

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física



“Cálculos DFT en Dímeros de Metales Nobles y de Transición”

TESIS

Para obtener el grado de

Licenciado en Física

Presenta:

Alvaro Posada Borbón

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Para mis papás, Alvaro y Dora.

Para mis abuelos, Salvador y Rosario, Feliciano y María Loreto.

Para José, a quien echo de menos cada día.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Universidad de Sonora, mi alma mater, al Departamento de Física, y al Departamento de Investigación en Física (DIFUS), a los cuales debo mi formación profesional.

Al CONACyT, por haberme otorgado una beca para concluir este trabajo a través del proyecto No. 180424.

A mi comité de tesis, doctores Marcelino Barboza Flores, Roberto Núñez González, Adalberto Corella Madueño y Alvaro Posada Amarillas.

A mis papás, Alvaro y Dora, por su paciencia, comprensión y amor. Soy todo lo que soy gracias a ustedes.

A mis hermanos, Oliver y Atenas, porque ustedes son mis segundos padres.

A mis abuelos y a mi familia por su apoyo y cariño.

A mis amigos, Adolfo Burgos, Luis Correa y Eduardo Corona por su amistad incondicional.

A todos mis profesores, por su paciencia y apoyo.

A mis compañeros de la licenciatura, especialmente a mis compañeros de generación, por los buenos recuerdos.

A mi amigo José Eduardo Armstrong Muñoz, por tu ejemplo de fuerza y por tu amistad incondicional. A tus papás, por habernos permitido estar contigo siempre.

ÍNDICE

| | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Índice de Tablas | 2 |
| Índice de Figuras | 3 |
| RESUMEN | 4 |
| | |
| Capítulo 1. Introducción | 5 |
| 1.1 Los Metales y su Importancia Para el Hombre | 5 |
| 1.2 Nanomateriales, Cúmulos Atómicos y Aplicaciones | 6 |
| 1.3 Catálisis y Catalizadores | 7 |
| 1.4 Propiedades de los Metales con los que Trabajamos y sus Características | 11 |
| 1.5 Introducción Histórica a la Teoría de los Funcionales de la Densidad | 18 |
| | |
| Capítulo 2. Antecedentes Teóricos | 22 |
| 2.1 Antecedentes a la Teoría de los Funcionales de la Densidad | 22 |
| 2.1.1 Introducción a la Mecánica Cuántica | 22 |
| 2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer | 24 |
| 2.1.3 Método de Campo Autoconsistente (SCF) | 27 |
| 2.1.4 Modelo de Thomas-Fermi (MTF) | 33 |
| | |
| 2.2 Teoría Moderna del Funcional de la Densidad | 36 |
| 2.2.1 Teoremas de HK | 37 |
| 2.2.2 Ecuaciones de KS | 42 |
| 2.2.3 Escalera de Jacob | 47 |
| 2.2.4 Aproximaciones de los Funcionales | 48 |
| 2.2.5 Algoritmo de Autoconsistencia | 54 |
| | |
| 2.3 Bases y Funcionales de Intercambio-Correlación | 55 |
| 2.4 Metodología | 58 |
| | |
| Capítulo 3. Resultados y Discusión | 60 |
| 3.1 Dímeros Homoatómicos | 62 |
| 3.2 Dímeros Binarios | 67 |
| 3.3 Resultados Experimentales y Teóricos Encontrados en la Literatura | 71 |
| | |
| Capítulo 4. Conclusiones | 81 |
| APÉNDICE A | 84 |
| APÉNDICE B | 86 |
| Referencias | 88 |

Índice de Tablas

| Tabla | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Tabla 1. Propiedades estructurales de los dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ. | 62 |
| Tabla 2. Energía total de los dímeros homoatómicos con la base LANL2DZ. | 63 |
| Tabla 3. Propiedades estructurales de los dímeros homoatómicos usando la base SDD. | 64 |
| Tabla 4. Energía total de los dímeros homoatómicos con la base SDD. | 65 |
| Tabla 5. Energía de cohesión de los dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ. | 66 |
| Tabla 6. Energía de cohesión de los dímeros homoatómicos usando la base SDD. | 66 |
| Tabla 7. Propiedades estructurales y vibracionales de los dímeros binarios calculadas mediante la base LANL2DZ. | 67 |
| Tabla 8. Propiedades energéticas de los dímeros binarios mediante la base LANL2DZ. | 68 |
| Tabla 9. Propiedades estructurales de los dímeros binarios obtenidas usando la base SDD. | 69 |
| Tabla 10. Propiedades energéticas de los dímeros binarios con la base SDD. | 70 |
| Tabla 11. Energía de cohesión de los dímeros binarios usando la base LANL2DZ. | 71 |
| Tabla 12. Energía de cohesión de dímeros binarios usando la base SDD. | 71 |
| Tabla 13. Propiedades estructurales de dímeros homoatómicos, resultados experimentales. | 72 |
| Tabla 14. Energía de cohesión (en eV) de dímeros homoatómicos. Resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura. | 73 |
| Tabla 15. Mejores resultados para los dímeros homoatómicos de las propiedades estructurales vs. Resultados experimentales. | 74 |
| Tabla 16. Resultados teóricos para las energías de cohesión de los dímeros homoatómicos contra resultados experimentales. | 75 |
| Tabla 17. Resultados teóricos encontrados en la literatura para dímeros binarios de metales de transición. | 76 |
| Tabla 18. Comparación de resultados. Dímeros binarios reportados en la literatura contra los resultados de esta tesis. | 78 |

Índice de Figuras

| Figuras | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Figura 1. Línea del tiempo de la DFT. | 19 |
| Figura 2. Configuración espacial de núcleos y electrones. | 23 |
| Figura 3. Escalera de Jacob de las aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación de DFT. | 48 |
| Figura 4. Diagrama de Flujo: Mecanismo de Autoconsistencia DFT. | 55 |
| Figura 5. Representación esquemática del proceso de búsqueda de mínimos en una superficie de energía potencial y del proceso de optimización mediante un procedimiento DFT. | 59 |
| Figura 6. Comparación de distancias interatómicas en Pt-Au: Literatura Vs Trabajo de Tesis. | 79 |
| Figura 7. Comparación de distancias interatómicas Pd-Au: Literatura Vs Trabajo de Tesis. | 79 |

RESUMEN

Este trabajo de tesis es un estudio teórico sistemático sobre los siguientes dímeros metálicos puros: Au₂, Ag₂, Cu₂, Co₂, Fe₂, Ni₂, Pt₂, Pd₂, Ru₂, Rh₂, y sobre los dímeros binarios: Pt-Ag, Pt-Au, Pt-Cu, Pt-Ni, Pt-Pd, Pd-Au, Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni, conformados por metales nobles y de transición, basado en el formalismo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Se calculan, para el estado basal de los dímeros antes mencionados, las energías de enlace, frecuencia de oscilación y distancia de enlace, obtenidos después de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando el software GAUSSIAN09. El trabajo se llevó a cabo utilizando dos bases, siendo estas las bases LANL2DZ y SDD, y utilizando potenciales de intercambio-correlación que cubren las aproximaciones de Local Density Approximation (LDA), hasta General Gradient Approximation (GGA), siendo estos en específico: LSDA, B3LYP, B3PW91, mPW91, PBE para el caso de los dímeros puros y B3LYP, B3PW91, mPW91, PBE para el caso de los dímeros binarios. La intención final de este trabajo es determinar las combinaciones de bases y potenciales de intercambio-correlación que mejor aproximan los resultados teóricos de las propiedades estructurales y energéticas calculadas, a los resultados experimentales existentes, bajo la idea de dejar un patrón con el cual trabajar al realizar estudios teóricos con cúmulos más grandes para algunas de estas aleaciones, cuyas propiedades físicas y químicas las hacen potenciales candidatos en aplicaciones tecnológicas muy diversas. Como parte de un trabajo integral se incluye una explicación sobre la Teoría de los Funcionales de la Densidad, y su evolución a partir de métodos de la mecánica cuántica para el trabajo con átomos de muchos electrones. Específicamente, la forma primitiva de la DFT (modelo de Thomas-Fermi), y los Métodos de Campo Autoconsistente (SCF por sus siglas en inglés), como el método de Hartree-Fock. En este trabajo también se da una breve descripción sobre los potenciales de Intercambio-Correlación utilizados, así como las bases empleadas.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Los Metales y su Importancia Para el Hombre

La raza humana se ha caracterizado, desde sus inicios como especie, por encontrar formas de hacer los trabajos necesarios de manera más sencilla, lo que ha llevado a un desarrollo tecnológico único (hasta donde sabemos) en el universo. En su búsqueda por facilitarse la vida, el hombre ha llevado este desarrollo tecnológico a fronteras que hace apenas unos cuantos siglos hubieran parecido historias de ciencia ficción. Inventos como los transistores, el internet, la radio y la televisión, nos han permitido realizar tareas tan comunes como mantenernos en contacto con otros seres humanos, con la diferencia de que ahora no existe la limitante de la distancia que existía hace apenas 100 años. Los anteriores son solo algunos ejemplos, que si bien sirven para llevar a cabo actividades cotidianas, son de los más grandes exponentes de la inventiva humana.

Sin embargo, la inventiva humana muy probablemente comenzó con aspiraciones más humildes. La utilización del fuego, el desarrollo de la escritura, la agricultura y la ganadería son ejemplos de esto. Aun así, uno de los grandes avances tecnológicos para el hombre como especie (todo un salto cualitativo en mi opinión) fue la utilización del metal en la vida cotidiana. El uso de metales ha estado presente en cada uno de los grandes avances tecnológicos de la humanidad. Desde la primera edad de los metales, cinco mil años A.C., facilitando el cultivo y la caza a las primeras grandes civilizaciones, pasando por la edad del bronce, aproximadamente tres mil quinientos años A.C., y la edad del hierro, mil doscientos años A.C., que permitió el surgimiento y caída de imperios. La civilización ha utilizado los metales y mejorado la metalurgia para su beneficio, hasta llegar a la era actual, donde la pregunta sobre su utilización se centra en la miniaturización de los instrumentos metálicos para su mejor aprovechamiento [1].

1.2 Nanomateriales, Cúmulos Atómicos y Aplicaciones

Fue el científico Richard P. Feynman, quien originalmente se planteó la pregunta “¿*Qué tan pequeñas podemos hacer las cosas en el proceso de miniaturización?*” durante su plática *There's plenty of room at the bottom* en Diciembre de 1959 en Caltech [1]. Feynman planteó una idea muy interesante. Durante la plática afirma que sobre lo que quería hablar es del problema que resulta ser el manipular y controlar cosas a pequeña escala, refiriéndose con pequeña escala a una escala de unos cuantas decenas de átomos, incluso un centenar de estos [2]. Feynman hablaba sobre el trabajo con clústers, i.e. nanopartículas. Un clúster se define como un conglomerado de átomos que van desde un par de átomos hasta millones de estos; los átomos en el clúster pueden ser de una misma especie (elemento o molécula) o de dos o más especies [1]. Por definición una nanopartícula es cualquier clúster atómico con dimensiones del orden de 1 a 20 nm (1 a 20×10^{-9} m) [3].

Algo interesante, cuestionado en primera instancia por Lord Kelvin, es el efecto del tamaño de una partícula en su temperatura de fusión. Pregunta que fue contestada en 1909 por P. Pawlow, quien predice que la temperatura de fusión de una partícula debería de disminuir conforme disminuye su tamaño. Es decir, existe una relación directa entre el tamaño de un clúster y sus propiedades estructurales y energéticas. Esto nos indica que las nanopartículas constituyen por si mismas un nuevo tipo de materiales, ya que se espera que tengan propiedades que difieren de las de moléculas aisladas y/o el material en volumen de las mismas especies [3]. Son estas cualidades de los nanomateriales las que hacen posible llevar la curiosidad de Feynman en el tema un poco más allá, no solo con respecto a qué tan pequeño podemos hacer las cosas, sino si podríamos diseñar materiales con funciones específicas. Es posible, en principio, construir materiales (nanoaleaciones) a la medida, que tengan las propiedades deseadas, si conocemos perfectamente cómo se comporta el nanomaterial.

Así, resultan interesantes los estudios teórico y experimental de estos nuevos materiales. Una característica intrínseca de estas nanopartículas es que, a pesar de ser pequeñas, presentan una proporción superficie/volumen grande, lo que las convierte en materiales ideales para procesos catalíticos [1]. El presente trabajo es un estudio teórico

para el desarrollo de nanoaleaciones orientado a la creación de catalizadores más eficientes, de menor costo y con mayor utilidad, cuyas aplicaciones en procesos industriales podrían resultar esenciales en el futuro de la vida humana en este planeta. No obstante esto, las aplicaciones de los nanomateriales no terminan en el diseño y construcción de catalizadores. Son relevantes en varias áreas de la ciencia, tales como los campos de la biología y la medicina, donde comienzan a utilizarse nanopartículas diseñadas con propiedades químicas y físicas específicas para funcionar como portadores de medicinas, o bien para etiquetamiento fluorescente de material biológico, para la biodetección de patógenos, detección de proteínas, en la ingeniería de tejido, para la destrucción de tumores por calentamiento, como filtros separadores y purificadores de células y moléculas biológicas, entre otros [4]. Asimismo, dependiendo de los materiales con los que se trabaje y el número de átomos presentes en la nanopartícula, los nanomateriales son candidatos ideales para la nanoingeniería de celdas fotovoltaicas, superficies opto- y fotoelectrónicas [5]. Las propiedades electrónicas son, a fin de cuentas, las responsables de cualquier cambio de las características intrínsecas de los nanomateriales.

1.3 Catálisis y Catalizadores

Es natural preguntarnos por el significado de la catálisis y por qué resulta tan importante para este trabajo. Se considera a la catálisis como un proceso que acelera una reacción química, lográndolo al promover la ruptura y formación de enlaces entre el catalizador y el reactante con la característica especial de dejar al catalizador inalterado [6] al obtenerse el producto. Los procesos catalíticos son de vital importancia en la industria para la transformación de reacciones químicas, pues se estima que aproximadamente el 35% de los productos domésticos, 60% de todos los productos químicos y alrededor del 90% de todas las reacciones químicas son resultado de procesos catalíticos [7].

Al hablar de una aceleración en una reacción química nos referimos a que un catalizador proporciona una reacción alternativa, energéticamente favorable sobre la reacción no catalítica. Así la “nueva” reacción se lleva bajo condiciones de temperatura y presión diferentes, llegando a un mismo resultado o producto que la reacción no catalítica de forma más rápida [6]. Esto se debe a que la energía de activación de la reacción

catalítica es menor que la de la reacción no catalítica, aunque el cambio total de la energía libre de ambas reacciones es el mismo, es decir, el proceso catalítico afecta la cinética de la reacción más no la termodinámica de ésta. De la misma manera, si una reacción es termodinámicamente poco favorable, el uso de un catalizador no cambiará esta situación [6]. Es claro que debe haber condiciones bajo las cuales ocurren las reacciones catalíticas, estas están postuladas en el principio de Sabatier. Este principio nos dice que para que un proceso de catálisis se lleve a cabo, la energía de enlace entre el catalizador y los reactivos debe de ser la adecuada. Es decir, la energía de enlace no debe de ser ni muy fuerte ni muy débil [8].

Existen tres clasificaciones para los catalizadores, las cuales, de forma general, dependen del estado de agregación en la que sucede la reacción catalítica entre reactante y catalizador, además de si es una reacción bioquímica o no. Estas clasificaciones son: catálisis homogénea, heterogénea y biocatálisis. La catálisis es homogénea cuando tanto el catalizador como el reactante se encuentran en el mismo estado de agregación, esto se refiere comúnmente a si todas las moléculas de la reacción son líquidas o gaseosas. La catálisis homogénea se usa normalmente para la producción de fármacos, aunque es utilizada de forma común en procesos industriales complejos [6].

De forma análoga, se considera que la catálisis es del tipo heterogénea cuando un catalizador en estado sólido reacciona, lleva a cabo un proceso catalítico, con un reactante en estado gaseoso (aunque también puede ser líquido). Las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en la superficie del catalizador, por lo que el uso de materiales catalíticos de alto costo, como platino u oro, se da si se miniaturizan a estructuras de escala nanométrica y se colocan sobre un soporte inerte y poroso. Este tipo de catálisis es la que permite en mayor medida el trabajo industrial químico y petroquímico [6]. Un ejemplo común sobre los catalizadores heterogéneos son los catalizadores de los automóviles, los cuales al estar colocados en los tubos de escape llevan a cabo un proceso de oxidación del monóxido de carbono al reaccionar con la superficie de un panel recubierta por algún catalizador (platino o paladio).

Finalmente, la última clasificación de catalizadores son los biocatalizadores, de los cuales me limitaré a decir que son las enzimas. Podemos ver de aquí que los catalizadores

pueden ser átomos, moléculas, enzimas o superficies sólidas que cumplan con el principio de Sabatier y que al llevar a cabo la reacción no se vean consumidos en la misma.

Hay dos propiedades importantes de los catalizadores las cuales determinan la efectividad de este al llevar a cabo el proceso de catálisis, estas son la actividad y selectividad del material catalizador. Estas propiedades también determinan cuáles serán los productos resultantes del proceso y las cantidades de tales productos [7]. En las más adecuadas palabras de los investigadores Roy L. Johnston y Jess Wilcoxon [7].

“El proceso de optimizar la actividad y selectividad del catalizador a través de técnicas de síntesis es llamado optimización de estructura/función. Este proceso controla la química de superficie del material catalítico y ha sido utilizado a través de la historia del desarrollo de catalizadores. Las mismas consideraciones aplican cuando tratamos de optimizar el comportamiento catalítico de nanopartículas”

Mencioné al inicio de este apartado que cerca del 90% de todas las reacciones químicas son resultado de un proceso catalítico, esto es por supuesto también cierto para los procesos químicos industriales. Esto resulta relevante cuando pensamos que los procesos se pueden controlar mediante la temperatura, presión y concentración de las reacciones químicas, las cuales en su gran mayoría no serían posibles de no ser por los catalizadores. Estos aceleran reacciones y permiten también que se lleven a cabo bajo condiciones termodinámicas de presión y temperatura mucho más favorables y controlables [6]. Algunas aplicaciones clásicas de los catalizadores son en la producción de combustibles fósiles, en la producción masiva de fármacos, en la reducción de los niveles de contaminación y en la eliminación de productos no deseados en reacciones químicas industriales [6].

Ahora, como vimos anteriormente, existe una relación peculiar entre la escala de una nanopartícula y sus propiedades físico-estructurales. Así, el diseño adecuado mediante el uso de teoría y metodología experimental apropiada, nos permite construir catalizadores hechos a la medida de necesidades específicas. Pero esto no es todo lo que hay que decir sobre los catalizadores nanoestructurados. Los materiales catalíticos han tomado una gran

importancia desde el siglo pasado, pero en épocas recientes su utilización y diseño nanoestructural los ha convertido en un área de investigación y desarrollo primordial para el avance social y económico. La utilización de estos es fundamental en el desarrollo de nuevos combustibles menos dañinos para el ambiente, y es por esto que una gran cantidad de investigaciones (y por consecuencia investigadores) centradas en el desarrollo de celdas de combustible a base de hidrógeno, metano y metanol han puesto sus miras en estos pequeños ayudantes de las reacciones químicas [7].

Los materiales catalíticos incluyen a los metales de transición, principalmente utilizados para separar aceites de distintas densidades a partir de petróleo crudo y para la refinación de hidrocarburos, es decir, para obtener combustibles limpios. Además, en forma de sulfuros de metales de transición se utilizan para licuefacción de carbón, foto oxidación de contaminantes orgánicos o incluso en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas de menor costo [7]. En el ámbito de las celdas fotoactivas, existe actualmente toda un área de fotosíntesis en la cual se busca la creación de catalizadores nanométricos, fotocatalizadores, que funcionen a base de luz solar para lograr la transformación de moléculas como agua, nitrógeno o dióxido de carbono para la obtención y almacenamiento de combustibles no fósiles, como hidrógeno, metano o amoníaco [7]. Un ejemplo interesante de estos son los catalizadores de dióxido de titanio (TiO_2) y de Nitruro de Galio (GaN).

Con fotocatalisis nos referimos a procesos químicos catalizados heterogéneamente, donde la fuente de energía es la radiación electromagnética, en cualquier frecuencia del espectro con valores alrededor de la frecuencia de la luz visible (desde el ultravioleta-visible (UV/VIS) hasta el infrarrojo) [9]. Los fotocatalizadores son usualmente materiales semiconductores con características específicas bien definidas; entre estas, se necesita que sean baratos, no tóxicos, que sean fotoestables e inertes (que no se vean afectados químicamente por la interacción con el espectro electromagnético), y por supuesto que sean capaces de absorber energía en el rango del espectro especificado [10]. Los fotocatalizadores modernos son resultado de trabajo teórico y experimental con cúmulos atómicos de distintos metales de transición o sulfuros de metales de transición, cuyas partículas rondan los tamaños desde 10 nm hasta 100 nm [10]. Así, una nanopartícula semiconductor que funciona como fotocatalizador es excitada con luz cuya energía es

mayor o igual que la de su banda prohibida, lo cual resulta en la inducción de pares electrón/hueco altamente energéticos (piedra angular en la fotocatalisis) [10].

Entre otros semiconductores que resultan adecuados para la fotocatalisis se encuentran el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cerio (CeO₂), el trióxido de wolframio (WO₃), óxido de hierro III (Fe₂O₃), el sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de bismuto (Bi₂S₃), entre otros [10]. Además, los materiales nanoestructurados han demostrado una capacidad para su utilización en fotocatalizadores en procesos de eliminación de contaminantes, oxidación parcial, separación del agua en hidrogeno y oxígeno y reducción de CO₂ [10].

Como en toda nanoestructura, la forma y el tamaño de las partículas catalizadoras tienen un efecto importante en las características del catalizador; además de esto, se ha notado que se debe de cuidar el área de superficie y la porosidad del catalizador para obtener buenos resultados fotocatalíticos. Existen varias formas de estudiar el tamaño, forma y propiedades físico-estructurales de las nanopartículas catalizadoras; un ejemplo reciente de esto es el uso acoplado de DFT y espectroscopia infrarroja, con los cuales se logró determinar de manera exitosa la morfología de superficie de un catalizador heterogéneo. GaN y TiO₂ son ejemplos excelentes de como un cuidadoso diseño estructural a escala nanométrica lleva a lograr bandas prohibidas de energía hechas a la medida [10].

Otro paso interesante que se ha logrado dar a través de la realización de cálculos DFT para fotocatalizadores, es que el proceso de catálisis se ve favorecido si las bandas de valencia y de conducción muestran un carácter altamente dispersivo [10]. Así, esta predicción ha abierto el camino para el trabajo con diversos óxidos binarios los cuales se espera muestren las características deseadas para fotocatalisis. Entre estos óxidos binarios se encuentran, por nombrar algunos, óxido de plata (Ag₂O), óxido de bismuto (Bi₂O₃), óxido de hierro III (Fe₂O₃) y dímero de cromo (Cr₂), entre otros [10].

