

# Simulaciones computacionales para estudiar el nanomundo

Pamela Rubio-Pereda<sup>1</sup>, Jonathan Guerrero<sup>2</sup>, Noboru Takeuchi<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México

<sup>2</sup> Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California, México

Artículo de posesión para el ingreso como miembro correspondiente a la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales el 1 de diciembre de 2016

## Resumen

Las simulaciones computacionales son una herramienta muy importante para estudiar el nanomundo. En este artículo se revisan algunas líneas de investigación desarrolladas con el uso de simulaciones computacionales basadas en la teoría del funcional de la densidad y se presentan algunos resultados recientes. Se muestra, específicamente, cómo se puede usar esta teoría para estudiar reacciones químicas en sistemas bidimensionales con posibles aplicaciones en el futuro campo de la electrónica molecular o moletrónica, y en la formación de nanoestructuras de nitruros de manganeso con propiedades magnéticas que las pueden hacer útiles en la espintrónica. © 2017. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Palabras clave:** Nanociencia; Nanotecnología; Simulaciones computacionales; Teoría del funcional de la densidad.

## Computational simulations to study the nanoworld

### Abstract

Computational simulations are a very important tool for studying the nanoworld. In this article we review some research lines that we have developed using computational simulations based on the density functional theory (DFT), and we also present some recent results. In particular, we show how we can use the DFT to study chemical reactions in two-dimensional systems with possible applications in the new developing field of molecular electronics or moletronic, and the formation of manganese nitride nanostructures with magnetic properties that can make them useful in spintronics. © 2017. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

**Key words:** Nanoscience; Nanotechnology; Computer simulations; Density functional theory.

## Introducción

Cuando pensamos en simulaciones computacionales, lo primero que se nos viene a la mente, son los videojuegos. Podemos simular y participar en un partido de fútbol con un equipo como Argentina en el programa FIFA 2016, o matar zombies en las diferentes versiones de Resident Evil. Sin embargo, también podemos usar programas computacionales para simular nuestro mundo real, desde las colisiones de las grandes galaxias, hasta las del pequeño e increíble nanomundo. En este trabajo, nos concentraremos en este último mundo, el cual todavía es desconocido para muchas personas.

Pero ¿qué es el nanomundo? Nano es un prefijo griego que significa enano. En ciencias se usa este prefijo para denotar la milmillonésima parte de algo. De esta manera, un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro, o sea un metro dividido en mil millones o para visualizarlo un poco más fácil, un milímetro dividido en un millón de veces.

Llamamos nanoestructuras a objetos que tengan por lo menos en una de sus dimensiones un tamaño entre uno y cien nanómetros (nm). Muchas veces se llama nanotecnología al uso de las nanoestructuras para aplicaciones prácticas,

aunque algunas veces se define como la habilidad que se tiene actualmente para controlar la materia átomo por átomo o molécula por molécula (**Takeuchi**, 2009). Ahora nos podemos preguntar, ¿qué tienen de especial los tamaños de las nanoestructuras: 1 a 100 nm. Resulta que a esos tamaños tan pequeños, las propiedades de los materiales cambian con respecto a las propiedades del mismo material a tamaños macro o microscópicos. Un ejemplo muy usado es el del oro: a tamaños macroscópicos es un metal buen conductor de la electricidad, maleable y, muy importante, es dorado. Y eso sin importar su forma o tamaño, ya sea en forma de la balsa muisca del Museo del Oro, o una moneda acuñada por el Banco de la República. Sin embargo, a tamaños de los nanómetros las cosas cambian. En este caso la forma y el tamaño sí importan, una nanopartícula esférica de 100 nm puede ser amarilla, mientras una de 25 nanómetros es roja. Cambian también sus otras propiedades físicas

### \*Correspondencia:

Noboru Takeuchi, [noborutakeuchi@gmail.com](mailto:noborutakeuchi@gmail.com)

**Recibido:** 17 de noviembre de 2016

**Aceptado:** 26 de enero de 2017

y químicas como la dureza, el punto de fusión, etc. Y son esas nuevas propiedades las que se usan en diferentes aplicaciones prácticas.

