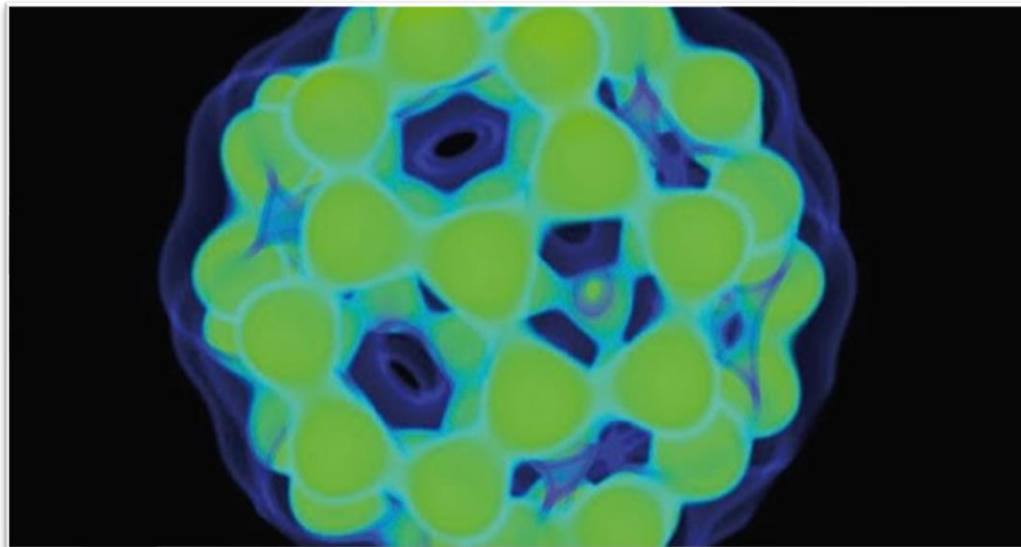


La Teoría del Funcional de la Densidad y sus aplicaciones en la Ciencia de Materiales

Density Functional Theory and its applications in Materials Science



Fuente: <http://www.fcq.unc.edu.ar/node/1068>

Ing. Alberto Moncada Alvarado, Dra. María Teresa Romero de la Cruz, Dra.
Antonia Martínez Luévanos

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd.
Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés. C. P. 25280, Saltillo Coahuila,
México

Correo electrónico: albertomoncada@uadec.edu.mx

Resumen

En esta revisión bibliográfica se presenta la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como una herramienta útil para el estudio de la estructura electrónica y las propiedades de la materia a nivel atómico. Primeramente, se menciona la manera en que surge esta teoría y su desarrollo a través de los años. Posteriormente, se muestran ciertas aplicaciones relevantes de DFT en áreas relacionadas a la síntesis de materiales, la Química Orgánica y la Biología. Se muestra mediante ejemplos cómo DFT ha impactado en la Ciencia de materiales, y cómo es que su desarrollo e implementación ha contribuido a resolver interrogantes que no se podían explicar mediante métodos experimentales conocidos.

Palabras clave: DFT, estructura electrónica, ciencia de materiales.

Abstract

In this bibliographic review, the Density Functional Theory (DFT) is presented as a useful tool for the study of electronic structure and the properties of matter at atomic levels. First, the way in which this theory arises and its development over the years is mentioned. Subsequently, certain relevant applications of DFT in areas related to the synthesis of materials, Organic Chemistry and Biology are shown. It is shown by examples, how DFT has impacted in materials science and how its development and implementation has contributed to solve questions that known experimental methods could not explain.

Keywords: DFT, electronic structure, materials science.

Introducción

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es una de las aproximaciones más usadas y con buenos resultados en el estudio de la materia dentro de la mecánica cuántica. Actualmente, esta teoría se ha aplicado en áreas de estudio distintas a la mecánica cuántica, tales como la biología (Cole y Hine, 2016) y la mineralogía. Además, con DFT se han estudiado temas como la superconductividad (Rubel y col., 2020), los átomos en los láseres, efectos relativistas en elementos pesados y núcleos atómicos, así como propiedades magnéticas de aleaciones (Idrissi y col., 2020). La versatilidad de esta teoría se debe a la generalidad de sus conceptos fundamentales y a la flexibilidad que se

tiene para implementarlos. A pesar de esta flexibilidad, DFT se basa en un marco conceptual bastante rígido (Capelle, 2006).