1.4 Propiedades de los Metales con los que Trabajamos y sus Características

En este trabajo de tesis nos centramos en el estudio de dímeros metálicos homoatómicos y heteroatómicos (binarios), específicamente, en base a los elementos Oro (Au), Plata (Ag), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Platino (Pt), Paladio

(Pd), Rutenio (Ru) y Rodio (Rh), aunque resulta que algunos de estos metales de transición también forman parte de la categoría de los metales nobles.

Los metales de transición son los que se encuentran localizados en el bloque *d* de la tabla periódica, es decir, el bloque central de esta [11], desde el grupo III, hasta los elementos del grupo XII, entre (e incluyendo) los períodos 4 y 7, por supuesto sin incluir a los lantánidos y actínidos. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) por sus siglas en inglés, da una definición de los metales de transición como “*un elemento cuyo átomo tiene una subcapa d incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta*” [12], mientras que se considera un metal noble a cualquier elemento metálico que tenga una resistencia sobresaliente a la oxidación, incluso a altas temperaturas. Aunque no están definidos de forma estricta, los siguientes elementos se consideran metales nobles: Rodio (Rh), Rutenio (Ru), Paladio (Pd), Plata (Ag), Platino (Pt), Oro (Au), Renio (Re), Osmio (Os), e Indio (In) [13].

Los dímeros metálicos fueron escogidos para este trabajo, como se presentó en un apartado anterior, como una base o precedente para el futuro trabajo con cúmulos bimetalicos más grandes. La importancia de esta decisión radica en el hecho de que los catalizadores bimetalicos han jugado un papel importante en el campo de la catálisis heterogénea [14]. Así, escoger dímeros metálicos tiene sentido para los fines de este trabajo dado que representa el cúmulo atómico más simple cuya reactividad los hace interesantes para comprender, por ejemplo, su efecto en la adsorción y disociación de moléculas (tal como la de agua). Muchos de los sistemas de interés en el campo de estudio de materiales para catálisis son catalizadores bimetalicos, o incluso simplemente polimetálicos [14]. Ahora bien, la capacidad de controlar el tamaño y forma de materiales nanoestructurados nos da una competencia nunca antes vista, de potencialmente mejorar la eficiencia de producción de químicos, materiales, fármacos y energía [15]. De esta manera, crear nuevos y/o mejorar nanomateriales nos da la opción de influir de forma benéfica en campos como medicina, desarrollo de sensores con diversas aplicaciones, combustibles ambientalmente amigables y catalizadores [15].

Desde la crisis energética de los 70's en Estados Unidos de América, la cual provocó una recesión económica global y una alza sin precedentes en los precios de

energéticos en esa nación, se han visto impulsados los esfuerzos en investigación y desarrollo de fuentes alternas de energía; esfuerzos que se han con centrado de manera enfática en la producción de hidrógeno molecular (H_2) a partir de agua (H_2O) [16]. Se considera que la producción de hidrógeno es la fuente más confiable de energía limpia, esto principalmente por las vastas cantidades de agua disponibles en los mares y océanos, además del hecho de que la oxidación de hidrógeno molecular produce agua (lo cual implica que no hay residuos no deseados en el proceso) [16].

Se ha sugerido en múltiples ocasiones que las propiedades energéticas de los catalizadores a base de metales de transición los convierten en materiales óptimos para este proceso de deshidrogenación del agua para la producción de hidrógeno [16]. Uno de los principales motivadores para el uso de metales de transición para la disociación de agua fue el descubrimiento de dímeros metálicos como hierro molecular, y hierro-níquel (NiFe), en los centros catalíticos de hidrogenasas de algas verdes y de cianobacterias en sus respectivos mecanismos de fotosíntesis, usadas actualmente para la producción de biohidrógeno [16]. A pesar de esto, la investigación sobre deshidrogenación del agua señala, basados en las altamente negativas energías libres de Gibbs para la formación de vapor de agua, que es necesaria una fuente externa de energía para lograr la disociación de agua, separación de hidrógeno molecular (H_2) y la desorción de oxígeno molecular (O_2) [16].

En el estudio sistemático (usando Density Functional Theory) realizado por Zeinalipour-Yazdi y van Santen (2009) sobre la relación entre los cambios cinéticos y linealidad de la energía libre y la disociación de agua sobre dímeros de metales de transición, encontraron que esta se puede dar en dímeros metálicos homoatómicos como Fe_2 , Ru_2 , Os_2 , Co_2 , Rh_2 , Ir_2 , Ni_2 , Pd_2 , Pt_2 , Cu_2 , Ag_2 y Au_2 , bajo condiciones ambientales de temperatura y presión sin necesidad de algún otro proceso fotocatalítico o electrocatalítico [16], es decir, la única fuente externa de energía necesaria para la disociación de agua (producción de hidrógeno molecular) es la obtenida directamente del calor ambiental a temperatura y presión estándar de laboratorio [16]. Se encontró en este trabajo que los mejores resultados de disociación de agua se dan con dímeros homoatómicos de cobalto

(Co₂), iridio (Ir₂) e hierro (Fe₂), por lo que resulta interesante realizar más trabajo sobre las propiedades de estos para catálisis heterogénea y homogénea [16].

A continuación se presentan algunas aplicaciones conocidas en catálisis de nanopartículas de los metales en los que se centra este trabajo:

Oro (Au) [[Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s¹]:

El oro siempre ha tenido un estatus especial para la humanidad entre los metales, incluso entre los metales preciosos, esto por su relativa escasez y sus propiedades fisicoquímicas. De manera análoga, las nanopartículas de oro son de especial interés para la investigación en catálisis. Las nanopartículas de oro han ganado popularidad en años recientes, a pesar de que originalmente se consideraba que el oro era químicamente inerte y un material pobre para catálisis [15]. Sin embargo, nanopartículas de este material han mostrado ser altamente catalíticas, principalmente en catálisis heterogénea [17], tanto en procesos de oxidación, como en procesos de hidrogenación [15]. Aunque la investigación ha mostrado que no son tan eficientes como las nanopartículas de platino o de paladio para procesos de hidrogenación, han mostrado un gran potencial para oxidación selectiva [17]. No existe un tamaño genérico o un número mágico de átomos para optimizar las propiedades de las nanopartículas de oro; el tamaño de la nanopartícula de oro depende de las propiedades que se quiera que tengan, o mejor dicho, las propiedades de nanoestructuras de oro son altamente dependientes del tamaño y de la forma [15].

Plata (Ag) [[Kr]4d¹⁰5s¹]:

Es conocida desde hace años la propiedad antiséptica y antibacterial de los compuestos a base de plata. Así, el uso de nanopartículas de plata en el campo de medicina y de biología no extraña a nadie [15]. Sin embargo, las propiedades de metal de transición de las que gozan las nanopartículas de este material lo convierten en un material interesante para el trabajo en catálisis. Se ha reportado que nanopartículas de plata en soporte (catálisis heterogénea) llevan a cabo una interesante oxidación de alcanos y alquenos, importante en la síntesis industrial de epóxidos y aldehídos, además de su uso en procesos de

dehidrogenación, donde se ha encontrado que puede ser mejor incluso que sus análogos a base de elementos como rutenio (Ru) y paladio (Pd) [15].

Cobre (Cu) $[[Ar]3d^{10}4s^1]$:

El cobre tiene un largo camino recorrido en la historia de la humanidad, desde la antiquísima edad del bronce (material formado a base de cobre y estaño) hasta épocas actuales. Sigue siendo uno de los metales más utilizados por el hombre, esto por su abundancia, características fisicoquímicas y la gran facilidad para realizar trabajo con él. En el aspecto de catálisis y nanomateriales sigue mostrando su bondad, pues sus capacidades de activación y selectividad muestran su afinidad para su uso en distintos procesos catalíticos [15]. Las nanopartículas de cobre soportadas en sílice se muestran útiles para la obtención de metano, etano y etileno mediante reacciones catalíticas. Además, se han utilizado nanoestructuras de cobre soportadas en óxido de aluminio para la reducción de óxido de nitrógeno. Más recientemente se ha reportado que las nanopartículas de cobre resultan eficientes para separación de agua, proceso en el cual a partir de agua y monóxido de carbono se obtienen oxidación a dióxido de carbono y producción de hidrógeno. Propiedad que lo hace altamente atractivo para la producción masiva de hidrógeno como combustible alternativo [15].

Cobalto (Co) $[[Ar]3d^74s^2]$:

Debido a su escasez y altos precios, el uso de cobalto en la industria es, en comparación, considerablemente menor que el de otros metales de transición. Aun así, se han realizado una gran cantidad de estudios sobre nanoestructuras de cobalto en soporte, especialmente para su uso en la producción de hidrocarburos líquidos a partir de gases de monóxido de carbono e hidrógeno (Proceso de Fischer-Tropsch) y para su uso en baterías de litio. En otros aspectos, el cobalto ha mostrado resultados muy prometedores en la oxidación de monóxido de carbono, y se ha encontrado que la capacidad de activación de óxidos de cobalto es comparable con la de metales nobles [18].

Hierro (Fe) $[[Ar]3d^64s^2]$:

El hierro es uno de los metales cuyo trabajo y manipulación ha traído más beneficios a la humanidad, y no es la excepción en su uso en nanopartículas. Además, es uno de los ejemplos clásicos para la catálisis heterogénea [15]. Una de las aplicaciones más interesantes de las nanopartículas soportadas de hierro es en la remediación de suelos y fluidos terrestres mediante deshalogenación de hidrocarburos clorados. Por otra parte, se ha encontrado que las nanopartículas de hierro soportadas en materiales como óxido de silicio, Material Cristalino Solido No. 41(MCM-41) y materiales celuloideos son extremadamente activas y selectivas en la oxidación de alcoholes, utilizando peróxido de hidrógeno, bajo el efecto de radiación de microondas [15].

Níquel (Ni) $[[Ar]3d^8 4s^2]$:

El níquel, a nivel nanoestructurado, resulta ser un metal de transición con propiedades interesantes y relativamente poco entendidas, pero con excelentes capacidades catalíticas. En catálisis heterogénea se ha encontrado que nanopartículas de níquel sujetas a soportes a base de carbón o sílice muestran una buena hidrogenación de compuestos aromáticos. Adicionalmente, estudios realizados sugieren que del uso de nanopartículas de níquel podría resultar en métodos de almacenamiento de hidrógeno reversible, esto mediante los procesos de quimisorción del hidrógeno facilitados por las propiedades de este metal de transición [15].

Platino (Pt) $[[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1]$:

Al igual que el paladio, el platino es uno de los metales más virtuosos para procesos catalíticos. Su principal utilización en catálisis heterogénea es en hidrogenación y en oxidación electrocatalítica, para su aplicación en celdas de combustible [15]. Se usa además para distintos procesos de oxidación dentro de los cuales se incluyen la del monóxido de carbono (CO), alcoholes y alcanos, además de su uso para dehidrogenación de metilciclohexanos [15].

Paladio (Pd) $[[Kr]4d^{10}]$:

Al paladio, junto con el platino, se les considera de los materiales más virtuosos para los procesos catalíticos, siendo probablemente el metal más versátil para estos. El

paladio se utiliza particularmente para la formación de enlaces carbono-carbono (C-C), proceso complicado en catálisis con otros metales [15]. Con importantes usos en catálisis heterogénea, las nanopartículas de paladio son el caballo de batalla para procesos como hidrogenación, oxidación, hidrodecloración y activación de enlaces carbono-hidrógeno [15].

Rutenio (Ru) $[[\text{Kr}]4d^75s^1]$:

En el trabajo teórico y experimental con nanopartículas de rutenio en catálisis heterogénea, se ha encontrado que estas son extremadamente activas y selectivas para distintos procesos catalíticos. En soportes a base de óxido de aluminio u óxido de silicio el uso de estructuras de rutenio ha mostrado una gran capacidad en la reducción de óxido de nitrógeno a nitrógeno [15], además de haber mostrado resultados favorables en hidrogenación de glucosa [15]. El rutenio también se ha encontrado como un elemento útil, reusable y eficiente, para la cis-dihidroxiación y separación oxidativa de alquenos [15].

Rodio (Rh) $[[\text{Kr}]4d^85s^1]$:

Las propiedades del Rodio han resultado útiles en procesos de catálisis heterogénea, donde su principal aplicación es en la hidrogenación de monóxido de carbono, reducción de alcanos, arenos (hidrocarburos aromáticos), y cetonas, así como la reducción de compuestos poco saturados [15]. Recientemente se ha investigado el uso de nanopartículas de rodio soportadas en aluminio para el rompimiento del anillo de ciclohexanos y obtención de n-hexanos, n-pentanos y benceno, así como pequeñas cantidades de metilciclopentano y alcanos ligeros [15].

Es importante señalar que la configuración electrónica del estado base correspondiente a cada uno de los átomos juega un papel fundamental en los estudios de búsqueda del estado base de los cúmulos atómicos dado que la distribución de los electrones en los distintos niveles energéticos de estos constituye la variable desconocida que determina todas sus propiedades, incluso el arreglo espacial de los átomos.

1.5 Introducción Histórica a la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La Teoría de los Funcionales de la Densidad o DFT (Density Functional Theory) por sus siglas en inglés, es una teoría cuántica para el tratamiento de átomos con muchos electrones desarrollada a mediados del siglo XX. Es importante recalcar que DFT no es una forma alterna de resolver la ecuación de Schrödinger. Esta teoría es por si misma todo un formalismo diferente a otros métodos ab-initio como el método de Hartree o el de Hartree-Fock, que aunque similares en su algoritmo, y por consecuencia en la autoconsistencia, su maquinaria interna es diferente pues el enfoque para resolver el problema cuántico es distinto. La idea de usar la densidad electrónica como variable fundamental reduce en gran medida el número de coordenadas con las que se trabaja, al convertir un complicado problema de un sistema interactuante, a un sistema no interactuante más sencillo de resolver.

Esta teoría se popularizó durante los 90's cuando su uso a nivel computacional se volvió más accesible para su utilización en la rama de la química cuántica. Una de las ventajas de esta teoría sobre otros métodos ab-initio, es que se da un balance mucho más aceptable entre la precisión de los cálculos realizados y el costo computacional de los mismos. Esto permite trabajar con sistemas mucho más grandes que con los que usualmente se trabajaba con los métodos ab-initio tradicionales [19].

Surge originalmente como una teoría alternativa a la formulación de la ecuación de Schrödinger en términos de funciones de onda, desarrollada a lo largo del siglo XX, donde se representa la energía de un sistema cuántico como un funcional de la densidad electrónica. La idea de utilizar la densidad electrónica, que es diferente a la densidad de carga electrónica, se presenta por primera vez en 1927 y 1928 cuando Llewellyn Hilleth Thomas y Enrico Fermi plantean por primera vez, y de forma independiente, utilizar esta propiedad física como variable principal para hacer la descripción energética de un sistema cuántico de muchos cuerpos [20]. Esta idea es retomada en 1964 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn (HK) en su artículo "*Inhomogeneous Electron Gas*" [21], donde presentan el uso de la densidad electrónica para hacer la descripción energética de un sistema conformado por un gas de electrones no interactuantes afectado por un potencial externo (que simula la interacción electrón-núcleo en un átomo) y plantean la existencia de un

funcional universal de la densidad independiente del potencial externo al que esté sometido el sistema, mediante el cual, utilizando teoría variacional plantean que la minimización del funcional lleva al estado base del sistema asociado al potencial externo, donde además, la densidad electrónica que minimiza la energía para un potencial externo dado es única.

Poco después de este artículo, David Mermin (1965) generaliza lo planteado por HK al presentar el desarrollo de la teoría para temperaturas finitas ($T \neq 0$) en su artículo “*Thermal properties of the Inhomogeneous Electron Gas*” [22]. Es importante notar que es Mermin quien, cronológicamente, presenta por primera vez una posible conexión de la DFT con sistemas clásicos. Unos meses después, durante el año de 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham (KS) presentan su artículo “*Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” [23], donde presentan de forma completa la teoría de los funcionales de la densidad. Retomando el trabajo de HK llegan a ecuaciones autoconsistentes análogas a las de Hartree y Hartree-Fock. En estas ecuaciones se incluyen los términos de intercambio y correlación del potencial químico al potencial efectivo, donde la ecuación básica a resolver es una ecuación tipo Schrödinger.

Fue hasta Diciembre de 1976, poco menos de 50 años después de que se presenta por primera vez la idea de usar la densidad electrónica como variable primaria, que se generaliza la teoría de los funcionales de la densidad para lograr hacer una descripción de un sistema clásico, específicamente un fluido simple. Fueron Ebner, Saam y Stroud (EBS) quienes en su trabajo “*Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces*” proponen y usan de forma análoga la teoría de los funcionales de la densidad para un sistema clásico [24], aprovechando en gran medida el puente tendido por Mermin sobre el formalismo de HK y KS para determinar las propiedades termodinámicas de un sistema. La figura 1 muestra la evolución temporal de la teoría y sus principales autores.

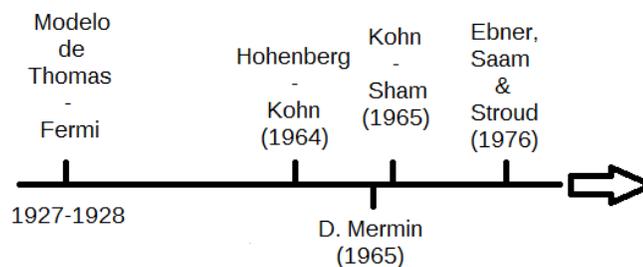


Figura 1. Línea del tiempo de la DFT.

Vemos entonces que después de cerca de 100 años del surgimiento rudimentario de la idea detrás de DFT, y casi medio siglo después de su planteamiento formal, el futuro de esta sigue siendo muy prometedor.

Los avances de la teoría de DFT han permitido, desde principios de los 90's aproximadamente, dar descripciones (con suficiente precisión como para ser comparable con el experimento) sobre la interacción entre muchos átomos, e incluso permite simular reacciones a nivel superficie de procesos catalíticos [25]. En este aspecto DFT resulta vital para tener un mejor entendimiento sobre las reacciones catalíticas y sistemas poliatómicos, no porque la teoría sea infalible, sino porque al hacer un balance entre costo computacional y precisión de los cálculos, esta resulta ser lo mejor que tenemos al alcance (por el momento). Este progreso extraordinario en el esquema DFT para cálculos sobre interacciones a nivel superficie es la piedra angular para el desarrollo del diseño computacional de catalizadores [25]. Los métodos actuales de trabajo computacional con DFT son lo suficientemente rápidos y eficientes como para describir a sistemas no solo masivos, sino también complejos. Además de esto los resultados de estos cálculos son buenos, en general hay una correspondencia significativa entre los resultados experimentales y los resultados de cálculos con la DFT, y es aquí donde está la importancia de la teoría, su precisión [25]. Por supuesto que no estoy diciendo que el cálculo de propiedades a partir de la modelación de las interacciones atómicas sea la panacea (la ciencia sin experimentación no es ciencia), pero en general, nos da una buena idea de lo que puede esperarse de los experimentos. El estudio sistemático DFT realizado por Zeinalipour-Yazdi y van Santen (2009) es un buen ejemplo puntual del potencial de la teoría, pues se espera que los resultados y tendencias cualitativas, en este caso para disociación de agua, sean de utilidad para investigadores experimentales para escoger acertadamente entre metales de transición para este proceso catalítico [16].

El hecho de que actualmente sea posible diseñar superficies con propiedades específicas a partir de lo provisto por la teoría química, física y cálculos DFT, nos brinda esperanza de poder generar estrategias de diseño y manufactura más eficientes y que cumplan con características cada vez más puntuales [25]. En las palabras de Nørskov, Bligaard, Rossmeisl y Christensen (2009):

“La meta final es tener suficiente conocimiento de los factores que determinan la actividad catalítica para poder desarrollar catalizadores hechos a la medida átomo por átomo. Las propiedades catalíticas de un material son en principio determinadas completamente por su estructura electrónica, así el objetivo es la ingeniería de la estructura atómica mediante cambios en la composición y estructura física”

Esta meta no se limita al trabajo para catalizadores, el poder controlar la materia a un nivel molecular para que tenga propiedades específicas es una meta global que involucra por lo menos a la física, la química y, por supuesto, a la ciencia de materiales. Sus potenciales aplicaciones van desde la creación de baterías más eficientes, almacenamiento de hidrógeno, producción de celdas optoelectrónicas, desarrollo de combustibles no fósiles, entre otros que he mencionado anteriormente [25]. Un punto a favor de los métodos computacionales, no solo de DFT, para el estudio y diseño de materiales, es que conforme avanza el tiempo las capacidades computacionales se vuelven cada vez más accesibles económicamente y cada vez más poderosas. Así, en combinación con nuevos desarrollos en teoría de la estructura electrónica, los desarrollos en catálisis computacional y en el trabajo teórico con nanomateriales prometen cada vez más para el desarrollo científico y tecnológico [25].

Es importante mencionar que en este trabajo nos interesa la teoría DFT hasta lo desarrollado por HK y KS, dejando de lado las contribuciones de Mermin y EBS. Es decir nos centraremos en el cálculo de los estados base de sistemas a temperatura 0 K, que para los objetivos del trabajo resultan ser solamente un par de átomos con muchos electrones.

Capítulo 2

Antecedentes Teóricos

2.1 Antecedentes a la Teoría de los Funcionales de la Densidad

2.1.1 Introducción a la Mecánica Cuántica

Antes de comenzar a hablar sobre la Teoría de los Funcionales de la Densidad es fundamental hacer una breve reseña de los antecedentes teóricos de la misma. Sabemos hasta el momento en esta parte del trabajo que DFT es una teoría cuántica, formalmente hablando es una teoría de la estructura electrónica y molecular de la materia (mayor motivo para ser considerada una teoría cuántica), donde la ecuación fundamental a resolver es una ecuación tipo Schrödinger de valores propios. Así, podemos rastrear sus antecedentes hasta la primera mitad del siglo XX cuando, con el trabajo de mentes como la de Schrödinger, Hilbert, Heisenberg, Born, Jordan, de Broglie, Bohr, Fermi, Thomas, Pauli, Wien, Sommerfeld, Dirac y muchos otros más, se sentaron las bases de una rama de la física que permite conocer el comportamiento de la materia a escala atómica, la mecánica cuántica. Fue a partir de 1927 cuando comienza el desarrollo de teorías cuánticas para sistemas atómicos de muchos electrones [26]; los trabajos independientes de Thomas y de Fermi, el trabajo de Hartree y las correcciones siguientes de Fock, son ejemplos claros de esto.

La mecánica cuántica no relativista independiente del tiempo se centra en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ecuación de primeros principios que predice el comportamiento de los electrones alrededor del núcleo en los átomos, esta ecuación es relativamente sencilla, pero las implicaciones que tiene el poder resolverla son de la mayor importancia. La ecuación de Schrödinger tiene la forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ es la función de onda que describe el estado de los electrones, E es la energía del sistema y \hat{H} es el operador Hamiltoniano, el cual es la representación energética del sistema [27]. Para tener la descripción física apropiada, la ecuación (1) debe de estar sujeta a las condiciones de frontera adecuadas al sistema a

resolver; además, la función de onda debe de ser bien comportada (continua) en todo el espacio, que decaiga a cero en el infinito en el caso de un sistema molecular o de un átomo o que cumpla con la periodicidad adecuada para sólidos infinitos [27]. Adicionalmente se requiere que sea derivable y univaluada en cada punto, debe de ser posible normalizarla además de ser de cuadrado integrable. Es la función de onda la que contiene toda la información sobre el sistema ya que, como tratamos con una ecuación de valores propios, de esta depende encontrar la energía acertada del sistema.

