

5
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELECTRONICAS DE CUMULOS
DE Nin ($n=2-4$)

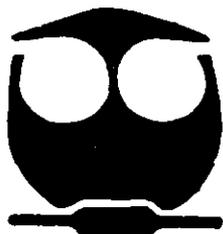
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

GERARDO ANDRES CISNEROS ENRIQUEZ



MEXICO, D. F.

1999.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2731/11



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	Prof. Plinio Jesús Sosa Fernández
Secretario	Prof. Carlos Amador Bedolla
1er. Suplente	Prof. Fernando Colmenares Landín
2o. Suplente	Prof. Jorge Morgado Moreno

Departamento de Física y Química Teórica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM



Dr. Francisco Miguel Castro Martínez



Gerardo Andrés Cisneros Enríquez

A mis padres

Gerardo Cisneros Stoianowski

Lilian del Carmen Enríquez Garza

Agradecimientos

A mis padres y a mi familia por siempre haberme apoyado.

A mis compañeros y amigos por soportarme durante la carrera.

Al Dr. Miguel Castro por su asesoría en la realización de este trabajo y por su paciencia al hacer la revisión del mismo.

A los doctores Plinio Sosa y Carlos Amador por sus valiosos comentarios a este manuscrito.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) por el tiempo de máquina para los cálculos.

Contenido

1	Introducción	1
1.1	Cúmulos Metálicos	1
1.2	Cúmulos de Níquel	3
2	Metodología	6
2.1	Introducción	6
2.2	Teoría de Funcionales de la Densidad	7
2.2.1	La Aproximación de Born–Oppenheimer	7
2.2.2	Matrices de Densidad Reducida	10
2.2.3	La DFT y Los Teoremas de Hohenberg y Kohn	14
2.2.4	El Método Kohn–Sham	15
2.2.5	Ecuaciones de Kohn–Sham	19
2.2.6	Aproximaciones de Densidad Local y Gradiente Generalizado	20
2.3	DGauss 3.0.1	26
3	Resultados	30
3.1	Introducción	30

CONTENIDO

vi

3.2 Ni ₂	32
3.3 Ni ₃	42
3.4 Ni ₄	55

4 Conclusiones	70
-----------------------	-----------

Capítulo 1

Introducción

1.1 Cúmulos Metálicos

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas que se mantienen unidos por diversos tipos de fuerzas de atracción, como por ejemplo, fuerzas de tipo electrostático que experimentan los iones de carga opuesta, fuerzas también electrostáticas denominadas de Van der Waals que se dan entre átomos de capa cerrada, o bien por fuerzas típicas de enlace químico. Generalmente se entiende por cúmulo un pequeño agregado que contiene hasta decenas o centenas de átomos, en donde los átomos están unidos por enlaces químicos genuinos pero cuya naturaleza aún no es del todo conocida o caracterizada.

Los cúmulos pueden clasificarse de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, debido a que dichas propiedades dependen del número de partículas es de esperarse que los cúmulos pequeños tengan propiedades diferentes a los cúmulos medianos o grandes debido a la influencia de los átomos en las propiedades del cúmulo. Esto es, cuando los cúmulos son muy

pequeños, las propiedades que se han abordado exhiben una fuerte dependencia con el tamaño, o el número de partículas en el cúmulo. Cúmulos medianos y grandes inducirán poca variación debido al gran número de partículas que los componen. En estos casos la influencia de cada átomo es 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 relación con los medianos, esta relación va como $N^{\frac{2}{3}}$, donde N es el número de partículas (en el caso de los cúmulos pequeños este número es mayor que en el caso de los medianos); y la segunda se refiere a los estados cuánticos aún discretos en cúmulos pequeños, los cuales existen o tienden a presentar un comportamiento típico de bandas en los cúmulos grandes.

En años recientes, estudios experimentales y teóricos de cúmulos pequeños de metales de transición (MT) han encontrado que dichos cúmulos exhiben propiedades estructurales y electrónicas diferentes a aquéllas encontradas en el seno del cristal. Por ejemplo en el caso de los elementos ferromagnéticos, Fe, Co y Ni se ha observado que los cúmulos exhiben un momento magnético por átomo mucho mayor al que ocurre en el seno del cristal.

Debido a estos resultados se han realizado esfuerzos considerables para el estudio de éstos cúmulos, sobre la base de que el conocimiento obtenido a través de cálculos teóricos y mediciones experimentales podría contribuir a un mejor entendimiento de las propiedades estructurales y electrónicas que exhiben éstos sistemas así como para el desarrollo de nuevos materiales. A un nivel más básico, el estudio de cúmulos de MT nos permite caracterizar mejor la naturaleza de los enlaces metal-metal y cómo es que éste evoluciona

a medida que aumenta el tamaño del cúmulo.

Como se ha mencionado, actualmente se sabe que los cúmulos que contienen de dos hasta algunos cientos de átomos exhiben comportamientos electrónicos, magnéticos y ópticos nuevos e inesperados. Una de las características clave de los cúmulos pequeños es su estructura geométrica y electrónica.

En este tipo de cúmulos ocurren configuraciones electrónicas parecidas a las del átomo libre que generan enlaces químicos muy complicados. Consecuentemente, las geometrías de los estados basales pueden ser muy diferentes a las que ocurren en el seno del cristal lo que da como resultado nuevas propiedades electrónicas y magnéticas. Además, las geometrías cambian con el tamaño y esto resulta en la evolución de las propiedades estructurales dependiendo del tamaño [1, 2].

La geometría es la clave de los nuevos comportamientos exhibidos por este tipo de sistemas, pero es difícil determinar esta propiedad experimentalmente debido a que los cúmulos son demasiado pequeños para estudiarse usando técnicas espectroscópicas usuales. Por lo tanto, la determinación de las estructuras debe hacerse mediante métodos indirectos. El uso de cálculos teóricos de gran precisión y a primeros principios permite la elucidación de la estructura.

1.2 Cúmulos de Níquel

Existen cúmulos de diversos metales de transición, tanto nobles como magnéticos. En particular se ha enfocado una gran atención teórica y experimental

en los ferromagnetos 3d: Fe, Co y Ni. Nuestro interés reside en el estudio teórico de cúmulos de níquel debido a sus propiedades y características, entre las cuales tenemos por ejemplo, sus altos momentos magnéticos por átomo, su estructura geométrica, etc.

Para conocer la estructura geométrica de estos cúmulos se han realizado diferentes estudios tanto teóricos como experimentales. Recientemente Parks *et al.* [3] realizaron un estudio experimental sobre la estructura de diversos cúmulos de Ni mediante adsorción molecular de N_2 ; en este artículo se reportan estructuras consistentes con los resultados encontrados por Castro *et al.* [4] excepto para el cúmulo de Ni_4 para el cual los resultados experimentales no fueron suficientes para proponer una estructura.

Estudios experimentales recientes sobre el magnetismo en cúmulos de níquel han encontrado que son altamente magnéticos, con momentos magnéticos por átomo (μ_B) que exceden los del valor encontrado en el seno del cristal ($0.61 \mu_B$). Utilizando la técnica de deflexión magnética de Stern-Gerlach se ha encontrado que las magnetizaciones dependen del tamaño del cúmulo [5]; los cúmulos con superficie pequeña son menos magnéticos que aquéllos con gran superficie, los más pequeños, que no tienen átomos internos, son extremadamente magnéticos (de $1 \mu_B$ a $1.81 \mu_B$).

Estos estudios, junto con estudios teóricos [6], han demostrado que aunque el momento magnético de dichos cúmulos decrece conforme aumenta el tamaño, este decremento es no-monotónico ya que se encuentran oscilaciones definidas: mínimos grandes del momento magnético ocurren en los cúmulos Ni_6 , Ni_{13} y Ni_{55} – Ni_{56} . Estos mínimos se podrían explicar debido a la ocurrencia de una coordinación atómica grande para dichos tamaños de cúmulos.

Investigaciones tanto teóricas como experimentales sobre los potenciales de ionización de estos cúmulos han demostrado que se conserva la misma tendencia de decremento de esta propiedad con el aumento del tamaño del cúmulo [7]. Sin embargo, un aspecto interesante que se ha encontrado es que, para cúmulos pequeños, la primera ionización ocurre de la capa 3d en lugar de la capa 4sp [8], por lo que es evidente que los cálculos en los que se hacen aproximaciones en las cuales no se toma en cuenta explícitamente las interacciones con los electrones de la capa 3d darán resultados erróneos para propiedades como ésta.

Aunque existen discrepancias entre los resultados teóricos y experimentales, acerca de los momentos magnéticos del cúmulo, se ha encontrado que estos cúmulos también presentan altas multiplicidades de espín [4, 9, 10]. Mas aún, gradualmente la discrepancia entre teoría y experimento se ha venido reduciendo.

Por lo tanto, el tema de la presente tesis se enfocará en el estudio de pequeños cúmulos de níquel, utilizando teorías de la mecánica cuántica, para elucidar en la medida de lo posible las estructuras geométricas y propiedades electrónicas de éstos cúmulos.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron presentados en una contribución de póster en el XXXIX Sanibel Symposium, en donde también se sometieron en forma de artículo para su publicación en el número especial del International Journal of Quantum Chemistry del simposio del mismo nombre.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Introducción

Debido a que los cúmulos tienen la mayor parte de sus partículas en la superficie esto hace que sus propiedades difieran radicalmente de aquéllas de los cristales (que se entienden como sistemas extendidos). Por lo tanto, esto significa que sería inadecuado utilizar modelos de química de coordinación o del estado sólido para estudiarlos.

Sin embargo, 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 consecuencia de las leyes físicas y químicas generales, por lo que no deben depender del tratamiento usado. La segunda, si algunas leyes de la física de cúmulos tienen validez general, éstas deben introducirse mediante métodos teóricos que hagan énfasis en parámetros estructurales y electrónicos y demás propiedades asociadas a los cúmulos.

Es debido a la diversidad de estructuras que pueden asumir los cúmulos, que el costo de los cálculos se ve incrementado 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 (DFT por sus siglas en inglés).

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 dio pauta a una nueva metodología en donde la densidad electrónica juega un papel esencial. En la actualidad, se le conoce como teoría de funcionales de la densidad (DFT). En su versión práctica, DFT 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.

Este capítulo tiene como objetivo describir de manera breve y concisa algunos aspectos de la DFT y el programa DGauss, el cual se basa en DFT. La descripción se expone, en lo posible, en forma racional y lógica siguiendo en ocasiones el desarrollo histórico del método. Nuestra exposición es cualitativa, omitiendo el rigor matemático.

2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

2.2.1 La Aproximación de Born–Oppenheimer

El estudio mecánico cuántico de un sistema molecular implica resolver la ecuación de Schrödinger asociada a tal sistema. Sin embargo, las interac-

ciones que se dan entre los elementos del sistema complican la solución de la ecuación. De ahí la necesidad de hacer aproximaciones primeramente en el Hamiltoniano para eliminar términos y hacer así más fácil la resolución.

Físicamente la aproximación de Born–Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masas entre el electrón y el núcleo. Ya que el núcleo es miles de veces más masivo que el electrón, es de esperarse que el núcleo 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:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^S \frac{\nabla_k^2}{m_k} - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 \\ & - \sum_{\mu=1}^N \sum_{k=1}^S \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_{k<l}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \\ & + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

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 repulsiva entre electrones. m_k describe la masa del núcleo k , Z_k la carga del núcleo k , $r_{\mu k}$ la distancia de separación entre el electrón μ y el núcleo k , R_{kl} la separación entre los núcleos k y l y $r_{\mu\nu}$ la distancia entre los electrones μ y ν .

Para encontrar la función de onda Ψ perteneciente al sistema se tiene que

resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a este Hamiltoniano, es decir

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, R) = E\Psi(\mathbf{r}, R) \quad (2.2)$$

donde E es la energía total del sistema, \mathbf{r} las coordenadas electrónicas en forma genérica y R las coordenadas nucleares. Físicamente resolver la ecuación de Schrödinger significa que la función de onda que resulte ser la solución de la ecuación el Hamiltoniano deberá contener toda la información del sistema como es el número de partículas, coordenadas, interacciones entre elementos, así como su geometría.

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

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \psi_R(\mathbf{r})\phi(R) \quad (2.3)$$

Donde $\psi_R(\mathbf{r})$ es la función de onda electrónica que depende exclusivamente de los estados cuánticos electrónicos y de las coordenadas nucleares R . En esta representación (Born–Oppenheimer), la dependencia posicional de ψ con respecto a R es de forma paramétrica, es decir, en general existen diferentes funciones de onda para diferentes conformaciones nucleares. Por otra parte la función de onda $\phi(R)$, describe los movimientos rotacionales y vibracionales de los núcleos inmersos en el potencial generado por los electrones.

Utilizando la función de onda electrónica, simplificando la notación y utilizando relaciones matemáticas es posible escribir

$$[\hat{h} + \hat{V}]\psi_R(r) = \mathbf{E}(R)\psi_R(r) \quad (2.4)$$

donde

$$\hat{h}_\mu = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \sum_{k=1}^S \left(\frac{Z_k}{r_{\mu k}} \right) \quad (2.5)$$

es una suma de operadores monoeléctricos,

$$\hat{V} = \sum_{k<l}^S \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2.6)$$

es un operador de energía potencial repulsivo nuclear y electrónico y $\mathbf{E}(R)$ es la energía total de los N electrones (no confundir con la energía molecular E dada en 2.2) que se mueven en el campo de S núcleos fijos, considerando la energía de repulsión entre ellos. Hay que hacer notar que la ecuación 2.4 corresponde a una ecuación de Schrödinger puramente electrónica.

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 $\psi_R(r)$ no varía lentamente con respecto a las coordenadas nucleares, este caso se da cuando la masa del núcleo es comparable a la del electrón.

2.2.2 Matrices de Densidad Reducida

Después de aplicar la aproximación de Born–Oppenheimer, todavía es necesario resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.4), la cual, en la mayoría de los casos resulta ser demasiado complicada por lo que se recurre diferentes métodos para resolverla, en el caso de DFT se utiliza un concepto

matemático referido como matriz de densidad reducida con el propósito de simplificar la expresión que se obtiene para la energía electrónica. Esto es necesario ya que dichas matrices hacen posible trabajar con un ente físico más simple: la densidad electrónica. Esta cantidad es fundamental en la DFT ya que permite encontrar la ecuación de onda electrónica en forma relativamente directa y sin perder demasiada exactitud.

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

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

$$V(\mathbf{r}_{\nu}) = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{\nu k}} \quad (2.7)$$

Utilizando la aproximación de Born–Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se transforma en

$$\hat{H}_{NV} \psi_R(r_1, \dots, r_N) = \mathbf{E}(R) \psi_R(r_1, \dots, r_N) \quad (2.8)$$

donde la función de onda ψ_R es antisimétrica y la integral de su norma al cuadrado debe ser igual a uno.

