

18

2<sup>a</sup> edm



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO SOBRE LOS EFECTOS DE 3 CUERPOS  
EN PEQUEÑOS CUMULOS DE PLATA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A

JOSE LUIS FLORES TORRES

ASESOR: DR. RUBEN SANTAMARIA ORTIZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D.F. ENERO DE 1998



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "ESTUDIO SOBRE LOS EFECTOS DE  
3 CUERPOS EN PEQUEÑOS CUMULOS DE PLATA"

realizado por JOSE LUIS FLORES TORRES

con número de cuenta 7510011-1 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	
Propietario	DR. RUBEN SANTAMARIA ORTIZ
Propietario	DR. MIGUEL FRANCISCO CASTRO MARTINEZ
Propietario	DRA. MARCELA BELTRAN SANCHEZ
Suplente	DR. KARO MICHAELIAN PAUW
Suplente	DR. GERMINAL COCHO GIL

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
SECRETARÍA DE FÍSICA

## AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

En primer lugar, deseo agradecer a mis padres Sra. Teresa Torres Nava y Sr. Vicente Flores Mendoza por el apoyo incondicional que me dieron durante toda la carrera. A su memoria dedico con mucho cariño este trabajo. También quiero mencionar a mis hermanos y hermanas Patricia, Francisca, Alejandro, Raúl, Antonio, Guadalupe, Teresa, Javier e Irma, cuyo apoyo y estímulo hicieron posible la conclusión de esta tesis.

Deseo agradecer al Instituto de Física de la UNAM, el haberme facilitado sus instalaciones, en particular las salas de computo del departamento de Física Teórica, donde se realizó la mayor parte de este trabajo. Así como también agradezco la participación de las Sritas. secretarias del departamento.

Por último, quiero hacer un especial agradecimiento a mi profesor Dr. Rubén Santamaría Ortíz por su paciencia y profesionalismo al dirigir este trabajo de investigación. También quiero mencionar a los investigadores Dra. Marcela Beltrán Sánchez, Drs. Miguel Francisco Castro Martínez, Karo Michaelian Pauw y Germinal Cocho Gil, quienes revisaron este trabajo de tesis.

J.L.F.T.

## INDICE

### Cap. 1. Introducción

- 1.1 Principales Objetivos del Capítulo 1
- 1.2 Transición de la Mecánica Clásica a la Mecánica Cuántica 1
- 1.3 Postulados de la Mecánica Cuántica 10
- 1.4 Principios 14
- 1.5 Cúmulos 16
- 1.6 Cúmulos de Plata 19
- 1.7 Referencias 20

### Cap. 2. Metodología

- 2.1 Introducción 22
- 2.2 La Aproximación de Born-Oppenheimer 23
- 2.3 Matrices de Densidad Reducidas 28
- 2.4 Teoremas de Hohenberg y Kohn 34
- 2.5 El Método de Kohn y Sham 37
- 2.6 Ecuaciones de Kohn y Sham 41
- 2.7 La Aproximación de Densidad Local para la Energía de Intercambio 45
- 2.8 La Aproximación de Gradiente para la Energía de Intercambio 49
- 2.9 La Energía de Correlación 51
- 2.10 Energías de Intercambio y Correlación 57
- 2.11 Referencias 61

### Cap. 3. Cuantificación de los Efectos de 2 y 3 Cuerpos por medio del Dímero y Trímero de Plata

- 3.1 Introducción 62
- 3.2 El Atomo y el Dímero de Plata 65
- 3.3 El Trímero de Plata 71
  - 3.3.1 El Trímero en forma de Triángulo Equilátero 71
  - 3.3.2 El Trímero en forma de Triángulo Isósceles 73
  - 3.3.3 El Trímero en forma de Triángulo Escaleno 76
- 3.4 Referencias 83

### Cap. 4. Efectos de Tamaño en Pequeños Cúmulos de Plata

- 4.1 Introducción 84
- 4.2 Efectos de Tamaño en Pequeños Cúmulos de Plata 85
- 4.3 Conformaciones más Estables del Tetrámero de Plata 92
- 4.4 Potencial Modelo para Cúmulos de Plata 97
- 4.5 Referencias 102

Conclusiones Generales 103

Apéndice A 106

## **CAPITULO 1. INTRODUCCION**

### **1.1 PRINCIPALES OBJETIVOS DEL CAPITULO.**

Uno de los principales objetivos del presente capítulo es discutir la metodología ideal para el estudio de sistemas a nivel microscópico. Para ello, se muestran en forma general las ventajas que ofrece la Mecánica Cuántica como área de la Física complementaria a la Mecánica Clásica.

En primer lugar se discuten los principales hechos que dieron lugar al desplazamiento de la Mecánica Clásica por la Mecánica Cuántica a nivel microscópico. Son estos mismos hechos tanto a nivel experimental como teórico, los que nos permiten demostrar la dualidad onda-partícula no sólo de las ondas electromagnéticas, sino también de las partículas microscópicas.

Dado el carácter dual de las partículas microscópicas, se procede a discutir los pilares que fundamentan a la Física en éste ámbito, conocidos en la actualidad como postulados de la Mecánica Cuántica. Ellos nos permitirán establecer el marco de referencia dentro del cual estudiaremos los sistemas microscópicos objetos de esta tesis.

### **1.2 TRANSICION DE LA MECANICA CLASICA A LA MECANICA CUANTICA.**

Hacia fines del siglo pasado se dieron una serie de hechos experimentales que la Física Clásica no pudo explicar de acuerdo a sus fundamentos. Por lo que los científicos de aquel entonces tuvieron que cambiar su línea de pensamiento. Fue así como surgieron nuevos conceptos, modelos y teorías resumidos en una nueva filosofía ahora conocida bajo el nombre de Mecánica Cuántica.

A continuación mencionamos en forma resumida y en cierto orden cronológico, algunos de los hechos más importantes que dieron nacimiento a la Mecánica Cuántica.

A finales de 1800 los científicos no logran describir la curva experimental de cuerpo negro.

Si se parte del supuesto de que todo cuerpo emite y absorbe radiación en igual proporción, entonces un cuerpo negro se define como un objeto que absorbe totalmente la radiación que incide sobre él, independientemente de la frecuencia de la radiación. Una buena aproximación a éste, es una cavidad con un pequeño hoyo en su superficie. La radiación que incide en el orificio, entra a la cavidad y es atrapada por sucesivas reflexiones en las paredes hasta ser absorbida. Sin embargo, para una temperatura dada, el cuerpo negro emite mayor energía en proporción a cualquier otro. El espectro de radiación de cuerpo negro para dos temperaturas diferentes es mostrado en la Fig. 1.2.1 [Ref. 1, pag. 306].

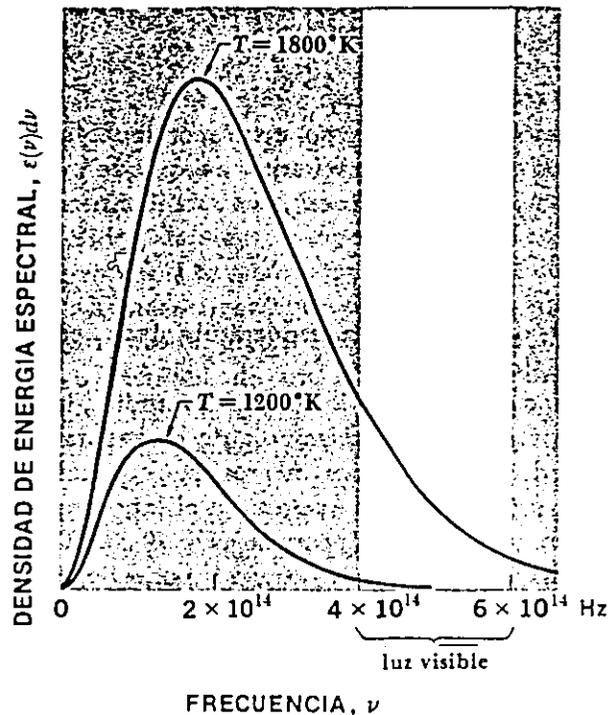


Fig. 1.2.1 Espectro de radiación de cuerpo negro para dos temperaturas diferentes.

En 1807 Thomas Young demuestra la naturaleza ondulatoria de la luz con experimentos de interferencia y difracción.

Si colocáramos una fuente luminosa detrás de un obstáculo, por ejemplo, una pantalla con un pequeño hueco sobre su superficie, se espera que la luz atraviese el hueco reflejándose en una segunda pantalla colocada posterior a la primera. Esto debido a una propagación rectilínea de la luz. Sin embargo se ha encontrado que la luz aparece en regiones alternadas de sombra, fenómeno conocido como difracción.

Young utilizó luz solar incidiendo sobre un pequeño hoyo, para poder crear ondas esféricas, ya que el hoyo actúa como una fuente puntual. Las ondas esféricas las hizo incidir a su vez sobre dos pequeños huecos a la misma distancia del primer hoyo (Fig. 1.2.2).

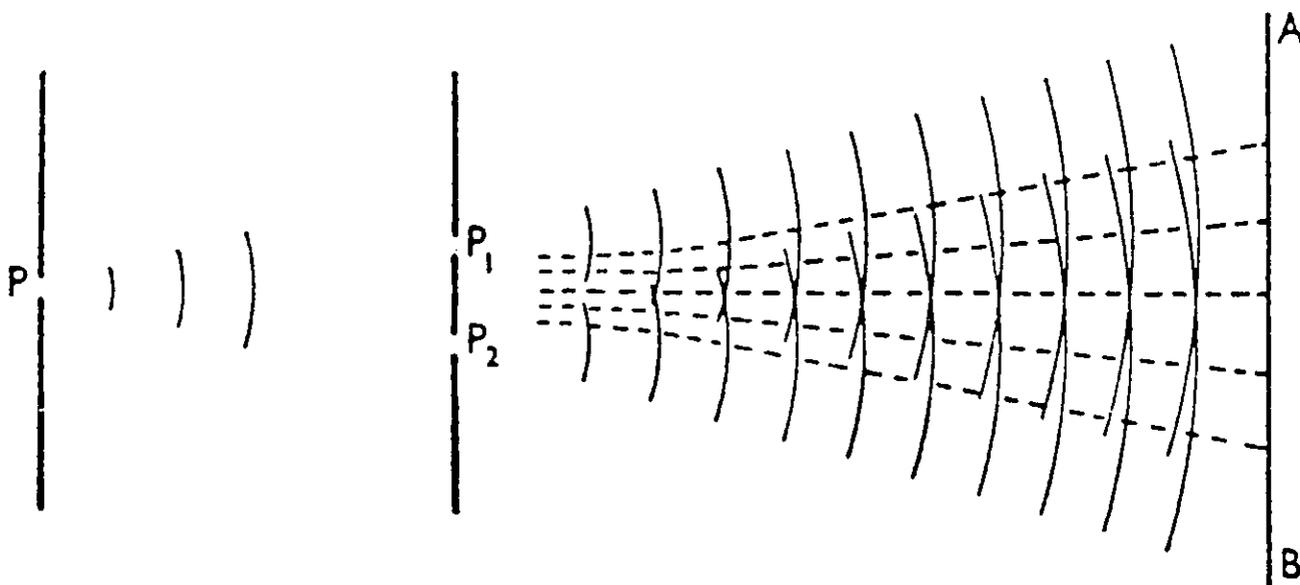


Fig. 1.2.2 Experimento de rendijas de Young.

Los dos hoyos también actúan como fuentes puntuales emitiendo ondas esféricas. Conforme el par de ondas secundarias se van alejando de los dos huecos empiezan a interferirse, es decir, a superponerse. Como los dos hoyos son iluminados por la misma onda

esférica, las perturbaciones son coherentes y la intensidad en cualquier punto dependerá de sus fases relativas.

Como resultado se observa un patrón alternante de franjas luminosas y oscuras, lo que implicó la interferencia constructiva y destructiva del par de ondas esféricas secundarias. Por lo tanto, Thomas Young llegó a la conclusión de que la luz tiene un carácter ondulatorio debido a los fenómenos de difracción e interferencia que se presentaron en su experimento [Ref. 2, pag. 138].

**En 1865 James Clerk Maxwell unifica las leyes de electricidad y magnetismo y deduce que la luz es una onda electro-magnética.**

Maxwell formula varias relaciones a las cuales llamo ecuaciones generales del campo electro-magnético, que en general expresan lo siguiente:

1. Un campo eléctrico que varía con respecto al tiempo genera un campo magnético y viceversa. Mas aún, este resultado es una propiedad independiente del espacio.
2. La carga eléctrica se reconoce como una fuente del campo eléctrico.
3. No existen monopolos magnéticos ó, equivalentemente, las partículas de materia ordinaria sólo poseen carga eléctrica.
4. Una fuente del campo magnético lo representa la corriente de desplazamiento.

Al aplicar Maxwell las ecuaciones generales a una onda electro-magnética encuentra que su velocidad de propagación es muy cercana a la de la velocidad de la luz. Por lo tanto, con sus ecuaciones generales (y mediante el uso de cálculo vectorial) demuestra que la luz es en realidad una onda electro-magnética al satisfacer una ecuación de onda [Refs. 3 y 4].

**En 1887 Heinrich Hertz detecta ondas de radio constatando que tienen un carácter de onda electro-magnética.**

Hertz logra generar ondas electro-magnéticas con propiedades idénticas a las ondas luminosas por medio de corrientes oscilantes en un circuito eléctrico. Las frecuencias correspondientes poseen longitudes de onda de aproximadamente 30 cm. Con estos experimentos se confirma la teoría de Maxwell de que la luz es una onda electro-magnética.

En 1894 Wien propone una expresión matemática para explicar la densidad de energía de cuerpo negro aún cuando su expresión no concuerda con nociones generales de la Física Clásica.

En 1900 Rayleigh obtuvo un resultado complementario usando la ley Clásica de la equipartición de la energía y el cálculo del número de modos de la radiación electromagnética confinada en una cavidad.

Así, mientras la ley de Rayleigh-Jeans describe la curva experimental de cuerpo negro a bajas frecuencias, la ley de Wien lo hace a altas frecuencias.

En 1900 Max Planck haciendo uso de ley de Rayleigh y de la ley de Wien encuentra el valor de la constante  $h$ .

En suma, Planck llegó a una expresión que describe la curva experimental de cuerpo negro sólo si se admitía el hecho de que la energía asociada a cada modo del campo electro-magnético no variaba en forma continua, sino en forma discreta como múltiplo entero de algun mínimo de energía  $E$ , la cual identificó como  $E = h\nu$ . Planck argumentó que, por una razón desconocida, los átomos en las paredes de la cavidad emiten radiación en paquetes llamados "cuantos" con energía  $n h\nu$  ( $n=1,2,3,..$ ). Como conclusión a este período, podemos decir que surgen las primeras ideas sobre la cuantización de la energía.

En 1905 Albert Einstein establece el concepto de fotón al explicar el efecto fotoeléctrico. La luz exhibe un comportamiento de partícula.

El efecto fotoeléctrico consiste en hacer incidir luz de alta frecuencia sobre un metal, lo cual implica que se liberen electrones de la placa metálica. Para medir la energía de los electrones liberados, se aplica un potencial eléctrico (voltaje de retardo) entre la placa que absorbe la radiación (que a su vez emite fotoelectrones) y la placa metálica receptora (Fig. 1.2.3).

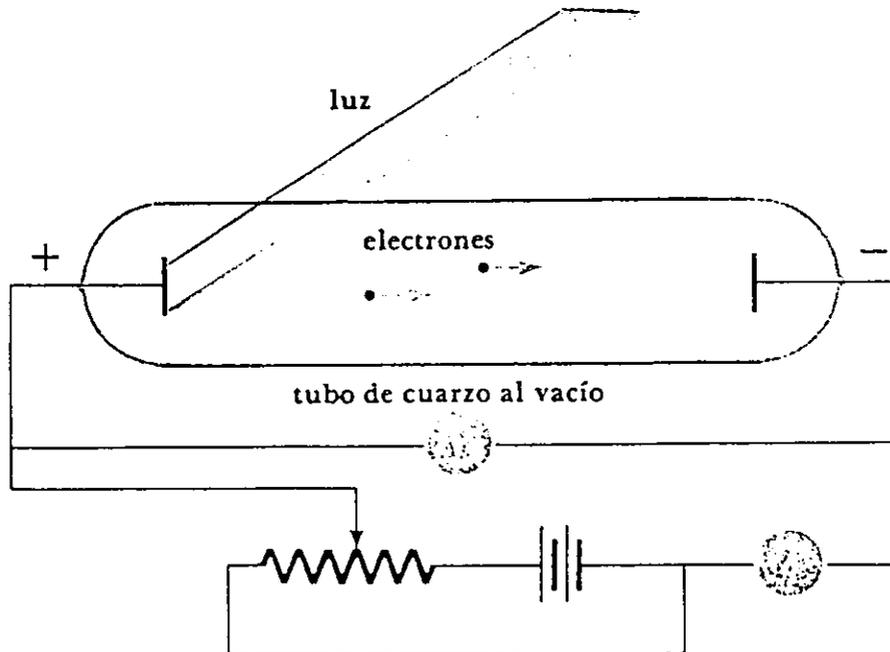


Fig. 1.2.3 Efecto fotoeléctrico.

Experimentalmente se observó que la corriente de fotoelectrones es proporcional a la intensidad de la luz y que el voltaje de retardo es el mismo para distintas intensidades. Ello significa que un haz de luz más intenso hará emitir un mayor número de fotoelectrones, a diferencia de un haz débil que hará emitir una cantidad menor de electrones, pero que en promedio estos electrones tienen igual energía media.

La teoría ondulatoria era también incapaz de explicar el porque la energía del fotoelectrón dependía de la frecuencia de la luz empleada. A frecuencias por debajo de cierta frecuencia crítica no se tenía corriente, y por encima de ésta se empezaban a

detectar fotoelectrones con una energía que crecía linealmente con la frecuencia hasta a alcanzar un máximo.

Einstein pudo explicar las observaciones anteriores si se consideraba a la radiación como una colección de cuantos de energía  $h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de la luz. El concepto de fotón introducido por Einstein implicaba ahora un comportamiento de partícula asociada a la luz.

Se pudo concluir que, la luz tiene características no sólo de onda sino también de partícula. En este período se empezó a vislumbrar que la energía no se absorbe o emite en forma continua, como lo supone la Mecánica Clásica, sino que en forma cuantizada ó equivalentemente, en valores discretos [Refs. 5-12].

En 1927 Davisson y Germer confirman experimentalmente la hipótesis de De Broglie al observar difracción de electrones.

El dispositivo utilizado por Davisson y Germer para la observación de la difracción de electrones consistió de un haz de electrones incidiendo perpendicularmente sobre un monocristal de níquel, y de un detector de electrones dispuesto en forma tal, que se pudiera medir el ángulo de dispersión respecto al haz incidente (Fig. 1.2.4).

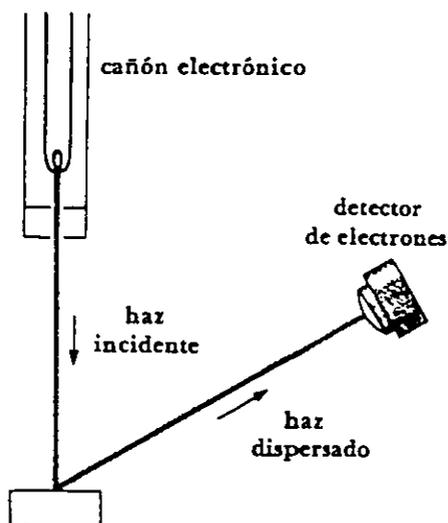


Fig. 1.2.4 Experimento de Davisson y Germer.

La teoría Clásica predice que las partículas serán dispersadas en todas las direcciones, siendo muy poca su dependencia del ángulo de incidencia y de la energía de los electrones primarios.

Los resultados experimentales encontrados contradicen las predicciones de la Física Clásica, ya que se observaron máximos y mínimos cuya posición dependía de la energía de los electrones primarios. Por lo tanto, éste experimento da soporte a la hipótesis de De Broglie (hecha en 1923), la cual asocia longitudes de onda a los objetos, en este caso electrones [Ref. 1, pags. 85 y 86].

En 1932 Stern observa la cuantización espacial con átomos de plata y moléculas de hidrógeno.

Stern y Gerlach observaron la interacción de un haz colimado de átomos de plata con el campo magnético, al hacer pasar el haz entre los polos de un imán cuya intensidad era variable (Fig. 1.2.5)

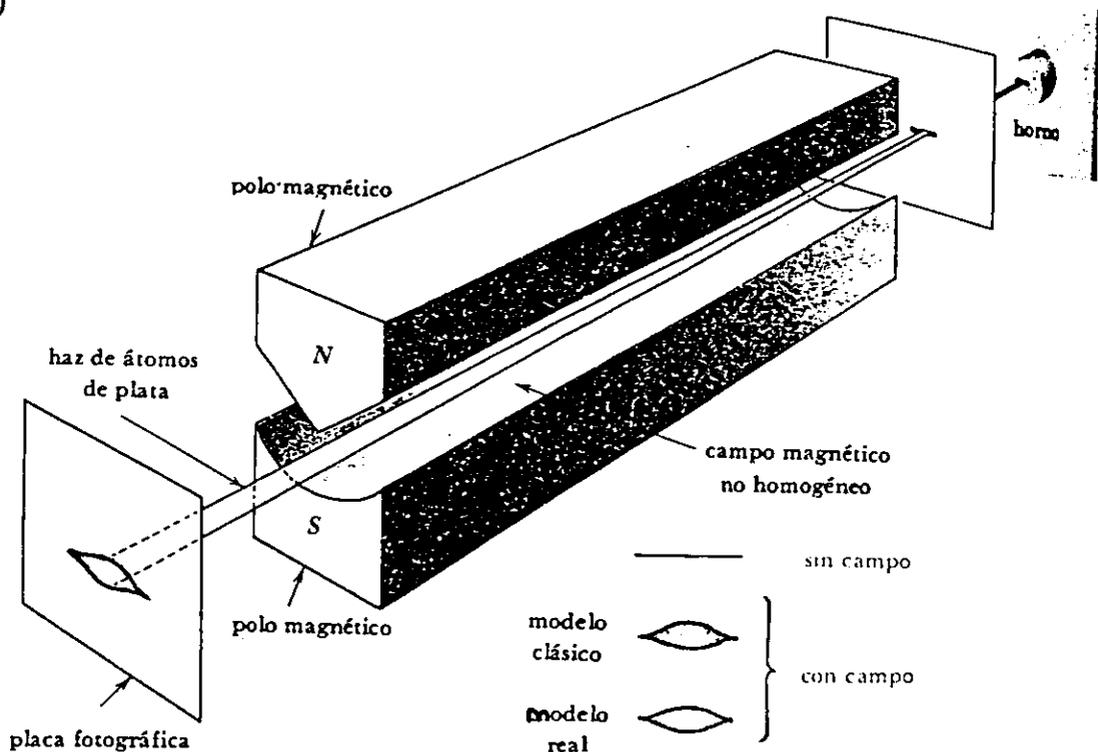


Fig. 1.2.5 Experimento de Stern y Gerlach.

Ya que los átomos son neutros, la única fuerza que sienten éstos, es la debida a la interacción de su momento magnético con el campo magnético. Dicha fuerza es la responsable de que los átomos de plata sean desviados, dejando huellas visibles sobre una placa metálica.

De acuerdo a la teoría Clásica, el haz se debe desviar formando una banda continua en la placa. Sin embargo, Stern observó que el haz se dividía en componentes discretas. Además, como hizo el experimento para distintos átomos y diferentes orientaciones del imán, encontró que el haz de átomos se separaba invariablemente en dos componentes o más. De ello se concluyó que el efecto era independiente de la orientación del campo magnético, y se logró establecer la cuantización espacial de los átomos (estrechamente relacionada con el espín de los mismos) [Ref. 1, pag. 209].

Dada la cantidad y diversidad de experimentos discutidos hasta ahora, se puede concluir el siguiente hecho importante: las partículas a nivel microscópico muestran un carácter dual al comportarse en algunos experimentos como partícula misma, mientras que en otros, como onda en toda la extensión de la palabra.

Sin embargo, ahora se tiene la interrogante de cómo se puede describir a una partícula con naturaleza ondulatoria, que adicionalmente posee una energía discreta y una cuantización espacial cuando se encuentra inmersa en un campo magnético.

Para contestar a dicha pregunta es necesario recordar que cualquier onda debe satisfacer primeramente una ecuación de onda, ya sea a nivel microscópico o macroscópico. Por lo tanto, surge la idea en forma natural de asociar a la partícula bajo estudio una función de onda que describa su comportamiento en general. Por supuesto, es de esperarse que dicha función sea bien comportada matemáticamente es decir, univaluada, continua, con

derivadas también continuas, cuadráticamente integrable, etc. Tales requerimientos son los que dan paso precisamente a los postulados de la Mecánica Cuántica.

### 1.3 POSTULADOS DE LA MECANICA CUANTICA.

La interpretación correcta de fenómenos a nivel microscópico sólo se puede dar si se consideran los aspectos ondulatorios de las partículas. De ahí que los seguidores de la teoría cuántica desarrollaran toda una estructura matemática para dar soporte a las conjeturas que no podía explicar la Mecánica Clásica.

Actualmente se sabe que la ecuación de onda de Schrödinger rige el comportamiento de los electrones y que su solución, conocida como función de onda, no sólo se relaciona con la probabilidad de presencia de la partícula en una región dada del espacio, sino también caracteriza al estado (cuántico) de la partícula.

La probabilidad  $dP(\mathbf{r},t)$  de encontrar a la partícula en un elemento de volumen  $dv$  alrededor del punto  $\mathbf{r}$ , al tiempo  $t$ , está dada como:

$$dP(\mathbf{r},t) = C |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dv = \rho(\mathbf{r},t) dv \quad (1.3.1)$$

donde  $C$  es la constante de normalización y  $\Psi(\mathbf{r},t)$  la función de onda de la partícula supuesta. Al sumar las densidades de probabilidad sobre todo el espacio se tiene que:

$$\int C |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dv = \int \rho(\mathbf{r},t) dv = 1 \quad (1.3.2)$$

lo cual indica que la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio es uno.

#### Primer Postulado

Cualquier estado real de un sistema queda descrito completamente por una función  $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$  que depende de las coordenadas  $q_i$

y el tiempo  $t$ . La función  $\Psi$  es en general compleja y requiere ser univaluada, continua, con derivadas continuas, cuadráticamente integrable, etc., es decir, bien comportada matemáticamente en todas sus formas. En particular, se entiende que la función de onda es cuadráticamente integrable si al tiempo arbitrario  $t$  cumple con que:

$$\int \Psi^*(q_1, \dots, q_n, t) \Psi(q_1, \dots, q_n, t) dv = k^2 \quad (1.3.3)$$

donde  $k$  es un número finito y real, y  $\Psi^*$  el complejo conjugado de  $\Psi$ . Ya que el estado del sistema no se ve afectado cuando se multiplica a la función de onda  $\Psi$  por un número complejo arbitrario, se puede imponer la condición de normalización sobre  $\Psi$  al hacer  $k^2=1$  [Ref. 7]. Hay que remarcar que aquel sistema que tenga una función de onda que NO es bien comportada matemáticamente, entonces no podrá ser estudiado mediante la Mecánica Cuántica. Como ejemplo de un sistema de tal naturaleza tenemos la Gran Explosión (Big-Bang) en sus primeros momentos de existencia, donde la función de onda (a pesar de ser continua) tenía derivadas discontinuas debido a la gran concentración de materia en un espacio extremadamente reducido.

### Segundo Postulado

Para cada observable física existe un operador Hermitiano que al actuar sobre la función de onda  $\Psi$ , nos da la cantidad medible en el laboratorio asociada a la observable.

Por definición un operador  $A$  es Hermitiano si cumple con la igualdad:

$$\int \Psi_1^* A \Psi_2 dv = \int \Psi_1 A^* \Psi_2^* dv \quad (1.3.4)$$

donde la integración se realiza sobre todo el espacio  $V$  y las funciones  $\Psi_i$  son matemáticamente bien comportadas.

