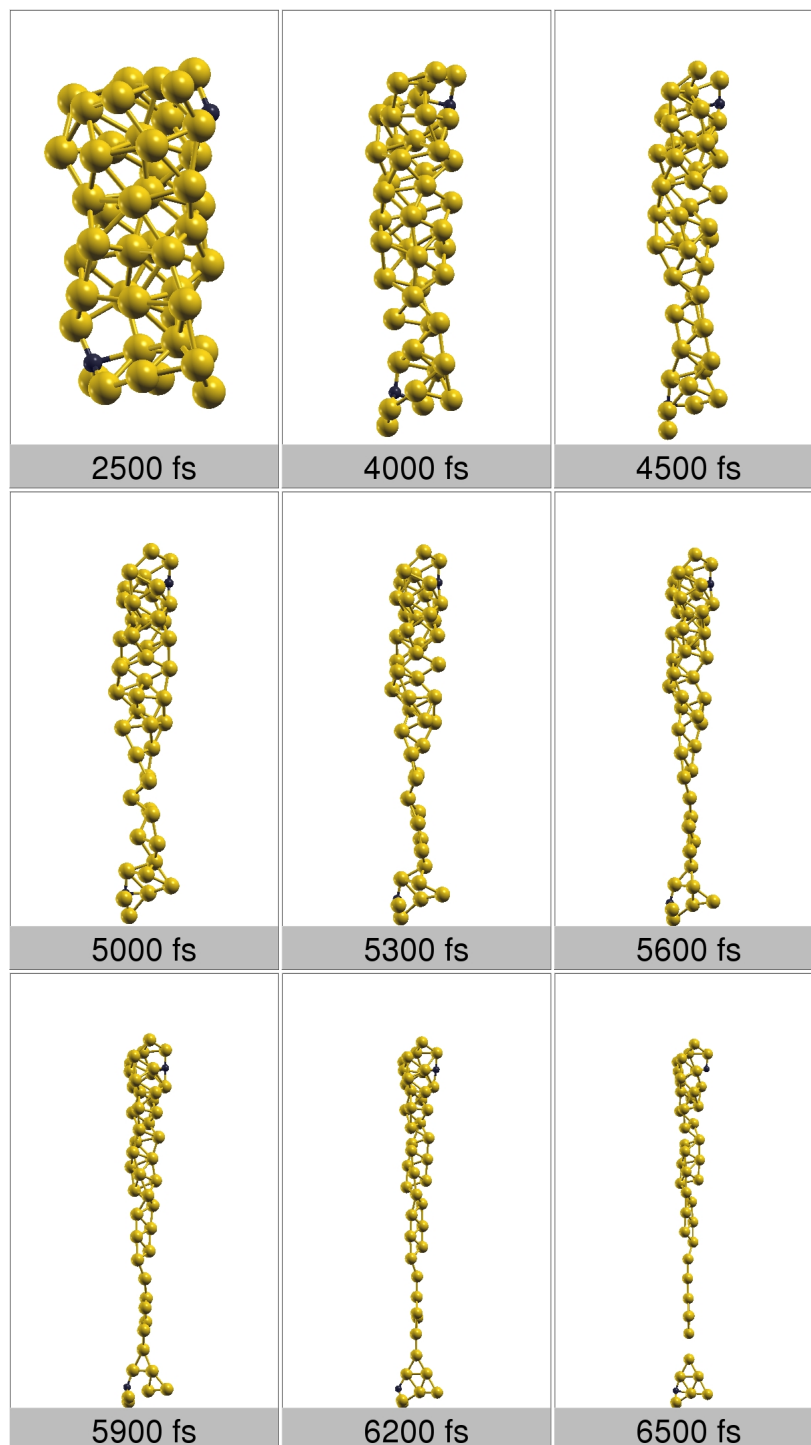


Figura 6.26: Evolución de la geometría de la cadena con dos impurezas de carbono (azul oscuro) con respecto del tiempo. Ninguna de las dos impurezas participa y las pirámides son muy alargadas porque se estira mucho (3 %) y deprecia (cada 100fs).

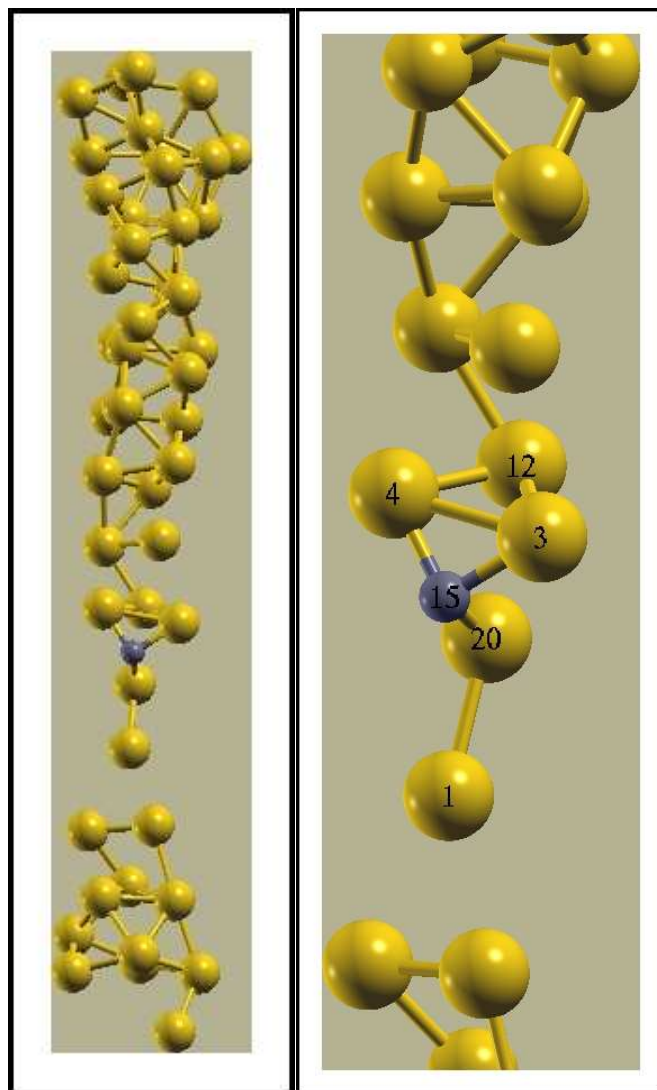


Figura 6.27: Geometría del único hilo en el que participa el carbono (morado en las figuras). Los números del panel de la derecha indican la clave que será usada para identificar los átomos en el resto de las figuras correspondientes al carbono. Nótese que el carbono se encuentra en el centro de un tetraedro cuya base esta ocupada por tres átomos de oro.

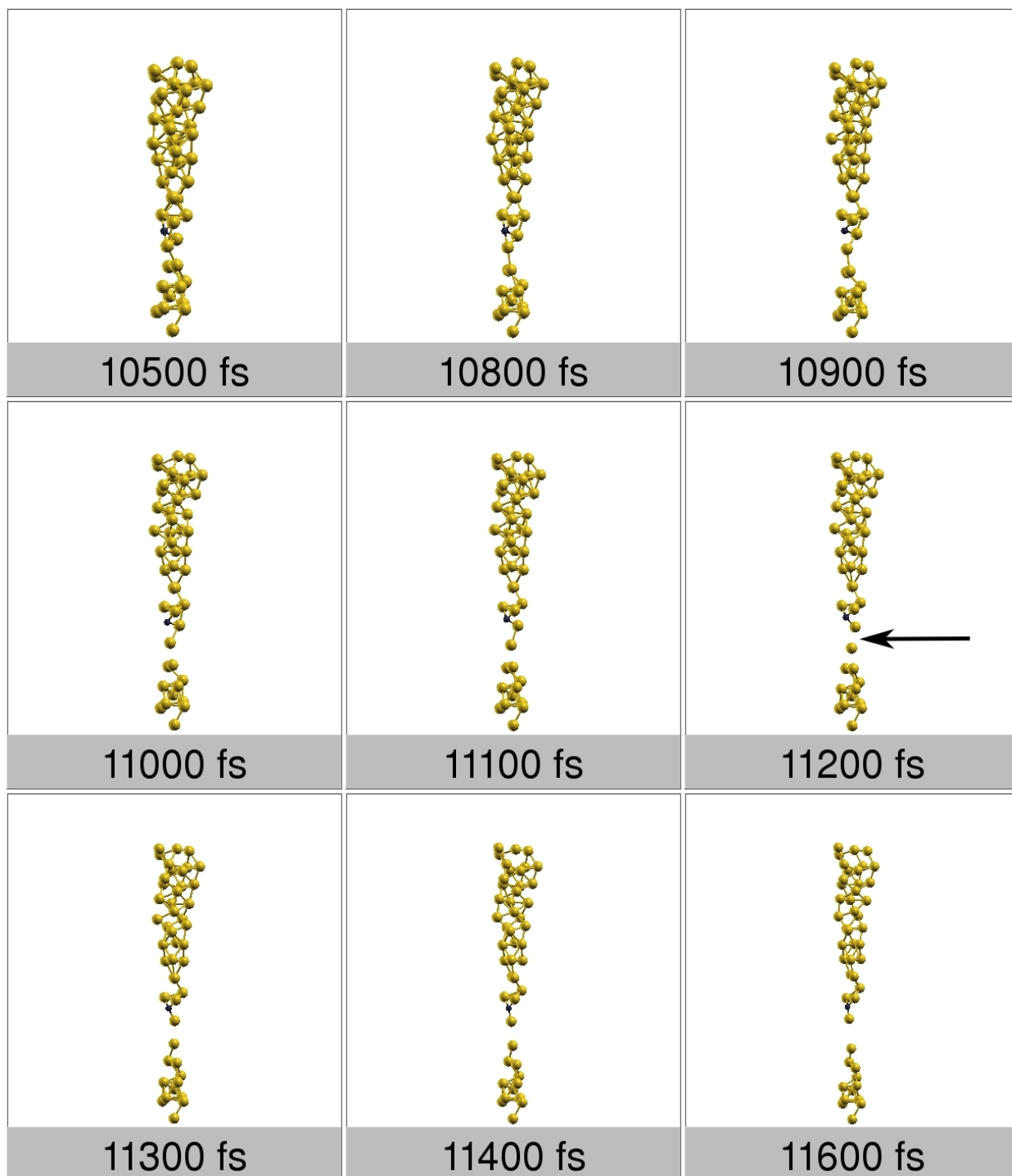


Figura 6.28: Evolución de la geometría de la cadena con la impureza de carbono (azul oscuro) con respecto del tiempo. La flecha indica por donde se rompe la cadena. El carbono pasa de estar en el centro de un tetraedro (11000 fs) al centro de un triángulo (11400 fs).

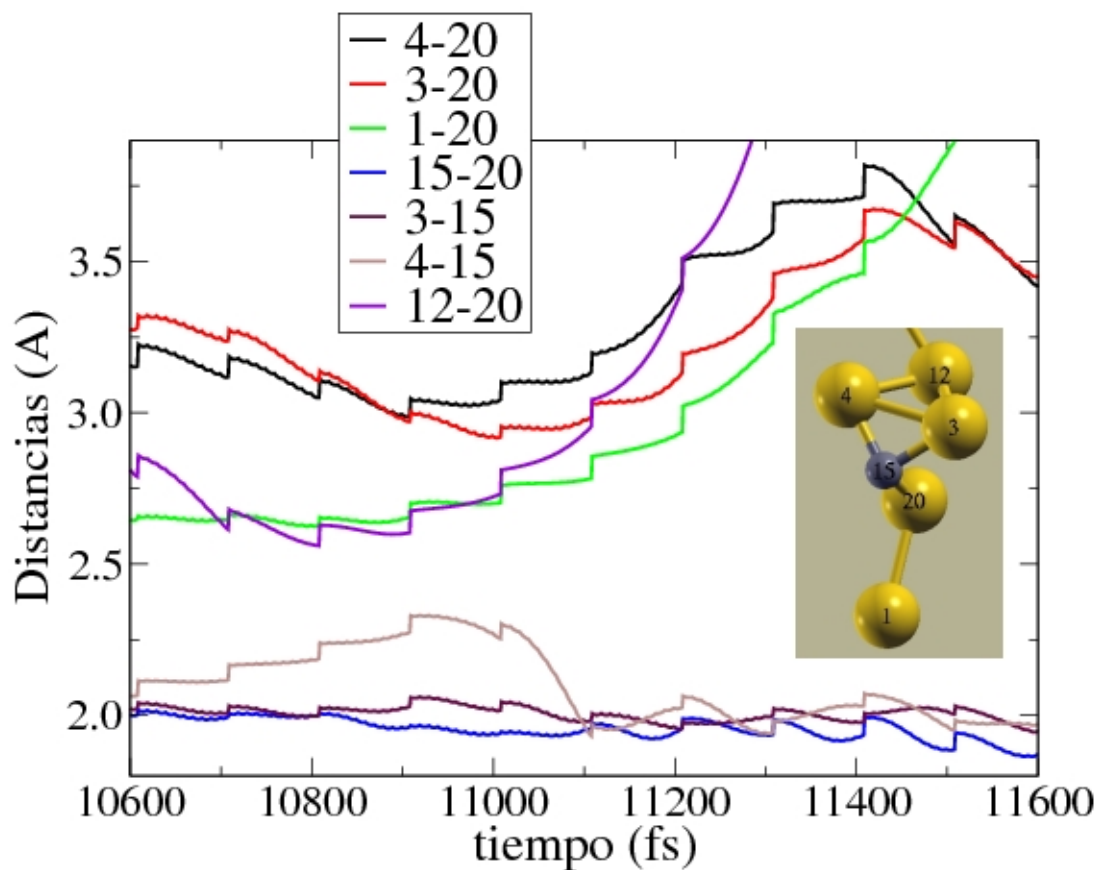


Figura 6.29: Evolución de las distancias entre los átomos que rodean al carbono. Nótese el cambio en la distancia entre el oro 4 y el carbono (15) que se produce en el intervalo 11000-11100 fs y la ruptura del enlace entre los átomos de oro 12 y 20.

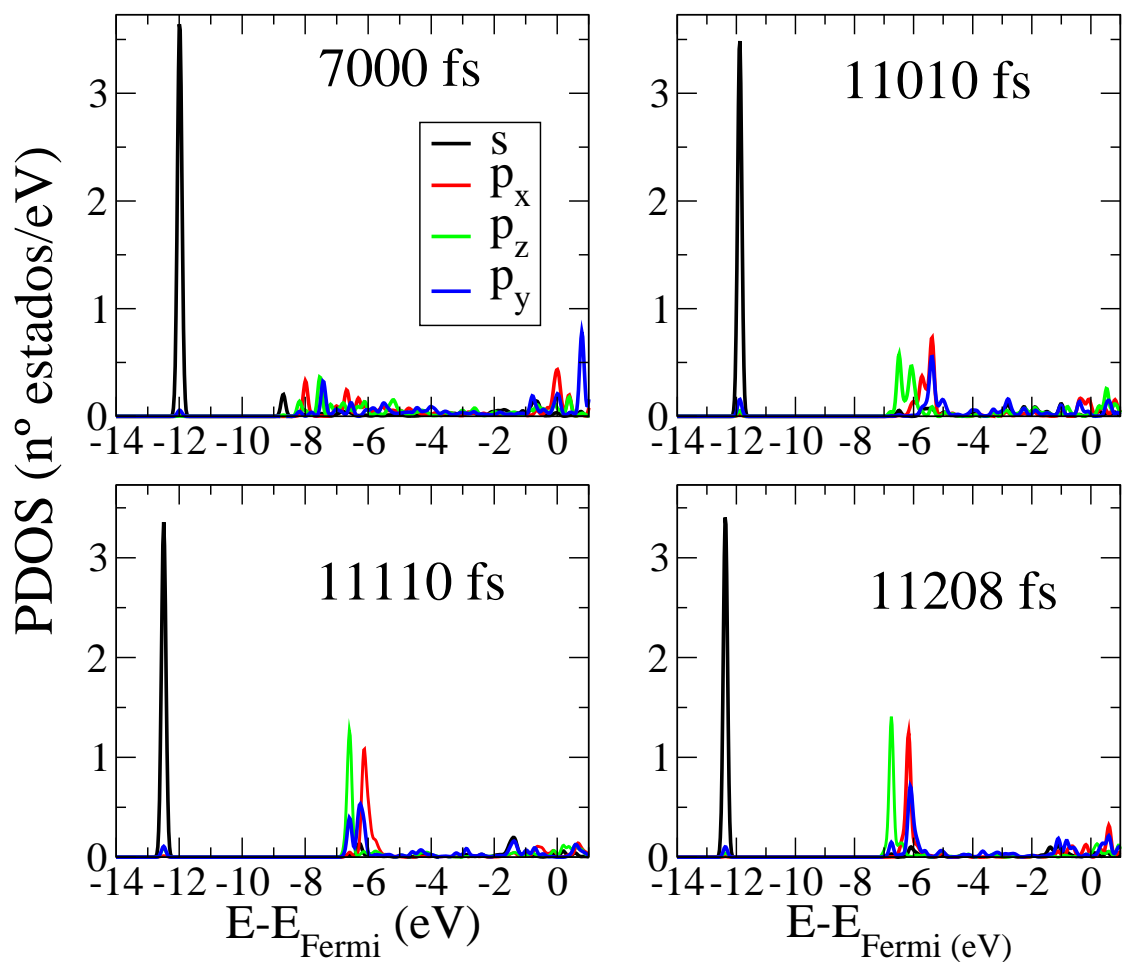


Figura 6.30: Evolución de la densidad de estados (PDOS) proyectada en el átomo de carbono. La densidad proyectada en los orbitales  $d$  es nula para este intervalo de energías y no se ha representado. Cabe destacar como a medida que se estira la cadena la densidad proyectada en los orbitales  $p$  se concentra y se parece a la del átomo aislado. Además todos los picos se encuentran desplazados hacia valores muy negativos de la energía y prácticamente no hay contribución al nivel de Fermi.