Las aplicaciones de la nanotecnología están en diferentes rangos de desarrollo. Hay algunas que ya están en el mercado, otras a nivel de prototipos y algunas en los laboratorios de investigación. Dentro de la gran variedad de aplicaciones de la nanotecnología, podemos mencionar por ejemplo aplicaciones en nuevos materiales: telas y fibras que no se mojan y no se manchan, materiales livianos y más resistentes utilizados, por ejemplo, para equipos deportivos como raquetas de tenis o bicicletas, materiales ultra duros para herramientas, celdas solares más eficientes como las que se usan en las naves espaciales, celdas solares, que aunque no sean tan eficientes son baratas y flexibles, en los materiales que conforman las celdas de hidrógeno, en computadoras y dispositivos electrónicos más poderosos y baratos. En las ciencias de la vida se piensa que la nanotecnología tendrá un impacto muy importante, ya se usa para encapsular medicamentos en nanopartículas para así reducir sus efectos secundarios, se habla de nuevos tratamientos contra el cáncer usando nanopartículas y radiación infrarroja para quemar los tumores, para prótesis más resistentes y nuevos materiales para tapar las caries, también para usar los virus como medio de transporte de medicamentos. Son tantas las posibles aplicaciones de la nanotecnología que se habla de una nueva revolución tecnológica en este siglo XXI (Takeuchi, 2009).

En este artículo presentaremos simulaciones computacionales usando la teoría del funcional de densidad (DFT, por sus siglas en inglés) de dos sistemas del nanomundo. El primero es el estudio de reacciones de moléculas orgánicas en superficies de materiales bidimensionales semiconductores. Esta clase de trabajo es muy importante puesto que la introducción de la química orgánica en los semiconductores puede traer nuevas aplicaciones. La habilidad de las moléculas orgánicas para adsorber y emitir luz a ciertas frecuencias, de detectar moléculas, o de reconocer muestras biológicas son ejemplos de algunas aplicaciones que se podrían extender a la tecnología del silicio (Buriak, 2002, Bent, 2002). El uso de dispositivos basados en monocapas de compuestos orgánicos, ya es usado en aplicaciones prácticas reales (Moller, et al., 2003). Aunque el mecanismo de cómo reaccionan estas moléculas con la superficie semiconductor es algo que todavía no se conocía en detalle, se ha visto que el tipo de crecimiento y la formación de monocapas completas puede ser controlado escogiendo cuidadosamente el sustrato.

El segundo estudio que presentaremos es la formación de nanopirámides magnéticas de  $Mn_3N_2$ . Dichas pirámides han sido obtenidas experimentalmente por la técnica de epitaxia de haces moleculares y caracterizadas in-situ con microscopía de tunelamiento electrónico (Wang & Smith, 2012) Además, debido a que es un material antiferromagnético, el  $Mn_3N_2$  podría ser utilizado en la fabricación de heteroestructuras semiconductoras-magnéticas.

## Método

Una de las herramientas usadas en el estudio del nanomundo son las simulaciones computacionales (Rubio-Pereda & Takeuchi, 2016a). Según el *National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering*, una simulación computacional es el uso de las matemáticas, la física y la informática para estudiar el comportamiento de sistemas complejos mediante el uso de las computadoras.

En este trabajo nos concentraremos en simulaciones computacionales que tienen que ver con el nanomundo, o sea en la escala nanométrica. Usamos los llamados cálculos de primeros principios, los cuales no necesitan de ningún parámetro externo a excepción del número y masa atómica.

Esta clase de cálculos son posibles gracias al aumento en el poder de cómputo alcanzado en las últimas décadas (Figura 1) y al desarrollo de nuevos métodos. En particular, en la DFT, la variable básica es la densidad electrónica y no la función de onda, resultando en un esquema muy eficiente desde un punto de vista computacional (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). La DFT reduce el problema de muchos cuerpos a la solución de un conjunto de ecuaciones del tipo de Schrödinger para una partícula. Es importante señalar que la DFT se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen que: (1) las propiedades de un sistema de muchos electrones, en particular su energía total, es funcional de la densidad electrónica solamente, (2) la densidad de carga verdadera del estado base es la densidad que minimiza la energía total. Escribimos la energía total de nuestro sistema incorporando varios términos: uno para la energía cinética de los electrones, otro para la energía electrónica de Hartree, otro para la correlación e intercambio electrónico, y por último una parte que toma en cuenta la interacción de los electrones con los iones y la interacción entre iones. El término de correlación e intercambio se calcula usando alguna aproximación, generalmente la aproximación de densidad local o la de gradiente generalizado.