Así para un sistema de N_e electrones y N_n núcleos, tenemos que de manera genérica el Hamiltoniano toma la siguiente forma (en unidades atómicas):

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{I=1}^{N_n} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1.1)$$

En este Hamiltoniano de muchos cuerpos, \vec{r}_i y \vec{r}_j señalan las posiciones de los electrones i y j ; \vec{R}_I , \vec{R}_J nos ubican a los núcleos I y J , en tanto que Z_I y Z_J son los números atómicos correspondientes a dichos núcleos y M es su masa. La siguiente figura muestra genéricamente las posiciones de núcleos y electrones:

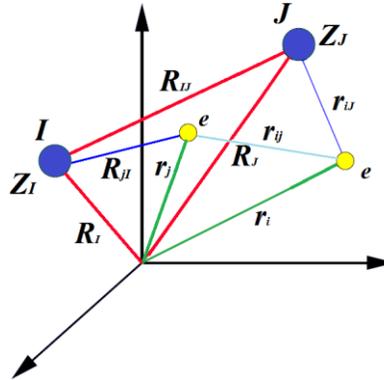


Figura 2. Configuración espacial de núcleos y electrones.

El Hamiltoniano es, aparentemente, sencillo pues únicamente considera interacciones interatómicas simples. En el primer término está la energía cinética de los electrones, en el segundo la energía cinética de los núcleos, en el tercero la interacción electrón/núcleo, en el

cuarto la interacción electrón/electrón y en el quinto la interacción núcleo/núcleo. Por el número de partículas involucradas, no es posible resolver de manera analítica la ecuación (1) para este problema. Es por esto que han sido diseñados métodos aproximados que proporcionan resultados bastante buenos. Entre estos métodos se encuentran los basados en la función de onda, y los métodos basados en la densidad electrónica; en esta última categoría se encuentra clasificada la DFT.

Métodos basados en la función de onda:

Se encuentra la forma explícita de la función de onda y las propiedades observables se calculan haciendo uso de esta misma. Entre estos métodos están los métodos perturbativos como el de Møller-Plesset y los métodos variacionales, como el de Hartree-Fock y CI (Configuration Interaction por su nombre en inglés).

Métodos basados en la densidad electrónica:

Este esquema se centra en la densidad electrónica como propiedad física fundamental para la resolución del problema cuántico, aquí la función de onda no se presenta explícitamente. Entre estos métodos se encuentran el Modelo de Thomas-Fermi y la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

2.1.2 Aproximación de Born-Oppenheimer

Supongamos nuevamente que deseamos trabajar con un sistema poliatómico, por ejemplo una molécula, a primera vista vemos que el problema se complica enormemente en comparación con un problema de un solo electrón, como se puede observar de la ecuación (1.1). Fue esta complicación con la que se encontraron Robert Oppenheimer y Max Born al querer hacer este mismo desarrollo teórico. Así, como usualmente se hace en la física cuando las cosas se complican, plantearon una aproximación. En esta aproximación proponen que el núcleo del átomo es tan masivo en comparación con los electrones, y por lo tanto que su movimiento es tan lento, que el movimiento de este se puede omitir, es decir, los electrones se mueven en el campo generado por un núcleo estático [28].

En notación adecuada lo anterior puede expresarse de la siguiente manera. Planteándonos el operador Hamiltoniano de un sistema como el propuesto, sin hacer ningún tipo de consideración sobre el mismo, lo podemos separar en las contribuciones energéticas correspondientes al núcleo y a las electrónicas. De esta manera, podemos escribir el Hamiltoniano como:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (1.2)$$

Donde el primer término después de la igualdad es la contribución electrónica y el segundo es la contribución nuclear; de esta manera, sustituyendo la ecuación (1.2) en (1), tenemos que la ecuación de Schrödinger queda como:

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_n)\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E_{mol}\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (1.3)$$

Siguiendo la misma idea de separar las contribuciones energéticas correspondientes a electrones y núcleos, tenemos que:

$$E_{mol} = E_e + E_n \quad (1.4)$$

De aquí que sea posible escribir (1.3) como,

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_n)\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = (E_e + E_n)\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (1.5)$$

Hacemos aquí la consideración planteada por Born y Oppenheimer (BO), de núcleos supermasivos en comparación con los electrones, esto implica que aunque los núcleos se muevan, este movimiento es imperceptible para los electrones, es decir los electrones se ajustan instantáneamente al cambio de posición de los núcleos [29], por tanto, es posible escribir la función de onda como:

$$\Psi_{mol}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \approx \psi_e(\vec{r}_i, |\vec{R}|) \psi_n(\vec{R}_I, |\vec{R}|) \quad (1.6)$$

Y substituyendo (1.6) en (1.5), nos queda

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_n)\psi_e(\vec{r}_i, |\vec{R}|) \psi_n(\vec{R}_I, |\vec{R}|) = (E_e + E_n) \psi_e(\vec{r}_i, |\vec{R}|) \psi_n(\vec{R}_I, |\vec{R}|) \quad (1.7)$$

Ahora, por mera consistencia, es importante recalcar que el término que va incluido en el Hamiltoniano nuclear de interacción núcleo/núcleo se omite, pues al considerar núcleos estáticos este término se vuelve constante (va como $\frac{1}{|R|}$), lo que no afecta más que en una constante aditiva al Hamiltoniano nuclear y con escalamientos adecuados este se puede hacer cero, así la ecuación de Schrödinger final queda únicamente como:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_n)\psi_e(\vec{r}_i, |\vec{R}|) \psi_n(\vec{R}_I, |\vec{R}|) = (E_e + E_n) \psi_e(\vec{r}_i, |\vec{R}|) \psi_n(\vec{R}_I, |\vec{R}|) \quad (1.8)$$

Al fin hemos llegado a algo con lo que si podemos trabajar, pues sabemos que aplicando el Método de Separación de Variables a la ecuación (1.8), podemos separar esta en 2 ecuaciones independientes [26]. Dejando las dependencias de las funciones de onda de lado, el sistema de ecuaciones es el siguiente,

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.9)$$

$$\hat{T}_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.10)$$

El sistema de ecuaciones (1.9) y (1.10) es de extrema importancia para nosotros, pues a partir de la aproximación de BO, hemos llegado a un par de ecuaciones que nos dice que para trabajar en un sistema poliatómico, no importa tanto si no consideramos la aportación cinética de los núcleos si lo que nos interesa es conocer la estructura electrónica del sistema. Así, de forma general para un sistema poliatómico, bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, y dado en unidades atómicas, el Hamiltoniano queda como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (1.11)$$

Donde el segundo término es específicamente,

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\mathbf{r}_{i\alpha}} \quad (1.12)$$

El cuál es el potencial “externo” actuando en el i-ésimo electrón, y que en realidad representa la interacción electrón/núcleo [27]. Se estila simplificar la expresión del Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{v}_{ne} + \hat{v}_{ee} \quad (1.13)$$

Comparando término a término con la ecuación (1.11), la correspondencia es directa, y donde los términos son, el primero, \hat{T}_e , el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término, \hat{v}_{ne} , es la interacción electrón/núcleo y el tercer término, \hat{v}_{ee} , es la interacción electrón/electrón [27].

Es de vital importancia acentuar este punto en el trabajo, pues todas las teorías cuánticas para sistemas de muchos átomos se basan en esta aproximación, incluida la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

2.1.3 Método de Campo Autoconsistente (SCF)

Como mencioné en el apartado 2.1.1, existen distintas forma de atacar un problema de estructura atómica de mucho cuerpos, usualmente separados en dos enfoques (basados en la función de onda o basados en la densidad electrónica), uno de los más utilizados y que sirve como base para muchos otros es el Método de Campo Autoconsistente, también conocido como el método de Hartree-Fock. El método de Hartree-Fock es el punto de partida para la utilización de orbitales atómicos y moleculares en sistemas poliatómicos [30]. Aunque no es el objetivo de este trabajo el profundizar en todos y cada uno de estos métodos, únicamente en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, es importante, por completitud, conocer un poco de los distintos métodos que también buscan dar solución al problema de trabajar con muchos electrones. Así, la idea de este subcapítulo es seguir las ideas básicas del método de Hartree-Fock sin perder rigurosidad y sin faltar al formalismo adecuado.

La esencia del método reside en encontrar la mejor aproximación al estado base de un sistema de muchos electrones, descrito por una función de onda del tipo Orbital de Slater, Slater Type Orbital (STO), minimizando la energía del sistema bajo el esquema del principio variacional. Función de onda que resuelve, de forma autoconsistente, una ecuación de valores propios del tipo Schrödinger, conocida como la ecuación de Hartree-Fock. Se plantea la solución al problema de muchos electrones considerando correctamente

el principio de exclusión de Pauli, de manera que la función de onda aproximada que satisface esta condición, que sea antisimétrica, es del tipo STO, característica que le permite al método brindar información precisa sobre los efectos de intercambio electrónico.

La función de onda de Hartree-Fock molecular se escribe, como ya mencioné, como un producto asimétrico de orbitales-espín (χ_a), resultantes del producto de una función espacial ψ_i y de una función de espín [30]. Así, supongamos nuevamente el problema planteado en el subcapítulo 2.1.1, de un sistema (molécula) de muchos electrones, y aprovechemos ahora la aproximación de Born-Oppenheimer, de aquí que el Hamiltoniano del sistema queda explícitamente como la ecuación (1.11):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Además, el problema a resolver es del tipo planteado en la ecuación (1), una ecuación de valores propios, tal que:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Con una función de onda como la de la ecuación (1.6). Para nuestros propósitos, podemos expresar el método de Hartree-Fock como una teoría monodeterminante, donde lo que nos interesa es encontrar el conjunto de orbitales-espín que mejor aproximen el estado base del sistema planteado donde, de acuerdo a la teoría variacional, se considera la mejor aproximación a la función que minimice la energía electrónica [28].

Supongamos ahora que la función de onda Ψ_{HF} es aproximada como el producto de N funciones de orbital-espín $\chi_a(\vec{r})$, producto de funciones espaciales ψ_i y funciones de espín $\sigma_j(s)$, expresadas mediante un determinante de Slater tenemos:

$$\Psi_{HF}(\chi_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.14)$$

O bien, escrito de forma compacta:

$$\Psi_{HF}(\chi_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} [\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N] \quad (1.15)$$

La aproximación de Hartree-Fock es el método donde la minimización de los orbitales ortonormales $\chi_a(\vec{r})$, nos arroja la eigenfuncion Ψ_{HF} que mejor aproxima el eigenvalor de la energía del sistema [27]. Sobre esto, se cumple la condición de ortonormalidad, tal que la integral de la función de HF por su complejo conjugado sobre todo el espacio es igual a 1, y la ecuación del valor esperado de la energía del sistema es tal que la podemos expresar de la siguiente manera [27]:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.16)$$

Donde,

$$\hat{H}_i = \int \chi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \chi_i d\vec{r} \quad (1.17)$$

Además,

$$J_{ij} = \iint \chi_i(\vec{r}_1) \chi_i^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{r}_2) \chi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.18)$$

Y,

$$K_{ij} = \iint \chi_i^*(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{r}_2) \chi_j^*(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.19)$$

O bien,

$$J_i(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) = \left[\int \chi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \chi_j(\vec{r}_1) \quad (1.20)$$

$$K_i(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) = \left[\int \chi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \chi_i(\vec{r}_1) \quad (1.21)$$

La integral de la ecuación (1.18) es la llamada integral de Coulomb, pues considera los efectos de correlación entre dos electrones, y la integral de la ecuación (1.19) es la integral de intercambio, que considera correctamente los efectos de intercambios de electrones entre átomos. Así la expresión para la energía queda de forma explícita como:

$$\begin{aligned}
E_{HF} = & \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \chi_i d\vec{r} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\iint \chi_i(\vec{r}_1) \chi_i^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{r}_2) \chi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right. \\
& \left. - \iint \chi_i^*(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{r}_2) \chi_j^*(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Para obtener la minimización de la energía, siguiendo el principio variacional, es necesario considerar la condición de ortonormalidad de los orbitales-espín, de manera que [27]:

$$\int \chi_i^*(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{1.23}$$

Debido a esto, para minimizar la energía usamos el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. La función Lagrangiana a minimizar debe de cumplir con la condición $\delta\mathcal{L} = 0$. La función Lagrangiana resultante es:

$$\mathcal{L} = E_{HF} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \tag{1.24}$$

Donde, por comodidad, he usado notación de Dirac, y los términos ϵ_{ij} son los multiplicadores indeterminados de Lagrange, y en total son N^2 . Para encontrar el conjunto de funciones orbital-espín $\{\chi_a\}$ que minimizan la energía, se aplica la condición,

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_{HF} - \delta \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0 \tag{1.25}$$

Después de muchos pasos algebraicos, lo que queda es:

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} = & \left(\sum_i \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i | \chi_i \rangle + \sum_i \sum_j [\langle \delta\chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle] \right. \\
& \left. - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle \right) \\
& + \left(\sum_i \langle \delta\chi_i | \hat{H}_i | \chi_i \rangle^* + \sum_i \sum_j [\langle \delta\chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j \rangle^* - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle^*] \right. \\
& \left. - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle^* \right)
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Donde hemos definido:

$$\langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_j \chi_i \right\rangle \tag{1.27}$$

Y de manera similar,

$$\langle \chi_i \chi_i | \chi_j \chi_j \rangle = \left\langle \chi_i \chi_i \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_j \chi_j \right\rangle \tag{1.28}$$

Notamos que en la ecuación (1.26) el término de la doble sumatoria en el primer paréntesis y su contraparte compleja conjugada del segundo paréntesis, son las integrales de coulomb y de intercambio, esto lo podemos escribir de manera más compacta como,

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} = & \left[\sum_i \int \delta\chi_i^*(\vec{r}_1) \left(\hat{H}_i \chi_i(\vec{r}_1) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_j^N [J_i(\vec{r}_1) - K_j(\vec{r}_1)] \chi_i(\vec{r}_1) - \sum_j^N \epsilon_{ij} \chi_j \right) d\vec{r}_1 \right] \\
& + \left[\sum_i \int \delta\chi_i(\vec{r}_1) \left(\hat{H}_i \chi_i^*(\vec{r}_1) \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_j^N [J_i(\vec{r}_1) - K_j(\vec{r}_1)] \chi_i^*(\vec{r}_1) - \sum_j^N \epsilon_{ij} \chi_j^* \right) d\vec{r}_1 \right]
\end{aligned} \tag{1.29}$$

Definiendo el operador de Fock como:

$$\hat{F}(\vec{r}_i) = \hat{H}_i + \sum_j [J_j(\vec{r}_i) - K_j(\vec{r}_i)] \tag{1.30}$$

Llegaremos a las ecuaciones de Hartree-Fock, que se expresan como:

$$\hat{F}(\vec{r}_i) |\chi_i\rangle = \sum_j^N \epsilon_{ij} |\chi_j\rangle \tag{1.31}$$

Mediante una transformación unitaria, se lleva a la forma canónica:

$$\hat{F}(\vec{r}_i) |\chi_i(\vec{r}_i)\rangle = \epsilon_{ij} |\chi_j(\vec{r}_i)\rangle \tag{1.32}$$

Por su dependencia de las integrales de Coulomb y de Intercambio, el operador de Fock es una función de los orbitales-espín. Es importante notar que la energía no es simplemente la suma de las energías de los orbitales [27]; además, la resolución del problema para muchos electrones debe de ser iterativa a partir de la ecuación (1.31) hasta alcanzar la convergencia deseada para el eigenvalor de la energía, de manera que el método de Hartree-Fock es un método no lineal de campo autoconsistente [27].

La importancia de este método para la Teoría de los Funcionales de la Densidad, no es solo como un precedente, sino que además los términos de correlación (integral de correlación) que aparecen en HF también aparecen en DFT.

2.1.4 Modelo de Thomas-Fermi (MTF)

Otro de los métodos de solución para el problema cuántico de muchos electrones es el modelo de Thomas-Fermi, nombrado así por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi. Este es una teoría mecánico cuántica para la estructura electrónica de un sistema de muchos cuerpos, desarrollada de forma semiclásica poco después de la aparición de la ecuación de Schrödinger. Es vista como un precursor de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), es decir como una forma primitiva de ésta, y es por este motivo que es de importancia para este trabajo. Este es por sí mismo un modelo separado de la teoría de funciones de onda, pues se formula a partir de la densidad electrónica.

En forma sintetizada, el trabajo de Thomas y Fermi se basó en desarrollar un método estadístico para encontrar el potencial y la distribución de un sistema de electrones alrededor del núcleo atómico [27], en el cual se trata a los electrones como si formaran un gas ideal que obedece la estadística de Fermi-Dirac [26]. En el modelo, Thomas y Fermi suponen que se pueden utilizar principios de la mecánica estadística para encontrar la distribución de electrones en un átomo, asumiendo que estos se encuentran distribuidos uniformemente en un espacio fase 6-dimensional, donde por cada volumen de tamaño h^3 se encuentran 2 electrones de spin opuesto, y donde todo el espacio de momentos se encuentra ocupado hasta el momento de Fermi $P_F(\mathbf{r})$ [20].

Es sencillo demostrar que la densidad electrónica para este modelo está dada como:

$$n_R(\mathbf{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} P_F^3(\mathbf{r}) \quad (1.33)$$

Donde P_F es el momento lineal de los electrones en el nivel de Fermi. Ver Apéndice A. Ahora, asumiendo que los electrones más rápidos se mueven como partículas clásicas, la energía de estos es igual a su energía cinética más la energía potencial:

$$E = \frac{P_F^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

Sustituyendo (1.33) en esta ecuación, se tendrá que:

$$E = \frac{1}{2m} \left[\frac{3h^3}{8\pi} \right]^{2/3} n(r)^{2/3} + U(r) \quad (1.35)$$

Definiendo la densidad de energía cinética como:

$$t = \frac{T}{V} = \frac{1}{V} \int \frac{p^2}{2m} dN \quad (1.36)$$

Del Apéndice A se puede ver que:

$$N = \frac{8\pi}{3h^3} (V) P_F^3(r)$$

De modo que su diferencial será sustituido en la ecuación para t , quedando al final que:

$$t = \frac{8\pi}{2mh^3} \int_0^{P_F} p^4 dp \quad (1.37)$$

Es decir:

$$t = \frac{8\pi}{2mh^3} \frac{P_F^5}{5}$$

Se puede demostrar que la densidad de energía cinética es:

$$t = C_K [n(\mathbf{r})]^{5/3}$$

Donde $C_K = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}$

Ahora, la energía potencial $U(\mathbf{r})$ es debida a la interacción con un campo externo V_{ext} más la interacción electrostática de la densidad electrónica consigo misma:

$$U = \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.38)$$

De modo que la energía total del sistema de electrones será:

$$E[n(\mathbf{r})] = C_K \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.39)$$

La cual es la forma más conocida del modelo de Thomas-Fermi en su representación integral. En el Apéndice B se deriva la forma diferencial de la ecuación de Thomas-Fermi.

Resumiendo, la energía se expresa explícitamente como un funcional de la densidad, dado como:

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = T_{TF}[n(\vec{r})] + U_{TF}[n(\vec{r})] \quad (1.40)$$

Expresando las relaciones integrales para el potencial de Coulomb, el funcional de Thomas-Fermi queda como:

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = C_K \int n^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\vec{r} + Z \int \frac{n(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.41)$$

En la cual la primera integral es la integral de la densidad de energía cinética de un electrón, la segunda integral es la integral de la densidad de interacción de un campo externo con el electrón, la cual se asocia con la interacción electrón-núcleo, y la tercera integral es un término de auto interacción de la densidad electrónica, que representaría la interacción de densidad electrón/electrón.

Para determinar la densidad electrónica del estado base es necesario aplicar la teoría variacional, minimizando $E_{TF}[n(\vec{r})]$ con respecto a $n(\vec{r})$, acorde a la condición de que la integral de la densidad electrónica sobre todo el espacio es igual al número de electrones del sistema. Haciendo esto, el estado base del sistema quedaría completamente caracterizado [1]. Usando el método de multiplicadores de Lagrange para minimizar el funcional de la energía de la densidad electrónica:

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[E_{TF}[n(\vec{r})] - \mu_{TF} \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N_e \right) \right] = 0 \quad (1.42)$$

De aquí llegamos a una ecuación de Euler-Lagrange, tal que:

$$\frac{\delta E_{TF}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu_{TF} \quad (1.43)$$

Es importante mencionar que para distancias pequeñas, y distancias grandes el método seguido por Thomas y Fermi falla. El modelo de Thomas y Fermi lleva a predicciones

cuantitativas muy pobres al tratar con sistemas realistas, en otras palabras, los resultados discrepan mucho de los resultados experimentales [26]. Sin embargo, la importancia del modelo radica en ser la primera aproximación a DFT en dar ese cambio de enfoque sobre las variables principales haciendo uso de la densidad electrónica como variable primaria para la descripción del sistema.

2.2 Teoría Moderna del Funcional de la Densidad

Fue en el otoño de 1964 cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn (HK) publican su trabajo “*Inhomogeneous electron gas*” [21], dichos autores presentan una formulación teórica mecánico-cuántica donde modelan el comportamiento energético del estado base de un gas de electrones interactuantes, ante la presencia de un potencial externo $V(\vec{r})$ (que simula la interacción electrón/núcleo). HK prueban la existencia de un funcional universal $F[n(\vec{r})]$ y proponen la representación energética del sistema como un funcional de la densidad electrónica. La idea básica es la planteada por Thomas y Fermi de utilizar la densidad electrónica, y hacer uso de esta propiedad física como variable principal para hacer la descripción energética de un sistema cuántico de muchos cuerpos. Además aseveran que la densidad electrónica que minimiza la energía para un potencial externo dado es única, y proponen usar teoría variacional para la minimización de la energía del sistema, pues plantean que la minimización del funcional lleva al estado base del sistema asociado al potencial externo.

Casi un año después, durante el otoño del año de 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham (KS) publican su artículo “*Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” [23], donde presentan la forma moderna y completa la teoría de los funcionales de la densidad. Retomando el trabajo de HK llegan a ecuaciones autoconsistentes análogas a las de Hartree-Fock. En estas ecuaciones se incluyen los términos de intercambio y correlación, donde la ecuación básica a resolver es una ecuación de tipo Schrödinger. Kohn y Sham proporcionan una metodología para obtener la densidad electrónica, y mediante su minimización muestran que efectivamente es posible encontrar el eigenvalor de la energía del estado base del sistema como lo habían propuesto HK. Esta formulación teórica (KS) se basa en considerar a la densidad electrónica prácticamente constante y/o con variaciones

muy ligeras (prácticamente imperceptibles) y es el primer paso concreto, junto con el trabajo de HK, en la fundamentación y cimentación de la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

2.2.1 Teoremas de HK

El trabajo presentado por HK se puede sintetizar, sin perder generalidad en la idea básica, en sus dos lemas principales, los cuales son el soporte de toda la teoría de los funcionales de la densidad. Estos garantizan una relación directa entre la densidad electrónica y la energía del estado base de un gas de electrones [31], donde el primero de ellos dice:

“la densidad del estado base, $n(r)$, de un sistema ligado de electrones interactuantes bajo un potencial externo, $V(r)$, determina a éste potencial de forma única”[32].