De la ecuación anterior observamos que el valor esperado de  $A$  debe ser igual al de  $A^*$ , donde  $A^*$  se identifica como la correspondiente matriz transpuesta conjugada. De ahí que, el operador  $A$  actuando sobre  $\Psi_2$  es igual al operador  $A^*$  actuando sobre  $\Psi_2^*$ . Bajo estas condiciones el resultado siempre será el mismo [Refs. 7 y 9].

### Tercer Postulado

Al realizar una medición de la observable física  $A$ , representada por el operador hermitiano  $A$ , el único resultado posible que puede asumir tal observable es uno de los valores característicos  $a_\alpha$  que resultan de la ecuación:

$$A \Psi_\alpha = a_\alpha \Psi_\alpha \quad (1.3.5)$$

donde se ha supuesto que el sistema bajo estudio está representado por la función  $\Psi_\alpha$ . Al conjunto de valores de  $a_\alpha$  se le llama el espectro de  $A$  y éste puede ser discreto, continuo ó parcialmente discreto y parcialmente continuo [Ref. 10]. Hay que hacer notar que a través de este postulado se contempla la cuantización no sólo energética, sino también espacial antes discutidas. La importancia de este postulado, en conjunto con el anterior, reside también en el hecho de que se establece una forma práctica de encontrar los valores de las diversas variables físicas que se miden en el laboratorio.

### Cuarto Postulado

Si el sistema esta en el estado normalizado  $\Psi$ , al medir la cantidad física  $A$  con operador correspondiente  $A$ , se obtendrá como resultado uno de los eigenvalores  $a_\alpha$ . La probabilidad de obtener el valor  $a_\alpha$  es proporcional al cuadrado del módulo de la proyección de  $\Psi$  sobre la eigenfunción  $\psi_\alpha$ , siendo ésta última la función propia normalizada asociada al valor propio  $a_\alpha$ . En otras palabras:

$$P(a_\alpha) = \left| \int \Psi \psi_\alpha^* dv \right|^2 \quad (1.3.6)$$

Como consecuencia de la perturbación causada al haber hecho la medición, el estado del sistema cambiará de  $\Psi$  a  $\psi_\alpha$ .

Notese que el conjunto  $\{\psi_\alpha\}$  constituye una base ya que es solución a la ecuación de eigenvalores del operador A. Por lo tanto, el estado del sistema  $\Psi$  se puede representar como una combinación lineal de funciones  $\psi_\alpha$

$$\Psi = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \psi_{\alpha}. \quad (1.3.7)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por  $\psi_\alpha^*$  e integrando sobre todo el espacio, obtenemos que [Ref. 11]:

$$\int \Psi \psi_\alpha^* dv = C_{\alpha}$$

De donde se deduce que:

$$P(a_\alpha) = |C_{\alpha}|^2 \quad (1.3.8)$$

#### Quinto Postulado

La evolución temporal del sistema obedece una ecuación de onda, referida como ecuación de Schrödinger:

$$H \Psi = ih \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.3.9)$$

donde H es el operador Hamiltoniano que se obtiene recurriendo al Hamiltoniano clásico del sistema bajo estudio. Si conocemos la función  $\Psi$  del sistema a un tiempo inicial  $t_0$ , la ecuación anterior determina la evolución de  $\Psi$  a cualquier tiempo posterior [Refs. 7-8].

Hay que hacer notar que al ser capaz  $\Psi$  de representar cualquier partícula y al mismo tiempo satisfacer una ecuación de onda, este postulado introduce el nuevo concepto de dualidad (justamente el fenómeno observado en los experimentos realizados a finales del siglo pasado con partículas microscópicas).

#### 1.4 PRINCIPIOS.

##### Principio de Exclusión de Pauli

El principio de Exclusión de Pauli se fundamenta en forma empírica en estudios de espectros atómicos, y da como resultado que dos fermiones no puedan ocupar un mismo estado cuántico.

A continuación damos las implicaciones que este hecho tiene sobre la función de onda.

Consideremos por simplicidad un sistema de dos partículas idénticas. No obstante, el resultado a deducir se puede generalizar para  $n$  fermiones idénticos. La función de onda para el sistema se puede expresar en forma aproximada como el producto de las funciones de estado asociadas a las partículas individuales.

$$\Psi(1,2) = \Psi(1)\Psi(2)$$

Decimos que la función de estado  $\Psi(1,2)$  que representa a las partículas combinadas es simétrica si:

$$\Psi(2,1) = \Psi(1,2)$$

y es antisimétrica si:

$$\Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$$

Ahora, consideremos a la partícula 1 en el estado "a" y a la partícula 2 en el estado "b", es decir:

$$\Psi_{12} = \Psi_a(1)\Psi_b(2)$$

Sin embargo, si ponemos a la partícula 1 en el estado "b" y a la 2 en el estado "a", entonces:

$$\Psi_{21} = \Psi_a(2)\Psi_b(1).$$

Como las partículas son indistinguibles, no podemos decir cual de las dos funciones describe al sistema. Entonces lo más apropiado es describirlo como una combinación lineal de  $\Psi_{12}$  y  $\Psi_{21}$ . Las combinaciones posibles son:

$$\Psi_S = \Psi_a(1)\Psi_b(2) + \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad \text{simétrica}$$

$$\Psi_A = \Psi_a(1)\Psi_b(2) - \Psi_a(2)\Psi_b(1) \quad \text{antisimétrica}$$

Cuando  $a=b$ , la combinación simétrica predice la existencia simultánea de dos partículas en el mismo estado, pues  $\Psi$  resulta ser diferente de cero. Tal resultado es inconsistente con lo que Pauli observó experimentalmente. Sin embargo, en el caso antisimétrico, la función de onda sí resulta ser idéntica a cero. Lo que significa que las dos partículas no pueden encontrarse en el mismo estado cuántico.

En conclusión, los fermiones deben ser representados por funciones de onda antisimétricas.

### Principio de Incertidumbre de Heisenberg

La precisión con la que se puede determinar el momento y la posición de una partícula simultáneamente satisface la siguiente expresión:

$$\delta P \cdot \delta X \geq h$$

donde  $\delta P$  y  $\delta X$  son las incertidumbres asociadas al momento y posición de la partícula, y  $h$  la constante de Planck.

Tal relación es una consecuencia de las interacciones entre el dispositivo de medición y el sistema cuyas propiedades han sido medidas.

En general el principio de incertidumbre es válido para cualquiera par de variables mutuamente complementarias, donde el producto de sus incertidumbres reproduce la dimensionalidad de la constante de Planck, como por ejemplo, la energía de un estado dado y el tiempo que el sistema perdura en ese estado [Ref. 12].

### Principio de Superposición

Supongamos que  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son dos estados posibles en los que se puede encontrar el sistema, entonces la combinación lineal  $\alpha\Psi_1 + \beta\Psi_2$  también representa un estado posible del sistema, donde  $\alpha$  y  $\beta$  denotan constantes arbitrarias.

Por su naturaleza, el Principio de Superposición se puede generalizar a  $n$  estados [Ref. 12].

### Principio de Correspondencia

En el límite de números cuánticos grandes se recupera la descripción Clásica [Ref. 11].

## 1.5 CUMULOS.

Los cúmulos son agregados de átomos ó moléculas que se mantienen unidos por diversos tipos de fuerzas de atracción. Así por ejemplo, las fuerzas de tipo electrostático que experimentan los iones con carga opuesta, ó las de tipo Van der Waals que se dan entre átomos de capa cerrada, etc.

Generalmente se entiende que un cúmulo es pequeño cuando consta tan sólo de unas cuantas partículas, y es grande cuando se constituye de miles de ellas.

Los cúmulos pueden clasificarse de acuerdo a sus diversas propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, es de esperarse que tales propiedades varíen en función del número de partículas que los componen. Cúmulos pequeños inducirán gran variación en sus propiedades debido a la fuerte influencia de cada átomo que forma al cúmulo. En tanto que, cúmulos medianos y grandes inducirán poca variación debido al gran número de partículas que los componen. En este caso la influencia de cada átomo resulta ser relativamente menor.

Existen al menos dos diferencias entre cúmulos pequeños y medianos. La primera se refiere a la gran porción de superficie que presentan los cúmulos pequeños en comparación con los medianos: y la segunda se refiere a los estados cuánticos aún discretos en cúmulos pequeños, pero existentes en forma de bandas en los grandes.

En particular, el tener la mayor porción de partículas en la superficie, hace que los cúmulos difieran de los cristales (entendidos como sistemas extendidos) y de las moléculas. Ello significa que no sería adecuado utilizar modelos de Química de compuestos ó de Estado Sólido para estudiarlos. Por ejemplo, el escaso conocimiento que se tiene sobre las propiedades de ellos, hace riesgoso el uso de métodos semiempíricos utilizados exitosamente en otros campos.

No obstante, existen dos características importantes que pueden ayudarnos en la búsqueda del método idóneo. La primera es que las reglas básicas que determinan las propiedades fundamentales del cúmulo son consecuencias de las leyes físicas generales, por lo que no deben de depender del tratamiento usado. La segunda, si algunas leyes de la física de cúmulos tiene validez general,

éstas deben presentarse mediante métodos teóricos que hagan énfasis en la estructura y propiedades asociadas a los cúmulos.

La mayoría de los cúmulos se diferencian de las moléculas en que éstos pueden asumir diferentes estructuras estables, conocidas como isómeros. Tal característica depende del número de partículas. Por lo tanto, si el número de ellas se incrementa, lo mismo sucederá con la cantidad de estructuras en las que se pueda encontrar el cúmulo.

El principal interés en estudiar los cúmulos no sólo reside en conocer sus estructuras y propiedades, sino que en base a éstas podemos estudiar las características de objetos más grandes, aumentando paulatinamente el tamaño de los cúmulos.

Uno de los principales retos para el físico teórico, es encontrar el método más adecuado para el cálculo de las estructuras y propiedades electrónicas de los cúmulos.

En general, el cálculo de la energía implica el conocimiento de la función de onda exacta  $|\Psi\rangle$  para un sistema de electrones e iones interactuantes:

$$E = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (1.5.1)$$

donde el Hamiltoniano  $H$  del sistema considera la energía cinética y potencial de las diversas partículas interactuantes.

Es debido a la diversidad de estructuras que pueden asumir los cúmulos, que los cálculos se ven incrementados en proporción, por lo cual se necesita un método confiable y suficientemente flexible para realizarlos. Tales características metodológicas son satisfechas en gran medida por la Teoría de Funcionales de la Densidad, cuya discusión se da en el capítulo siguiente [Ref. 13].

## 1.6 CUMULOS DE PLATA.

Existen cúmulos de diversos tipos, como por ejemplo de litio, berilio, sodio, así como también de moléculas de agua. Pero nuestro interés reside en el estudio de cúmulos de plata debido a sus propiedades y características, entre las cuales tenemos por ejemplo, su resistencia a la corrosión, maleabilidad, resistencia mecánica, etc.

En la industria, una de las características peculiares de la plata la hacen un elemento útil en la manufactura de circuitos eléctricos impresos, ya que es el metal de transición con mayor conductividad eléctrica y térmica. En aleación con otros elementos como el bromo, se pueden producir películas y placas fotográficas, así como amalgamas y contactos eléctricos.

Hay que señalar que nuestro país se ha caracterizado a través de la historia por ser uno de los principales productores de plata en el mundo, alcanzando el primer lugar en los años de 1950 y 1965, con una producción en millones de onzas troy de 49.1 y 40.3, respectivamente [Ref. 14, pag. 815].

Por lo tanto, el tema de esta tesis se enfocará en el estudio de pequeños cúmulos de plata, dentro del marco teórico establecido por la Mecánica Cuántica, para elucidar en la medida de lo posible las fuerzas que tienen lugar en estos sistemas y que determinan sus conformaciones geométricas y propiedades electrónicas.

## 1.7 REFERENCIAS.

- |   | Colocación*          |
|---|----------------------|
| 1. <b>Conceptos de Física Moderna</b><br>Arthur Beiser<br>Ed. Mc Graw-Hill Inc. 2a edición, 1977.   | QC 173, B419 (FC)    |
| 2. <b>Geometrical and Physical Optics</b><br>R.S. Longhurst<br>Ed. Longman, 3a. edición, 1973.  | QC 355, L65 (IF)     |
| 3. <b>Electricity and Magnetism</b><br>Edward M. Purcell<br>Ed. Mc Graw-Hill Inc. 1985.   | QC 523, P85, V2 (FC) |
| 4. <b>Fundamentals of Electricity and Magnetism</b><br>Arthur F. Kip<br>Ed. Mc Graw-Hill Inc. 1969.   | QC 523, K5 (FC)      |
| 5. <b>Quantum Physics</b><br>Stephan Gasiorowicz<br>Ed. John Wiley & Sons Inc. 1974.  | QC 174.12, G37 (FC)  |
| 6. <b>Quantum Physics of Atoms, Molecules,<br/>Solids, Nuclei, and Particles</b><br>Robert Eisberg y Robert Resnick<br>Ed. John Wiley & Sons Inc. 1974. | QC 174.12, E58 (FC)  |
| 7. <b>A First Course in Quantum Mechanics</b><br>H. Clark<br>Ed. Van Nostrand Reinhold Comp. 1974.  | QC 174.12, C5 (IF)   |
| 8. <b>Quantum Mechanics</b><br>Claude Cohen-Tannaudji, Bernard Diu,<br>Franck Laloe<br>Ed. John Willey & Sons Inc. Vol.1, 1977.                         | QC 174.12, C63 (FC)  |
| 9. <b>Quantum Mechanics</b><br>D.I. Blokhintsev<br>Ed. D. Reidel Publishing Comp. 1964.   | QC 174.12, B55 (FC)  |
| 10. <b>Quantum Mechanics; An Introduction</b><br>Strauss Herbert L.<br>Ed. Prentice Hall Inc. 1968.   | QC 174, 1S83 (FC)    |
| 11. <b>Principles of Quantum Mechanics</b><br>Ramamurti Shankar<br>Ed. Plenum Press, 1a. edición, 1980.   | QC 174.12, S42 (IF)  |
| 12. <b>Elementary Quantum Mechanics</b><br>David S. Saxon<br>Ed. Holden-Day Inc. 1968.  | QC 174.1, S33 (IF)   |

13. **Clusters of Atoms and Molecules Vol. I**      QC 173.4, M48 (IF)  
Springer Series in Chemical Physics No.52  
Editor: Hellmut Haberland  
Ed. Springer-Verlag, New York, 1995.
14. **The New Encyclopaedia Britannica**      A E5, E363 (IF)  
Vol.10, 1987.

\*Nomenclatura:      IF = Instituto de Física, UNAM.  
FC = Facultad de Ciencias, UNAM.

## CAPITULO 2. METODOLOGIA

### 2.1 INTRODUCCION.

En la mayoría de los casos, las soluciones a la ecuación de Schrödinger son muy complicadas. En 1964, Hohenberg y Kohn demostraron un teorema que dió pauta a una nueva metodología en donde la densidad electrónica juega un papel primordial. En la actualidad se le conoce a dicha metodología como la teoría de funcionales de la densidad (DFT). En su versión práctica, la teoría de funcionales de la densidad representa un procedimiento que resuelve la ecuación de Schrödinger con mayor simplicidad que los métodos tradicionales que recurren al uso exclusivo de la función de onda. Esta nueva técnica se puede usar para el cálculo de estructuras moleculares, así como de propiedades electrónicas de sistemas en su estado basal.

En este Capítulo se tiene como objetivo describir, de manera breve y concisa, la teoría DFT desde sus primeros principios. La recopilación se expone, en la medida de lo posible, en forma racional y lógica siguiendo en ocasiones el desarrollo histórico del método. Hasta donde se sabe, esta descripción es la primera de su tipo. Por lo tanto, se presentará el teorema de Hohenberg-Kohn como el fundamento matemático riguroso en el que se sustenta la teoría. Es nuestro propósito resaltar en todo momento las aproximaciones surgidas en el método DFT, para establecer el marco teórico dentro del cual estudiaremos los cúmulos de plata.

Primeramente se hará referencia a la aproximación de Born-Oppenheimer que desacopla los movimientos nucleares de los electrónicos. Es así como surge una ecuación de Schrödinger puramente electrónica, a partir de la cual se establece el teorema de Hohenberg-Kohn. Posteriormente, se describe la versión práctica de la teoría desarrollada por Kohn y Sham en 1965, la cual incluye la aproximación de densidad local. Finalmente, se discutirán los

logros más recientes que mejoran la aproximación local y que dan lugar al esquema de aproximación no local. Al final del Capítulo se reportan resultados con ambos niveles de aproximación en sistemas atómicos para mostrar los diversos grados de exactitud.

## 2.2 LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER.

El estudio mecánico cuántico de un sistema molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema. Sin embargo, las interacciones que se dan entre los elementos del sistema complican extraordinariamente la solución de la ecuación. De ahí la necesidad de hacer aproximaciones, primeramente, en el Hamiltoniano para eliminar términos y entonces poder resolver la ecuación de Schrödinger.

Físicamente la aproximación de Born-Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masas existente entre el electrón y el núcleo [Ref. 1]. Ya que el núcleo es miles de veces más masivo que el electrón, es de esperarse que se mueva muy lentamente en comparación con los electrones. Por lo tanto, como primera aproximación natural se descarta el movimiento nuclear, sin impedimento alguno de que se retome posteriormente.

El Hamiltoniano para un sistema que consiste de  $S$  núcleos y  $N$  electrones esta dado, en unidades atómicas, como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l}^S \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

(2.2.1)

Donde el primer término representa la energía cinética nuclear, el segundo, la energía cinética electrónica, el tercero, la energía potencial atractiva entre núcleos y electrones, el cuarto, la

energía potencial repulsiva entre núcleos y, el último término representa la energía potencial repulsiva entre electrones.  $m_k$  y  $Z_k$  describen la masa y carga eléctrica del núcleo k-ésimo,  $r_{\mu k}$  la distancia de separación entre el electron  $\mu$  y el núcleo k,  $r_{kl}$  la separación entre los núcleos k y l y, finalmente,  $r_{\mu\nu}$  la distancia existente entre los electrones  $\mu$  y  $\nu$ .

Para encontrar la función de onda  $\Psi$  perteneciente al sistema se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a este Hamiltoniano, es decir:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2.2)$$

donde  $E$  es la energía total de la molécula,  $\mathbf{r}$  representa en forma genérica las coordenadas electrónicas y  $\mathbf{R}$  las coordenadas nucleares. Notese que resolver la ecuación de Schrödinger significa físicamente que la función de onda  $\Psi$  debe absorber toda la información contenida en el Hamiltoniano  $\hat{H}$  como, por ejemplo, el tipo y número de elementos que conforman al sistema, las clases de interacción entre tales elementos, así como su geometría.

Con objeto de desacoplar el movimiento electrónico del nuclear se propone que la función de onda de la molécula sea separable en la forma

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.3)$$

donde  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  es la función de onda electrónica que depende exclusivamente de los estados cuánticos electrónicos y de las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ . Cabe hacer notar que dentro de la aproximación de núcleos fijos, como lo es la aproximación de Born-Oppenheimer, la dependencia posicional de  $\Psi$  con respecto a  $\mathbf{R}$  es en forma paramétrica, es decir, existen en general diferentes

funciones de onda para diferentes conformaciones nucleares. La función de onda  $\phi(R)$ , por otro lado, describe los movimientos rotacional y vibracional de los núcleos inmersos en el potencial generado por los electrones.

Para simplificar la expresión (2.2.1) escribamos el Hamiltoniano  $\hat{H}$  de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{h} + \hat{V} \quad (2.2.4)$$

con  $\hat{T}_R$  el operador de energía cinética de los núcleos,  $\hat{h}$  la suma de operadores monoeléctricos de la forma:

$$\hat{h}_\mu = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \quad (2.2.5)$$

y  $\hat{V}$  el operador de energía potencial repulsivo nuclear y electrónico:

$$\hat{V} = \sum_{k<l}^S \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.2.6)$$

Supongamos que el operador  $\hat{h} + \hat{V}$  representa un Hamiltoniano puramente electrónico que satisface la ecuación de Schrödinger:

$$[\hat{h} + \hat{V}] \psi_R(\mathbf{r}) = E(R) \psi_R(\mathbf{r}) \quad (2.2.7)$$

donde  $E(R)$  es la energía total de los  $N$  electrones (no confundir con la energía molecular  $E$  dada en 2.2.2) moviéndose en el campo de  $S$  núcleos fijos, considerando la energía de repulsión entre ellos. Ahora, sustituyamos la función de onda separable (2.2.3) en la ecuación de onda (2.2.2), asumiendo el Hamiltoniano para  $S$  núcleos y  $N$  electrones:

$$\left[ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<1}^S \frac{z_k z_1}{r_{k1}} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R})$$

$$= E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.8)$$

y al utilizar las siguientes relaciones

$$\nabla_k^2 \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) = \psi_R(\mathbf{r}) \nabla_k^2 \phi(\mathbf{R}) + \left[ \nabla_k^2 \psi_R(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_k \psi_R(\mathbf{r}) \cdot \nabla_k \phi(\mathbf{R})$$

$$\nabla_{\mu}^2 \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) = \left[ \nabla_{\mu}^2 \psi_R(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{R})$$

la expresión (2.2.8) se transforma en:

$$-\sum_k \frac{1}{m_k} \left[ \nabla_k \psi_R(\mathbf{r}) \cdot \nabla_k \phi(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \phi(\mathbf{R}) \nabla_k^2 \psi_R(\mathbf{r}) \right] - \sum_k \frac{1}{2m_k} \psi_R(\mathbf{r}) \nabla_k^2 \phi(\mathbf{R})$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mu} \phi(\mathbf{R}) \left[ \nabla_{\mu}^2 - \sum_k \frac{z_k}{r_{\mu k}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) + \left[ \sum_{k<1} \frac{z_k z_1}{r_{k1}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R})$$

$$= E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.9)$$

El primer término de la ecuación anterior representa la razón de transición entre estados electrónicos, cantidad susceptible de ser despreciada. Como segunda aproximación, se descarta el término  $\nabla_k^2 \psi_R(\mathbf{r})$ , debido a que las eigenfunciones electrónicas  $\psi_R(\mathbf{r})$  varían muy lentamente con respecto a las coordenadas  $\mathbf{R}$ . Por lo que la expresión (2.2.9) se reduce a

$$\begin{aligned}
& - \sum_k \frac{1}{2m_k} \psi_R(\mathbf{r}) \nabla_k^2 \phi(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \phi(\mathbf{R}) \left[ \nabla_{\mu}^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{\mu k}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) + \\
& + \left[ \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}). \quad (2.2.10)
\end{aligned}$$

donde  $E$  es una aproximación a la energía del sistema completo. Esta última expresión se puede simplificar al recurrir a las definiciones de  $\hat{T}_R$ ,  $\hat{h}$  y  $\hat{V}$  dadas en las ecuaciones (2.2.4)-(2.2.6)

$$\psi_R(\mathbf{r}) \hat{T}_R \phi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{R}) \left[ \hat{h} + \hat{V} \right] \psi_R(\mathbf{r}) = E \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.11)$$

Ya que los núcleos son más masivos que los electrones, el primer término de la ecuación anterior se puede despreciar puesto que representa la energía cinética nuclear (despreciable en comparación con la electrónica)

$$\phi(\mathbf{R}) \left[ \hat{h} + \hat{V} \right] \psi_R(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \psi_R(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.12)$$

donde ahora  $E$  se volvió  $E(\mathbf{R})$  debido a que se despreció el movimiento nuclear. Al dividir ambos miembros entre  $\phi(\mathbf{R})$  se tiene

$$\left[ \hat{h} + \hat{V} \right] \psi_R(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \psi_R(\mathbf{r}). \quad (2.2.13)$$

Hay que hacer notar que esta expresión es idéntica a la ecuación (2.2.7) y que, por lo tanto, corresponde a una ecuación de Schrödinger puramente electrónica. En las secciones subsecuentes nos concentraremos en resolver tal ecuación.

Si suponemos que hemos resuelto la expresión (2.2.13), podemos retomar el movimiento nuclear al considerar la ecuación (2.2.13) dentro de la expresión (2.2.11)

$$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \hat{T}_{\mathbf{R}} \phi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{R}) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) W(\mathbf{R}) = E \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.14)$$

donde se definió  $E(\mathbf{R}) = W(\mathbf{R})$  con objeto de no confundir la función  $E(\mathbf{R})$  con el número  $E$ . Al dividir entre la función de onda electrónica se tiene entonces que:

$$\left[ \hat{T}_{\mathbf{R}} + W(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{R}) \quad (2.2.15)$$

Esta es una ecuación tipo Schrödinger que describe el movimiento nuclear y que supone la energía electrónica  $E(\mathbf{R})$  como un potencial en el que se encuentran inmersos los núcleos.

La aproximación de Born-Oppenheimer deja de ser válida cuando los núcleos se mueven a velocidades comparables a las que poseen los electrones, o bien cuando  $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  no varía lentamente con respecto a las coordenadas nucleares. Tales situaciones se dan, por ejemplo, al hacer colisionar átomos ó moléculas a velocidades relativistas, ó cuando la función de onda del sistema cambia drásticamente en un cruce evitado de superficies de potencial.

### 2.3 MATRICES DE DENSIDAD REDUCIDAS.

Después de aplicar la aproximación de Born-Oppenheimer aún resta por resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.2.13). En la mayoría de los casos ella resulta ser suficientemente complicada. Por lo tanto, en esta sección se introducirá un nuevo concepto matemático referido como matriz de densidad reducida, con el propósito de simplificar la expresión que se obtiene para la energía electrónica. Como se describirá posteriormente, la matriz

de densidad reducida da la pauta para trabajar con una ente física más simple y plausible como lo es la densidad electrónica. Esta última cantidad resulta ser fundamental en la teoría sobre funcionales de la densidad (DFT) que permite encontrar la solución a la ecuación de onda electrónica en forma relativamente directa y con poca pérdida de exactitud.

En la actualidad, la teoría de funcionales de la densidad se aplica a sistemas microscópicos en el estado base y recurre al uso de la función de onda así como al de la densidad electrónica, con objeto de simplificar y reducir el número de cálculos a realizar. De ahí que, dentro de la teoría DFT la función de onda y densidad electrónica sean las variables primordiales.

En primer lugar, consideremos el Hamiltoniano  $\hat{H}_{NV}$  para un sistema de N electrones sujetos a un potencial externo  $V(r)$  que, bajo el caso molecular, resulta ser el potencial producido por los núcleos fijos.

$$\hat{H}_{NV} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\nu=1}^N V(r_{\nu}) + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2.3.1)$$

$$V(r_{\nu}) = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{\nu k}}$$

Asumiendo que el potencial externo no depende del tiempo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$\hat{H}_{NV} \psi_R(r_1, \dots, r_N) = E(R) \psi_R(r_1, \dots, r_N) \quad (2.3.2)$$

donde la función de onda  $\psi_R$  es antisimétrica y su norma al cuadrado debe integrar a uno, es decir;

$$\int \psi_R^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_R(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) dv_1 \dots dv_N = 1 \quad (2.3.3)$$

en la expresión anterior se asume que cada  $\mathbf{r}$  lleva implícita 4 variables; tres espaciales y una de spin.

Ahora se procede al cálculo del valor esperado del operador Hamiltoniano, el cual se interpreta como la energía electrónica correspondiente al sistema que está descrito por la función de onda aproximada  $\psi_R$ .

$$E(R) = \langle \psi_R | \hat{H}_{NV} | \psi_R \rangle = \int \psi_R^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H}_{NV} \psi_R(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) dv_1 \dots dv_N \quad (2.3.4)$$

Insertando la expresión (2.3.1) para  $\hat{H}_{NV}$  y tomando en cuenta que la función de onda es antisimétrica, podemos expresar  $E(R)$  de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E(R) = N \int \psi_R^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \psi_R(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right] dv_1 \dots dv_N + \\ + \frac{N(N-1)}{2} \int \psi_R^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \frac{1}{r_{12}} \psi_R(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) dv_1 \dots dv_N + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \\ + N \int \psi_R^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_1) \psi_R(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) dv_1 \dots dv_N \quad (2.3.5) \end{aligned}$$

donde 
$$v(\mathbf{r}_1) = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{1k}}$$

y las sumas sobre electrones fueron reemplazadas por factores de  $N$  según el caso de operadores de uno y dos partículas. Con objeto de simplificar la expresión anterior, se procede a definir en forma breve y concreta las matrices de densidad reducidas de orden  $m$  con base en la función de onda del sistema  $\psi_R$ .