Para tener una idea inicial acerca de lo que trata esta teoría, es necesario conocer algunos conceptos elementales de la mecánica cuántica. En esta área de la física se introduce el concepto de función de onda, la cual es una expresión matemática fundamental para entender todas las propiedades que presenta el mundo cuántico. Toda la información que se puede conocer acerca de un sistema está contenida en la función de onda de ese sistema. Esta función de onda se calcula a partir de la ecuación de Schrödinger, pero su resolución no es simple cuando se trata de sistemas con un gran número de partículas. Durante las últimas décadas se han desarrollado métodos para resolver este tipo de problemas. Sin embargo, el inconveniente es el mismo, no se pueden aplicar en sistemas grandes ya que necesitan recursos de cómputo elevado. Es aquí donde DFT provee una alternativa viable y versátil. Las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de algunos materiales se han calculado usando esta teoría. Es importante recalcar que DFT se enfoca exclusivamente en la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos (Capelle, 2006). El objetivo de esta revisión bibliográfica es dar a conocer la importancia de la Teoría del Funcional de la Densidad y algunas de sus aplicaciones.

Antecedentes

El átomo es la unidad mínima que constituye a un elemento químico y estos elementos a su vez forman la materia. Todo lo que nos rodea está formado por átomos, desde los más pequeños organismos vivos hasta los edificios más altos del mundo. Un átomo está compuesto de un núcleo con electrones a su alrededor. Los electrones son partículas con carga negativa, y mediante interacciones electromagnéticas y cuánticas son los responsables de mantener unida a la materia, y sus estados energéticos determinan, en gran mayoría, las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas presentes en la materia. El estudio de los electrones es uno de los problemas físicos teóricos más importantes, ya que se busca desarrollar aproximaciones teóricas y métodos computacionales que puedan describir de manera precisa sistemas donde interactúen entre sí un número N de electrones (Martin, 2004).

En las últimas décadas la tecnología ha avanzado a un ritmo acelerado. Debido a esto se han desarrollado computadoras más potentes, se han mejorado las metodologías, técnicas y algoritmos que permiten estudiar la estructura electrónica y las propiedades de los átomos, moléculas y sólidos. Por esta razón el estudio de

la materia a nivel atómico ha recibido una enorme atención. En los últimos años, DFT ha emergido como una herramienta exitosa y poderosa para el estudio de estructuras electrónicas de átomos, moléculas y sólidos (Roy, 2019).

La Teoría del Funcional de la Densidad es una teoría que describe sistemas de N cuerpos correlacionados (Martin, 2004), llegando a modelar sistemas de mil átomos o más (Payne y col., 1992). DFT considera un sistema de N electrones como un problema de un solo electrón (ver figura 1), y busca resolverlo mediante aproximaciones a la ecuación de Schrödinger, la cual describe las interacciones de estos N electrones. El principio fundamental de DFT es que cualquier propiedad de un sistema de N partículas interactuantes puede verse como un funcional de la densidad electrónica del estado base (Martin, 2004).

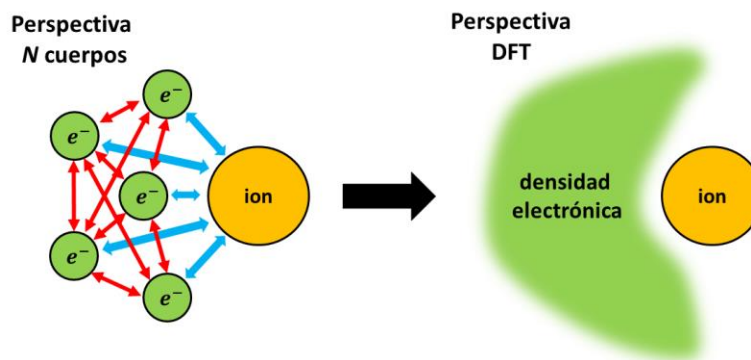


Figura 1. DFT pasa de la perspectiva de N electrones interactuando entre sí, a la perspectiva de la densidad electrónica.