Donde, la expresión “única” se refiere a determinar al potencial hasta una constante aditiva [27].

Para entender a qué se refiere este lema, es necesario llevar a cabo el desarrollo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Aquí llevaré a cabo un desarrollo breve pero riguroso de la teoría alrededor de los lemas de HK, los cuales nos llevarán de forma natural a la interpretación y trabajo de KS. Consideremos un ensemble arbitrario de electrones, encerrado en una caja grande y que se mueve bajo la influencia de un potencial externo $V(\vec{r})$ y con una interacción mutua entre ellos del tipo Coulomb, donde el estado base del sistema es no-degenerado [21]. El Hamiltoniano toma la forma:

$$H = T + V + U \quad (2.1)$$

Donde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla\psi^*(\vec{r})\nabla\psi(\vec{r})d\vec{r}; \quad (2.2)$$

$$V \equiv \int V(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}; \quad (2.3)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r})\psi^*(\vec{r}')\psi(\vec{r})\psi(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.4)$$

Procedemos a denotar a la densidad electrónica del estado base Ψ como:

$$n(\vec{r}) \equiv \langle \Psi | \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (2.5)$$

Donde es claro que los orbitales moleculares, o bien el estado base Ψ , es expresado como la superposición de funciones base φ_i (de forma explicita $\Psi = \sum_i \varphi_i$), y además:

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

Es posible demostrar que la energía del estado base del sistema es un funcional único de $n(\vec{r})$ [21], es decir, el potencial externo a la cual corresponde la densidad electrónica asociada es único (hasta una constante aditiva), esto lo hacemos como lo hacen en su artículo Hohenberg y Kohn.

Supongamos algún otro potencial externo $V(\vec{r}')$, cuyo estado base Ψ' da origen a la misma densidad electrónica $n(\vec{r})$. Ahora, es que claro que Ψ' no puede ser igual a Ψ , ya que estas corresponden a eigenfunciones para distintas ecuaciones de Schrödinger. Así, si denotamos los Hamiltonianos y energías del estado base asociadas a Ψ y Ψ' por H, H' y E, E' respectivamente, tenemos, por la no degeneración del estado base (y por la minimización de la energía del mismo) [21], que:

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle \quad (2.7)$$

Donde

$$\langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

De forma que:

$$E' < E + \int [V'(\vec{r}) - V(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.9)$$

Ahora de manera similar, intercambiando las cantidades primadas por las no primadas y realizando el mismo análisis encontramos que [21]:

$$E < E' + \int [V(\vec{r}) - V'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.10)$$

Realizando la suma de las ecuaciones (2.9) y (2.10), llegamos a la inconsistencia:

$$E + E' < E + E' \quad (2.11)$$

Por lo que podemos concluir que $V(\vec{r})$ es un funcional único de $n(\vec{r})$, salvo una constante aditiva arbitraria. Ya que el potencial externo es el que determina al Hamiltoniano del sistema de muchas partículas, tenemos entonces que si $V(\vec{r})$ es único para el estado base, el Hamiltoniano asociado es único y es un funcional de $n(\vec{r})$ [21]. Por consecuencia, la densidad electrónica determina todas las propiedades derivables del Hamiltoniano [32]. Es importante notar que en este desarrollo nunca se especifica la forma del potencial externo, es decir, el potencial $V(\vec{r})$ no está restringido a ser un potencial del tipo Coulomb [27].

Ahora, ya que sabemos que Ψ es un funcional de $n(\vec{r})$, y como la energía cinética del sistema en el estado base y la energía de interacción son derivables a partir del Hamiltoniano, podemos definir un funcional universal dado como [21]:

$$F[n(\vec{r})] \equiv \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle \quad (2.12)$$

Válido para un sistema con un número arbitrario de partículas y para cualquier potencial externo. Definimos entonces para un potencial externo dado $V(\vec{r})$, un funcional de la energía como [21]:

$$E_V[n(\vec{r})] \equiv \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (2.13)$$

Donde es demostrable que, para la función de densidad correcta, el funcional de energía $E_V[n(\vec{r})]$ es igual a la energía E del estado base del sistema [21]. Es de hecho esta aseveración la que se conoce como el segundo lema de HK, que aunque se puede intuir del

primero, da un sustento al uso de teoría variacional, y es referente a la energía como un funcional de la densidad. Este versa así:

“Para una densidad de prueba $\tilde{n}(\vec{r})$, tal que $\tilde{n}(\vec{r}) \geq 0$, y considerando que $\int \tilde{n}(\vec{r}) d\vec{r} = N$,

$$E_0 \leq E_V[\tilde{n}],$$

Donde E_V es el funcional de la energía asociado al potencial externo $V(\vec{r})$ ” [27]

Este lema es análogo al principio variacional para funciones de onda y justifica el proceso de minimización del funcional de la energía [27]. Siguiendo el mismo procedimiento que en el artículo de HK, podemos demostrar este segundo lema. Tenemos entonces la condición sobre el número de partículas (2.6):

$$N[n] \equiv N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.6)$$

Y el funcional de la energía $E_V[\Psi']$ de Ψ' es,

$$E_V[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (T + U) | \Psi' \rangle \quad (2.14)$$

Que tiene, por lo que sabemos de teoría variacional, un mínimo en el estado base correcto, Ψ , (relativo a variaciones arbitrarias de Ψ' en el cual el número de partículas se mantiene constante) [21]. Con esto en mente, sea entonces Ψ' el estado base asociado a otro potencial externo $V'(\vec{r})$, de manera que de la ecuación (2.14) y de la definición para el funcional universal de la densidad electrónica:

$$F[n(\vec{r})] \equiv \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle \quad (2.12)$$

Se sigue que:

$$E_V[\Psi'] > E_V[\Psi] \quad (2.15)$$

O bien, de forma explícita,

$$\int V(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n'] > \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad (2.16)$$

Por lo que la propiedad de minimización del funcional de la energía (2.13) se establece para las densidades $n'(\vec{r})$, asociadas a su vez a un potencial externo $V'(\vec{r})$, de manera que el funcional de la energía solo será igual a la energía del estado base para la función de densidad correcta asociada al potencial externo correcto [21], si conociéramos el funcional universal correcto, tendríamos una forma exacta para la densidad electrónica del estado base [27], o incluso si $F[n]$ fuera simple, el problema de conocer el estado base del sistema se reduciría únicamente a llevar a cabo una minimización del funcional de la densidad [21].

Se acostumbra escribir el funcional de la energía como lo presentan Parr y Yang (1989):

$$E_V[n] = T[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n] \quad (2.17)$$

Pues se especifican las interacciones consideradas en el sistema, donde claramente esta ecuación (2.17) es igual a la ecuación (2.13). Hago este comentario para aclarar que realmente el Funcional Universal de Hohenberg y Kohn considera las interacciones (y correlación) entre la densidad de electrones en un punto y la densidad en otro punto y la energía cinética asociada a un sistema de electrones de referencia (no interactuantes), así el potencial externo considera las interacciones de la densidad de electrones con un núcleo atómico.

Considerando la interacción tipo Coulomb de largo alcance en el funcional de la energía, se estila separar este término del funcional universal, de forma que se puede reescribir el funcional universal como [21]:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (2.18)$$

De manera que el funcional de la energía se reescribe como:

$$E_V = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (2.19)$$

Siendo $G[n]$ un funcional universal único para el sistema, al igual que $F[n]$. Es claro que este funcional universal entonces, como forma parte de una representación energética, debe incluir a los términos de funcional de energía cinética, un término de correlación entre los

electrones [21]. Así, se propone escribir $G[n]$ en forma de una densidad de funcional de energía [21], de manera que:

$$G[n] = \int g_r[n] d\vec{r} \quad (2.20)$$

Donde $g_r[n]$ es también un funcional. Es importante remarcar que, aunque $G[n]$ es un funcional único de n , $g_r[n]$ no lo es, pues existen diferentes formas de densidad de funcional de energía que pueden dar surgimiento a $G[n]$, por los términos de correlación y de densidad de energía cinética [21]. Este término es de vital importancia en la DFT, pues en este se incluye el potencial de intercambio-correlación (V_{xc}), ya que a final de cuentas, la precisión de los cálculos realizados con esta teoría dependen en gran medida de la selección correcta de este potencial (V_{xc}).

Entonces, hasta el momento sabemos que si conociéramos la forma del funcional universal de Hohenberg y Kohn, el problema de determinar la energía del estado base y la densidad electrónica para un potencial externo cualquiera se convertiría en un problema sencillo, ya que solamente se requeriría minimizar un funcional de una función de densidad en tres dimensiones.

La parte más complicada del problema de muchos electrones está en encontrar la forma del funcional universal, cosa que hicieron Kohn y Sham en 1965, proponiendo la Aproximación de Densidad Local (LDA por sus siglas en inglés), y desarrollando las ecuaciones de Kohn y Sham (ecuaciones de KS), siendo esta la primera y más básica aproximación en DFT.

2.2.2 Ecuaciones de KS

En el año de 1965, Walter Kohn y Lu Jeu Sham (KS) publican su artículo “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” [23], donde utilizan el trabajo de HK para aproximar una solución al problema de un sistema homogéneo de electrones interactuantes. Aprovechando el formalismo de HK, Kohn y Sham llevan aún más lejos la teoría propuesta y obtienen un par de ecuaciones autoconsistentes (para un gas

de electrones homogéneo), las cuales incluyen términos explícitos de intercambio-correlación. A partir de la forma de la energía del sistema dependiente de la densidad electrónica se tiene, de HK, [23]:

$$E[n] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (2.21)$$

Donde sabemos que para la función de densidad $n(\vec{r})$ correcta, la energía es mínima y basal [23]. En KS se proporciona un esquema variacional para obtener $n(\vec{r})$. Para la densidad electrónica óptima, el funcional de la energía $E[n]$ no cambia ante variaciones de esta, así, usando el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange tenemos que:

$$\delta \left[E [n] - \mu \left(\int n d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.22)$$

Donde de manera general, de HK tenemos la ecuación (2.13):

$$E [n] = F[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

Definiendo el funcional del potencial,

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

La ecuación (2.22) queda:

$$\delta F [n] + \delta V[n] - \mu \delta \left(\int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) = 0 \quad (2.24)$$

Y de la definición del diferencial de un funcional sabemos que,

$$\delta F[f(x)] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx \quad (2.25)$$

Lo que nos ayuda a escribir la ecuación (2.24) como,

$$\int \frac{\delta F}{\delta n} \delta n d\vec{r} + \int \frac{\delta V}{\delta n} \delta n d\vec{r} - \mu \int \delta n d\vec{r} = 0 \quad (2.26)$$

O bien,

$$\int \left[\frac{\delta F}{\delta n} + \frac{\delta V}{\delta n} - \mu \right] \delta n d\vec{r} = 0 \quad (2.27)$$

Condición que se cumple únicamente cuando:

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta n} + \frac{\delta V}{\delta n} = \frac{\delta F}{\delta n} + V(\vec{r}) \quad (2.28)$$

Es decir, la energía del gas de electrones solo depende del número de partículas y del potencial externo al que esté sometido. Algo interesante de esta minimización del funcional de la densidad de la energía, es que el multiplicador de Lagrange (μ) que aparece es, en la naturaleza, el potencial químico. Esto resulta importante cuando se considera que la teoría predice la existencia de una condición necesaria para encontrar el estado base del sistema, siendo dicha condición la existencia de una cantidad que cuantifique la magnitud del efecto de intercambio-correlación de electrones en un sistema atómico.

Ahora, Kohn y Sham proponen una aproximación explícita para $G[n]$, que lleve a un esquema análogo al método de Hartree-Fock, pero que además incluya los efectos de intercambio y correlación, así proponen que [23]:

$$G[n] \equiv T_S[n] + E_{XC}[n] \quad (2.29)$$

Donde, como mencioné antes, $T_S[n]$ es la energía cinética de un sistema “ficticio” de electrones no interactuantes con densidad $n(\vec{r})$, y el término $E_{XC}[n]$ es, por definición, la energía de intercambio y correlación de un sistema interactuante con densidad $n(\vec{r})$. Bajo el supuesto de que $n(\vec{r})$ varía muy ligeramente y/o de forma muy lenta, se puede demostrar que [23]:

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.30)$$

Donde $\epsilon_{XC}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones de densidad n [23]. De forma explícita el término del funcional de la energía de intercambio-correlación toma la forma [27]:

$$E_{XC}[n] = (T[n] - T_S[n]) + (V_{ee}[n] - J[n]) \quad (2.31)$$

Donde se toman en cuenta las diferencias entre las energías cinéticas del sistema real y la cinética del sistema de prueba y la parte no clásica de las interacciones densidad/densidad y la correlación de las mismas [27], es importante notar que físicamente la energía E_{XC} tiene su origen en la tendencia de los electrones por “evitarse” uno a otro, debido a la antisimetría fermiónica y a la repulsión de Coulomb. Sin el término de energía de intercambio-correlación, el enlace químico no existiría o sería muy débil.

Con estas propuestas, KS proponen aplicar el principio variacional a la ecuación para la energía de un gas de electrones interactuantes homogéneo:

$$E[n(\vec{r})] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_S[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.32)$$

O bien,

$$E[n(\vec{r})] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_S[n(\vec{r})] + (T[n] - T_S[n]) \quad (2.33)$$

$$+ (V_{ee}[n] - J[n])$$

Y proponen que el sistema “ficticio” (de prueba) de electrones no interactuantes (la parte cinética) sea descrito por una función (de onda) determinante, compuesto por N ‘orbitales’ ϕ_i , de manera que la energía cinética es conocida y toma la forma:

$$T_S[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.34)$$

Donde la T_S obtenida de esta manera reproduce a la densidad electrónica del estado base, de manera que:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (2.35)$$

Y aplicando el principio variacional al funcional de la densidad de la energía (2.32), se obtiene la ecuación fundamental de DFT:

$$\int \left[V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \right] \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.36)$$

Definiendo:

$$V_{XC}[n] = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.37)$$

Podemos reescribir como:

$$\int \left[V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{XC}[n] \right] \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.38)$$

Análoga a las ecuaciones que se obtienen en las teorías monodeterminantales (como Hartree-Fock donde se utilizan determinantes de Slater para calcular la función de onda correspondiente), reduciéndose el problema de encontrar la energía del estado base y la densidad electrónica asociada, a tener que resolver numéricamente, de forma autoconsistente, el conjunto de ecuaciones monoeléctricas del tipo:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i \quad (2.39)$$

Donde,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_{XC}[\vec{r}] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.40)$$

Es muy importante enfatizar que todo lo que he hecho hasta el momento en este trabajo es para llegar a las ecuaciones (2.39) y (2.40), estas son las ecuaciones de valores propios de Kohn y Sham, donde la única condición que deben de cumplir es la planteada en la ecuación (2.35) y donde la única aproximación importante es la de Born-Oppenheimer. Es este conjunto de ecuaciones el motor autoconsistente de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. La solución de las ecuaciones de KS involucra un procedimiento de autoconsistencia donde se resuelven dichas ecuaciones monoeléctricas para los orbitales moleculares. El concepto de orbital proporciona una manera de entender la compleja realidad de los átomos, moléculas, sólidos y toda aquella entidad con una realidad física precisa.

2.2.3 Escalera de Jacob

Son dos las características principales de la teoría, la primera, y en la que he hecho más hincapié, es en el uso de la densidad electrónica como propiedad fundamental para la resolución del problema de átomos de muchos cuerpos (o moléculas de muchos átomos). Pero existe una segunda característica de la DFT que la pone aparte de otras teorías cuánticas, esta es resultado de la primera característica y de considerar correctamente los efectos de intercambio y correlación electrónicos, me refiero entonces al funcional de la energía de intercambio-correlación ($E_{XC}[n]$). Ésta aparece en las ecuaciones de Kohn y Sham como el potencial de intercambio-correlación (V_{xc}), resultado de la diferenciación de dicho funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica. Es la energía de intercambio-correlación la que describe la cohesión atómica (en cierta forma se puede decir que es el “pegamento” electrónico) [33], y como mencioné antes, es la representación física del enlace químico. Bien, si ignoráramos los efectos de la energía de intercambio-correlación y de su derivada funcional (potencial de intercambio-correlación), las ecuaciones de KS serían únicamente una representación distinta de las ecuaciones de HF [33].

Si bien es cierto que el potencial de intercambio-correlación (V_{xc}) no es conocido analíticamente a la perfección, las aproximaciones modernas de dicho potencial logran capturar entre 95% y 105% de la energía de correlación faltantes en otras teorías (como HF) [31]. Es el desarrollo de distintos potenciales de intercambio-correlación lo que ha hecho a DFT una teoría tan versátil y poderosa como lo es [31], y es este desarrollo el que ha llevado a la teoría a ir evolucionando y mejorando.

No solo resulta importante entender la trascendencia de este término energético ($E_{XC}[n]$), es un requerimiento necesario para comprender realmente la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Es por esto que decidí incluir la jerarquía de las aproximaciones del funcional de la energía de XC; dicha jerarquía fue determinada por Perdew y Schmidt (2001), siguiendo como base la idea de que cada aproximación nos acerca más a la “precisión química”. En el siguiente apartado se dará una breve descripción de dichas aproximaciones.

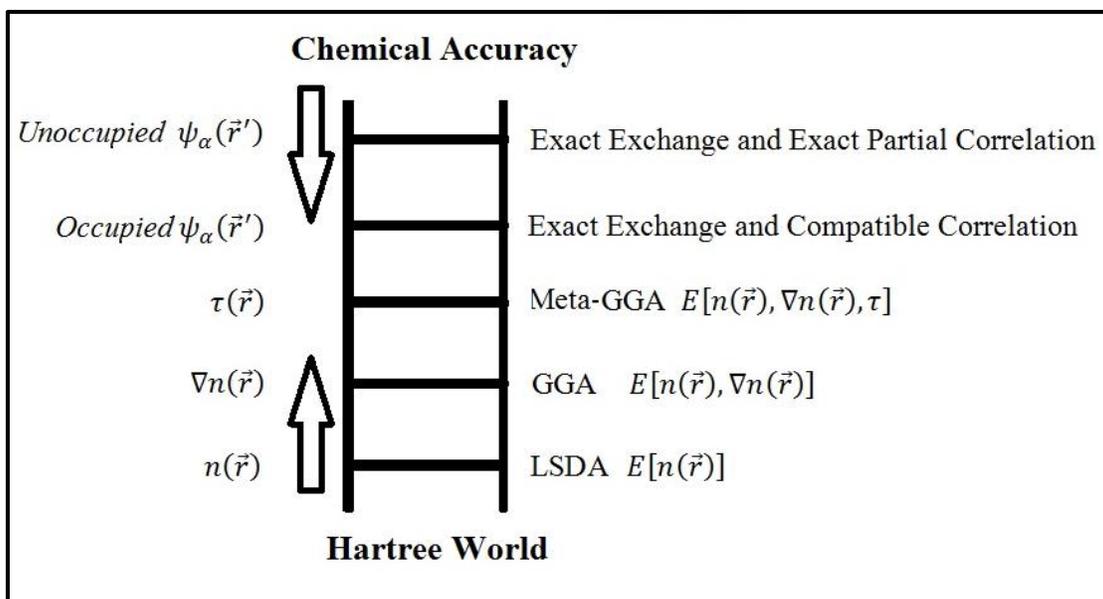


Figura 3. Escalera de Jacob de las aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación de DFT como es descrita por Perdew y Schmidt (2001).

Es importante señalar que cada escalón de esta escalera incluye o incorpora elementos de los escalones inferiores, así, la precisión y la sofisticación de los escalones más altos se ve complementada por la simplicidad y nitidez de los inferiores [33].

2.2.4 Aproximaciones de los Funcionales

Conocemos ahora la importancia y clasificación de las distintas aproximaciones para el funcional de intercambio-correlación existente en DFT, pero aun así, no conocemos realmente la forma o configuración de ninguna de estas aproximaciones. En este apartado discutiré brevemente la forma analítica que tiene estas distintas aproximaciones y sus características físicas.

Aproximación de Densidad Local (LDA: Local Density Approximation):

Siendo la aproximación más básica de DFT se le suele incorporar en la aproximación de LSDA, esto se hace pues realmente las dos aproximaciones son

prácticamente la misma, siendo la única diferencia que en LSDA se toman en cuenta los efectos de los espines (aunque LDA está formulada para, posteriormente y sin complicaciones, incluir efectos espinoriales), como en cualquier teoría cuántica completa. Se podría decir que LDA es la versión didáctica de LSDA. Es, por cierto, la aproximación bajo la cual desarrollamos toda la teoría de los funcionales de la densidad, motivo por el cual no desarrollaré más sobre esta. A pesar de ser la aproximación más básica con la que se trabaja, es un cimiento lo suficientemente fuerte como para que la teoría no pierda generalidad conforme se aumenta la precisión de las aproximaciones y es sorprendentemente precisa (para mejorar la precisión de las aproximaciones, realmente solo se van agregando términos al E_{xc} que permiten medir de mejor manera las variaciones de la densidad electrónica).

Aproximación de densidad local con espín (LSDA: Local Spin Density Approximation).

Como mencioné hace unos renglones, LDA y LSDA son prácticamente la misma aproximación y, al igual que LDA, LSDA está desarrollada para un sistema donde la densidad varía de manera muy lenta (o simplemente no varía). La única diferencia es que en LSDA se consideran efectos de espín, de manera que se reemplaza la densidad del funcional de la energía con la densidad de la energía para un gas de electrones uniforme polarizado [34]. Lo cual, aunque suena extraño y complicado, implica únicamente expresar la energía del estado de un sistema de electrones interactuantes como un funcional de la densidad de electrones de spin σ :

$$\begin{aligned}
 E [n \uparrow, n \downarrow] = & T_s[n \uparrow, n \downarrow] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3\vec{r} \\
 & + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc} [n \uparrow, n \downarrow]
 \end{aligned}
 \tag{2.41}$$

Donde todo es conceptualmente similar que en LDA, excepto la densidad electrónica, la cual está dada como,

$$n(\vec{r}) = n \uparrow (\vec{r}) + n \downarrow (\vec{r})
 \tag{2.42}$$

Y la energía de intercambio-correlación, por las modificaciones de consideración de espín en la densidad se escribe entonces como [33]:

$$E_{XC}^{LSDA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC} [n \uparrow, n \downarrow] \quad (2.43)$$

Por lo que la densidad electrónica con consideraciones de espín se calcula como:

$$n_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.44)$$

El término $\epsilon_{XC} [n \uparrow, n \downarrow]$ representa la energía de intercambio-correlación para una partícula de un gas uniforme de electrones con densidades de espín $n \uparrow, n \downarrow$, cantidad que es conocida con mucha precisión a partir de cálculos de Monte Carlo Cuántico [35]. Donde, como sabemos, los orbitales $\varphi_{i\sigma}(\vec{r})$ resultan de resolver las ecuaciones de KS a partir de funciones de onda base.