Al calcular el 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 ψ_R ,

$$\mathbf{E}(R) = \langle \psi_R | \hat{H}_{NV} | \psi_R \rangle \quad (2.9)$$

utilizando la expresion (2.7) para \hat{H}_{NV} y usando la propiedad de que la función de onda es antisimétrica, podemos expresar $\mathbf{E}(R)$ en la forma

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(R) = & N \int \psi_R^*(r_1, \dots, r_N) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \psi_R(r_1, \dots, r_N) \right] dv_1, \dots, dv_N \\ & + \frac{N(N-1)}{2} \int \psi_R^*(r_1, \dots, r_N) \frac{1}{r_{12}} \psi_R(r_1, \dots, r_N) dv_1, \dots, dv_N + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \\ & + N \int \psi_R^*(r_1, \dots, r_N) V(r_1) \psi_R(r_1, \dots, r_N) dv_1, \dots, dv_N \end{aligned} \quad (2.10)$$

siendo

$$V(r_1) = - \sum_k \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (2.11)$$

donde las sumas de electrones fueron reemplazadas por factores de N según el caso por operadores de una y dos partículas. Para simplificar la expresión anterior se definen las matrices de densidad reducida de orden m con base en la función de onda del sistema ψ_R como

$$\begin{aligned} \Gamma^{(m)}(r'_1, r'_2, \dots, r'_m | r_1, r_2, \dots, r_m) \equiv & \frac{N!}{(N-m)!} \\ \int \psi_R^*(r'_1, \dots, r'_m, r_{m+1}, \dots, r_N) \psi_R(r_1, \dots, r_m, r_{m+1}, \dots, r_N) & dv_{m+1}, \dots, dv_N \end{aligned} \quad (2.12)$$

El elemento diagonal de la matriz reducida de orden m (que se obtiene al hacer $r'_1 = r_1, \dots, r'_m = r_m$) se interpreta físicamente como la probabilidad de encontrar al electrón 1 en el volumen dv_1 centrado en el punto r_1 , y así sucesivamente hasta el electrón m , mientras que los electrones restantes ocupan posiciones arbitrarias. 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 primer orden denota la densidad de partículas ρ :

$$\rho(\tau) = \Gamma^{(1)}(\tau|\tau) = N \int \psi_R^*(\tau, \dots, \tau_N) \psi_R(\tau, \dots, \tau_N) dv_2, \dots, dv_N \quad (2.13)$$

A su vez, la densidad $\rho(\tau)$ se ha normalizado de tal forma que su resultado es el número de electrones del sistema, esto es

$$\int \rho(\tau) dv_1 = N \int \psi_R^*(\tau, \dots, \tau_N) \psi_R(\tau, \dots, \tau_N) dv_1, \dots, dv_N = N \quad (2.14)$$

Una vez definidas las matrices reducidas es posible expresar el valor esperado de la energía en función de las matrices de primer y segundo orden teniendo así

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(R) = & -\frac{1}{2} \int \delta(r'_1 - r_1) \nabla_1^2 \Gamma^{(1)}(r'_1|r_1) dv_1 \\ & + \int V(r_1) \rho(r_1) dv_1 + \sum_{k < l} \frac{Z_k Z_l}{r_{kl}} \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} [\rho(r_1) \rho(r_2) - \Gamma^{(1)}(r_1|r_2) \Gamma^{(1)}(r_2|r_1)] dv_1 dv_2 \quad (2.15) \end{aligned}$$

Esta forma funcional de la energía es importante debido a que ahora dicha energía depende de tan solo dos variables (r_1 y r_2), en contraste con la función de onda que depende de N variables (r_1, \dots, r_N). Como se mostrará a continuación, es posible simplificar aún más esta ecuación expresándola en función del término más simple que existe en el conjunto de matrices reducidas que es la densidad electrónica $\rho(\tau)$.

2.2.3 La DFT y Los Teoremas de Hohenberg y Kohn

En la sección anterior se explicó cómo la energía puede expresarse como 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. Los teoremas en los que se fundamenta tal aseveración son los siguientes.

Teorema 1 *Si ψ_1 es la función de onda del estado basal de un sistema con N electrones que se encuentran bajo la influencia del potencial externo V_1 , y ψ_2 es la función de onda del estado base del sistema con potencial externo V_2 , entonces las densidades correspondientes ρ_1 y ρ_2 son diferentes.*

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 ρ del estado base, es decir:*

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0(\rho) \quad (2.16)$$

Teorema 2 *La densidad electrónica del estado basal del sistema será aquella que minimice la energía.*

Con base en estos teoremas es posible escribir una expresión para la energía del estado base en términos de la densidad electrónica de la forma

$$\mathbf{E}^{HK}[\rho] = \mathbf{F}^{HK}[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (2.17)$$

donde \mathbf{F}^{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 de forma explícita.

Nótese que estos teoremas y el corolario son puramente existenciales debido a que solamente indican la existencia de los funcionales de la energía, no indican la forma de construir o encontrar estos funcionales.

La demostración de estos teoremas y el corolario puede encontrarse en la referencia [11].

2.2.4 El Método Kohn–Sham

Como se expuso en la sección anterior, la energía del estado basal de un sistema de N electrones que se encuentran bajo la influencia de un potencial externo V (suponiendo núcleos fijos) es un funcional único de la densidad electrónica, lo que implica que tanto la energía cinética como la potencial son funcionales de ρ .

El objetivo de esta sección es expresar la energía total en términos de sus componentes, y definir la contribución energética de intercambio y correlación de acuerdo a la teoría DFT.

Retomando la ecuación 2.17 tenemos que

$$F[\rho] = \mathbf{T}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.18)$$

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

Debido a que la densidad exacta ρ , según el **Teorema 2**, minimiza al funcional de la energía, entonces la energía debe satisfacer la ecuación de Euler

$$\frac{\delta \mathbf{E}[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (2.19)$$

$$V(r) + \frac{\delta \mathbf{F}[\rho]}{\delta \rho(r)} = 0 \quad (2.20)$$

Hay que recordar que la densidad debe cumplir con la condición

$$\int \rho(r) dv = N \quad (2.21)$$

y por lo tanto, debe ser incluida en 2.19 a través de un multiplicador de Lagrange ε . 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.

$$\varepsilon = V(r) + \frac{\delta \mathbf{F}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.22)$$

Suponiendo un sistema de N electrones interactuantes donde el movimiento de una partícula afecta el movimiento de las demás, la energía cinética se expresa en la forma

$$\mathbf{T}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^N n_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.23)$$

donde φ_i es el orbital i -ésimo y n_i su número de ocupación con valores posibles de 0 y 1. De acuerdo con la teoría de Hohenberg y Kohn, \mathbf{T} es un funcional de la densidad electrónica total,

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.24)$$

Como $0 \leq n_i \leq 1$ existe la posibilidad de tener más de N orbitales parcialmente llenos que describen a la función de onda del sistema, por lo que se hace la siguiente simplificación: todos los números de ocupación n_i son iguales a 1 para N orbitales ocupados y 0 para los orbitales restantes, lo que resulta en una versión simplificada no sólo de \mathbf{T} y ρ sino también de la función de onda electrónica ψ , la cual ahora se puede expresar como un solo determinante de Slater compuesto por los N orbitales ocupados.

Para el caso especial en el que $n_i = 1$, las ecuaciones 2.19 y 2.20 se convierten en las expresiones del mismo sistema de N electrones pero no interactuantes entre sí, puesto que se restringe a los N electrones a ocupar N orbitales, en este caso $\mathbf{T}[\rho]$ se convierte en $\mathbf{T}_s[\rho]$.

La idea clave del método de Kohn y Sham es utilizar a \mathbf{T}_s como el componente principal de la energía cinética. Para lograr esto es necesario reescribir la ecuación 2.18 en la forma

$$\mathbf{F}[\rho] = \mathbf{T}_s[\rho] + \mathbf{J}[\rho] + \mathbf{E}_{XC}[\rho] \quad (2.25)$$

donde se define al término \mathbf{E}_{XC} como

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho] = \mathbf{T}[\rho] - \mathbf{T}_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - \mathbf{J}[\rho] \quad (2.26)$$

y \mathbf{J} representa la energía de interacción clásica entre electrones.

Nótese que, dada la naturaleza de \mathbf{T} y \mathbf{T}_s , la diferencia entre ellas define una energía de correlación dinámica (cinética); mientras que la diferencia entre V_{ee} y \mathbf{J} define una energía de intercambio y correlación estática. Sustituyendo $\mathbf{F}[\rho]$ dada por la expresión 2.25 la expresión de Euler-Lagrange se torna

$$\varepsilon = V_{\text{eff}}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.27)$$

donde el potencial efectivo V_{eff} de Kohn y Sham se define como

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ &= V(r) + \int dv' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + V_{\text{XC}}(r) \end{aligned} \quad (2.28)$$

y el potencial de intercambio y correlación es

$$V_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.29)$$

De esta manera se muestra que el método Kohn–Sham permite expresar la función de onda electrónica en forma simple, representándola tan solo por un determinante de Slater compuesto por N orbitales. También permite la introducción de las contribuciones de intercambio y correlación, como funcionales de la densidad, dentro del Hamiltoniano del sistema.

Esto permite evitar que se trabaje no solo con términos que consideran la correlación de manera perturbativa sino también con funciones de onda que involucran un gran número de determinantes compuestos por orbitales parcialmente llenos.

La consecuencia directa al utilizar el método de Kohn–Sham, es que los cálculos involucrados para resolver la ecuación de Schrödinger se simplifiquen y se vuelvan menos costosos desde el punto de vista computacional.

Sin embargo, hay que hacer notar que todavía se desconoce la forma explícita del funcional de intercambio y correlación y que, actualmente, la

función de onda así como la densidad electrónica son las variables dentro de la nueva metodología.

2.2.5 Ecuaciones de Kohn–Sham

Es posible derivar las ecuaciones de Kohn–Sham de manera explícita para poder encontrar los N orbitales “ideales”, referidos anteriormente y que conforman tanto a la función de onda como a la densidad electrónica

Dichas ecuaciones son de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.30)$$

Estas ecuaciones resultan ser bastante complejas debido a que son ecuaciones integro–diferenciales y además están acopladas entre sí. Dicho acoplamiento surge en el término del potencial efectivo V_{eff} ya que este depende de la densidad electrónica ρ la cual, a su vez, depende de los orbitales electrónicos restantes. No obstante la complejidad, las ecuaciones anteriores (ecuaciones de Kohn–Sham), pueden resolverse por medio de una técnica iterativa. Para ello, se propone un conjunto de orbitales aproximados que se insertan en (2.30) para establecer el potencial efectivo V_{eff} .

Una vez resuelto el conjunto de N ecuaciones se obtiene un nuevo conjunto de orbitales mejorados que son utilizados nuevamente en (2.30) para encontrar otro conjunto aún mejor que el anterior, y así sucesivamente hasta que la diferencia entre uno y otro conjuntos de orbitales sea menor a un cierto umbral predeterminado, ó, equivalentemente, hasta alcanzar autoconsistencia entre el potencial efectivo V_{eff} y los orbitales obtenidos.

Mediante este procedimiento se obtienen los N orbitales ocupados mencionados anteriormente, conocidos con el nombre de *orbitales de Kohn–Sham*.

Finalmente, hay que hacer notar dos puntos importantes. Primero, la participación de todos los electrones en el potencial efectivo V_{eff} da lugar a un campo promedio dentro del cual se mueve el electrón bajo consideración. De ahí que la ecuación (2.30) se puede ver como una ecuación de un solo electrón (donde se promediaron los efectos de todos los demás).

Segundo, el potencial efectivo V_{eff} se encuentra actualmente indeterminado puesto que no se ha especificado la forma funcional del término de intercambio y correlación E_{XC} . Sin duda, llegar a conocer la forma de E_{XC} es un reto formidable ya que equivaldría a resolver el problema de N cuerpos en forma exacta. No obstante, existen aproximaciones lo suficientemente aceptables que permiten aplicar este método a problemas reales. En la siguiente sección se describen las aproximaciones más comunmente usadas en la literatura para el término E_{XC} .

2.2.6 Aproximaciones de Densidad Local y Gradiente Generalizado

Suponiendo que es posible separar los términos de intercambio y correlación en la forma

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_{\text{X}}[\rho] + E_{\text{C}}[\rho] \quad (2.31)$$

Es posible escribir una expresión tanto para la densidad electrónica ρ en términos del momento máximo \mathbf{k}_{max} , $\rho = \rho(\mathbf{k}_{\text{max}})$ como para la energía de

intercambio $E_X = E_X(\mathbf{k}_{\max})$ suponiendo que los electrones se pueden describir por un gas homogéneo de electrones. Dicha expresión nos permite establecer una relación entre E_X y ρ mediante el eslabón \mathbf{k}_{\max} con lo que se logrará obtener el funcional $E_X(\mathbf{k}_{\max}) = E_X(\mathbf{k}_{\max}(\rho)) = E_X[\rho]$.

$$E_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dv \quad (2.32)$$

Esta expresión representa la aproximación local al término de energía de intercambio. La característica local se debe a que en el transcurso de su derivación los orbitales son representados por ondas planas, lo cual equivale a considerar los electrones como un gas de electrones no interactuantes con **densidad constante** ρ_0 . 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 ρ_0 pasa a depender de la posición $\rho_0 = \rho(r)$.

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

$$V_X(r) = \frac{\delta E_X}{\delta \rho(r)} = \left[\frac{3}{\pi} \rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.33)$$

Sustituyendo este potencial en las ecuaciones de Kohn–Sham se tiene:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv' + V_X(r) + V_C(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.34)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dv' - \left[\frac{3}{\pi} \rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} + V_C(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.35)$$

Para el término de correlación $V_C(r)$ es necesario hacer también una aproximación, debido a que, sólo se conoce la energía de correlación de manera exacta, en dos casos límites, para un gas homogéneo de electrones contenido en una esfera de radio r_s , cuando r_s tiende a cero o a infinito, por lo que es necesario hacer una interpolación entre estos dos valores para poder obtener el valor de la energía de correlación cuando r_s es del orden atómico o molecular. Esta interpolación se calculó usando la teoría de "random phase approximation" por Langreth y Mehl. Estas son unas de las aproximaciones conocidas como LSDA (Local Spin Density Aproximación).

Cuando se calculan energías de enlace a nivel molecular usando la aproximación LSDA, en general los resultados obtenidos sobrestiman en aproximadamente 10% o más 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^{LSDA} .

Es de esperarse que el gradiente de la densidad tome en cuenta las inhomogeneidades de la nube electrónica, no contempladas en la aproximación local.

Para hacer esta corrección se adiciona un término correctivo a la aproximación LSDA, este término depende del gradiente de ρ . Por supuesto, dicho término debe tener las mismas dimensiones de energía y nos referimos a él como la corrección inhomogénea.

De esta manera, se escribe la energía de intercambio E_X en términos de contribuciones homogéneas (h) e inhomogéneas (i):

$$E_X = - \int \rho^{\frac{4}{3}} [C_h + C_i x^2] dv \quad (2.36)$$

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 LSDA. Una primera aproximación para x es considerarla directamente proporcional a $\nabla\rho$ pero ponderada con respecto al término $\rho^{\frac{4}{3}}$, esto es:

$$x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.37)$$

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 [12]. Becke modifica la expresión (2.37) al formular su funcional para la energía de intercambio:

$$x_{\text{Becke}} = \frac{x}{[1 + 6\beta x \operatorname{senh}^{-1}h(x)]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.38)$$

Esta expresión no solo elimina la divergencia en E_X sino que también da el comportamiento asintótico correcto bajo la condición de que $C_i = \beta$. Por lo que sustituyendo en la ecuación (2.36) tenemos:

$$E_X = - \int \rho^{\frac{4}{3}} [C_h + C_i x_{\text{Becke}}^2] dv \quad (2.39)$$

$$E_X = - \int \rho^{\frac{4}{3}} \left[C_h + \beta \frac{x^2}{1 + 6\beta x \operatorname{senh}^{-1}h(x)} \right] dv \quad (2.40)$$

y el parámetro C_h queda determinado por la ecuación

$$C_h = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.41)$$

mientras que β se determina a partir de datos atómicos conocidos usando la técnica de mínimos cuadrados, obteniéndose $\beta = 0.0042$ au.