La matriz reducida de orden  $m$  se define como

$$\Gamma^{(m)}(r'_1, r'_2, \dots, r'_m | r_1, r_2, \dots, r_m) \equiv N! / (N-m)! \cdot$$

$$\int \psi_R^*(r'_1, r'_2, \dots, r'_m, r_{m+1}, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, \dots, r_m, r_{m+1}, \dots, r_N) dv_{m+1} \dots dv_N \quad (2.3.6)$$

El elemento diagonal de la matriz reducida de orden  $m$  (que se obtiene al hacer  $r'_1=r_1, r'_2=r_2, \dots, r'_m=r_m$ ) se interpreta físicamente como la probabilidad de encontrar al electrón 1 en el volumen  $dv_1$  centrado en el punto  $r_1$ , el electrón 2 en el volumen  $dv_2$  centrado en el punto  $r_2$ , y así sucesivamente hasta el electrón  $m$ -ésimo, mientras que los electrones restantes ocupan posiciones arbitrarias. En particular, la matriz reducida de segundo orden adopta la forma:

$$\Gamma^{(2)}(r'_1, r'_2 | r_1, r_2) \equiv N(N-1) \cdot$$

$$\int \psi_R^*(r'_1, r'_2, r_3, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dv_3 \dots dv_N \quad (2.3.7)$$

Así mismo, la matriz de 1er orden es:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}(r'_1 | r_1) &\equiv N \int \psi_R^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \psi_R(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dv_2 dv_3 \dots dv_N \\ &= \frac{1}{(N-1)} \int \Gamma^{(2)}(r'_1, r_2 | r_1, r_2) dv_2 \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Notese que la matriz reducida de orden 1 se obtuvo a partir de la matriz de orden 2 mediante integración. En general, una matriz reducida de orden  $m-1$  se puede obtener a partir de la matriz de orden  $m$  mediante una integración adicional.

La parte diagonal de la matriz reducida de 1er orden denota la densidad de partículas  $\rho$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}) = N \int \psi_R^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) dv_2 dv_3 \dots dv_N \quad (2.3.9)$$

A su vez, la densidad  $\rho(\mathbf{r})$  se ha normalizado de tal forma que de el número de electrones  $N$  que participan en el sistema, esto es:

$$\int \rho(\mathbf{r}) dv_1 = N \int \psi_R^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) dv_1 dv_2 \dots dv_N = N \quad (2.3.10)$$

Habiendo definido las matrices reducidas, ahora se procede a expresar el valor esperado de la energía (2.3.5) en términos de las mismas matrices de 1er y 2o orden.

$$E(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) v_1^2 \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1) dv_1 + \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) dv_1 \\ + \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma^{(2)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dv_1 dv_2 + \sum_{k < l} \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \quad (2.3.11)$$

Es posible demostrar que la expresión anterior se puede reducir aún más al escribir la matriz reducida de orden 2 en términos de la matriz de orden 1 y elementos diagonales:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1) \quad (2.3.12)$$

Por lo tanto, (2.3.11) se convierte en:

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{R}) = & -\frac{1}{2} \int \delta(\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1) dv_1 + \int v(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1) dv_1 \\
& + \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} [\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_2) \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1)] dv_1 dv_2 \\
& + \sum_{k < l} \frac{z_k z_l}{r_{kl}} \tag{2.3.13}
\end{aligned}$$

La importancia de que la energía adopte una forma funcional en términos de matrices reducidas, de primer orden, se debe a que ahora dicha energía depende de tan sólo 2 variables ( $r_1$  y  $r_2$ ), en forma contraria al utilizar la función de onda que depende de  $N$  variables (de  $r_1$  hasta  $r_N$ ), véase por ejemplo la expresión (2.3.5).

De acuerdo al principio de mínima energía, el estado base de nuestro sistema posee una energía que se encuentra acotada inferiormente, es decir;

$$E_0 \leq E(\mathbf{R}) = \langle \psi_{\mathbf{R}} | \hat{H}_{\mathbf{N}\mathbf{V}} | \psi_{\mathbf{R}} \rangle \tag{2.3.14}$$

donde la cota inferior  $E_0$  está dada por:

$$E_0 = \min \{ E \mid \hat{H}_{\mathbf{N}\mathbf{V}} \psi_{\mathbf{R}} = E \psi_{\mathbf{R}} \} \tag{2.3.15}$$

Tal principio es también utilizado en otros métodos con los cuales se obtienen soluciones aproximadas. En la sección siguiente haremos uso del principio de mínima energía como se tiene expresado en la ecuación (2.3.14).

Finalmente, de la expresión (2.3.13) surge en forma natural la pregunta de si es posible simplificar, aún más, tal ecuación de manera que se pueda escribir en función del término más simple que existe en el conjunto de matrices reducidas, que es la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . La respuesta a esta interrogante se dá en la siguiente sección.

## 2.4 TEOREMAS DE HOHENBERG Y KOHN.

De acuerdo a la sección anterior, la energía resulta ser un funcional de las matrices reducidas de orden uno y dos. Sin embargo, la energía del estado base también es un funcional de la densidad electrónica. A continuación se dan los teoremas que fundamentan tal aseveración [Ref. 2].

El teorema I determina una relación biunívoca entre la densidad del estado base de un sistema y el potencial externo respectivo, siempre y cuando el estado basal NO sea degenerado.

### TEOREMA I

Si  $\psi_1$  es la función de onda del estado base de un sistema con N electrones que se encuentran bajo la influencia del potencial externo  $V_1$ , y  $\psi_2$  es la función de onda del estado base del sistema con potencial externo  $V_2$ , entonces las densidades correspondientes  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son diferentes.

### DEMOSTRACION

La demostración del Teorema se realiza por reducción al absurdo. Supongamos que se tienen 2 potenciales externos diferentes  $V_1(\mathbf{r})$  y  $V_2(\mathbf{r})$  que dan lugar a funciones de onda electrónicas  $\psi_1$  y  $\psi_2$ , que a su vez originan las densidades  $\rho_1$  y  $\rho_2$ . Asumimos que tales densidades son iguales.

Dado que los potenciales son distintos, los Hamiltonianos dan lugar a diferentes ecuaciones de Schrödinger, lo cual implica tener diferentes funciones de onda. Denotando los Hamiltonianos y las energías del estado base asociadas con  $\psi_i$  por  $H_i$  y  $E_i$  ( $i=1,2$ ), y haciendo uso del principio variacional, obtenemos la siguiente desigualdad:

$$E_2 = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle \quad (2.4.1)$$

de igual forma para  $E_1$ :

$$E_1 = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.4.2)$$

sumando  $E_1 + E_2$ :

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.4.3)$$

$$\langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 | \psi_1 \rangle - \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle \quad (2.4.4)$$

$$\langle \psi_2 | H_2 - H_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | H_2 - H_1 | \psi_1 \rangle \quad (2.4.5)$$

pero como  $H_2$  y  $H_1$  sólo difieren en el potencial,

$$\langle \psi_2 | V_2 - V_1 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | V_2 - V_1 | \psi_1 \rangle \quad (2.4.6)$$

$$\int \rho_2(\mathbf{r}) [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] dv < \int \rho_1(\mathbf{r}) [V_2(\mathbf{r}) - V_1(\mathbf{r})] dv \quad (2.4.7)$$

lo cual implica que  $\rho_2 < \rho_1$ , llegandose a una contradicción puesto que partimos del hecho de que  $\rho_2 = \rho_1$ . Por lo tanto, existe una relación biunivoca entre el potencial externo y la densidad electrónica. ■

Como consecuencia de éste teorema, se puede deducir que la energía del estado base es un funcional de la densidad electrónica. Tal resultado se formaliza mediante el siguiente corolario.

#### COROLARIO

Dado que la energía del estado base  $E_0$  es un funcional del potencial externo  $V$ , entonces también es un funcional de la densidad electrónica  $\rho$  del estado base, es decir:

$$E_0 = E_0[\rho] \quad (2.4.8)$$

**DEMOSTRACION**

Por hipotesis, la energía del estado base es un funcional del potencial así como del numero de electrones  $N$ . Por el teorema I, a éste potencial le corresponde una única densidad  $\rho$ . Por lo tanto, la energía del estado base es un funcional de la densidad del estado base, esto es:

$$E_0 = E_0[N, V] = E_0[N, V[\rho]] = E^{\text{HK}}[\rho] \quad (2.4.9)$$

donde  $E^{\text{HK}}[\rho]$  es la energía como un funcional de la densidad. ■

**TEOREMA II**

La densidad del estado base de un sistema será aquella que minimice a la energía.

**DEMOSTRACION**

Sea  $\rho_1$  la densidad del estado base y  $\rho_2$  una densidad diferente. De acuerdo al teorema I,  $\rho_1$  y  $\rho_2$  provienen de diferentes potenciales externos, es decir, los Hamiltonianos correspondientes son distintos y, por ende, sus funciones de estado. Utilizando el principio variacional:

$$\langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (2.4.10)$$

y en términos de la densidad:

$$E^{\text{HK}}[\rho_1] < E^{\text{HK}}[\rho_2] \quad (2.4.11)$$

Por lo tanto, la densidad  $\rho_1$ , correspondiente a  $H_1$ , es la que minimiza a  $E^{\text{HK}}$ . ■

Nótese que este segundo teorema nos permite obtener la densidad electrónica del estado base de un sistema, minimizando el funcional de energía  $E^{\text{HK}}[\rho]$ .

Regresando a la ecuación (2.3.11), observamos que la densidad sólo aparece en forma explícita en el segundo término. No obstante, utilizando el corolario arriba demostrado, resulta que toda la expresión es un funcional de la densidad. Por lo tanto tenemos que

$$E^{\text{HK}}[\rho] = F^{\text{HK}}[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (2.4.12)$$

donde  $F^{\text{HK}}$  es conocido como el funcional universal de Hohenberg-Kohn, debido a que tiene la misma forma para cualquier sistema electrónico, y no involucra al potencial externo en forma explícita.

Con la expresión (2.4.12) se responde a la interrogante planteada en la sección anterior, sobre una expresión para la energía del estado base exclusivamente en términos de la densidad electrónica  $\rho$ . Ello queda demostrado con los teoremas I y II, además del corolario. Pero hay que hacer notar que los teoremas son tan sólo existencialistas y en ninguna forma constructivistas, es decir, no indican la forma de construir ó encontrar los funcionales de la energía.

## 2.5 EL METODO DE KOHN Y SHAM.

De acuerdo a la sección anterior, la energía del estado base de un sistema de  $N$  electrones que se encuentran bajo la influencia de un potencial externo  $V$  (asumiendo núcleos fijos) es un funcional único de la densidad electrónica. Esto implica que tanto la energía cinética como la potencial son funcionales de  $\rho$ , es decir;

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{v} + F[\rho] \quad (2.5.1)$$

con

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.5.2)$$

donde  $V_{ee}$  representa la interacción entre electrones y  $T$  la energía cinética de los mismos.

En esta sección, es nuestro objetivo expresar la energía total en términos de sus componentes, y definir la importante contribución energética de intercambio y correlación dentro del esquema DFT de acuerdo a como lo hacen Kohn y Sham [Ref. 3].

Debido a que la densidad exacta  $\rho$ , de acuerdo al teorema II, minimiza al funcional de la energía entonces, la energía debe satisfacer la ecuación de Euler, es decir:

$$\delta E[\rho]/\delta \rho = 0 \quad (2.5.3)$$

$$V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.5.4)$$

Hay que recordar que la densidad debe cumplir con la restricción

$$\int \rho(\mathbf{r}) \, dv = N \quad (2.5.5)$$

y por lo tanto, debe ser incluida en (2.5.3) a través de un multiplicador de Lagrange  $\epsilon$ . Al realizar tal proceso obtenemos la llamada ecuación de Euler-Lagrange, que matemáticamente representa la condición para encontrar la densidad exacta que minimiza al funcional de la energía.

$$\epsilon = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.5.6)$$

El método de Kohn y Sham consiste en introducir los términos de intercambio y correlación inherentes al sistema de la manera más

sencilla posible. Para ello, supongamos un sistema de  $N$  electrones interactuantes donde el movimiento de una partícula afecta el movimiento de las demás. La energía cinética de este sistema, por conveniencia, la denotaremos por  $T$ . Ella está dada en la forma:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.5.7)$$

donde  $\varphi_i$  es el orbital  $i$ -ésimo y  $n_i$  su número de ocupación con valor posible entre 0 y 1. De acuerdo con la teoría de Hohenberg y Kohn,  $T$  es un funcional de la densidad electrónica total,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.5.8)$$

Como  $0 \leq n_i \leq 1$  entonces existe la posibilidad de tener más de  $N$  orbitales parcialmente llenos que describen a la función de onda del sistema bajo consideración. Kohn y Sham hacen que todos los números de ocupación  $n_i$  sean iguales a 1 para  $N$  orbitales "ideales" y cero para los demás con objeto de introducir una versión simplificada no sólo de  $T$  y  $\rho$  sino también, de la función de onda electrónica  $\psi$ , la cual ahora se puede expresar como un sólo determinante de Slater compuesta por los  $N$  orbitales ideales.

Para el caso especial en el que  $n_i = 1$ , las ecuaciones (2.5.7) y (2.5.8) para  $T$  y  $\rho$  se vuelven:

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.5.9)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.5.10)$$

Tales expresiones corresponden al mismo sistema de  $N$  electrones anteriores pero NO interactuando entre sí, puesto que se restringe a los  $N$  electrones a ocupar  $N$  orbitales.

La idea clave del método de Kohn y Sham es hacer que  $T_S$  sea la componente principal de la energía cinética. Para implementar esta idea se reescribe la ecuación (2.5.2) en la forma

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.5.11)$$

donde se define el término  $E_{XC}$  como

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.5.12)$$

y  $J$  representa la conocida energía de interacción Clásica entre electrones.

Nótese que, dada la naturaleza de  $T$  y  $T_S$ , la diferencia entre ellas define una energía de correlación dinámica (cinética). Mientras que la diferencia entre  $V_{ee}$  y  $J$  define una energía de intercambio y correlación estática. Sustituyendo  $F[\rho]$  dada por la expresión (2.5.11), la ecuación de Euler-Lagrange (2.5.6) se vuelve

$$\epsilon = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.5.13)$$

donde el potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  de Kohn y Sham es definido por

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{v}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V_{XC}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.5.14)$$

y el potencial de intercambio y correlación es:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.5.15)$$

Como resumen a esta sección, el método de Kohn y Sham permite expresar la función de onda electrónica en forma simple, representandola tan sólo por un determinante de Slater compuesto por N orbitales. Otro hecho importante es también la introducción de las contribuciones de intercambio y correlación, como funcionales de la densidad, dentro del Hamiltoniano correspondiente al sistema. Por lo cual se evita trabajar no sólo con términos que consideran la correlación en forma perturbativa sino también, con funciones de onda que involucran un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos. En consecuencia, es de esperarse que los cálculos involucrados al resolver la ecuación de Schrödinger se simplifiquen y se vuelvan menos costosos desde el punto de vista computacional. No obstante hay que hacer notar que aún se desconoce la forma explícita del funcional de intercambio y correlación y que, ahora, la función de onda así como la densidad electrónica son las variables fundamentales dentro de la nueva metodología.

## 2.6 ECUACIONES DE KOHN Y SHAM.

Ya que la función de onda y la densidad electrónica juegan un papel importante dentro del método de Kohn y Sham, en esta sección se derivan las ecuaciones de Kohn y Sham explícitas que nos permiten encontrar los N orbitales "ideales", referidos anteriormente y que conforman tanto a la función de onda como a la densidad electrónica.

Primeramente, retomamos la ecuación para la energía  $E[\rho]$  dada en (2.5.1):

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (2.6.1)$$

Si en esta igualdad introducimos la expresión para  $F[\rho]$  dada por (2.5.11), entonces se obtiene que

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dv. \quad (2.6.2)$$

A continuación se desea escribir la energía de Kohn y Sham en términos de orbitales. Para ello nos valemos del hecho de que la función de onda tiene forma de determinante

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.6.3)$$

donde el vector  $\mathbf{r}_i$  denota la posición del electrón  $i$ -ésimo y el subíndice  $\mu$  el estado cuántico del spin-orbital  $\varphi_\mu$ . El expresar la función de onda por un sólo determinante de Slater, implica la posibilidad de que los  $N$  electrones puedan ocupar cualquiera de los  $N$  orbitales. Suponemos que todos los spin-orbitales son ortonormales con objeto de asegurar un conjunto base a partir del cual se puede expresar la función de onda del sistema, es decir:

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) dv = \delta_{ij} \quad (2.6.4)$$

Dada la energía de Kohn y Sham en la forma (2.6.2) y la función de onda (2.6.3), procedemos a calcular el valor esperado de la energía dado como

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (2.6.5)$$

Dicha expresión en términos de orbitales electrónicos es:

$$E = \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \varphi_i(\mathbf{r}) dv + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dv \quad (2.6.6)$$

con la densidad  $\rho$  dependiendo, a su vez, de orbitales electrónicos en la forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.6.7)$$

En la ecuación (2.6.6), el primer término representa la energía  $T_S$  del sistema de electrones no interactuantes dada por (2.5.9), mientras que los funcionales  $J$ ,  $E_{xc}$  y  $V$  dan lugar al potencial efectivo  $V_{eff}$  que aparece en (2.5.14). La ecuación (2.6.6) junto con (2.6.7) determinan la energía del estado base en términos exclusivos de orbitales electrónicos.

Ahora bien, el principio variacional de Hohenberg y Kohn nos permite obtener la densidad electrónica del estado base siempre y cuando se minimice el funcional de la energía. Ello se puede traducir en términos de orbitales como:

$$\delta E[\varphi] / \delta \varphi = 0 \quad (2.6.8)$$

Si tomamos en cuenta la restricción de ortonormalidad de los orbitales a través de multiplicadores de Lagrange  $\epsilon_{ij}$ , entonces se llega a la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange para tales orbitales

$$\delta \left[ E[\varphi] + \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) dv \right] / \delta \varphi = 0. \quad (2.6.9)$$

La expresión (2.6.9) da el conjunto de condiciones necesarias y suficientes para encontrar los  $N$  orbitales que minimizan la energía del estado base de nuestro sistema.

Se puede demostrar que al llevar a cabo las derivadas funcionales con respecto a los orbitales  $\varphi$ , la expresión (2.6.9) se convierte en:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \sum_i^N \varepsilon_{ij} \varphi_i \quad (2.6.10)$$

y mediante una transformación unitaria los orbitales diagonalizan a la matriz  $\varepsilon_{ij}$ . Como resultado final, se obtienen  $N$  ecuaciones tipo Schrödinger que deben satisfacer los  $N$  orbitales electrónicos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.6.11)$$

Estas ecuaciones resultan ser bastante complejas puesto que son ecuaciones integro-diferenciales y además están acopladas entre sí mismas. El acoplamiento surge en el potencial  $V_{\text{eff}}$  al depender éste de la densidad electrónica  $\rho$  la cual, a su vez, depende de los orbitales electrónicos restantes. No obstante a la complejidad, las ecuaciones anteriores, ahora denominadas ecuaciones de Kohn y Sham, pueden resolverse por medio de una técnica iterativa. Para ello, se propone un conjunto de orbitales aproximados que se insertan en (2.6.11) con el objeto de establecer el potencial  $V_{\text{eff}}$  (que depende de  $\rho$  y ésta a su vez de los orbitales). Una vez resuelto el conjunto de  $N$  ecuaciones se obtiene un conjunto nuevo de orbitales mejorados que son utilizados nuevamente en (2.6.11) para encontrar otro conjunto aún mejor que el anterior, y así sucesivamente hasta que la diferencia entre uno y otro conjunto de orbitales sea menor a un cierto umbral ó, equivalentemente, hasta alcanzar autoconsistencia entre el campo  $V_{\text{eff}}$  y los orbitales obtenidos.

Mediante este procedimiento se obtienen los  $N$  orbitales "ideales" mencionados con anterioridad conocidos bajo el nombre de orbitales de Kohn y Sham.

Finalmente, hay que hacer notar dos puntos importantes. Primeramente, la participación de todos los electrones en el potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  da lugar a un campo promedio dentro del cual se mueve el electrón bajo consideración. De ahí que la ecuación (2.6.11) se puede ver como una ecuación de un solo electrón (donde se promediaron los efectos de todos los demás). Como segundo punto, el potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  se encuentra actualmente indeterminado puesto que no se ha especificado la forma funcional del término de intercambio-correlación  $E_{\text{XC}}$ . Sin duda alguna, llegar a conocer la forma de  $E_{\text{XC}}$  es un reto formidable ya que equivaldría a resolver el problema de  $N$ -cuerpos en forma exacta. No obstante a ello, existen aproximaciones lo suficientemente aceptables que permiten aplicar el método a problemas reales. En las siguientes secciones se describen las aproximaciones más comunmente usadas en la literatura para  $E_{\text{XC}}$ .

## 2.7 LA APROXIMACION DE DENSIDAD LOCAL PARA LA ENERGIA DE INTERCAMBIO.

Asumiendo la separabilidad entre los términos de intercambio y correlación, es decir

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho] \quad (2.7.1)$$

en esta sección se deriva una expresión para el funcional de intercambio  $E_{\text{X}}[\rho]$ . Para ello, procedemos a representar los orbitales electrónicos en la forma más simple posible es decir, en términos de ondas planas confinadas en una región del espacio:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \exp(ik_i \cdot \mathbf{r})/V^{1/2} \quad (2.7.2)$$

donde  $V$  es el volumen de espacio dentro del cual el electrón se encuentra confinado, y  $k_i$  el vector de onda asociado a tal partícula. Nuestro objetivo es llegar a una expresión de la densidad electrónica  $\rho$  en términos del momento máximo  $k_{\max}$ ,  $\rho = \rho(k_{\max})$  y al igual para el caso de la energía de intercambio  $E_x = E_x(k_{\max})$ . Tal proceso nos permitirá entonces, establecer una relación entre  $E_x$  y  $\rho$  a través del eslabón  $k_{\max}$ . Así se logrará obtener el funcional  $E_x(k_{\max}) = E_x(k_{\max}(\rho)) = E_x[\rho]$ .

Primeramente, escribimos la matriz de densidad de 1er orden dada en (2.3.8), bajo la representación de ondas planas, para llegar a determinar posteriormente la densidad electrónica  $\rho$ .

$$\Gamma^{(1)}(r_1|r_2) = 2 \sum_i^{N/2} \varphi_i(r_1) \varphi_i^*(r_2) \quad (2.7.3)$$

$$\Gamma^{(1)}(r_1|r_2) = 2/V \sum_{k_i} \exp[ik_i \cdot (r_2 - r_1)] \quad (2.7.4)$$

Si ahora suponemos que se tiene un gran número de electrones, podemos reemplazar la suma de (2.7.4) por la integral:

$$\Gamma^{(1)}(r_1|r_2) = 1/4\pi^3 \int \exp[ik \cdot (r_2 - r_1)] d^3k \quad (2.7.5)$$

Por comodidad, si trabajamos en coordenadas esféricas la ecuación anterior se convierte en

$$\Gamma^{(1)}(r_1|r_2) = 1/4\pi^3 \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \exp(ik \cdot r_{12}) \text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi. \quad (2.7.6)$$

Ya que el elemento diagonal de la matriz de orden uno es la densidad electrónica (ver ec. 2.3.9) entonces,

$$\begin{aligned}\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}) &= \rho(\mathbf{r}) \\ &= 4\pi/4\pi^3 \int_0^{k_{\max}} k^2 dk \\ \rho(\mathbf{r}) &= k_{\max}^3/(3\pi^2)\end{aligned}\quad (2.7.7)$$

Con esta ecuación se ha logrado encontrar la relación  $\rho \leftrightarrow k_{\max}$ . A continuación se pretende encontrar la correspondiente relación para  $E_x$  a partir de (2.3.13).

$$E_x = -\frac{1}{4} \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_1) dv_1 dv_2 \quad (2.7.8)$$

Ya que  $E_x$  esta descrita en términos de  $\Gamma^{(1)}$ , procedemos a simplificar la expresión (2.7.6) para  $\Gamma^{(1)}$  al realizar los cambios de variable:

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \text{y} \quad \mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (2.7.9)$$

Bajo estas nuevas variables (2.7.6) se vuelve

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_2) = 1/4\pi^3 \int_0^{k_{\max}} k_z^2 dk_z \int_0^\pi \exp(it \cos\theta) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (2.7.10)$$

donde se hizo  $t = k_{\max} r_{12}$ . Realizando las integrales y considerando el resultado (2.7.7) se demuestra que

$$\begin{aligned}\Gamma^{(1)}(r_1|r_2) &= 3\rho(r) (\sin t - t \cos t)/t^3 \\ &= \rho_1(r,s).\end{aligned}\quad (2.7.11)$$

Sustituyendo la forma de la matriz reducida de primer orden en la ecuación (2.7.8) para  $E_x$  obtenemos:

$$E_x = -9\pi \int \rho^2(r) \frac{1}{k_{\text{máx}}^2} dv \left[ \int_0^\infty [\sin t - t \cos t]^2/t^5 \right] dt \quad (2.7.12)$$

lo cual se reduce, después de realizar la integración sobre  $t$ , a

$$E_x = -\frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dv. \quad (2.7.13)$$

Esta última expresión representa la aproximación local al término de energía de intercambio. La característica local la debe a que en el transcurso de su derivación los orbitales fueron aproximados por ondas planas, lo cual equivale a considerar un gas de electrones no interactuantes con densidad constante  $\rho_0$  confinado en un pequeño elemento de volumen  $V$ . Nótese que, dentro de tal elemento de volumen la densidad es constante. Sin embargo, al hacer infinitamente pequeño el elemento de volumen  $V$  prácticamente se tiene una densidad puntual, es decir  $\rho_0$  pasa a depender de la posición,  $\rho_0 = \rho(r)$

Finalmente, el potencial asociado al término de intercambio local (2.7.13) se puede calcular en la forma:

$$V_x(r) = \frac{\delta E_x}{\delta \rho(r)} = - \left[ \frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (2.7.14)$$

sustituyendo este potencial en las ecuaciones de Kohn y Sham (2.6.11) y con la ayuda de (2.5.14) se tiene:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.7.15)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' - \left[ \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3} + V_c(\mathbf{r}) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.7.16)$$

De aquí en adelante nos referiremos a esta aproximación como la aproximación LDA (local density approximation).

## 2.8 LA APROXIMACION DE GRADIENTE PARA LA ENERGIA DE INTERCAMBIO.

Cuando se calculan energías totales a nivel atómico usando la aproximación LDA, en general los resultados obtenidos subestiman en aproximadamente 10% los datos experimentales, lo cual no siempre es aceptable. De ahí que, con el objeto de ganar exactitud, se suelen introducir correcciones a la energía de intercambio  $E_x^{\text{LDA}}$ . Para ello hay que recordar que la aproximación local delimita el valor de la densidad electrónica a puntos dentro del espacio interatómico, asumiendo en general diferentes valores de la densidad en cada punto. Sin embargo, tal aproximación NO nos da información sobre el comportamiento de la densidad en vecindades alrededor de dichos puntos. Por lo tanto, es de esperarse que el gradiente de la densidad tome en cuenta las inhomogeneidades de la nube electrónica no contempladas en el esquema local.

En base a lo anterior, resulta conveniente adicionar un término correctivo a la aproximación LDA que dependa del gradiente de  $\rho$ . Por supuesto, dicho término deberá de tener las mismas dimensiones de energía y nos referiremos a él como la corrección inhomogénea.