LSDA funciona de la misma manera que LDA. A pesar de ser tan simple, los resultados de LSDA son sobresalientes en aplicaciones reales (con densidades muy lentamente variables) [36], y han manifestado buenas predicciones para sólidos y superficies sólidas, aunque estos sean de densidades que no necesariamente varían poco [33]. Es una práctica usual separar en dos las aportaciones de intercambio y correlación, en este trabajo no lo hemos mencionado ni lo hemos tomado en cuenta pues esta separación en contribuciones, aunque puede facilitar cálculos, puede llevar a resultados engañosos, además de que solo tiene un sentido físico intercambio y correlación juntos. Esto se ve claramente en esta aproximación, donde la aproximación hecha para E_{XC} resulta con mejores resultados que para los términos separados de E_C y E_X [33]. Esta aproximación es buena, en específico el funcional E_{XC}^{LSDA} resulta muy útil para obtener buenos resultados de geometrías moleculares y frecuencias de vibración, aunque la literatura ha mostrado que sobreestima las energías de atomización [34].

Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA: Generalized Gradient Approximation).

Fue de la búsqueda a como corregir este error de sobreestimación de las energías de atomización que surge la idea de la aproximación de gradiente generalizado. La corrección para la falta de uniformidad de la densidad, como es requerida para el trabajo con sistemas más realistas, se consigue con correcciones a segundo orden en forma del gradiente de la

densidad, aunque esta mejora no considera efectos globales, únicamente locales [37]. La aproximación GGA busca dar una mejor descripción del funcional de correlación e intercambio; así, en este se consideran los cambios a corto alcance de la densidad electrónica, es decir, considera los cambios en las vecindades donde es “evaluada” la densidad electrónica, tomando el gradiente de la densidad alrededor de algún punto [38].

Así el funcional de XC queda escrito de la forma:

$$E_{XC}^{GGA} [n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}(n \uparrow(\vec{r}), n \downarrow(\vec{r}), \nabla n \uparrow(\vec{r}), \nabla n \downarrow(\vec{r})) \quad (2.45)$$

A diferencia de LDA, aquí no hay una sola función que defina al $\epsilon_{XC}^{GGA}(n \uparrow(\vec{r}), n \downarrow(\vec{r}), \nabla n \uparrow(\vec{r}), \nabla n \downarrow(\vec{r}))$. A la fecha se han propuesto una gran variedad de estas energías de intercambio-correlación [36]. Se puede decir que GGA es la aproximación de un funcional semilocal de la densidad, ya que se requiere la densidad en una vecindad infinitesimal alrededor de \vec{r} [33].

La mayoría de los funcionales del tipo GGA arrojan predicciones energéticas razonables para problemas químicos, aunque el coeficiente que acompaña al gradiente de la densidad es usualmente dos veces más grande que el valor correcto de este (al hacer la expansión del funcional de intercambio-correlación) [37], aun así la aproximación de GGA tiende a mejorar los cálculos de las energías totales, energías de atomización, la precisión de las barreras energéticas, y diferencias de energía, además de esto, GGA se ha mostrado capaz de relajar de mejor manera enlaces y corrige (casi siempre) las sobreestimaciones realizadas por LSDA [38].

Es por esto que el desarrollo de funcionales de intercambio-correlación que son fruto de esta aproximación ha tenido un crecimiento exponencial desde principio de los 1990's. Algunos de estos potenciales son BP86, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, mPWPW, mPWLYP [39].

Aproximación de Meta-Gradiente Generalizado (Meta-GGA: Meta-Generalized Gradient Approximation)

Siendo este el tercer escalón en la escalera de Jacob (Perdew y Schmidt (2001)), al igual que el escalón anterior busca corregir problemas en el cálculo de energías químicas, esto lo hace de forma similar a lo realizado en GGA, es decir, incorporando una (segunda) derivada de la densidad electrónica. Formalmente se dice que se incorpora la densidad de la energía cinética del sistema en el funcional de intercambio correlación. Dado que cuánticamente el operador de energía cinética resulta ser el operador Laplaciano de la función, en este caso la función es la densidad electrónica. De manera que el funcional Meta-GGA genérico toma la forma:

$$E_{XC}^{MGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{MGA}(n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow, \nabla^2 n \uparrow, \nabla^2 n \downarrow, \tau \uparrow, \tau \downarrow) \quad (2.46)$$

Donde la densidad de energía cinética es:

$$\tau_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \phi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.47)$$

Meta-GGA es una aproximación completamente no local para la densidad, aunque es una funcional semilocal de los orbitales de KS, por lo que es más demandante computacionalmente que GGA [33].

Los resultados de funcionales de este tipo muestran una mejora en las energías de atomización que los obtenidos con GGAs, así como los resultados para superficies parecen ser también más precisos. Con respecto a las propiedades estructurales, los resultados para las constantes de red parecen ser mejores con MGA que con GGA, pero las distancias de enlace son deficientes en comparación con GGA, especialmente para los enlaces de hidrógeno en moléculas [33].

Aproximación Híbrida: Intercambio Exacto y Correlación Compatible (Exact Exchange and Compatible Correlation)

Esta aproximación es considerada el cuarto escalón en la escalera de Jacob (Perdew y Schmidt, 2001). Se le puede ver como una subdivisión en la misma GGA, conocida como GGA Híbridos (HGGA por sus siglas en inglés), donde el funcional de la energía se construye reemplazando un porcentaje de la energía de intercambio local, por el término de Hartree-Fock de intercambio [37]. En los funcionales híbridos globales este porcentaje es una constante, independiente de la densidad electrónica (por consecuencia de su gradiente), y de sus posición en el espacio [37]. En general, los funcionales híbridos mezclan intercambio exacto, E_X^{KS} , con contribuciones aproximadas de E_X y E_C en cierta proporción, de manera que,

$$E_{XC}^{Hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_X^{Approx} + E_C^{Approx} \quad (2.48)$$

Y desarrollando, de forma genérica para una aproximación HGGA, tenemos

$$E_{XC}^{Hyb} = \alpha E_X^{KS} + (1 - \alpha) E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.49)$$

El primer funcional híbrido de este tipo fue el potencial B3PW91, el cual fue tan exitoso (y preciso) que impulsó el crecimiento en el uso de este tipo de potenciales. Otro de estos funcionales, actualmente utilizado, es el B3LYP, siendo ambos funcionales HGGA globales [37]. Su simpleza y precisión son probablemente los motivos por los cuales se han utilizado de manera tan generalizada como se hace actualmente en cálculos de química cuántica computacional. Otros funcionales de este tipo son B98, PBE0 y B97-3 [37].

A través de los años se han desarrollado funcionales más complejos, avanzados y precisos, como los son los de aproximación, Meta-GGA Híbridos y funcionales doblemente híbridos; aun así, GGA y GGA Híbridos siguen siendo los más utilizados para los cálculos de química cuántica. De hecho el funcional B3LYP sigue siendo el funcional más utilizado en la mayoría de las áreas de la química cuántica, a pesar de sus deficiencias conocidas [39]. Dada la simpleza y popularidad de los HGGA globales, la pregunta surge sobre qué tan bueno puede llegar a ser un funcional de este tipo [37].

Aproximación de Intercambio Exacto y Correlación Parcial Exacta (Exact Exchange and Exact Partial Correlation)

Siendo el escalón más alto de Perdew y Schmidt (2001), esta aproximación es prácticamente un ideal, de poder encontrar un funcional que describa perfectamente la no localidad de los efectos de intercambio y correlación de forma exacta. Se propone entonces escribir el funcional como:

$$E_{XC}[n \uparrow, n \downarrow] = \int_0^1 d\alpha W_\alpha[n \uparrow, n \downarrow] \quad (2.50)$$

Donde,

$$W_\alpha[n \uparrow, n \downarrow] = E_X[n \uparrow, n \downarrow] + 2 E_C^{GL2}[n \uparrow, n \downarrow]\alpha + \dots, \quad (2.51)$$

En el cual, cada término de (2.51) son funcionales no locales de todos los orbitales de Kohn y Sham, ocupados y desocupados. La correlación parcial exacta entonces se evalúa de uno o más términos de esta serie [33].

2.2.5 Algoritmo de Autoconsistencia

En resumen, en el esquema de autoconsistencia se asume una densidad electrónica inicial $n(\vec{r})$, se construye el potencial efectivo $V_{eff}(\vec{r})$ y se encuentra una nueva $n(\vec{r})$ mediante $n(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2$, se resuelve el conjunto de ecuaciones diferenciales de Kohn y Sham, se evalúa la energía y se revisa si es compatible con los criterios de convergencia. De ser así, se determina la densidad electrónica del estado base y se calculan fuerzas y eigenvalores deseados; de no ser así, se toma esa densidad electrónica y se vuelve a meter al ciclo de autoconsistencia hasta que se alcancen los criterios de convergencia. La siguiente figura muestra el proceso esquemáticamente.

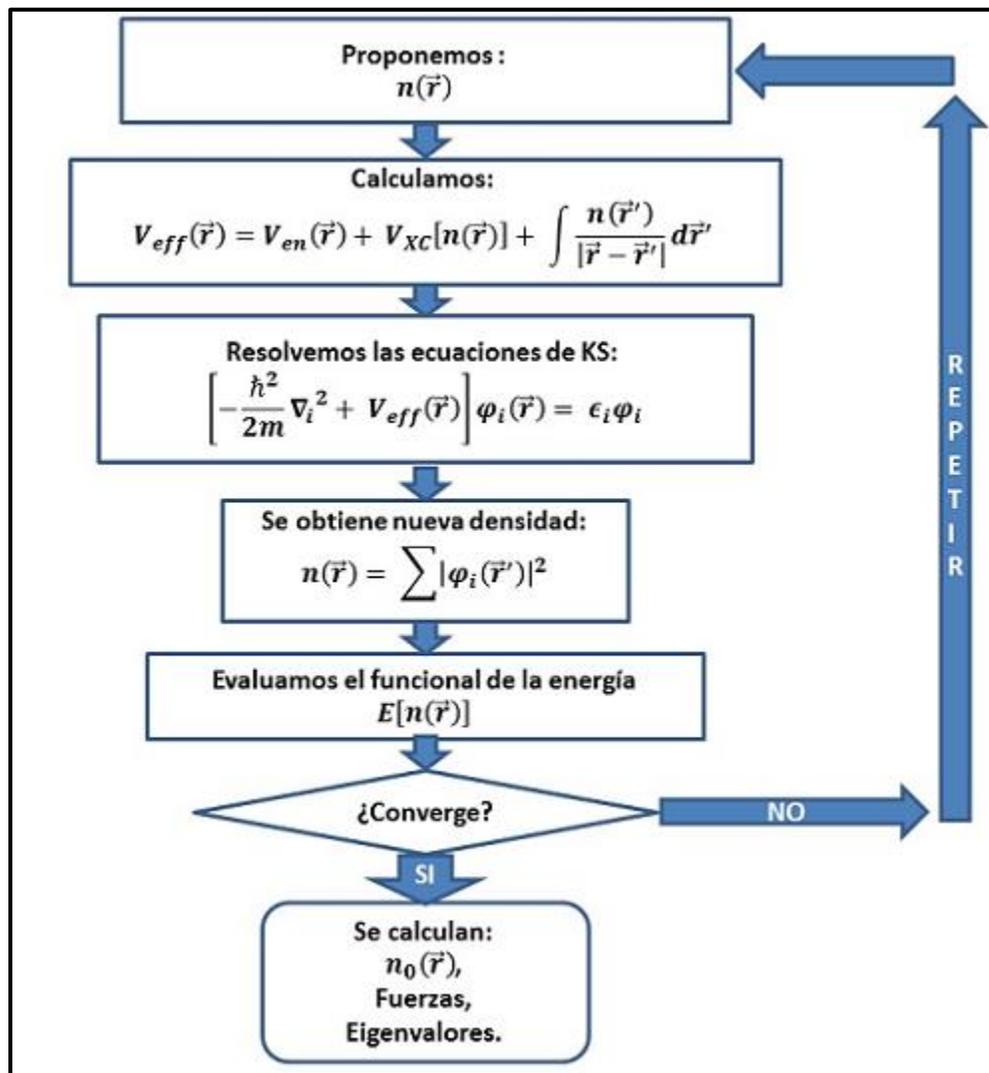


Figura 4. Diagrama de Flujo: Mecanismo de Autoconsistencia DFT.

2.3 Bases y Funcionales de Intercambio-Correlación

Las funciones base, en el caso de DFT, son conjunto de funciones matemáticas a partir de la cual se construyen los orbitales de KS [40]. En química cuántica las funciones base usualmente se refiere a funciones usadas para construir los orbitales moleculares. Definimos el conjunto base como un conjunto de funciones de onda usados para representar los orbitales moleculares, expresados como una combinación lineal con coeficientes a ser determinados.

$$\psi_i = \sum_{\alpha=1}^N C_{\alpha i} G_{\alpha} \quad (3.1)$$

Usualmente se centran en los átomos, aunque pueden elegirse otros sistemas de referencia, por ejemplo sobre un enlace. Así, los cálculos se realizan con un conjunto finito de N funciones base. Las moléculas y sus orbitales moleculares son entonces vistos como un conjunto de átomos ligeramente distorsionados.

La eficiencia de una cierta base está determinada por tres factores, el primero de ellos es que la base sea del tamaño apropiado, es decir que la sumatoria de funciones no sea demasiado grande, el segundo es que las integrales sobre ella puedan ser resueltas rápidamente y el tercero y más importante, es que la base haga una descripción realista de la química del sistema, es decir, que la base efectivamente represente de manera fiel los orbitales moleculares del sistema [40]. La calidad de las funciones aproximadas se controla asignando un valor de energía de corte, como único parámetro.

Usualmente, en química cuántica computacional, las bases se construyen utilizando funciones Orbitales de Tipo Slater (STO por sus siglas en inglés) o funciones Orbitales de Tipo Gaussianas (GTO por sus siglas en inglés).

STOs

Al inicio de la química computacional, se usaron STO debido a su similitud con las eigenfunciones del átomo de Hidrógeno, de forma:

$$S_{nlm}^{\zeta}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

Donde N es una constante de normalización, y ζ es el exponente de la contracción.

Aunque es computacionalmente costoso evaluar las integrales de muchos centros para este tipo de funciones, son apropiadas pues poseen la forma correcta de los orbitales cerca y lejos del núcleo atómico.

GTO

La forma funcional general de un Orbital de Tipo Gaussianas, normalizado, centrado en un átomo y en coordenadas cartesianas es la siguiente:

$$\phi(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{1/2} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (3.3)$$

Aquí, α es un exponente que controla la amplitud del GTO, y donde i, j y k son números enteros no negativos que dictan la naturaleza del orbital en las coordenadas cartesianas. En particular, cuando estos tres índices son cero, el GTO tiene una simetría esférica, y es llamado GTO tipo S [40]. Aunque son convenientes desde un punto de vista computacional, los GTO's tienen características específicas que aminoran su utilidad como funciones base. Uno de sus problemas principales es la forma de la porción radial del orbital, esto tiene otras implicaciones, entre ellas la más importante es que los orbitales Gaussianos no logran mostrar un comportamiento nodal radial [40].

Existe una cierta nomenclatura para referirse a la forma de las bases, que indica el número de funciones utilizadas para describir cada orbital atómico (OA), y se determina con el número de Z's, esto es, para una base mínima, con una sola función por OA, se dice que se tiene una base uno-Z (ζ), de forma consistente, si estuviéramos usando dos funciones para describir cada orbital atómico tendríamos una base doble-Z, y así podemos seguir, creando de manera indefinida bases múltiple-Z.

Hay un problema muy grande al trabajar con átomos de muchos electrones debido al incremento en el número de orbitales necesarios para la realización de los cálculos, por lo que muchas bases proponen usar pseudopotenciales para sustituir los efectos de los electrones del "núcleo interno". La idea se conoce como Potencial de Núcleo Efectivo (Effective Core Potential: ECP), y su intención es la de representar las interacciones de tipo Coulomb repulsivas, y que también considere apropiadamente el principio de Pauli. Así el ECP es visto como una carga puntual que reduce en magnitud el número de electrones. Un problema adherente al trabajo con átomos de muchos electrones es que los electrones cercanos al núcleo alcanzan velocidad relativistas, estos efectos pueden ser incluidos en la

representación de ECP y así evitar el problema de incluir efectos relativistas en los Hamiltonianos correspondientes [40].

En este trabajo se utilizaron dos bases distintas, la base LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2DZ) y la base SDD (Stuttgart-Dresden: D95). Siendo la primera mencionada una base doble-Z, mientras que la segunda es triple Z, donde ambas incluyen efecto de Potencial de Núcleo Efectivo (ECP) e incluyen efectos relativistas del “núcleo interno” de electrones. Con respecto a los funcionales que se utilizaron en este trabajo, empleamos el de Aproximación de Densidad Local con Espín (LSDA), se usaron también de Aproximación de Gradiente Generalizado el funcional mPW91 (Perdew-Wang 1991), y el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Utilizamos también un par de funcionales de Aproximación Híbridos de Gradiente Generalizado, específicamente los funcionales B3PW91 (Perdew-Wang 1991 de tres parámetros) y B3LYP (Lee-Yang-Parr de tres parámetros), así vemos que tenemos un espectro muy completo de funcionales de intercambio-correlación, barriendo casi toda la escalera de Jacob (Perdew y Schmidt 2001).

2.4 Metodología

Este trabajo es un estudio sistemático de dímeros metálicos (nobles y de transición). En él se llevaron a cabo cálculos de energía del estado base de los dímeros metálicos homoatómicos: Au₂, Ag₂, Cu₂, Co₂, Fe₂, Ni₂, Pt₂, Pd₂, Ru₂, Rh₂, y sobre los dímeros binarios: Pt-Ag, Pt-Au, Pt-Cu, Pt-Ni, Pt-Pd, Pd-Au, Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni, basados en el formalismo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, utilizando funcionales de intercambio correlación locales (LSDA), semilocales (PBE), e híbridos (B3LYP, B3PW91, MPW91PW91). Se determinó la multiplicidad del estado base de cada uno y se calcularon también las frecuencias de vibración del estado base de cada dímero así como la distancia de enlace. Finalmente se calculó la energía de cohesión para cada dímero. Todos los cálculos se llevaron a cabo utilizando el software Gaussian09.

Con la intención de encontrar el estado base de los dímeros mencionados, se trabajó con distintas multiplicidades, 1, 3, 5, 7 y 9 para dímeros de multiplicidad impar, y 2, 4, 6, 8 y 10 para dímeros con multiplicidad par. Hubo casos donde no fue posible determinar la multiplicidad del dímero con las multiplicidades mencionadas, por lo que se realizaron

cálculos con multiplicidades mayores hasta poder determinar la multiplicidad real del estado base de dicho dímero). La distancia interatómica inicial fue escogida de forma arbitraria (2.0 Å), siguiendo el procedimiento de Berny para la búsqueda de mínimos locales. Este método utiliza cuatro criterios de convergencia, 2 sobre la fuerza (gradiente) en cada átomo (fuerza máxima y raíz media cuadrática de la fuerza) y 2 sobre el desplazamiento (desplazamiento máximo y raíz media cuadrática del desplazamiento). Para muchos de los casos de estudio se utilizó convergencia cuadrática.

En general, el problema de búsqueda de mínimos es muy complejo, sobre todo cuando se busca la estructura de energía mínima de un sistema de muchos átomos pues es de carácter combinatorio; sin embargo, en mi caso el problema es muy sencillo puesto que solamente tenemos 2 átomos, lo cual hace que la búsqueda del mínimo sea notoriamente rápida y con poca demanda de recursos computacionales. La mayoría de los cálculos se realizaron en una laptop DELL con procesador Intel Core I5 y 4 GB de memoria RAM. El tiempo real de cálculo por dímero promedió alrededor de los 8 minutos para cada multiplicidad.

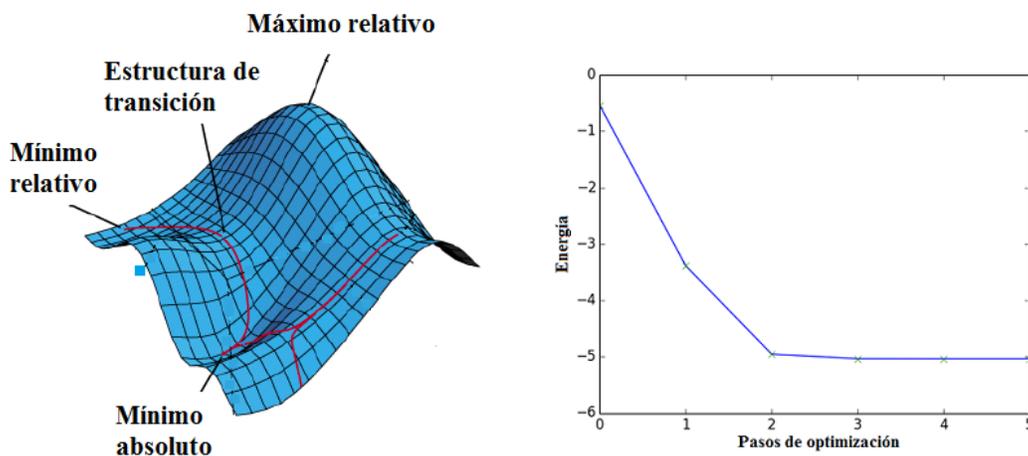


Figura 5. Representación esquemática del proceso de búsqueda de mínimos en una superficie de energía potencial y del proceso de optimización mediante un procedimiento DFT.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

El trabajo, sistemático y completo, implicó primeramente una serie de cálculos DFT usando cada una de las 5 multiplicidades que se especificaron (o más de ser necesario) con los 5 funcionales de intercambio-correlación con el propósito de determinar la multiplicidad del estado base de un átomo de cada elemento, para cada una de las dos bases y para cada uno de los 10 elementos con los que se trabajó. La multiplicidad se escogió bajo un criterio de energía mínima; la multiplicidad que arrojara una energía total más baja es la considerada como la correcta (para cada funcional, por cada elemento). Paso seguido, se realizó el mismo procedimiento para cada uno de los 10 dímeros homoatómicos y para cada uno de los 10 dímeros binarios, únicamente cambiando el número de funcionales usados en total. Para dímeros homoatómicos se usaron los 5 funcionales (LSDA, PBE, B3LYP, B3PW91, mPW91) y para dímeros binarios se usaron únicamente 4 (PBE, B3LYP, B3PW91, mPW91).