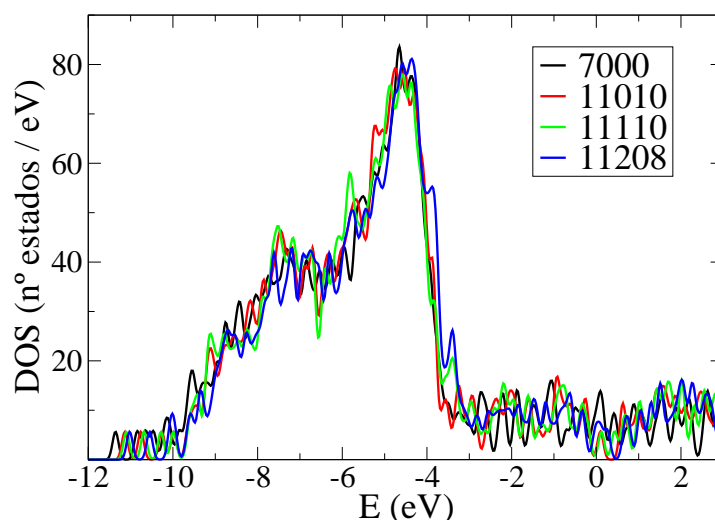


Figura 6.31: Evolución temporal de la densidad de estados del hilo con impureza de carbono justo antes de romperse. La posición del nivel de Fermi es -2.6592, -2.8593, -2.8295, -2.6191 eV para 7000, 11010, 11110 y 11208 fs (No cambia mucho con el tiempo). La forma de la DOS recuerda a la de la cadena de 3 átomos sin impurezas (figura 6.21).

cambios a lo largo de la simulación y recuerda a la de la cadena de tres átomos sin impurezas (figura 6.21) donde tampoco hay una contribución clara al nivel de Fermi.

A modo de comprobación partiendo de la geometría correspondiente a los 9000 fs de la simulación anterior hemos realizado otra simulación más lenta (estirando un 2 % cada 300 fs) y tal y como muestra la figura 6.32 la posición del átomo de oro, antes de la ruptura, es francamente parecida a la de la simulación rápida. El tiempo total de simulación antes de la ruptura es de (9000 fs estirando 3 % cada 100 fs + 10000 fs estirando 2 % cada 300 fs) 19000 fs.

Para cerrar la sección correspondiente al carbono mostramos en la figura 6.33 cómo evoluciona la coordinación del átomo de carbono con el tiempo (“sólo” los 10000 fs de la simulación lenta). Se puede apreciar que la coordinación “preferida” por el carbono es 4. En comparación con las cadenas de oro puras y el resto de impurezas la coordinación del carbono es mucho más estable (prácticamente siempre vale cuatro).

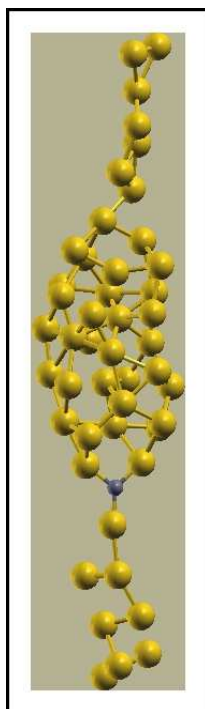


Figura 6.32: Geometría del hilo con impureza de carbono generado estirando lentamente (1 % cada 200 fs) justo antes de romperse. Al igual que en la simulación rápida el carbono pasa de una coordinación tetraédrica a una triangular plana.

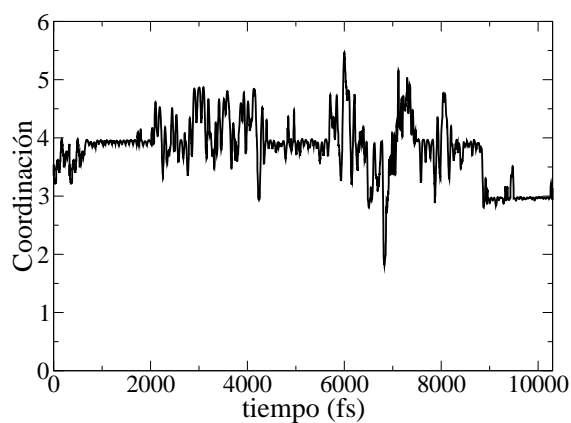


Figura 6.33: Evolución de la coordinación del átomo de carbono durante la simulación lenta. En comparación con el oro puro y el resto de impurezas es mucho más estable y casi siempre vale cuatro.

### 6.2.3. Oxígeno

El oxígeno casi no participa en los hilos. Después de diez simulaciones en una aparece entre dos átomos de oro uniendo dos agregados. Esa geometría fue obtenida tirando mucho (un 3 %) y rápido (cada 100 fs), pero al realizar una simulación lenta (estirando 1 % o 2 % cada 200 o 300 fs) el oxígeno no participó en la geometría final. Estos resultados parecen indicar la dificultad de formar cadenas de oro con impurezas de oxígeno. Cuando el oxígeno si que participa da lugar a la geometría de la figura 6.34.

La película de formación se puede observar en la figura 6.35. Se puede apreciar que hay dos impurezas, la que participa y otra que no. Esto nos permite comparar la coordinación de cada una. El comportamiento, tal y como se muestra en la gráfica 6.36 es bastante parecido y llama la atención el descenso abrupto de la coordinación que se produce en ambos casos. La coordinación del átomo que no participa se reduce a cero porque se evapora. A su vez la del átomo que participa disminuye abruptamente hasta ser casi cero (por lo tanto está cerca de evaporarse) pero luego aumenta hasta un valor próximo a dos (se queda unido a dos átomos de oro de la pirámide), lo cual se corresponde a un enlace de oxígeno con valencia dos.

La evolución de la distancia entre los átomos de oro vecinos al oxígeno (los últimos átomos de las dos pirámides) aporta mucha información puesto que es la distancia que se vería en un experimento HRTEM y por tanto es interesante para comparar con los resultados experimentales. La figura 6.39 muestra cómo varía la distancia en nuestra simulación. Se puede observar que la distancia a los 7600 fs (cuando empieza a romperse la cadena) es de 4.4 Ang y que es más o menos constante durante 200 fs. La distancia oscila 0.1 Ang en torno a este valor, por lo que se puede estimar que este es el error que estamos cometiendo. El valor de 4.4 Ang es compatible con los resultados experimentales mostrados en [107].

La evolución de la fuerza aplicada cuando participa el oxígeno se encuentra en la gráfica 6.37. El valor de la fuerza de ruptura es netamente mayor (entorno a los 12 nN) que cuando no hay impurezas. Para poder hacer la comparación en la figura 6.38 se recoge la evolución de la fuerza cuando no hay impurezas y con parámetros de generación (temperatura, magnitud y velocidad del estiramiento) iguales. Como el valor de la fuerza de ruptura sin impurezas no es el correspondiente al valor obtenido con la aproximación LDA al estirar lentamente parece muy aventurado afirmar que el valor de la fuerza, con oxígeno, sea de 12 nN. Pero sí que se puede afirmar que si hay una impureza de oxígeno, la fuerza necesaria para romper la cadena es mayor que si no la hay. Este resultado coincide con otros anteriores [11, 76].



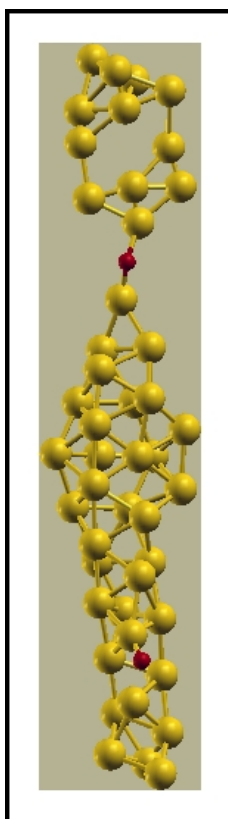


Figura 6.34: Geometría del hilo en el que el oxígeno sí participa en el “hilo”. La distancia entre los dos átomos de oro con los que esta enlazado el oxígeno es 4.4 Ang, compatible con los resultados experimentales mostrados en [107].

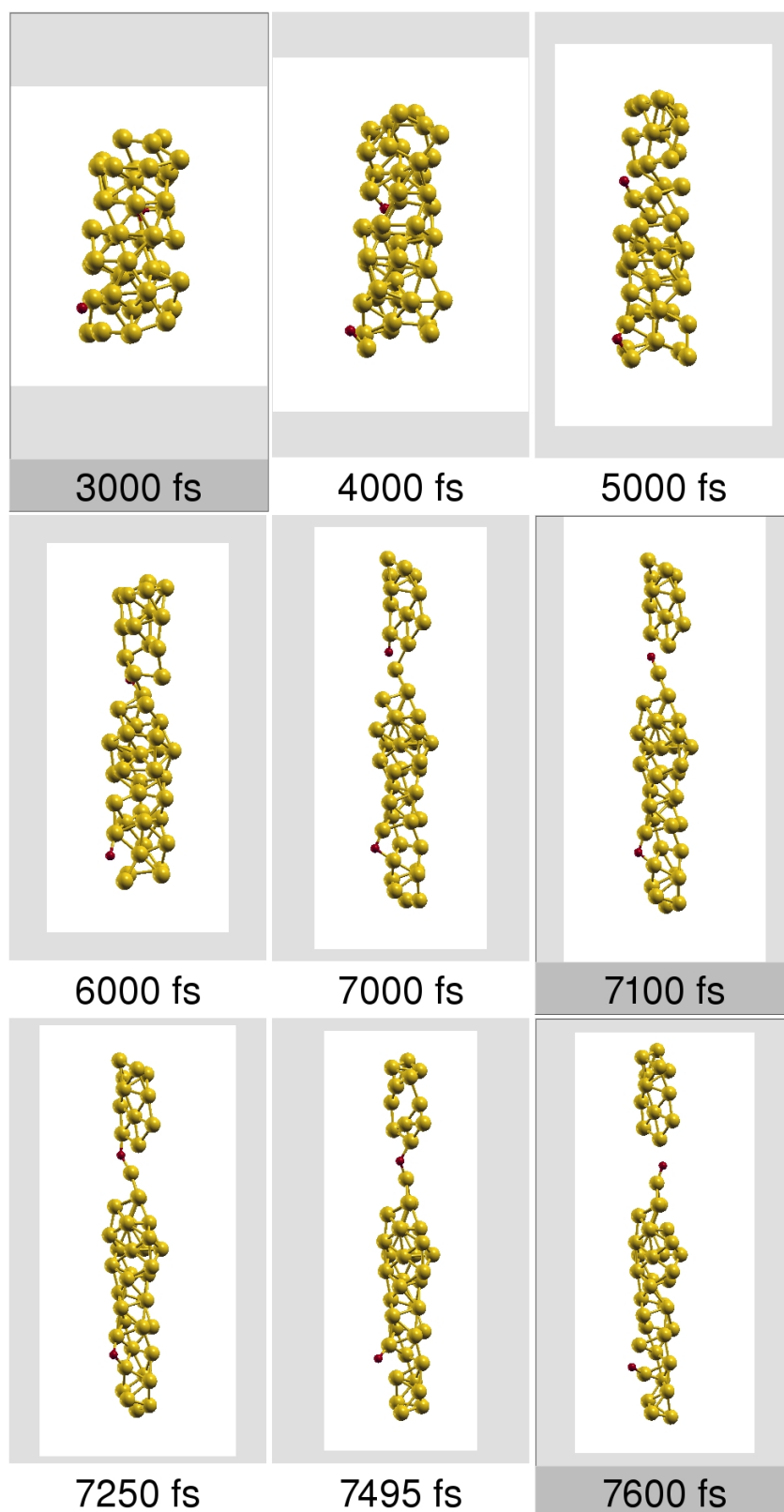


Figura 6.35: Película de la formación del hilo con la impureza de oxígeno.

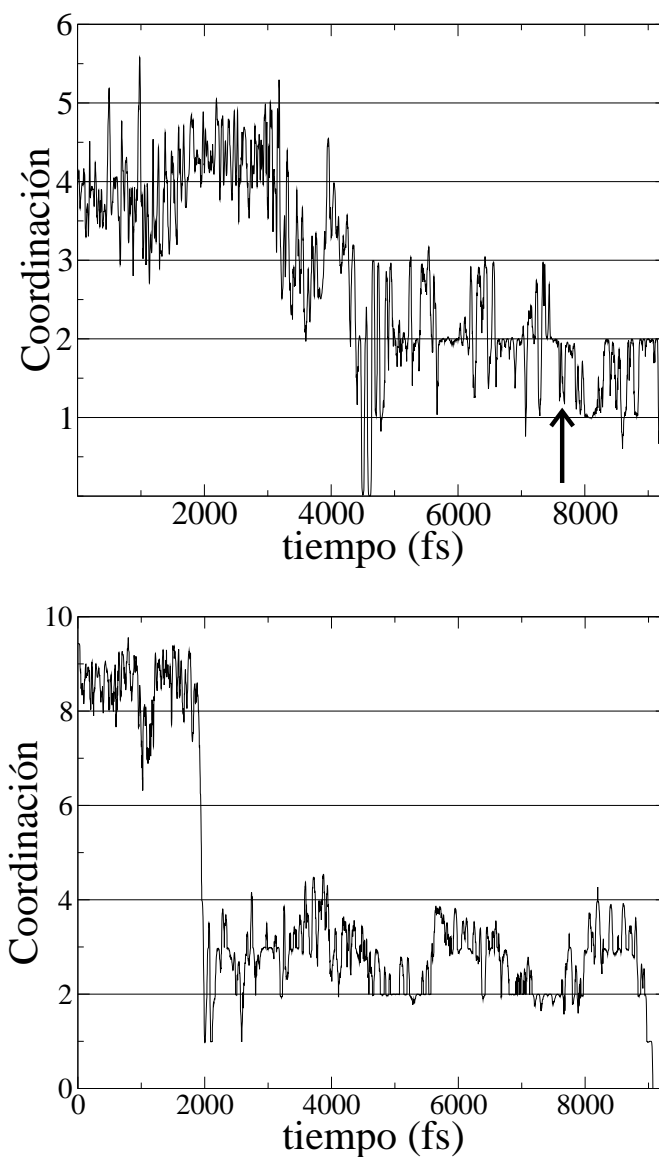


Figura 6.36: Evolución de la coordinación del oxígeno que participa (arriba) y que no participa (abajo) en la cadena. La flecha indica cuando se rompe (7600 fs). En ambos casos el cambio en la coordinación es muy brusco y las oscilaciones rápidas son debidas a que la temperatura es elevada, a pesar de que se reescala cada 100 fs a 50 K se alcanzan temperaturas máximas de 1150 K.

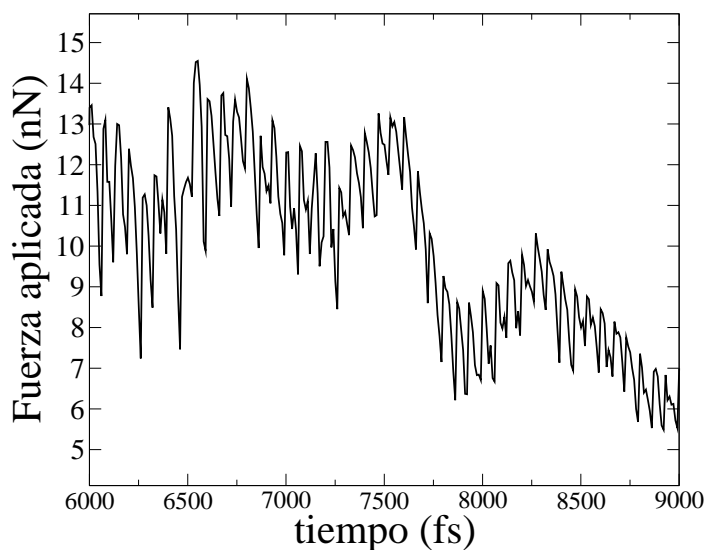


Figura 6.37: Evolución de la fuerza aplicada cuando el oxígeno participa en la cadena (rompe a 7600 fs). Nótese que la fuerza de ruptura es mayor que cuando no hay impurezas.

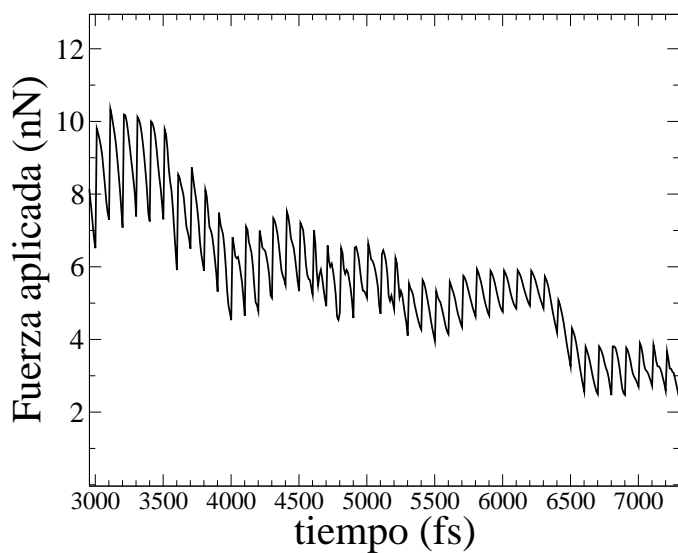


Figura 6.38: Evolución de la fuerza aplicada cuando el oxígeno no participa en la cadena (rompe a 6400 fs). Las condiciones de la simulación (temperatura, magnitud y velocidad del estiramiento) son las mismas que las de la figura anterior (6.37).