Para implementar lo anterior, escribimos la energía de intercambio en términos de contribuciones homogéneas (h) e inhomogéneas (i):

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + C_i x^2] dv \quad (2.8.1)$$

donde  $C_H$  y  $C_I$  son constantes y  $x$  es una variable adimensional por determinar. Tal variable aparece al cuadrado con objeto de compensar la subestimación de energías de intercambio por parte del método LDA. Una primera aproximación a  $x$  es considerarla directamente proporcional a  $\nabla\rho$  pero "pesada" con respecto al término  $\rho^{4/3}$ , esto es:

$$x = |\nabla\rho|/\rho^{4/3} \quad (2.8.2)$$

Aunque la forma de la variable  $x$  da lugar a un término correctivo sencillo, el potencial que se genera a partir de dicha contribución presenta problemas de divergencia [Ref.4]. Becke modifica la expresión (2.8.2) al formular su funcional para la energía de intercambio.

$$x_{\text{Becke}} = x/[1+6\beta x \operatorname{arcsenh}(x)]^{1/2} \quad (2.8.3)$$

Esta expresión no solo quita la divergencia en  $E_x$  sino también, da el comportamiento asintótico correcto bajo la condición de que  $C_i=\beta$ . Sustituyendo (2.8.3) en (2.8.1) se tiene:

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + C_i x_{\text{Becke}}^2] dv \quad (2.8.4)$$

$$E_x = - \int \rho^{4/3} [C_h + \beta x^2/[1+6\beta x \operatorname{arcsenh}(x)]] dv \quad (2.8.5)$$

Nótese que el parámetro  $C_h$  queda determinado por la ecuación (2.7.13)

$$C_h = \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \quad (2.8.6)$$

mientras que  $\beta$  es determinado a partir de datos atómicos conocidos usando la técnica de mínimos cuadrados. Así

$$\beta = 0.0042 \text{ au} \quad (2.8.7)$$

Las energías de intercambio atómico obtenidas con la funcional de Becke muestran una desviación relativa con respecto a las energías exactas del 0.1% [Ref.5]. En consecuencia la funcional de Becke resulta ser la más usada en cálculos atómicos y moleculares aún cuando existen otras funcionales, en su mayoría del tipo gradiente, pero que brindan menor exactitud. A las expresiones que recurren al uso de gradientes se les conoce como aproximaciones de gradiente generalizado. Sin embargo, hay que señalar que actualmente se ha dado a conocer un nuevo tipo de funcional, no clasificada dentro de la familia anterior, que no sólo hace uso de gradientes sino que además, considera el término no-local  $1/r_{12}$  que rige la interacción electrónica. Los cálculos con tal funcional son equiparables a los obtenidos con la de Becke a nivel atómico, pero aún resta hacer la comparación a nivel molecular.

## 2.9 LA ENERGÍA DE CORRELACION.

Para el cálculo de la energía de correlación se cuenta con varias funcionales. La mayoría de ellas se basan en la densidad  $\rho(r)$  como primera aproximación, para después introducir correcciones de tipo gradiente. En otras palabras, se tiende a seguir la misma línea que para intercambio. No obstante, hay que hacer notar que el escaso conocimiento que se tiene del término de

correlación, en comparación con el de intercambio, ha dado lugar a una mayor variedad de expresiones que lo representan. Entre las funcionales de correlación ampliamente usadas se encuentran la de Perdew, la de Lee-Yang-Parr y la de Wilson-Levy. Todas ellas dan en general buenas energías a pesar de que se deducen en forma diferente.

Primeramente, el funcional de John Perdew es una corrección al funcional de Langreth y Mehl. Estos últimos autores recurrieron al uso de la teoría "random-phase approximation" para poder interpolar la energía de correlación entre un gas de electrones de baja y alta densidad. Tomando en cuenta la posible polarización del spin, con  $\alpha$  y  $\beta$  denotando el espín hacia arriba y hacia abajo, respectivamente, Perdew propone su funcional como:

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int dv \rho \epsilon_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int dv d^{-1} \exp(-\Phi) C(\rho) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} \quad (2.9.1)$$

donde:

$$\Phi = 1.745 f \left[ \frac{C(\omega)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{7/6}} \quad (2.9.2)$$

$$C(\rho) = \frac{0.001667 + [0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2]}{[1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3]} \quad (2.9.3)$$

$$\rho = 3/4\pi r_s^3 \quad (2.9.4)$$

$$\alpha = 0.023266 \quad \beta = 7.389 \times 10^{-6} \quad \gamma = 8.723 \quad \delta = 0.472 \quad f = 0.11 \quad (2.9.5)$$

$$d = 2^{1/3} \left\{ \left[ \frac{(1+\xi)}{2} \right]^{5/3} + \left[ \frac{(1-\xi)}{2} \right]^{5/3} \right\}^{1/2} \quad (2.9.6)$$

$$\xi = \frac{[\rho_\alpha - \rho_\beta]}{[\rho_\alpha + \rho_\beta]} \quad (2.9.7)$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (2.9.8)$$

La funcional (2.9.1) puede utilizarse en: un gas de electrones cuya densidad varíe lentamente, átomos, iones e incluso superficies metálicas [Ref.6].

Por otro lado, el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [Ref.7] se basa en reescribir la expresión de correlación propuesta por Colle y Salvetti en términos exclusivos de  $\rho$  y  $\nabla\rho$ . Para ello se hace uso de la relación entre la matriz de densidad de orden 2 en términos de la de orden 1, ecuación (2.3.12), así como de la relación entre la energía cinética Hartree-Fock con la de Thomas-Fermi. La expresión última del funcional LYP, para sistemas de capa cerrada, esta dada como:

$$E_C = -a \int \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}} \left[ \rho + b\rho^{-2/3} [C_F\rho^{5/3} - 2t_W + (t_W/9 + \nabla^2\rho/18)] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] dv \quad (2.9.9)$$

mientras que para sistemas de capa abierta se vuelve:

$$E_C = -a \int \frac{\gamma(\mathbf{r})}{1+d\rho^{-1/3}} \left[ \rho + 2b\rho^{-5/3} [2^{2/3}C_F\rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3}C_F\rho_\beta^{8/3} - \rho t_W + (\rho_\alpha t_W^\alpha + \rho_\beta t_W^\beta)/9 + (\rho_\alpha \nabla^2\rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2\rho_\beta)/18] \exp(-c\rho^{-1/3}) \right] dv \quad (2.9.10)$$

donde

$$t_W(\mathbf{r}) = 1/8 \left[ \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \nabla^2\rho \right] \quad (2.9.11)$$

$$a = 0.04918 \quad b = 0.132 \quad c = 0.2533 \quad d = 0.349$$

$$\gamma(\mathbf{r}) = 2 \left[ 1 - \frac{\rho_\alpha^2(\mathbf{r}) + \rho_\beta^2(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right]$$

$$C_F = 3/10 (3\pi^2)^{2/3}$$

Finalmente, el funcional de correlación de Wilson y Levy [Ref. 8] tiene como base el funcional de Wigner:

$$E_C[\rho_\lambda] = - \int d\mathbf{v} \frac{0.44 \rho(\mathbf{r})}{7.8 + r_S/\lambda} \quad (2.9.12)$$

donde  $r_S$  esta dado por (2.9.4) y  $\lambda$  es un factor de escala.

El funcional no local para la energía de correlación de Wilson y Levy se construye al hacer que (2.9.12) satisfaga ciertos requerimientos respecto al escalamiento uniforme y no-uniforme de las coordenadas  $x, y, z$  que aparecen como argumentos de la densidad  $\rho$ . La expresión final de correlación es:

$$E_C[\rho] = \int \frac{a\rho + b|\nabla\rho|^2/\rho^{1/3} d\mathbf{v}}{c + d|\nabla\rho|/(\rho/2)^{4/3} + r_S} \quad (2.9.13)$$

donde  $a, b, c$  y  $d$  son constantes. El funcional presenta un inconveniente pues no se hace cero cuando se tiene un sólo electrón en el sistema, como debería de ser, ya que el electrón no es perturbado por ningún otro. En consecuencia Wilson y Levy corrigen su funcional (2.9.13) dando lugar a uno nuevo de capa abierta que

introduce el espín explícitamente y que se anula cuando el sistema tiene un solo electrón

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \frac{[a\rho + b|\nabla\rho|/\rho^{1/3}][1-\xi^2] dv}{c+d[|\nabla\rho_\alpha|/\rho_\alpha^{4/3} + |\nabla\rho_\beta|/\rho_\beta^{4/3}] + r_s} \quad (2.9.14)$$

donde  $\xi$  esta dada por (2.9.7) y las constantes  $a, \dots, d$  valen:

$$a=-0.74860 \quad b=0.06001 \quad c=3.60073 \quad d=0.90000 \quad (2.9.15)$$

Si asumimos que sólo se tiene un electrón, digamos con espín  $\beta$ , entonces  $\rho_\alpha=0$ ,  $\xi=-1$  y  $E_C=0$ . Pero si  $\rho_\alpha=\rho_\beta$  entonces  $\xi=0$  y se recobra la ecuación (2.9.13) para capa cerrada.

Una vez propuesto el término de correlación, ya sea el de Perdew, Lee-Yang-Parr o Wilson-Levy, las ecuaciones de campo autoconsistente (2.6.11), (2.5.14) y (2.5.15) requieren del potencial de correlación  $\delta E_C/\delta\rho$  para establecer en forma explícita la ecuación a partir de la cual se encontrarán los  $N$  orbitales electrónicos correspondientes al sistema. Ya que en esta investigación sólo usaremos los funcionales de Perdew y Lee-Yang-Parr, entonces damos a continuación sus potenciales:

Para el caso Perdew se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_C}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})} = & \mu_C^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \exp(-\Phi)C(\rho)/d \rho^{-1/3} \left[ \frac{(2-\Phi)\nabla^2\rho}{\rho} - \right. \\ & \left. \left[ \frac{4}{3} - \frac{11\Phi}{3} + \frac{7\Phi^2}{6} \right] |\nabla\rho|^2/\rho^2 + \frac{\Phi[\Phi-3]\nabla\rho \cdot \nabla|\nabla\rho|}{\rho|\nabla\rho|} - \right. \\ & \left. \frac{5\rho^{1/3}[\rho_\sigma^{2/3} - \rho_{-\sigma}^{2/3}]}{6d^2 \rho^4} \left[ 2^{2/3}(1-\Phi)\rho_{-\sigma}|\nabla\rho|^2 - 2^{2/3}(2-\Phi)\rho\nabla\rho_{-\sigma} \cdot \nabla\rho \right] \right] \end{aligned} \quad (2.9.16)$$

donde  $\mu_C^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta]$  es el potencial de correlación en la aproximación LSD.

Para el caso Lee-Yang-Parr de capa cerrada, el potencial de correlación es:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_C}{\delta \rho} = & -a(F_1' \rho + F_1) - ab C_F \rho^{5/3} (G_1' \rho + 8G_1/3) - \\ & ab \left[ G_1'' \rho |\nabla \rho|^2 + G_1' (3|\nabla \rho|^2 + 2\rho \nabla^2 \rho) + 4G_1 \nabla^2 \rho \right] / 4 - \\ & ab \left[ 3G_1'' \rho |\nabla \rho|^2 + G_1' (5|\nabla \rho|^2 + 6\rho \nabla^2 \rho) + 4G_1 \nabla^2 \rho \right] / 72 \end{aligned} \quad (2.9.17)$$

donde

$$F_1(\rho) = \frac{1}{1+d\rho^{-1/3}}, \quad G_1(\rho) = F_1(\rho) \rho^{-5/3} \exp(-c\rho^{-1/3}) \quad (2.9.18)$$

y las primas sobre  $F_1$  y  $G_1$  denotan derivadas con respecto a la densidad  $\rho$ . En el caso de capa abierta, el funcional Lee-Yang-Parr es:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_C}{\delta \rho} = & -a(F_2' \rho + F_2) - 2^{5/3} ab C_F \left[ G_2' (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + 8G_2 \rho_\alpha^{5/3} / 3 \right] - \\ & ab \left[ \rho \nabla^2 G_2 + 4\nabla G_2 \cdot \nabla \rho + 4G_2 \nabla^2 \rho + G_2' (\rho \nabla^2 \rho - |\nabla \rho|^2) \right] / 4 - \\ & ab \left[ 3\rho_\alpha \nabla^2 G_2 + 4\nabla \rho_\alpha \cdot \nabla G_2 + 4G_2 \nabla^2 \rho_\alpha + \right. \\ & \left. G_2' (3\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + 3\rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta + |\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] / 36 \end{aligned} \quad (2.9.19)$$

donde

$$F_2(\rho) = \frac{\gamma(\mathbf{r})}{1+d\rho^{-1/3}}, \quad G_2(\rho) = F_2(\rho) \rho^{-5/3} \exp(-c\rho^{-1/3}) \quad (2.9.20)$$

El potencial de capa abierta se reduce al potencial de capa cerrada cuando  $\rho_{\alpha} = \rho_{\beta}$ .

Una vez que se tienen los términos de intercambio y correlación las ecuaciones de Kohn y Sham quedan plenamente determinadas. Hay que hacer notar que tales términos pueden ser introducidos de 2 maneras en los cálculos. La primera forma es a través de un proceso perturbativo, donde los términos anteriores (ó solo el de correlación) se anulan en el proceso de solución autoconsistente para después retomarlos al evaluar la energía final del sistema. La segunda forma consiste en considerar los términos en el proceso de obtención de la función de onda, sin llegarlos a despreciar en ningun momento. Por supuesto, la primera opción resulta ser computacionalmente mas económica, sin embargo la segunda es la más apropiada.

## 2.10 ENERGÍAS DE INTERCAMBIO Y CORRELACION.

Los funcionales de Becke para intercambio, y de Perdew y Lee-Yang-Parr para correlación son de los más exactos. A continuación se dan energías de intercambio y correlación de algunos átomos neutros y átomos ionizados que fueron obtenidas usando estos funcionales.

De la tabla 2.9.1 (ver la siguiente página) podemos notar que la desviación máxima entre el valor experimental y teórico le corresponde al átomo de Hidrogeno, y la mínima al Escandio. Aproximadamente el 50% de los valores teóricos subestiman el valor experimental y el 50% restante lo sobrestiman. Para elementos pesados el valor teórico siempre es mayor, en valor absoluto, que el valor experimental correspondiente, mientras que para elementos ligeros el comportamiento se da a la inversa. La desviación promedio tomando en cuenta todos los elementos de la tabla anterior es de 0.19%. Para sistemas a nivel molecular la desviación tiende a incrementarse pero aún manteniendo desviaciones menores al 1%. Por

lo tanto, podemos decir que el funcional de intercambio de Becke resulta ser apropiada para los sistemas que en el siguiente capítulo habremos de estudiar.

**Tabla 2.10.1. Energías de intercambio atómicas (en au).<sup>a</sup>**

Atomo	Valor teórico	Valor experimental	Desviación %
H	-0.310	-0.313	0.958
He	-1.025	-1.026	0.097
Li	-1.775	-1.781	0.337
Be	-2.658	-2.667	0.337
B	-3.728	-3.744	0.427
C	-5.032	-5.045	0.258
N	-6.589	-6.596	0.106
O	-8.169	-8.174	0.061
F	-10.02	-10.00	-0.200
Ne	-12.14	-12.11	-0.248
Na	-14.03	-14.02	-0.071
Mg	-16.00	-15.99	-0.062
Al	-18.06	-18.07	0.055
Si	-20.27	-20.28	0.049
P	-22.62	-22.64	0.088
S	-24.98	-25.00	0.080
Cl	-27.49	-27.51	0.073
Ar	-30.15	-30.19	0.132
Sc	-38.03	-38.03	0.000
Ti	-41.05	-41.04	-0.024
V	-44.22	-44.20	-0.045
Cr	-47.87	-47.76	-0.230
Mn	-51.06	-50.98	-0.157
Fe	-54.48	-54.38	-0.184
Co	-58.08	-57.97	-0.190
Ni	-61.84	-61.68	-0.259
Cu	-66.06	-65.79	-0.410
Zn	-69.86	-69.64	-0.316

<sup>a</sup>Para el valor teórico se uso el funcional de Becke.

En la tabla 2.10.2 se presentan datos teóricos y experimentales de energías de correlación de algunos iones y átomos, usando los funcionales de Perdew y Lee-Yang-Parr.

Tabla 2.10.2. Energías de Correlación de iones y átomos (en au).

Atomo	Valor teórico		Valor experimental	Desviación %	
	Perdew	LYP		Perdew	LYP
H	-0.003		0.000		
He <sup>+1</sup>	0.002		0.000		
Li <sup>+2</sup>	0.004		0.000		
He	-0.044	-0.0437	-0.042 <sup>a,b</sup>	-4.762	-4.048
Li <sup>+1</sup>	-0.045	-0.0475	-0.044 <sup>c</sup>	-2.273	-7.954
Be <sup>+2</sup>	-0.049	-0.0490	-0.044 <sup>c</sup>	-11.364	-11.364
B <sup>+1</sup>		-0.1070	-0.111 <sup>d</sup>		3.604
Be	-0.094	-0.0950	-0.094 <sup>a,b</sup>	0.000	-1.064
Ne <sup>+6</sup>	-0.136		-0.18 <sup>c</sup>	24.444	
Ne	-0.39	-0.383	-0.39 <sup>a,b</sup>	0.000	1.795
Ar	-0.80	-0.751	-0.79 <sup>a,b</sup>	-1.266	4.937
Kr	-2.01	-1.748			
Xe	-3.31	-2.743			

<sup>a</sup>Ref. 9<sup>b</sup>Ref. 6<sup>c</sup>Ref. 10<sup>d</sup>Ref. 11

Las desviaciones máximas se presentan para los iones Ne<sup>+6</sup> y Be<sup>+2</sup> con los funcionales de Perdew y LYP, respectivamente. En cambio, las desviaciones mínimas corresponden a los átomos neutros Ne y Be para el mismo par de funcionales. Notese que en el caso del funcional de Perdew se logra igualar el valor teórico con el experimental para los átomos Ne y Be. Los valores calculados con el funcional de Perdew son casi siempre mayores en valor absoluto que el valor experimental correspondiente, mientras que con el funcional de LYP aproximadamente el 50% de los valores teóricos subestiman el valor experimental y el otro 50% lo sobrestiman. Los resultados obtenidos con el funcional de LYP muestran que para

elementos pesados el valor teórico siempre es menor, en valor absoluto, que el valor experimental, mientras que para elementos ligeros el comportamiento se da a la inversa. La desviación promedio tomando en cuenta todos los elementos de la tabla anterior es de 6.3% y 5.0% para Perdew y LYP, respectivamente. Como conclusión, los funcionales de correlación de Perdew y LYP muestran mayor incertidumbre que la obtenida en el caso de intercambio. Aún así, la incertidumbre en la energía de correlación es bastante aceptable al comparar con metodologías más complicadas. De ahí que en el siguiente capítulo recurramos al uso de tales expresiones de correlación.

## 2.11 REFERENCIAS.

- |  | Colocación*      |
|--|------------------|
| 1. <b>Elementary Quantum Chemistry</b><br>Frank L. Pilar<br>Mc Graw-Hill, New York, 1968.  | QD 461, P53 (IF) |
| 2. P. Hohenberg and W. Kohn<br>Phys. Rev. 136, 864 (1964).   |                  |
| 3. <b>Density Functional Theory of Atoms and Molecules</b><br>Robert G. Parr and Weitao Yang<br>Oxford University Press, Oxford, 1989. |                  |
| 4. Frank Herman, John P. Van Dike, and Irene B. Ortenburger<br>Phys. Rev. Lett. 22, 807 (1969).  |                  |
| 5. A. D. Becke<br>Phys. Rev. A38, 3098 (1988).   |                  |
| 6. John P. Perdew<br>Phys. Rev. B33, 8822 (1986).  |                  |
| 7. Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr<br>Phys. Rev. B37, 785 (1988).  |                  |
| 8. Leslie C. Wilson and Mel Levy<br>Phys. Rev. B41, 12930 (1990).  |                  |
| 9. A. Veillard and E. Clementi<br>J. Chem. Phys. 49, 2415 (1968).  |                  |
| 10. E. Clementi<br>J. Chem. Phys. 38, 2248 (1963).   |                  |
| 11. A. Savin, H. Stoll and H. Preuss<br>Theor. Chim. Acta 70, 407 (1986).  |                  |

\*Nomenclatura: IF = Instituto de Física, UNAM.

### CAPITULO 3. CUANTIFICACION DE LOS EFECTOS DE 2 Y 3 CUERPOS POR MEDIO DEL DIMERO Y TRIMERO DE PLATA

#### 3.1 INTRODUCCION.

Nuestro interés en éste capítulo se enfoca primordialmente en el estudio de propiedades energéticas de cúmulos conformados por 2 y 3 átomos de plata.

Primeramente, se procederá a calcular las diferentes contribuciones que componen a la energía de interacción. Ello con el objeto de analizar los términos que dan lugar a la forma geométrica que adopta el cúmulo cuando se encuentra en su estado de mínima energía (estado basal). Como segundo tema, se investigará la variación de los diversos términos energéticos conforme los cúmulos varían su geometría e incrementan su tamaño. Hay que hacer notar que, el alcance de estos objetivos nos permitirá cuantificar los efectos que causa un tercer cuerpo sobre un dímero que en principio se encontraba aislado.

Dada la versatilidad de la metodología del Capítulo anterior, así como la importancia de la energía de correlación en compuestos de naturaleza metálica, resulta conveniente incluir expresiones distintas para el término de correlación con la finalidad de tener esquemas diferentes y poderlos comparar. De ahí que trabajemos con el funcional de correlación de Perdew, por un lado, y el de Lee-Yang-Parr, por el otro. Ambos funcionales no sólo son de los más sencillos desde el punto de vista físico, sino también de los más precisos en la actualidad. Con respecto al término de intercambio, consideraremos al funcional de Becke como el factor común que se combinará con los 2 funcionales de correlación anteriores. Por lo tanto, la nomenclatura para distinguir un esquema del otro será: BP=Becke-Perdew y BLYP=Becke-Lee-Yang-Parr.

Buscando algoritmos exáctos y eficientes que resuelvan las ecuaciones que surgen en la teoría de funcionales de la densidad,

se ha encontrado que aquéllos paquetes computacionales que recurren al uso de orbitales tipo Gaussiano permiten implementar la teoría con gran rapidéz y exactitud. En particular UNICHEM, en su modalidad DGauss Ver.=3.0, es un programa que satisface tales expectativas ya que usa combinaciones lineales de funciones tipo Gaussiano en el desarrollo de orbitales, con la variante adicional de contar con conjuntos base auxiliares para expresar la densidad electrónica y los potenciales de intercambio y correlación.

En muchos aspectos el programa DGauss tiene similitudes con los programas que implementan el método Hartree-Fock ya que, en lo que respecta a la evaluación de las integrales, retoma los algoritmos del método Hartree-Fock y los adecúa a la teoría de funcionales de la densidad logrando agilizar el proceso de cálculo.

El programa DGauss usa el procedimiento de campo autoconsistente (SCF) para la evaluación de la energía total en función de la geometría molecular. Entre otras características, también puede calcular gradientes de energía, es decir las fuerzas sobre los átomos para una geometría molecular dada, además de diversas propiedades moleculares tales como; cargas de Mulliken, los diferentes momentos multipolares, orbitales moleculares, densidades electrónicas y de espín, potenciales electrostáticos, etc.

De ahí que resulte conveniente usar el programa DGauss por la forma en que ha sido estructurado computacionalmente dentro del marco de referencia de la teoría del Captítulo 2.

A continuación damos las variables físicas, metodológicas y computacionales necesarias para llevar a cabo los cálculos sobre cúmulos de plata. Tales variables se mantendrán fijas, siempre y cuando no se especifique lo contrario.

Las variables físicas son independientes del método y del programa computacional, ya que éstas dependen exclusivamente del sistema físico bajo estudio. Tales variables son las que se suelen especificar en el Hamiltoniano, como por ejemplo; geometría del sistema, cantidad y tipo de átomos que intervienen, carga eléctrica, multiplicidad de espín, etc. Para el caso de agregados de plata, consideraremos que los cúmulos poseen carga neutra con la multiplicidad más baja (singulete ó doblete según el cúmulo posea un número par ó impar de electrones, respectivamente).

Se han considerado como variables metodológicas aquéllas variables que, dentro del esquema de funcionales de la densidad, dan lugar a diferentes formas de aproximación, como por ejemplo; los tipos de funcionales a usar para las energías de intercambio y correlación (ya sean de carácter local o no-local) ó bien, si éstos últimos funcionales aparecen dentro del proceso SCF de solución autoconsistente ó como términos perturbativos después de dicho proceso. Las mallas de integración numéricas representan así mismo, factores a tomarse en cuenta puesto que son capaces de modificar la precisión de los resultados. Hay que observar que bajo otros métodos ab-initio, por ejemplo Hartree-Fock, los factores de malla no son requeridos debido a que integrales y derivadas se pueden evaluar en forma analítica.

Finalmente, entre las variables computacionales a especificar para realizar un cálculo están; el tiempo de CPU (Central Process Unit) y espacio a ocupar en memoria permanente.

En el Apéndice A se especifican las variables físicas, metodológicas y computacionales que se emplearon para llegar a los resultados que se discuten en las siguientes secciones.

### 3.2 EL ATOMO Y EL DIMERO DE PLATA.

En primer lugar se lleva a cabo el cálculo energético para el átomo de plata. Ello con el objeto, por un lado, de empezar a estudiar el cambio de propiedades electrónicas desde que se tiene una sólo átomo hasta todo un agregado de átomos de plata y, por el otro, establecer su energía total (Tot) para el cómputo posterior de energías de interacción.

Se ha considerado pertinente dividir la energía total en sus contribuciones de: intercambio-correlación (XC), nuclear (Nuc), monoeléctronica (Mono) y Coulombiana (Coul), ya que se pretenden elucidar los términos dominantes que dan lugar a las propiedades estructurales y electrónicas del cúmulo.

Los resultados obtenidos para el átomo de plata se presentan a continuación:

Tabla 3.2.1. Contribuciones a la energía total del átomo de plata<sup>a,b</sup>.

Contribución	Becke-Perdew	Becke-Lee-Yang-Parr
Mono	-195498.340400	-195484.244200
XC	-3990.329809	-3977.367958
Nuc	0.000000	0.000000
Coul	57988.521300	57973.894340
Tot	-141500.148900	-141487.718000

<sup>a</sup> Energías en eV.

<sup>b</sup> Nomenclatura: monoeléctronica=Mono, intercambio-correlación=XC, nuclear=Nuc, Coulombiana=Coul, total=Tot.

De igual forma se realizaron los cálculos para el dímero. En éste caso, las contribuciones a la energía de interacción (Int) fueron obtenidas en función de la geometría ésto es, la distancia de separación entre átomos. Los resultados obtenidos en la distancia de equilibrio se muestran en la Tabla 3.2.2, mientras que los resultados para diferentes distancias se presentan en las figuras 3.2.1-3.2.5.

Tabla 3.2.2. Contribuciones a la energía de interacción del dímero de plata en la distancia de equilibrio.<sup>a-c</sup>

Contribución	Becke-Perdew	Becke-Lee-Yang-Parr	Exp.
Mono	-23925.41590	-23572.82442	
XC	-0.27759	-0.40940	
Nuc	11958.39770	11781.23625	
Coul	11965.82220	11790.51582	
Int	-1.47359	-1.48175	-1.66±0.03
Dist	2.66	2.70	2.53
Frec	158.50	145.52	192.0
ZPVE	0.00983	0.00902	

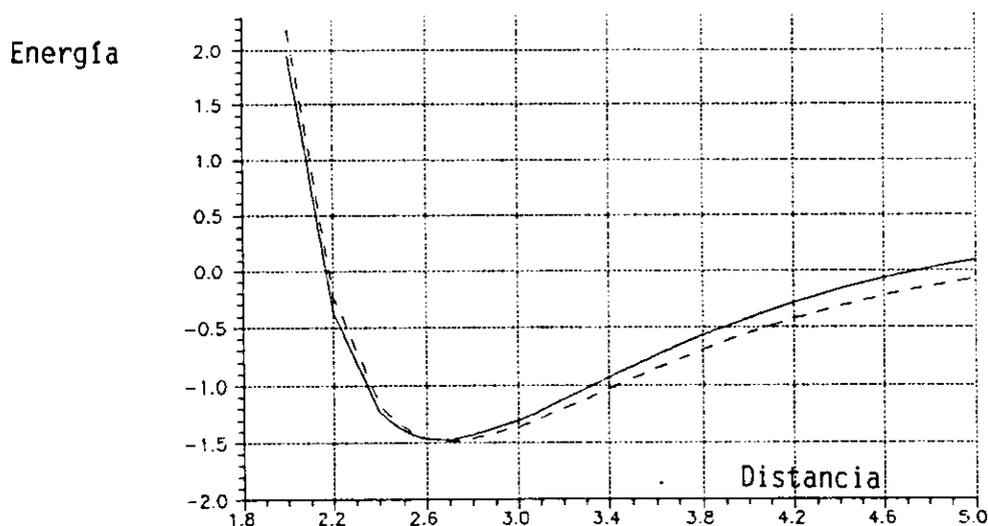
<sup>a</sup> Energías en eV, distancias en Angstroms y frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .  
 Nomenclatura: monoelectrónica= Mono, intercambio-correlación= XC, nuclear= Nuc, Coulombiana= Coul, ZPVE= energía vibracional de punto cero, energía de interacción (sin incluir ZPVE)= Int, distancia de equilibrio= Dist, frecuencia= Frec.