Fuente: https://www.researchgate.net/figure/Density-functional-theory-DFT-abandons-the-manyparticle-electron-reality-in-favor-of_fig2_259406317

En 1927, Enrico Fermi publicó su trabajo titulado “*Statistical method to determine some properties of atoms*”, el cual sirvió como base para posteriormente desarrollar DFT (Fermi, 1927). La aproximación que realizó Fermi no es lo suficientemente precisa para los cálculos de estructura electrónica, a comparación de los que se realizan actualmente, pero ilustra la manera en que funciona la teoría (Martin, 2004).

La formulación moderna de DFT proviene del artículo titulado “*Inhomogeneous Electron Gas*” escrito por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964 (Hohenberg y Kohn, 1964). Estos científicos mostraron que la densidad de partículas en estado base o fundamental, en un sistema cuántico de N cuerpos, tiene un papel muy

especial. Esta densidad electrónica juega un papel fundamental, de manera que todas las propiedades del sistema pueden ser consideradas como funcionales de la densidad del estado base (Martin, 2004).

Además, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total de un gas de electrones (incluso en la presencia de un potencial externo estático) es un funcional de la densidad electrónica. Mostraron que el valor mínimo del funcional de la energía total es la energía del estado base del sistema, y la densidad que produce este valor mínimo es la densidad exacta del estado base de una sola partícula (Payne y col., 1992).

Poco tiempo después, en 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham publicaron otro trabajo fundamental en esta área, titulado “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” (Kohn y Sham, 1965). Su formulación de la DFT ha llegado a ser la base de numerosos métodos actuales que estudian los electrones en átomos, moléculas, y materia condensada (Martin, 2004). Las ecuaciones de Kohn y Sham hicieron de esta teoría una herramienta práctica, ya que a partir de éstas se puede obtener la densidad del estado base (Cottenier, 2013). Kohn y Sham demostraron (Kohn y Sham, 1965), formalmente, la manera en que se puede reemplazar un sistema de N electrones por un conjunto equivalente de ecuaciones de un solo electrón (Payne y col., 1992). En la imagen 1 se muestran las fotografías de Walter Kohn, Pierre Hohenberg y Lu Sham.



Imagen 1. Walter Kohn, Pierre Hohenberg y Lu Sham (de izquierda a derecha).

Fuente: <http://www2.yukawa.kyoto-u.ac.jp/~yitpschool2017/Liang.pdf>

Debido a la gran contribución que esta teoría ha dado a la Ciencia de materiales, en 1998 Walter Kohn, el fundador de esta teoría, recibió el Premio Nobel en Química (Capelle, 2006).

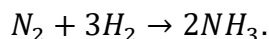
Los resultados obtenidos al usar DFT contribuyen enormemente para contestar preguntas científicas de gran impacto, generando información que es muy

complicada obtener a través de métodos experimentales. Existen cuantiosas investigaciones que muestran cómo los cálculos de DFT tienen gran impacto en distintas áreas de la ciencia. A continuación, se muestran algunas aplicaciones relevantes de esta teoría en distintas áreas de la ciencia, mostrando su utilidad y su versatilidad. Todos los casos que se mencionarán a continuación involucran problemas físicos que son regidos por las propiedades de los materiales a escala atómica, y sería extraordinariamente difícil de comprobar experimentalmente cada uno de ellos (Sholl y Steckel, 2011).

Aplicaciones

Síntesis del amoníaco mediante catálisis heterogénea

El amoníaco (NH_3) es un componente central en los fertilizantes utilizados en la agricultura, y más de 100 millones de toneladas de este compuesto se producen cada año para su comercialización. La reacción para producir amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno es la siguiente:



Esta reacción se lleva a cabo a alta temperatura (mayor a $400^\circ C$) y a presión alta (mayor a 100 atm), y en la presencia de metales tales como el hierro (Fe) o el rutenio (Ru) que actúan como catalizadores. Aunque estos catalizadores metálicos se conocen hace casi 100 años, aun no se sabe lo suficiente acerca de los mecanismos de reacción que ocurren en su superficie, debido, parcialmente, a su complejidad estructural. Para fabricar catalizadores metálicos con grandes áreas de superficie, nanopartículas de metal son distribuidas en materiales altamente porosos. A fin de entender la reactividad de una nanopartícula de metal, es útil caracterizar la superficie de los átomos en términos de su coordinación local, dado que las diferencias en esta coordinación pueden crear diferencias en la reactividad química. Debido a lo anterior, las superficies atómicas pueden clasificarse de distintas maneras, basándose en su coordinación local. Regularmente, las superficies de las nanopartículas incluyen átomos de varios tipos, por lo que la reactividad total de la superficie es una complicada función que incluye la forma de la nanopartícula y la reactividad de cada tipo de átomo.