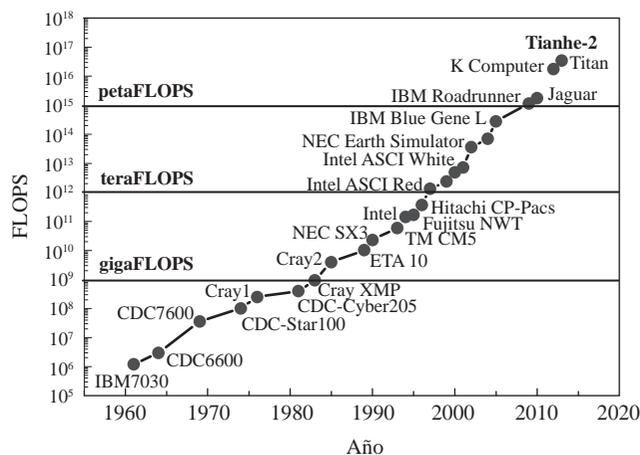


Figura 1. Evolución del poder de cómputo con el paso de los años

## Resultados

**A. Adsorción de moléculas orgánicas en superficies semiconductoras hidrogenadas.** Experimentalmente se ha encontrado que cuando se deposita el estireno en la superficie hidrogenada (111) de silicio se tiene un crecimiento en dos dimensiones (Cicero, *et al.*, 2002), mientras que en la (001) el crecimiento es en una sola dirección, se forman líneas moleculares de estireno (Tong, *et al.*, 2004; Lopinsky, *et al.*, 2000). Usando cálculos de primeros principios, hemos estudiado anteriormente la adsorción de alquenos, alquinos y aldehídos en superficies hidrogenadas de silicio conocidas como H-Si [111] e H-Si [001], respectivamente, y germanio (111) conocida como H-Ge [111] (Takeuchi, *et al.*, 2004; Takeuchi & Selloni, 2005; Takeuchi, *et al.*, 2010; Kanai, *et al.*, 2005; Kanai & Takeuchi, 2009; Rubio-Pereda & Takeuchi, 2016b). En particular estudiamos el depósito del estireno en dichas superficies, comprobando los resultados experimentales. Teniendo en cuenta que localmente la superficie de silicio hidrogenada (111) es muy parecida a la del siliceno hidrogenado (llamado siliceno), podemos esperar un crecimiento similar al del silicio cuando se depositan moléculas orgánicas en siliceno (Rubio-Pereda & Takeuchi, 2013a y otros sistemas bidimensionales como el grafeno Rubio-Pereda & Takeuchi, 2013b y germaneno hidrogenado Rubio-Pereda & Takeuchi, 2015). En este artículo presentaremos resultados de la adsorción de estireno en la superficie hidrogenada de siliceno.

El siliceno puede presentar tres posibles configuraciones para una estructura bidimensional, la cual puede mostrarse como una red plana, no plana con bajo grado de deformación (LB por sus siglas en inglés, *Low Buckled*) y no plana con alto grado de deformación (HB por sus siglas en inglés, *High Buckled*), con desplazamientos verticales promedio entre átomos de silicio contiguos de 0 Å, 0.44 Å y 2.13 Å respectivamente.

Como se observa en la figura 2, la configuración del siliceno con una red plana, resulta energéticamente menos favorable que la del siliceno con una red con cierto grado de deformación (LB). Una vez que se hidrogena el siliceno, su parámetro de red se hace un poco más grande y sigue estando deformada.

Usando cálculos de primeros principios, como la DFT, hemos estudiado la adsorción del estireno sobre la superficie de siliceno. El mecanismo de la reacción es el siguiente: si existe una vacancia de hidrógeno (H) sobre una superficie hidrogenada de silicio (Si), por ejemplo, se forma un enlace flotante (*dangling bond*) que puede reaccionar fácilmente con una molécula incidente de un hidrocarburo no saturado. La molécula se une a la superficie por medio de un enlace Si-C resultando en un sistema con un radical (uno de los átomos de carbono (C) tiene un electrón no saturado). El radical es muy reactivo y sustrae un átomo de hidrógeno de un grupo Si-H vecino, resultando en una molécula estable además de la formación de un enlace flotante nuevo, donde otra molécula puede reaccionar, repitiéndose el proceso anterior, y produciendo lo que en la literatura se conoce como reacción en cadena.