<sup>c</sup> Datos experimentales obtenidos de las Refs. 1-3.

En referencia a la tabla 3.2.2, la energía de interacción obtenida con el funcional de Perdew difiere muy poco del calculado con el de Lee-Yang-Parr, como era de esperarse. Sin embargo, se debe hacer notar que existen diferencias mayores para las diversas contribuciones que dan lugar a tal energía. Ello debido a que las funciones de onda obtenidas en los casos BP y BLYP no son necesariamente iguales y, por lo tanto, tampoco lo serán los valores esperados de las diversas contribuciones que dan lugar a la energía de interacción. En particular, las energías XC dan una diferencia aproximada de 32%. La diferencia para la contribución nuclear es debida, no al uso de diferentes funciones de onda, sino a las diferentes distancias de equilibrio internuclear.

Con respecto a los datos experimentales, el funcional BLYP logró una mejor aproximación a la energía de interacción. No así para la distancia de equilibrio. En éste último caso, el funcional BP brinda un mejor resultado.

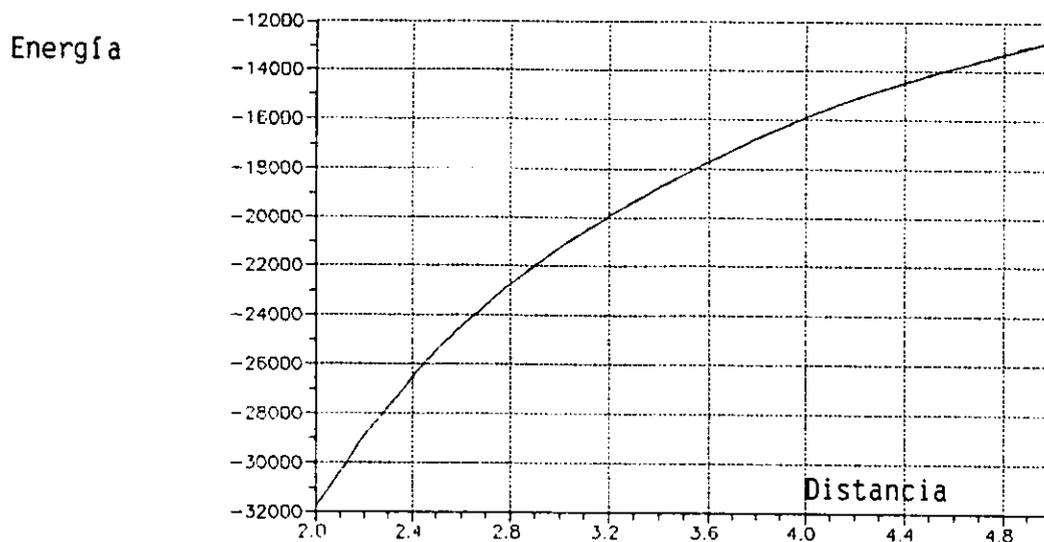
En la Fig. 3.2.1 se grafica la energía de interacción versus distancia de separación internuclear. De ahí se puede observar que, a cortas distancias, la energía de interacción dada por el funcional BP (BLYP) es positiva, cayendo rápidamente a cero a la distancia 2.17 (2.18) Å. Para distancias mayores la energía asume gradualmente valores negativos, hasta alcanzar un mínimo en 2.66 (2.70) Å. Finalmente, para distancias relativamente grandes, la energía de interacción BLYP tiende correctamente al límite asintótico de cero, mientras que la energía de interacción BP rebasa este límite, adquiriendo valores ligeramente positivos e indicando erróneamente que existe repulsión entre átomos. Por lo tanto, para distancias relativamente grandes, se recomienda utilizar el funcional BLYP.



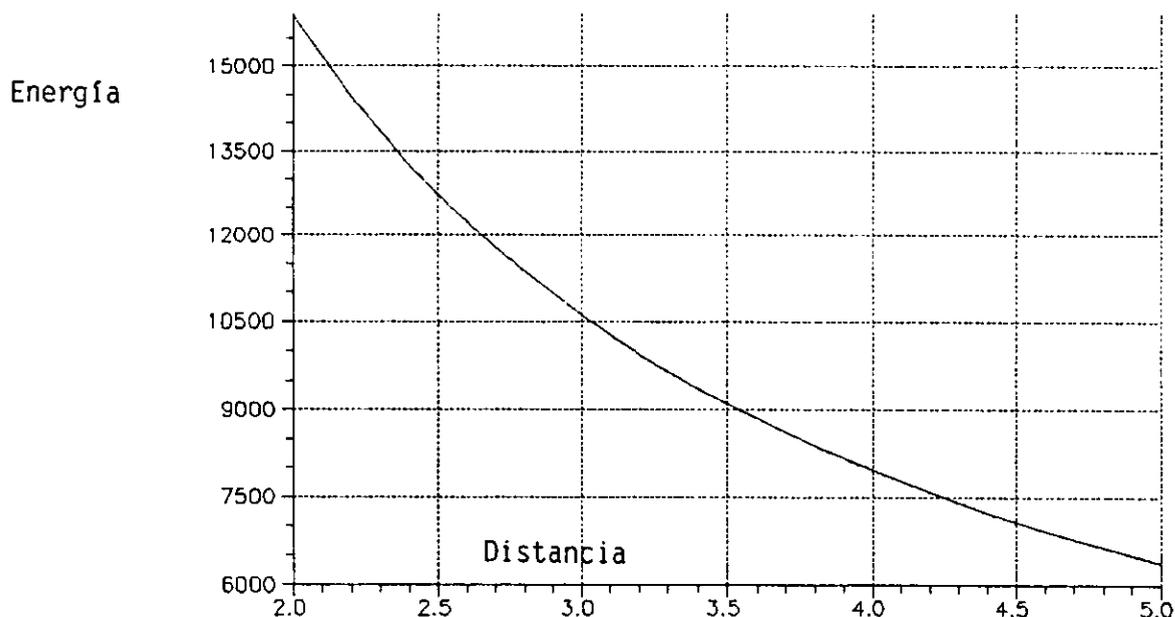
**Fig.3.2.1.** Energía de interacción (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata. La línea continua corresponde al funcional BP y la segmentada al BLYP.

En las Figs. 3.2.2 a 3.2.5 se grafican las diferentes contribuciones a la energía de interacción versus distancia de separación internuclear, para el caso de los funcionales BP y BLYP. Las curvas monoeléctrica, nuclear y Coulombiana son prácticamente las mismas en los dos casos puesto que el término XC es pequeño en comparación con los demás términos. La

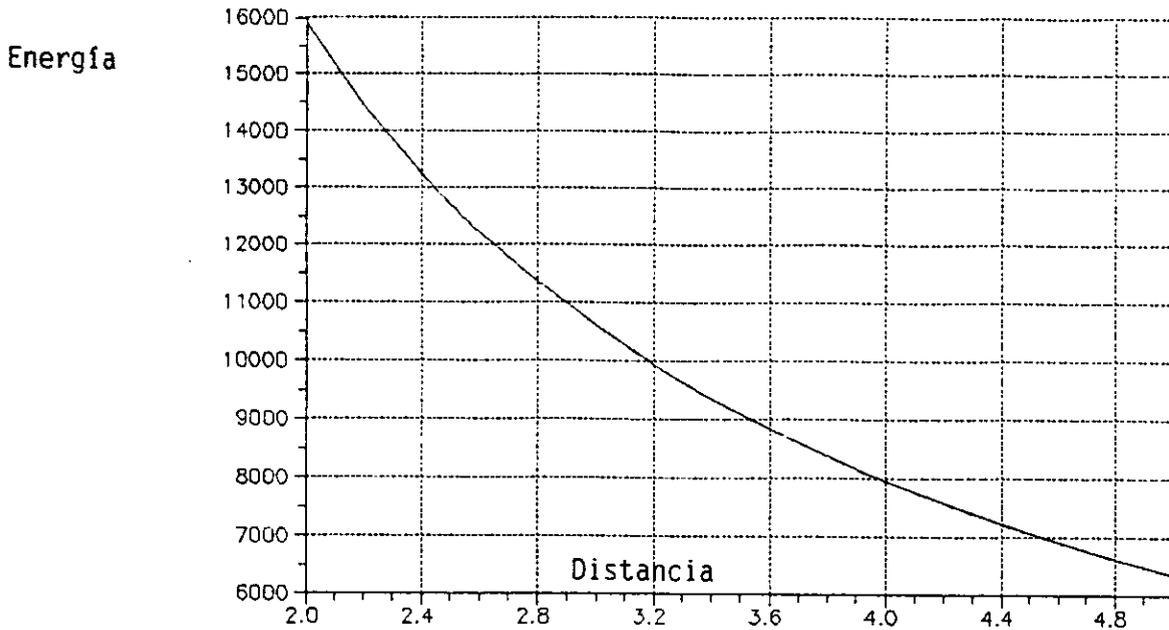
contribución monoeléctronica (Fig. 3.2.2) resulta ser la de mayor peso, siendo en gran parte anulada por la suma de las contribuciones Coulombiana y nuclear que son positivas, ver Figs. 3.2.3 y 3.2.4.



**Fig.3.2.2.** Energía monoeléctronica (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata con los funcionales BP y BLYP (en este caso las curvas son indistinguibles).

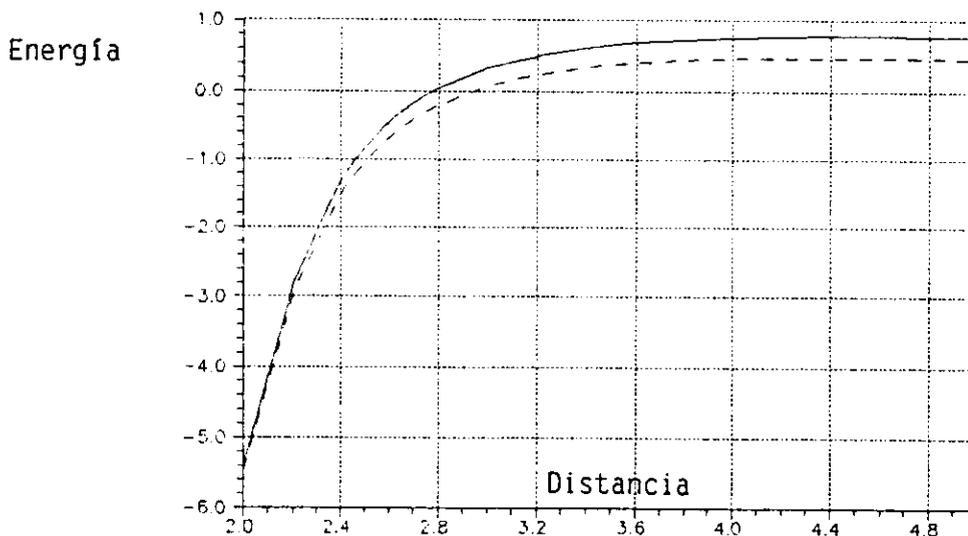


**Fig.3.2.3.** Energía coulombiana (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata con los funcionales BP y BLYP (en este caso las curvas son indistinguibles).



**Fig.3.2.4.** Energía nuclear (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata con los funcionales BP y BLYP (en este caso las curvas son indistinguibles).

En la Fig. 3.2.5 se ha graficado la contribución de intercambio y correlación versus distancia de separación atómica para los funcionales de correlación BP y BLYP. La magnitud de las curvas XC es pequeña en comparación con las demás contribuciones (como se había hecho notar antes) no así, con respecto a la energía de interacción.



**Fig.3.2.5.** Energía de intercambio-correlación (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata con los funcionales BP y BLYP. La línea continua corresponde al funcional BP y la segmentada al BLYP.

En general, el comportamiento de las dos curvas XC es parecido la una con la otra. A cortas distancias decaen negativamente y a las distancias 2.80 y 2.95 Å aproximadamente, las curvas BP y BLYP se hacen cero. A mayores distancias la energía crece positivamente, disminuyendo la razón de crecimiento hasta tender a un valor prácticamente constante para distancias relativamente grandes. Es en este intervalo donde se alcanza la mayor diferencia entre las gráficas BP y BLYP, de aproximadamente 0.32 eV.

En la Fig. 3.2.6 se muestra la suma Mono+Coul+Nuc para el caso de los funcionales BP y BLYP. Las dos curvas resultan ser diferentes, aún cuando el término de intercambio y correlación se ha hecho cero, debido a que las contribuciones Mono, Coul y Nuc han sido evaluadas con diferentes funciones de onda, es decir las correspondientes a los funcionales BP y BLYP [4]. Notamos que las curvas Mono+Coul+Nuc tienen un comportamiento similar a las de energía de interacción de la Fig. 3.2.1. Las curvas Mono+Coul+Nuc se hacen cero alrededor de 2.4 Å, alcanzan su valor mínimo aproximadamente en 3 Å, para después tender al límite asintótico de cero en forma más lenta que las gráficas de energía de interacción.

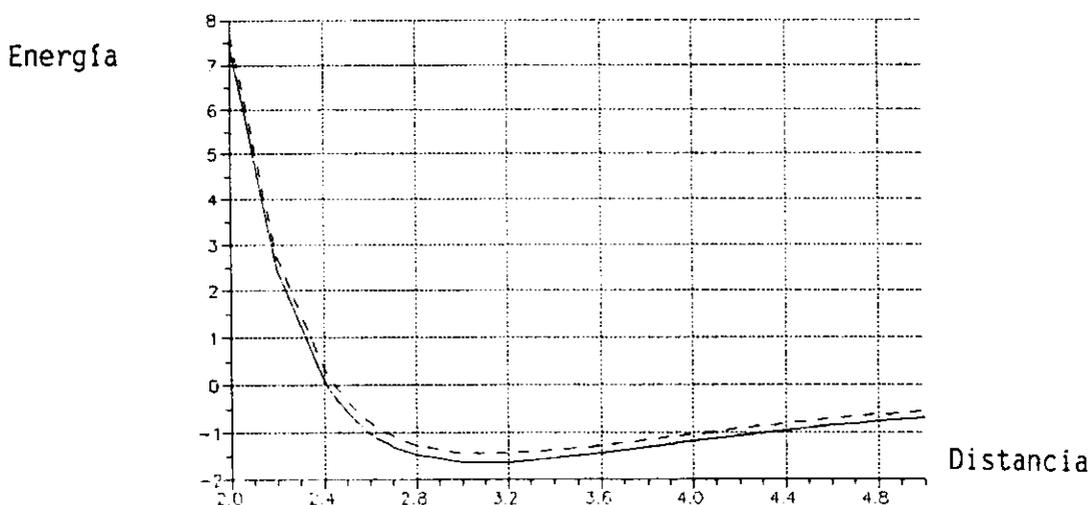


Fig.3.2.6. Suma de las contribuciones: monoeléctronica, Coulombiana y nuclear (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero de plata. La línea continua corresponde al funcional BP y la segmentada al BLYP.

Si sumamos la Fig. 3.2.5 con la 3.2.6 para obtener la energía de interacción de la Fig. 3.2.1, resulta que el término XC es el causante de varios efectos importantes. A la curva de la Fig. 3.2.6 le produce un corrimiento de energía, la contracción del pozo de potencial y el aumento en la proporción con la cual tiende al límite asintótico de cero, conforme las distancias de separación crecen.

### 3.3 EL TRIMERO DE PLATA.

En esta Secc. se muestran los resultados energéticos para el trímero de plata. Al igual que en la Secc. anterior, la energía de interacción se descompone en contribuciones de intercambio-correlación, nuclear, monoeléctronica y Coulombiana. Los resultados obtenidos se han dividido conforme a la estructura geométrica del trímero en triángulos equilátero, isósceles y escaleno.

#### 3.3.1 EL TRIMERO EN FORMA DE TRIANGULO EQUILATERO.

La Fig. 3.3.1 muestra la energía de interacción versus distancia interatómica para el caso de triángulos equiláteros. En dicha gráfica también se incluyen las curvas XC y la correspondiente a la suma de las contribuciones Mono+Nuc+Coul. Aunque se recurrió al uso de los funcionales BP y BLYP, sólo se grafican las curvas BP debido a que las BLYP muestran prácticamente el mismo comportamiento.

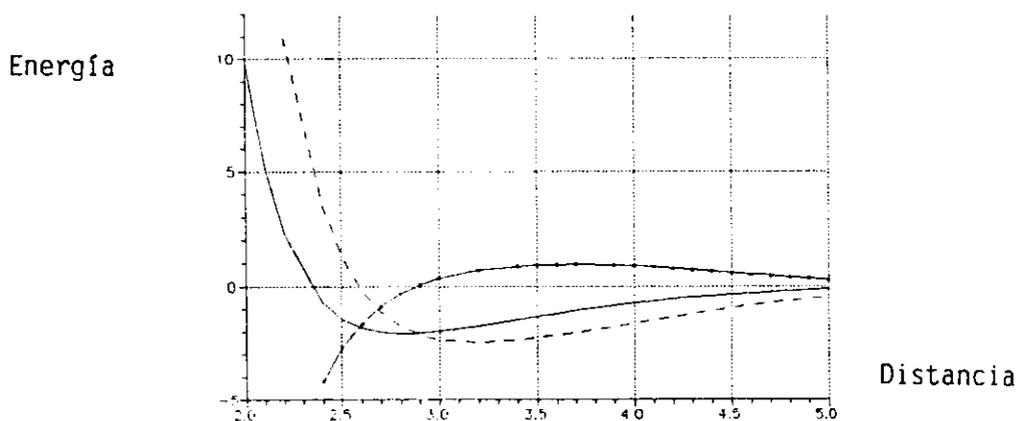
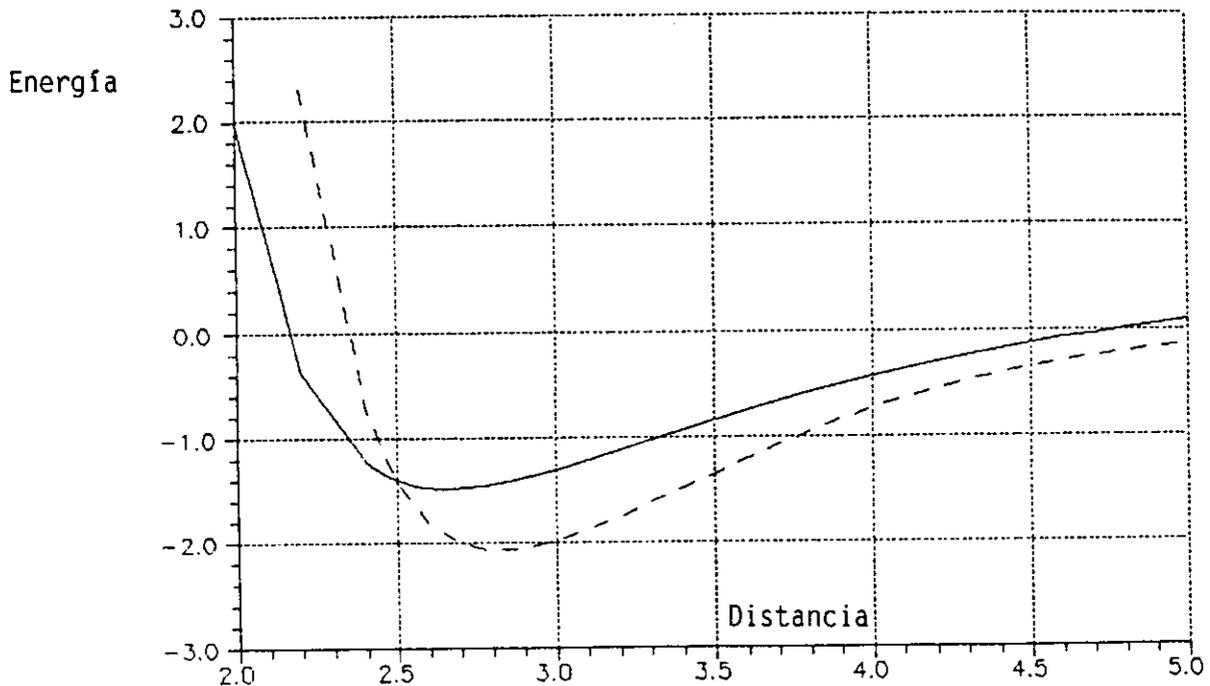


Fig.3.3.1. Energía (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el trímero de plata (caso equilátero). La línea continua corresponde a la energía de interacción, la segmentada a la suma de las contribuciones monoeléctronica, Coulombiana y nuclear, y la línea continua con puntos representa la energía XC, todas ellas dentro del esquema BP.

Mientras que la curva XC presenta un crecimiento a cortas distancias, la suma de las contribuciones restantes muestra el comportamiento opuesto. En el intervalo  $[2.6, 2.9]$  Å ambas curvas se hacen cero. A mayores distancias, la energía XC crece a menor razón para después decaer a cero. En tanto que la suma decrece, alcanzando un mínimo alrededor de  $3.2$  Å, para después tender al límite asintótico de cero. Es importante hacer notar que la contribución XC provoca que la energía del sistema se corra hacia la izquierda y se eleve ligeramente.

La Fig. 3.3.2 nos muestra energías de interacción, dentro del esquema BP, del dímero y trímero de plata, cuando éste último forma un triángulo equilátero.



**Fig.3.3.2.** Energías de interacción (eV) vs. distancia internuclear (Å) para el dímero y trímero de plata (caso equilátero). La línea continua corresponde al dímero y la segmentada al trímero, todas ellas dentro del esquema BP.

De la figura anterior observamos que la presencia de un tercer átomo causa que la energía se corra hacia la derecha y muestre un aumento en la profundidad del pozo de potencial. El valor mínimo de la energía del trímero se alcanza alrededor de  $r=2.8 \text{ \AA}$ .

### 3.3.2 EL TRÍMERO EN FORMA DE TRIANGULO ISOSCELES.

Para el caso de triángulos isosceles, las posiciones atómicas se dan en términos de coordenadas polares  $(R, \vartheta)$ , donde  $\vartheta$  es el ángulo que forman los lados de igual magnitud y  $R$  la longitud del lado restante. Así, se hizo variar la distancia interatómica  $R$  para distintos valores del ángulo teta ( $\vartheta = 0, 40, 60, 100, 140$  y  $180$  grados). En la Fig. 3.3.3 se grafican las energías de interacción contra  $R$  para los diversos ángulos  $\vartheta$ . Tales energías se calcularon con base al funcional BP. Las curvas obtenidas dentro del esquema BLYP resultan ser practicamente las mismas y son omitidas por simplicidad.

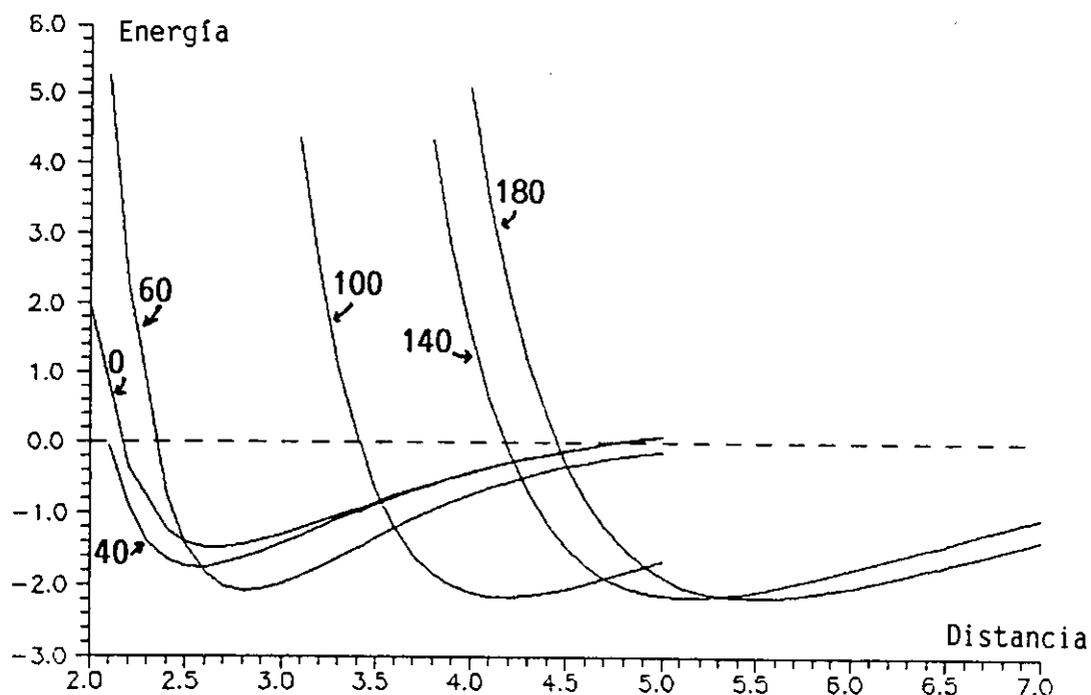


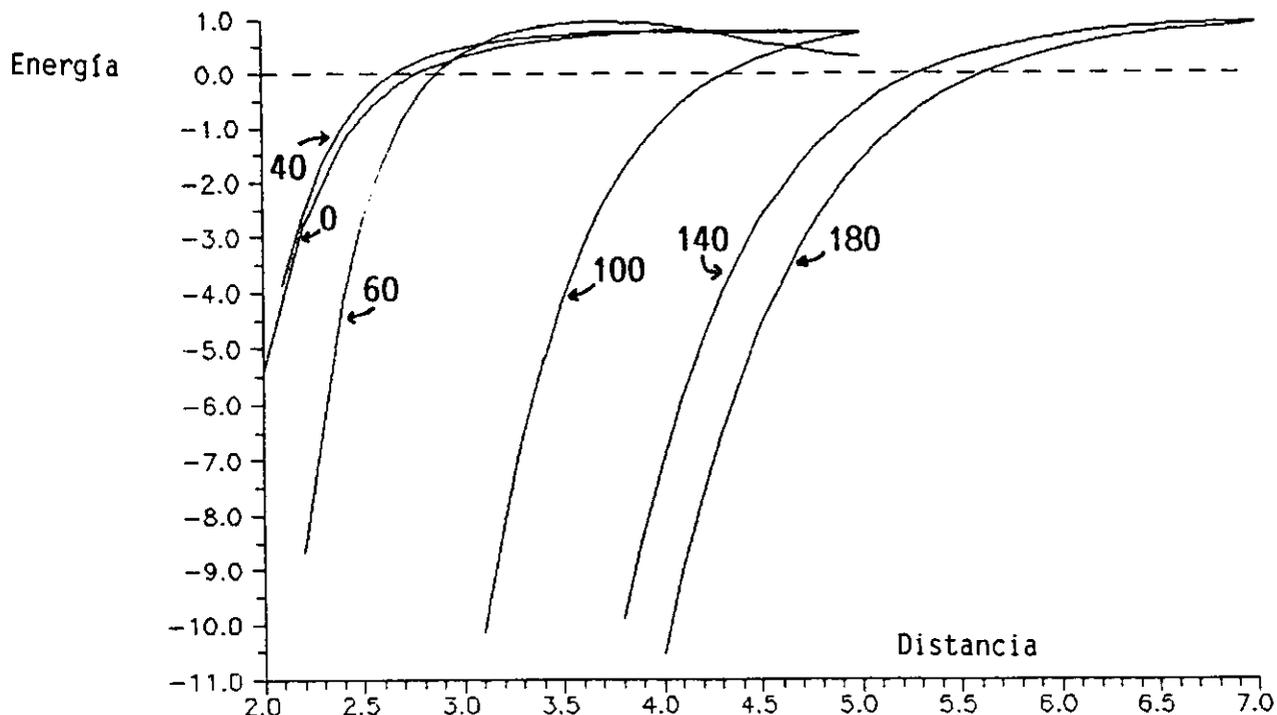
Fig.3.3.3. Energías de interacción (eV) vs. distancia internuclear ( $\text{\AA}$ ), para diferentes ángulos  $\vartheta$  del trímero de plata en su forma isósceles.