Lo anterior conduce a la cuestión de si existe una conexión entre la forma y el tamaño de una nanopartícula metálica y su actividad como catalizador en la síntesis del amoníaco. Si se puede contestar esta pregunta detalladamente, se puede proceder a la síntesis de mejores catalizadores. Una de las mejores respuestas a esta pregunta fue dada por Karoliina Honkala y colaboradores, al estudiar

nanopartículas de rutenio (Honkala y col., 2005). Al hacer cálculos usando DFT, demostraron que la reacción química neta del amoníaco pasa a través de al menos 12 pasos distintos en un catalizador metálico, y que las velocidades de estos pasos dependen en gran medida de la coordinación local de los átomos de metal que están involucrados. Además, realizando cálculos adicionales, predijeron detalladamente la forma de las nanopartículas de rutenio como una función del tamaño de la partícula. Finalmente, todos estos cálculos se usaron para desarrollar un modelo general que describe cómo las velocidades individuales de reacción, para los diferentes tipos de átomos metálicos en las superficies de las nanopartículas, se acoplan para definir la velocidad general de reacción bajo condiciones realistas. Después de todo este trabajo, Honkala y sus colaboradores compararon sus predicciones con mediciones experimentales realizadas con catalizadores de nanopartículas de rutenio bajo condiciones de reacción similares a condiciones industriales. Sus predicciones fueron asombrosamente acertadas en relación al resultado experimental (Sholl y Steckel, 2011).

Fragilidad de los metales debido a impurezas

El cobre es el metal más usado como conductor de electricidad en todo tipo de aparatos electrónicos. Además de su bajo costo, una de sus propiedades más atractivas es que es un metal suave y dúctil. El cobre de uso común es un material policristalino, esto es, está constituido por dominios cristalinos orientados en direcciones aleatorias; estos dominios son conocidos como granos. Dos granos vecinos tienen la misma estructura cristalina y la misma simetría, pero su orientación en el espacio no es la misma. Como resultado, las fronteras de grano o límites de grano, son las regiones de conexión de los granos cristalinos y presentan un ordenamiento diferente al que tienen en la estructura de volumen.

Se sabe desde hace más de 100 años que añadir pequeñas cantidades de impurezas al cobre, pueden cambiarlo de ser un metal dúctil a un material quebradizo, es decir, que no se deforma plásticamente antes de la fractura. Por ejemplo, esto ocurre cuando el bismuto (Bi) está presente en el cobre (Cu) a un nivel de 100 ppm (partes por millón). Se han observado efectos similares con impurezas de plomo (Pb) o mercurio (Hg). Cuando las impurezas causan este tipo de fractura, ésta tiende a ocurrir en los límites de grano, por lo que se puede pensar que las impurezas cambian las propiedades de los límites de grano considerablemente.

Debido a que es un fenómeno muy interesante, se han sugerido varias explicaciones a lo largo de los años. Una clase de estas explicaciones asigna este comportamiento a efectos electrónicos. Por ejemplo, un átomo de bismuto puede causar que los enlaces de átomos cercanos de cobre sean más rígidos a

comparación de los enlaces en el cobre puro, causando que se reduzca la capacidad de la red de cobre de deformarse suavemente. Un segundo tipo de efecto electrónico menciona que tener un átomo de impureza al lado de un límite de grano podría debilitar los enlaces que existen a través de ese límite al cambiar la estructura electrónica de los átomos, lo que haría más probable que suceda la fractura en el límite de grano. Particularmente, si un átomo de bismuto está presente en el límite de grano, entonces podría separar físicamente los átomos de cobre de las fronteras de grano, causando esfuerzos en la frontera que provoquen estiramiento en las distancias de enlace entre los átomos de cobre y provocando en consecuencia el debilitamiento de los enlaces y la fractura del límite de grano. Una tercera explicación está basada en los efectos del tamaño, ya que los átomos de bismuto son considerablemente más grandes que los átomos de cobre. Es importante destacar que aunque las dos últimas explicaciones involucran el debilitamiento de enlaces cerca de la frontera de grano, cada una de ellas lo atribuye a diferentes causas. Por esta razón sería muy complicado distinguir estos mecanismos propuestos mediante experimentos.