Como en estudios anteriores hemos encontrado que la barrera de energía para que inicialmente se adhiera la molécula a la superficie es muy pequeña o no existente, en este caso sólo hemos considerado la substracción del átomo de H, que es el paso que limita la reacción. La trayectoria de mínima energía se puede ver en la figura 3, donde en los recuadros se pueden observar las estructuras atómicas de los estados intermedio, de transición y final.

En la figura 3 podemos observar que el estado intermedio es energéticamente más estable que el estado inicial en 0.84 eV, mientras que el estado final es 0.90 eV más estable. La barrera de abstracción del átomo de H es de 0.78 eV. Estos resultados son muy similares a los del estireno en H-Si [111]. Dado que se ha demostrado experimentalmente que las nanoestructuras de estireno pueden formarse sobre H-Si [111] mediante el mecanismo de reacción en cadena superficial iniciado en vacancias de hidrógeno, y que los valores calculados para los estados intermedios (EI) y finales

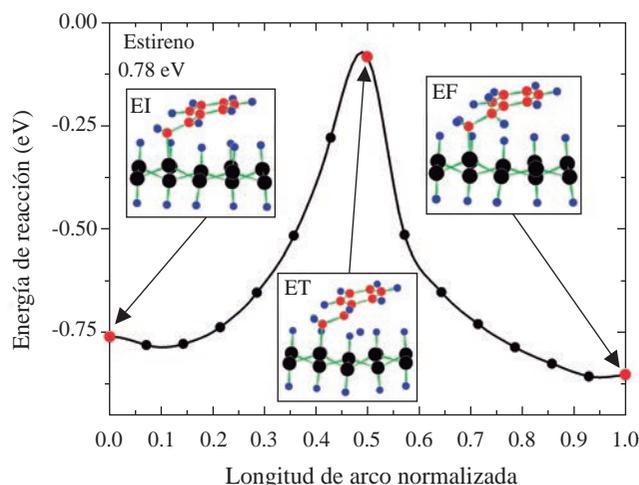


Figura 2. Energía total para el siliceno limpio e hidrogenado

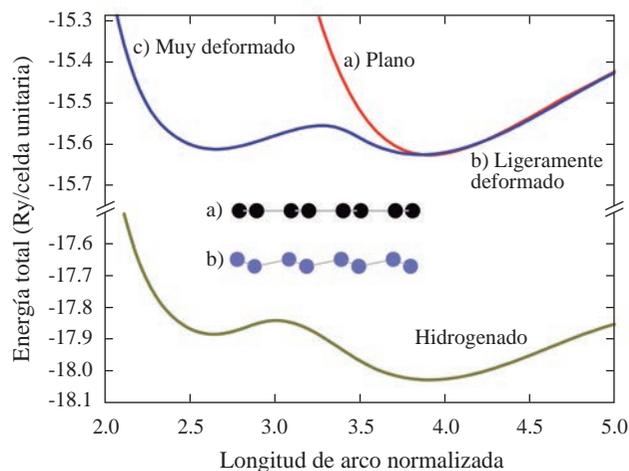


Figura 3. Trayectoria de mínima energía para la adsorción de estireno en siliceno hidrogenado

(EF) y la barrera de abstracción son similares, creemos que la funcionalización de siliceno hidrogenado con estireno también es posible mediante un mecanismo similar.

**B. Formación de nanopirámides de nitruro de manganeso ( $Mn_3N_2$ ) (001).** Experimentalmente se encontraron pirámides con tres diferentes terrazas, las cuales están caracterizadas por diferentes contrastes electrónicos:  $A > B > C$  como se observa en la figura 4 (Wang & Smith, 2012). Donde, A se propone como una superficie terminada en tetrámeros de manganeso (Mn) y los modelos B y C son superficies terminadas en nitruro de manganeso.