Las energías de intercambio atómico obtenidas con el funcional de Becke muestran una desviación relativa, del 0.1%, con respecto a las energías exactas [13]. En consecuencia, el funcional de Becke resulta ser el más usado en cálculos atómicos y moleculares, aún cuando existen otros 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 (GGA por sus siglas en inglés).

Para el cálculo de la energía de correlación se cuenta con varios funcionales. La mayoría de ellas se basan en la densidad $\rho(r)$ como primera aproximación, para después introducir correcciones de tipo gradiente, es decir, se tiende a seguir la misma línea que para el cálculo de la energía de 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 los representan. Entre los funcionales de correlación ampliamente usadas se encuentran el de Perdew [14], el de Lee–Yang–Parr [15] y el de Wilson–Levy [16]. Todos ellos dan en general buenas energías a pesar de que se deducen en forma diferente.

Debido a que para este trabajo sólo se utilizó el funcional de Perdew para el intercambio en la aproximación no local como se explica más adelante. es el único que se expondrá en esta sección.

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, valores que se conocen exactamente. Tomando en cuenta la posible polarización del espín, con α y β denotando el espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente, Perdew propone su funcional como:

$$E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int dv \rho \varepsilon_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int dvd^{-1} e^{-\Phi} C(\rho) \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.42)$$

donde

$$\Phi = 1.745f \left[\frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (2.43)$$

$$C(\rho) = \frac{0.001667 + [0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2]}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad (2.44)$$

$$\rho = \frac{3}{4} \pi r_s^3 \quad (2.45)$$

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

$$d = 2^{\frac{1}{3}} \left\{ \left[\frac{(1 + \xi)}{2} \right]^{\frac{5}{3}} + \left[\frac{(1 - \xi)}{2} \right]^{\frac{5}{3}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.46)$$

$$\xi = \frac{[\rho_\alpha - \rho_\beta]}{[\rho_\alpha + \rho_\beta]} \quad (2.47)$$

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (2.48)$$

El funcional 2.42 (funcional de correlación de Perdew) puede utilizarse en un gas de electrones cuya densidad varíe lentamente, así como en átomos, iones e incluso superficies metálicas [14].

2.3 DGauss 3.0.1

DGauss (Density–Gaussian) es un programa para el cálculo de átomos, moléculas y cúmulos de átomos. Este código está basado en la DFT y hace uso de orbitales de tipo gaussiano para la construcción de la función de onda. Está diseñado para aprovechar al máximo el conocimiento actual de algoritmos vectoriales y paralelos para la evaluación de las integrales y otros procedimientos numéricos (como el cálculo de los términos de intercambio y correlación) que demandan gran poder computacional.

Este programa se corre a través del programa UniChemtm, que es una aplicación distribuida en dos partes [18], la interfaz gráfica del usuario (GUI) en la que se construyen, editan y modifican las moléculas, y se analizan los resultados, esta interfaz se accesa en estaciones de trabajo Silicon Graphics. La parte encargada de hacer los cálculos intensivos es ejecutada en una supercomputadora Cray, en este caso, la supercomputadora YMP4/464 de la UNAM.

DGauss permite el cálculo de propiedades 1) electrónicas, 2) estructurales, 3) vibracionales 4) densidades de estados, etc. para una amplia variedad de sistemas, desde moléculas orgánicas a complejos organometálicos y cúmulos utilizados en investigación de catálisis. También permite el análisis vibracional por medio del cálculo de las segundas derivadas analíticas de la energía con respecto a la posición, lo que es de gran utilidad para determinar si el sistema calculado es un mínimo o un máximo en la superficie de potencial.

Este programa utiliza un Hamiltoniano no relativista de todos los electrones que se puede aplicar a sistemas que contengan cualquier átomo desde Hidrógeno hasta Xenón. Específicamente, esto incluye todos los metales de

transición de los bloques 3d y 4d. Las funciones más importantes incluyen la optimización de geometrías para puntos estacionarios en una hipersuperficie de energía potencial (mínimos y puntos de transición).

Estas optimizaciones se realizan utilizando primeras derivadas analíticas. Tanto las frecuencias vibracionales como las intensidades infrarrojas se calculan con técnicas de diferencia finita. Para geometrías fijas y optimizadas, DGauss evalúa propiedades tales como cargas de Mulliken, momentos multipolares, orbitales moleculares, densidades electrónicas, densidades de espín y potenciales electrostáticos; estos cálculos pueden ser llevados a cabo a nivel de densidad de espín local (LSDA) o a nivel no local (GGA).

De manera opcional, correcciones no locales a la energía pueden calcularse para una geometría dada al final de un cálculo LSDA. Las correcciones no locales incluyen los gradientes de densidad electrónica en las expresiones para los términos de intercambio y correlación y por lo tanto ofrece una mejora sobre LSDA, en la cual los términos de intercambio y correlación solo dependen del valor local de la densidad electrónica.

DGauss utiliza el procedimiento de campo autoconsistente (SCF) para el cálculo de las energías, las cuales son calculadas en función de la geometría molecular. Estas energías contienen la energía cinética de los electrones, las atracciones electrón-núcleo, las repulsiones entre los electrones y las repulsiones entre núcleos.

Este programa puede ser aplicado utilizando cálculos de espín restringido o no restringido. En los cálculos de espín restringido cada orbital molecular está doblemente ocupado, o vacío. Los niveles energéticos se van llenando de acuerdo al incremento de la energía de los orbitales moleculares. El sistema de

capa cerrada resultante no tiene electrones desapareados y el estado total de espín es un singulete. Para los cálculos de espín no restringido, hay diferentes orbitales moleculares para los electrones de espín α y β .

Los orbitales moleculares se llenan de acuerdo al incremento en energía (principio de aufbau) de manera tal que se satisface la multiplicidad declarada por el usuario (un electrón desapareado = doblete, dos electrones desapareados = triplete, etc.). La densidad electrónica de todos los electrones de espín α más la densidad electrónica de los electrones de espín β da la densidad total. La diferencia entre estas dos densidades se llama densidad de espín.

Como se mencionó anteriormente, DGauss es una implementación analítica del método de Funcionales de la Densidad. Este programa utiliza conjuntos de base Gaussianos lo que permite utilizar la experiencia previa de cálculos moleculares Hartree-Fock (HF).

La forma general de una función de tipo s Gaussiana es

$$\chi_{\mu}(r) = e^{-\zeta(r-r_a)^2} \quad (2.49)$$

En el caso de las funciones Gaussianas tipo p y d, es necesario añadir factores x , y , z a la expresión anterior.

$$\chi_{\mu}(r) = \sum_i d_i e^{-\zeta_i(r-r_a)^2} \quad (2.50)$$

Típicamente, la suma va de 1 a 10 exponentes. A las funciones de la forma anterior se les llama Gaussianas contraídas.

El fundamento para este programa es el método LCGTO-MCP-LSD (Linear Combination of Gaussian Type Orbitals-Model Core Potential-Local Spin Density)[19].

En la presente versión del programa se utiliza el “mejor” Hamiltoniano de densidad de espín local, que es el propuesto por Vosko, Wilk y Nussair (VWN) [20]. El potencial de intercambio VWN provee una aproximación precisa para el gas electrónico homogéneo sobre el rango de densidades, apropiado para átomos, moléculas y metales.

También es posible calcular las interacciones de intercambio a través de un funcional que incluye correcciones de **gradiente corregido** [21], la corrección de la correlación de Perdew [14] y la corrección a la correlación de Lee, Yang y Parr [15].

Las geometrías optimizadas de las moléculas se encuentran minimizando la energía LSD utilizando gradientes analíticos. Basado en las densidades LSD resultantes, las correcciones no locales producen una mejora sustancial en la energía total y en los parámetros estructurales y electrónicos.

El enfoque utilizado en DGauss se apoya en la aproximación analítica. variacional de la densidad. Para lograr el ajuste de la densidad se minimiza el término coulombico de energía de segundo orden que se origina de la diferencia entre la densidad exacta y la ajustada, que conlleva a expresiones analíticas para los coeficientes de ajuste que involucran integrales de tipo coulombico de tres índices y dos electrones. La energía de intercambio y correlación restante es una función “suave” de la densidad y por lo tanto puede ajustarse sobre una malla pequeña de puntos.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los cúmulos de 2, 3 y 4 átomos de Níquel para las tres multiplicidades calculadas, con sus respectivas energías, estructuras y análisis electrónico y estructural, tanto para los resultados obtenidos con la aproximación local (LSDA), en la que se utilizó el funcional de Vosko–Wilk–Nussair (VWN) [20] así como para la aproximación no local (GGA) en la cual se utilizaron los funcionales de Becke [21] para el intercambio y Perdew [14] para la correlación (BP).

Fue necesario hacer el cálculo para diferentes multiplicidades debido a que estos cúmulos pueden tener varios estados electrónicos con geometrías similares muy cercanos en energía, por lo que para lograr encontrar el estado basal es necesario realizar estos cálculos con un nivel de convergencia y precisión muy altos. Se ha observado que los cálculos a nivel local tienden a sobreestimar la energía de enlace y, por ende, se obtienen distancias in-

teratómicas de equilibrio (R_e) menores a las observadas experimentalmente. Por esta razón es necesario repetir el cálculo a un nivel más alto de teoría, es decir, a nivel no local, lo que también nos permite comparar la eficacia de cada uno de estos métodos.

Este trabajo es parecido al realizado por Castro *et al.*, pero en el presente trabajo se trabajó con el código DGauss mientras que los antes mencionados utilizaron en código deMon-KS, además, Castro *et al.* utilizaron los funcionales Perdew-Perdew y Perdew-Wang para la aproximación no local mientras que en este trabajo se utilizaron los funcionales de Becke y Perdew como se mencionó anteriormente.

Para poder calcular las energías de enlace de estos cúmulos fue necesario calcular la energía para el átomo de Ni en dos distintas configuraciones ($[\text{Ar}]3d^84s^2$ y $[\text{Ar}]3d^94s^1$). En este tipo de cúmulos la segunda configuración es la que tiende a ocurrir pero la primera corresponde al estado basal del átomo por lo que se realizaron estos cálculos para poder determinar que configuración tiene la más baja energía con el método computacional utilizado. En este caso la configuración de menor energía resultó ser $[\text{Ar}]3d^84s^2$ para los dos niveles de aproximación.

Los cálculos de las energías de enlace se hicieron restando a la energía total del cúmulo la energía del átomo de Ni basal multiplicada por el número de átomos del cúmulo correspondiente de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$D_e = -(E_T - nE_{T_{base}}) \quad (3.1)$$

Donde D_e es la energía de enlace, E_T es la energía total del cúmulo, n es el número de átomos en el cúmulo y $E_{T_{base}}$ es la energía del átomo de Ni en

su estado basal.

Para todos los cálculos se utilizaron bases de calidad DZVP2 con bases auxiliares A1, con un criterio de convergencia de 1×10^{-7} a.u. (atomic units por sus siglas en inglés) para la energía, 1×10^{-5} a.u. para la densidad y 5×10^{-4} a.u. para el gradiente de densidad.

3.2 Ni₂

En esta sección se presentan los resultados obtenidos tanto a nivel local como a nivel no local para el dímero, Ni₂, tanto en su estado basal como para el Ni₂⁺ y el Ni₂⁻.

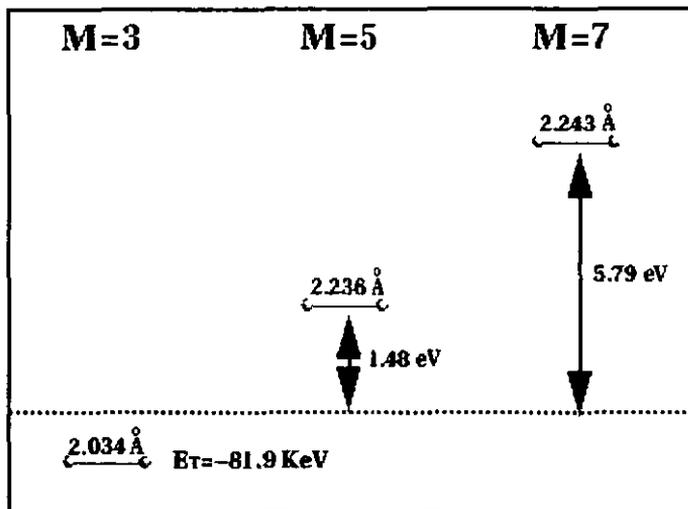
Las energías totales para el dímero obtenidas para los dos métodos se presentan a continuación.

Método	M=3	M=5	M=7
Local [a.u.]	-3010.799684	-3010.745116	-3010.586977
No Local [a.u.]	-3016.581025	-3016.544940	-3016.401576

Tabla 3.1: Energías Totales Ni₂ (DGauss).

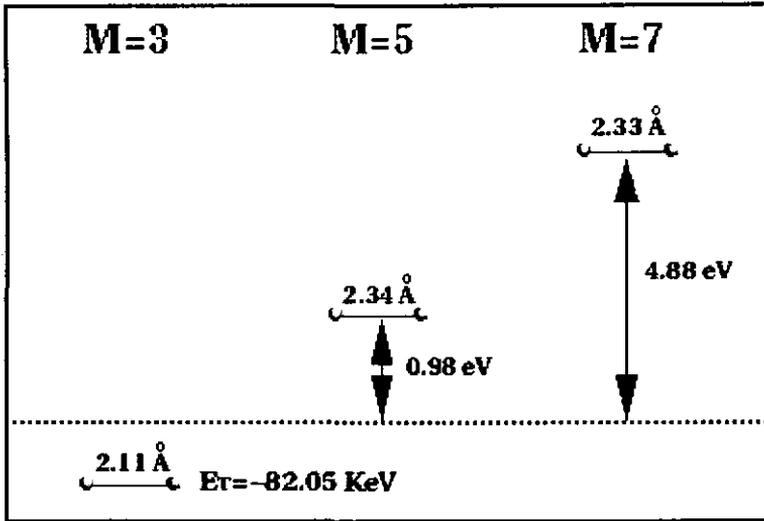
En la Tabla 3.1 se presentan las energías totales de las geometrías optimizadas para los cúmulos de Ni₂ con sus diferentes multiplicidades. El estado basal (EB) para el dímero corresponde a una multiplicidad (M) igual a 3 para los dos métodos, lo que concuerda con los resultados reportados en [4].

En la siguiente figura (Figura 3.1) se muestran las energías y las distancias para las geometrías optimizadas obtenidas a nivel local, para los estados M=3, 5 y 7 de Ni₂.

Figura 3.1: Ni_2 Local.

Se encontró que los estados con mayor multiplicidad, $M=5$ y $M=7$, están mucho más alto en energía con respecto al EB $M=3$, ver figuras 3.1 y 3.2, y tienen distancias interatómicas mayores que el EB, lo que es de esperarse debido a que en los dímeros $M=5$ y $M=7$ se tienen más electrones desapareados por átomo lo que significa un menor orden de enlace como se menciona más adelante.