Una vez obtenida la multiplicidad que dio la menor energía para cada funcional por cada dímero y elemento, se hicieron cálculos DFT para determinar las propiedades estructurales y energéticas de los dímeros, utilizando un criterio de convergencia cuadrática en los parámetros de optimización para la resolución de las ecuaciones de KS, esperando así mejorar todavía más el resultado de los cálculos. Son estos resultados los que se presentan en este capítulo. El resto de los resultados obtenidos previos a los resultados finales no se presentan en esta tesis, pues aunque es a partir de ellos que se obtienen los resultados finales, representan una serie de experimentos computacionales que serán mencionados únicamente, esperando dejar claro el proceso sistemático de investigación seguido en el trabajo de tal forma que puedan ser reproducidos por el lector interesado. Así, se presentan como resultados finales las versiones doblemente optimizadas de la energía del estado base, multiplicidad, distancia interatómica y energía de cohesión, para cada dímero. Además de los resultados teóricos obtenidos en este trabajo, se presenta una serie de resultados experimentales y teóricos encontrados en la literatura, haciendo una breve comparación con estos.

Dado el análisis realizado de los potenciales de intercambio-correlación, esperamos encontrar una sobreestimación en las energías y buenos resultados estructurales usando LSDA, y una sobreestimación en las propiedades estructurales por parte de los demás funcionales (PBE, B3LYP, B3PW91, mPW91PW91), pero buenos resultados en energías. No sabemos a ciencia cierta cómo va a afectar la base (LANL2DZ o SDD) en los cálculos, aunque esperamos que SDD de mejores resultados, esto por ser triple Z. Los resultados están separados en tres subcapítulos, de dímeros homoatómicos, dímeros binarios y comparación con resultados experimentales.

En general, los cálculos quimicuánticos permiten obtener la estructura geométrica y electrónica de los cúmulos atómicos, siendo esta última fundamental para entender el comportamiento de sus propiedades físicas y químicas y así poder diseñar nanomateriales prácticamente a voluntad. Los métodos experimentales a la fecha han permitido obtener cúmulos atómicos de tamaños muy pequeños, siendo solo recientemente que se ha logrado hacer la síntesis por métodos químicos, la caracterización estructural por métodos de microscopía electrónica y la determinación de sus propiedades electrónicas mediante metodologías teóricas, de cúmulos de átomos de oro en soportes de nanotubos de carbono de múltiples capas [41]. Así, ha quedado experimentalmente demostrado que la reactividad de los cúmulos atómicos, particularmente de oro, se incrementa a medida que el tamaño disminuye. Esto marca el camino hacia el estudio de nanomateriales de tamaños subnanométricos, como es el caso de los dímeros homo- y heteroatómicos que son motivos de esta tesis.

Haciendo uso de los métodos descritos antes, a continuación se presentan la tabla de propiedades estructurales para dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ. La estrategia de cómputo requiere que los cálculos sean hechos considerando solamente a los electrones de valencia, por lo que para cada elemento, el número de electrones utilizados varía de acuerdo a su estructura electrónica. Por ejemplo, el cálculo para el dímero de plata se realiza con 38 electrones, 19 alfa (spin up) y 19 beta (spin down). Esto significa que cada átomo de plata aporta 19 electrones, 9 alfa, 9 beta y uno desapareado (alfa o beta). Esta información está contenida en los archivos de salida que nos proporciona el código GAUSSIAN09 una vez que se ha logrado la convergencia en los parámetros de fuerza y

desplazamiento, y se ha calculado la magnitud de la frecuencia de vibración del único modo normal que posee cada uno de los dímeros analizados.

3.1 Dímeros Homoatómicos

Tabla 1. Propiedades estructurales de los dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ. Para cada dímero se muestra la multiplicidad del estado base, la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}).

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|--------------|-----------------|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------|
| LANL2DZ | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Cu-Cu | 2.164 (309) | 2.241 (268) | 2.260 (256) | 2.254 (259) | 2.260 (256) |
| | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Ag-Ag | 2.501 (215) | 2.588 (184) | 2.611 (177) | 2.589 (184) | 2.591 (184) |
| | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Au-Au | 2.487 (194) | 2.551 (167) | 2.574 (162) | 2.547 (170) | 2.544 (172) |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Ni-Ni | 2.056 (318) | 2.133 (324) | 2.086 (369) | 2.097 (351) | 2.092 (356) |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Pd-Pd | 2.334 (282) | 2.391 (252) | 2.382 (259) | 2.364 (268) | 2.357 (272) |
| | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | Pt-Pt | 2.331 (255) | 2.372 (232) | 2.376 (235) | 2.356 (244) | 2.351 (248) |
| | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Co-Co | 1.946 (437) | 1.997 (391) | 1.962 (432) | 2.171 (325) | 2.170 (328) |
| | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| Rh-Rh | 2.220 (352) | 2.259 (322) | 2.244 (338) | 2.230 (347) | 2.297 (305) | |
| | | | 7 | 7 | 7 | |
| Fe-Fe | 1.984 (446) | 2.033 (404) | 2.011 (434) 9* 2.153 (360) | 2.005 (437) 9* 2.263 (309) | 2.101 (442) 9* 2.257 (315) | |
| | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | |
| Ru-Ru | 2.2521 (353) | 2.289 (328) | 2.283 (338) | 2.268 (347) | 2.368 (282) | |

Debido a las discrepancias teóricas y experimentales que existen en la determinación de la multiplicidad, en esta tabla se muestran las 2 posibles multiplicidades para el dímero de Fe para los potenciales de intercambio-correlación B3LYP, B3PW91, mPW91.

Se presenta a continuación la tabla de propiedades energéticas para dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ.

Tabla 2. Energía Total de los dímeros homoatómicos con la base LANL2DZ. Para cada dímero se muestra la energía total en Hartrees.

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|---------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| LANL2DZ | Cu-Cu | -392.35958080 | -392.27440203 | -392.30768011 | -392.37925980 | -392.31895422 |
| | Ag-Ag | -291.76757313 | -291.49384698 | -291.57443234 | -291.65652854 | -291.61294794 |
| | Au-Au | -271.25861466 | -270.91731808 | -270.94841556 | -271.03846641 | -270.98583107 |
| | Ni-Ni | -338.65016167 | -338.55298885 | -338.54215424 | -338.60340926 | -338.53554931 |
| | Pd-Pd | -253.65819251 | -253.37856492 | -253.41212116 | -253.49076077 | -253.44110686 |
| | Pt-Pt | -238.58896301 | -238.25073611 | -238.25208371 | -238.33596383 | -238.27959154 |
| | Co-Co | -290.19015207 | -290.06821492 | -290.02902666 | -290.05012568 | -289.98748826 |
| | Rh-Rh | -219.21102424 | -218.92664826 | -218.92775704 | -219.00206754 | -218.94852678 |
| | Fe-Fe | -246.91356624 | -246.74564460 | -246.71151549 | -246.76379606 | -246.69928722 |
| | Ru-Ru | -187.93083001 | -187.65341472 | -187.64838573 | -187.72170989 | -187.67258320 |

En la Tabla 2 se muestran las energías correspondientes a las multiplicidades mostradas en la Tabla 1 para el dímero Fe₂. La diferencia en energía favorece a la multiplicidad nonete, en valores que van de 1.22 (B3LYP) a 1.57 (mPW91) electronvolts. Para LSDA y PBE la diferencia favorece al estado septete.

Una parte importante en los cálculos DFT lo constituye la base seleccionada para encontrar el estado base. En este trabajo también se hizo un estudio relacionado al efecto de la base, aunque solamente para establecer una comparación entre la base doble Z LANL2DZ, y una triple Z conocida como SDD, acrónimo que proviene del nombre Stuttgart-Dresden D95. A continuación se presenta la tabla de propiedades estructurales para dímeros homoatómicos calculadas mediante el uso de la base SDD.

Tabla 3. Propiedades estructurales de los dímeros homoatómicos usando la base SDD. Para cada dímero se muestra la multiplicidad del estado base, la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}).

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| SDD | Cu-Cu | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | 2.15570 (305.0902) | 2.23038 (270.0441) | 2.24503 (259.2407) | 2.23572 (264.5987) | 2.23846 (263.0777) |
| | Ag-Ag | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | 2.49247 (215.2691) | 2.57440 (185.7900) | 2.59544 (178.5897) | 2.57419 (186.2205) | 2.57376 (186.5057) |
| | Au-Au | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | 2.49562 (190.0517) | 2.55939 (166.4087) | 2.57913 (163.1086) | 2.55412 (169.5300) | 2.55098 (170.8371) |
| | Ni-Ni | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.04478 (360.7417) | 2.11846 (319.4420) | 2.08511 (344.3969) | 2.07740 (348.8350) | 2.07106 (354.6122) |
| | Pd-Pd | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.32663 (282.6849) | 2.38271 (253.7243) | 2.36960 (262.8491) | 2.34529 (268.4076) | 2.34594 (274.2169) |
| | Pt-Pt | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.33931 (244.7972) | 2.38170 (224.4764) | 2.38224 (228.1198) | 2.36208 (236.4573) | 2.35606 (240.0951) |
| | Co-Co | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | 2.08189 (348.5998) | 2.16607 (305.1175) | 2.15602 (322.2953) | 2.15062 (325.5884) | 2.14736 (330.4604) |
| | Rh-Rh | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | 2.21052 (353.9985) | 2.25012 (323.6789) | 2.23384 (340.6757) | 2.21910 (350.2174) | 2.21136 (356.6168) |
| | Fe-Fe | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | | 2.05105 (379.0064) | 2.12160 (347.5161) | 2.08523 (372.9000) | 2.08144 (374.2349) | 2.07423 (379.5068) |
| | | 9* | 9* | 9* | 9* | 9* |
| | | 2.27795 (278.2683) | 2.24073 (303.9686) | 2.23332 (309.4799) | 2.22448 (317.1681) | |
| | Ru-Ru | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | 2.11278 (416.5046) | 2.14225 (389.9799) | 2.12853 (411.0950) | 2.11536 (421.7263) | 2.10844 (429.8042) |
| | | 7* | 7* | 7* | 7* | 7* |
| | | 2.26897 (335.0519) | 2.26458 (344.4550) | 2.24877 (354.1178) | 2.24332 (359.1726) | |

Se presenta a continuación la tabla de propiedades energéticas para los dímeros homoatómicos con la base SDD.

Tabla 4. Energía total de los dímeros homoatómicos con la base SDD. Para cada dímero se muestra la energía total en Hartrees.

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| SDD | Cu-Cu | -394.76005169 | -394.68188254 | -394.71208329 | -394.77449412 | -394.71074199 |
| | Ag-Ag | -294.18268485 | -293.96034261 | -294.04362613 | -294.10862938 | -294.05727315 |
| | Au-Au | -271.83588756 | -271.56075787 | -271.57936664 | -271.66362309 | -271.59644209 |
| | Ni-Ni | -341.92496635 | -341.84349199 | -341.83610207 | -341.88760225 | -341.81832068 |
| | Pd-Pd | -255.96565647 | -255.73697414 | -255.77517167 | -255.83803077 | -255.77832793 |
| | Pt-Pt | -238.98315246 | -238.71548339 | -238.70067051 | -238.78270322 | -238.71073405 |
| | Co-Co | -291.66491386 | -291.55800880 | -291.55224315 | -291.59992151 | -291.53567501 |
| | Rh-Rh | -221.29456007 | -221.05927602 | -221.06286997 | -221.12305216 | -221.06148067 |
| | Fe-Fe | -247.84784076 | -247.73013520 | -247.70425131 | -247.74728308 | -247.68285255 |
| | Ru-Ru | -189.94775635 | -189.70800485 | -189.68277407 | -189.74197210 | -189.67748330 |
| | | -189.71607240 | -189.71107337 | -189.77264268 | -189.71482518 | |

En esta tabla también se aprecia que el estado nonete de Fe₂ es el de más baja energía. Incluso el potencial PBE muestra este comportamiento. Asimismo, esta base revela que el dímero Ru₂ se comporta de manera similar al de hierro, pero en este caso la multiplicidad septete compite en energía con la quintete, excepto para el potencial LSDA.

De las tablas 3 y 4, vemos claramente que es más marcada la existencia de dos multiplicidades posibles con la base SDD. Para tener una manera de comparar nuestros resultados con resultados experimentales, se calculó la Energía de Cohesión interatómica. Se define a la Energía de Cohesión como:

“La diferencia entre la energía por átomo de un sistema de átomos libres en reposo, lejos el uno del otro, y la energía del sólido” [42]

Así, la fórmula para calcularla viene dada como:

$$E_b = - \frac{[E_{\text{dímero}} - 2 E_{\text{átomo}}]}{2} \quad (4.1)$$

Esta propiedad resulta importante pues es la propiedad que nos permite discutir, junto con las propiedades estructurales, cuál de las combinaciones de bases y funcionales podría

describir de mejor manera el sistema diatómico. Los resultados con ambas bases se muestran en las tablas siguientes. Los resultados están en Hartrees.

Tabla 5. Energía de cohesión (En Hartrees) de los dímeros homoatómicos usando la base LANL2DZ.

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 | |
|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| LANL2DZ | Cu-Cu | 0.053675416 | 0.042548116 | 0.037032401 | 0.035367636 | 0.034752740 | |
| | Ag-Ag | 0.043113143 | 0.032348878 | 0.028529785 | 0.027370605 | 0.027131322 | |
| | Au-Au | 0.128548176 | 0.116800821 | 0.107449850 | 0.113971951 | 0.113997402 | |
| | Ni-Ni | 0.070567958 | 0.050252446 | 0.023331157 | 0.022112708 | 0.015679632 | |
| | Pd-Pd | 0.191148493 | 0.049270689 | 0.145794979 | 0.030553802 | 0.026830229 | |
| | Pt-Pt | 0.099336841 | 0.085303970 | 0.069161685 | 0.071059324 | 0.152729875 | |
| | Co-Co | 0.10756531 | 0.075548166 | 0.030380735 | 0.013764611 | 0.008257461 | |
| | Rh-Rh | 0.170756935 | 0.066027476 | 0.107372833 | 0.036703796 | 0.030165383 | |
| | Fe-Fe | | 0.080083501 | 0.025256174 | -0.023209550 | -0.023260978 | -0.027974401 |
| | | | 0.064596603 | 0.037859967 | -0.000784210 | 0.002017583 | 0.000876148 |
| Ru-Ru | | 0.086609817 | 0.059917659 | 0.035325302 | 0.032644671 | 0.027073797 | |

Tabla 6. Energía de cohesión (En Hartrees) de los dímeros homoatómicos usando la base SDD.

| Base | Dímero | LSDA | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 | |
|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SDD | Cu-Cu | 0.130240712 | 0.039881498 | 0.034630980 | 0.033362203 | 0.032746061 | |
| | Ag-Ag | 0.042613184 | 0.032191242 | 0.028009140 | 0.027187684 | 0.026968471 | |
| | Au-Au | 0.051738507 | 0.039843133 | 0.034184342 | 0.034698190 | 0.034480922 | |
| | Ni-Ni | 0.066451740 | 0.045635273 | 0.021770522 | 0.020112008 | 0.014037100 | |
| | Pd-Pd | 0.027707609 | 0.017218804 | 0.001103368 | 0.000953299 | -0.002527299 | |
| | Pt-Pt | 0.105847126 | 0.085603411 | 0.046799992 | 0.047491929 | 0.044866598 | |
| | Co-Co | 0.040050605 | 0.007020576 | -0.019595318 | -0.021806588 | -0.027549247 | |
| | Rh-Rh | 0.086373111 | 0.064778690 | 0.038952890 | 0.038178686 | 0.031867519 | |
| | Fe-Fe | | 0.058555930 | 0.025010298 | -0.011663960 | -0.015798319 | -0.024180090 |
| | | | [N/A] | 0.040231548 | 0.013581202 | 0.012164916 | 0.007316148 |
| Ru-Ru | | 0.131591228 | 0.059038858 | 0.025194816 | 0.021304802 | 0.012832262 | |
| | | [N/A] | 0.063072631 | 0.039344467 | 0.036640093 | 0.031503221 | |

3.2 Dímeros Binarios

Se presenta ahora la tabla de valores de distancia interatómica y frecuencia de vibración para dímeros binarios usando la base LANL2DZ.

Tabla 7. Propiedades estructurales y vibracionales de los dímeros binarios calculadas mediante la base LANL2DZ. Para cada dímero se muestra la multiplicidad del estado base, la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}).

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| LANL2DZ | Pt-Ag | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.57106 (176.0300) | 2.61111 (168.4288) | 2.58636 (174.9112) | 2.58832 (175.1041) |
| | Pt-Au | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.50359 (180.6425) | 2.54467 (165.4605) | 2.51741 (174.7072) | 2.51965 (174.3240) |
| | Pt-Cu | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.34168 (249.8044) | 2.38975 (223.8248) | 2.37397 (229.6646) | 2.38356 (226.7984) |
| | Pt-Ni | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.24148 (309.7549) | 2.22921 (323.7669) | 2.21665 (331.3325) | 2.21240 (335.4621) |
| | Pt-Pd | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.40621 (234.9963) | 2.41393 (230.0189) | 2.39387 (238.9286) | 2.38964 (240.3904) |
| Pd-Ag | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | 2.58936 (183.8617) | 2.61162 (177.7812) | 2.59357 (182.0647) | 2.59357 (182.0933) | |
| Pd-Au | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | 2.51826 (195.7179) | 2.54892 (185.1748) | 2.52427 (193.4428) | 2.53001 (190.4349) | |
| Pd-Cu | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | 2.34867 (237.6466) | 2.39013 (221.0603) | 2.38189 (224.2424) | 2.38685 (223.8983) | |
| Pd-Ni | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | 2.27272 (281.5687) | 2.32459 (232.3879) | 2.32519 (232.2996) | 2.28818 (273.1719) | |

Para obtener los resultados de esta tabla fue necesario usar un criterio de convergencia cuadrática en los parámetros de optimización del algoritmo de Berny.

De manera análoga que con los dímeros homoatómicos, se presenta la tabla de propiedades energéticas para dímeros binarios en la base LANL2DZ.

Tabla 8. Propiedades energéticas de los dímeros binarios mediante la base LANL2DZ. Energía total en Hartrees.

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|---------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| LANL2DZ | Pt-Ag | -264.849488087 | -264.900267467 | -264.982543428 | -264.934630619 |
| | Pt-Au | -254.562325564 | -254.585630300 | -254.671616242 | -254.618972856 |
| | Pt-Cu | -315.252173702 | -315.273915410 | -315.351372049 | -315.294519339 |
| | Pt-Ni | -288.414273830 | -288.413290293 | -288.487104921 | -288.426664505 |
| | Pt-Pd | -245.826616690 | -245.846186471 | -245.928099832 | -245.875388608 |
| | Pd-Ag | -272.443817249 | -272.507892560 | -272.590066195 | -272.544991389 |
| | Pd-Au | -262.150924314 | -262.189322641 | -262.274141731 | -262.224806510 |
| | Pd-Cu | -322.839525830 | -322.878228256 | -322.955196369 | -322.901704627 |
| | Pd-Ni | -295.985700546 | -296.011340317 | -296.082942947 | -296.028565583 |

En las tablas 7 y 8 se usaron 4 funcionales de intercambio-correlación considerados en el trabajo (PBE, B3LYP, B3PW91, mPW91) ya que la literatura muestra que, para nanoaleaciones, el funcional LSDA arroja malos resultados tanto en energías como en características estructurales. En la tabla 7 vemos que para los dímeros binarios y usando la base LANL2DZ no se presenta el problema de multiplicidades indeterminadas (dos posibles).

Una vez más, se presentan ahora los resultados para los dímeros binarios pero usando la base SDD. Se presenta primeramente la tabla de propiedades estructurales de los dímeros binarios en la base SDD.

Tabla 9. Propiedades estructurales de los dímeros binarios obtenidas usando la base SDD. Para cada dímero se muestra la multiplicidad del estado base, la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}).

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| SDD | Pt-Ag | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.55134 (178.6658) | 2.59357 (170.0023) | 2.56967 (176.2680) | 2.57150 (176.7134) |
| | Pt-Au | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.51086 (177.3034) | 2.55096 (163.1824) | 2.52497 (171.1115) | 2.52737 (170.5840) |
| | Pt-Cu | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.31377 (252.6272) | 2.35649 (224.2272) | 2.33863 (230.8856) | 2.34917 (226.8460) |
| | Pt-Ni | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.23317 (301.0722) | 2.24627 (274.0507) | 2.23281 (280.0316) | 2.23734 (289.7203) |
| | Pt-Pd | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | 2.39769 (236.6739) | 2.40011 (235.3852) | 2.38083 (243.3224) | 2.37663 (244.7258) |
| | Pd-Ag | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | | 2.57543 (185.2519) | 2.59505 (179.7006) | 2.57673 (185.0149) | 2.57556 (185.4616) |
| Pd-Au | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | 2.51380 (193.6482) | 2.54708 (182.6886) | 2.52414 (189.1385) | 2.52962 (186.9086) | |
| Pd-Cu | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | 2.32393 (242.9472) | 2.36527 (220.7460) | 2.35335 (225.9786) | 2.35922 (225.1811) | |
| Pd-Ni | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| | 2.27907 (277.5437) | 2.30317 (266.3075) | 2.28883 (271.7101) | 2.28781 (271.9783) | |

De la misma forma, se presenta la tabla de propiedades energéticas de dímeros binarios usando la base SDD.

Tabla 10. Propiedades energéticas de los dímeros binarios con la base SDD. Energía total en Hartrees.

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| SDD | Pt-Ag | -266.314526209 | -266.358302101 | -266.430950374 | -266.371591072 |
| | Pt-Au | -255.117820037 | -255.126269918 | -255.208514574 | -255.140724149 |
| | Pt-Cu | -316.686927328 | -316.698101190 | -316.769892471 | -316.703600243 |
| | Pt-Ni | -290.292450697 | -290.290280613 | -290.357056312 | -290.291259034 |
| | Pt-Pd | -247.234188586 | -247.247606720 | -247.319623600 | -247.255025645 |
| | Pd-Ag | -274.852811831 | -274.920961130 | -274.985362895 | -274.932420291 |
| | Pd-Au | -263.647484558 | -263.682815867 | -263.755701566 | -263.695354508 |
| | Pd-Cu | -325.219303476 | -325.258841059 | -325.321904443 | -325.262629469 |
| | Pd-Ni | -298.808483765 | -298.848056068 | -298.904208525 | -298.847461816 |

Vemos que para los dímeros binarios y al igual que con la base LANL2DZ, con la base SDD no se presenta el problema de multiplicidades indeterminadas.

Como se hizo para dímeros homoatómicos, para los dímeros binarios también calculamos la energía de enlace o de cohesión. Es importante notar que la forma de calcular esta energía, E_b , es ligeramente distinta al haber más de una especie atómica. Siendo la ec. 4.1 para dímeros homoatómicos, para los dímeros binarios el fundamento de la fórmula es el mismo, la única diferencia radica en el término de dos veces la energía del átomo, el cual para sistemas binarios se modifica como la suma de la energía del átomo de especie A más la energía del átomo de especie B. De manera que la energía de cohesión para dímeros binarios queda como:

$$E_b = - \frac{[E_{dimer} - (E_{átomo A} + E_{átomo B})]}{2} \quad (4.2)$$

Cabe agregar que la energía de enlace nos proporciona una medida de la estabilidad de los cúmulos atómicos, siendo mayor a medida que este valor es más grande. En términos físicos, representa la energía que habría que aplicar a un sistema para separarlo en sus componentes atómicos.