En general, se tiene un comportamiento similar entre las diversas curvas de interacción. Observese que para el caso  $\vartheta=0$ , se recobra la curva de interacción del dímero, debido a que ello implica tener la posición de un átomo en infinito, en tanto que para el caso  $\vartheta=60$  se recobra la curva de interacción del trímero en su conformación equilátera.

La variación de  $\vartheta$  da lugar a efectos importantes en las curvas de interacción. En primer lugar, se nota un corrimiento de tales curvas hacia la derecha a medida que  $\vartheta$  se incrementa, es decir, conforme se aproxima un tercer átomo a la línea que une a los otros dos átomos. En segundo lugar, se observa un incremento en la profundidad del pozo de potencial para valores intermedios de  $\vartheta$ , no obstante, para valores grandes de  $\vartheta$  ( $>140$ ) el mínimo del potencial se mantiene prácticamente sin cambio. También, el ancho del pozo aumenta a medida que  $\vartheta$  se incrementa originando curvas relativamente planas. De ahí que resulte difícil determinar la posición del mínimo global del trímero de plata (el cual en particular deberá ser de tipo isosceles por cuestiones simétricas) y la necesidad de recurrir a cálculos de mayor exactitud que los usados aquí. Este último punto se retomará en el Capítulo 4, sección 4.2.

Resulta de interés hacer notar que, en el régimen asintótico, las curvas de interacción a 0 y 40 grados tienen el mismo comportamiento, lo cual significa que el tercer átomo no interacciona con el dímero en ese rango.

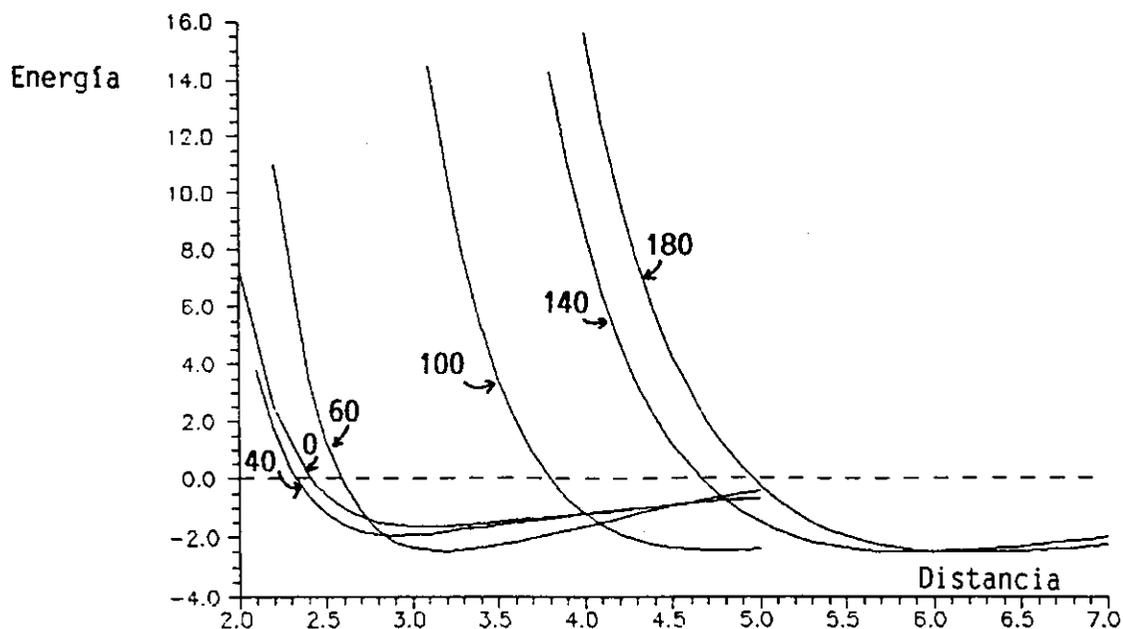
En la Fig. 3.3.4 se grafican las curvas de intercambio y correlación versus  $R$ , dentro del esquema BP, para diferentes valores de  $\vartheta$  (0, 40, 60, 100, 140 y 180 grados). En general, su comportamiento es parecido. Todas ellas crecen hasta tender a un valor aproximadamente constante. Conforme se aumenta el ángulo, las curvas XC sufren un corrimiento hacia la derecha, en forma similar a las de interacción.



**Fig.3.3.4.** Energías de intercambio-correlación (eV) vs. distancia internuclear (Å), para diferentes ángulos  $\phi$  del trímero de plata en su forma isosceles.

Las puntos R en los cuales las contribuciones XC, en el esquema BP, se hacen cero son aproximadamente: 2.78, 2.68, 2.88, 4.32, 5.31 y 5.62 Å para  $\phi$  igual a 0, 40, 60, 100, 140 y 180 grados, respectivamente. Dentro del esquema BLYP (las curvas no se presentan en la Fig. 3.3.4) tales puntos son: 2.96, 2.82, 3.00, 4.56, 5.57 y 5.92, en ese mismo orden. Por lo tanto, se observa que al incrementar  $\phi$  la diferencia entre puntos BP y BLYP también se incrementa.

En la Fig. 3.3.5 se ha graficado el término Mono+Nuc+Coul versus R, para diferentes valores de  $\phi$  (0, 40, 60, 100, 140 y 180 grados) dentro del esquema BP.



**Fig.3.3.5.** Energía Mono+Nuc+Coul (eV) vs. distancia internuclear (Å), para diferentes ángulos  $\vartheta$  del trímero de plata en su forma isósceles.

En general, las curvas Mono+Nuc+Coul se bajan y se corren hacia la derecha conforme el ángulo  $\vartheta$  se incrementa. Si a estas curvas les sumamos las contribuciones respectivas de intercambio y correlación (de la Fig. 3.3.4), entonces se obtienen las curvas de interacción dadas en la Fig. 3.3.3. El efecto del término XC es en general el de producir no sólo un corrimiento de la energía hacia la izquierda, sino también una ligera elevación, además de la contracción del pozo de potencial.

### 3.3.3 EL TRÍMERO EN FORMA DE TRIANGULO ESCALENO.

Para el caso de triángulos sin simetría (escalenos) las posiciones atómicas se dan en coordenadas rectangulares, por simplicidad. Para ello, hemos supuesto que los átomos 1 y 2 están situados sobre el eje X, a las distancias  $-R/2$  y  $+R/2$  respectivamente. La posición del 3er átomo se ha hecho variar en forma tal que se mueva dentro del 1er cuadrante del plano XY. Los puntos en los cuales el 3er átomo específicamente se situó se muestran en la siguiente figura [5].

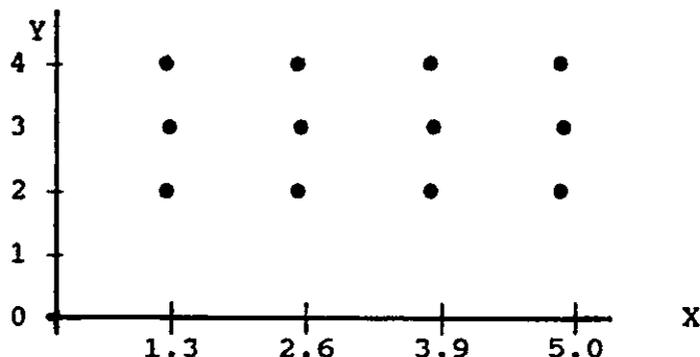


Fig.3.3.6. Malla de posiciones atómicas para el 3er átomo del trímero en su forma escalena.

Así, para cada posición fija del átomo 3, se hizo variar la distancia interatómica  $R$  entre los átomos 1 y 2 dentro del intervalo  $[2,5]$  Å. Las figuras 3.3.7-3.3.10 presentan las energías de interacción contra la distancia interatómica  $R$ , cuando las posiciones del 3er átomo se dan con  $X$  constante. En tales figuras se incluye la curva de interacción del dímero aislado (ó, equivalentemente, cuando el 3er átomo se encuentra en infinito) con el objeto de tener una referencia.

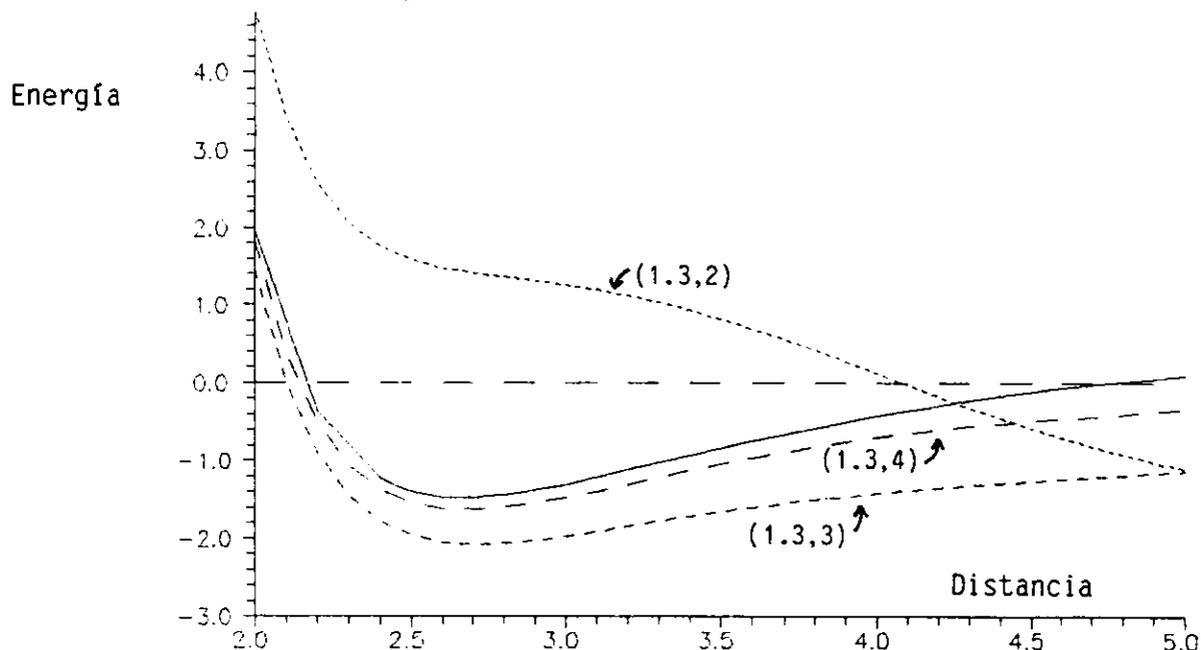


Fig.3.3.7. Energía de interacción (eV) vs. distancia internuclear (Å) del trímero de plata en su forma escalena. El átomo 3 se localiza a  $X$  constante ( $=1.3$ ) y  $Y$  variable ( $=2, 3, 4$ ). La línea continua representa la curva patrón cuando el 3er átomo se encuentra en infinito.

En referencia a la Fig. 3.3.7, la curva (1.3,2) tiene un comportamiento poco común puesto que en su mayor parte resulta ser positiva, indicando repulsión entre todos los componentes del sistema. Dentro del intervalo de distancias en el que se trabaja, no se observa un mínimo en tal curva. Sin embargo, podemos predecir la existencia de un pozo a una distancia  $R$  aproximada de  $6.11 \text{ \AA}$ , que es cuando el átomo 2 se encuentra a  $2.66 \text{ \AA}$  del átomo 3. Las curvas restantes muestran pozos más profundos y anchos, además de que tienden asintóticamente a cero más lentamente en comparación con la curva del dímero patrón.

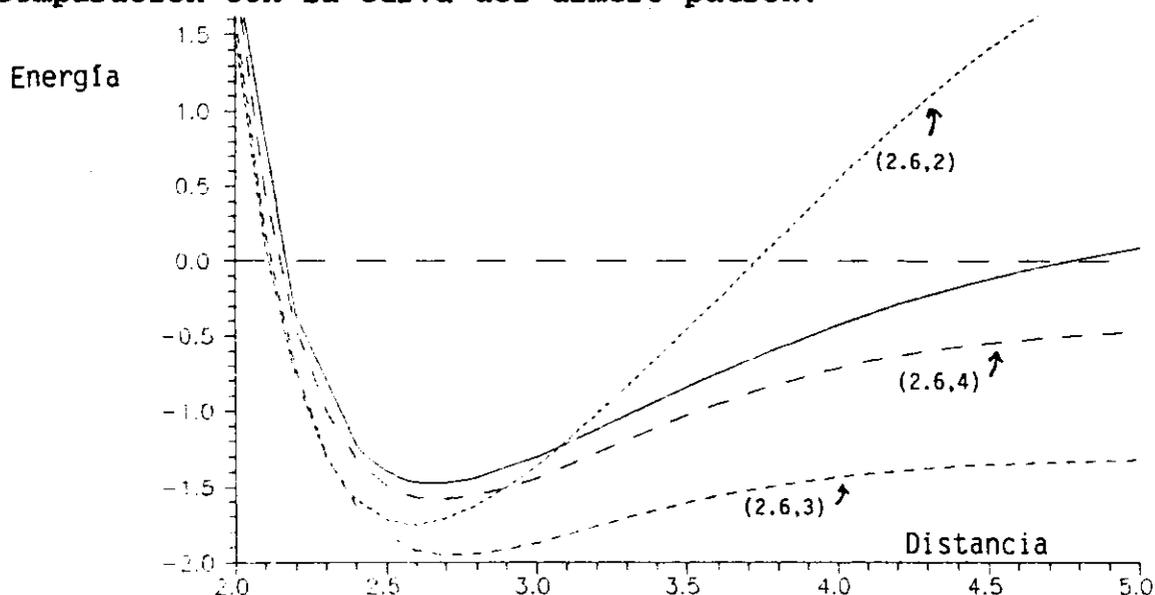
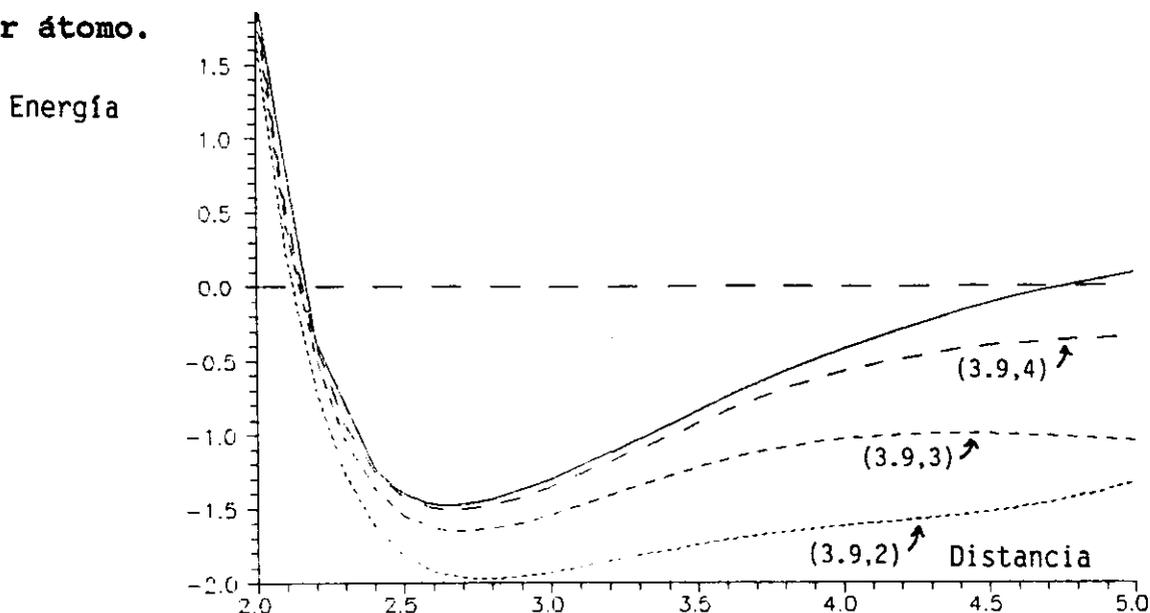


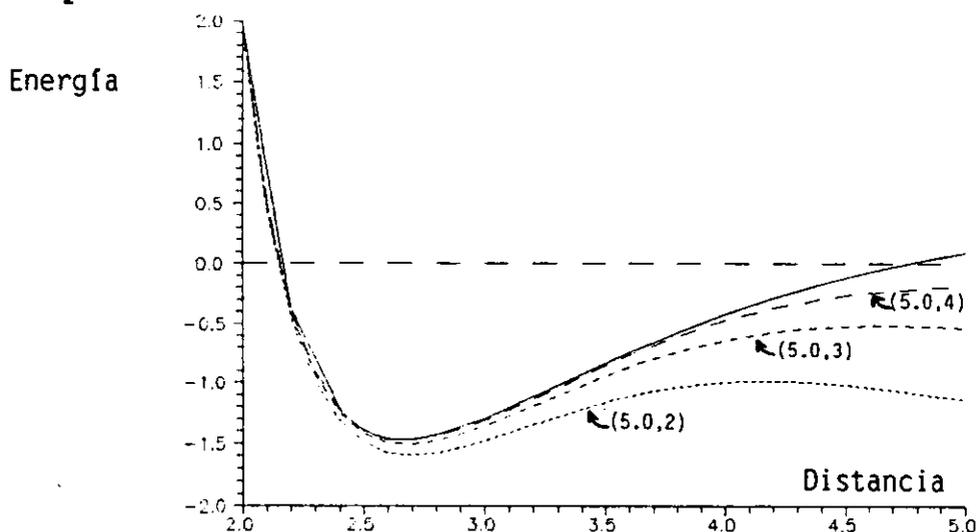
Fig.3.3.8. Energía de interacción (eV) vs. distancia internuclear ( $\text{\AA}$ ) del trímero de plata en su forma escalena. El átomo 3 se localiza a  $X$  constante ( $=2.6$ ) y  $Y$  variable ( $=2, 3, 4$ ). La línea continua representa la curva patrón cuando el 3er átomo se encuentra en infinito.

De acuerdo a la figura 3.3.8, la curva (2.6,2.0) presenta un pozo de potencial más profundo y notablemente más angosto que la curva patrón. Después de alcanzar la energía mínima, dicha curva crece rápidamente pasando por cero aproximadamente en  $R=3.7 \text{ \AA}$ . A distancias mayores, la energía de interacción continúa incrementándose positivamente implicando la repulsión entre los átomos que conforman al sistema. Las curvas restantes muestran un comportamiento similar al de las curvas de la gráfica anterior.

En realidad se observa que la curva (1.3,Y) es muy similar a la curva (2.6,Y), con  $Y=3, 4$ . Por lo tanto, se deduce que las curvas de interacción prácticamente no dependen de la coordenada X del 3er átomo.



**Fig.3.3.9.** Energía de interacción (eV) vs. distancia internuclear (Å) del trímero de plata en su forma escalena. El átomo 3 se localiza a X constante ( $=3.9$ ) y Y variable ( $=2, 3, 4$ ). La línea continua representa la curva patrón cuando el 3er átomo se encuentra en infinito.



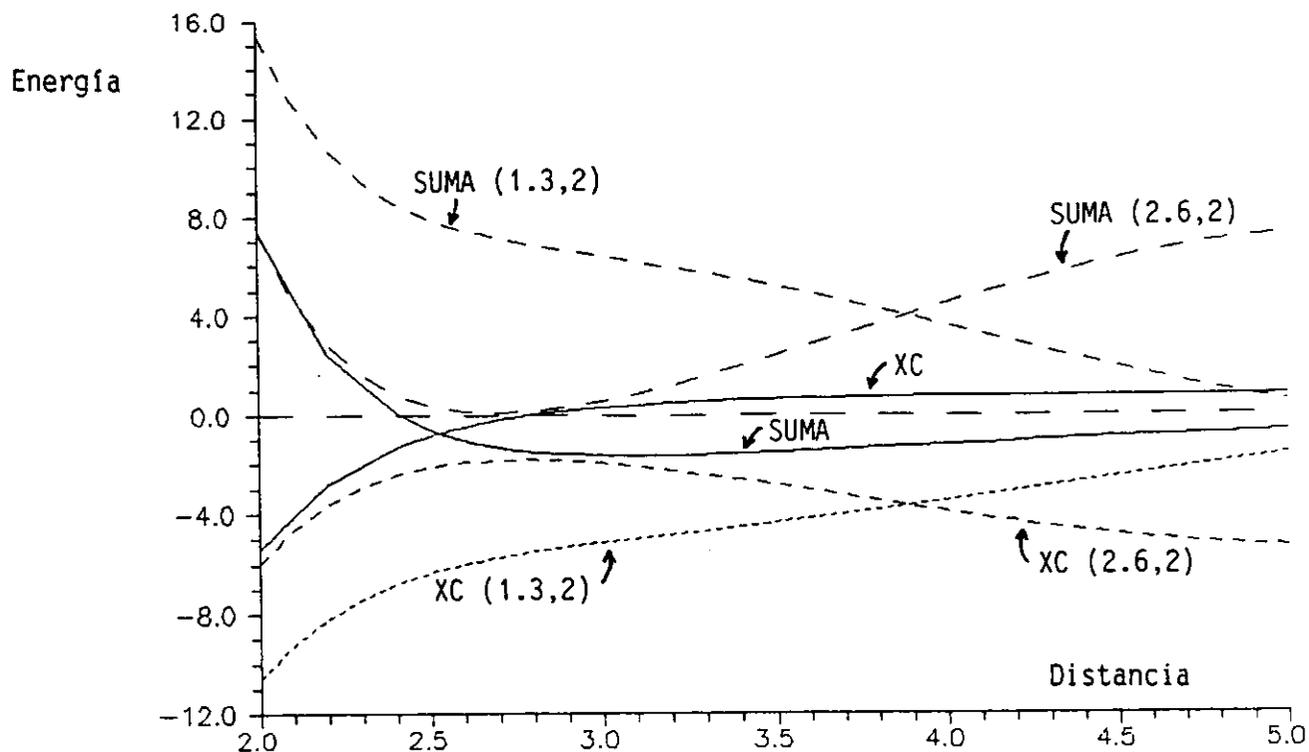
**Fig.3.3.10.** Energía de interacción (eV) vs. distancia internuclear (Å) del trímero de plata en su forma escalena. El átomo 3 se localiza a X constante ( $=5.0$ ) y Y variable ( $=2, 3, 4$ ). La línea continua representa la curva patrón cuando el 3er átomo se encuentra en infinito.

En general, las curvas de las figuras 3.3.9 y 3.3.10 tienen un comportamiento similar entre ellas. Las curvas que aparecen en la figura 3.3.9 presentan pozos de potencial más profundos y anchos con respecto a la curva patrón, no así las de la figura 3.3.10, que muestran gran similitud con la curva de referencia. Las mayores diferencias entre las curvas y la curva patrón se encuentran en el régimen asintótico, donde dichas curvas tienden más lentamente a cero.

Los efectos producidos por la presencia de un tercer cuerpo se reducen paulatinamente conforme el 3er átomo se aleja de los demás. En este caso, ver por ejemplo curva (5.0,4), se recobra esencialmente la curva de interacción del dímero aislado. Es importante hacer notar que tal hecho indica también que la malla que se escogió es lo suficientemente extensa para analizar los efectos de un tercer cuerpo hasta el límite en el que su presencia es nula con respecto al dímero.

Finalmente, si uno observa todas las curvas de interacción para el caso escaleno, entonces se puede notar que las curvas (1.3,2) y (2.6,2) muestran un comportamiento poco común en comparación con las demás. Por lo tanto, resulta de interés analizar las contribuciones que originan tal comportamiento. Para ello estudiaremos los términos de intercambio y correlación, así como la suma de los términos Mono, Nuc y Coul.

En la figura 3.3.11 se grafican las contribuciones de intercambio-correlación (XC) y Mono+Nuc+Coul (SUMA) contra R, para las curvas (1.3,2) y (2.6,2) dentro del esquema BP. Adicionalmente, como curvas de referencia, se han dibujado los términos de intercambio-correlación y Mono+Nuc+Coul para el caso del dímero.



**Fig.3.3.11.** Energías, en eV, Mono+Nuc+Coul (SUMA) y de intercambio-correlación (XC) vs. distancia internuclear (Å), de las curvas (1.3,2) y (2.6,2) del trímero de plata en su forma escalena. Las líneas continuas XC y SUMA representan las curvas patrón cuando el 3er átomo se encuentra en infinito.

Haciendo referencia a la figura anterior, las dos curvas SUMA son positivas, no así las de intercambio y correlación que resultan ser negativas. La curva SUMA (1.3,2) se encuentra desplazada hacia arriba en relación con la curva patrón, y presenta un comportamiento decreciente hasta anularse. Por otro lado, la curva SUMA (2.6,2), también se encuentra desplazada hacia arriba con respecto a la de referencia, sin embargo presenta una menor elevación que la curva anterior. A diferencia de la SUMA (1.3,2), la SUMA (2.6,2) se eleva considerablemente después de alcanzar el mínimo de energía dando lugar a un amplio pozo de potencial.

Las contribuciones de intercambio y correlación (1.3,2) y (2.6,2) muestran un desplazamiento hacia abajo con respecto a la curva de referencia. Se observa que, a diferencia de la curva patrón que asume valores tanto positivos como negativos, ambas curvas XC del

trímero son siempre negativas. Tales curvas se cruzan aproximadamente a la misma distancia a la que lo hacen las curvas SUMA dando lugar a que las correspondientes energías de interacción cambien de signo en la vecindad de  $4.1 \text{ \AA}$  para la curva (1.3,2) y  $3.7 \text{ \AA}$  para la (2.6,2), ver Figs. 3.3.7 y 3.3.8. El efecto del término XC para estos casos interesantes es, en términos generales, ayudar a la estabilidad del trímero mediante la reducción de la energía del sistema correspondiente.

Con el análisis de las distintas formas geométricas adoptadas por el trímero se logró un estudio energético en forma sistemática sobre las diferentes estructuras que puede asumir un sistema de tres cuerpos. No obstante, aún existe la interrogante de si podemos predecir la forma geométrica de cúmulos de plata de mayor tamaño, con base a los resultados anteriores. Este tema representa el punto central del siguiente Capítulo.

### 3.4 REFERENCIAS.

1. B. Simard and P.A. Hackett  
Chem. Phys. Letts. 186, 415 (1991).
2. D.S. Pesic and B.R. Vujisic  
J. Mol. Spectry. 146, 516 (1991).
3. **Constants of Diatomic Molecules**  
K.P. Huber and G. Herzberg  
Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
4. La diferencia entre las curvas de la gráfica 3.2.6 se debe a que al plantear las ecuaciones de Schrödinger, los Hamiltonianos difieren en lo que respecta a potenciales de correlación. Lo cual implica obtener conjuntos distintos de orbitales al resolver tales ecuaciones, dando lugar a expresiones diferentes para las funciones de onda BP y BLYP. Ya que las contribuciones energéticas dependen de la función de onda utilizada, ésto explica la diferencia entre las curvas de la Fig. 3.2.6.
5. El conocimiento previo de la geometría del dímero nos permite hacer una elección razonable para la posición del 3er átomo, en el caso escaleno. Se han evitado distancias menores a 2 Å, ya que a esas distancias existe una fuerte repulsión entre átomos. De ahí que se hayan escogido las posiciones del 3er átomo a intervalos de 1 Å sobre el eje Y, y a intervalos de 1.3 Å sobre el eje X. Nótese que las coordenadas X del 3er átomo son múltiplos (aproximados) de la mitad de la distancia de equilibrio en el dímero.