El resultado obtenido para la R_e del estado basal de Ni_2 en la aproximación no local, 2.11 \AA (Figura 3.2), concuerda mejor que la distancia obtenida a nivel LSDA, 2.034 \AA , con el resultado experimental, $2.155 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [22]. Estas distancias, tanto la teórica como experimental, son mucho menores a la distancia de vecinos más cercanos reportada para el seno del cristal igual a 2.49 \AA , donde el enlace entre los átomos es mayormente de tipo metálico, de donde se sigue que en el dímero, las partículas 3d tienen una contribución

Figura 3.2: Ni_2 No Local.

importante en el enlace, lo que se muestra más adelante.

La comparación entre las Figuras 3.1 y 3.2 permite observar que las distancias obtenidas con la aproximación local son menores que las obtenidas con la aproximación no local. Esto se debe a que LSDA sobreestima el valor de la energía de enlace, como se explicó anteriormente, mientras que GGA corrige parcialmente este hecho, porque con LSDA la nube electrónica está diseminada sobre todo el sistema mientras que GGA al describir exactamente los intercambios de XC da como resultado R_e s mejores.

Método	M=3	M=5	M=7
Local [eV]	3.754824	2.271554	-2.029827
No Local [eV]	3.354358	2.372846	-1.526654

Tabla 3.2: Energías de Enlace Ni_2 (DGauss).

Las energías de enlace (Tabla 3.2) muestran que el estado basal del dímero corresponde a un triplete, con energías de enlace mayores en aproximadamente 1 eV a las obtenidas para el Ni_2 $M=5$. En contraste con las energías totales, las energías de enlace resultantes de la aproximación local son mayores que las obtenidas con la aproximación no local excepto para el sistema $M=5$. También se puede ver que para el dímero $M=7$ las energías de enlace son negativas, lo que quiere decir que para este sistema los átomos separados son más estables que la molécula de Ni_2 con esta multiplicidad.

La energía de enlace para el estado basal obtenida con la aproximación no local es bastante mayor que la experimental, 2.068 ± 0.001 eV [23], pero menor a la obtenida teóricamente por Castro *et al.* (3.48 eV) con el mismo nivel de aproximación, resulta interesante notar que la energía de enlace del dímero $M=5$ resulta más cercana al valor experimental.

Las siguientes figuras muestran los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) para Ni_2 tanto para la aproximación local como para la no local.

En la Figura 3.3 se observa que para los estados excitados ($M=5$ y $M=7$) los orbitales frontera se encuentran invertidos, es decir, el HOMO tiene mayor energía que el LUMO en los dos casos, con diferencias de energía considerables entre ellos (-1.64 eV y -4.52 eV respectivamente) y las ocupaciones de espín en los orbitales concuerdan entre ellos (α para el HOMO y β para el LUMO), mientras que para el estado basal, los orbitales frontera no se encuentran invertidos y tienen una diferencia de energía mucho menor (-0.35 eV) con electrones de espín β en los dos orbitales.

La comparación entre las Figuras 3.3 y 3.4 permite observar que para

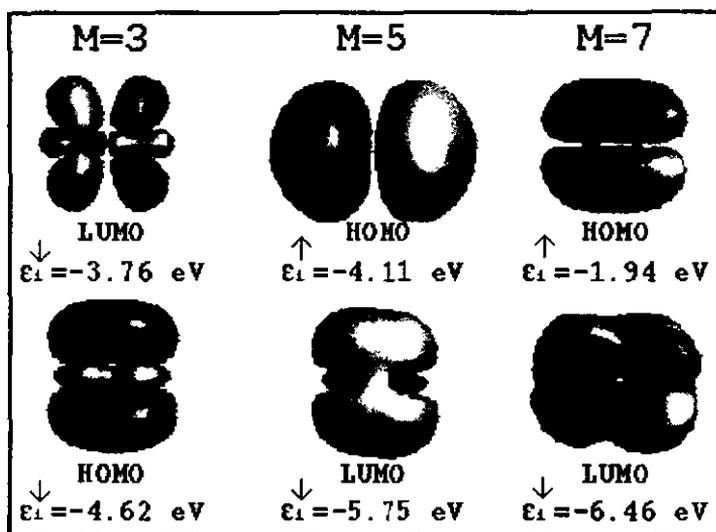
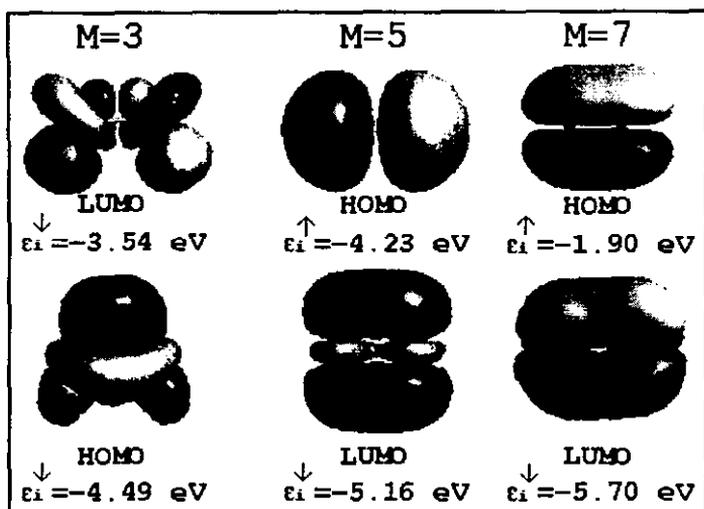


Figura 3.3: Orbitales Frontera Ni_2 Local.

el estado basal aunque los orbitales frontera están formados principalmente por contribuciones de orbitales 3d difieren bastante en su conformación entre un método y otro, ya que se ve que aunque para las dos aproximaciones el HOMO es enlazante y el LUMO es antienlazante, sus formas son notablemente diferentes.

La otra diferencia entre estas figuras es el cambio de forma o contorno en los orbitales, visiblemente notable entre los LUMOs del Ni_2 M=5 y los dos orbitales moleculares de frontera del estado basal del Ni_2 obtenidos para las aproximaciones local y no local; este cambio de contorno se debe a los cambios de fase de la función de onda.

Los resultados anteriores se obtuvieron a partir de la representación volumétrica de los resultados del programa DGauss realizada por el programa UniChemtm.

Figura 3.4: Orbitales Frontera Ni_2 No Local.

Método	M=3	M=5	M=7
Local	1.5361	1.0430	0.5374
No Local	1.5105	1.0260	0.5163

Tabla 3.3: Ordenes de Enlace (OE) de Mayer Ni_2 .

Los ordenes de enlace (OE) de Mayer, Tabla 3.3, muestran que para el estado basal, Ni_2 M=3, el OE es de 1.5 para los dos niveles de aproximación, LSDA y GGA, mientras que al aumentar la multiplicidad disminuye el OE en aproximadamente 0.5 para cada sistema. Mostrando también que el Ni_2 M=3 es el cúmulo más estable. Estos resultados, muestran que para el EB del Ni_2 , además de haber un enlace 4s-4s σ existe participación de los electrones 3d al enlace interatómico.

De acuerdo con resultados tanto experimentales como teóricos [1, 4, 5, 6],

Método	μ_B M=3	μ_B M=5	μ_B M=7
Local	1.000	2.000	3.000
No Local	1.000	2.000	3.000

Tabla 3.4: Momentos Magnéticos en magnetón Bohr, μ_B , por átomo Ni_2 .

los momentos magnéticos (μ_B) de pequeños cúmulos de MT son más altos con respecto al seno del cristal ($0.606 \mu_B$ para $Ni(fcc)$), este comportamiento también se observa en nuestros resultados teóricos (ver Tabla 3.4). De acuerdo con los resultados obtenidos, los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección, es decir, en los cúmulos de Ni_2 estudiados existe un acoplamiento ferromagnético. El estado basal tiene un momento magnético de $1.0 \mu_B$ por átomo, lo que concuerda con los resultados teóricos obtenidos por Castro *et al.* Resultados para cúmulos mayores llevaron a Khanna y Linderoth [24] a proponer que para estos sistemas se observa el fenómeno de superparamagnetismo, esto es, en estos sistemas hay un momento magnético grande, igual al alineamiento ferromagnético, $n\mu$, de los n momentos magnéticos de los átomos del cúmulo. Desafortunadamente no es posible comparar estos resultados con resultados experimentales debido a que solamente se han reportado resultados para cúmulos de Ni_5 en adelante.

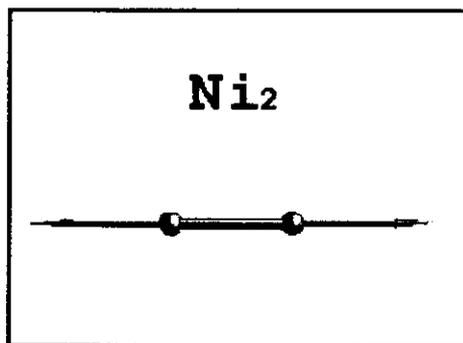
Como se puede observar en la Tabla 3.5 las frecuencias vibracionales más grandes calculadas para el Ni_2 están en la región del infrarrojo cercano.

El resultado obtenido con la aproximación no local para la frecuencia vibracional del estado basal es menor al calculado por Curotto *et al.* [25] de 545 cm^{-1} ; esto se debe a que en los cálculos realizados por Curotto *et al.* se utiliza la aproximación de Hückel extendido, que, aunque da resultados cor-

Método	ω_e M=3	ω_e M=5	ω_e M=7
Local [cm^{-1}]	364.90	204.83	259.85
No Local [cm^{-1}]	324.99	200.11	228.48

Tabla 3.5: Frecuencias Vibracionales Ni_2 .

rectos cualitativamente, cuantitativamente se pierde precisión. La frecuencia obtenida en este trabajo a nivel no local es un poco menor a las dos frecuencias reportadas experimentalmente, 330 cm^{-1} y 380.9 cm^{-1} [26, 27], nótese que la frecuencia calculada con GGA está más cercana al valor obtenido experimentalmente por Moskovitz y Hulse [26] que al reportado por Ahmed y Nixon [27].

Figura 3.5: Modo Normal de Vibración Ni_2 .

Como el dímero es un sistema lineal diatómico, solamente tiene un modo normal de vibración, como se muestra en la Figura 3.5.

Debido a que tanto el proceso de quitar un electrón del cúmulo neutro (Potencial de Ionización), como el de remover uno de la molécula negativa (Afinidad Electrónica), son procesos importantes que pueden proveer infor-

mación sobre las estructuras electrónicas de estos cúmulos de MT, y de como evolucionan estas propiedades a medida que el tamaño del cúmulo aumenta, se decidió estudiar estas propiedades para cada uno de los cúmulos.

Como se explicó anteriormente, la aproximación no local da mejores resultados, por lo que se decidió hacer los cálculos de la afinidad electrónica (AE) y el potencial de ionización (PI) utilizando el resultado de la aproximación no local para el estado basal, y hacer los cálculos para los aniones y cationes a nivel no local únicamente.

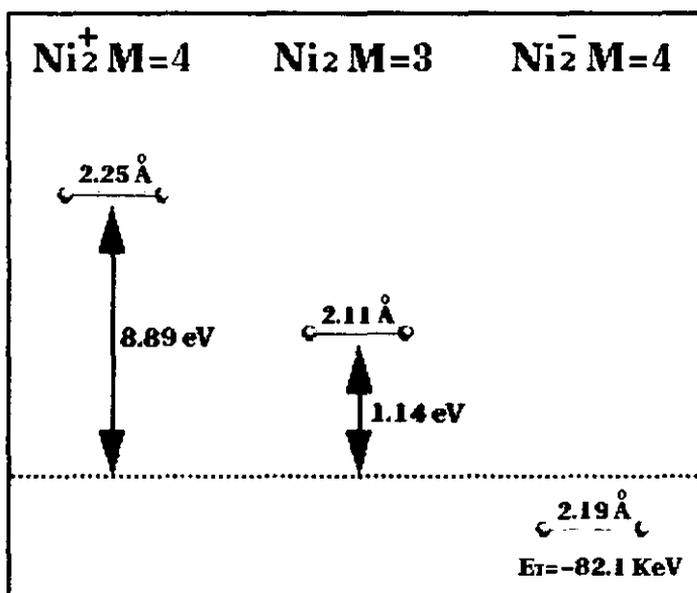


Figura 3.6: Energías Ni_2^+ , Ni_2 y Ni_2^- .

Al hacer el análisis de cargas de Mulliken para el HOMO del estado basal, se obtuvo que este orbital tiene una carga total de 0.5 en cada átomo repartida de la siguiente manera: $Ni_1 = 0.003p_y + 0.176_{x^2-y^2} + 0.186_{z^2} +$

0.136_{xy} , $Ni_2 = 0.003p_y + 0.192_{x^2-y^2} + 0.184_{z^2} + 0.119_{xy}$. Se puede observar, pues, que el electrón HOMO es un electrón d de acuerdo a lo obtenido por Rösch y Ackerman [8], que encontraron que la primera ionización ocurre del nivel 3d en lugar del nivel 4sp como sería de esperarse debido a que es el último nivel de valencia.

Como se expuso anteriormente el EB del Ni_2 tiene una multiplicidad de 3, donde el HOMO, de donde se extrae el electrón, es de carácter 3d y de espín minoritario (\downarrow). La remoción de este electrón produciría un EB para Ni_2^+ con $M=4$. Se encontró que, después de una relajación total, el EB de Ni_2^+ tiene $M=4$ y una R_e de 2.22 Å. El estado Ni_2^+ $M=2$ se encontró 0.133 eV arriba del EB del catión, con un R_e de 2.25 Å por lo que estos dos cationes resultan ser cuasidegenerados.

El potencial de ionización obtenido para el estado basal del dímero es de 7.75 eV. Este resultado está entre el intervalo predicho experimentalmente para el PI de este sistema por Rohlfig *et al.* [28], este intervalo está entre 6.42 y 11.16 eV el cual es un intervalo bastante grande.

La afinidad electrónica obtenida por estos cálculos es de 1.14 eV, cercana a la obtenida experimentalmente de 0.926 eV [29]. En principio, el electrón extra se debería agregar al LUMO del EB del Ni_2 , dando como resultado un EB para el anión con $M=2$, debido a que el LUMO, al igual que el HOMO es de espín minoritario. Después de una relajación completa fue encontrado que el EB del Ni_2^- tiene $M=4$ con $R_e = 2.19$ Å, el Ni_2^- $M=2$ se encontró 0.24 eV arriba del EB por lo que estos dos estados son cuasidegenerados. Este resultado no concuerda con el obtenido teóricamente por Weber y Jena [30] quienes encontraron que estos dos estados tienen una diferencia de energía

de 30 meV por lo que ellos asignan al Ni_2^- $M=2$ como el estado basal.

3.3 Ni_3

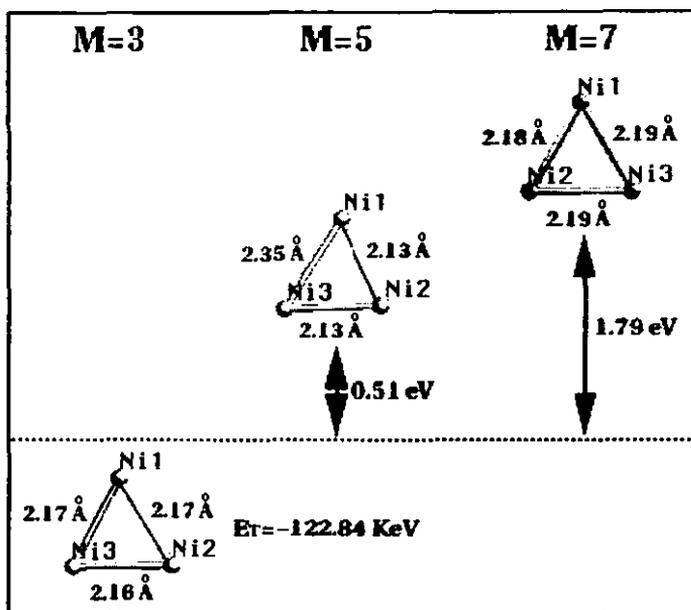
En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el trímero de Ni con las dos aproximaciones para las tres multiplicidades ($M=3, 5$ y 7), y para el anión y el catión ($M=4$ y 4 respectivamente).