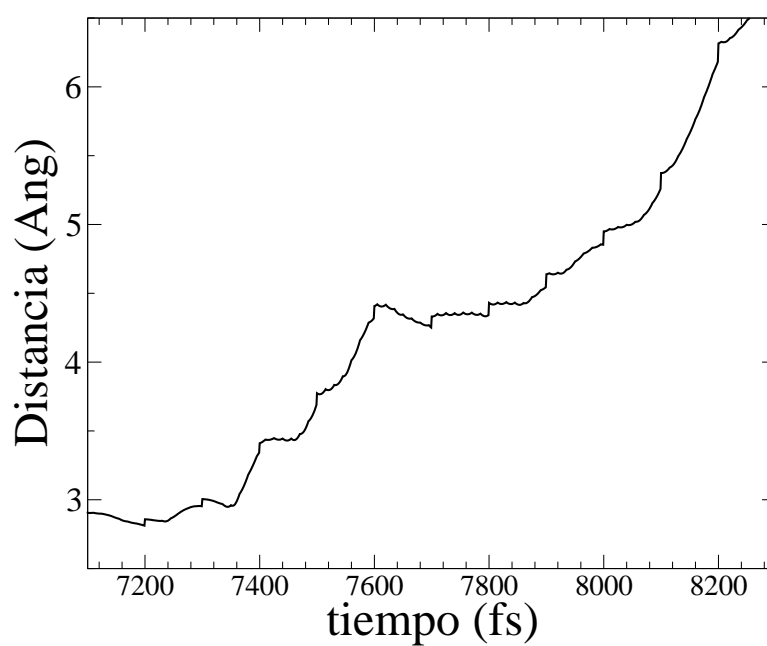


Figura 6.39: Evolución de la distancia entre los dos átomos de oro correspondientes a los extremos de las dos pirámides y entre los que se encuentra el átomo de oxígeno.

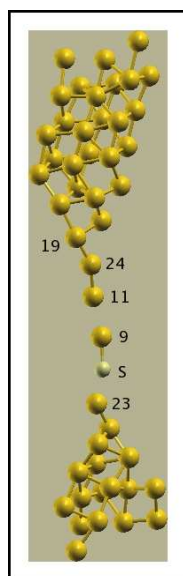


Figura 6.40: Geometría de una cadena con una impureza de azufre. La cadena se ha obtenido estirando un 2 % cada 200 fs después de 4 ps estirando un 3 % cada 100 fs. Los números indican las etiquetas que serán usadas en el resto de las gráficas.

#### 6.2.4. Azufre

De todas las impurezas consideradas el azufre ha resultado ser la más interesante porque casi siempre (en 12 de las 13 simulaciones realizadas) ha participado en la cadena. Generalmente se coloca entre dos átomos de oro, que pueden estar en cualquier posición de la cadena (no tienen por qué estar cerca de las pirámides). Incluso si se introducen dos átomos de azufre en un agregado con 98 átomos de oro el azufre forma dos cadenas independientes en serie. En ninguna de las 3 simulaciones realizadas con 98 átomos vimos dos átomos de azufre en la misma cadena. La velocidad de estiramiento y la cuantía del mismo no parece que afecten al azufre, ya que casi siempre participa. La única diferencia es el número de átomos de oro que están presentes en la cadena y que al estirar rápido generalmente el hilo se rompe por un enlace oro-azufre, mientras que al estirar lentamente se rompe por un enlace oro-oro. El hilo modelo (figura 6.40) se ha obtenido estirando lentamente (un 2 % cada 200 fs) después de 4 ps estirando rápido (3 % cada 100 fs). En la primera parte (rápida) la temperatura se reescalaba a 100 K, mientras que en la segunda a 300 K. El hilo está formado por 5 átomos (contando con la impureza de azufre) y como se ha obtenido estirando lentamente las pirámides se encuentran bien formadas y no se han deshecho.

La película con la formación del hilo se encuentra en la gráfica 6.41. Este es un caso interesante porque en las fases iniciales la impureza no participa en el hilo, pero a medida que la pirámide se deshace si que lo hace. El detalle con este proceso se encuentra en la gráfica 6.42. Probablemente lo más llamativo del proceso es la estabilidad del rombo con la impureza en uno de sus vértices. A pesar de que a su alrededor los átomos se reordenan, el rombo no se deshace hasta que la pirámide a la que esta unido no sufre un gran cambio.

La DOS del hilo obtenido estirando (justo antes de romperse) se encuentra en la gráfica 6.43. También existe un pico a la altura del nivel de Fermi. A su vez la gráfica 6.44 recoge la densidad de estados proyectada en el azufre y sus vecinos. El azufre se carga y tiene una contribución muy clara a la altura del nivel de Fermi. Sus dos vecinos tienen un enlace relativamente fuerte y sus picos se desplazan hacia energías menores de las normales. Los segundos vecinos tienen un enlace más parecido al de la cadena sin impurezas y su contribución al nivel de Fermi es mayor (excepto en el caso de que estén unidos a la pirámide y por tanto su coordinación y enlace son mayores).

La evolución de las distancias entre el átomo de azufre y sus vecinos se puede observar en las gráficas 6.45. Es curioso que la distancia entre los átomos de oro 9 y 11 es prácticamente constante durante toda la simulación. En esta gráfica la distancia entre los dos átomos de oro que rodean al azufre (sus primeros vecinos) se muestra con la etiqueta 9-23. Cuando el hilo se rompe (10200 fs) la distancia es de 4.9 Ang. Pero la media de todos los casos en los que el azufre participa en la cadena es 5.03 Ang, por lo tanto podemos decir que la distancia entre dos átomos de oro consecutivos (cuando hay un átomo de azufre en medio) es de  $5.03 \pm 0.22$  Ang. El azufre probablemente sea el causante de las grandes distancias mostradas en [61].

La evolución de la coordinación del átomo de azufre se encuentra en la figura 6.46. Claramente la coordinación del azufre es mucho menor que en la del resto de los casos y tiende rápidamente a una coordinación de dos.

Para concluir esta sección mostramos la evolución de las fuerzas en una cadena de oro con una impureza de azufre. La cadena es enorme (15 átomos). La longitud de la cadena es de 35 Å. Las condiciones de la simulación (magnitud y velocidad del estiramiento, temperatura, ...) parecen ideales para generar una cadena empleando un tiempo de cálculo razonable. Las hemos empleado sin impurezas y la longitud máxima de la cadena obtenida es de ocho átomos. Puede que el azufre sea el responsable de una distancia tan grande, pero con un único caso no se puede hacer una estadística fiable. No se han hecho más simulaciones

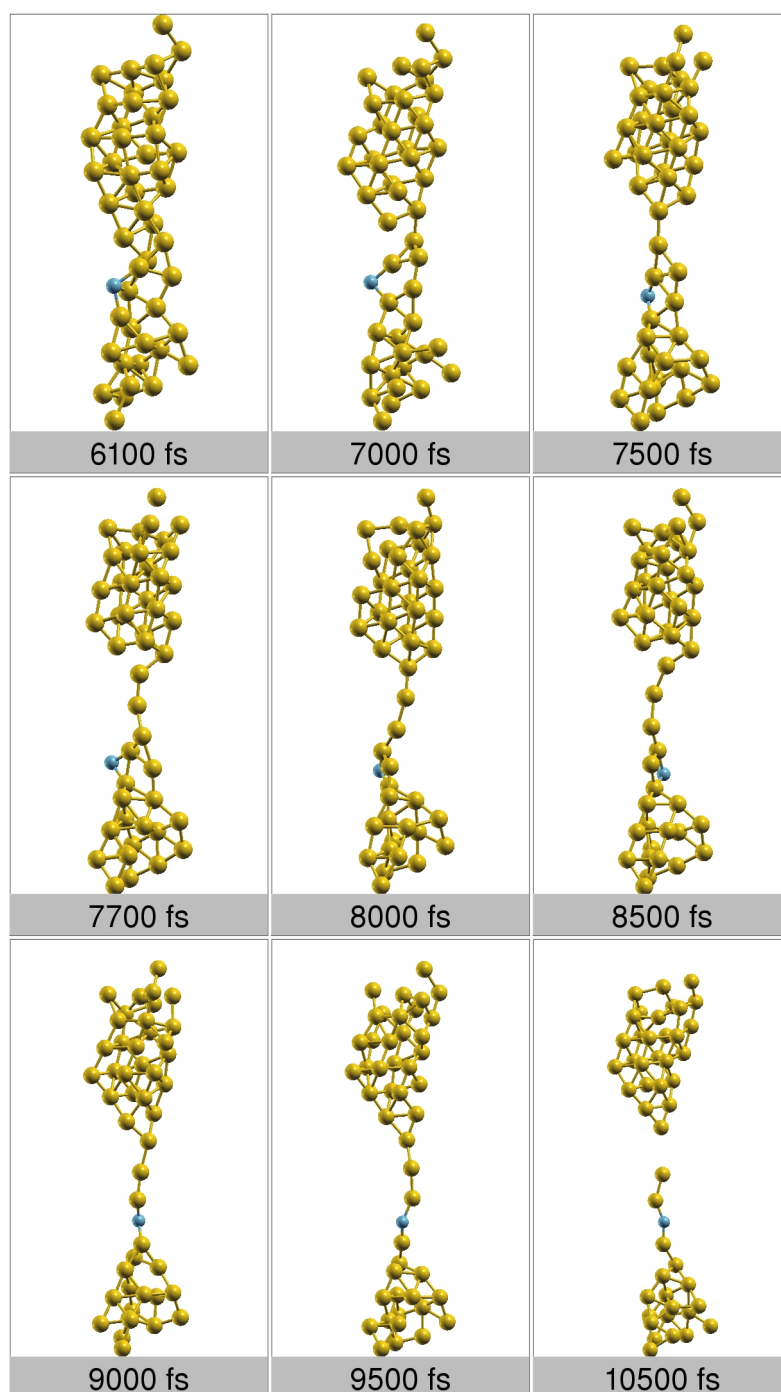


Figura 6.41: Película de la formación de una cadena con una impureza de azufre. La cadena se ha obtenido estirando un 2 % cada 200 fs después de 4 ps estirando un 3 % cada 100 fs.



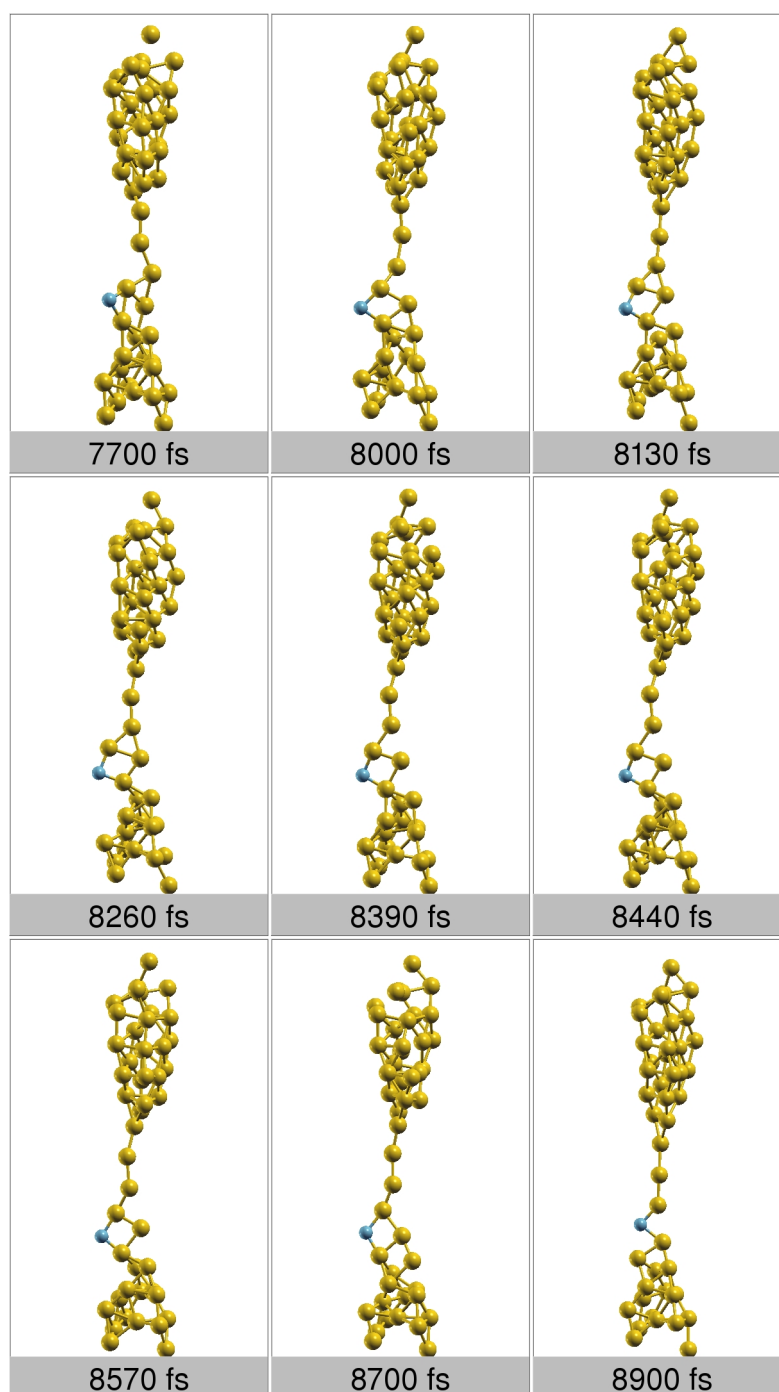


Figura 6.42: Película con el detalle de la formación de una cadena con una impureza de azufre. Nótese la evolución del rombo en el que participa el azufre.

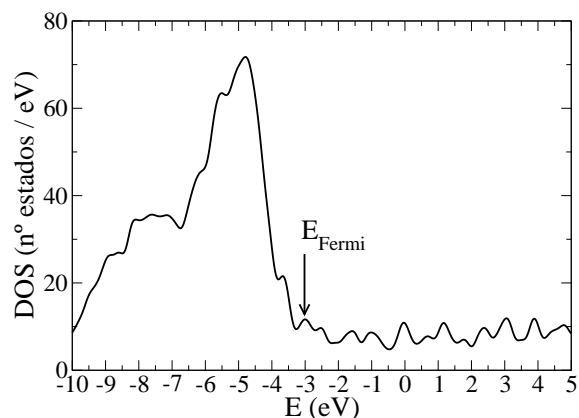


Figura 6.43: Densidad de estados del hilo con impureza de azufre. La flecha indica la posición del nivel de Fermi.

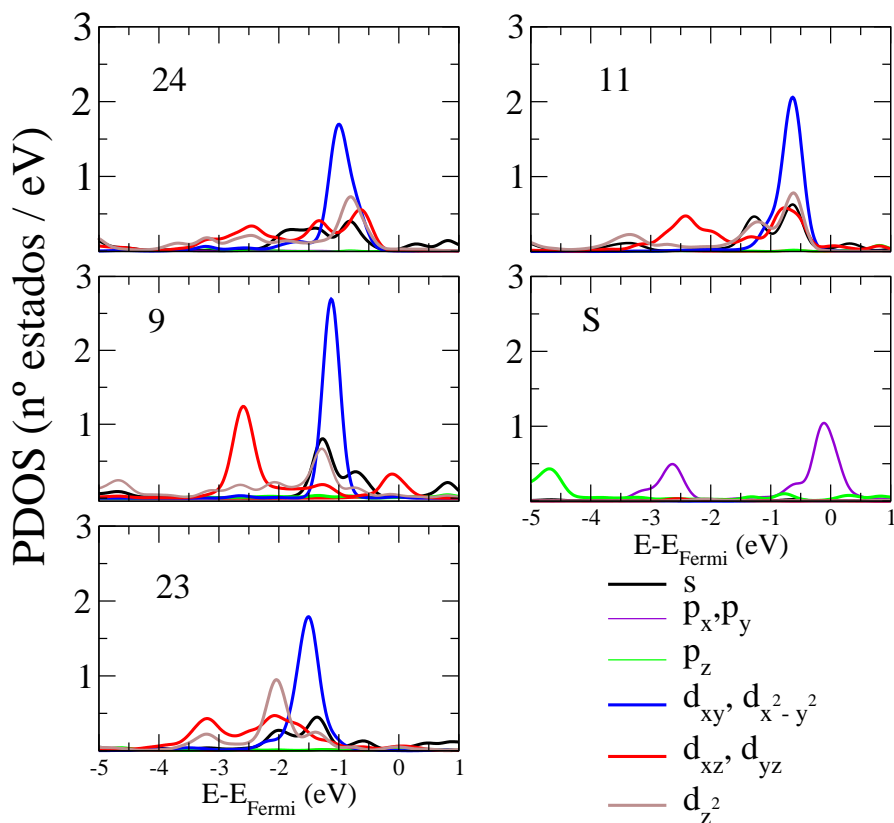


Figura 6.44: Densidad de estados proyectada en el azufre y sus átomos vecinos. La numeración es la misma que la de la figura 6.40. En el panel superior se encuentran las correspondientes a los átomos 24 y 11 (izquierda y derecha, respectivamente). En el centro al 9 y el azufre (a la izquierda y derecha, respectivamente). Por último abajo se encuentra el 23. Sólo el azufre contribuye significativamente al nivel de Fermi.