Desde el punto de vista teórico, partimos de la descripción del  $Mn_3N_2$  en bulto, los parámetros optimizados son:  $a=2.94 \text{ \AA}$  y  $c=11.97 \text{ \AA}$ . Este compuesto presenta un comportamiento antiferromagnético. Teniendo en cuenta la estructura del bulto, se obtienen tres modelos, los cuales son: A, superficie terminada en manganeso y los modelos B y C, terminados en MnN. Con estos modelos se pretendió describir las nanopirámides experimentales. Después de la relajación estructural se calculó la energía de formación superficial (Takeuchi & Ulloa, 2002; Takeuchi, 2002) en función del potencial químico del nitrógeno definida como (ver figura 5):

$$\Omega = \frac{1}{2A} \left[ E^{\text{slab}} - \frac{1}{3} (n_{Mn} \mu_{Mn_3N_2}^{\text{bulto}}) - \frac{1}{3} (3n_N - 2n_{Mn}) \mu_N \right]$$

Con los límites permitidos para el crecimiento:

$$\frac{1}{2} \left[ \mu_{Mn_3N_2}^{\text{bulto}} - \mu_{Mn}^{\text{bulto}} \right] < \mu_N < \frac{1}{2} \left[ \mu_{Mn_3N_2}^{\text{bulto}} - \mu_{Mn}^{\text{bulto}} + \Delta H_f^{Mn_3N_2} \right]$$

Donde el límite inferior corresponde a condiciones pobres en nitrógeno (N) y el superior a condiciones ricas en N.

Se encontró que sólo los modelos B y C son estables, mientras que el modelo de tetrámeros y la superficie terminada en manganeso (Mn) no son estables termodinámicamente (Guerrero-Sanchez & Takeuchi, 2015). De tal manera que se propusieron una serie de modelos adicionales para encontrar el modelo más estable. Las estructuras tienen periodicidades  $1 \times 1$  y  $2 \times 2$  con diferente contenido de Mn y N en la superficie. Del análisis de energías de formación se encontró estable el modelo  $A_1$ , el cual describe una superficie terminada en Mn pero con el nitrógeno de la segunda monocapa migrando hacia la superficie para producir una terminación en MnN. Con esto, para condiciones ricas en Mn se encontró estable el modelo  $A_1$ , bajo condiciones intermedias de crecimiento el modelo estable es el C y en condiciones ricas en N el modelo favorable es el B [23].

Usando como base las estructuras estables encontradas con la energía de formación superficial, construimos un modelo para las nanopirámides de  $Mn_3N_2$ , el cual se puede observar en la figura 6.

También, se obtuvieron simulaciones de imágenes de microscopía de tunelamiento de electrones (STM, por sus siglas en inglés) de los tres modelos estables. A partir de estas simulaciones se pudo observar que los contrastes electrónicos de estas superficies explican de buena forma los resultados experimentales. Los contrastes electrónicos obtenidos son:  $B > C > A_1$ , como se observa en la figura 7.

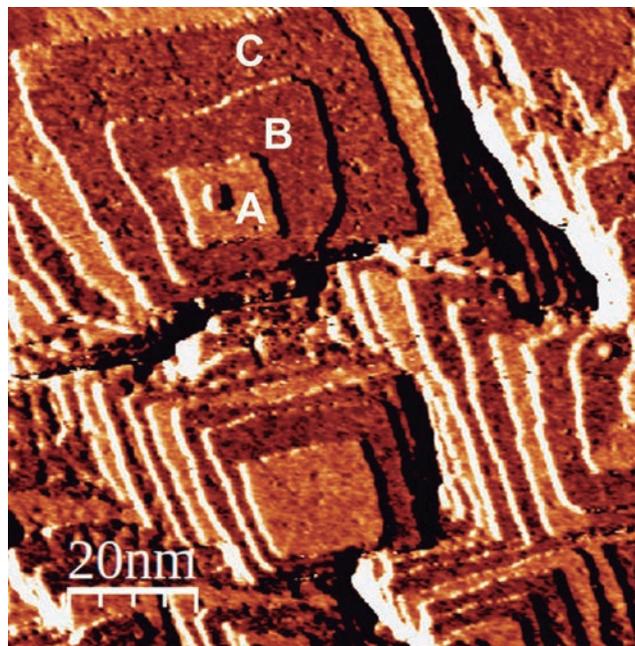


Figura 4. Nanopirámides de nitruro de manganeso. Imagen cortesía de A.-O. Mandru y A.R. Smith.