Las energías totales obtenidas para las optimizaciones de geometría se presentan en la siguiente tabla.

Método	M=3	M=5	M=7
Local [a.u.]	-4516.259519	-4516.240786	-4516.193803
No Local [a.u.]	-4524.906437	-4524.899274	-4524.865475

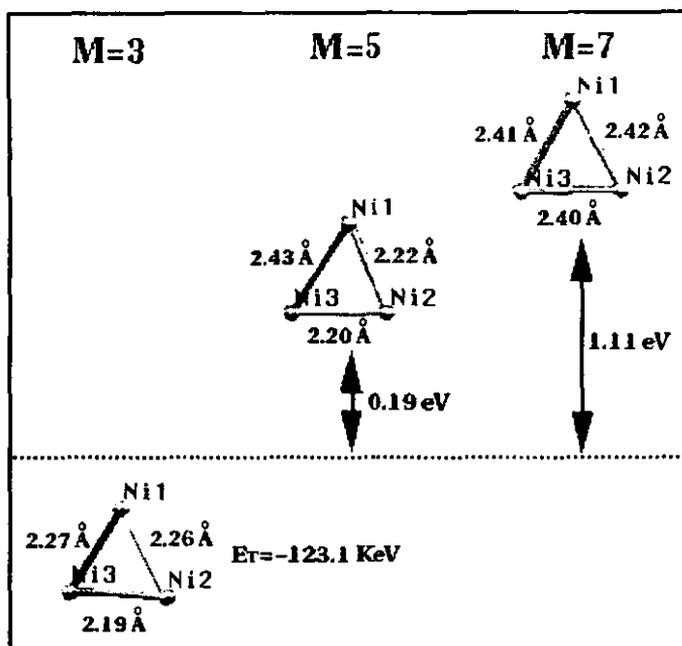
Tabla 3.6: Energías Totales Ni_3 .

En la Tabla 3.6 se observa que al igual que el dímero, el estado basal para el cúmulo de Ni_3 es el de multiplicidad 3 para los dos niveles de aproximación (LSDA y GGA), al igual que los resultados reportados por Castro *et al.* [4] y por Reuse y Khanna [10], en comparación con los encontrados por Pacchioni y Fantucci [31], quienes obtienen una estructura triangular al igual que los anteriores pero su estado basal resultó ser un quintuplete, con el triplete 6.30 eV más arriba en energía, esta discrepancia puede ser debida a que en ese estudio se utilizó la aproximación INDO en la cual se utilizan conjuntos de integrales empíricos lo que puede provocar resultados incorrectos. En el presente trabajo se obtuvo un estado basal de geometría C_{2v} con una multiplicidad de 3 a nivel local, como se muestra en la siguiente figura.

Figura 3.7: Ni_3 Local.

La Figura 3.7 presenta la comparación de energías de los tres sistemas calculados así como las distancias interatómicas obtenidas por la optimización de geometría. En esta figura se puede observar que el estado basal resulta ser un triángulo cuasiequilátero de acuerdo a los resultados obtenidos al igual que el Ni_3 M=7; mientras que para el Ni_3 M=5 se observa un triángulo mucho más distorsionado. Las diferencias de energía de los sistemas Ni_3 M=5 y 7 con el M=3 es suficientemente grande para suponer que con LSDA el estado basal es el Ni_3 M=3. Esto se debe a que la energía mínima de discriminación entre estados degenerados o mínimos verdaderos para la DFT es aproximadamente igual a 0.2 eV.

Comparando las Figuras 3.7 y 3.8 se puede observar la misma tendencia

Figura 3.8: Ni₃ No Local.

que en el caso de los dímeros en lo que se refiere a las distancias obtenidas para cada una de las aproximaciones. Un resultado notable es el obtenido para el trímero M=5 que resulta estar más distorsionado que los otros dos sistemas, tanto para la aproximación local como para la no local, esto se debe a que en este sistema dos de los átomos tienen un momento total de espín de $0.7 \mu_B$ aproximadamente mientras que el tercero tiene un momento de $0.4 \mu_B$, como se muestra más adelante (Tabla 3.9), esta diferencia también se explica por la forma del HOMO (Figura 3.9), en donde se puede ver que este orbital es enlazante entre los átomos Ni2-Ni1 y Ni2-Ni3 y antienlazante entre Ni1-Ni3.

En contraste con los resultados LSDA, con GGA se obtiene que el Ni_3 $M=5$ está solamente 0.19 eV por encima del EB $M=3$ por lo que, con un mayor nivel de teoría se obtiene que los estados $M=3$ y $M=5$ son cuasidegenerados lo que quiere decir que, dependiendo de la temperatura de la muestra, se puede detectar cualquiera de estos dos estados.

Los resultados obtenidos con DGauss en la aproximación local son iguales a los reportados por Castro *et al.* [4], pero para los obtenidos con la aproximación no local resultan ser diferentes debido a que Castro *et al.* encontraron tanto para la aproximación local como para la no local una geometría de triángulo equilátero con distancias de 2.16 Å y 2.23 Å para los dos niveles de aproximación respectivamente, en contraste con la geometría obtenida en el presente trabajo con la aproximación no local donde se obtuvo, como se mencionó anteriormente, un triángulo isóceles consistente con el resultado obtenido para el mismo sistema por Reuse y Khanna [10].

Aunque los resultados obtenidos experimentalmente por Parks *et al.* [3] no son suficientes para deducir con certeza la estructura geométrica del Ni_3 , reportan que la comparación con resultados para el Co_3 muestra suficientes similitudes para poder concluir que la geometría de este sistema es triangular, pero no reportan si esta geometría es de un triángulo equilátero o isóceles por lo que, al no ser posible la comparación de los resultados experimentales con los teóricos, no es posible decir si la estructura del Ni_3 es la de un triángulo equilátero o isóceles.

Para el caso de los trímeros, las energías de enlace (Tabla 3.7) obtenidas con la aproximación local son mucho mayores que las obtenidas con la aproximación no local (1 eV aproximadamente). Para estos sistemas, el estado basal

Método	M=3	M=5	M=7
Local [eV]	7.265522	6.755990	5.478053
No Local [eV]	5.980790	5.785902	4.866624

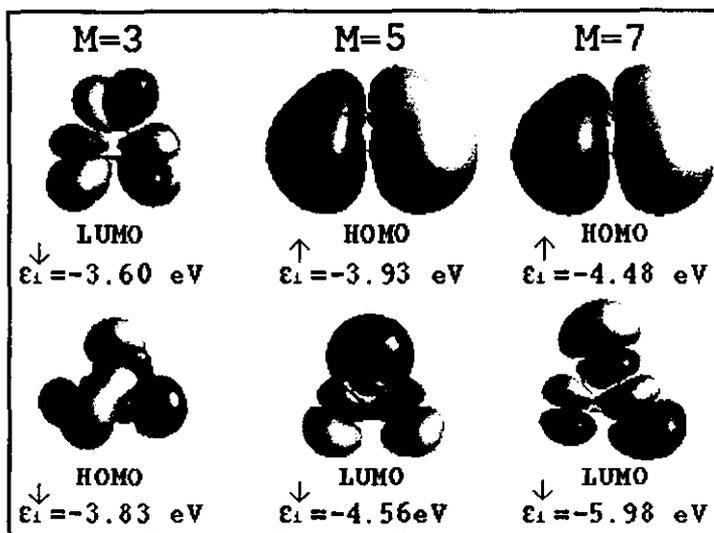
Tabla 3.7: Energías de Enlace Ni₃ (DGauss).

también es el que tiene la mayor energía de enlace pero la diferencia con los otros sistemas no es tan grande como para los dímeros y en estos sistemas ninguno resultó con energías de enlace negativas.

Desafortunadamente, para este sistema no hay resultados experimentales de las energías de enlace, pero la energía de enlace para el estado basal obtenida a nivel no local es 0.02 eV menor a la obtenida teóricamente por Castro *et al.*[4], 0.1 eV mayor a la obtenida por Reuse y Khanna [10] y 1.09 eV mayor a la obtenida por Weber y Jena [30], estas dos también obtenidas teóricamente.

En la Figura 3.9 se presentan los orbitales frontera para los tres sistemas de Ni₃ obtenidos con la aproximación local. Nótese que para los sistemas Ni₃ los orbitales HOMO y LUMO se encuentran invertidos mientras que para el estado basal esto no sucede, de manera similar que los resultados obtenidos para los dímeros. Para el estado basal tanto el HOMO como el LUMO están ocupados por electrones de espín β , los trímeros M=5 y M=7 resultan estar ocupados por electrones de espín α para el HOMO y de espín β para los orbitales LUMO.

Al comparar la Figura 3.9 con la Figura 3.10 se observa que para el estado basal, aunque los orbitales HOMO obtenidos con las dos aproximaciones son enlazantes y los LUMO son antienlazantes, estos orbitales son sustancial-

Figura 3.9: Orbitales Frontera Ni_3 Local.

mente diferentes, al igual que los LUMO para los sistemas Ni_3 $M=5$ y $M=7$. Las diferencias de energía entre el HOMO y el LUMO para el estado basal son casi iguales para los dos niveles de aproximación, 0.23 eV y 0.21 eV para local y no local respectivamente, en comparación con los otros dos sistemas en los cuales las diferencias son mayores tanto entre los orbitales como entre las aproximaciones, para el trímero $M=5$ la diferencia HOMO-LUMO con la aproximación local es de 0.63 eV y para la aproximación no local resulta en una diferencia de 0.08 eV, para el trímero $M=7$, con la aproximación local se obtiene una diferencia de 1.5 eV mientras que con la no local es de 0.77 eV. Nótese que con la aproximación local, la diferencia entre los orbitales frontera es mayor que la diferencia obtenida por los resultados de la aproximación no local.

Los órdenes de enlace de Mayer obtenidos para las dos aproximaciones,

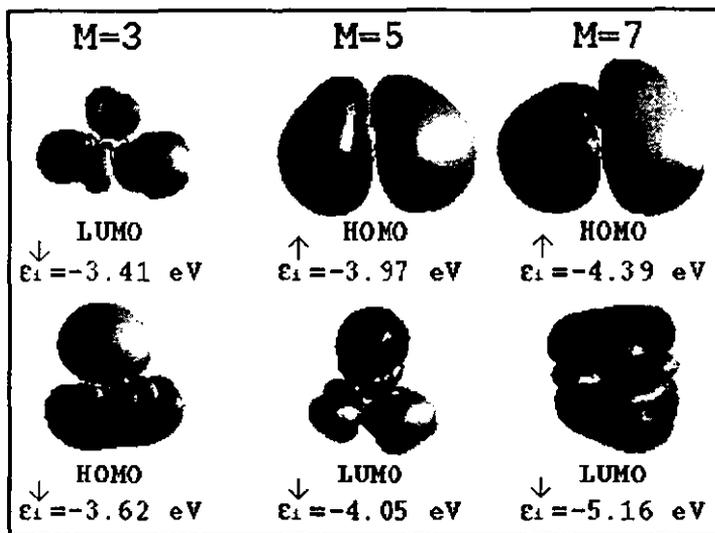
Figura 3.10: Orbitales Frontera Ni₃ No Local.

Tabla 3.8, muestran para el estado basal, con la aproximación local, los átomos tienen un orden de enlace parecido (entre 0.7 y 0.75) mientras que, para la aproximación no local, se observa que el orden de enlace entre los átomos Ni₂-Ni₃ es mayor que para Ni₁-Ni₂ y Ni₁-Ni₃ lo que explica la estructura de triángulo isóceles.

Para el trímero M=5 los órdenes de enlace entre Ni₁-Ni₂ y Ni₂-Ni₃ son casi iguales para la aproximación local (0.92) mientras que para el enlace Ni₁-Ni₃ es de 0.5237, una diferencia de aproximadamente 0.4 lo que también explica la diferencia de distancias en la geometría de este sistema; lo mismo sucede con la aproximación no local, aunque la diferencia entre los órdenes de enlace es menor (aproximadamente 0.2). Para el sistema Ni₃ M=7 los órdenes de enlace para las dos aproximaciones son muy parecidos pero nótese que al igual que para los otros dos sistemas los ordenes de enlace con la aproximación

átomos	M=3		M=5		M=7	
	Local	No Local	Local	No Local	Local	No Local
Ni1-Ni2	0.6985	0.5798	0.9196	0.7768	0.9649	0.4933
Ni1-Ni3	0.7266	0.5751	0.5237	0.6100	0.9629	0.4952
Ni2-Ni3	0.7511	0.9214	0.9193	0.7995	0.9612	0.4973

Tabla 3.8: Ordenes de Enlace (OE) de Mayer Ni₃.

no local son menores que con la local, aunque en este sistema es mucho más evidente.

átomos	μ_B M=3		μ_B M=5		μ_B M=7	
	Local	No Local	Local	No Local	Local	No Local
Ni1	0.632	0.446	1.463	1.537	2.001	2.000
Ni2	0.665	0.785	1.063	0.983	2.001	1.999
Ni3	0.703	0.769	1.474	1.480	2.000	2.001

Tabla 3.9: Momentos Magnéticos por átomo Ni₃.

Para el trímero M=7, los momentos magnéticos, Tabla 3.9, son casi iguales en las dos aproximaciones. Para el estado basal, en la aproximación local los momentos magnéticos son muy parecidos pero para la aproximación no local se puede observar que el momento magnético del Ni1 es mucho menor que el de los otros dos átomos. En el caso del trímero M=5 los resultados obtenidos con los dos niveles de aproximación son casi iguales y se observa una diferencia de aproximadamente $0.5 \mu_B$ entre el Ni2 y los otros dos átomos, que, como se explicó anteriormente, puede ser una razón por la cual se obtenga una distancia mucho mayor entre el Ni1 y el Ni3 que las

distancias restantes.

Debido a que los resultados experimentales para los momentos magnéticos de los cúmulos de Ni solamente han sido reportados para sistemas de 5 átomos en adelante [5], no es posible comparar los resultados obtenidos con resultados experimentales aunque se ha observado que los cúmulos más pequeños son los más magnéticos con una tendencia hacia el valor del momento magnético del cristal conforme aumenta el número de átomos en el cúmulo. lo que se observa con los resultados obtenidos si se compara el momento magnético para el estado basal del dímero ($1.00 \mu_B$) que resulta ser mayor al del estado basal del trímero por aproximadamente $0.3 \mu_B$ en general.

Los valores obtenidos de los momentos magnéticos con la aproximación local resultan ser similares a los obtenidos por Reuse y Khanna [10] ($0.67 \mu_b$ para cada átomo) y un poco menores a los obtenidos por Castro *et al.* [4] ($0.7 \mu_b$).