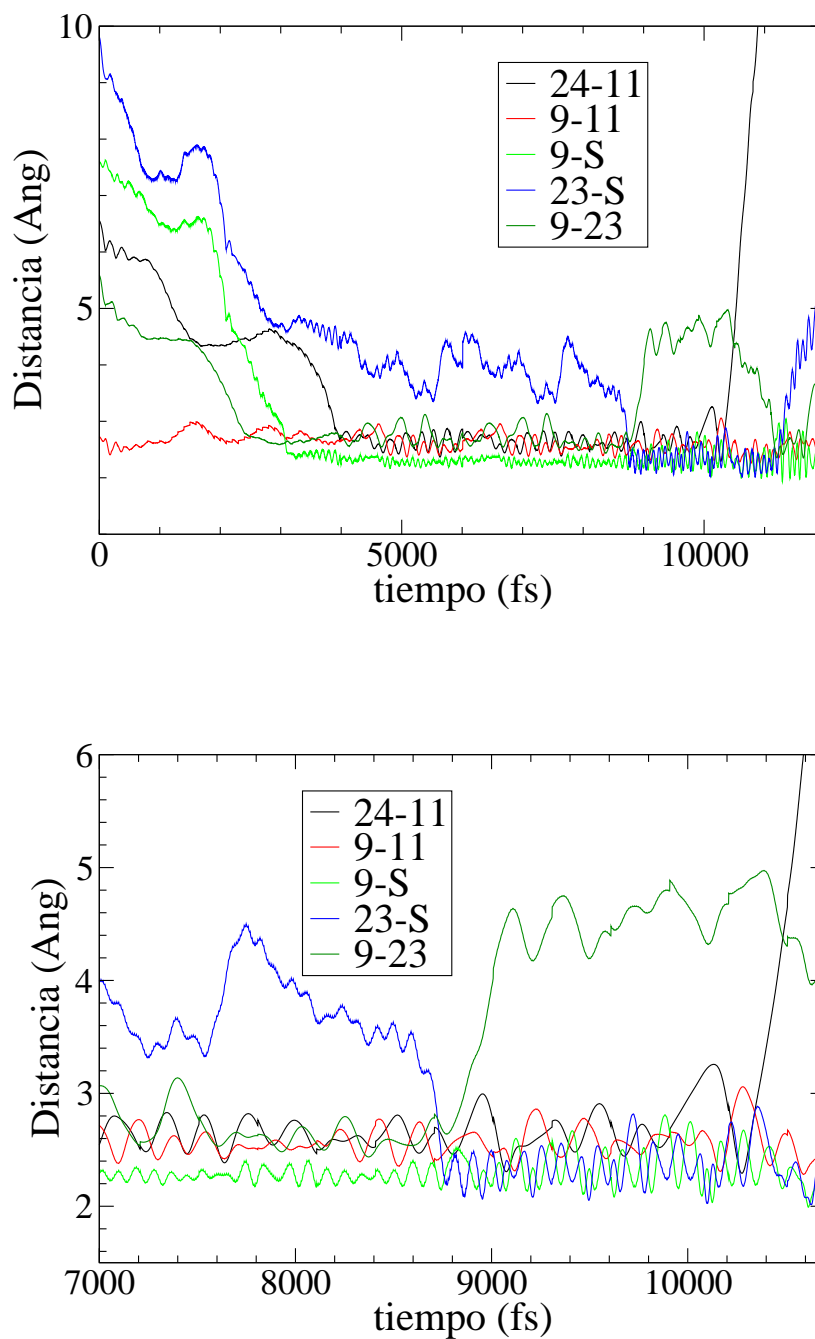


Figura 6.45: Evolución de las distancias entre los átomos que forman la cadena de oro con azufre. El panel inferior muestra con detalle lo que sucede justo antes de que se rompa el hilo por los átomos de oro 24-11 (la numeración es la misma que la de la figura 6.40).

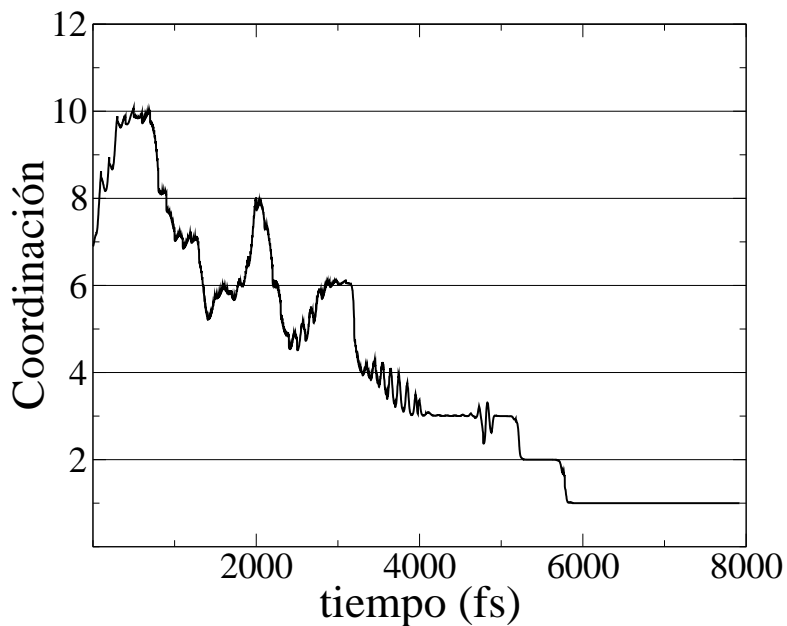


Figura 6.46: Evolución temporal de la coordinación del átomo de azufre durante los últimos 9 ps de la simulación. Como el hilo no se rompe por el átomo de azufre su coordinación nunca baja de dos.

porque duran muchos meses de cálculo (nueve en el caso de la cadena de 15 átomos). La geometría de la cadena justo antes de romperse se encuentra en la figura 6.47. La evolución de la fuerza aplicada durante los últimos 16 ps se puede encontrar en la figura 6.48. El hilo rompe después de 14350 fs al aplicar una fuerza de 2.5 nN. Los resultados encontrados para el azufre son compatibles con los mostrados en las referencias [56, 75]

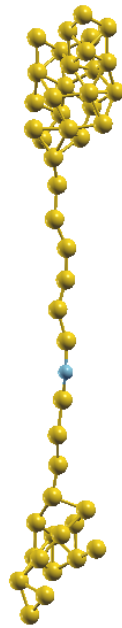


Figura 6.47: Geometría del hilo con 15 átomos.

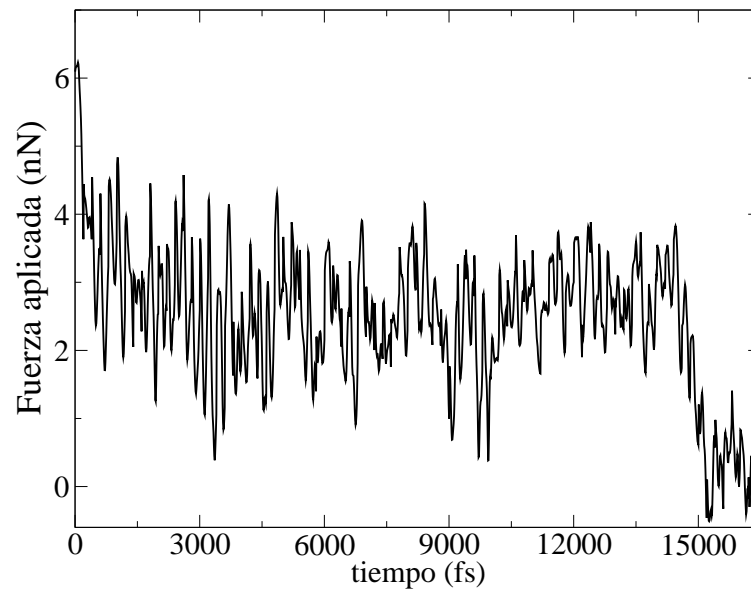


Figura 6.48: Evolución temporal de la fuerza aplicada para crear el hilo con 15 átomos.

### 6.3. Conclusión

---

A modo de conclusión en la tabla 6.1 presentamos las distancias máximas entre átomos de oro (con y sin impurezas). Se puede ver que se explican todas y cada una de las distancias experimentales entre átomos de oro. En el caso del oro y el azufre el error se ha obtenido a partir del valor medio de la distancia entre los dos átomos de oro justo antes de que se rompe la cadena. En el caso del carbono y el oxígeno sólo hay un evento, por lo que se muestra la distancia entre los dos átomos de oro que son primeros vecinos de la impureza y el error se estima a partir de las oscilaciones de la distancia justo antes de que se rompa la cadena (en el caso del oxígeno) o del escalón debido al tirón (caso del carbono).

A su vez en la figura 6.24 mostramos la probabilidad de que cada especie participe en la cadena. Claramente el azufre tiende a formar parte de la cadena, pero es más difícil que el carbono y el oxígeno participen. El hidrógeno nunca participa y por tanto puede ser descartado como contaminante.

La coordinación del carbono es prácticamente constante e igual a cuatro, mientras que las del oxígeno y el azufre varían mucho más y tienden a dos. Estos resultados indican que el carbono es la punta de la pirámide mientras que el oxígeno y el azufre forman parte de la cadena.

La evolución de las fuerzas depende mucho de cómo sean las condiciones en las que se lleva a cabo la simulación. Los mejores resultados se obtienen cuando se estira poco (uno o dos %) y despacio (cada 200 o 300 fs). Pero lo que sí parece es que con oxígeno la fuerza de ruptura es mayor.

Con respecto a la estructura electrónica cabe decir que el único que tiene una contribución clara a la altura del nivel de Fermi es el azufre. El estudio de las cadenas sin impurezas muestra que cuanto mayor es la longitud de la cadena mayor es la contribución de sus átomos a la altura del nivel de Fermi y como el azufre es el único que forma cadenas largas puede que realmente se este observando el efecto de tamaño de la cadena.

Especie	Distancia (Ang)
Au	$2.9 \pm 0.2$
C	$(3.1, 3.45) \pm 0.1$
O	$4.4 \pm 0.1$
S	$5.03 \pm 0.22$

Tabla 6.1: Distancias entre los dos átomos de oro con y sin impurezas (intercaladas entre dos átomos de oro). Los resultados son compatibles con los experimentales mostrados en [62], [107], [61] para el carbono, oxígeno y azufre respectivamente. El origen de las diferencias entre los errores esta discutido en el texto. En el caso del carbono se incluyen las dos distancias observadas.





## **Parte III**

### **Conclusiones**



---

Esta tesis consta de dos partes diferentes. La primera es eminentemente metodológica, mientras que la segunda es una aplicación de los métodos desarrollados en la primera al crecimiento de nanohilos de oro con impurezas.

Dentro de la primera parte hay diferentes apartados. El primero se ha centrado en el desarrollo de nuevos métodos que permiten generar bases atómicas numéricas eficaces. Las novedades y conclusiones de este apartado se pueden dividir en:

- Desarrollo de un procedimiento de generación sistemática de orbitales numéricos eficaces y adaptados al entorno. Los orbitales se obtienen minimizando variacionalmente la energía total del sistema y se usa un parámetro para controlar su radio de corte. Gracias a ello pueden ser empleados en condiciones realistas (sistemas grandes con muchos átomos).
- Se eliminan las colas abruptas de los orbitales y por tanto se reduce el ruido en las fuerzas. El número de pasos de evaluación de las fuerzas necesarios para relajar el sistema se reduce significativamente.
- Para comprobar la calidad de las bases obtenidas se emplea otro esquema de generación de orbitales. Los resultados se comparan con el conjunto de gaussianas optimizadas que son utilizadas por los químicos cuánticos y no hay grandes diferencias. Además a los orbitales optimizados se les añaden funciones de Bessel y la ganancia energética se compara con la obtenida al aumentar el tamaño de la base con orbitales de polarización. Las diferencias son mínimas. A la vista de los resultados se puede afirmar que los orbitales estudiados están suficientemente optimizados.
- Las bases optimizadas permiten reproducir las geometrías obtenidas mediante el empleo de bases de ondas planas. Las discrepancias son mínimas y menores que el hecho de usar dos programas de ondas planas diferentes o pseudopotenciales.
- Desarrollo de un nuevo procedimiento para el confinamiento sistemático tanto en espacio real como recíproco de los orbitales y pseudopotenciales. Gracias a ello se consigue reducir en varios ordenes de magnitud el error producido por la proyección de los orbitales y pseudopotenciales en una malla. Esto permite converger las frecuencias de vibración en mallas más gruesas y reducir de forma apreciable el número de pasos necesarios para relajar un sistema.

---

La segunda parte de la metodología está dedicada al desarrollo de dinámicas moleculares aceleradas. Se puede concluir lo siguiente:

- Hemos desarrollado un nuevo procedimiento para realizar dinámicas moleculares con bajo coste computacional. Para ello se emplean dos fuerzas diferentes. Siempre se calcula una fuerza que cueste poco ser evaluada (no tiene por qué ser muy precisa). Esta fuerza es corregida periódicamente. La corrección se hace con una fuerza lo más exacta posible pero que sólo se evalúa cada  $n$  pasos de integración. Este es el único parámetro que tiene que ser ajustado. Gracias a este último punto el coste computacional del proceso se reduce significativamente. El algoritmo es universal y puede ser aplicado a cualquier tipo de dinámica (verlet, parrinello-ramman etc). Hemos estudiado la conservación de la energía (en una dinámica en la que debe conservarse) y los resultados son equivalentes a los obtenidos empleando siempre las fuerzas exactas. Las propiedades estructurales (función de distribución de pares, ángulos, etc) y dinámicas (coeficiente de difusión) también son reproducidas incluso corrigiendo cada 10 pasos.

Por último hemos aplicado las técnicas descritas anteriormente al crecimiento de hilos de oro con impurezas.

- Se presenta un procedimiento que permite obtener hilos de oro con longitudes realistas. Además se estudia en detalle la estructura electrónica de dichos hilos y se comprueba que la contribución al nivel de Fermi de los átomos de la cadena es un efecto de la coordinación de dichos átomos.
- Motivados por los resultados obtenidos con microscopios electrónicos de alta definición en los que se aprecian distancias enormes entre los átomos de una cadena de oro, hemos estudiado el efecto de diferentes impurezas en un hilo de oro. Este se crea a partir de un amorfo que ya contiene la impureza. Se deja que ésta difunda sin ningún tipo de ligadura. Gracias a ello se puede calcular cuál es la probabilidad de que la impureza juegue algún papel en el hilo final. Hemos probado con hidrógeno, carbono, oxígeno y azufre. Hemos encontrado que el azufre es el que más probabilidad tiene (93 %) de participar en la cadena. También se ha estudiado el efecto del hidrógeno, carbono y oxígeno. El hidrógeno se evapora y tanto el oxígeno como el carbono participan en menor medida (10 %) en la cadena. Se explican todas las distancias entre

---

átomos de oro encontradas en los experimentos. El azufre es la única impureza con contribución clara a la estructura electrónica a la altura del nivel de Fermi.

---

---

# A

## Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

---

Existen multitud de libros y artículos que tratan la teoría del Funcional de la Densidad [67, 17], pero creemos que vale la pena introducirlo para aclarar la notación empleada a lo largo de diferentes capítulos.

La Teoría del Funcional de la Densidad permite calcular la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema de forma exacta. Se basa en un teorema [45] desarrollado por Hohenberg y Kohn. Este teorema divide las diferentes contribuciones presentes en el Hamiltoniano de los electrones (ecuación 1.4 del capítulo 1). Considera la energía cinética de los electrones, el potencial de coulomb debido a la interacción entre parejas de electrones ( $V_{int}(r_i, r_j)$ ) y el potencial (mono- partícula) que representa la interacción de cada electrón con los iones ( $V_{ext}(\vec{r}_i)$ ). Este potencial se considera externo y depende de las posiciones de los átomos presentes en el sistema.

El teorema de Hohenberg-Kohn asocia la función de onda del estado fundamental (no degenerado) del sistema con un único potencial externo. Además establece una correspondencia entre la función de onda (del estado fundamental) y la densidad electrónica asociada ( $\rho_0(\vec{r})$ ). Esta última correspondencia permite expresar el valor esperado de cualquier propiedad (en el estado fundamental) en términos de un único funcional de la densidad

electrónica del estado fundamental. Por lo tanto si se conoce un funcional de la energía con respecto a la densidad ( $E[\rho]$ ) aplicando el criterio variacional de Rayleigh-Ritz se puede minimizar la energía con respecto a la densidad y encontrar el estado fundamental. La expresión de la energía como un funcional de la densidad es:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{int}[\rho] \quad (\text{A.1})$$

Por desgracia no se conoce el funcional exacto, por lo que hay que realizar una serie de aproximaciones. Además no se conoce cómo expresar la energía cinética a partir de una densidad electrónica. Para resolver este problema Kohn y Sham introdujeron unos orbitales que dieron lugar a las ecuaciones de Kohn-Sham.