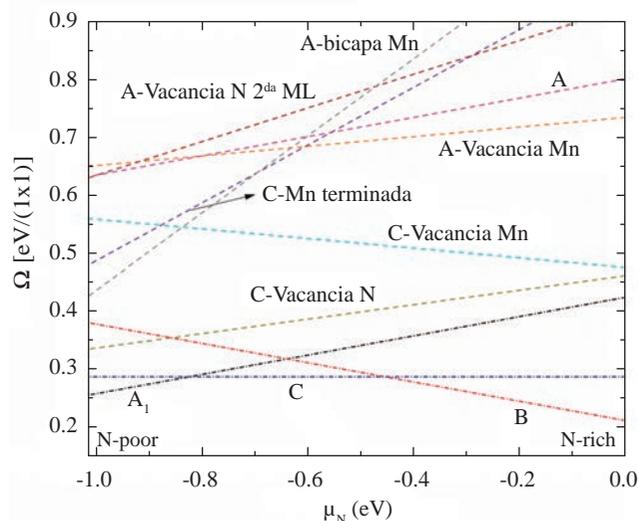
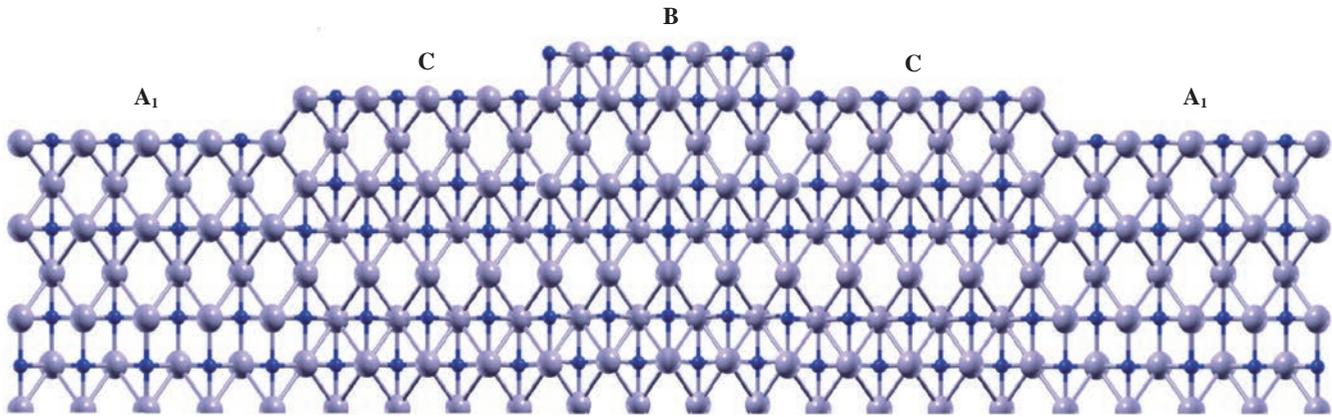