ω_e [cm^{-1}] M=3		ω_e [cm^{-1}] M=5		ω_e [cm^{-1}] M=7	
Local	No Local	Local	No Local	Local	No Local
119.62	188.56	168.35	141.29	226.68	162.71
248.66	218.53	220.39	160.88	234.11	168.27
352.24	307.21	348.00	296.07	331.06	232.34

Tabla 3.10: Frecuencias Vibracionales Ni_3 .

Un resultado notable obtenido para las frecuencias vibracionales (Tabla 3.10) es el que se obtuvo para la primera frecuencia vibracional del estado basal con la aproximación LSDA; esta frecuencia resultó ser menor que la misma frecuencia obtenida para los otros dos sistemas, mientras que las dos

frecuencias restantes del estado basal sí son mayores que las correspondientes para los dos cúmulos restantes, cosa que no ocurre para el dímero, para el cual, las frecuencias vibracionales del estado basal son mayores que las frecuencias vibracionales de los otros dos dímeros ($M=5$ y $M=7$).

Las frecuencias obtenidas por la aproximación no local son muy parecidas a las obtenidas experimentalmente por Ahmed y Nixon [27] (198 cm^{-1} , 300 cm^{-1} y 232 cm^{-1}) con una diferencia de aproximadamente 10 cm^{-1} menor para cada frecuencia calculada. Estos resultados resultan más cercanos a los resultados experimentales que los calculados por Castro *et al.* [4].

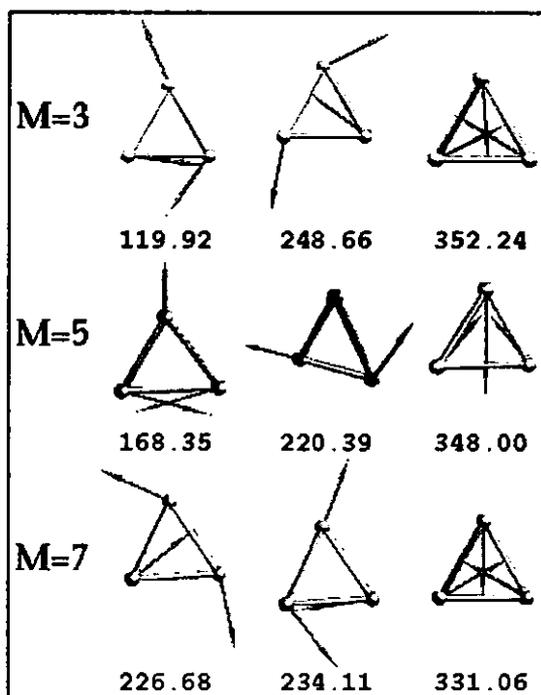


Figura 3.11: Modos Normales de Vibración Ni_3 Local [cm^{-1}].

En la Figura 3.11 se presentan los modos normales de vibración obtenidos con la aproximación local. Es posible observar que los modos normales de vibración resultantes son diferentes en general excepto para el segundo modo de los trímeros $M=5$ y $M=7$ y el modo de "respiración" (tercer modo normal) del estado basal y el cúmulo $M=7$.

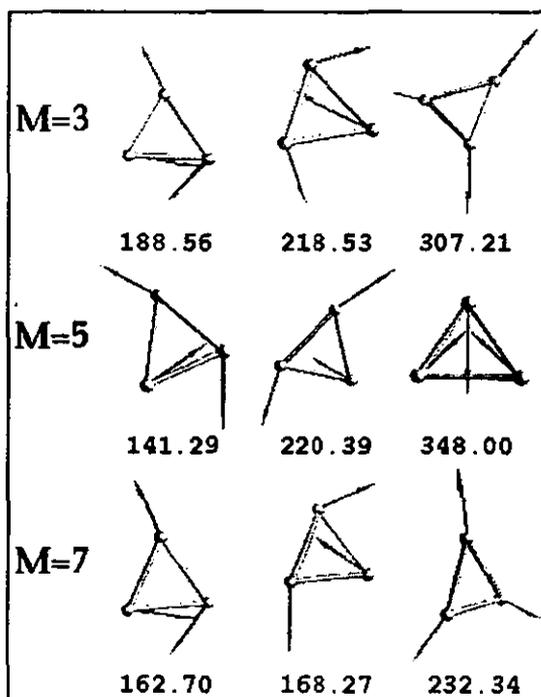


Figura 3.12: Modos Normales de Vibración Ni_3 No Local [cm^{-1}].

En el caso de los modos normales de vibración obtenidos para los trímeros a nivel no local (Figura 3.12) se observa que estos son en general diferentes entre sí, al igual que en el caso de los modos vibracionales obtenidos a nivel local.

Otro factor interesante es que al comparar las Figuras 3.11 y 3.12 se puede observar que los únicos modos normales de vibración parecidos entre los dos niveles son los primeros dos modos del estado basal, mientras que para el resto de los modos vibracionales, los obtenidos con la aproximación local son diferentes a los obtenidos con la aproximación no local.

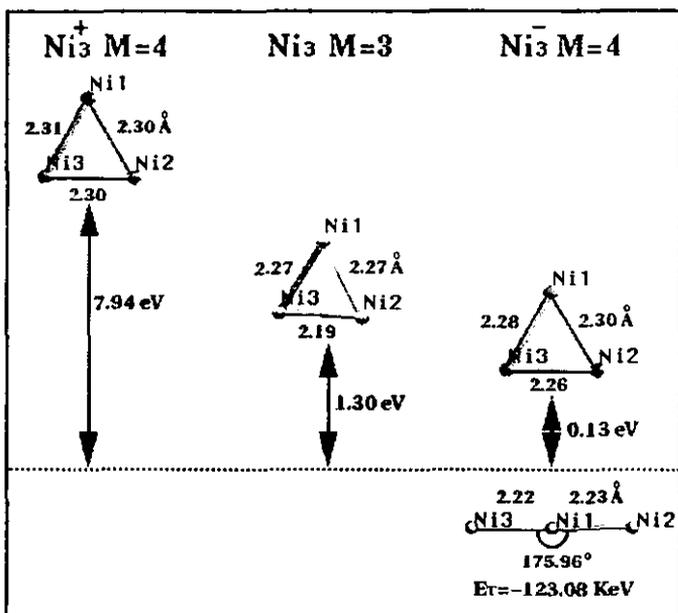


Figura 3.13: Energías Ni_3^+ , Ni_3 y Ni_3^- .

El proceso para pasar de Ni_3 a Ni_3^+ implica la remoción del electrón del nivel HOMO, que es de carácter 3d (Tabla 3.11). Después de un proceso de relajación, se encontró que el EB de Ni_3^+ tiene $M=4$, en una geometría de triángulo cuasiequilátero, con distancias interatómicas de equilibrio de 2.30, 2.30 y 2.31 Å, ver Fig. 3.13. En este caso, la diferencia total de energías entre los EB del neutro y el catión corresponde a un PI de 6.53 eV, que resulta

cercano a la determinación experimental de Knickelbein *et al.* [7] de 6.09 eV. También se calculó el Ni_3^+ $M=2$, el cual se encontró 0.25 eV arriba en energía del EB del catión, con una geometría de triángulo isóceles.

átomo	carga	s	p_z	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
Ni1	0.843	0.175	0.000	0.092	0.341	0.003	0.043	0.208
Ni2	0.069	0.013	0.001	0.008	0.026	0.001	0.001	0.020
Ni3	0.088	0.018	0.000	0.013	0.036	0.003	0.000	0.023

Tabla 3.11: Análisis de Cargas Orbitales de Mulliken Ni_3 Basal.

Al igual que para el dímero, en el caso del trímero la naturaleza del electrón HOMO es 3d, ver Tabla 3.11, de acuerdo con lo observado para estos sistemas (pero con más átomos) por Rösch y Ackerman [8]. Nótese que este orbital está mayormente en uno de los átomos de este cúmulo (Ni1), por lo que la naturaleza de este orbital es de no-enlace o de naturaleza levemente enlazante entre Ni2 y Ni3.

El estado de más baja energía encontrado para el Ni_3^- resultó ser un cuarteto en un estado cuasilineal con R_e s de 2.23 y 2.22 Å, con un ángulo Ni1–Ni2–Ni3 de 175.96°. La diferencia de energía a nivel GGA es de 2.32 eV. Esta diferencia tan grande es debida a que el estado neutro lineal con $M=3$ es un estado de alta energía, localizado 0.9 eV arriba del EB triangular de Ni_3 .

El estado Ni_3^- triangular $M=4$ se encontró 0.133 eV arriba en energía del EB lineal (Figura 3.13). Este triángulo es asimétrico con distancias de enlace de 2.26, 2.28 y 2.30 Å. La diferencia de energías totales corresponde a una AE de 1.30 eV, relativamente cercana (7.8 %) a la experimental, 1.41 ± 0.05

eV [32]. Esto es, los aniones lineal y triangular son estados cuasidegenerados, donde el lineal está un poco más abajo en energía que el triangular. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Weber y Jena [30], quienes también encontraron para el EB de Ni_3^- una estructura lineal, mientras que la triangular la encontraron 30 meV por encima. Ellos reportan una AE de 0.98 eV, a un nivel de aproximación no local. El trímero Ni_3^- $M=2$ se encontró 0.433 eV arriba en energía con respecto al EB del anión.

3.4 Ni_4

En esta sección se presentan los resultados obtenidos tanto a nivel local como a nivel no local para el tetrámero de níquel en su estado basal así como para algunos estados de mayor energía. También se presentan resultados para los estados de menor energía [30] del catión, Ni_4^+ y del anión, Ni_4^- .

Método	M=3	M=5	M=7	M=9
Local [a.u.]	-6021.737634	-6021.741724	-6021.710641	-6021.6583
No Local [a.u.]	-6033.252451	-6033.261029	-6033.238483	-6033.1856

Tabla 3.12: Energías Totales Ni_4 (DGauss).

En este trabajo sólo calculamos las estructuras tridimensionales, utilizando geometrías tetraédricas debido que en otro reporte [4] se encontró que el rombo se encuentra mucho más arriba en energía.

Al igual que en las dos secciones anteriores, la Tabla 3.12 reporta las energías totales obtenidas para las geometrías optimizadas tanto a nivel local como no local. Como se observa de la tabla anterior el estado basal para

el tetrámero resulta ser el de multiplicidad 5 para los dos niveles de aproximación.

Debido a que para este cúmulo hay discusión sobre la multiplicidad del estado basal se decidió calcular el tetrámero con cuatro multiplicidades diferentes: 3, 5, 7 y 9. A nivel GGA, los tetrámeros M=5 EB y M=3, están muy cercanos en energía, ver Figura 3.14, mientras que los estados con multiplicidad más alta (M=7 y M=9) están a mucho mayor energía del EB. Obsérvese que estos resultados, tanto con LSDA como con GGA, indican que los estados M=3 y M=5 son estados cuasidegenerados al igual que en el caso del trímero.

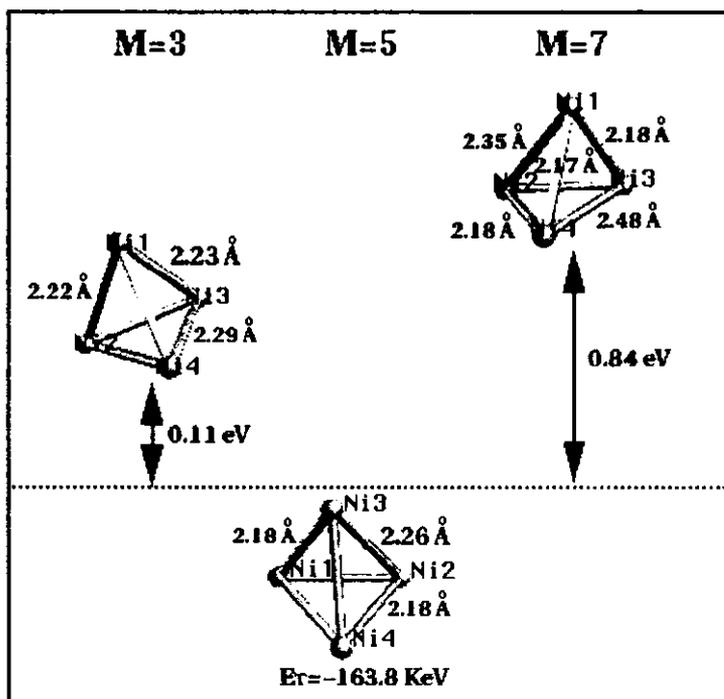


Figura 3.14: Ni₄ Local.

La figura 3.14 muestra los resultados de las optimizaciones de geometría para los sistemas con multiplicidades 3, 5 y 7, con la comparación de energías entre ellos para los resultados obtenidos con la aproximación local. En esta figura no se presenta el tetrámero $M=9$ debido a que a los dos niveles de teoría se encontró que este estado se encuentra mucho más arriba en energía que el EB y además, este sistema es un estado de transición debido a que tiene frecuencias vibracionales imaginarias (ver Tabla 3.16).

Los tres sistemas, $Ni_4 M=3$ EB, $Ni_4 M=5$ y $Ni_4 M=7$, presentan geometría de tetraedros distorsionados, las distancias reportadas con letras más grandes ($Ni_4 M=3$ y $Ni_4 M=5$) representan las distancias interatómicas no reportadas en la figura. De los tres cúmulos calculados, el que resulta tener una distorsión mayor es el sistema con multiplicidad siete en el cual se obtuvieron distancias interatómicas entre 2.18 y 2.48 Å mientras que para los otros dos sistemas las distancias son entre 2.22 y 2.29 Å para el cúmulo con multiplicidad 3 y de 2.18 y 2.26 Å para el estado basal; nótese que para este último estado, $M=5$, se obtuvieron las distorsiones más cortas.

La geometría de este cúmulo no ha podido ser determinada experimentalmente, como se explicó en el capítulo 1. En 1993 Parks *et al.* [3] reportaron resultados de la adsorción de N_2 en este cúmulo que los llevaron a proponer una estructura rómbica pero debido a que sus resultados también podían interpretarse mediante una estructura tetraédrica concluyeron que la evidencia experimental que obtuvieron no era suficiente para la elucidación de la geometría para este cúmulo. En 1997 Castro *et al.* [4] descubrieron que en realidad las dos geometrías existen pero la estructura rómbica es 9.0 kcal/mol mayor que la tetraédrica, por lo que se escogió la segunda geometría para los

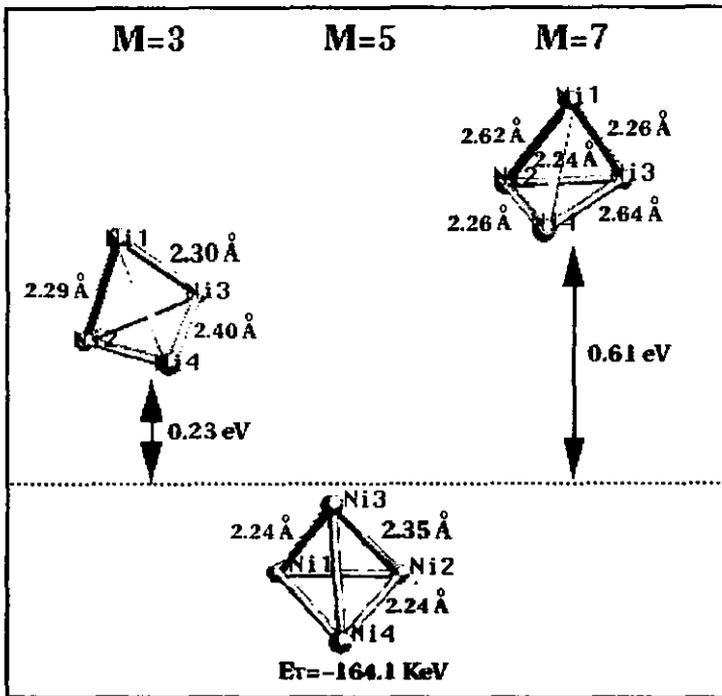


Figura 3.15: Ni₄ No Local.

cálculos del tetrámero. Más recientemente Michelini *et al.* [33] han confirmado estos resultados mediante cálculos DFT a nivel local.