### A.1. Ecuaciones de Kohn-Sham

---

Dado que no se conoce cómo expresar la energía cinética en función de la densidad ( $T[\rho]$ ) Kohn y Sham propusieron [54] separar la densidad en dos:

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]$$

Donde  $T_s[\rho]$  es la energía de los electrones no interactuantes y  $T_c[\rho]$  el resto (la correlación en la energía cinética de los electrones). A priori no se sabe expresar  $T_s$  en función de  $\rho$ , pero si se escoge un sistema de partículas no interactuantes (con densidad  $\rho$ ) es trivial hacerlo con respecto a los orbitales  $\psi_i$  de cada partícula:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\vec{r}^3 \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r})$$

Hay que tener en cuenta que el funcional  $T_s$  depende de la densidad a través de los orbitales ocupados  $\psi_i$  que a su vez dependen de la densidad  $\rho$ . Podemos reescribir el funcional exacto (ecuación A.1) como:



$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{A.2})$$

Donde por definición la energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}[\rho]$ ) contiene a  $T_c[\rho]$  y la diferencia  $V_{int}[\rho] - V_H[\rho]$ , donde  $V_H$  es la energía Hartree:  $E_H[\rho] = \int d\vec{r}^3 \int d\vec{r}'^3 \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')/|\vec{r} - \vec{r}'|$ . La ecuación A.2 es exacta, pero no se conoce la forma de  $E_{xc}[\rho]$  (aunque el segundo teorema permite afirmar que existe). También hay que destacar que en esta expresión no se conoce cómo varía la energía  $T_s$  en función de  $\rho$  (se conoce en función de los orbitales no interactuantes  $\psi_i$ ) por lo que no se puede minimizar directamente. En lugar de ello se usa la siguiente propuesta de Kohn y Sham:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Donde  $v_{ext}(\vec{r})$  es el potencial externo y  $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$

Consideremos ahora un sistema de partículas no interactuantes bajo los efectos de un potencial externo  $v_s(\vec{r})$ . Para este sistema la minimización de la energía es:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

La densidad que resuelve esta ecuación de Euler es  $\rho_s(\vec{r})$ . Comparando las ecuaciones A.3 y A.4 vemos que las soluciones son iguales ( $\rho_s(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ ) si:

$$v_s(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

Por lo tanto podemos calcular la densidad de un sistema de partículas interactuantes resolviendo las ecuaciones de partículas no interactuantes bajo los efectos de un potencial externo como el de la ecuación A.5. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{A.6})$$

Dan lugar a un conjunto de orbitales  $\{\psi_i\}$  que reproducen la densidad  $\rho(\vec{r})$  del sistema original:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.7})$$

Donde  $n_i$  es la ocupación de cada orbital.

Las ecuaciones A.6 y A.7 son las ecuaciones de Kohn-Sham. Sustituyen el problema de la minimización de  $E[\rho]$  por la resolución de un Hamiltoniano formado por partículas no interactuantes. Como  $v_H$  y  $v_{xc}$  dependen de  $\rho$  que a su vez depende de  $\{\phi_i\}$  el problema es no lineal y se resuelve autoconsistentemente: partimos de una  $\rho$ , calculamos  $v_s$  y por último la  $\phi_i$ . A partir de estas últimas se calcula una nueva  $\rho$  y el proceso se repite hasta que la densidad converja  $\rho_0$ .

Existen diferentes parametrizaciones del término de intercambio y correlación  $v_{xc}$  el lector interesado puede encontrar un resumen de las más empleadas en el magnífico libro de Richard Martin:[67].

---

# B

## Pseudopotenciales

---

La mayor parte de las propiedades físicas y químicas de un átomo vienen determinadas por los electrones de valencia, puesto que son los que forman parte en el enlace químico y determinan las propiedades magnéticas y las excitaciones de poca energía. Para comprender este fenómeno basta con representar las diferentes funciones de onda de un átomo de oxígeno:

En esta figura claramente se puede apreciar que la extensión espacial del orbital  $1s$  es significativamente menor que la del  $2s$ , del  $2p$  o  $3d$ . La diferencia entre los autovalores es de un orden de magnitud y por tanto podemos distinguir tres zonas en el espectro debidas cada una a un tipo de estado: interna, valencia y la correspondiente a las excitaciones.

La mayor contribución a la interacción de un átomo con sus vecinos proviene del solapamiento entre orbitales. Debido a su localización (espacial y energética) los electrones del core van a contribuir muy poco y no van a participar de forma activa en la interacción. Esto no es del todo cierto, ya que en los metales de transición los estados  $3d$  no están muy separados (en energías y localización) de los  $4s$ , por lo que estos últimos tienen que ser considerados como electrones de valencia. Generalmente reciben el nombre de "semi-internos" y su inclusión permite aumentar significativamente la calidad del resultado final. Las funciones de onda del titanio pueden encontrarse en la figura B.3.

## Funciones de onda del O

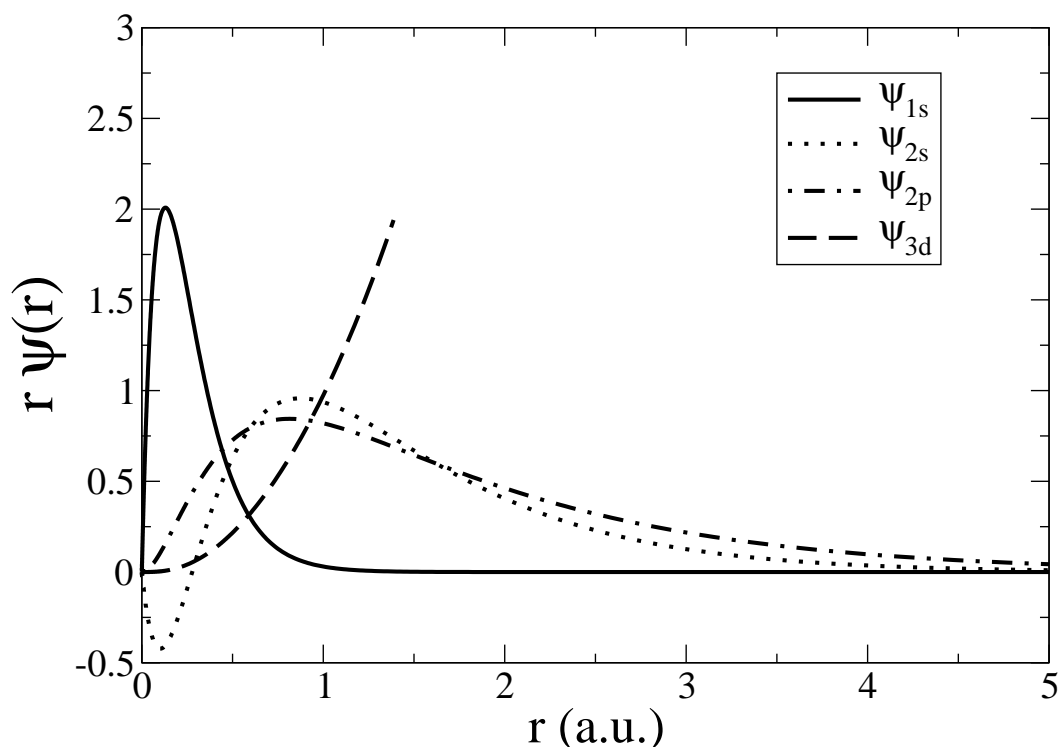


Figura B.1: Orbitales del oxígeno

Si además tenemos en cuenta que cualquier reducción del espectro a describir permite llevar a cabo una disminución del tamaño de la base del espacio de Hilbert, conviene describir todos los estados internos mediante un operador y así se ahorra tanto en memoria como en tiempo de cálculo. Eso sí, es necesario que el pseudopotencial obtenido sea lo más transferible posible, para que pueda ser utilizado en entornos diferentes.

El empleo de pseudopotenciales permitiría proyectar los electrones internos fuera del espectro total. Esta proyección se puede formular, pero es complicada puesto que depende de la forma explícita de los estados internos. En la práctica lo que se busca es que la reproducción de los estados de valencia sea lo más precisa posible. El proceso de generación es el siguiente: se aísla cada tipo de átomo y se resuelve su Hamiltoniano que tiene en cuenta a todos los electrones (AE, "all electron" en inglés). Las soluciones de este Hamiltoniano AE son los orbitales  $\Psi_i^{AE}(\vec{r})$  que describen a los estados correspondientes tanto a los electrones internos como a los de valencia. Una vez conocidos estos orbitales se construye un pseudopotencial que permite reproducir de forma precisa los orbitales de

---

### Densidad atomica: O

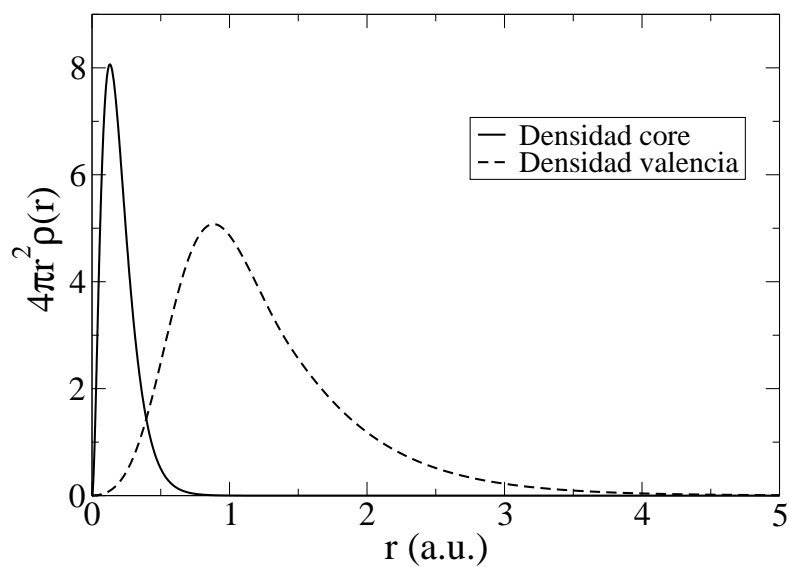


Figura B.2: Densidad de carga de valencia e interna en el oxígeno

### Funciones de onda del Ti

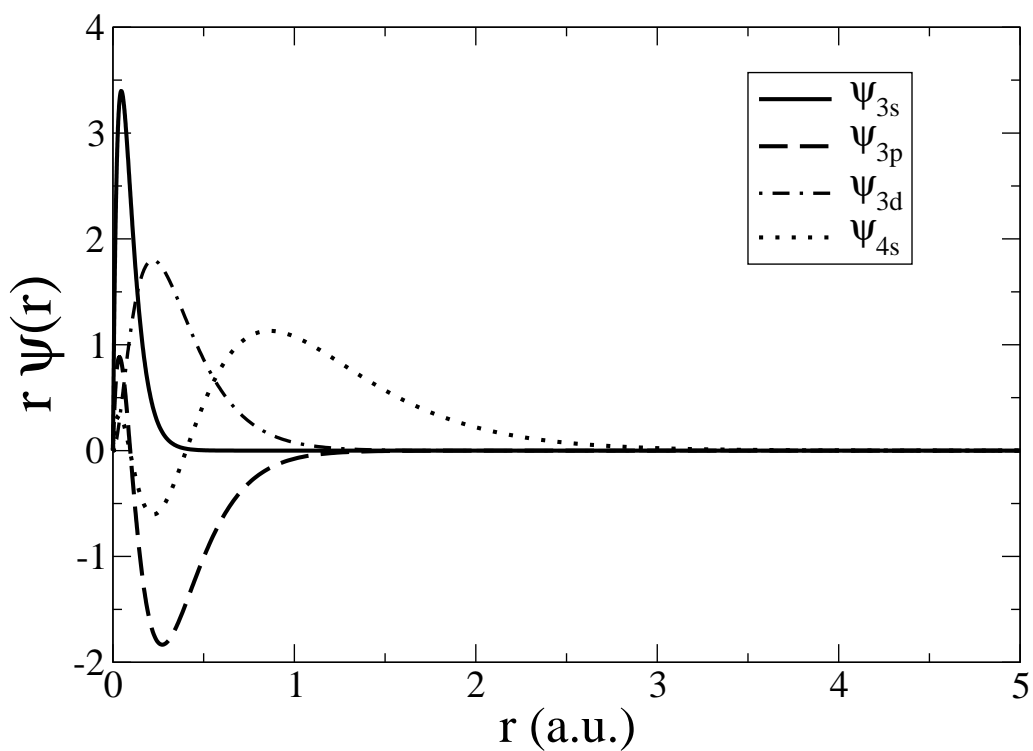


Figura B.3: Densidades de carga del titanio.

valencia AE. Con este pseudopotencial se obtiene un nuevo Hamiltoniano cuyas soluciones son los pseudoorbitales  $\Psi_i^{PS}(\vec{r})$  que serán usados durante el cálculo. Este Hamiltoniano es:

$$\hat{H}\Psi_i^{PS}(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{PS}(\vec{r}) \right] \Psi_i^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{PS} \Psi_i^{PS}(\vec{r}) \quad (\text{B.1})$$

Para que esta reproducción sea lo más fiel posible es necesario imponer una serie de condiciones<sup>1</sup>:

1. Los pseudoorbitales deben ser idénticos a los orbitales AE a partir de un cierto radio  $r_c$ .
2. La densidad de carga englobada hasta un cierto radio  $r_c$  debe ser la misma en los dos casos:

$$\int_0^{r_c} \|\Psi_i^{AE}(\vec{r})\|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} \|\Psi_i^{PS}(\vec{r})\|^2 d\vec{r}$$

y la norma también debe ser igual (conservación de la norma):

$$\int_0^{\infty} \|\Psi_i^{AE}(\vec{r})\|^2 d\vec{r} = \int_0^{\infty} \|\Psi_i^{PS}(\vec{r})\|^2 d\vec{r} = 1$$

3. En la zona interna la función de onda AE tiene varios nodos (producidos por la ortogonalización de las funciones de onda correspondientes a cada canal de momento angular), mientras que las PS deben ser suaves y continuas en  $r_c$  (incluyendo las dos primeras derivadas). Como el pseudopotencial asociado a cada pseudofunción de onda no puede diverger en el origen estas deben de tener un comportamiento proporcional a  $r^l$ .
4. Los autovalores correspondientes a los orbitales-PS deben ser iguales a los AE:

$$\varepsilon_i^{PS} = \varepsilon_i^{AE}$$

---

<sup>1</sup>Las restricciones aquí descritas son las empleadas en Siesta, pero existen otras diferentes.

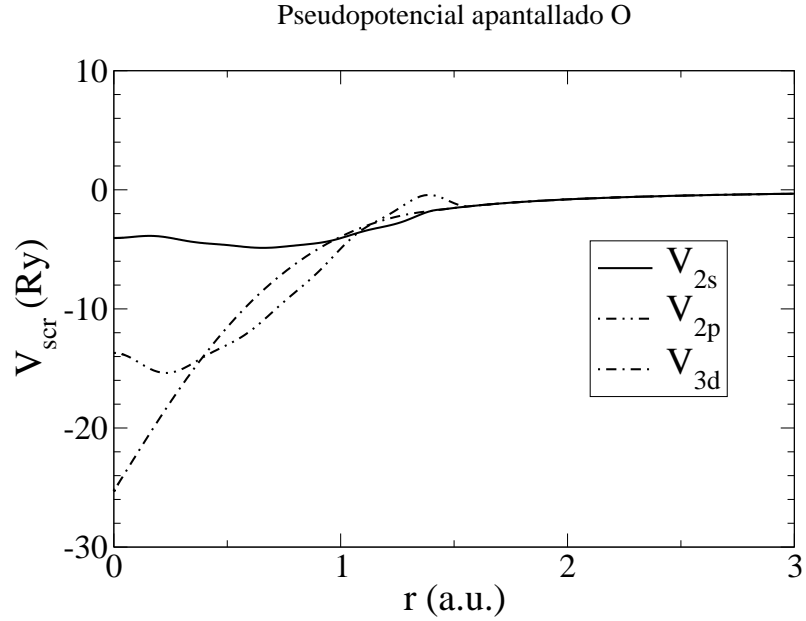


Figura B.4: Pseudopotencial apantallado (iónico) del Oxígeno

Existen diferentes métodos para conseguir que las pseudofunciones  $\Psi_i^{PS}$  cumplan las 4 condiciones anteriores. Una vez obtenida la función de onda que cumple estas condiciones el pseudopotencial apantallado  $V^{PS-Ap}(\vec{r})$  se obtiene por inversión [42] de la parte radial de la ecuación B.1:

$$V_l^{PS-Ap}(r) = \varepsilon_l^{PS} - V_H^{PS}(r) - V_{XC}^{PS}(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\Psi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \Psi_l^{PS}(r) \quad (\text{B.2})$$

En esta relación  $l$  denota cada canal de momento angular,  $V_H^{PS}$  y  $V_{XC}^{PS}$  el potencial Hartree y de intercambio-correlación (correspondientemente) calculados a partir de la pseudofunción de onda. El pseudopotencial apantallado del oxígeno correspondiente a la expresión anterior (ecuación B.2) se encuentra en la figura B.4

Los electrones internos se encuentran apantallados por los de valencia, pero este apantallamiento depende mucho del entorno en el que se encuentre el átomo. Si se quita el apantallamiento producido por los electrones de valencia se puede obtener un pseudopotencial iónico mucho más transferible. A la hora de resolver un problema el pseudopotencial iónico se apantalla con los electrones de valencia de ese entorno, con lo que se obtiene un pseudopotencial mejor adaptado. El pseudopotencial desapantallado

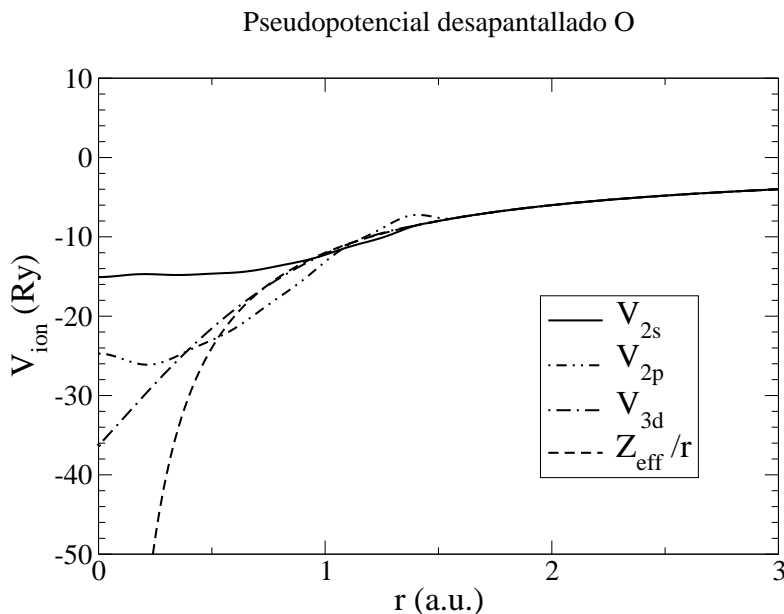


Figura B.5: Pseudo-potencial desapantallado del Oxígeno

$V_l^{PS}$  se obtiene restándole al pseudopotencial apantallado  $V_l^{PS-Ap}$  (ecuación B.2) los términos correspondientes al potencial Hartree y de intercambio-correlación debidos a la pseudodensidad de carga correspondiente a los electrones de valencia  $n_{val}^{PS}(r)$ .

$$V_l^{PS}(r) = V_l^{PS-Ap}(r) - V_H(n_{val}^{PS}(r)) - V_{XC}(n_{val}^{PS}(r))$$

En el caso del oxígeno el pseudopotencial desapantallado se puede observar en la figura B.5.