Recientemente, R. Schweinfest, A. T. Paxton y M. W. Finnis, utilizaron cálculos de DFT para ofrecer una descripción definitiva de cómo el bismuto fragiliza el cobre. Sus resultados indican que la causa de esta fragilidad se debe al tamaño de los átomos y lo plasman claramente en el título de su trabajo: "*Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect*" (Schweinfest y col., 2004).

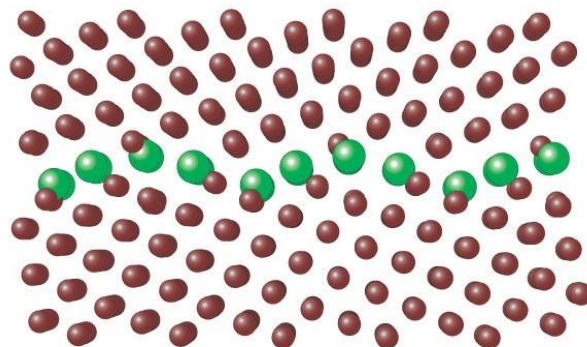


Figura 2. Estructura que muestra al bismuto (esferas verdes) segregado en un límite de grano del cobre (esferas rojas), (Schweinfest y col., 2004).

Primeramente, usaron DFT para predecir relaciones de tensión-deformación de cobre puro y de cobre con impurezas de bismuto. Calcularon los módulos elásticos del cobre puro y de cobre con impurezas y esperaban un aumento en el módulo elástico considerando que el argumento, mencionado anteriormente, de la rigidez

del enlace era correcto. De hecho, los cálculos que hicieron dieron exactamente el resultado opuesto, indicando que el argumento de la rigidez del enlace era incorrecto. Por otra parte, hicieron una serie de cálculos para encontrar la energía de cohesión (unión) de un límite de grano particular que se sabía estaba fragilizado debido al bismuto. En total coherencia con las observaciones experimentales, los cálculos predijeron que la energía de cohesión del límite de grano se reduce en gran medida por la presencia del bismuto. Los resultados que obtuvieron permitieron que la estructura electrónica de los átomos del límite de grano fuera examinada directamente. Así, concluyeron que el gran cambio en las propiedades del límite de grano se podía entender casi en su totalidad debido al exceso de volumen introducido por los átomos de bismuto. Este razonamiento sugiere que el cobre puede convertirse en un material quebradizo por causa de cualquier impureza que tenga tamaño atómico mayor, y que estas impurezas tienden a segregarse a los límites de grano. Esta descripción concuerda con el comportamiento del cobre cuando se le añaden impurezas de plomo o mercurio, tal como se había mencionado en un inicio (Sholl y Steckel, 2011).

Sustitución electrofílica aromática

Una de las reacciones más importantes en Química Orgánica es la sustitución electrofílica aromática (SEA). En esta reacción, un electrófilo (especie o sustancia capaz de recibir electrones para formar un enlace) reacciona con sistemas moleculares aromáticos, como el benceno, donde un hidrógeno es sustituido por un grupo electrófilo. Los halógenos, los elementos del grupo 17 de la tabla periódica, son electrófilos. Estos son capaces de reaccionar con un anillo aromático siguiendo el mismo mecanismo de reacción como la mayor parte de las sustituciones electrofílicas aromáticas. Se ha encontrado que la sustitución es más lenta en los halobencenos que en el benceno, debido al efecto inductivo de atracción de electrones desde el anillo por parte del átomo de hidrógeno.

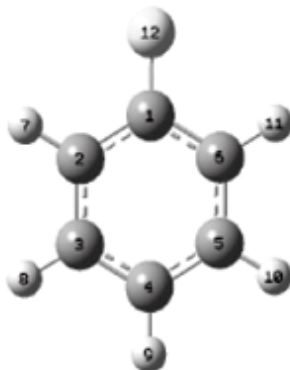


Figura 3. Esquema del halobenceno (Moncada y Salgado, 2008).

En el año 2008, José Luis Moncada y Guillermo Salgado publicaron un artículo titulado: “*Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD)*”. Con ayuda de esta teoría estudiaron la familia de los halobencenos. En estos sistemas moleculares, caracterizaron las siguientes propiedades: potencial químico, dureza molecular, electrofilicidad y propiedades locales como la función de Fukui para ataques electrofílicos (Moncada y Salgado, 2008).