Así, las energías de cohesión (o de atomización) para dímeros binarios en la base LANL2DZ son las siguientes:

Tabla 11. Energía de cohesión (en Hartrees) de los dímeros binarios usando la base LANL2DZ.

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|---------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| LANL2DZ | Pt-Ag | 0.038047693 | 0.031568628 | 0.031571692 | 0.031331047 |
| | Pt-Au | 0.042357503 | 0.033700602 | 0.034433642 | 0.034167259 |
| | Pt-Cu | 0.049351358 | 0.039331964 | 0.039301704 | 0.038584545 |
| | Pt-Ni | 0.064606881 | 0.045775790 | 0.044503311 | 0.040971802 |
| | Pt-Pd | 0.046919294 | 0.030489554 | 0.030443661 | 0.028456777 |
| | Pd-Ag | 0.027641311 | 0.021221319 | 0.020233198 | 0.019899785 |
| | Pd-Au | 0.029085915 | 0.021386917 | 0.020596508 | 0.020472439 |
| | Pd-Cu | 0.035456459 | 0.027328531 | 0.026113986 | 0.025565542 |
| | Pd-Ni | 0.042749276 | 0.030640947 | 0.027322446 | 0.025310693 |

Mientras que la energía de cohesión para dímeros binarios con la base SDD es la que se adjunta a continuación:

Tabla 12. Energía de cohesión (en Hartrees) de dímeros binarios usando la base SDD.

| Base | Dímero | PBE | B3LYP | B3PW91 | mPW91 |
|------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| SDD | Pt-Ag | 0.047203932 | 0.030481459 | 0.029981843 | 0.029711272 |
| | Pt-Au | 0.052572977 | 0.033617840 | 0.033770768 | 0.033241800 |
| | Pt-Cu | 0.056864637 | 0.036577631 | 0.036073968 | 0.035237443 |
| | Pt-Ni | 0.072100845 | 0.045232420 | 0.044753757 | 0.042817684 |
| | Pt-Pd | 0.055391020 | 0.028794496 | 0.028850917 | 0.026416978 |
| | Pd-Ag | 0.026781752 | 0.020337370 | 0.020086901 | 0.019530463 |
| | Pd-Au | 0.027840246 | 0.020417211 | 0.020263062 | 0.019961560 |
| | Pd-Cu | 0.033487720 | 0.025473963 | 0.024978751 | 0.024156637 |
| | Pd-Ni | 0.040552389 | 0.032646544 | 0.031228661 | 0.030323657 |

Presentamos las energías de cohesión en unidades atómicas, como mencioné antes, aunque para hacer la comparación con los resultados experimentales fue necesario convertir estos valores a electronvolts (eV).

3.3 Resultados Experimentales y Teóricos Encontrados en la Literatura

En este apartado presentamos resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura. Únicamente se encontraron suficientes resultados para dímeros homoatómicos como para hacer una comparación con los resultados obtenidos en este trabajo, y aun así la información recabada no alcanza a cubrir todos los dímeros estudiados aquí. Siguiendo con

el formato que hemos venido trabajando se presentan tabularmente las propiedades estructurales (distancia interatómica y frecuencia de vibración) de los dímeros homoatómicos y las propiedades energéticas de los mismos (Energía de Cohesión).

Tabla 13. Propiedades estructurales de dímeros homoatómicos, resultados experimentales. Para cada dímero se muestra la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}), donde el Software usado para los cálculos teóricos es el Gaussian 03W.

| Dímero | Especificaciones* | Teoría | Experimento |
|-------------------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Ag₂ ⁽⁴³⁾ | ---- | 2.587 (183.5) | 2.53 (192.4) |
| Au₂ ⁽⁴⁴⁾ | ---- | 2.535 (171.3) | 2.473 (190.9) |
| Co₂ ⁽⁴⁵⁾ | G96PW91/LANL2DZ | 2.128 (352) | N/A (297) |
| Cu₂ ^(46, 47) | ---- | 2.25 (256) | 2.2193 (266.46) |
| Fe₂ ^(48, 49) | BLYP/CEP-121g | 2.020 (402) | 2.02 (299) |
| Ni₂ ^(50, 51) | BLYP/CEP-121g | 2.151 (303) | 2.15 (259) |
| Pd₂ ⁽⁵²⁾ | G96PW91/LANL2DZ | 2.498 (209) | N/A (210) |
| Pt₂ ^(53, 54) | G96PW91/LANL2DZ | 2.362 (237) | 2.333 (223) |
| Rh₂ ⁽⁵⁵⁾ | BYLP/LANL2DZ | 2.280 (309) | 2.28 (284) |
| Ru₂ ⁽⁵⁶⁾ | mPW91PW91/CEP-121g | 2.281 (300) | N/A (347) |

En la tabla 13 se presentan los resultados de las propiedades estructurales encontrados en la literatura, en la columna de Teoría (resultados teóricos) se presentan los mejores resultados obtenidos del estudio sistemático realizado por Du, Sun y Wang [68], mientras que en la columna de Experimento se presentan los resultados experimentales encontrados en la literatura. La columna de Especificaciones corresponde a los resultados de Du, Sun y Wang (2008). En esta, el primer término antes de la diagonal indica el funcional de intercambio-correlación usado, mientras que el término después de la diagonal indica la base utilizada. De los resultados, el primer renglón es la distancia interatómica (en Å), mientras que en el segundo renglón y entre paréntesis está la frecuencia de oscilación (en cm^{-1}).

Ahora, con respecto a las propiedades energéticas, encontramos en la literatura las energías de cohesión expresadas en electronvolts (eV). Se presentan a continuación los valores reportados para dicha propiedad energética.

Tabla 14. Energía de cohesión (en eV) de dímeros homoatómicos. Resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura. Donde el Software usado para los cálculos teóricos es el Gaussian 03W.

| Dímero | Especificaciones* | Resultados Teóricos | Resultados Experimentales |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| Ag ₂ | ---- | N/A | N/A |
| Au ₂ | ---- | N/A | N/A |
| Co ₂ ⁽⁵⁷⁾ | G96PW91/LANL2DZ | 1.64 | 1.69 ± 0.26 |
| Cu ₂ | ---- | N/A | N/A |
| Fe ₂ ⁽⁵⁸⁾ | BLYP/CEP-121g | 1.57 | 1.15 ± 0.09 |
| Ni ₂ ⁽⁵⁹⁾ | BLYP/CEP-121g | 2.11 | 2.042 ± 0.002 |
| Pd ₂ ⁽⁶⁰⁾ | G96PW91/LANL2DZ | 1.12 | 1.03 |
| Pt ₂ ⁽⁶¹⁾ | G96PW91/LANL2DZ | 3.10 | 3.28 |
| Rh ₂ ⁽⁶²⁾ | BYLP/LANL2DZ | 2.88 | 2.40 |
| Ru ₂ ⁽⁶³⁾ | mPW91PW91/CEP-121g | 3.43 | 3.40 |

Vemos en la tabla 14 los resultados de las propiedades energéticas encontrados en la literatura, específicamente la Energía de Cohesión. En la columna de *Resultados Teóricos* se presentan los mejores resultados obtenidos del estudio sistemático realizado por Du, Sun, Wang (2008), mientras que en la columna de *Resultados Experimentales* se presentan los resultados experimentales encontrados en la literatura. La columna de Especificaciones describe los resultados de Du, Sun y Wang. El primer término antes de la diagonal indica el funcional de intercambio-correlación usado, mientras que el término después de la diagonal indica la base utilizada.

Los resultados experimentales son obtenidos a partir de diferentes metodologías, como lo reportan Du, Sun y Wang (2008). Por ejemplo, las frecuencias de oscilación se determinan mediante el uso de estudios de espectroscopia Raman de matrices aisladas, por otra parte, las distancias interatómicas se pueden determinar mediante el uso de estudios EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure por su nombre en inglés), que es a final de cuentas una técnica de espectroscopia de absorción de rayos X, y por último, las energías de cohesión se determinan, usualmente, mediante el uso de disociación inducida

por colisiones con elementos inertes, o bien, por ionización bifotónica resonante. Todas técnicas experimentales de alta precisión y de elevada complejidad.

Ahora, en la Tabla 15 presentada a continuación, hacemos una comparación directa entre los mejores resultados obtenidos en este trabajo (R. Teóricos) y los resultados experimentales presentados; comparando primeramente los mejores resultados para las propiedades estructurales, y, seguido, en la Tabla 16, los mejores resultados obtenidos en este trabajo para las propiedades energéticas.

Tabla 15. Mejores resultados para los dímeros homoatómicos de las propiedades estructurales vs. Resultados experimentales. La columna de Especificaciones muestra la multiplicidad del estado base entre paréntesis. Para cada dímero se muestra la distancia internuclear (en Å) y, entre paréntesis, la frecuencia vibracional (en cm^{-1}).

| Dímero | Especificaciones* | R. Teóricos | R. Experimentales | Error porcentual |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|
| Ag₂ | PBE/SDD (M = 1) | 2.5744 (185.79) | 2.53 (192.4) | 1.754940711 3.435550936 |
| Au₂ | LSDA/SDD (M = 1) | 2.49562 (190.052) | 2.473 (190.9) | 0.914678528 0.444368779 |
| Co₂ | PBE/SDD (M = 5) | 2.16607 (305.1175) | N/A (297) | ---- 2.733164983 |
| Cu₂ | B3PW91/SDD (M = 1) | 2.23572 (264.5987) | 2.2193 (266.46) | 0.739872933 0.69852886 |
| Fe₂ | B3LYP/SDD (M = 9) | 2.24073 (303.9686) | 2.02 (299) | 10.92722772 1.66173913 |
| Ni₂ | PBE/SDD (M = 3) | 2.11846 (319.442) | 2.15 (259) | 1.466976744 23.33667954 |
| Pd₂ | PBE/SDD (M = 3) | 2.38271 (253.7243) | N/A (210) | ---- 20.82109524 |
| Pt₂ | PBE/SDD (M = 3) | 2.3817 (224.4764) | 2.333 (223) | 2.087441063 0.66206278 |
| Rh₂ | mPW91/LANL2DZ (M = 5) | 2.297 (305) | 2.28 (284) | 0.74561404 7.3943662 |
| Ru₂ | B3PW91/LANL2DZ (M = 7) | 2.268 (347) | N/A (347) | ---- 0 |

Vemos en la tabla 15 que hay algunos dímeros que no tienen resultados experimentales de la distancia interatómica (N/A), esto es debido a que no se encontraron en la literatura dichos resultados por lo que no se pudo llevar a cabo la comparación. Ahora, de manera consistente, se presentan en el primer renglón las distancias interatómicas (en Å), y en el

segundo renglón y entre paréntesis elípticos se presenta la frecuencia de vibración. Es muy marcada la predominancia de la base SDD, como esperábamos. Sobre los funcionales de intercambio-correlación observamos que casi la mitad de los dímeros son bien descritos por el funcional PBE (Ag_2 , Co_2 , Ni_2 , Pt_2 , Pd_2), otro por el funcional LSDA (Au_2), dos más por el funcional B3PW91 (Cu_2 y Ru_2), y los dos restantes uno cada uno por mPW91 (Rh_2) y B3LYP (Fe_2).

En cuanto a los resultados obtenidos en este trabajo para las energías de cohesión de los dímeros metálicos homoatómicos, la tabla queda de la siguiente manera.

Tabla 16. Resultados teóricos obtenidos en este trabajo para las energías de cohesión de los dímeros homoatómicos contra resultados experimentales. Donde el software usado es el Gaussian 09. Los valores se presentan en eV.

| Dímero | Especificaciones* | R. Teóricos | R. Experimentales | Error porcentual |
|---------------|----------------------|-------------|-------------------|------------------|
| Ag_2 | ---- | ---- | N/A | ---- |
| Au_2 | ---- | ---- | N/A | ---- |
| Co_2 | PBE/LANL2DZ (M=5) | 2.05578647 | 1.69 ± 0.26 | 21.6441701 |
| Cu_2 | ---- | ---- | N/A | ---- |
| Fe_2 | PBE/SDD (M=9) | 1.094764792 | 1.15 ± 0.09 | 4.8030616 |
| Ni_2 | LSDA/SDD (M=3) | 1.808258168 | 2.042 ± 0.002 | 12.6445329 |
| Pd_2 | B3PW91/LANL2DZ (M=3) | 0.83141784 | 1.03 | 19.2798215 |
| Pt_2 | LSDA/SDD (M=3) | 2.880269654 | 3.28 | 12.1869008 |
| Rh_2 | LSDA/SDD (M=5) | 2.350350547 | 2.40 | 2.0687272 |
| Ru_2 | LSDA/LANL2DZ (M=7) | 2.356832318 | 3.40 | 30.6814024 |

Es importante hacer notar que las especificaciones de una tabla no son necesariamente las mismas que para la otra tabla, es decir, las combinaciones de funcionales y bases que arrojan buenos resultados para propiedades estructurales no necesariamente harán lo mismo para las energías de cohesión. Como ya mencioné, los resultados se presentan en eV, mientras que el error porcentual es absoluto.

Es importante destacar que muchos de los resultados más precisos con respecto a las energías de cohesión de los resultados experimentales, los hayamos obtenidos con el funcional LSDA. Vemos también que la base SDD es predominante sobre la base LANL2DZ, como esperábamos.

Al hacer un análisis con detenimiento notamos algo muy interesante de estas dos tablas (15 y 16), que aunque las combinaciones de bases y funcionales no concuerden necesariamente para ambas tablas, en todos los dímeros las multiplicidades si lo hacen. Revisando los procedimientos y resultados encontré que para el dímero de Rutenio en multiplicidad $M = 7$ y $M = 5$, para la base LANL2DZ con el funcional LSDA, la energía de cohesión es prácticamente la misma, y difiere hasta la quinta cifra significativa después del punto decimal. Ante esto, me he apegado a presentar el resultado con la multiplicidad que aparece en la literatura, sin embargo el resultado merece un comentario.

Sobre los dímeros binarios encontré que en la literatura no hay suficientes resultados, ni teóricos, ni experimentales, para comparar con los cálculos presentados en esta tesis. Se presentan a continuación los resultados encontrados.

Tabla 17. Resultados teóricos encontrados en la literatura para dímeros binarios de metales de transición. Los valores se refieren a multiplicidad (M), distancia interatómica (en Å) y energía de atomización o de cohesión (AE en eV).

| Dímero | (M) r_0 (Å) AE (eV) | Especificaciones | Dímero | (M) r_0 (Å) AE (eV) | Especificaciones |
|----------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| Pt-Au (64) | 2 2.511 [2.30] | BPW91/LANL2DZ/Gaussian 98 | Pt-Au (66) | 2 2.488 [N/A] | PBEPBE/LANL2DZ/[N/A] |
| Pd-Au (65) | 2 2.56 [N/A] | B3LYP/LANL2DZ/Gaussian 03 | Pd-Au (67) | N/A 2.50 [N/A] | PW91/Triple Z/ Amsterdam Density Functional (ADF) |
| Pt-Au (65) | 2 2.54 [N/A] | | Pt-Au (67) | N/A 2.47 [N/A] | |

Tenemos así únicamente para comparar resultados disponibles de 2 dímeros, el de platino-oro (Pt-Au) y el de paladio-oro (Pd-Au), no resulta extraño que sean estos dímeros específicamente los únicos que encontramos en la literatura, esto por las propiedades catalíticas de los tres metales involucrados, lo cual los hace de gran interés.

Sin embargo, los cálculos realizados para el resto de los dímeros de este estudio resultan relevantes dado que esas combinaciones de elementos han sido ampliamente utilizadas en nanoaleaciones de tamaños mayores. Al no existir resultados teóricos para ellos, podría explorarse la posibilidad de reportarlos en alguna revista científica de circulación internacional.

Así, en la tabla siguiente se hace una comparación de los resultados teóricos encontrados en la literatura con los obtenidos en este trabajo. Es conveniente mencionar aquí que una futura extensión de mi trabajo deberá considerar el estudio de las propiedades electrónicas que determinan distancias interatómicas y propiedades energéticas de los dímeros binarios, es decir, se deberá estudiar los orbitales frontera (HOMO y LUMO); hacer un análisis de carga (de Mulliken, por ejemplo) para determinar la existencia de transferencia de carga; el orden de enlace, entre otras características importantes.

Tabla 18. Comparación de resultados. Dímeros binarios reportados en la literatura contra los resultados de esta tesis. En la primera sección “PARTE 1” se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, mientras que en la segunda sección “PARTE 2” se presentan los resultados presentados en la tabla 17, encontrados en la literatura. Los valores se refieren a distancia interatómica (en Å) y energía de atomización o de cohesión (AE en eV). Los porcentajes de dispersión se refieren a la desviación de los valores máximo y mínimo con respecto a la media aritmética de los resultados obtenidos con cada uno de los funcionales, en este trabajo de tesis.

| P A R T E 1 | | | | | | | | |
|-------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Base | Dímero | B3LYP | B3PW91 | PBE | mPW91 | Valor medio | Porcentaje de Dispersión Cota Inferior | Porcentaje de Dispersión Cota Superior |
| LANL2DZ | Pt-Au | | | | | | | |
| | | 2.54467 | 2.51741 | 2.50359 | 2.51965 | 2.52133 | 0.70359691 | 0.92570191 |
| | | 0.917047301 | 0.936994493 | 1.152615429 | 0.929745785 | 0.98410075 | 6.81367726 | 17.1237985 |
| LANL2DZ | Pd-Au | | | | | | | |
| | | 2.54892 | 2.52427 | 2.51826 | 2.53001 | 2.530365 | 0.47443748 | 0.73329342 |
| | | 0.581972231 | 0.560463937 | 0.791474285 | 0.557087821 | 0.62274957 | 10.5438449 | 27.0935097 |
| SDD | Pt-Au | | | | | | | |
| | | 2.55096 | 2.52497 | 2.51086 | 2.52737 | 2.52854 | 0.69921773 | 0.88667769 |
| | | 0.914795215 | 0.918956631 | 1.430594821 | 0.904562565 | 1.04222731 | 12.2269004 | 37.2632253 |
| SDD | Pd-Au | | | | | | | |
| | | 2.54708 | 2.52414 | 2.5138 | 2.52962 | 2.52866 | 0.58766303 | 0.72844906 |
| | | 0.555584979 | 0.551390338 | 0.757577638 | 0.543185986 | 0.60193474 | 9.75998727 | 25.857105 |

| P A R T E 2 | | | | | | | | |
|-------------|--------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------|------------|------------|
| Base | Dímero | B3LYP | BPW91 | PBE | PW91/Triple Z** | | | |
| | | | | | | | | |
| LANL2DZ | Pt-Au | 2.54 ⁽⁶⁵⁾ | 2.511 ⁽⁶⁴⁾ | 2.488 ⁽⁶⁶⁾ | 2.47 ⁽⁶⁷⁾ | 2.48725 | 0.69353704 | 2.12081616 |
| | | N/A | 2.3 ⁽⁶⁴⁾ | N/A | N/A | 2.3 | 0 | 0 |
| | Pd-Au | 2.56 ⁽⁶⁵⁾ | N/A | N/A | 2.5 ⁽⁶⁷⁾ | 2.555 | 2.15264188 | 0.19569472 |
| | | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A | N/A |

** Estos resultados son obtenidos con una base triple Z.

Vemos de la tabla 18 que las distancias interatómicas son muy similares, aunque la energía de cohesión en la literatura (2.3 eV) es poco más de 1.5 veces más grande que la de mayor magnitud calculada en este trabajo (1.43 eV).

Presentamos a continuación, una representación gráfica de la comparación de distancia interatómica para el dímero de platino-oro (Pt-Au), de manera similar presentamos también una representación gráfica de la comparación de distancia interatómica para el dímero paladio-oro (Pd-Au).

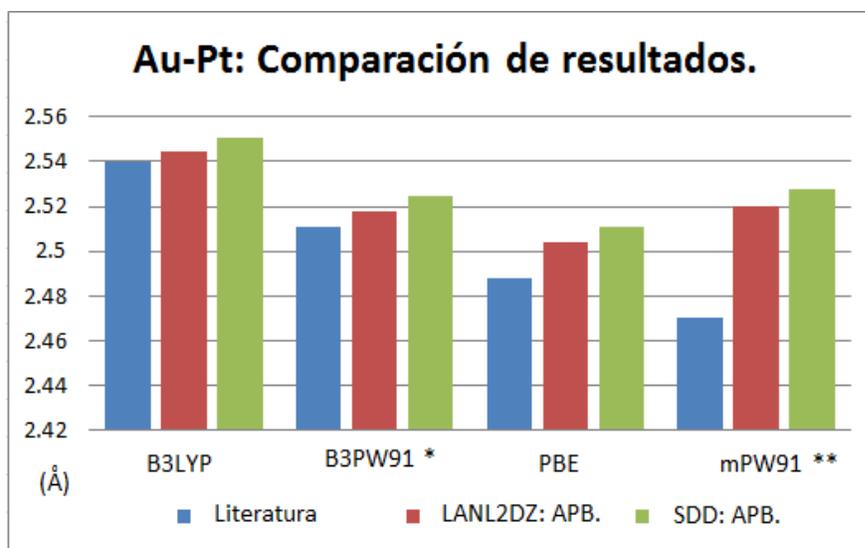


Figura 6. Comparación de distancias interatómicas (en Å) de Pt-Au: Literatura Vs Trabajo de Tesis. *En el caso de la literatura, el funcional es realmente BPW91. **Para el caso de la literatura el funcional es realmente PW91 con una base triple Z.

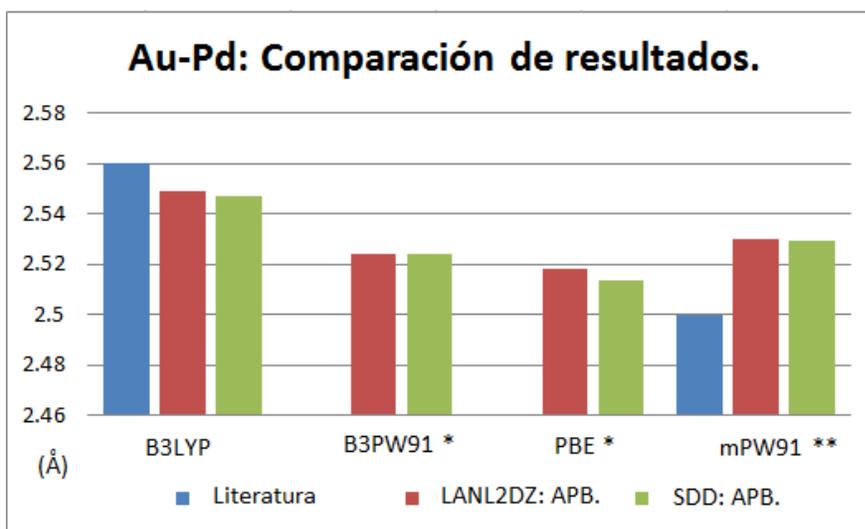


Figura 7. Comparación de distancias interatómicas (en Å) de Pd-Au: Literatura Vs Trabajo de Tesis. *No hay resultados en la literatura revisada. **Para el caso de la literatura el funcional es realmente PW91 con una base triple Z.