Por supuesto tanto en la figura B.4 como en la B.5 se puede ver que a partir de un cierto radio ambos pseudopotenciales tienden al potencial que incluye todos los electrones ( $Z_{eff}/r$ ).

Hasta este momento se ha presupuesto que la interacción entre los electrones internos y los de valencia es lineal. Esto es cierto en el caso del potencial Hartree, pero en el caso del potencial de intercambio y correlación ( $V_{xc}$ ) es no lineal con respecto a la densidad. Por lo tanto el desapantallamiento, tal y como ha sido descrito hasta este punto, implica una aproximación que puede ser bastante grosera. En el caso de que las densidades de carga internas y de valencia solapen conviene introducir explícitamente una densidad de carga adicional que corrija la “linearización” producida al realizar el desapantallamiento del término de intercambio-correlación. Esta densidad de carga  $n_c(r)$  generalmente recibe el



---

nombre de “corrección no lineal a la densidad de carga debida a los electrones internos” (en inglés: “non linear core corrections”) [66]. Por suerte sólo se necesita aquella parte de la densidad correspondiente a la zona en la que hay solape entre los electrones internos y los externos. Esto permite que la densidad  $n_c$  este confinada y tenga un radio de corte  $r_{c_n}$ . Por lo tanto el potencial desapantallado queda así:

$$V_l^{PS}(r) = V_l^{PS-Ap}(r) - V_H(n_{val}^{PS}(r)) - V_{XC}(n_{val}^{PS}(r) + n_c(r)) \quad (\text{B.3})$$

Si analizamos la expresión del pseudopotencial (con o sin correcciones no lineales de electrones internos) vemos que por construcción:

- Hay una expresión del pseudopotencial para cada canal de momento angular.

Troullier y Martins desarrollaron un método [110] para que el operador se pueda reescribir de forma “semi-local” (sólo una parte del pseudopotencial depende de  $l$ ):

$$\hat{V}^{PS}(r) = V_{local}(r) + \sum_l \delta V(r) \hat{P}_l(r) \quad (\text{B.4})$$

Donde  $V_{local}$  es un potencial local que puede ser elegido arbitrariamente. En la práctica, como el sumatorio anterior tiene que ser truncado en algún valor de  $l_{max}$ , conviene que  $V_{local}$  sea capaz de reproducir las propiedades de scattering correspondientes a las componentes con momento angular mayor que  $l_{max}$ . Además cuando  $r > r_c$  se requiere que los autovalores y autovectores correspondientes al pseudopotencial sean iguales a los AE. Por tanto a partir de  $r_c$  todo potencial  $V_l(r)$  es igual a la parte local (independiente de  $l$ ) del potencial AE y  $V_l(r) \rightarrow -\frac{Z_{ion}}{r}$  para  $r \rightarrow \infty$ . Entonces  $\delta V_l(r) = 0$  para  $r > r_c$  y todos los efectos de largo alcance del potencial de Coulomb están incluidos en el potencial local  $V_{local}(r)$ . A su vez  $\hat{P}_l(r)$  es un proyector que afecta a la componente  $l$ -ésima del operador no local:

$$\delta V(r) = V_l^{PS}(r) - V_{local}^{PS}(r)$$

Kleiman y Bilander (KB)[53] desarrollaron un método que permite generalizar la parte semi-local de la ecuación B.4  $\sum_l \delta V(r) \hat{P}_l(r)$  de forma que sea completamente “no local”. La gran

ventaja de esta generalización es la drástica reducción tanto de la cantidad de información a almacenar como del número de operaciones a llevar a cabo. La forma no local es:

$$\hat{V}^{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_l^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}|$$

donde  $l_{max}^{KB}$  es valor máximo del momento angular de los proyectores (generalmente se emplea el  $l$  máximo de los electrones de valencia aumentado en uno) y  $N_l^{KB}$  el número de proyectores con el mismo momento angular. Por último las  $v_{ln}^{KB}$  se obtienen a partir de:

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle$$

La expresión de los proyectores es:  $\chi_{lmn}^{KB}(\vec{r}) = \chi_{lmn}^{KB}(r) Y_{lm}(\hat{r})$  donde  $Y_{lm}(\hat{r})$  es un armónico esférico y  $\hat{r} = \vec{r}/r$ . Las funciones  $\varphi_{ln}$  son obtenidas a partir de la parte radial de los auto-estados  $\Psi_{ln}^{PS}$  del potencial semilocal (apantallado por la pseudodensidad de carga de valencia) usando el procedimiento descrito por Blöchl [13]:

$$\varphi_{ln}(r) = \Psi_{ln}^{PS}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \Psi_{ln}^{PS} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln'} \rangle} \quad (\text{B.5})$$

Por lo tanto ya tenemos:

$$\hat{V}^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB}$$

El número de funciones (proyectores) que componen la suma en la ecuación B.5 anterior generalmente es uno, pero se puede aumentar a voluntad.

Si el tamaño de la base es  $N$  la forma tradicional semilocal requiere almacenar  $\sim (N^2 + N)/2$  proyecciones para cada canal de momento angular, mientras que la forma no local de Kleinman-Bylander sólo  $N$ . Como los algoritmos empleados en Siesta escalan linealmente, esta forma es la empleada.

---

La parte local del pseudopotencial  $V_{local}(r)$  en principio es arbitraria. Pero en la práctica debe tender a la forma de los potenciales semilocales  $V_l^{PS}(r)$ . Estos, debido a como son construidos son iguales al potencial AE a partir de un cierto radio de corte  $r_{core}$ . Por tanto a partir de este punto  $\delta V$  es cero. En el caso de Siesta  $V_{local}(r)$  es la única parte del pseudopotencial que va a ser proyectada en una malla en espacio real, por lo que se escoge deseando que sea suave e igual al potencial creado por una distribución de carga positiva dada por:

$$\rho^{local}(r) \propto \exp[-(\sinh(abr) / \sinh(b))^2]$$

Donde  $a$  y  $b$  son escogidas para que la localización en espacio real sea máxima y la convergencia en el recíproco sea óptima. A partir de un cierto radio  $r_{core}$  el potencial debido a esta distribución de carga debe ser igual a  $V_l(r)$  que a su vez, por construcción, es igual al obtenido mediante el cálculo en el que se incluyen todos los electrones y tiende a  $-Z/r$  donde  $Z$  es la carga de valencia del ión.

Después de un proceso de ajuste se llegó a la conclusión de que los siguientes valores son idóneos:  $b = 1$  y  $a = 1,82/r_{core}$ .

En la figura B.6 se puede apreciar  $V_{local}$  para el átomo de oxígeno.

Cabe destacar que el  $V_{local}$  siempre tiende a cero muy lentamente y esto puede ser problemático en algunos casos.

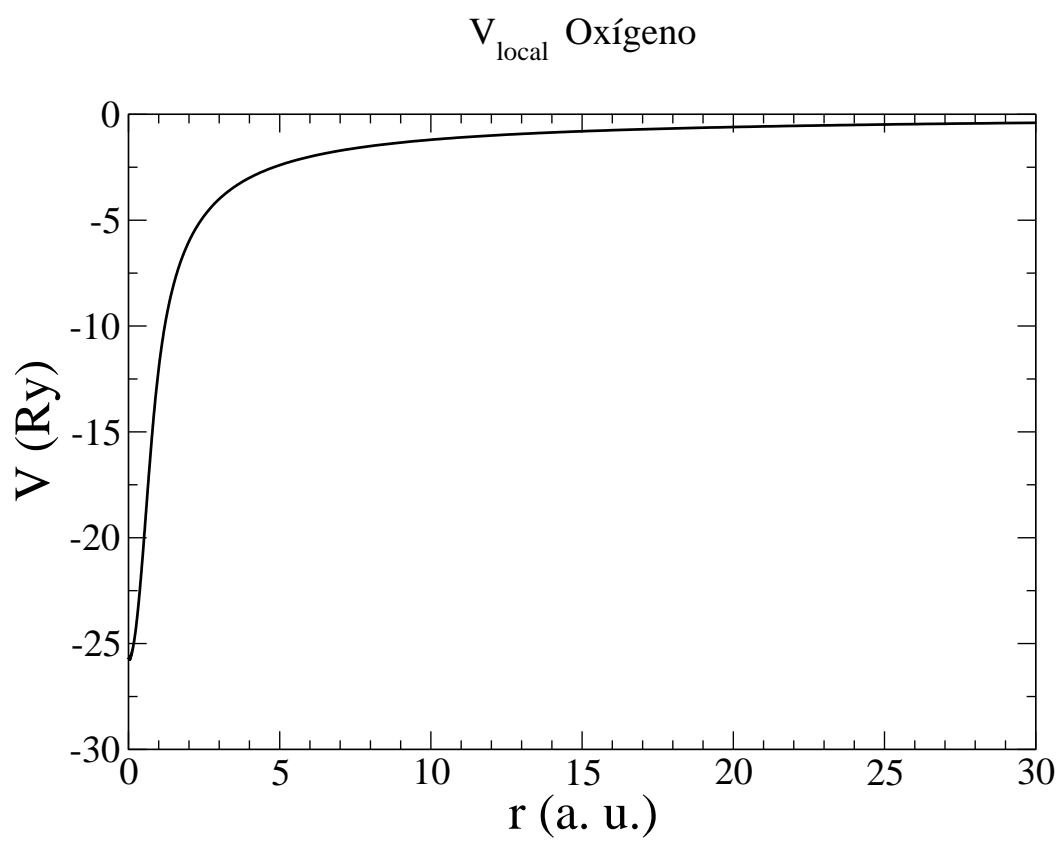


Figura B.6: Parte local del pseudopotencial del oxígeno

---

# C

## Generación de bases atómicas numéricas.

---

Los orbitales atómicos son candidatos ideales para bases del método Siesta porque pueden ser localizados (están confinados y por tanto son nulos a partir de un determinado radio de corte) y generalmente el número de funciones necesarias para obtener un resultado preciso es pequeño. El precio que hay que pagar con respecto a otras metodologías [43] es que los procedimientos para generalos no son sistemáticos. Además al contrario que cuando se usan ondas planas [85] o mallas en espacio real [19] el tamaño de la base se puede ampliar de varias formas diferentes. Esto en la práctica significa que el trabajo necesario para preparar la base es mayor y equivalente, por ejemplo, al de preparar un pseudopotencial [110]. En la práctica la analogía se puede llevar más lejos puesto que por un lado se busca una base pequeña, corta y óptima y por otro un pseudopotencial suave y transferible y en ambos casos siempre hay que sacrificar algo para conseguir un balance entre las diferentes propiedades.

Tradicionalmente los químicos cuánticos usan gaussianas [47, 87, 119, 65], pero a la hora de hacer cálculos con escalamiento lineal tienen el inconveniente de que el número de gaussianas es elevado o los rangos de localización son bastante grandes<sup>1</sup>. Los orbitales atómicos numéricos son más flexibles ya que el grado de localización se puede restringir más fácilmente. En general los orbitales (a partir de ahora se omite el adjetivo numérico sin

---

<sup>1</sup>Aún así existen procedimientos para lograrlo. Véase: [119]

que haya posible confusión) tienen una parte radial y otra angular obtenidas a partir de las autofunciones correspondientes a átomos aislados confinados en una caja [100, 88, 46] o simplemente modificando las autofunciones de los átomos aislados [96]. Estas metodologías producen orbitales estrictamente confinados con un radio de corte  $r_c$ . En general la forma de los orbitales correspondiente a un átomo  $I$  es:

$$\phi_{Iln}(\vec{r}) = \phi_{Iln}(\vec{r}_i) Y_{lm}(\widehat{r}_i)$$

Donde la parte radial  $\phi_{Iln}$  sólo depende del canal de momento angular y del número de funciones ( $n$ ) con el mismo momento angular (suele haber dos, pero puede ser necesario emplear un número mayor) y la parte angular es el armónico esférico correspondiente  $Y_{lm}(r)$ . Siguiendo la notación de los químicos cuánticos a cada función de la parte radial con el mismo momento angular lo llamamos  $\zeta$ . Así una base mínima será mono  $\zeta$ , una con dos será doble  $\zeta$  y así sucesivamente. Para completar la base y poder describir mejor el enlace químico, en muchos casos es necesario añadir orbitales con momento angular mayor que el del último orbital ocupado en el átomo aislado. Estos orbitales se denominan de polarización y son muy necesarios si se quiere hacer un cálculo preciso. Originalmente se propuso emplear los estados excitados de átomos aislados [98], pero el carácter deslocalizado de estos estados hace que este procedimiento sea ineficiente a no ser que se empleen potenciales confinantes muy duros [99].

El proceso de generación de los primeros  $\zeta$  es diferente del resto de los  $\zeta$  y a su vez el de los orbitales de polarización es diferente vamos a describir cada uno por separado.

### C.1. Generación del primer $\zeta$ .

---

Usamos el procedimiento descrito por Sankey and Niklewski [100]. Sus primeros  $\zeta$  son las autofunciones del pseudoátomo confinado en una caja esférica. De la solución correspondiente a un estado con energía  $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$  sólo se usa la parte confinada por el primer nodo. En otras palabras, para cada orbital de cada átomo se resuelve la ecuación de Schrödinger:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon + \delta\epsilon_l) \phi_l(r)$$

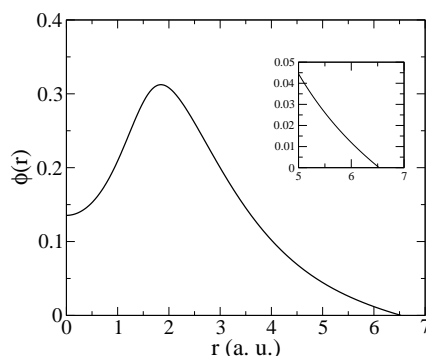


Figura C.1: Orbital primer  $\zeta$  del 4s del hierro. El cuadro pequeño indica como de abruptamente muere el orbital.

Y sólo se usa la parte de  $\phi_l$  limitada entre el origen y  $\phi_l(r_c) = 0$ . Puesto que se busca confinar todos los orbitales de un mismo átomo de la misma manera, generalmente se fija un mismo desplazamiento en energías  $\delta\epsilon$  en lugar de un mismo radio de corte  $r_c$ . El problema es que a priori es muy difícil saber cuál es el valor ideal del desplazamiento en energías, por lo que hay que llevar a cabo un estudio sistemático del comportamiento de las propiedades del sistema con respecto a este parámetro. Para simular mejor el entorno en el cual se va a usar el orbital este se puede generar a partir de un átomo no neutro, es decir, con una densidad de carga de valencia corregida que da lugar a un parámetro  $\delta Q$  que puede ser tanto negativo como positivo. Hasta este momento la generación del orbital depende de un solo parámetro (el radio  $r_c$  o el desplazamiento en energías  $\delta\epsilon$ ), aunque la carga  $\delta Q$  también puede ser considerada un parámetro.

Como ejemplo la figura C.1 muestran el primer  $\zeta$  del orbital 4s y 3d del hierro. Nótese que el comportamiento cerca del origen, en el que el orbital se comporta como  $r^l$  y además conviene destacar que el detalle en el cuadro pequeño muestra cómo de abruptamente muere el orbital. Esto es un problema, puesto que introduce ruido a la hora de generar las fuerzas (a medida que los átomos se mueven el número de orbitales que solapan cambia y si la cola de estos muere abruptamente las fuerzas pueden ser artificialmente grandes).

Para solucionar este problema Javier Junquera *et al* propusieron [49] introducir al átomo en una caja de paredes suaves. Para ello estudiaron diferentes potenciales de confinamiento y llegaron a la conclusión de que un potencial como el siguiente es óptimo:

$$V_{suave}(r) = V_o \frac{\exp\left(-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r} \quad (\text{C.1})$$

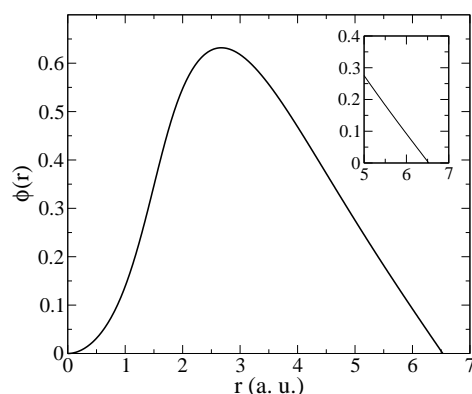


Figura C.2: Orbital primer  $\zeta$  del 3d del hierro. El cuadro pequeño muestra cómo de brusco muere el orbital

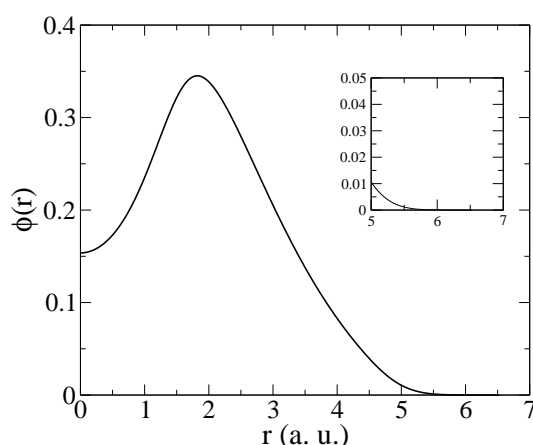


Figura C.3: Primer  $\zeta$  4s del hierro generado con potencial confinante suave. El cuadro pequeño muestra como muere suavemente el orbital. Para facilitar la comparación la escala es la misma que la de la figura C.1.