Se observa la misma tendencia para las distancias interatómicas entre los resultados obtenidos con las aproximaciones local y no local. La comparación entre las figuras 3.14 y 3.15 también revela que las diferencias entre las energías del estado basal y el Ni₄ M=3 es muy pequeña en ambas aproximaciones, 0.11 eV con LSDA y 0.23 eV con GGA, por lo que, al igual que en el caso del trímero, los estados M=5 y M=3 son estados cuasidegenerados.

Para las energías de enlace de los tetrámeros (Tabla 3.13) se observa

Método	M=3	M=5	M=7	M=9
Local [eV]	11.272442	11.383690	10.538232	9.11472
No Local [eV]	9.167624	9.400946	8.787694	7.35010

Tabla 3.13: Energías de Enlace Ni₄ (DGauss).

la misma situación que para los trímeros, es decir, las energías de enlace obtenidas a nivel local son mucho mayores que las obtenidas a nivel no local. En este caso, para el estado basal del Ni₄ también se obtuvo una energía de enlace mayor que para los otros sistemas pero la diferencia entre éstas no es muy grande.

Al igual que para el sistema Ni₃, para el Ni₄ no hay resultados experimentales para las energías de enlace. Comparando el resultado obtenido con la aproximación no local para el estado basal, la energía de enlace es 0.19 eV menor a la obtenida por Reuse y Khanna [10], 0.17 eV menor a la obtenida por Castro *et al.* [4] y 2.21 eV mayor que la obtenida por Weber y Jena [30].

En la Figura 3.16 se observa que el HOMO y el LUMO del estado basal son enlazantes. La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO del estado basal es 0.11 eV, mucho menor a la del Ni₂ M=3, y esta diferencia es aún menor para el Ni₄ M=3 (0.01 eV); para el tetrámero M=7 la diferencia es de 0.79 eV pero en este caso los orbitales sí se encuentran invertidos. En los tetrámeros M=3 y M=7 el HOMO y el LUMO tienen espines opuestos. En el estado basal de Ni₄, el HOMO y el LUMO tienen espines iguales.

La comparación entre las Figuras 3.16 y 3.17 revela que los orbitales obtenidos con la aproximación no local son muy parecidos a los obtenidos con la aproximación local excepto en las diferencias de energía, 0.05 eV, 0.25

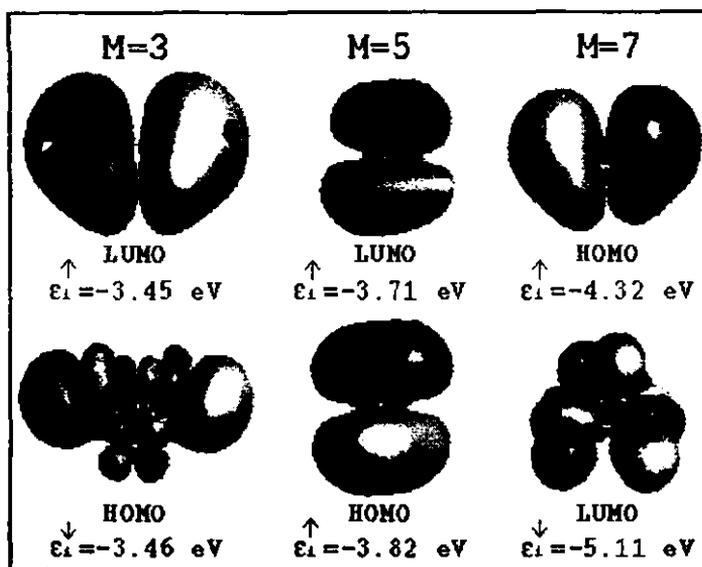
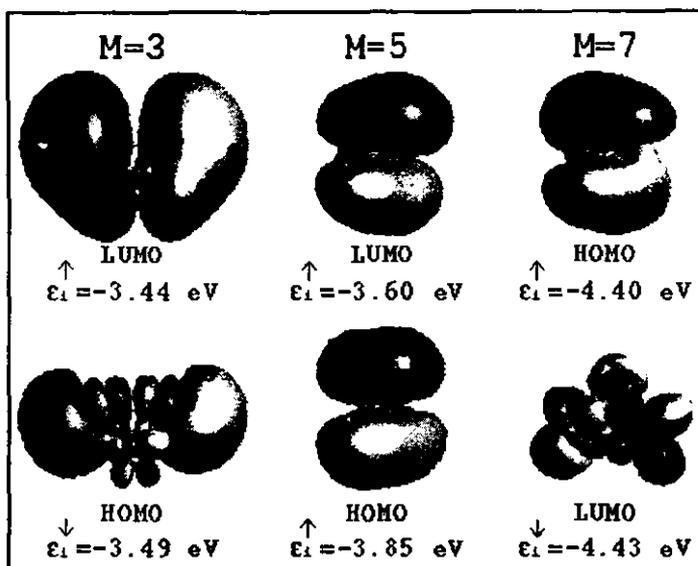


Figura 3.16: Orbitales Frontera Ni_4 Local.

eV y 0.03 eV para Ni_4 $M=3, 5$ y 7 respectivamente a nivel GGA, donde en comparación con las obtenidas por la aproximación local son mayores para los sistemas $M=3$ y $M=5$ y mucho menor para el sistema $M=7$. Otra diferencia es que para el tetrámero $M=7$ los espines se encuentran apareados de acuerdo con la aproximación local.

En la Tabla 3.14 se presentan los órdenes de enlace obtenidos para los tetrámeros $M=3, 5$ y 7 para los dos niveles de aproximación. La primera columna indica la pareja de átomos del cúmulo de acuerdo con las Figuras 3.14 y 3.15, las columnas restantes indican los OE para las parejas y aproximaciones correspondientes.

Si comparamos la Tabla 3.14 con la Tabla 3.3 (página 37) se puede notar que el tetrámero no tiene la misma tendencia que el dímero con LSDA, es

Figura 3.17: Orbitales Frontera Ni₄ No Local.

decir, para el tetrámero los OE para los diferentes sistemas son similares excepto para el enlace entre Ni₃-Ni₄ de los tres sistemas, donde se observa, que el OE para el Ni₄ M=3 es mucho menor que para el estado basal, que, a su vez, es menor que el OE para el Ni₄ M=7 en la aproximación local, contrario a la reducción de OE observada para los dímeros al ir del estado basal (Ni₂ M=3) a los estados de mayor energía.

Para la aproximación no local se observa la misma tendencia entre Ni₄ M=3 y el estado basal al igual que para este y el Ni₄ M=7 con respecto al enlace Ni₃-Ni₄, es decir, el OE de Ni₄ M=7 es mucho menor que el del estado basal. También es interesante el hecho de que mientras para los estados M=3 y 5 los resultados para las dos aproximaciones exhiben resultados similares, para el Ni₄ M=7 esto no sucede.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

átomos	M=3		M=5		M=7	
	Local	No Local	Local	No Local	Local	No Local
Ni1-Ni2	0.5018	0.5300	0.4929	0.4912	0.6149	0.3129
Ni1-Ni3	0.4986	0.4824	0.5090	0.5009	0.6278	0.5681
Ni1-Ni4	0.4988	0.4818	0.4932	0.4910	0.6257	0.5659
Ni2-Ni3	0.4988	0.4818	0.4931	0.4911	0.6260	0.7228
Ni2-Ni4	0.4986	0.4824	0.5090	0.5009	0.6276	0.6248
Ni3-Ni4	0.1474	0.1999	0.4931	0.4912	0.5347	0.2864

Tabla 3.14: Ordenes de Enlace (OE) de Mayer Ni₄.

En la Tabla 3.15 se reportan los momentos magnéticos por átomo para los cúmulos de Ni₄ M=3, 5 y 7.

átomos	μ_B M=3		μ_B M=5		μ_B M=7	
	Local	No Local	Local	No Local	Local	No Local
Ni1	0.776	0.784	0.999	1.000	1.507	1.426
Ni2	0.776	0.784	1.001	1.000	1.507	1.538
Ni3	0.224	0.216	1.001	1.000	1.493	1.506
Ni4	0.224	0.216	0.999	1.000	1.493	1.494

Tabla 3.15: Momentos Magnéticos por átomo Ni₄.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Castro *et al.* y por Weber y Jena [4. 30] para el estado basal para el que se obtuvo un momento magnético de $1 \mu_B$ por átomo. Por otra parte, Reuse y Khanna [10] obtuvieron para el mismo cúmulo un momento magnético de $1.5 \mu_B$, el estado basal reportado por ellos corresponde a M=7.

A continuación se presentan las frecuencias vibracionales obtenidas para los tetrámeros de Ni en sus diferentes multiplicidades. Al igual que para el dímero y el trímero, las frecuencias de los tetrámeros se encuentran en la región del infrarrojo cercano, como es de esperarse para estos cúmulos.

	ω_e M=3		ω_e M=5		ω_e M=7		ω_e M=9	
LSDA	188.22	188.44	192.67	193.30	94.40	124.34	-118.24	70.75
	261.30	267.08	198.95	220.72	173.76	260.70	307.69	324.08
	273.05	352.87	318.14	361.32	268.95	357.54	340.85	349.45
GGA	147.70	152.36	161.83	161.98	-115.20	81.60	22.26	126.13
	222.15	233.99	171.01	189.41	166.46	226.95	245.81	253.19
	234.89	294.60	275.45	307.13	246.51	293.92	309.76	370.24

Tabla 3.16: Frecuencias Vibracionales Ni₄ [cm⁻¹].

Al igual que para los trímeros, no es posible la comparación de los resultados obtenidos con resultados experimentales, por lo que la comparación se hará con los resultados obtenidos teóricamente por Lathiotakis *et al.* [34]. Para este sistema Lathiotakis *et al.* encontraron frecuencias de 232, 225, 225, 224, 75 y 20 cm⁻¹, que, en comparación con las reportadas en la Tabla 3.16 se observa que están muy por debajo de estos. Debido a que no es posible comparar los resultados teóricos anteriores con resultados experimentales es imposible determinar que método predice mejor los modos normales de vibración para este sistema. Nuestros resultados pueden ser tomados como predicciones para experimentos futuros de este sistema.

Nótese también que para el tetrámero M=7 con la aproximación no local la primera frecuencia vibracional es negativa, lo que quiere decir que este

sistema es un estado de transición y no un mínimo verdadero, resultado que no se obtiene para el mismo sistema con la aproximación local, aunque el valor de la primera frecuencia (94.40 cm^{-1}) es suficientemente pequeño para predecir que el sistema $M=7$ también es un estado de transición.

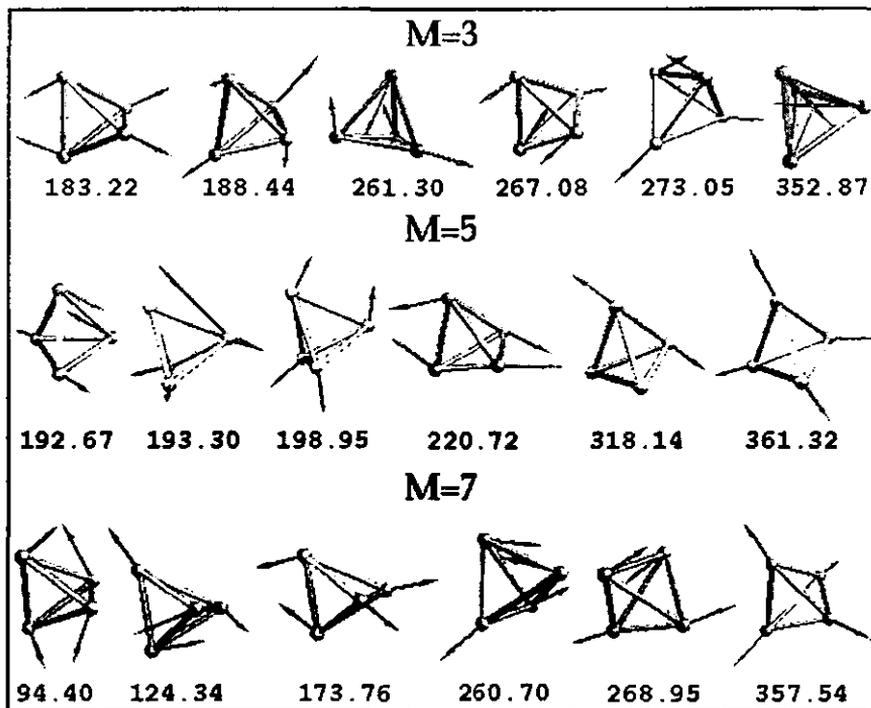


Figura 3.18: Modos Normales de Vibración Ni_4 Local [cm^{-1}].

La Figura 3.18 reporta los modos normales de vibración para los tetraédros de Ni en sus tres multiplicidades. Nótese que en general los modos de vibración son diferentes para los tres sistemas excepto el modo denominado de “respiración” para los sistemas Ni_4 $M=5$ y $M=7$, el cual resulta ser el último modo de vibración en los dos casos.

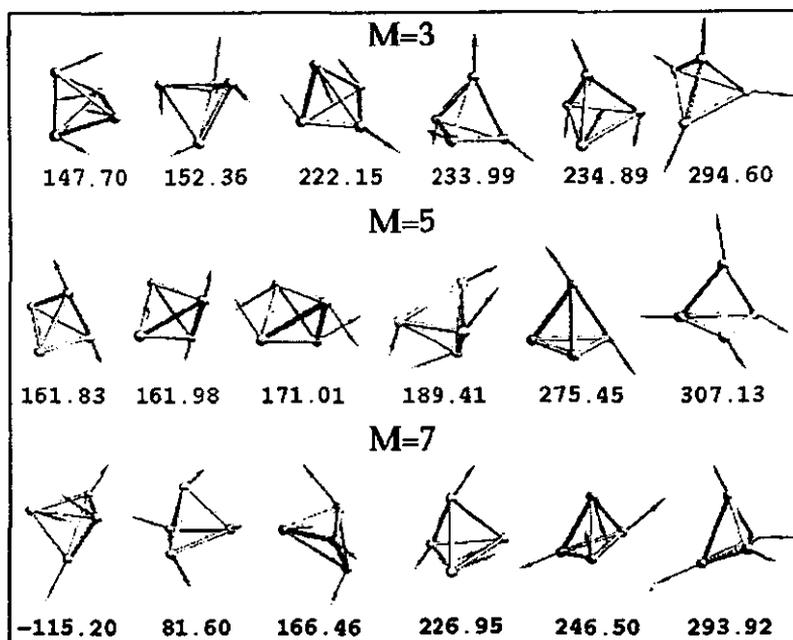


Figura 3.19: Modos Normales de Vibración Ni_4 No Local [cm^{-1}].