Dada la asombrosa precisión que tuvieron los cálculos realizados para los dímeros homoatómicos, podemos comentar lo siguiente sobre los resultados de los dímeros binarios.

- ❖ Primeramente, las multiplicidades quedan completamente determinadas a partir de los cálculos realizados, esto considerando que no tuvimos problemas de multiplicidades indeterminadas para los cúmulos binarios.
- ❖ Segundo, ya que los cálculos de las propiedades estructurales para los dímeros homoatómicos presentan un error porcentual que va desde 0% a ~23%, pero donde la media del error porcentual está en ~5%, esperamos que los resultados sean igual de buenos para las propiedades estructurales de los dímeros binarios, donde, al igual que los dímeros homoatómicos, las aproximaciones más avanzadas muestren mejores resultados y que la base que mejor describa al sistema sea la SDD.
- ❖ Finalmente, esperamos que las energías de cohesión, presentadas en este trabajo para los dímeros binarios, estén en su gran mayoría subestimadas como lo estuvieron para los dímeros homoatómicos. Aunque curiosamente no esperamos que la mejor descripción energética sea hecha con el funcional LSDA como fue en forma general para los dímeros homoatómicos, sino con alguno de los funcionales híbridos (HGGA). La explicación formal de esto se puede ver en las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se determinaron las propiedades estructurales y energéticas de sistemas diatómicos, de átomos de metales nobles y de transición, basados en el formalismo de la Teoría de los Funcionales de la Densidad. Bajo este esquema, se llevaron a cabo cálculos de propiedades del estado base de los dímeros metálicos homoatómicos: Au₂, Ag₂, Cu₂, Co₂, Fe₂, Ni₂, Pt₂, Pd₂, Ru₂, Rh₂, y sobre los dímeros binarios: Pt-Ag, Pt-Au, Pt-Cu, Pt-Ni, Pt-Pd, Pd-Au, Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-Ni, realizando un estudio sistemático donde se usaron funcionales de intercambio-correlación locales (LSDA), semilocales (PBE), e híbridos (B3LYP, B3PW91, mPW91PW91), y las bases SDD y LANL2DZ, triple Z y doble Z respectivamente. Donde los cálculos realizados, es decir la solución numérica de las ecuaciones de Kohn y Sham, se llevaron a cabo utilizando el software Gaussian09.

Para los dímeros homoatómicos obtuvimos resultados, contrastados ampliamente con resultados experimentales, asombrosamente precisos. Se logró determinar las multiplicidades para estos dímeros, donde encontramos con multiplicidad $M = 1$ a los dímeros de plata, cobre y oro (Cu₂, Ag₂, Au₂), con multiplicidad $M = 3$ a los dímeros de níquel, platino y paladio (Ni₂, Pt₂, Pd₂), con multiplicidad $M = 5$ a los dímeros de cobalto y rodio (Co₂, Rh₂) y con $M = 7$ y $M = 9$ a los dímeros de rutenio y hierro (Ru₂, Fe₂), respectivamente. Es importante notar que los pocos resultados que hay sobre los dímeros de hierro no han logrado determinar con exactitud si su multiplicidad es $M = 7$ o $M = 9$, en este trabajo encontramos evidencia que indica que su multiplicidad es $M = 9$.

Con respecto a las propiedades estructurales de los dímeros homoatómicos, encontramos que los cálculos realizados sobre estas presentan un error porcentual que va desde 0% a ~23%, pero donde la media del error porcentual está en ~5%, lo cual es sorprendentemente preciso. Específicamente, para las distancias interatómicas el error porcentual va de ~0.8% a ~11%, con una media de error de ~2.67%, mientras que para las frecuencias de oscilación, el error porcentual va de ~0.5% a ~23% con una media del error de ~6.8%. Con un par de excepciones, para las frecuencias de oscilación en el caso del níquel y el paladio, los resultados estructurales son muy buenos. Estos resultados fueron

obtenidos, en su mayoría, utilizando la combinación de funcional/base PBE/SDD, aunque no podemos asegurar que esta combinación específica sea la solución genérica para el trabajo con metales de transición o metales nobles, pues encontramos múltiples resultados muy precisos con respecto a los experimentales con otros de los funcionales. Lo que sí es claro, y resultó tal como esperábamos, es que la base SDD arroja mejores resultados que la base LANL2DZ.

Por la parte de las energías de cohesión, los resultados son buenos, el error porcentual va desde ~2% a ~30%, sin embargo, el valor medio del error porcentual es de ~15%, lo cual sitúa mis cálculos dentro del margen de error habitual para resultados experimentales, es decir, probablemente los resultados presentados aquí para los dímeros homoatómicos son más precisos de lo que aparentan, con la clara excepción del dímero de rutenio, cuyo error porcentual para la energía de cohesión es del 30.68%. Fue en este punto, de energías de cohesión para dímeros homoatómicos, donde nos encontramos con una pequeña sorpresa, muchos de los mejores resultados obtenidos en el trabajo para estas energías fueron encontrados con la aproximación de densidad de espín local (LSDA). Al pensar detenidamente en este hallazgo se me ocurre una explicación suficientemente sencilla y plausible para este: Ya que se trabajó con dímeros homoatómicos, nos podemos imaginar a los orbitales moleculares del cúmulo como la superposición de los orbitales atómicos de cada átomo, para este caso específico, la superposición de los orbitales atómicos nos darían un conjunto de orbitales moleculares homogéneos, donde la densidad electrónica que describe a este sistema es suave y bien comportada, en el sentido de que no tienes variaciones dramáticas, situación para la cual está diseñada la aproximación LSDA.

Ahora, ya que el proceso de estudio sistemático para los dímeros binarios fue el mismo que para los dímeros homoatómicos, y dados los buenos resultados obtenidos para estos últimos, esperamos que los resultados obtenidos para los cúmulos diatómicos binarios sean igual de precisos para las propiedades estructurales de éstos, donde esperamos además que las aproximaciones más avanzadas (funcionales HGGA y GGA), muestren los mejores resultados y que la base que mejor describa al sistema sea la triple-Z utilizada en esta tesis (SDD). Así, de las propiedades estructurales tenemos entonces bien determinadas las multiplicidades para los dímeros binarios, estas son $M = 2$ para los dímeros platino-plata,

platino-oro, platino-cobre, paladio-plata, paladio-oro y paladio-cobre (Pt-Ag, Pt-Au, Pt-Cu, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Cu) y $M = 3$ para los dímeros platino-níquel, platino-paladio y paladio-níquel (Pt-Ni, Pt-Pd, Pd-Ni).

Como mencioné en el capítulo de resultados, esperamos que las energías de cohesión presentadas en este trabajo para los dímeros binarios estén, en su gran mayoría, subestimadas, como lo estuvieron para los dímeros homoatómicos. Tomando en cuenta la explicación dada para haber obtenido tantos buenos resultados con la aproximación LSDA para los dímeros homoatómicos, esperamos ahora un comportamiento diferente para los orbitales moleculares, ya que las especies de las que está compuesto el cúmulo diatómico son distintas, esperaríamos una densidad electrónica con cambios abruptos a nivel local y global, así esperamos que los mejores resultados para los dímeros binarios sean encontrados con alguno de los funcionales híbridos (B3LYP, o B3PW91, o mPW91PW91) en combinación con la base SDD. Resultaría por demás interesante la realización de estudios experimentales sobre los dímeros binarios presentados en este trabajo.

Finalmente, podemos concluir que no hay una tendencia lo suficientemente clara como para determinar un funcional que sea superior a los demás para el trabajo con cúmulos de metales nobles y de transición. La Teoría de los Funcionales de la Densidad tiene muchos atributos; esta nos alimenta con resultados cuantitativamente precisos, además de ser una teoría elegante, pero es necesario llevar a cabo estudios sistemáticos y completos para llegar a estos resultados. Tal vez no sea necesario subir toda la escalera de Jacob para alcanzar la precisión química, o por lo menos una precisión aceptable, pero está por demás señalar que es necesario seguir explorando y llevar la teoría y las explicaciones hasta la última frontera para comprender, aunque sea de manera limitada, el comportamiento de estos sistemas cuánticos de muchos electrones.

APÉNDICE A

Supongamos un elemento de volumen en el espacio fase,

$$dV_{ph} = dx dy dz dP_x dP_y dP_z$$

O bien,

$$dV_{ph} = dV dP^3$$

Así, el volumen de la celda más pequeña en el espacio fase queda determinada por el principio de incertidumbre, esto es,

$$dV_{ph} = h^3$$

Y la densidad electrónica es $\frac{2}{h^3}$ para un elemento de volumen ΔV . En un átomo en su estado base, el volumen V_F en el espacio de momentos se puede llenar hasta el momento de Fermi P_F , así:

$$V_F = \frac{4\pi}{3} P_F^3$$

De forma que el volumen correspondiente en el espacio fase será:

$$\Delta V_{ph} = \Delta V V_F = \frac{4\pi}{3} P_F^3 \Delta V$$

Ahora, la densidad de electrones en este volumen es:

$$\frac{\Delta N_{ph}}{\Delta V_{ph}} = \frac{2}{h^3}$$

Se sigue que:

$$\Delta N_{ph} = \frac{2}{h^3} \Delta V_{ph}$$

Lo que de forma explícita queda como:

$$\Delta N_{ph} = \frac{2}{h^3} \left(\frac{4\pi}{3} \right) P_F^3 \Delta V$$

Notando que $\Delta N_{ph} = \Delta N$, se tiene que:

$$\Delta N = \frac{2}{h^3} \left(\frac{4\pi}{3} \right) P_F^3 \Delta V$$

Y recordando que la densidad está dada como número de partículas, en este caso electrones, entre volumen, tenemos que la densidad electrónica del sistema es:

$$\frac{\Delta N}{\Delta V} = n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} P_F^3(r)$$

APÉNDICE B

Ecuación Diferencial de Thomas-Fermi

Suponiendo que las interacciones potenciales a las que están sujetos los electrones son dependientes de la distancia radial, podemos escribir la energía como:

$$E = \frac{p^2}{2m} - eV(r)$$

Donde e es la carga eléctrica de un electrón de prueba y $V(r)$ el potencial de interacción, de modo que el nivel de energía máximo ocupado es el que tiene momentos de Fermi:

$$E_0 = \frac{p_F^2}{2m} - eV(r)$$

Donde para estados ligados $E_0 = 0$, de manera que podemos encontrar de forma sencilla la dependencia energética del sistema de la densidad electrónica, y la dependencia de la densidad electrónica de la forma del potencial de interacción. De esta manera tenemos que:

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} [2m_e eV(r)]^{\frac{3}{2}}$$

Ahora, como el potencial $V(r)$ es producto de la interacción de las cargas nucleares (interacción gas-núcleo) y la distribución electrónica (interacción del gas consigo mismo), este deberá cumplir con la ecuación de Poisson, que toma la siguiente forma explícita:

$$\nabla^2 V(r) = -4\pi e n(r) = -\frac{32\pi}{3h^3} e [2m_e eV(r)]^{\frac{3}{2}}$$

O bien,

$$\nabla^2 V(r) = -\mu V^{\frac{3}{2}}(r)$$

Tomando el potencial $V(r)$ dado como un potencial del tipo coulomb modulado por una función de apantallamiento $\phi(r)$ [31], tal que:

$$V(r) = -\frac{ze^2}{r}\phi(r)$$

e introduciendo el cambio de variable,

$$x = \frac{r}{a_{TF}}; a_{TF} = \left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2m_e^2 Z^{\frac{1}{3}}}$$

La ecuación de Poisson para el potencial se transforma a la conocida ecuación de Thomas-Fermi:

$$x^{\frac{1}{2}} \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} - \phi^{\frac{3}{2}}(r) = 0$$

Cuyas condiciones en la frontera son:

$$\phi(0) = 1; \phi(\infty) = 0$$

Referencias

- [1] L. O. Paz-Borbón. (2011). “*Computational Studies of transition Metal Nanoalloys*”. ISBN 978-3-642-18012-5. Springer Theses.
- [2] R. P. Feynman. (1960). “*There’s plenty of room at the bottom*”. Caltech Engineering and Science, Volume 23:5, 22-36.
- [3] R. L. Johnston, J. Wilcoxon. (2012). “*Metal Nanoparticles and Nanoalloys*”. Vol. 3 de la serie *Frontiers of Nanoscience*. Chapter 1. ISBN 978-0-080-96357-0. Elsevier.
- [4] O. V. Salata. (2004). “*Applications of nanoparticles in biology and medicine*”. J. Nanobiotechnol. **2**, 3 (6 pages).
- [5] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner. (2000) “*Nanoparticles arrays on Surfaces for electronic, optical and sensor applications*”. ChemPhysChem. **1**, 18-52.
- [6] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. (2003). “*Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*”. Chapter 1. ISBN: 978-3-527-31672-4. WILEY-VCH.
- [7] R. L. Johnston, J. Wilcoxon. (2012). “*Metal Nanoparticles and Nanoalloys*”. Vol. 3 de la serie *Frontiers of Nanoscience*. Chapter. 2. ISBN 978-0-080-96357-0. Elsevier.
- [8] A. B. Laursen et al. (2011). “*The Sabatier Principle Illustrated by Catalytic H₂O₂ Decomposition on Metal Surfaces*”. J. Chem. Educ. **88**, 1711–1715.
- [9] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. (1995). “*Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*”. Chem. Rev. **95**, 735-758.
- [10] A. Kubacka, M. Fernandez-García, G. Colon. (2012). “*Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications*”. Chem. Rev. **112**, 1555–1614.
- [11] T. Gray. (2009). “*The elements: A visual exploration of every known atom in the universe*”. ISBN: 978-1-57912-814-2. Black Dog & Leventhal Publishers.
- [12] IUPAC. (2012). “*Compendium of chemical terminology: Gold book*”. <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>

- [13] Enciclopedia Britannica en línea. (2013). “Noble metals”. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/416979/noble-metal>
- [14] J. H. Sinfelt. (1979). “*Structure of metal catalysts*”. Rev. Mod. Phys. **51**, 569-589.
- [15] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero. (2009). “*Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis*”. ChemSusChem. **2**, 18–45.
- [16] C. D. Zeinalipour-Yazdi, R. A. van Santen. (2009). “*Kinetic Rates and Linear Free Energy Relationships for Water Dissociation on Transition and Noble Metal Dimers*”. J. Phys. Chem. A. **113**, 6971–6978.
- [17] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta. (2009). “*Hydrogen Dissociation by Gold Clusters*”. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 9515 –9518.
- [18] S. Royer, D. Duprez. (2011). “*Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides*”. ChemCatChem **3**, 24–65.
- [19] K. Burke et al. (2007). “*The ABC of DFT*”. (<http://dft.uci.edu/>).
- [20] L. H. Thomas. (1927). “*The calculation of atomic fields*”. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **23**, 542-548.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. (1964). “*Inhomogeneous Electron Gas*”. Phys. Rev. **136**, B864.
- [22] D. Mermin. (1965). “*Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas*”. Phys. Rev. **137**, A1441.
- [23] W. Kohn, L. J. Sham. (1965). “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”. Phys. Rev. **140**, A1133.
- [24] C. Ebner, W. F. Saam, D. Stroud. (1976). “*Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces*”, Phys. Rev. A **14**, 2264.

- [25] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen. (2009). “Towards the computational design of solid catalysts”. *Nature Chem.* **1**, 37-46.
- [26] L. O. Paz Borbón. (2005). “*Estructura Atómica y Teoría de los Funcionales de la Densidad*”. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora.
- [27] R. Parr, W. Yang. (1989). “*Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*”. ISBN: 978-0-19-509276-9. Oxford University Press.
- [28] A. Szabo, N. S. Ostlund. (1996). “*Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*”. ISBN: 978-0-48-669186-2. Dover Publications.
- [29] D. A. McQuarrie. (2007). “*Quantum Chemistry*”, University Science Books. 2da Ed.
- [30] I. N. Levine. (2001). “*Química Cuántica*”. Pearson Educación. 5ta Ed.
- [31] C. Trindle, D. Shillady. (2008). “*Electronic Structure Modeling: Connections Between Theory and Software*”. ISBN 9780849384066. CRC Press.
- [32] W. Kohn. (1999). “*Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*”. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253-1266.
- [33] J. P. Perdew, K. Schmidt. (2001). “*Jacob’s ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy*”. *AIP Conference Proceedings* **577**, 1, 1-20.
- [34] R. O. Jones, O. Gunnarsson. (1989). “*The density functional formalism, its applications and prospects*”. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689-746.
- [35] D. M. Ceperley, B. J. Alder. (1980). “*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*”. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569.
- [36] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha. (1999). “*Molecular and Solid-State test of Density Functional Approximations: LSD, GGAs, and Meta-GGAs*”. *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 889-909.

- [37] R. Peverati, D. G. Truhlar. (2011). “*Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry*” J. Chem. Phys. **135**, 191102-1-191102-4.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. (1996). “*Generalized Gradient Approximation Made Simple*”. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865-3868.
- [39] C. J. Cramer, D. G. Truhlar. (2009). “*Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry*”. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 10757–10816.
- [40] C. J. Cramer (2004). “*Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*”. 2da Edición. ISBN: 978-0-470-09182-1. John Wiley & Sons Ltd.
- [41] A. Corma, P. Concepción, M. Boronat, M. J. Sabater, J. Navas, M. J. Yacaman, E. Larios, A. Posadas, M. A. López-Quintela, D. Buceta, E. Mendoza, G. Guilera, A. Mayoral. (2013). “*Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity*”. Nature Chem. **5**, 775-781.
- [42] Diccionario (2003). “*Diccionario McGraw-Hill de Términos Científicos y Técnicos, 6E*”. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [43] Z. J. Wu. (2004). “*Density functional study of the second row transition metal dimers*”. Chem. Phys. Lett. **383**, 251-255.
- [44] Y. K. Chen, W. Q. Tian, A. Wang. (2012). “*Theoretical studies of Au_m and PtAu_n clusters and their N₂ and O₂ adsorption complexes*”. Int. J. Quantum Chem. **112**, 65-77.
- [45] J. G. Dong, Z. Hu, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay. (1994). “*Raman spectra of mass-selected cobalt dimers in argon matrices*”. J. Chem. Phys. **101**, 9280-9282.
- [46] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, Jr. (2003). “*Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers*”. J. Phys. Chem. A **107**, 4755-4767.

- [47] P. Calaminici, V. D. Domínguez-Soria, A. Köster. (2012). "*Comparison of molecular graphs of Li_n , Na_n and Cu_n ($n = 2-5$) clusters obtained from the density and the molecular electrostatic potential*". Int. J. Quantum Chem. **112**, 3624-3629.
- [48] H. Purdum, P. A. Montano. (1982). "*Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon*". Phys. Rev. B **25**, 4412-4417.
- [49] M. Moskovits, D. P. Dilella. (1980). "*Di-iron and nickeliron*". J. Chem. Phys. **73**, 4917-4924.
- [50] J. C. Pinegar, J. D. Langenberg, C. A. Arrington, E. M. Spain, M. D. Morse. (1995). "*Ni₂ revisited: Reassignment of the ground electronic state*". J. Chem. Phys. **102**, 666-674.
- [51] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay. (1996). "*Raman spectra of mass-selected nickel dimers in argon matrices*". J. Chem. Phys. **104**, 3420-3422.
- [52] J. Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles, W. C. Lineberger. (1991). "*A study of the electronic structures of Pd^+_2 and Pd_2 by photoelectron spectroscopy*". J. Chem. Phys. **95**, 4845-4853.
- [53] M. B. Airola, M. D. Morse. (2002). "*Rotationally resolved spectroscopy of Pt_2* ". J. Chem. Phys. **116**, 1313-1317.
- [54] J. C. Fabbi, J. D. Langenberg, Q. D. Costello, M. D. Morse, L. Larlsson. (2001) "*Dispersed fluorescence spectroscopy of jet-cooled AgAu and Pt_2* ". J. Chem. Phys. **115**, 7543-7549.
- [55] H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J. R. Lombardi, and D. M. Lindsay. (1997). "*Spectroscopy of mass-selected rhodium dimers in argon matrices*". J. Chem. Phys. **106**, 2101-2104.
- [56] H. M. Wang, Y. F. Liu, H. Haouari, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay. (1997). "*Raman spectra of ruthenium dimers*". J. Chem. Phys. **106**, 6534-6537.

- [57] A. Kant, B. J. Strauss. (1964). *"Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. II. Titanium, Chromium, Manganese, and Cobalt"*. J. Chem. Phys. **41**, 3806-3808.
- [58] L. Lian, C. X. Su, P. B. Armentrout. (1992). *"Collision-induced dissociation of Fe_n^+ ($n=2-19$) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways"*. J. Chem. Phys. **97**, 4072-4083.
- [59] M. D. Morse, G. P. Hansen, P. R. R. Landridge-Smith, L. S. Zheng, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, R. E. Smalley. (1984). *"Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer"*. J. Chem. Phys. **80**, 5400-5405.
- [60] I. Shim, K. A. Ginerich. (1984). *"Electronic structure and bonding in the Pd2 molecule by all electron ab initio HF-CI calculations and mass spectrometric measurements"*. J. Chem. Phys. **80**, 5107-5119.
- [61] S. Taylor, G. W. Lemire, Y. M. Hamrick, Z. W. Fu, M. D. Morse. (1988). *"Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Pt2"*. J. Chem. Phys. **89**, 5517-5523.
- [62] J. D. Langenberg, M. D. Morse. (1998). *"The bond energy of Rh2"*. J. Chem. Phys. **108**, 2331-2335.
- [63] A. R. Miedema, K. A. Gingerich. (1979). *"On the formation enthalpy of metallic dimers"*. J. Phys. B **12**, 2081-2095.
- [64] W. Q. Tian, M. Ge, F. Gu, T. Yamada, Y. Aoki. (2006). *"Binary Clusters AuPt and Au6Pt: Structure and Reactivity within Density Functional Theory"*. J. Chem. Phys. A **110**, 6285-6293.
- [65] A. M. Joshi, W. N. Delgass, K. T. Thomson. (2006). *"Analysis of O2 Adsorption on Binary-Alloy Clusters of Gold: Energetics and Correlations"*. J. Chem. Phys. B **110**, 23373-23387.
- [66] Y. K. Chen, W. Q. Tian, Y. A. Wang. (2012). *"Theoretical studies of Au_m and PtAu_n clusters and their N2 and O2 adsorption complexes"*. Int. J. Quantum Chem. **112**, 65-77.

[67] D. W. Yuan, Y. Wang, Z. Zeng. (2005). "*Geometric, electronic, and bonding properties of Au_NM ($N=1-7$, $M=Ni, Pd, Pt$) clusters*". J. Chem. Phys. **122**, 114310-1-114310-11.

[68] J. Du, X. Sun, H. Wang. (2008). "*The confirmation of accurate combination of functional and basis set for transition-metal dimers: $Fe_2, Co_2, Ni_2, Ru_2, Rh_2, Pd_2, Pt_2, Os_2, Ir_2$, and Pt_2* ". Int. J. Quantum Chem. **108**, 1505-1517.