Biología

Daniel J. Cole y Nicholas D. M. Hine hicieron una revisión detallada de las aplicaciones de DFT en el área de la Biología. En su trabajo titulado “*Applications of Large-Scale Density Functional Theory in Biology*”, describieron algunas de las primeras aplicaciones de DFT para el cálculo de la estructura y las propiedades electrónicas de biomoléculas, así como en problemas relacionados a la enzimología, metal-proteínas, fotosíntesis y diseño de fármacos asistido por computadora. Por ejemplo, las enzimas, debido a su extraordinaria capacidad para catalizar reacciones bioquímicas, han sido objeto de minucioso escrutinio. Los estudios computacionales han jugado un rol muy importante en este campo, debido a que las transiciones de estado en sus reacciones químicas tienen un tiempo de vida muy corto y, por lo tanto, es muy difícil caracterizarlas experimentalmente. Otra de las aplicaciones de DFT en la Biología es en la Química Medicinal. Ésta estudia el diseño y la síntesis de agentes farmacéuticos que se unen a un objetivo biomolecular para modular su actividad con miras a un beneficio terapéutico. Los cálculos basados en DFT tienen el potencial de contribuir en todo el proceso de descubrimiento de fármacos, desde el diseño de catalizadores para ayudar a la síntesis molecular, hasta la determinación del empaquetamiento cristalino de productos farmacéuticos sólidos (Cole y Hine, 2016).

Conclusiones

Debido a la necesidad de estudiar y comprender el comportamiento de la materia a nivel atómico, la Teoría del Funcional de la Densidad se ha convertido en una herramienta muy útil en las últimas décadas. Existen propiedades de los materiales que son muy complicadas de analizar experimentalmente, por lo que ha sido necesario el desarrollo de nuevas herramientas para afrontar estos retos.

DFT ha sido aplicada en diferentes áreas de la ciencia como se muestra en la presente revisión bibliográfica. Ha mostrado ser una alternativa adecuada para estudiar las propiedades de los materiales y también para el diseño y el desarrollo de nuevos materiales.

Referencias bibliográficas

Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36(4A), 1318-1343. DOI: 10.1590/S0103-97332006000700035.

Cole, D. J., & Hine, N. D. (2016). Applications of large-scale density functional theory in biology. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(39), 393001. DOI: 10.1088/0953-8984/28/39/393001.

Fermi, E. (1927). Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 5.

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

Honkala, K., Hellman, A., Remediakis, I. N., Logadottir, A., Carlsson, A., Dahl, S., & Nørskov, J. K. (2005). Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, 307(5709), 555-558. DOI: 10.1126/science.1106435.

Idrissi, S., Labrim, H., Ziti, S., & Bahmad, L. (2020). *Investigation of the physical properties of the equiatomic quaternary Heusler alloy CoYCrZ (Z= Si and Ge): a DFT study*. Applied Physics A, 126(3), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3354-6>

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

Martin, R. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press. DOI: 10.1017/CBO9780511805769.

Moncada, J. L., & Morán, G. S. (2008). Caracterización de la reactividad intrínseca de los halobencenos en el modelo conceptual de la teoría de funcionales de la densidad (TFD). *Quim. Nova*, 31(5), 1255-1258. DOI: 10.1590/S0100-40422008000500057.

Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular

dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045-1097. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

Roy, A. K. (2019). *A new density functional method for electronic structure calculation of atoms and molecules*. arXiv preprint arXiv:1904.08806.

Rubel, M. H. K., Mitro, S. K., Mondal, B. K., Rahaman, M. M., Saiduzzaman, M., Hossain, J., ... & Kumada, N. (2020). *Newly synthesized A-site ordered cubic-perovskite superconductor (Ba_{0.54}K_{0.46})₄Bi₄O₁₂: A DFT investigation*. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 1353669. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2020.1353669>

Cottenier, S. (2013). *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition)*, ISBN 978-90-807215-1-7.

Schweinfest, R., Paxton, A. T., & Finnis, M. W. (2004). Bismuth embrittlement of copper is an atomic size effect. *Nature*, 432(7020), 1008-1011. DOI: 10.1038/nature03198.

Sholl, D., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons. DOI: 10.1002/9780470447710.