Al igual que para los otros cúmulos, Ni_2 y Ni_3 , los modos normales de vibración para Ni_4 obtenidos con la aproximación no local (Figura 3.19) son en general diferentes a los obtenidos con la aproximación local, pero se puede observar que para el caso del tetrámero se corrobora que el estado basal es el Ni_4 M=5 por los valores de las frecuencias vibracionales, esto es debido a que las frecuencias del estado basal son más grandes que las respectivas frecuencias de los otros sistemas en los dos niveles de aproximación.

En la Figura 3.20 se observa la comparación de energías obtenidas para los estados basales de Ni_4 anión, catión y neutro. Al igual que para los otros sistemas (dímero y trímero), sólo se realizaron los cálculos del anión y el catión con la aproximación no local.

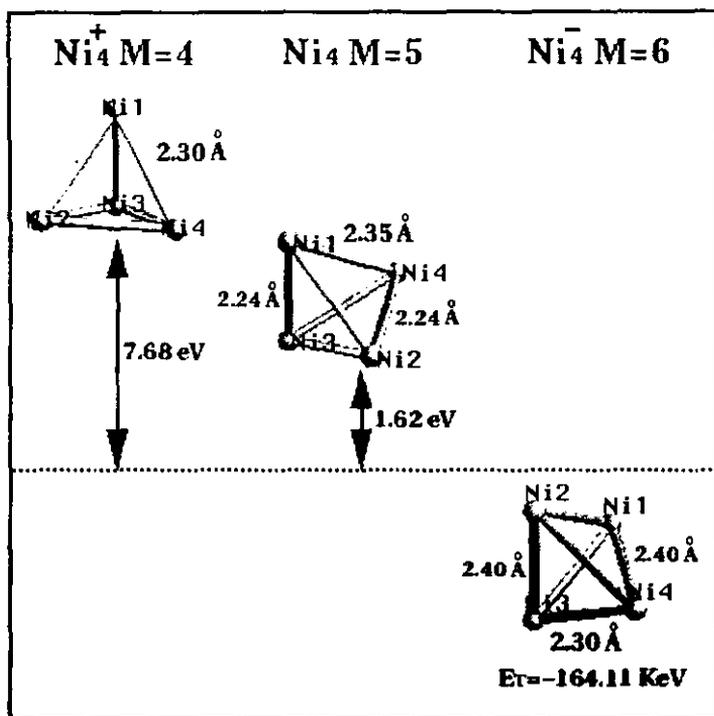


Figura 3.20: Energías Ni₄⁺, Ni₄ y Ni₄⁻.

Para pasar de Ni₄ a Ni₄⁺ el electrón debe ser extraído del HOMO, que tiene carácter 4sp (ver Tabla 3.17). Para este proceso se obtuvo que el EB de Ni₄⁺ tiene M=4 con una geometría tetraédrica perfecta (ver Figura 3.20) de lados iguales a 2.30 Å. Este resultado confirma que el HOMO es el principal responsable por las distorsiones del tipo Jahn-Teller observadas para el EB de Ni₄.

El potencial de ionización obtenido para el tetrámero es de 6.06 eV que resulta ser 7.07% mayor que el obtenido experimentalmente por Knickelbein *et al.* [7] (5.66 eV), 13.27% mayor al obtenido teóricamente por Nygren *et*

al. [35] (5.31 eV) obtenido con el método del funcional de pares acoplados promedio (ACPF por sus siglas en inglés) y casi igual al obtenido por el mismo estudio de Nygren *et al.* obtenido con el método ACPF+CPP (6.08 eV). La diferencia entre los resultados teóricos se debe a que la geometría utilizada por Nygren *et al.* para su cálculo es la rómbica, que como se explicó al principio de la sección, es un estado degenerado; además, las distancias de enlace utilizadas para este cálculo son las del vecino más cercano en el seno del cristal (2.49 Å) que resultan mucho mayores a las calculadas teóricamente por Castro *et al.* [4] para este sistema.

átomo	carga	s	p _z	d _{x²-y²}	d _{z²}	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}
Ni1	0.250	0.182	0.071	-0.028	0.012	0.003	0.005	0.005
Ni2	0.250	0.182	0.071	-0.028	0.012	0.003	0.005	0.005
Ni3	0.250	0.182	0.071	-0.028	0.012	0.003	0.005	0.005
Ni4	0.250	0.182	0.071	-0.028	0.012	0.003	0.005	0.005

Tabla 3.17: Análisis de Cargas Orbitales de Mulliken Ni₄ Basal.

Como se puede observar en la Tabla 3.17, la naturaleza del orbital HOMO del cual se extrajo el electrón es 4sp, en comparación con el dímero (naturaleza d) o con el trímero (combinación s-d no-enlazante), por lo cual se nota que la asignación de la naturaleza del electrón desprendido no es trivial y no se observa el comportamiento descrito para cúmulos mayores (Ni_n n≥5) observado por Rösch y Ackerman [8] y por Nygren *et al.* [35].

Para poder realizar el cálculo de la afinidad electrónica fue necesario calcular el anión de Ni₄ con dos multiplicidades, M=4 y 6, ya que al igual que para los cúmulos neutros, existen varios estados excitados cercanos en

energía, a partir de estos cálculos se descubrió que el Ni_4^- $M=6$ está 0.34 eV abajo del Ni_4^- $M=4$, consistente con la tendencia encontrada por Weber y Jena [30] para los aniones del dímero y del trímero. Por lo que para la afinidad electrónica se utilizaron los resultados obtenidos para el Ni_4^- $M=6$. La afinidad electrónica obtenida es de 1.62 eV, muy cercana a la calculada experimentalmente de 1.52 eV [36].

Las Figuras 3.21 y 3.22 presentan la comparación entre los resultados obtenidos teóricamente en el presente trabajo y los reportados experimentalmente para los IP y las AE.

En estas figuras se observa que los resultados teóricos para los PI concuerdan muy bien con la tendencia observada experimentalmente. Para las AE, aunque los resultados obtenidos son cercanos a los experimentales, la tendencia no se reproduce con los resultados teóricos.

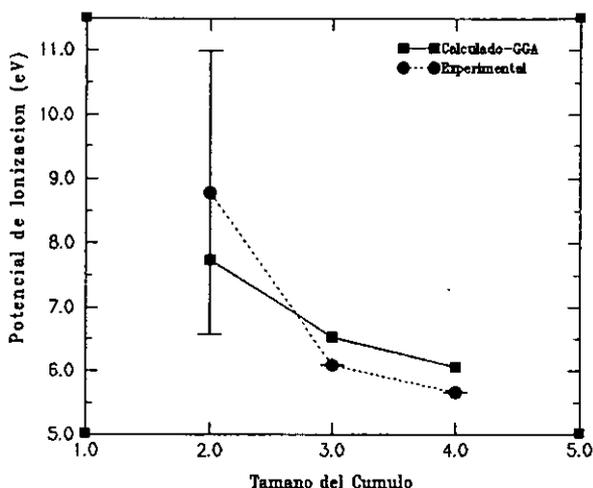


Figura 3.21: Potenciales de Ionización para los cúmulos de Ni calculados.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

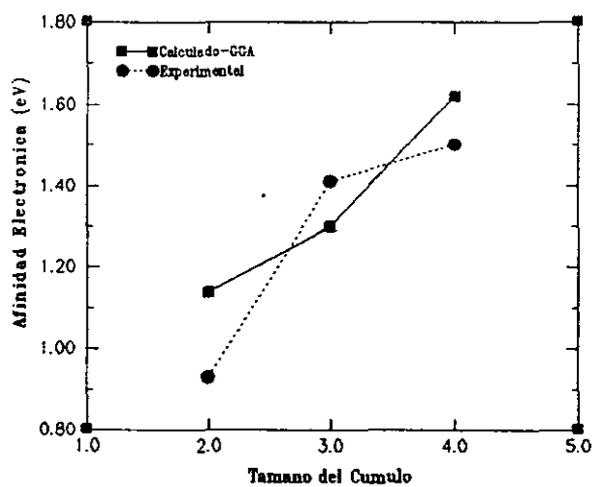


Figura 3.22: Afinidades Electrónicas para los cúmulos de Ni calculados.

Capítulo 4

Conclusiones

Se determinaron los EB de las estructuras de cúmulos de Ni_n , $n \leq 4$, por medio de cálculos teóricos utilizando el programa DGauss, el cual está basado en la DFT. Los resultados obtenidos son muy sensibles al nivel de tratamiento, LSDA o GGA. Para el Ni_2 , se encontró que el EB es un triplete, con un $R_e=2.11$ Å, a nivel no local, y $R_e=2.034$ Å, a nivel local; el valor obtenido con la aproximación no local está más cercano a la determinación experimental de 2.155 Å [23]. El EB de Ni_3 es también un triplete de geometría triangular cuasiequilátera, con $R_e \simeq 2.17$ Å a nivel local. Al agregar correcciones a nivel no local se obtuvo un triángulo equilátero con $R_e=2.27$, 2.27 y 2.19 Å, con $M=3$. El quintuplete de Ni_3 se encontró mucho más arriba en energía (1.79 eV a LSDA y 1.11 eV a GGA) que el EB.

Se encontró una estructura de tetraedro distorsionado para el Ni_4 , con $M=5$, con dos R_e s=2.24 Å (2.18 Å), y cuatro R_e s=2.35 Å (2.26 Å) a nivel no local (local). Nótese que las distancias obtenidas a nivel no local son mayores que las obtenidas a nivel local. El triplete, también con estructura

de tetraedro distorsionado, está muy cercano al EB, 0.11 eV a nivel local y 0.25 eV a nivel no local. El septeto es un estado de transición, 0.61 eV por arriba del EB a nivel no local. Finalmente, el nonete también resultó ser un estado de transición, 1.94 eV por encima del EB a nivel local.

Se estudiaron los orbitales moleculares frontera, HOMO y LUMO, para los cúmulos neutros calculados. El HOMO resulta ser de tipo 3d para el Ni₂ y el Ni₃, y de tipo 4sp para el Ni₄. La diferencia de energía HOMO-LUMO resultó de 0.95 eV, 0.21 eV y 0.25 eV para Ni₂, Ni₃ y Ni₄ respectivamente, a nivel no local.

También se determinaron los estados de menor energía de los aniones Ni_n⁻ y cationes Ni_n⁺ a nivel no local. El EB de Ni₂⁺ es un cuarteto, con M=4, la diferencia total de energías entre el catión y neutro resulta en un PI de 7.75 eV, que se encuentra entre el intervalo predicho experimentalmente, 6.42–11.11 eV [28]. El EB de Ni₃⁺ es un triángulo distorsionado ($R_{e,s}=2.27, 2.29$ y 2.26 Å) con M=2. En este caso, el PI calculado fue de 6.88 eV, el cual es cercano al valor de la determinación experimental [7] de 6.06 eV. El EB de Ni₄⁺ es una estructura tetraédrica perfecta, con $R_{e,s}$ iguales a 2.30 Å, a nivel no local, el PI calculado es de 6.06 eV, el cual sobreestima por 7.07% el valor determinado experimentalmente, 5.66 eV [7].

Las AE calculadas a nivel no local fueron de 1.14 eV, 1.30 eV y 1.62 eV para Ni₂, Ni₃ y Ni₄ respectivamente. En el caso del trímero las estructuras lineal y triangular son cuasidegeneradas, con la lineal 0.133 eV por debajo de la triangular. Los PI y AE calculados concuerdan bastante bien con los resultados experimentales, al igual que con algunos resultados teóricos.

Por los resultados obtenidos se observa que para cálculos de este tipo de sistemas utilizando la DFT se obtienen mejores resultados con la aproximación no local para los cálculos de las geometrías, órdenes de enlace, AI y PI, por lo que es evidente que para el cálculo de estas propiedades no es necesario hacer el cálculo de los cúmulos con los dos niveles de aproximación sino sólo a nivel no local.

Referencias

- [1] Paccioni G., Chung S.C., Krüger S., Rösch N., *Chem. Phys.* **184**, (1994) 125.
- [2] Jamorski C., Martínez A., Castro M., Salahub D.R., *Phys. Rev. B* **55**, (1997) 1.
- [3] Parks E.K., Zhu L., Ho J., Riley S.J., *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7206.
- [4] Castro M., Jamorski C., Salahub D.R., *Chem. Phys. Lett.* **271** (1997) 133.
- [5] Apsel S.E., Emmert J.W., Deng J., Bloomfield L.A., *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 1441.
- [6] Aguilera-Granja F., Bouarb S., López M.J., Vega A., Montejano-Carrizales J.M., Iñiguez M.P., Alonso J.A., *Phys. Rev. B* **57**, (1998) 12469.
- [7] Knickelbein M.B., Yang S., Riley S.J., *J. Chem. Phys.* **93**, (1990) 94.
- [8] Rösch N., Ackerman L., *Chem. Phys. Lett.* **199** (1992) 275.

- [9] Bureau C., Defranceschi M., DelHalle J., *Int. J. Quantum Chem.* **46**, (1993) 87.
- [10] Reuse F.A., Khanna S.N., *Chem. Phys. Lett.* **234** (1995) 77.
- [11] Flores Torres Jose Luis, "Estudio Sobre los Efectos de 3 Cuerpos en Pequeños Cúmulos de Plata", (Tesis), Enero 1998, Facultad de Ciencias.
- [12] Herman F., Van Dike J.P., Ortenburger I.B., *Phys. Rev. Lett.* **22**, (1969) 807.
- [13] Becke A.D., *Phys. Rev. A* **38**, (1988) 3098.
- [14] Perdew J.P., *Phys. Rev. B* **33**, (1986) 8822.
- [15] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [16] Wilson L.C., Levy M., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 12930.
- [17] Cray Research Inc., *UniChemtm Chemistry Codes APG-5505 3.0* (1995).
- [18] Cray Research Inc., *UniChemtm User's Guide APG-5500 3.0* (1995).
- [19] Andzelm J. in Ab Initio Methods in Quantum Chemistry, Springer-Verlag, New York, 1991.
- [20] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M., *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [21] Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4524.
- [22] Purdum H., Montana P.A., Shenoy G.K., Morrison T., *Phys. Rev. B* **25** (1982) 4412.

- [23] Morse M.D., Hansen G.P, Langridge-Smith P.R.R, Zheng L.-S., Geusic M.E., Michalopoulos D.L., Smalley R.E., *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 5400.
- [24] Khanna S.N., Linderoth S., *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 742.
- [25] Curotto E., Matro A., Freeman D.L., *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 729.
- [26] Moskovits M., Hulse J.E., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 3988.
- [27] Ahmed F., Nixon E.R., *J. Chem. Phys* **71** (1979) 3547.
- [28] Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 4497.
- [29] Ho J., Polak M.L., Ervin K.M., Lineberger W.C., *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 8542.
- [30] Weber S.E., Jena P., *Chem. Phys. Lett.* **281** (1997) 401.
- [31] Pacchioni G., Fantucci P., *Chem. Phys. Lett.* **134** (1987) 407.
- [32] Ervin K.M., Ho J., Lineberger W.C., *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 4514.
- [33] Michelini M.C., Pis Diez R., Jubert A.H., *Int. J. Quantum Chem.* **70** (1998) 693.
- [34] Lathiotakis N.N., Andriotis A.N., Menon M., Connolly J., *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 992.
- [35] Nygren M.A., Siegbahn E.N., Wahlgren U., Akeby H., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 3633.
- [36] Ganteför G., Eberhardt W., *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 4975.