## CAPITULO 4. EFECTOS DE TAMAÑO EN PEQUEÑOS CUMULOS DE PLATA

### 4.1 INTRODUCCION.

En general, el estudio de cúmulos de plata conformados por más de tres cuerpos resulta ser demasiado costoso computacionalmente puesto que los  $3N-6$  grados de libertad implicados en estos sistemas exigen un gran número de cálculos a realizar [1]. De ahí la tendencia de algunos investigadores a proponer potenciales modelo que, desarrollados con base a propiedades estructurales y electrónicas de pequeños cúmulos, simulen la interacción entre átomos de plata para determinar las características de cúmulos de mayor tamaño. Por lo que no sorprende el hecho de que los potenciales modelo demanden un esfuerzo computacional substancialmente menor [2-4]. El objetivo de este Capítulo es ilustrar la fabricación de un potencial modelo sencillo que en la medida de lo posible permita cuantificar, desde un punto de vista energético, los efectos que se dan al añadir un cuerpo extra a un cúmulo de plata de tamaño dado para conformar un cúmulo de mayores dimensiones. Mediante este análisis se pretende exhibir el tipo de fuerzas requeridas a tomarse en cuenta para la fabricación de potenciales modelo mas sofisticados.

El Capítulo esta organizado de la siguiente manera. La Sección 4.2 se concentra en el cálculo DFT, dentro del esquema BP, de las geometrías más estables de pequeños cúmulos constituidos por  $n$  átomos de plata ( $n=2-6$ ). En ella se analizan las diferentes contribuciones que dan origen a la energía de interacción y se observa su variación al incrementar paulatinamente el tamaño de los cúmulos. Estos cambios se reconocen en la literatura como efectos de tamaño. La Sección 4.3 se enfoca en un breve estudio de algunas de las conformaciones más estables del tetrámero de plata. En ella se calculan y analizan las diferentes contribuciones a la energía

de interacción, conforme se hace variar la distancia de uno de los átomos manteniendo fijas las posiciones de los demás es decir, se tiene la variación energética de un trímero de plata bajo la presencia de un cuarto cuerpo. Por último, en la Sección 4.4 se ilustra la forma de introducir interacciones de 2 y 3 cuerpos en un potencial modelo dado.

#### 4.2 EFECTOS DE TAMAÑO EN PEQUEÑOS CUMULOS DE PLATA.

En el Capítulo 3 se realizó un estudio sobre las diferentes fuerzas que dan lugar a la energía de interacción del dímero y trímero de plata, en función de la geometría del cúmulo bajo análisis. Un estudio similar para el tetrámero, pentámero y hexámero resulta costoso desde el punto de vista computacional, de acuerdo a como ya se discutió previamente. Por lo tanto, en esta sección nos restringimos a estudiar en forma comparativa los diversos términos energéticos que determinan la energía de interacción de cúmulos de diferente tamaño. Sin embargo, a diferencia del Capítulo anterior, en este caso las geometrías de los cúmulos se mantendrán fijas. Las estructuras a analizar serán las más estables asociadas al dímero, trímero, ... hasta el hexámero de plata. Dado el hecho de que en el Capítulo 3, sección 3.3.2, se presentaba el problema de no poder determinar la geometría de equilibrio para el sistema de 3 cuerpos, surge la necesidad de llevar a cabo cálculos DFT mucho más precisos que los anteriores. Para ello, se requiere trabajar con integrales numéricas de alta precisión, imponer una convergencia más estricta en el proceso autoconsistente y en las derivadas, así como el cálculo adicional de segundas derivadas (altamente sensibles a la topología de la superficie de energía) para encontrar con mayor precisión el mínimo de energía. Tales cálculos nos permitirán obtener además, otras propiedades interesantes de estos sistemas, como lo son sus frecuencias y modos normales de vibración y sus energías de punto cero.

Para iniciar el cálculo de las estructuras más estables, se partió de estructuras aproximadas encontradas en la literatura [5-8]. Después, dichas estructuras se optimizaron globalmente dentro del marco numérico discutido antes. Es así como se obtuvieron las configuraciones más estables mostradas en la figura 4.2.1.

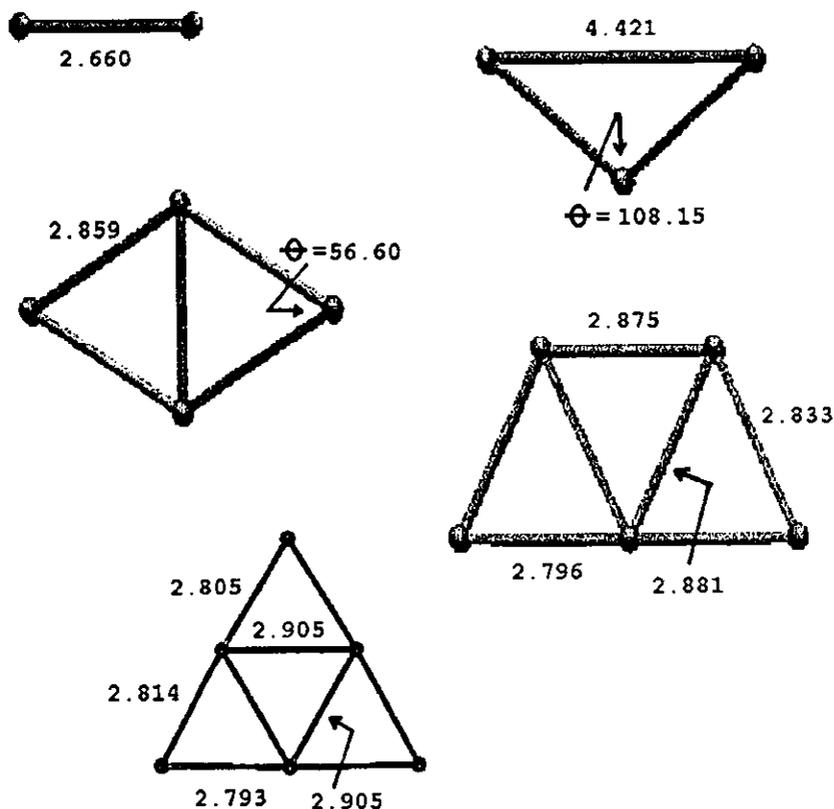


Fig.4.2.1. Geometrías más estables de cúmulos de plata con  $n$  elementos ( $n=2-6$ ). Distancias en Å y ángulos en grados.

A partir de las geometrías anteriores, se obtuvieron los términos monoeléctrico (Mono), intercambio-correlación (XC), nuclear (Nuc) y Coulombiano (Coul) del dímero hasta el hexámero de plata. Los resultados se presentan en la tabla 4.2.1, que adicionalmente incluye las frecuencias de vibración y la energía de punto cero (ZPVE) de tales agregados.

Tabla 4.2.1. Contribuciones a la energía de interacción del dímero hasta hexámero de plata en sus conformaciones de equilibrio más estables.a-b

Término	Dímero	Trímero	Tetrámero	Pentámero	Hexámero
	Becke-Perdew	Becke-Perdew	Becke-Perdew	Becke-Perdew	Becke-Perdew
Mono	-23925.39104	-60987.32026	-125085.33792	-193948.51295	-274633.98143
XC	-0.27655	-0.32306	-0.49500	-0.63072	-0.79575
Nuc	11958.39770	30497.37216	62557.90845	96999.41411	137343.56479
Coul	11965.79655	30488.10895	62524.08414	96944.45174	137283.99603
Int	-1.47333	-2.16220	-3.84034	-5.27781	-7.21635
Frec	156.34	3.99, 123.49 135.49	32.41, 71.11 81.83, 94.16 135.44, 159.14	28.06, 29.51 69.97, 74.05 90.05, 103.31 121.06, 127.16 155.19	31.11, 32.37 32.68, 65.87 73.71, 74.68 77.67, 101.43 119.64, 122.76 155.57, 158.63
ZPVE	0.00969	0.01630	0.03559	0.04949	0.06485

<sup>a</sup> Energías en eV y frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$ .

Nomenclatura: monoelectrónica=Mono, intercambio-correlación=XC, nuclear=Nuc, Coulombiana=Coul, ZPVE=energía vibracional de punto cero, energía de interacción (sin incluir ZPVE)=Int, frecuencia=Frec.

Los efectos de tamaño que se dan en los términos energéticos que aparecen en la tabla anterior, se pueden visualizar mejor por medio de las siguientes gráficas.

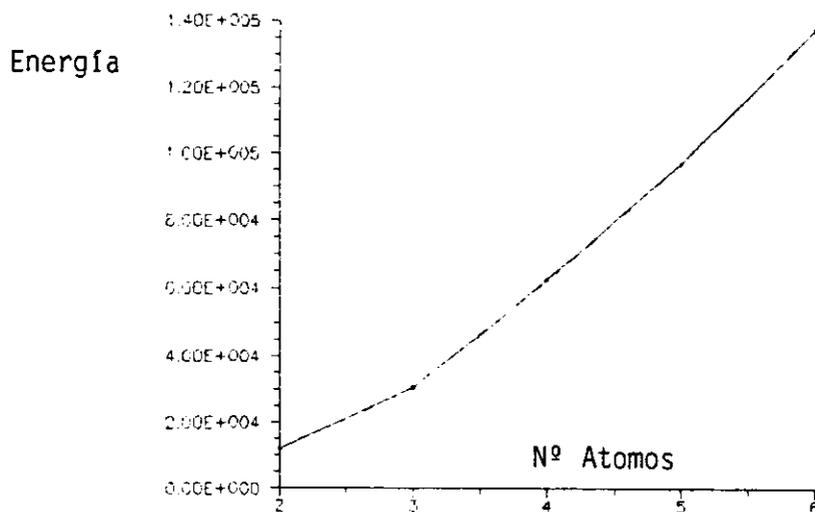
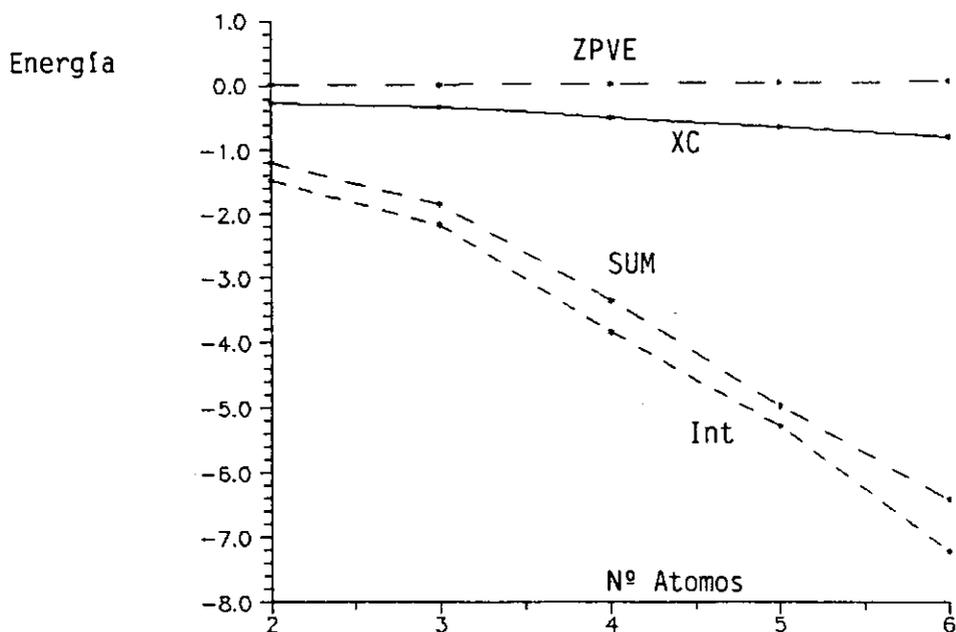


Fig.4.2.2. Contribuciones energéticas Nuc, Coul y  $-\text{Mono}/2$  (en eV) vs. número de átomos participantes en el cúmulo de plata (en éste caso las curvas son prácticamente idénticas).

En la figura 4.2.2 se grafican los términos clásicos de la energía de interacción ( $-\text{Mono}/2$ , Nuc y Coul) contra el número de átomos que conforman los distintos agregados de plata. Nótese que el término monoeléctrico ha sido dividido entre  $-2$ , con objeto de que las curvas aparezcan con magnitudes similares. En esta figura las 3 curvas se traslapan formando prácticamente una sola, lo cual origina que su suma sea suficientemente pequeña (esta última es esquematizada en la figura 4.2.3.). Las curvas de la figura 4.2.2 presentan un comportamiento creciente monótonico conforme aumenta el tamaño del cúmulo. Para cúmulos de mayores dimensiones se espera que tal comportamiento se sostenga. En referencia a la energía no clásica de intercambio y correlación, y las de interacción (Int) y punto cero, se observa de la figura 4.2.3 que la energía Int decrece en forma monótona al aumentar el tamaño del cúmulo. En lo que respecta a la curva XC, ésta decrece lentamente cuando el agregado incrementa su tamaño mientras que la energía vibracional ZPVE muestra un crecimiento apenas notable. Es importante remarcar que en ningún momento se obtiene un comportamiento oscilatorio en estas energías a diferencia de otras energías como la energía de amarre por átomo o la energía de fragmentación atómica (ver Ref. 5).



**Fig.4.2.3.** Contribuciones energéticas Sum (=Mono+Nuc+Coul), XC, Int y ZPVE (en eV) vs. número de átomos participantes en el cúmulo de plata.

Las frecuencias de vibración de los cúmulos bajo estudio se calcularon dentro de la aproximación armónica. El número de modos normales de vibración para cada sistema es de  $3n-6$ , con  $n$  el número de átomos que lo componen. De entre ellos  $2n-3$  se dan dentro del plano de la molécula y los restantes  $n-3$  fuera de él. En las figuras 4.2.4. a 4.2.7 se ilustran tales modos y se dan las frecuencias correspondientes desde el dímero hasta el hexámero de plata.

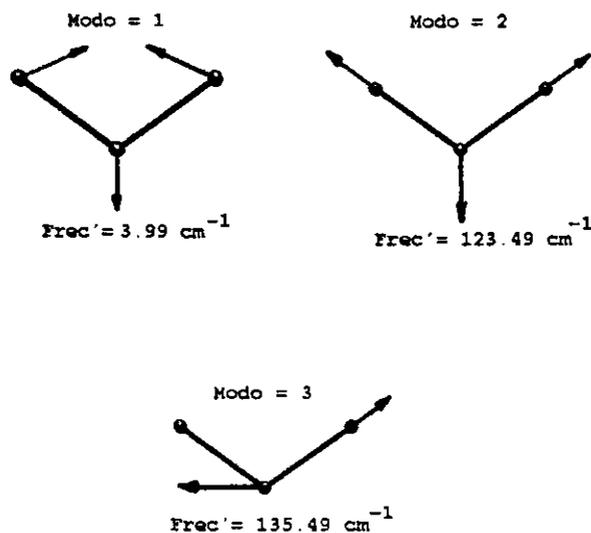


Fig.4.2.4. Modos normales y frecuencias de vibración correspondientes al trímero de plata.

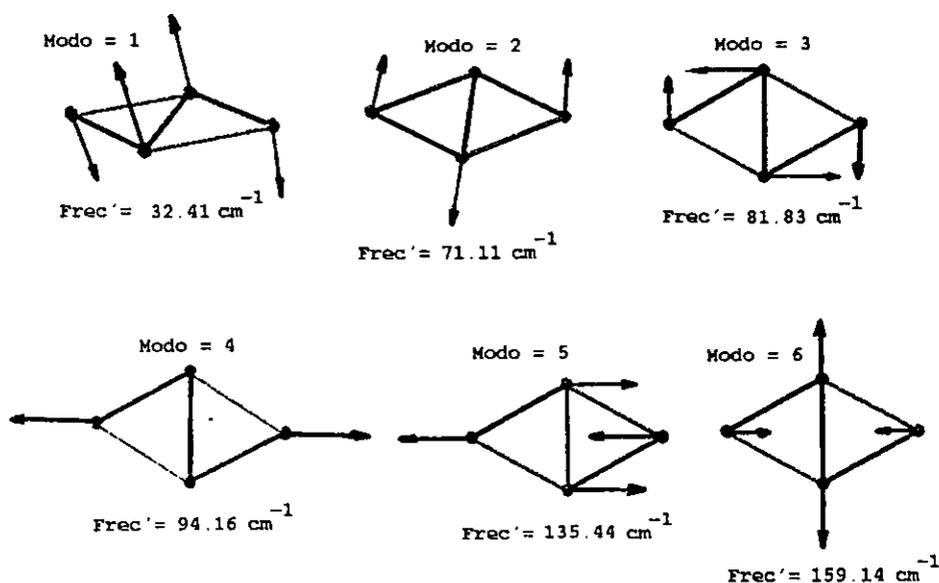


Fig.4.2.5. Modos normales y frecuencias de vibración correspondientes al tetrámero de plata.

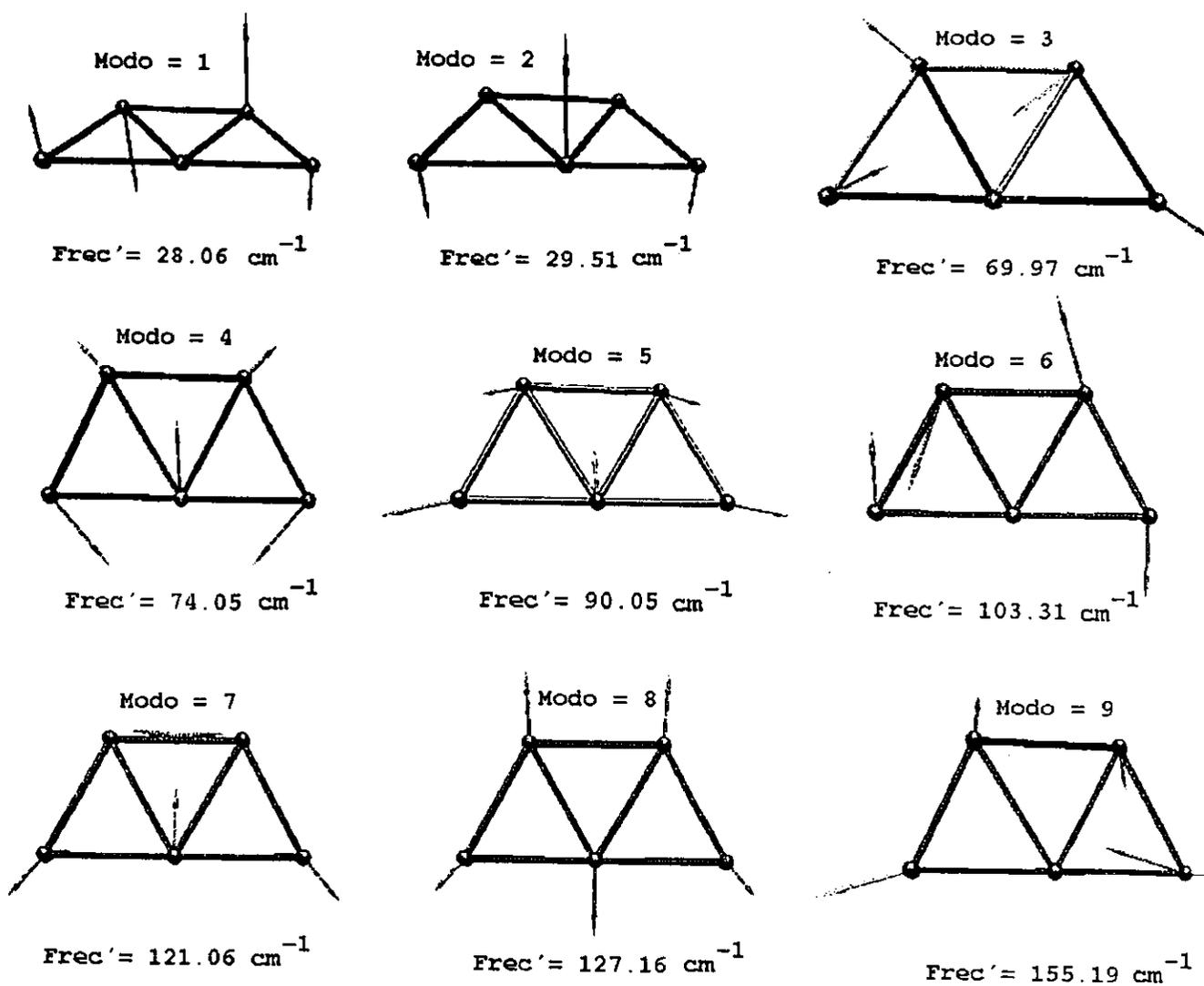


Fig.4.2.6. Modos normales y frecuencias de vibración correspondientes al pentámero de plata.

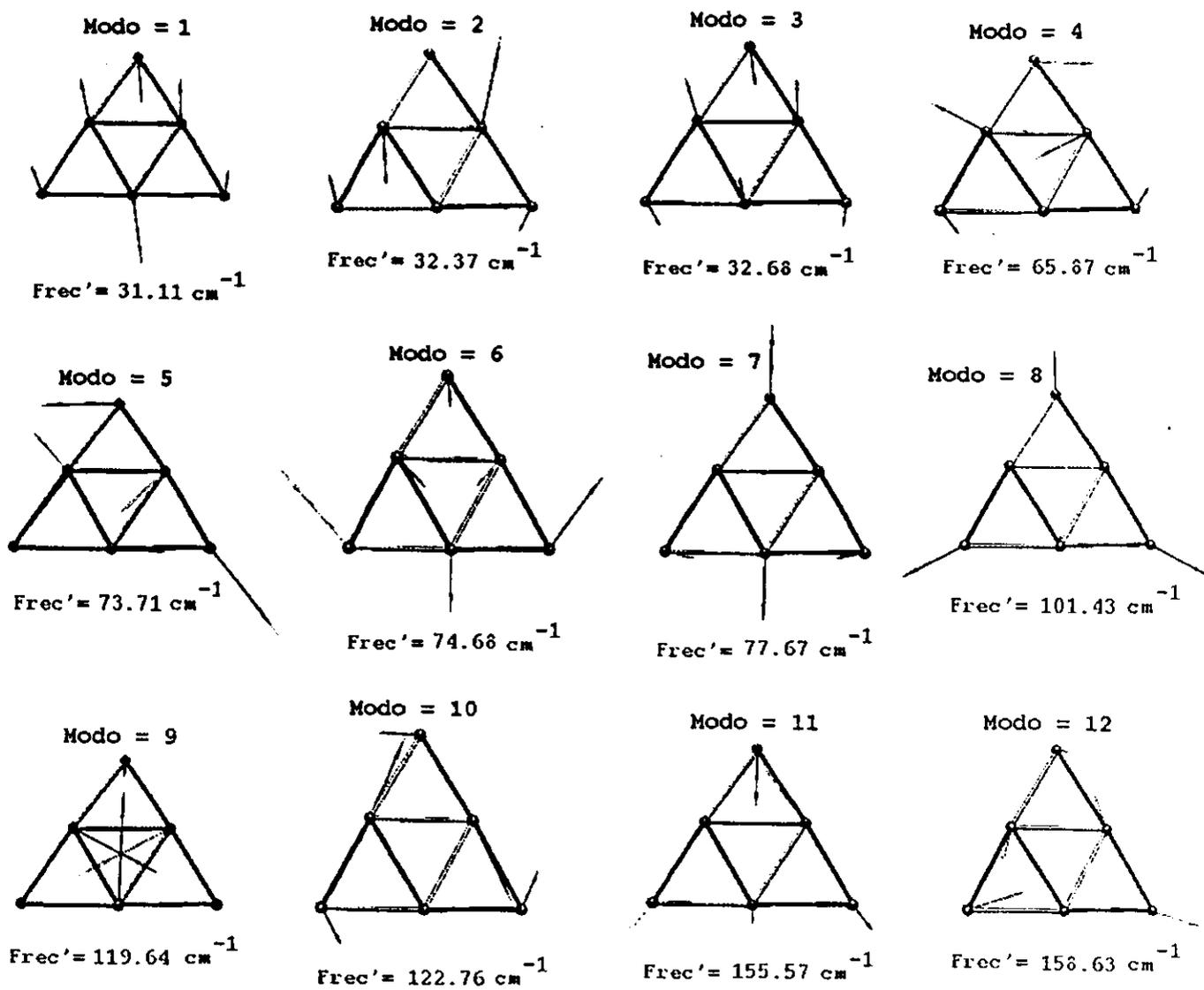


Fig.4.2.7. Modos normales y frecuencias de vibración correspondientes al hexámero de plata.

Se observa que los primeros  $n-3$  modos normales de vibración se dan siempre fuera del plano, mientras que las oscilaciones restantes se encuentran siempre en el plano del agregado.

Los cálculos realizados en el Capítulo anterior sobre el trímero de plata, así como los efectos de tamaño estudiados en esta Sección, nos dan la pauta para ahora realizar un breve estudio sobre las conformaciones más estables del tetrámero de plata. Por lo tanto, esa investigación representa el tema principal de la próxima Sección.

#### 4.3 CONFORMACIONES MAS ESTABLES DEL TETRAMERO DE PLATA.

De acuerdo con la Fig. 4.2.1 la geometría más estable del tetrámero de plata es de forma rómbica. Con base a esta estructura se indagará la forma en que varía la superficie energética de un trímero de plata, bajo la presencia de un cuarto cuerpo. Se espera que mediante dicho análisis se pueda explicar el por qué la forma rómbica es la estructura de mínima energía.

Suponemos que los átomos 1 y 3 están situados sobre el eje X a las distancias  $-2.5$  y  $2.5$  Å, y que los átomos 2 y 4 se encuentran sobre el eje Y en  $-1.36$  y  $1.36$  Å, respectivamente. Esta conformación representa la forma más estable del tetrámero de plata.

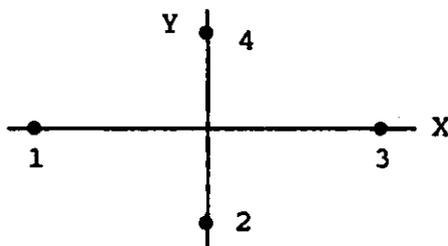


Fig.4.3.1. Geometría del tetrámero de plata más estable.

Manteniendo fijas las posiciones de los átomos 2, 3 y 4, se hará variar la distancia interatómica del átomo 1, para establecer la curva de potencial asociada al trímero 234, bajo la presencia de un cuarto cuerpo que se aproxima por la izquierda, es decir, sobre el eje X negativo.

Como segundo caso, supondremos las mismas posiciones atómicas anteriores, con la variante de que el átomo 1 ahora se aproxima por la derecha, es decir, sobre el eje X positivo.

En la figura 4.3.2 se grafica la curva de interacción, la de intercambio y correlación, así como la correspondiente a la suma de los términos Mono+Nuc+Coul contra la distancia de separación del átomo 1, para el 1er caso. Las 3 curvas fueron obtenidas a partir del funcional BP.