En esta expresión  $r_c$  es el radio de corte del orbital (donde diverge el potencial confinante para que el orbital esté estrictamente confinado),  $r_i$  es un radio interno a partir del cual el potencial de confinamiento suave deja de ser nulo (no puede ser muy pequeño para evitar que se modifique el pseudopotencial correspondiente a ese canal de momento angular [28]) y  $V_0$  es un prefactor que indica la "dureza" del potencial. Como ejemplo mostramos el primer  $\zeta$  de los orbitales 4s y 3d del hierro de las figuras C.2 y C.1 generados usando un potencial confinante suave<sup>2</sup>. El resultado se puede ver en las figuras C.1 y C.4

El principal problema de introducir el potencial confinante suave es que, por cada orbital, se

<sup>2</sup>Optimizado para el hierro volumen según el procedimiento descrito en el capítulo 2



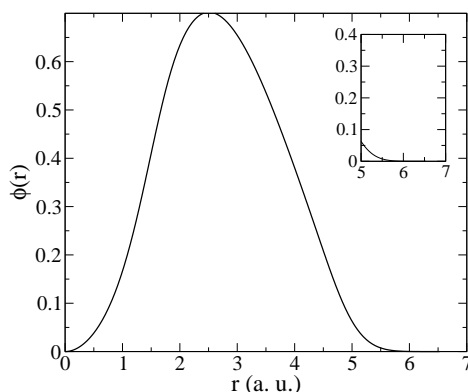


Figura C.4: Primer  $\zeta$  del 3d del hierro generado con orbital confinante suave. El detalle muestra como muere suavemente el orbital. Para facilitar la comparación la escala es la misma que la de la figura C.2.

introducen otros dos nuevos parámetros (el radio interno  $r_i$  y el prefactor  $V_0$ ). Esto complica enormemente la sistemática para obtener los orbitales óptimos.

## C.2. Generación del segundo y sucesivos $\zeta$ .

---

Nuevamente se recurre a la experiencia de los químicos cuánticos y su método de “separación de valencia” [47, 105] (split valence en inglés). En este método el primer  $\zeta$  está formado por muchas gaussianas contraídas y el segundo  $\zeta$  es aquella gaussiana cuya cola se parece más a la cola del primer  $\zeta$ . Los sucesivos orbitales se obtienen mediante este proceso de “liberación” de gaussianas con colas parecidas a la del orbital anterior. Siguiendo esta filosofía en Siesta los segundos  $\zeta$  ( $\phi_i^{2\zeta}(r)$ ), a partir de un cierto radio  $r_i^s$ , tienen exactamente la misma cola que el primer  $\zeta$  y en el interior una expresión polinómica [9, 81]:

$$\phi_i^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{si } r \leq r_i^s \\ \phi_i^{1\zeta}(r) & \text{si } r \geq r_i^s \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

El radio de empalme  $r_i^s$  generalmente se obtiene calculando la norma de la cola del primer  $\zeta$  que queda comprendida entre  $r_i^s$  y  $r_c$ . Esta norma se denomina ‘norma de separación’ y normalmente es un 15 % del total de la norma del primer  $\zeta$ .

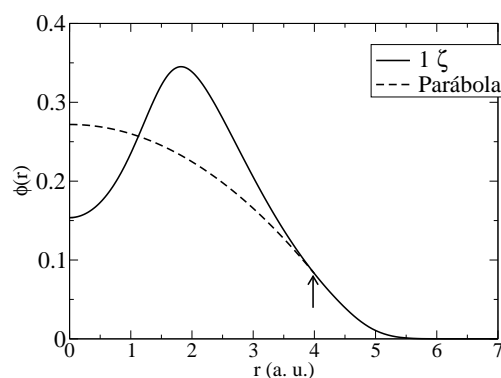


Figura C.5: Parábola usada para generar el 2  $\zeta$  del orbital 4s del hierro. El radio de empalme con el primer  $\zeta$  es 3.97 Bohr.

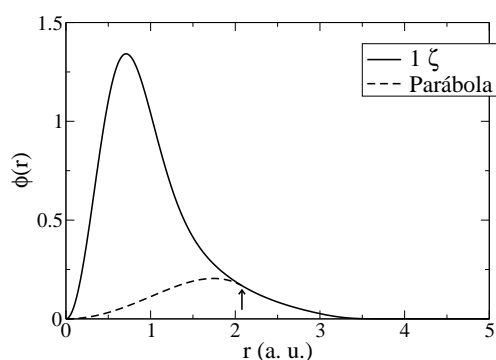


Figura C.6: Parábola usada para generar el 2  $\zeta$  del orbital 3d del hierro. El radio de empalme con el primer  $\zeta$  es 2.06 Bohr.

En las figuras C.5 y C.6 se puede ver las parábolas usadas para generar el segundo  $\zeta$ . El primer  $\zeta$  es el mismo que el de las figuras C.3 y C.4, aunque sin normalizar a uno.

Realmente como segundo  $\zeta$  se usa la diferencia entre el primero y la parábola. Para los dos ejemplos de las figuras C.5 y C.6 el resultado se encuentra en las figuras C.7 y C.8. En ambas se incluye el primer  $\zeta$  para facilitar la comparación. Cabe destacar que en estas últimas figuras los orbitales están normalizados a uno.

### C.3. Orbitales de polarización

Hasta este momento hemos visto cómo generar los orbitales correspondientes a estados ocupados en el átomo aislado, pero para que la base sea lo más completa posible y permita

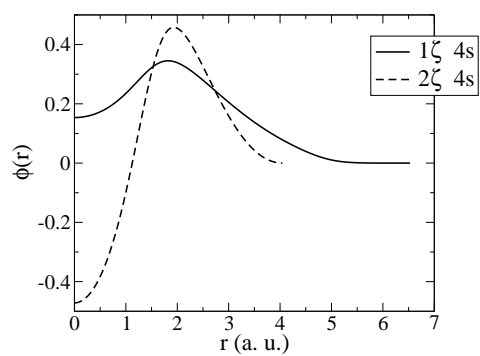


Figura C.7: Primer y segundo  $\zeta$  del 4s del hierro.

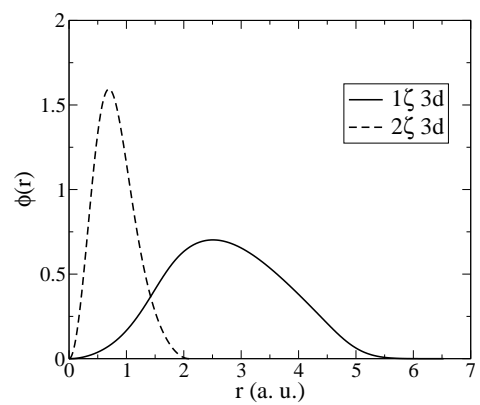


Figura C.8: Primer y segundo  $\zeta$  del 3d del hierro.

describir mejor el enlace entre un átomo y sus vecinos, es necesario introducir los orbitales vacíos (en el átomo aislado).

En general los pseudoorbitales correspondientes a estados vacíos están muy extendidos o incluso no están confinados, por lo que no resultan prácticos. En su lugar se considera un pseudoorbital de valencia:

$$\phi_{lmm}(\vec{r}) = \phi_{ln}(\vec{r}_i) Y_{lm}(\hat{r}_i)$$

y que no hay pseudoorbitales de valencia con mayor momento angular. Para polarizarlo se aplica un campo eléctrico  $\varepsilon$  en la dirección  $z$  [102]. Usando teoría de perturbaciones a primer orden:

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi \quad (\text{C.3})$$

donde  $\delta H = \varepsilon z$  y  $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$  porque  $\delta H$  es impar. Las reglas de selección imponen que el orbital resultante sólo tiene componentes con  $l' = l \pm 1, m' = m$ :

$$\delta H \phi_{lm}(r) = (\varepsilon r \cos(\theta))(\phi_l(r) Y_{lm}(\hat{r})) = \varepsilon r \phi_l(r) (c_{l-1} Y_{l-1,m} + c_{l+1} Y_{l+1,m}) \quad (\text{C.4})$$

y

$$\delta \phi_{lm}(r) = \varphi_{l-1}(r) Y_{l-1,m}(\hat{r}) + \varphi_{l+1}(r) Y_{l+1,m}(\hat{r}) \quad (\text{C.5})$$

En general en la base ya hay un orbital con  $l - 1$  por lo que se selecciona la componente con  $l + 1$  sustituyendo las ecuaciones C.4 y C.5 en C.3. Si se multiplica por  $Y_{l+1,m}^*(\hat{r})$  y se integran las variables angulares obtenemos la ecuación correspondiente a la parte radial del orbital de polarización:

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r \phi_l(r)$$

donde se han eliminado los factores  $\varepsilon$  y  $c_{l+1}$  que sólo afectan la normalización de  $\varphi_{l+1}$ . Los orbitales de polarización son los  $\varphi_{l+1}$  normalizados:

$$\phi_{l+1,m}(r) = N\varphi_{l+1,m}(r)Y_{l+1,m}(\hat{r})$$

Donde  $N$  es una constante de normalización.

#### **C.4. Tamaño de la base. Convergencia con respecto a ondas planas.**

---

Con los procedimientos descritos anteriormente se pueden generar desde bases mínimas hasta bases con múltiples  $\zeta$  y polarizadas varias veces. En general la experiencia es que con base mínima se pueden obtener resultados con poco coste computacional, pero no del todo convergidos. Para conseguir una mayor precisión es necesario recurrir a las bases doble  $\zeta$  con un orbital de polarización, que presentan la mejor relación entre calidad de los resultados y tiempo de cálculo.



# Índice de figuras

---

1.1. Los 2 primeros pseudoorbitales de base 3s del magnesio. . . . .	19
1.2. Potencial local y apantallado de un átomo de oxígeno. . . . .	20
2.1. Orbital 3s del silicio optimizado . . . . .	27
2.2. Convergencia de los radios de corte del silicio, oro y plomo con respecto a la presión ficticia (P) Los orbitales de polarización (especialmente 3d del Si, 6d del Pb) son más blandos y se comprimen mejor. . . . .	28
2.3. Tiempo de cálculo con respecto a la presión. . . . .	29
2.4. Variación de diferentes parámetros con respecto de la presión. . . . .	33
2.5. Norma de separación optimizada. . . . .	33
2.6. Forma radial de diferentes orbitales. . . . .	34
4.1. Oscilación de la energía total y de la fuerza al desplazar un átomo de carbono a lo largo de la celda . . . . .	42
4.2. Número de polinomios requerido para obtener un error cuadrático medio en la expansión de $xj_0(x)$ . . . . .	46
4.3. Primeras autofunciones (con los mayores autovalores) del operador de filtrado $K^2(x, x')$ . . . . .	47

4.4. Autovalores del operador de filtrado $K^2(x, x')$ para $\kappa \equiv k_c r_c = 25$ y $l = 0$ (círculos y líneas continuas), $l = 1$ (cuadrados y líneas rayadas), $l = 2$ (diamantes y líneas punteadas). El cambio de casi 1 a 0 es muy abrupto en todos los casos. . . . .	47
4.5. Orbital 2p del oxígeno filtrado y sin filtrar . . . . .	49
4.6. Variación de la forma del primer $\zeta$ del pseudorbital 3s del hierro. . . . .	50
4.7. Amplitud de la oscilación de la energía de un átomo de hierro . . . . .	51
4.8. Variación de la energía total de dos moléculas de agua en función de la separación entre los átomos de oxígeno . . . . .	52
4.9. Convergencia de las frecuencias de vibración de una molécula de agua . . . . .	53
5.1. Posiciones, velocidades y fuerzas ideales corregidas según el modelo. . . . .	61
5.2. Descomposición de la fuerza cuadrática media convergida. . . . .	62
5.3. Conservación de la energía total . . . . .	62
5.4. Divergencia de las trayectorias del silicio líquido con respecto de la convergida. . . . .	63
5.5. Error (desviación cuadrática media) en las posiciones en los primeros pasos de la dinámica del silicio líquido . . . . .	63
5.6. Error en las velocidades del silicio líquido corrigiendo cada 10 pasos . . . . .	64
5.7. Función de distribución de pares del silicio líquido . . . . .	65
5.8. Función de distribución de ángulos del silicio líquido . . . . .	65
5.9. Función de distribución de pares de la sílice líquida . . . . .	66
5.10. Función de distribución de ángulos de la sílice líquida . . . . .	67
5.11. Función de correlación de velocidades . . . . .	68
6.1. Ejemplo de celda inicial . . . . .	73



6.2. Evolución de la temperatura en la cadenas de tres y siete átomos. . . . .	75
6.3. Histogramas con el número de átomos en las cadenas. . . . .	76
6.4. Geometría cadena 3,5 y 7 átomos. . . . .	77
6.5. Fuerzas de la cadena de 3 átomos. . . . .	78
6.6. Formación de la cadena de 3 átomos. . . . .	79
6.7. Formación de la cadena de 5 átomos. . . . .	81
6.8. Coordinación del átomo por el que rompe la cadena de 5 átomos. . . . .	82
6.9. Detalle de un electrodo de la cadena de 5 átomos. . . . .	82
6.10. Formación de la cadena de 7 átomos. . . . .	84
6.11. Ruptura de la cadena de 7 átomos. . . . .	85
6.12. Evolución de las distancias en la cadena de 7 átomos. . . . .	87
6.13. Coordinación del átomo por el que rompe la cadena de 7 átomos. . . . .	87
6.14. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	88
6.15. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	88
6.16. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	89
6.17. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	89
6.18. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	90
6.19. Evolución de la fuerza aplicada en la cadena de 7 átomos. . . . .	90
6.20. DOS, PDOS y bandas del hilo de oro infinito (2.5 Ang y 2.9 Ang) . . . . .	95
6.21. DOS del hilo con 3, 5 y 7 átomos. . . . .	96
6.22. PDOS cadena de 5 átomos. . . . .	99

6.23. PDOS por momento angular de los 5 átomos de la cadena. . . . .	100
6.24. Probabilidad de que cada especie participe en la cadena. . . . .	101
6.25. Evolución geometría del hilo con H. . . . .	103
6.26. Evolución geometría del hilo con carbono. . . . .	105
6.27. Geometría hilo con impureza de carbono. . . . .	106
6.28. Evolución geometría del hilo con carbono. . . . .	107
6.29. Evolución de las distancias entre los átomos que rodean al carbono. . . . .	108
6.30. Evolución de la PDOS del átomo de carbono. . . . .	109
6.31. Evolución temporal DOS del hilo con carbono. . . . .	110
6.32. Geometría del hilo con impureza de carbono generado lentamente. . . . .	111
6.33. Evolución de la coordinación del átomo de carbono durante la simulación lenta. En comparación con el oro puro y el resto de impurezas es mucho más estable y casi siempre vale cuatro. . . . .	111
6.34. Geometría del hilo en el que el oxígeno sí participa en el “hilo”. La distancia entre los dos átomos de oro con los que esta enlazado el oxígeno es 4.4 Ang, compatible con los resultados experimentales mostrados en [107]. . . . .	113
6.35. Película de la formación del hilo con la impureza de oxígeno. . . . .	114
6.36. Evolución de la coordinación del oxígeno que participa (arriba) y que no participa (abajo) en la cadena. La flecha indica cuando se rompe (7600 fs). En ambos casos el cambio en la coordinación es muy brusco y las oscilaciones rápidas son debidas a que la temperatura es elevada, a pesar de que se reescala cada 100 fs a 50 K se alcanzan temperaturas máximas de 1150 K. . . . .	115
6.37. Evolución de la fuerza aplicada cuando el oxígeno participa en la cadena (rompe a 7600 fs). Nótese que la fuerza de ruptura es mayor que cuando no hay impurezas. . . . .	116

6.38. Evolución de la fuerza aplicada cuando el oxígeno no participa en la cadena (rompe a 6400 fs). Las condiciones de la simulación (temperatura, magnitud y velocidad del estiramiento) son las mismas que las de la figura anterior (6.37). . . . .	116
6.39. Evolución de la distancia entre los dos átomos de oro correspondientes a los extremos de las dos pirámides y entre los que se encuentra el átomo de oxígeno.	117
6.40. Geometría del hilo con azufre (5 átomos). . . . .	118
6.41. Película de la formación del hilo con una impureza de azufre (5 átomos). . .	120
6.42. Película del detalle de la formación del hilo con una impureza de azufre (5 átomos). . . . .	121
6.43. DOS hilo con azufre. . . . .	122
6.44. PDOS del azufre y sus vecinos. . . . .	122
6.45. Evolución de las distancias entre el azufre y sus vecinos. . . . .	123
6.46. Evolución temporal de la coordinación del átomo de azufre. . . . .	124
6.47. Geometría de la cadena gigante. . . . .	125
6.48. Evolución temporal de fuerza en la cadena gigante con azufre. . . . .	125
B.1. Orbitales del oxígeno . . . . .	140
B.2. Densidad de carga de valencia e interna en el oxígeno . . . . .	141
B.3. Densidades de carga del titanio. . . . .	141
B.4. Pseudopotencial apantallado (iónico) del Oxígeno . . . . .	143
B.5. Pseudo-potencial desapantallado del Oxígeno . . . . .	144
B.6. Parte local del pseudopotencial del oxígeno . . . . .	148
C.1. Orbital primer $\zeta$ del 4s del hierro. . . . .	151