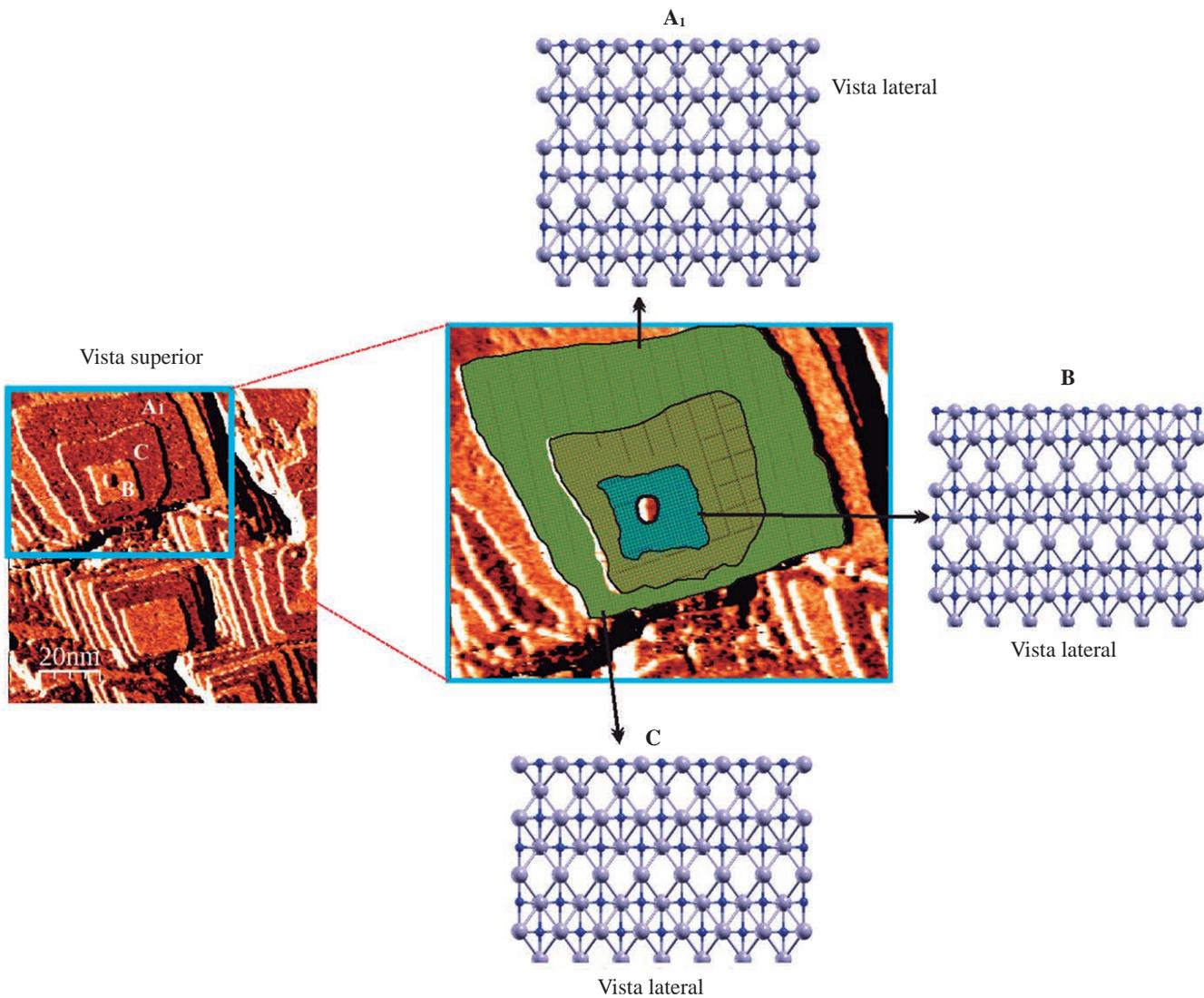
Figura 5. Energía de formación superficial en función del potencial químico del nitrógeno.

## Conclusiones

Las simulaciones por computadoras son una manera para estudiar el nanomundo. En particular la Teoría del Funcional de Densidad es un método muy preciso que permite el estudio de diferentes sistemas. En este artículo hemos revisado particularmente el estudio de la formación de nanoestructuras y de la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies semiconductoras. Además, algunos de estos resultados han sido comparados con aquellos obtenidos a través de pruebas de laboratorio.



**Figura 6.** Modelo de las nanopirámides de nitruro de manganeso ( $Mn_3N_2$ )



**Figura 7.** Imágenes simuladas de microscopía de tunelamiento de electrones (panel central) comparadas con imágenes experimentales. Se observa un buen acuerdo entre ambas.

## Agradecimientos

A la DGAPA-UNAM, Proyecto IN100316 y a Conacyt, Proyecto 281052, por su apoyo financiero. Los cálculos se realizaron en el Centro de Supercómputo de la DGCTIC-UNAM con Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-051.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses

## Referencias

- Bent, S. F.** (2002). Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. *Surface Science*. **500** (1): 879-903.
- Buriak, J. M.** (2002). Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chemical reviews*. **102** (5): 1271-1308.
- Cicero, R. L., Chidsey, C. E., Lopinski, G. P., Wayner, D. D., & Wolkow, R. A.** (2002). Olefin additions on H-Si (111): Evidence for a surface chain reaction initiated at isolated dangling bonds. *Langmuir*. **18** (2): 305-307.
- Guerrero-Sánchez, J., Mandru, A.O., Wang, K., Takeuchi, N., Cicoletzi, G.H., Smith, A.R.** (2015). Structural, electronic and magnetic properties of  $Mn_3N_2(001)$  surfaces, *Applied Surface Science*. **355**: 623-630.
- Hohenberg, P., & Kohn, W.** (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*. **136** (3B): B864.
- Kanai, Y. & Takeuchi, N.** (2009). Toward Accurate Reaction Energetics for Molecular Line Growth at Surface: Quantum Monte Carlo and Density Functional Theory Calculations. *Journal of Chemical Physics*. **131** (21): 214708.
- Kanai, Y., Takeuchi, N., Car, R., & Selloni, A.** (2005). Role of molecular conjugation in the surface radical reaction of aldehydes with H-Si (111): First principles study. *The Journal of Physical Chemistry B*. **109** (40): 18889-18894.
- Kohn, W., & Sham, L.J.** (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. **140** (4A): A1133.
- Lopinsky, G.P., Wayner, D.D.M., Wolkow, R.A.** (2000). Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon. *Nature*. **406**: 48-51.
- Moller, S., Pelov, C., Jackson, W., Taussig, C., & Forrest, S.R.** (2003). A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory, *Nature*. **426**: 166-169.
- Rubio-Pereda, P., Takeuchi, N.** (2013a). Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated silicene. *Journal of Chemical Physics*. **138** (19): 194702.
- Rubio-Pereda, P., Takeuchi, N.** (2013b). Density functional theory study of the organic functionalization of hydrogenated graphene. *Journal of Physical Chemistry C*. **177** (36): 18738-18745.
- Rubio-Pereda, P., Takeuchi, N.** (2015). Adsorption of Organic Molecules on the Hydrogenated Germanene: A DFT Study, *Journal of Physical Chemistry C*. **119** (50): 27995-28004.
- Rubio-Pereda, P., Takeuchi, N.** (2016a) Una mirada al nanomundo Con simulaciones computacionales de materiales, nanoestructuras y virus. México: Universidad Nacional Autónoma de México. ISBN 9786070279850.
- Rubio-Pereda, P., Takeuchi, N.** (2016b). Surface reactivity of Ge[111] for organic functionalization by means of a radical-initiated reaction: a DFT study. *Applied Surface Science*. **379**: 14-22.
- Takeuchi, N.** (2002a). First principles calculations of the ground state properties and stability of ScN. *Physical Review B*. **65** (4): 045204.
- Takeuchi, N.** (2002b). Surface properties of YN(001): A first-principles calculation. *Physical Review B*. **66** (5): 153405.
- Takeuchi, N.** (2009). Nanociencia y Nanotecnología: la construcción de un mejor mundo átomo por átomo. México: Fondo de Cultura Económica y Universidad Nacional Autónoma de México. ISBN 9786071601544.
- Takeuchi, N., & Selloni, A.** (2005). Density functional theory study of one-dimensional growth of styrene on the hydrogen-terminated Si (001)-(3×1) surface. *The Journal of Physical Chemistry B*. **109** (24): 11967-11972.
- Takeuchi, N., Kanai, Y. & Selloni, A.** (2004). Surface reaction of alkynes and alkenes with H-Si (111): A density functional theory study. *Journal of the American Chemical Society*, **126** (48): 15890-15896.
- Takeuchi, N., Kanai, Y. & Selloni, A.** (2010). Surface Radical Chain Reaction Revisited: Comparative Investigation of Styrene and 2, 4-Dimethyl-Styrene on Hydrogenated Si (001) Surface from Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*. **114** (9): 3981-3986.
- Tong, X., DiLabio G. A., Wolkow, R. A.** (2004). A Self-Directed Growth Process for Creating Covalently Bonded Molecular Assemblies on the H-Si(100)-3×1 Surface. *NanoLett.* **4** (5): 979-983.
- Wang, K., Smith, A.** (2012). Three-Dimensional Spin Mapping of Antiferromagnetic Nanopyramids Having Spatially Alternating Surface Anisotropy at Room Temperature. *Nanoletters*. **12** (11): 5443-5447.