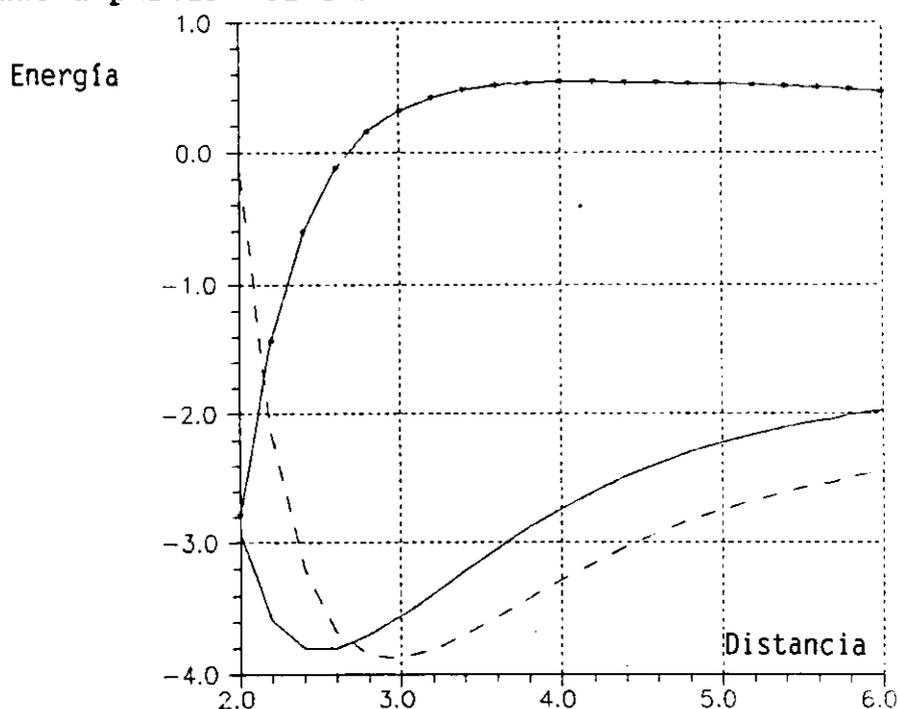
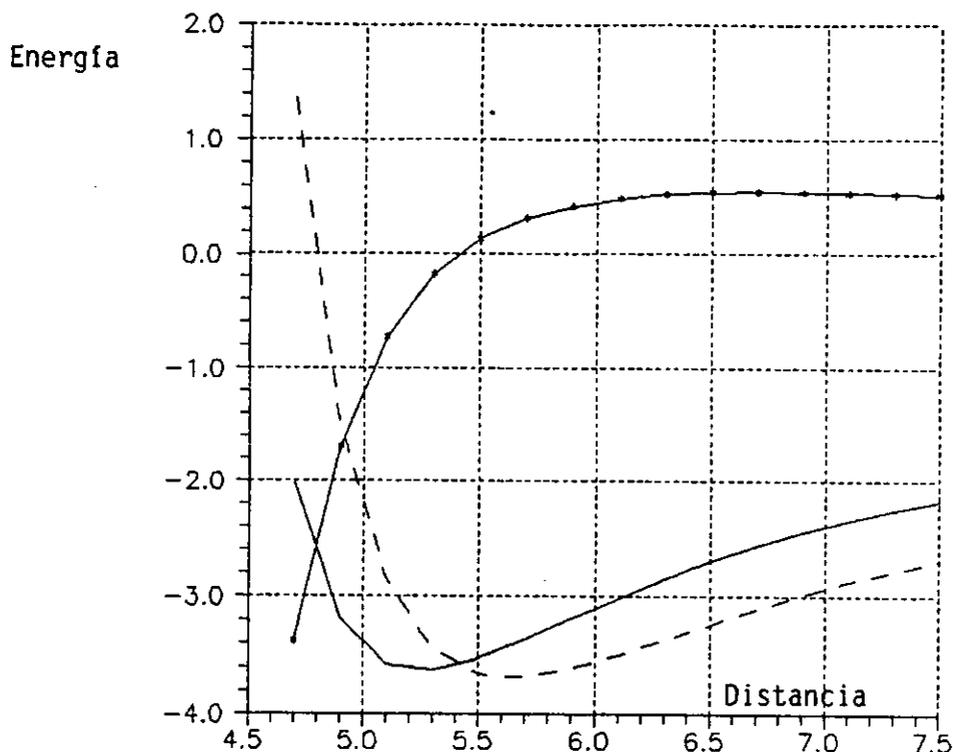


Fig.4.3.2. Energía (eV) vs. distancia interatómica R (Å) del átomo 1, cuando éste se aproxima sobre el eje X negativo al trímero de plata 234. La línea continua corresponde a la energía de interacción, la segmentada a la suma Mono+Coul+Nuc y la línea continua con puntos a la energía XC, todas ellas dentro el esquema Becke-Perdew.

A distancias cortas la curva correspondiente a la suma de las contribuciones monoeléctrica, Coulombiana y nuclear decrece negativamente alcanzando un mínimo alrededor de 3 Å, para después tender a un valor constante debido a que el átomo 1 se aleja paulatinamente de los demás, hasta ya no interaccionar con ellos. El valor asintótico al cual tiende la suma Mono+Coul+Nuc corresponde precisamente a la del trímero 234, en esa geometría dada.

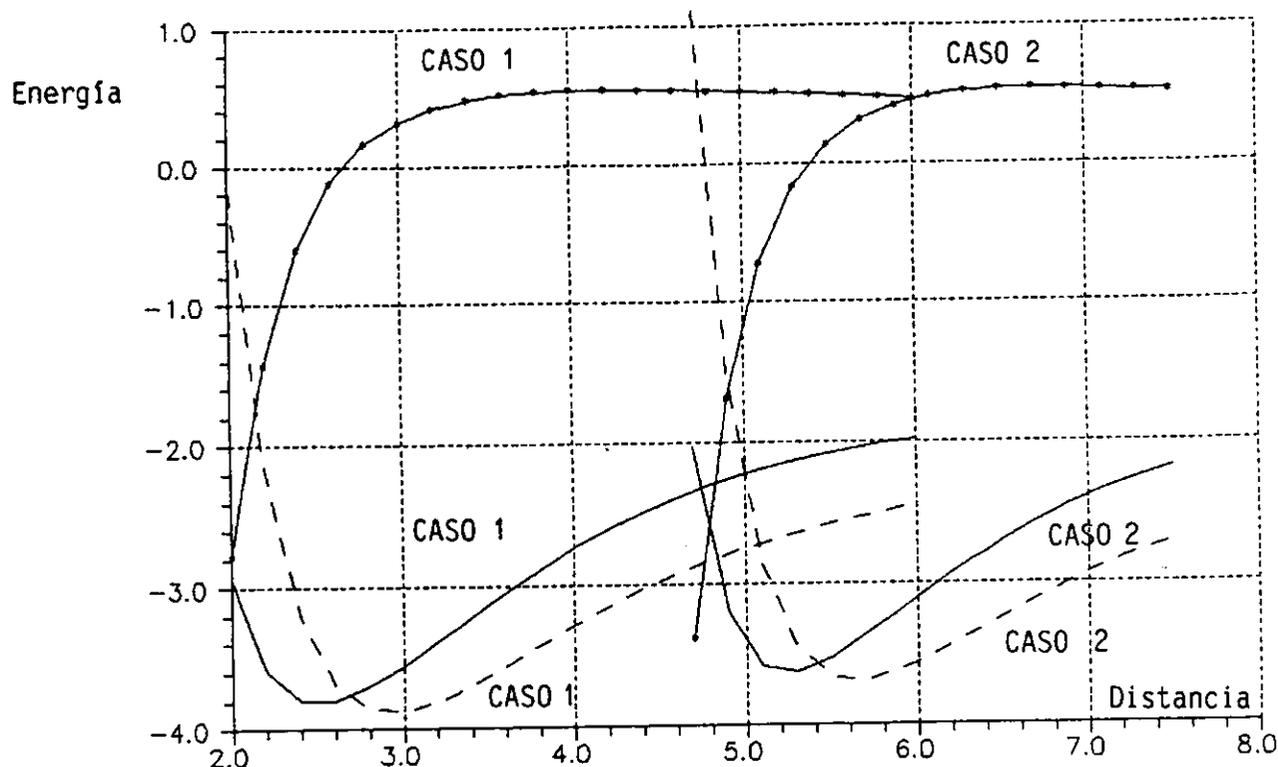
En relación a la curva XC, ésta presenta un crecimiento a cortas distancias alcanzando el cero alrededor de 2.8 Å. A mayores distancias crece en menor proporción para después empezar a decaer. Aunque el término XC provoca en la curva Mono+Coul+Nuc un corrimiento hacia la izquierda y una ligera elevación, la suma Mono+Coul+Nuc simula en buena medida el comportamiento de la energía de interacción. Por lo tanto, en una primera aproximación se podría trabajar solamente con las contribuciones monoeléctrica, Coulombiana y nuclear para predecir la estructura geométrica de tetrámeros de plata con un costo computacional menor, debido a que no se tendría que calcular la contribución XC.

La figura 4.3.3 muestra las curvas de energía cuando el átomo 1 del tetramero de plata se acerca por la derecha (segundo caso). Las 3 curvas se obtuvieron bajo el esquema BP.



**Fig.4.3.3.** Energía (eV) vs. distancia interatómica  $R$  (Å) del átomo 1, cuando éste se aproxima sobre el eje  $X$  positivo al trímero de plata 234. La línea continua corresponde a la energía de interacción, la segmentada a la suma Mono+Coul+Nuc y la línea continua con puntos a la energía XC, todas ellas dentro el esquema Becke-Perdew.

En referencia a la Figura anterior, la curva correspondiente a la suma de contribuciones decae rápidamente a cortas distancias, no así la curva XC que presenta un comportamiento opuesto. La suma de contribuciones alcanza un mínimo alrededor de 5.6 Å para después tender a un valor constante. En general las curvas en esta gráfica presentan un comportamiento similar a las de la figura anterior. Sin embargo, cuando juntamos las curvas de las dos figuras anteriores en una sola, se observan diferencias a primera vista, ver Fig. 4.3.4.



**Fig.4.3.4.** Energía (eV) vs. distancia interatómica  $R$  (Å) del átomo 1, cuando éste se aproxima primeramente sobre el eje X positivo y, posteriormente sobre el eje X negativo, al trímero de plata 234. Las líneas continuas corresponden a las energías de interacción, las segmentadas a las sumas Mono+Coul+Nuc y las líneas continuas con puntos a las energías XC, todas ellas dentro del esquema Becke-Perdew.

Las curvas obtenidas referentes al caso 2 muestran una traslación hacia la derecha en relación a las curvas del caso 1, como es de esperarse. No obstante, la estructura de mínima energía es alcanzada en el primer caso, cuando el átomo 1 se acerca sobre el eje X negativo al trímero 234. Ello se debe esencialmente a que la curva correspondiente a la suma de contribuciones Mono+Coul+Nuc en el caso 1 es más negativa que en el caso 2, ya que para ambos casos las curvas XC son aproximadamente las mismas. Por lo tanto, es la parte clásica de la energía la que determina la estabilidad de estos tetrámeros de plata, haciendo al rombo la estructura más estable y a la forma "Y" un tanto menos estable.

#### 4.4 POTENCIAL MODELO PARA CUMULOS DE PLATA.

Las diversas metodologías que implementa la Mecánica-Cuántica, como por ejemplo la teoría DFT, se vuelven imprácticas para estudiar sistemas de muchos cuerpos (100 ó más átomos dependiendo del tamaño de éstos). Así que como métodos alternativos que no implican resolver la Ec. de Schroedinger surgen otros esquemas, entre ellos los Potenciales Modelo. Con la ventaja de que tales potenciales nos permiten estudiar sistemas hasta de miles de átomos. El punto crítico reside en simular adecuadamente la interacción entre los elementos del sistema. Para ello, uno se vale de dos aspectos importantes: la forma analítica del potencial y de los parámetros que aparecen en él. Nótese que una forma analítica apropiada del potencial es capaz de simular los términos dominantes que rigen la interacción entre los componentes del sistema, en tanto que los parámetros que aparecen en el potencial son capaces de tomar en cuenta los efectos colectivos (del medio) ó efectos de muchos cuerpos.

La construcción de potenciales modelo se ha concentrado en expresiones que involucran básicamente la interacción de 2 cuerpos. Por lo tanto, para una expresión dada del potencial modelo, en esta sección ilustramos la forma en que se pueden tomar en cuenta no sólo interacciones de 2 cuerpos, sino también de 3 cuerpos utilizando los resultados del Capítulo anterior.

Como punto de partida, tomamos la expresión de Morse como el potencial modelo sobre el cual habremos de trabajar. No obstante, hay que remarcar que en realidad se puede empezar a partir de cualquier otro modelo. La forma analítica del potencial de Morse de 2 cuerpos esta en función de la distancia interatómica  $R$  del dímero.

$$V(R) = A (\exp[-2\alpha(R-R_0)] - 2 \exp[-\alpha(R-R_0)]) \quad (4.4.1)$$

Aquí,  $A$  es la amplitud del pozo de potencial,  $R_0$  la distancia de equilibrio del dímero y  $\alpha$  el parámetro que determina la anchura del pozo. Todos los parámetros se pueden obtener a partir de las curvas de interacción del Capítulo 3. El proceso para determinarlos se describe brevemente a continuación.

Primeramente, para crear las curvas de interacción del dímero bajo la presencia de un tercer cuerpo (el medio), se fijó la posición del tercer átomo (el medio) para variar la distancia interatómica del dímero de plata. Con ello se pudo obtener una curva de interacción DFT del dímero tomando en cuenta al medio. El procedimiento se repitió sistemáticamente para diferentes posiciones del tercer átomo, dando como resultado una serie de curvas en función del medio. Los parámetros del potencial de Morse se determinaron forzando al potencial a que reprodujera las curvas DFT de interacción del dímero que implícitamente tomaron en cuenta la presencia del medio. Ello condujo a la existencia de varios conjuntos de parámetros para diferentes curvas de interacción DFT.

En general se comprobó que el potencial de Morse (con sus diferentes conjuntos de parámetros) reprodujera las diferentes curvas de interacción DFT en la región de equilibrio del dímero, conocida como región armónica. No obstante, en el límite asintótico presentó desviaciones en algunos casos. Cabe hacer mención que antes de recurrir al potencial de Morse, se propuso un potencial modelo de forma polinomial que incluyera analíticamente interacciones de 2 y 3 cuerpos. Sin embargo, una pequeña variación en los coeficientes del potencial ocasionaba que las curvas del potencial se desviaran considerablemente de las curvas DFT. Esta es una de las razones por las que se decidió trabajar con un potencial

sencillo, como el propuesto por Morse. Nótese que bajo la presencia del medio, el potencial de Morse se vuelve numérico debido a que sus parámetros ahora dependen de la posición del tercer átomo es decir, de la conformación del medio [9].

En la figura 4.4.1 (ver siguiente página) se muestran las geometrías optimizadas de tetrámeros a hexámeros de plata obtenidas con el potencial modelo. En todas las estructuras siempre se hizo uso de configuraciones simétricas con el objeto de reducir el costo computacional en la optimización de tales geometrías. El orden de estabilidad de las estructuras con base a la energía del potencial está dado de arriba hacia abajo, mientras que el orden de estabilidad con base a las energías DFT se indica por medio de letras (en orden alfabético) que se encuentran a la izquierda de cada conformación (para las estructuras que aparecen sin letras no se tienen energías DFT). En comparación con los cálculos DFT las distancias y ángulos (no mostradas en la figura 4.4.1) obtenidas con el potencial presentan discrepancias considerables. Ello se debe a que el potencial no involucra efectos de 4, 5 y 6 cuerpos que aparentemente resultan ser contribuciones importantes. No obstante, con el potencial modelo se logran reproducir aproximadamente las formas geométricas de las configuraciones más estables de los pentámeros y hexámeros de plata. Esto resulta ser conveniente, especialmente para cúmulos de mayor tamaño, donde se requiere de un potencial sencillo que indique simplemente las estructuras más estables energéticamente para aplicar, posteriormente, potenciales más elaborados ó metodologías más precisas (como la DFT sí el tamaño del cúmulo lo permite).

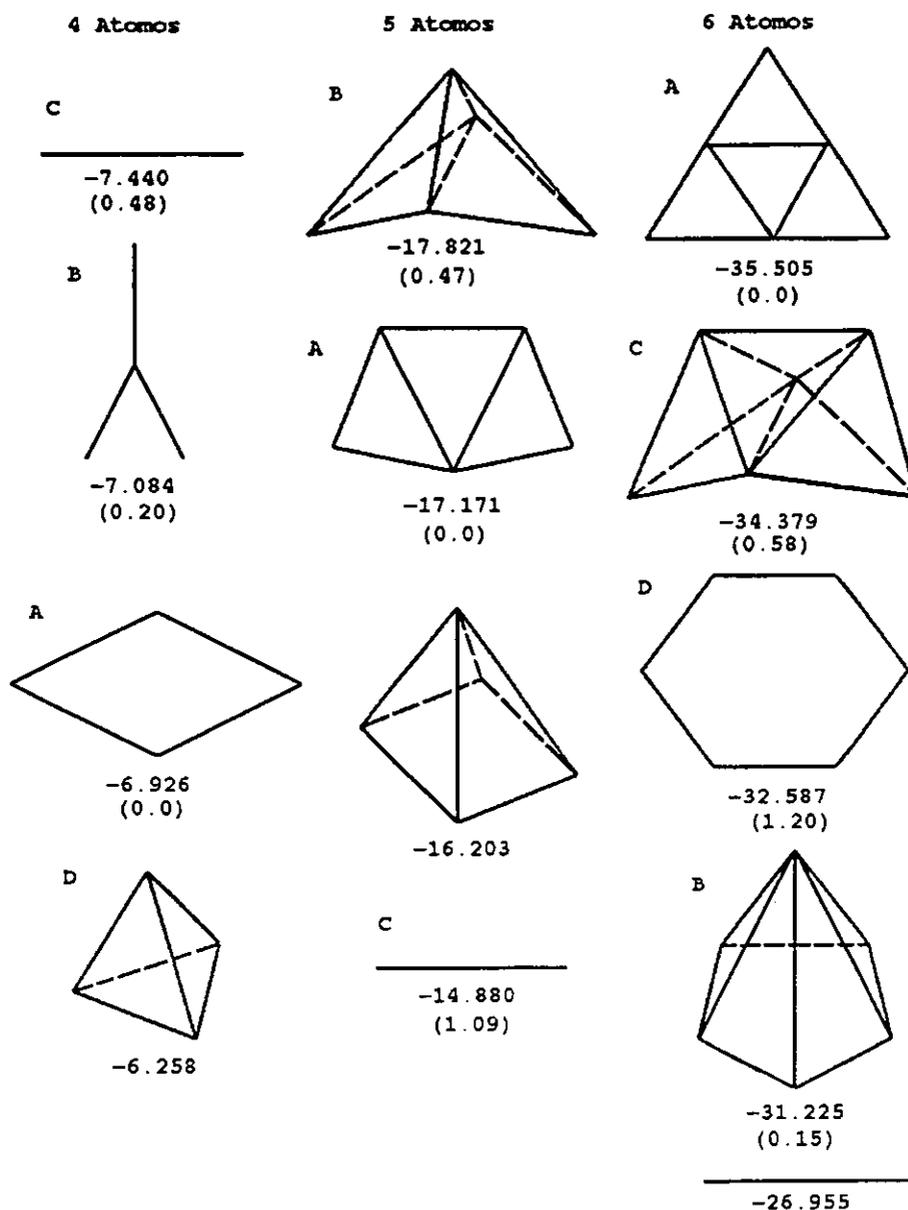


Fig.4.4.1. Geometrías optimizadas y energías (en eV) haciendo uso del potencial modelo para cúmulos de plata con  $n$  elementos ( $n=4-6$ ). Las letras indican el orden de estabilidad de los isómeros con base a la energía DFT, la cual aparece entre paréntesis.

Es importante hacer notar que las estructuras lineales fueron optimizadas con base al potencial de Morse de 2-cuerpos (sin incluir al 3er cuerpo), ya que en trabajos previos [6] quedó establecido que potenciales de 2-cuerpos reproducen bien la energía del cúmulo lineal. En lo que respecta a los

tetrámeros, la geometría lineal resultó ser la más estable. Tal hecho se puede deber a la aproximación de 2-cuerpos que se usó para estructuras lineales y la de 3-cuerpos para estructuras de mayor dimensionalidad. Sin embargo, haciendo caso omiso de la conformación lineal, la estructura en forma de "Y" resulta ser la más estable, correspondiendo a la rómbica la segunda posición. En comparación con los cálculos DFT, el potencial modelo invierte el orden de estabilidad de las geometrías más estables del tetrámero de plata. Para el caso de pentámeros, se obtuvo la conformación piramidal como la geometría más estable, siguiéndole en orden descendiente en cuanto a energía la estructura plana, piramidal con base cuadrada y lineal. Al igual que en los tetrámeros, las dos conformaciones pentámeras más estables obtenidas con el potencial invierten el orden de estabilidad en comparación con los cálculos DFT. Para los hexámeros, la conformación plana resulta ser la geometría más estable, siguiéndole la estructura piramidal, plana en forma de anillo, piramidal con base pentagonal y lineal. Observando la dimensionalidad de las geometrías más estables de la figura 4.4.1, se infiere que el potencial no favorece alguna dimensionalidad. En el caso de los pentámeros y hexámeros, las conformaciones lineales son las geometrías menos estables. Por lo tanto, es de esperarse que las estructuras lineales sean las conformaciones menos estables en cúmulos de mayor tamaño a los estudiados aquí, mientras que las estructuras tridimensionales deberán dominar la geometría de los cúmulos en ese rango de tamaño.

#### 4.5 REFERENCIAS.

1. Para un sistema de  $n$  cuerpos siempre se tienen  $3n-6$  grados de libertad (se restan 6 grados de un total de  $3n$  debido a la invariancia del sistema bajo rotaciones y traslaciones, excepto en el caso de moléculas lineales para las que se tienen  $n-1$  grados de libertad). Para sistemas con alguna simetría geométrica los  $3n-6$  grados de libertad se pueden aún reducir más, sin embargo, esto no siempre es el caso.
2. I.G. Kaplan, I.L. Garzón, R. Santamaria, B.S. Vaisberg and O. Novaro  
J. Molec. Struct. (Theochem) 398-399, 333-340 (1997).
3. I.L. Garzón, I.G. Kaplan, R. Santamaria, B.S. Vaisberg and O. Novaro  
Z. fur Phys. D40, 202-205 (1997).
4. I.L. Garzón, I.G. Kaplan, R. Santamaria and O. Novaro  
J. Chem. Phys. (bajo refereo, 1997).
5. R. Santamaria, I.G. Kaplan and O. Novaro  
Chem. Phys. Letts. 218, 395-400 (1994).
6. I.G. Kaplan, R. Santamaria and O. Novaro  
Molec. Phys. 84, 105-114 (1995).
7. I.G. Kaplan, R. Santamaria and O. Novaro  
Int. J. Quantum Chem. 55, 237-243 (1995).
8. I.G. Kaplan, R. Santamaria and O. Novaro  
Surf. Rev. and Letts. 3, 235-239 (1996).
9. El programa computacional para la evaluación del potencial de Morse, escrito en lenguaje Fortran-77, se encuentra disponible para cualquier persona interesada en él.

## CONCLUSIONES GENERALES.

El estudio de pequeños cúmulos de plata requiere trabajar dentro del marco teórico establecido por la Mecánica Cuántica. Dentro de este campo existen varias metodologías que nos permiten estudiar a dichos sistemas microscópicos. Las diversas estructuras estables que pueden asumir los agregados incrementan en proporción los cálculos, haciendo necesaria la utilización de un método eficiente, preciso y lo suficientemente flexible para desarrollarlos. La Teoría de Funcionales de la densidad (DFT) cumple en buena medida con dichas características metodológicas. El método DFT es aplicable a sistemas microscópicos en el estado base y tiene como principales variables la función de onda y la densidad electrónica, entes que simplifican y reducen el número de cálculos a realizar. La versatilidad de dicha metodología permite incluir expresiones distintas para los términos no clásicos de intercambio y correlación. Los funcionales de Becke para intercambio, y Perdew y Lee-Yang-Parr para correlación son en la actualidad de los más precisos.

El estudio sistemático de las propiedades energéticas de cúmulos de 2 y 3 cuerpos permite entre otras cosas, cuantificar los efectos que causa un tercer cuerpo sobre un dímero que en principio se encontraba aislado. En referencia al dímero de plata, la mejor aproximación a la energía de interacción se logra con el funcional Becke-Lee-Yang-Parr, mientras que con el funcional Becke-Perdew se obtiene el mejor valor para la distancia de equilibrio. En lo que respecta a las contribuciones a la energía de interacción del dímero, el término de mayor peso resulta ser el monoeléctrico, que en su mayor parte es anulado por la suma de las fuerzas Coulombiana y nuclear que son positivas. El término XC es responsable de que la curva Mono+Coul+Nuc se corra hacia la

izquierda y tienda con mayor rapidez al límite asintótico de cero, así como también produce una contracción en el pozo de potencial del sistema.

En relación al trímero de plata, los resultados han sido divididos conforme a su estructura geométrica en triángulos equilátero, isósceles y escaleno. Cuando el trímero asume la forma geométrica equilátera, la presencia de un tercer átomo causa en la energía del dímero un aumento en la profundidad del pozo de potencial. El término XC provoca que la energía del sistema se corra hacia la izquierda y se eleve ligeramente. Para el caso en el que el cúmulo adopta la forma de triángulo isósceles, se dan varios efectos importantes en las curvas de interacción. En primer lugar se nota un corrimiento de la energía hacia la derecha, conforme se aproxima un tercer átomo a la línea que une a los otros dos átomos. En segundo lugar se tiene un incremento en la profundidad del pozo de potencial para valores intermedios de  $\vartheta$  (ángulo que forman los lados de igual magnitud del triángulo), no obstante para  $\vartheta > 100$  el mínimo del potencial se mantiene prácticamente sin cambio. Por último, el ancho del pozo de potencial aumenta a medida que  $\vartheta$  se incrementa, originando curvas relativamente planas, por lo que resulta difícil determinar la posición del mínimo global. En general, la contribución XC hace que la energía se corra hacia la izquierda y se eleve ligeramente, contrayendo al pozo de potencial. Finalmente, para los casos en que el trímero supone triángulos sin simetría (escalenos), las diferentes curvas presentan en general un comportamiento similar. Concluyéndose que la profundidad y el ancho del pozo de potencial son altamente sensibles a la posición de un tercer cuerpo. El análisis energético de las diferentes formas estructurales adoptadas por el trímero no sólo representa un estudio acerca de las diferentes estructuras que puede asumir un trímero de

plata, sino también una forma de cuantificar los efectos de 3-cuerpos en un sistema que inicialmente estaba constituido por tan sólo 2-cuerpos.

En relación a los efectos de tamaño en pequeños cúmulos de plata con  $n$  elementos ( $n=2,\dots,6$ ), los términos monoeléctrico, Coulomb y nuclear muestran un comportamiento creciente monótono conforme aumenta el tamaño del agregado. Por su parte, la energía de interacción decrece en forma monótona al incrementarse el tamaño del cúmulo. En referencia a la energía no clásica de intercambio y correlación, ésta decrece lentamente cuando el agregado incrementa su tamaño, mientras que la energía vibracional de punto cero presenta un crecimiento aún más lento que la anterior. El potencial modelo con interacciones de 2 y 3 cuerpos reproduce en forma aproximada las estructuras más estables del tetrámero, pentámero y hexámero de plata e ilustra la forma en que un potencial modelo puede ser utilizado como una herramienta sencilla que indique las estructuras más estables energéticamente de cúmulos de mayor tamaño.

**APENDICE A.****VARIABLES FISICAS**

Geometría

Cantidad y tipo de átomos que intervienen en el sistema

Carga= 0

Multiplicidad (la más baja)= 1 ó bien 2 según el cúmulo contenga un número par o impar de electrones.

**VARIABLES METODOLOGICAS**

Tipo de cálculo:

Cálculos de energía para una geometría dada

Funcional local para intercambio= Becke

Funcional local para correlación= Vosko-Wilk-Nusair

Funcional no-local para intercambio= Becke

Funcional no-local para correlación= Perdew y Lee-Yang-Parr

Todas las funcionales son incluidas en el proceso de campo autoconsistente (SCF).

Optimización:

Cálculos realizados en coordenadas cartesianas

Umbral de convergencia para el gradiente de la energía=

Mediano ( $8.0 \times 10^{-4}$ )

Máximo número de cálculos para la energía/gradiente= 320

Matriz de fuerzas para iniciar la optimización= Ninguna.

Proceso SCF:

Exactitud de las integrales= Mediana ( $1.0 \times 10^{-10}$ )Exactitud en integración numérica= Mediana ( $1.0 \times 10^{-12}$ )

Máximo número de iteraciones= 1000

Exactitud en la convergencia del proceso SCF= Mediana ( $5.0 \times 10^{-5}$  en la densidad electrónica y  $5.0 \times 10^{-7}$  en la energía total)

Solución tipo numérico de la matriz de Fock de intercambio y correlación.

Conjuntos Base:

Conjunto base para los orbitales= DZVP

Conjunto base auxiliar para la densidad y potencial de intercambio y correlación= A1.

Propiedades a Calcular:

Origen para la evaluación de momentos multipolares= Centro de Masa

Visualización de orbitales moleculares= los últimos 10 ocupados y los primeros 5 desocupados

Cálculo de la densidad electrónica

Cálculo de la densidad de espín

Cálculo del Potencial Electroestático a partir de orbitales moleculares

Cálculo de la densidad de estados orbitales

**VARIABLES COMPUTACIONALES**

Nombre de la corrida y del archivo de entrada

Modalidad de corrida= Batch

Modalidad del Batch= tiempo de computo y espacio en disco duro

Numero de CPUs= de 1 hasta 4.