C.2. Orbital primer $\zeta$ del 3d del hierro. . . . .	152
C.3. Primer $\zeta$ 4s del hierro generado con potencial confinante suave. . . . .	152
C.4. Primer $\zeta$ del 3d del hierro generado con orbital confinante suave. . . . .	153
C.5. Parábola usada para generar el 2 $\zeta$ del orbital 4s del hierro. . . . .	154
C.6. Parábola usada para generar el 2 $\zeta$ del orbital 3d del hierro. . . . .	154
C.7. Primer y segundo $\zeta$ del 4s del hierro. . . . .	155
C.8. Primer y segundo $\zeta$ del 3d del hierro. . . . .	155

# Índice de tablas

---

2.1. Comparación de diferentes propiedades de 4 sólidos con respecto a la presión. . . . .	30
2.2. Variación de las diferentes propiedades y requisitos de cálculo en función de la presión y el tamaño de la base. . . . .	30
2.3. Número de pasos necesarios para relajar un agregado de silicio. . . . .	31
2.4. Comprobación de la calidad de los orbitales optimizados del silicio. . . . .	34
3.1. Pseudopotenciales empleados en el cuarzo . . . . .	38
3.2. Descripción de los parámetros de la base de SiO <sub>2</sub> . . . . .	38
3.3. Igual que la Tabla 3.2 pero para el oxígeno. . . . .	38
3.4. Densidades correspondientes a los modelos amorfos. Los resultados obtenidos son francamente buenos. . . . .	39
3.5. Ángulos promedio en los modelos amorfos. Se reproducen los resultados obtenidos con una base de ondas planas. . . . .	39
3.6. Distancias promedio entre primeros vecinos en los modelos amorfos. Se reproducen los resultados obtenidos con una base de ondas planas. . . . .	39
4.1. Amplitud pico-pico de la oscilación de la fuerza que experimenta un átomo de plomo. . . . .	54

---

## ÍNDICE DE TABLAS

---

4.2. Número de pasos necesarios para relajar las fuerzas de un agregado de 13 átomos de plomo. . . . .	54
6.1. Distancias debidas a cada tipo de impureza . . . . .	127

## Referencias

---

- [1] Bonigirno A and Pasquarello A. Oxygen diffusion through the disordered oxide network during silicon oxidation. *Phys. Rev. Lett.*, 88:125901, 2002.
- [2] Pasquarello A. Formation energy of threefold coordinated oxygen in  $\text{SiO}_2$  systems. *Appl Surf Sci*, 166:451, 2000.
- [3] N. Agrait, J. G. Rodrigo, and S. Vieira. Conductance steps and quantization in atomic-size contacts. *Phys. Rev. B*, 47(18):12345–12348, May 1993.
- [4] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. Van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports -Review Section Of Physics Letters*, 377(2-3):81–279, April 2003.
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [6] Stoneham Am. Atomic and ionic processes of silicon oxidation. *Phys. Rev. B*, 63, 2001.
- [7] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, L. S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. SIAM, Philadelphia, 1999.
- [8] E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho. Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 66:205101.1–205101.4, 2002.

- [9] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 215:809–817, 1999.
- [10] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.
- [11] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Norskov, and K. W. Jacobsen. Adsorption-induced restructuring of gold nanochains. *Phys. Rev. B*, 66(8):081405, August 2002.
- [12] R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman. Hydrogen welding and hydrogen switches in a monatomic gold nanowire. *Nano Letters*, 4:1845–1852, Oct 2004.
- [13] Peter E. Blöchl. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 41:5414–5416, 1990.
- [14] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekelen. *Ann. Physik.*, 84:457, 1927.
- [15] M. Brandbyge, M., J. Schiotz, M. R. Sorensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. Quantized Conductance In Atom-Sized Wires Between 2 Metals. *Phys. Rev. B*, 52:8499–8514, 1995.
- [16] I. Cadez, R. I. Hall, M. Landau, F. Pichou, and C. Schermann. The influence of a thin gold film on vibrational excitation of hydrogen molecules. *Journal Of Chemical Physics*, 106:4745–4752, Mar 15 1997.
- [17] Klaus Capelle. A bird’s-eye view of density-functional theory. *arXiv*, 2005.
- [18] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, 1985.
- [19] JR Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad. Finite-difference-pseudopotential method - electronic-structure calculations without a basis. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1240–1243, FEB 21 1994.
- [20] D. J. Chadi Chelikowsky Jr and N. Binggeli. Oxygen configurations in silica. *Phys. Rev. B*, 62:2251, 2000.



- [21] Carbonaro Cm. Ab initio study of oxygen vacancies in alpha-quartz. *J Non-Cryst Solids*, 221:89, 1997.
- [22] E. Z. Da Silva, A. J. R. Da Silva, and A. Fazzio. Breaking of gold nanowires. *Computational Materials Science*, 30(1-2):73–76, May 2004.
- [23] E. Z. Da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. Da Silva, and A. Fazzio. Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires. *Phys. Rev. B*, 69(11):115411, March 2004.
- [24] Allan Dc. Local density approximation total energy calculations for silica and titania structure and defects. *J Am Ceram. Soc.*, 73:3247, 1990.
- [25] L. De Maria and M. Springborg. Electronic structure and dimerization of a single monatomic gold wire. *Chemical Physics Letters*, 323:293–299, Jun 16 2000.
- [26] Alessandro De Vita and Roberto Car. A novel scheme for accurate MD simulations of large systems. *Symp. Mater. Res. Soc.*, 491:473–480, 1998.
- [27] Hamann Dr. Diffusion of atomic oxygen in sio2. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3447, 1998.
- [28] C. Elsasser, N. Takeuchi, KM HO, CT Chan, P. BRAUN, and M. Fahnle. Relativistic effects on ground-state properties of 4d-transition and 5d-transition metals. *Journal of physics-condensed matter*, 2:4371–4394, MAY 14 1990.
- [29] MV Fernandez-Serra and E. Artacho. Network equilibration and first-principles liquid water. *J. Chem. Phys*, 121:11136–11144, 2004.
- [30] F. Finocchi, J. Goniakowski, and C. Noguera. Interaction between oxygen vacancies on mgo(100). *Phys. Rev. B*, 59:5178–5188, FEB 15 1999.
- [31] V. Fock. Naherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen mehrkorperprobleme. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [32] D. N. A. Frederico, E. Z. Da Silva, A. J. R. Da Silva, and A. Fazzio. Effect of impurities on the breaking of au nanowires. *Surface Science*, 566:367–371, September 2004.
- [33] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, and M. Scheffler. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation. *Phys. Rev. B*, 57:2134–2145, JAN 15 1998.

- [34] Kresse G and J. Furthmuller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.
- [35] Kresse G and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558, 1993.
- [36] Kresse G and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [37] Roma G and Y. Limoge. A first principles study of native defects in alpha-quartz. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 202:120, 2003.
- [38] Y. Limoge G. Roma and S. Baroni. Oxygen self-diffusion in alpha-quartz. *Phys. Rev. Lett*, 86:4564, 2001.
- [39] Koizumi H, Oshima Y, Kondo Y, and Takayanagi K. Quantitative high-resolution microscopy on a suspended chain of gold atoms. *Ultramicroscopy*, 88(1):17–24, 2001.
- [40] H. Hakkinen, R. N. Barnett, and U. Landman. Gold nanowires and their chemical modifications. *Journal Of Physical Chemistry B*, 103:8814–8816, Oct 21 1999.
- [41] H. Hakkinen, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov, and U. Landman. Nanowire gold chains: Formation mechanisms and conductance. *Journal Of Physical Chemistry B*, 104:9063–9066, Oct 5 2000.
- [42] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, 1979.
- [43] E. Hernandez, M. J. Gillan, and C. M. Goringe. Linear scaling density-functional technique: The density-matrix approach. *Phys. Rev. B*, 53:7147–7157, 1996.
- [44] E. Hobi, A. J. R. Da Silva, F. D. Novaes, E. Z. Da Silva, and A. Fazzio. Comment on: Contaminants in suspended gold chains: An ab initio molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 95(16):169601, October 2005.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [46] Andrew P. Horsfield. Efficient ab initio tight binding. *Phys. Rev. B*, 56:6594–6602, 1997.

- [47] S. Huzinaga et al. *Gaussian basis sets for molecular calculations*. Elsevier Science, Berlin, 1984.
- [48] J. Junquera. *CÁlculos Ab Initio De Propiedades Electrónicas Y Estructurales De Interfaces Con Siluros Y Titanatos*. PhD thesis, Uam, 2001.
- [49] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64:235111–235119, 2001.
- [50] Snyder Kc. Oxygen vacancy in alpha-quartz - a possible bistable and metastable defect. *Phys. Rev. B*, 48:13238, 1993.
- [51] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [52] T. Kizuka, S. Umehara, and S. Fujisawa. Metal-insulator transition in stable one-dimensional arrangements of single gold atoms. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters*, 40:L71–L74, Jan 15 2001.
- [53] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, 1982.
- [54] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [55] Y. Kondo, H. Kimata, H. Ohnishi, and K. Takayanagi. Self-organization of suspended gold nanowires studied by in situ uhv electron microscopy. *Journal Of Electron Microscopy*, 48:1081–1085, 1999.
- [56] D. Kruger, R. Rousseau, H. Fuchs, and D. Marx. Towards “mechanochemistry”: Mechanically induced isomerizations of thiolate-gold clusters. *Angewandte Chemie-International Edition*, 42:2251–2253, 2003.
- [57] Reimer L. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Series In Optical Sciences, 1997.
- [58] Fl Riley Lamkin Ma and Rj Fordham. Oxygen mobility in silicon dioxide and silicate glasses: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 10:347, 1992.

- [59] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, and R. J. Colton. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture. *Science*, 248(4954):454–461, April 1990.
- [60] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten. Reversible manipulations of room temperature mechanical and quantum transport properties in nanowire junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1362–1365, Aug 12 1996.
- [61] S. B. Legoas, D. S. Galvao, V. Rodrigues, and D. Ugarte. Origin of anomalously long interatomic distances in suspended gold chains. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7):076105, February 2002.
- [62] S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvao. Comment on: Contaminants in suspended gold chains: An ab initio molecular dynamics study. reply. *Phys. Rev. Lett.*, 95(16):169602, October 2005.
- [63] Sergio B. Legoas, Varlei Rodrigues, Daniel Ugarte, and Douglas S. Galvão. Contaminants in suspended gold chains: An ab initio molecular dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 93(21):216103, 2004.
- [64] G. Lippert, J. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello. Response function basis sets: Application to density functional calculations. *J. Phys. Chem.*, 100:6231, 1996.
- [65] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello. A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme. *Molecular Physics*, 92:477, 1997.
- [66] Steven G. Louie, Sverre Froyen, and Marvin L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26:1738–1742, 1982.
- [67] Richard M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [68] L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, and E. Artacho. Oxygen neutral defects in silica: Origin of the distribution of the formation energies. *Europhys. Lett.*, 66:680, 2004.
- [69] L. Martin-Samos, Y. Limoge, N. Richard, J.-P. Crocombette, G. Roma, E. Anglada, and E. Artacho. Neutral self-defects a silica model: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 71:014116, 2005.

- [70] H. Mehrez, A. Wlasenko, B. Larade, J. Taylor, P. Grutter, and H. Guo. I-v characteristics and differential conductance fluctuations of au nanowires. *Phys. Rev. B*, 65(19):195419, May 2002.
- [71] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [72] Juana Moreno and Jose M. Soler. Optimal meshes for integrals in real and reciprocal space unit cells. *Phys. Rev. B*, 45:13891–13898, 1992.
- [73] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30:244, 1944.
- [74] Capron N. Local density approximation and generalized gradient approximation calculations for oxygen and silicon vacancies in silica. *J. Chem. Phys.*, 112:9543, 2000.
- [75] F. D. Novaes, A. J. R. Da Silva, E. Z. Da Silva, and A. Fazzio. Effect of impurities in the large au-au distances in gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 90(3):036101, January 2003.
- [76] F. D. Novaes, A. J. R. Da Silva, E. Z. Da Silva, and A. Fazzio. Oxygen clamps in gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 96(1):016104, January 2006.
- [77] F. D. Novaes, A. J. R. Da Silva, A. Fazzio, and E. Z. Da Silva. Computer simulations in the study of gold nanowires: The effect of impurities. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 81(8):1551–1558, December 2005.
- [78] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395(6704):780–783, October 1998.
- [79] M. Okamoto and K. Takayanagi. Structure and conductance of a gold atomic chain. *Phys. Rev. B*, 60:7808–7811, Sep 15 1999.
- [80] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, Kw Jacobsen, and Jk Nørskov. Quantized conductance in an atom-sized point-contact. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2251–2254, Apr 4 1994.
- [81] P. Ordejón. Linear scaling ab-initio calculations in nanoscale materials with SIESTA. *Physica Status Solidi (b)*, 217:335, 2000. See also <http://www.uam.es/siesta>.

- [82] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Selfconsistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, 53:R10441–R10444, 1996.
- [83] P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin. Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size. *Phys. Rev. B*, 48:14646–14649, 1993.
- [84] Pablo Ordejon, David A. Drabold, Richard M. Martin, and Matthew P. Grumbach. Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 51:1456–1476, 1995.
- [85] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1099, 1992.
- [86] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [87] R. Poirier, R. Kari, and R. Csizmadia. *Handbook of Gaussian Basis Sets*. Elsevier Science, Berlin, 1985.
- [88] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Phys. Rev. B*, 51:12947–12957, 1995.
- [89] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [90] S. I. Pyun, W. J. Lee, and T. H. Yang. Hydrogen diffusion through palladium-gold alloy coatings electrodeposited on palladium substrate under permeable boundary condition. *Thin Solid Films*, 311:183–189, Dec 31 1997.
- [91] Abdelali Rahmani, Philippe Jund, Claude Benoit, and Remi Julien. Numerical study of the dynamic properties of silica aerogels. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:5413–5426, 2001.
- [92] V. Rodrigues and D. Ugarte. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Phys. Rev. B*, 63(7):073405, Jan 2001.

- [93] Varlei Rodrigues, Tobias Fuhrer, and Daniel Ugarte. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 85(19):4124–4127, Nov 2000.
- [94] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen, and S. Vieira. Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 8702, Jul 9 2001.
- [95] S. De Gironcoli S. Baroni, A. D. Corso and P. Giannozzi. *Pwscf Scientific Literature*.
- [96] A. P. Horsfield S. D. Kenny and H. Fujitami. Transferable atomic-type orbital basis sets for solids. *Phys. Rev. B*, 62:4899–4905, 2000.
- [97] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler. Stiff monatomic gold wires with a spinning zigzag geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3884–3887, 1999.
- [98] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:3859–3880, 1996.
- [99] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, 65:453–461, 1997.
- [100] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40:3979–3995, 1989.
- [101] N. V. Skorodumova and S. I. Simak. Stability of gold nanowires at large au-au separations. *Phys. Rev. B*, 67:121404, 2003.
- [102] Jose M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745–2779, 2002.
- [103] M. R. Sorensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen. Mechanical deformation of atomic-scale metallic contacts: Structure and mechanisms. *Phys. Rev. B*, 57:3283–3294, Feb 1 1998.

- [104] L. Stobinski and R. Dus. Atomic-hydrogen solubility in thin gold-films and its influence on hydrogen thermal-desorption spectra from the surface. *Applied Surface Science*, 62:77–82, Sep 1992.
- [105] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. MacMillan, New York, 1982.
- [106] Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, and R. Shimizu. Dynamic observation of an atom-sized gold wire by phase electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 8710:Art. No.–106105, Sep 3 2001.
- [107] W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, and J. M. Van Ruitenbeek. Oxygen-enhanced atomic chain formation. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2):026806, 2006.
- [108] J. A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. Kohanoff, F. Di Tolla, and J. M. Soler. The puzzling stability of monatomic gold wires. *Surface Science*, 426:L441–L446, 1999.
- [109] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, and F. D. Di Tolla. String tension and stability of magic tip-suspended nanowires. *Science*, 291(5502):288–290, January 2001.
- [110] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, 1991.
- [111] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97:1990–2001, 1992.
- [112] D. Ugarte. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359:707–709, Oct 22 1992.
- [113] D. Ugarte. How to fill or empty a graphitic onion. *Chemical Physics Letters*, 209:99–103, Jun 25 1993.
- [114] C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, and J. M. Van Ruitenbeek. Calibration of the length of a chain of single gold atoms. *Phys. Rev. B*, 66, Aug 15 2002.
- [115] David Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32:8412–8415, 1985.



- [116] L. Verlet. Computer simulations on classical fluids. ii equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165:201–214, 1968.
- [117] Arthur F. Voter. Interatomic potentials for atomistic simulations. *MRS Bull.*, 21(2):17–18, 1996.
- [118] Ra Webb, S. Washburn, Cp Umbach, and Rb Laibowitz. Observation of h/e aharonov-bohm oscillations in normal-metal rings. *Phys. Rev. Lett.*, 54:2696–2699, 1985.
- [119] C. A. White, P. Maslen, M. S. Lee, and M. Head-Gordon. The tensor properties of energy gradients within a non-orthogonal basis. *Chem. Phys. Lett.*, 276:133, 1997.
- [120] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. Van Den Brom, N. Agrait, and J. M. Van Ruitenbeek. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature*, 395(6704):783–785, October 1998.